



Étude par spectroscopies d'électrons d'interfaces métalliques et semi-conductrices

Cédric Tournier-Colletta

► To cite this version:

Cédric Tournier-Colletta. Étude par spectroscopies d'électrons d'interfaces métalliques et semi-conductrices. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10109 . tel-01746263

HAL Id: tel-01746263

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746263>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré,
Nancy-Université**

en Physique

par

Cédric TOURNIER–COLLETTA

Etude par spectroscopies d'électrons d'interfaces métalliques et semiconductrices

Composition du jury :

Rapporteurs :	Bruno GRANDIDIER	IEMN, Lille
	Marco GRIONI	EPFL, Lausanne (SUISSE)
Examineurs :	Christophe BRUN	INSP, Paris VI
	Marino MARSI	LPS, Paris-Sud XI
Directeurs de thèse :	Daniel MALTERRE	UHP, Nancy-Université
	Yannick FAGOT-REVURAT	UHP, Nancy-Université

Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont fait de ces trois ans de thèse une formidable et enrichissante étape dans ma vie. Mes pensées vont bien sûr, en premier lieu, à mes amis de l'équipe "Surfaces et Spectroscopies" avec lesquels chaque jour au laboratoire représentait bien plus qu'une obligation laborale.

Le respect de la hiérarchie me veut de commencer par Daniel Malterre, mon directeur de thèse et si je puis dire mentor. Merci d'avoir eu la patience nécessaire pour me faire saisir les concepts de la photoémission et du problème à N corps. Merci aussi pour ton sens de la rigueur, ta franchise et ta capacité à mettre le doigt sur les points qui fâchent. Merci pour ta grande connaissance des groupes non-symmorphes, des rois de France, des finalistes des tournois du Grand Chelem et des Grands Crus Classés.

Je tiens à remercier ensuite Yannick Fagot-Revurat, mon second bourreau. Qu'il aura été dur d'enterrer le soldat bipxxxxxx. J'espère que tu te remettras de ce deuil, je t'assure que c'est possible. Merci de m'avoir encadré, aiguillé, motivé et remotivé comme tu l'as fait. Je crois que ta pugnacité a quelque peu déteint sur moi. Merci pour la confiance et la liberté que tu m'as accordées, notamment pendant la période de rédaction.

Merci infiniment à Bertrand Kierren pour m'avoir initié aux secrets de la chambre noire, aux grains d'AgBr (meilleur rendement quantique) et aux demis-format japonais. Merci aussi pour les Stooges, la science exacte de l'abattage du cochon et des saucisses traditionnelles et bien sûr, ton immense culture des surfaces cristallines et du STM.

Je tiens à remercier Luc Moreau pour sa gentillesse et son expertise immense de l'ultra-vide. Ton quotidien avec moi n'a pas dû être facile au début puisque je ne devais probablement pas différencier une clé allen d'une clé anglaise. Que de bons moments passés à resserrer la grosse bride du LEED (enfin plus pour moi que pour toi, certainement).

Merci à Antonio Tejeda pour les expériences partagées au synchrotron Soleil (j'en profite pour saluer au passage tous nos amis de Cassiopée : Amina Taleb-Ibrahimi, François Bertran, Patrick Le Fèvre, Daniel Ragonnet et Julien Pinon), Matthieu Stöfel qui a maintenant rejoint l'équipe 104, et Laurent Chaput, intégré récemment et qui enrichit l'équipe de ses simulations numériques. Clin d'oeil enfin aux thésards passés (Clément Didiot, Luis Cardenas, Vladimir Cerchez), présents (Waked Srou, Guillaume Vasseur) et futurs que j'ai côtoyé et côtoierai peut-être.

De chaleureux remerciements vont également à tous les collègues du laboratoire, en particulier Hervé Rinnert (notre breton), Patrice Miska (mon premier voisin de bureau), Stéphane Andrieu (mon tuteur de monitorat), Jérôme Eugène (pour les cafés partagés) et nos amis théoriciens Christophe Châtelain, Dragi Karevski et Bertrand Berche, qui ont grandement participé à m'intéresser au monde quantique.

Merci aux membres du jury (Christophe Brun, Bruno Grandidier, Marco Grioni, Marino Marsi) d'avoir bien voulu examiner mon travail de thèse et m'enrichir de leurs remarques.

Une pensée affectueuse est adressée à mes fidèles camarades thésards Sébastien Bardin, Matthias Göttwald, Marc Salesina et Joachim Rambeau par correspondance, avec lesquels j'ai passé de formidables moments au labo et surtout en dehors. Votre présence a été cruciale lors de la rédaction, période pendant laquelle, il faut l'avouer, nous avons beaucoup assimilé d'éthanol. Aux compagnons de la fête s'ajoutent la "famille" formée par les membres de la Saltimplanque et tous les amis du 5-7.

Merci enfin à ma famille et à ma Clé pour leur soutien et leur amour indéfectibles.

Introduction générale

Cette thèse, effectuée dans l'équipe "Surfaces et Spectroscopies" à l'Institut Jean Lamour, s'inscrit dans l'étude des surfaces et, plus généralement, des interfaces cristallines. Ces systèmes sont particulièrement intéressants du point de vue de leurs propriétés électroniques, qui se distinguent du volume du cristal. La spécificité des surfaces réside certainement dans la présence d'états électroniques confinés à l'interface formée par la surface d'un côté et le vide de l'autre, et qui portent ainsi le nom d'états de surface. Fondamentalement, la brisure de la symétrie par translation conduit à la présence de liaisons pendantes qui sont à l'origine des états de surface. Les surfaces cristallines fournissent donc des états électroniques bidimensionnels qui représentent de formidables systèmes modèles permettant de tester les concepts de la physique de basse dimensionnalité.

Sur les métaux, les états de surface constituent un gaz d'électrons presque libres qu'il est possible de confiner dans des nanostructures de tailles inférieures à la longueur de cohérence des électrons. Par exemple, l'état de Shockley localisé sur les surfaces (111) des métaux nobles est l'objet de très nombreuses études depuis les expériences célèbres de Crommie, Lutz et Eigler montrant le confinement dans des enclos créés par manipulation d'atomes. Si la structure des états confinés est généralement bien comprise par le modèle élémentaire de puits infini, la nature discrète du spectre permet de renseigner sur des effets plus complexes liés aux interactions à N corps, par le biais notamment du temps de vie des excitations électroniques. La théorie de Landau du liquide de Fermi, largement utilisée pour décrire les métaux classiques, prédit en effet des comportements singuliers qui restent relativement mal compris et qu'il est fondamental d'examiner expérimentalement. C'est l'objet principal de la première partie de la thèse, qui s'intéresse au confinement de l'état de Shockley dans des nanopyramides d'Ag.

Les surfaces de semiconducteurs présentent également une phénoménologie très riche. La première propriété marquante est probablement la possibilité d'une surface métallique et d'un volume isolant, comme rencontré sur la face (111) du silicium. Contrairement aux métaux, les états de surface restent relativement liés au voisinage des atomes et ne se prêtent donc pas au confinement électronique. En revanche, cette caractéristique, dont découlent des largeurs de bande faibles, ouvre potentiellement la porte à de forts effets de corrélations électroniques. L'intérêt est alors de reproduire à la surface de simples matériaux semiconducteurs, la physique des composés à base de métaux de transition ou de terres rares et leurs propriétés électroniques exotiques. Citons par exemple l'état d'isolant de Mott pouvant être rencontré dans le cas d'un système normalement métallique, mais dans lequel la répulsion coulombienne s'oppose à la délocalisation des électrons. Le diagramme de phase est grandement enrichi par une compétition avec les effets de réseau.

En effet, en raison de la forte densité d'états associée aux liaisons pendantes, les surfaces de semiconducteurs sont généralement affectées par des reconstructions atomiques visant à diminuer l'énergie électronique de surface. La seconde étude menée pendant cette thèse visait à comprendre la nature de l'état fondamental des interfaces alcalins/Si(111) :B, pour lesquelles l'isolant de Mott a été proposé initialement.

Dans ce travail de thèse, deux spectroscopies d'électrons parfaitement adaptées à l'étude des surfaces ont été mises en oeuvre : la photoémission résolue en angle (ARPES) et la spectroscopie tunnel (STS). La combinaison de ces deux techniques complémentaires, qui est la philosophie générale du groupe "Surfaces et Spectroscopies", permet de donner une vision large des propriétés électroniques des surfaces. Nous pouvons en effet sonder les états électroniques occupés et inoccupés, et ce dans l'espace réciproque et localement. D'un point de vue plus fondamental, ARPES et STS donnent accès à la fonction spectrale, qui est une véritable carte d'identité des effets à N corps et dont l'interprétation est cruciale pour comprendre la nature de l'état fondamental.

Le manuscrit est organisé en trois chapitres :

1. Le premier chapitre est une introduction aux spectroscopies ARPES et STS. L'accent est mis sur les interprétations à N corps de ces deux techniques. Nous comprendrons en effet que ce sont fondamentalement des spectroscopies dynamiques qui renseignent sur les excitations élémentaires dans le cristal. Nous rappelons le formalisme des fonctions de Green et le cadre conceptuel du problème à N corps.
2. Le deuxième chapitre est une étude par spectroscopie tunnel dédiée aux temps de vie de quasiparticules confinées dans des nanostructures métalliques. Dans un premier temps, nous introduisons aux concepts fondamentaux de confinement et d'état de Shockley, et présentons les différentes approches permettant de mesurer le temps de vie. Nous décrivons ensuite le système étudié – les nanopyramides d'argent – et présentons une analyse détaillée du temps de vie qui permettra, entre autres, de révéler les mécanismes à N corps.
3. Le troisième et dernier chapitre, dédié à l'étude des interfaces alcalins/Si :B, représente la partie la plus conséquente du travail de thèse. Ce système s'inscrit initialement dans la problématique des surfaces fortement corrélées. Nous avons combiné des techniques diverses et complémentaires (diffraction d'électrons, photoémission, microscopie/spectroscopie tunnel et calcul DFT) afin d'élucider la nature de l'état fondamental de ce système.

Table des matières

1	Les spectroscopies d'électrons pour sonder les excitations élémentaires dans les cristaux	11
1.1	Concept d'excitation élémentaire	11
1.1.1	Le problème à N corps	11
1.1.1.1	Excitation élémentaire	12
1.1.2	Formalisme des fonctions de Green	12
1.1.2.1	Définition et interprétation physique	12
1.1.2.2	Self-energy	13
1.1.2.3	Fonction spectrale	14
1.1.3	Quasiparticules	15
1.1.3.1	Fonction spectrale	15
1.1.3.2	Exemple : interaction électron-phonon	16
1.2	Spectroscopie de photo-électrons	19
1.2.1	Description de base	19
1.2.1.1	Effet photoélectrique	19
1.2.1.2	Technique	19
1.2.1.3	Photoémission résolue en angle (ARPES)	21
1.2.2	Formalisme à N corps	24
1.2.2.1	Exemple	25
1.3	Spectroscopie tunnel	28
1.3.1	Principe de base	28
1.3.1.1	Microscopie tunnel (STM)	28
1.3.1.2	Spectroscopie tunnel (STS)	29
1.3.2	Formalisme à N corps	31
1.3.2.1	Exemple	32
	Bibliographie	34
2	Temps de vie de quasiparticules confinées dans des nanopyramides d'argent	35
2.1	Confinement électronique : principe et réalisations expérimentales	35
2.1.1	L'état de Shockley	35
2.1.2	Confinement de l'état de Shockley	38
2.1.2.1	Analogie avec la corde vibrante	38
2.1.2.2	Résonateurs unidimensionnels – coefficient de réflexion	39
2.1.2.3	Résonateurs bi-dimensionnels	43
2.1.3	Confinement dans les nanopyramides d'argent	45
2.1.3.1	Elaboration/morphologie du système	45

2.1.3.2	Mise en évidence du confinement	48
2.1.3.3	Confrontation au modèle de puits infini	50
2.2	Etude du temps de vie dans les nanopyramides d'argent	59
2.2.1	Les différents mécanismes de diffusion	59
2.2.1.1	Mécanismes à un corps	59
2.2.1.2	Mécanismes à N corps	61
2.2.2	Mesure du temps de vie par spectroscopie tunnel	65
2.2.2.1	Analyse spatiale	66
2.2.2.2	Analyse spectrale	66
2.2.2.3	Bilan	70
2.2.3	Temps de vie dans les nanopyramides d'argent	72
2.2.3.1	Procédure	72
2.2.3.2	Evidence expérimentale de la contribution électron-phonon	73
2.2.3.3	Mesure du coefficient de réflexion	77
2.2.3.4	Conclusion	79
	Bibliographie	80
3	Propriétés électroniques et structurales des interfaces alcalins/Si(111) :B	83
3.1	Introduction	83
3.2	Propriétés du substrat Si(111) :B	91
3.2.1	La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°	91
3.2.1.1	Caractérisation LEED/STM	91
3.2.1.2	Le modèle de structure $B(S_5)$	93
3.2.2	Structure électronique	94
3.2.2.1	Structure de bandes mesurée par photoémission	94
3.2.2.2	Structure électronique locale par STS	105
3.3	Propriétés structurales des interfaces alcalins/Si :B	114
3.3.1	Diagramme de phase structural en fonction du taux recouvrement .	114
3.3.1.1	Evaporation des alcalins	114
3.3.1.2	Caractérisation structurale des interfaces K/Si(111) :B– $2\sqrt{3}$ et " 3×3 "	115
3.3.1.3	Discussion	116
3.3.1.4	Généralisation de la phase $2\sqrt{3}$	117
3.3.2	Détermination du taux de couverture absolu dans la phase $2\sqrt{3}$ – K	118
3.3.2.1	Enjeu	118
3.3.2.2	Caractérisation structurale de la surface de référence : K/Si(111)– 3×1	121
3.3.2.3	Comparaison $2\sqrt{3}$ – 3×1	122
3.3.3	Détermination des sites inéquivalents par XPS haute résolution . .	123
3.3.3.1	Deux configurations d'adatome de Si	124
3.3.3.2	Deux configurations de B	126
3.3.3.3	Une seule configuration de K	127
3.3.3.4	Estimation des transferts de charge	128
3.3.4	Calcul DFT sur la structure $K(H_3)$ – $2\sqrt{3}$	128
3.3.4.1	Justification de la structure	128
3.3.4.2	Principe du calcul DFT	130
3.3.4.3	Structure optimisée et transfert de charge	132

3.3.5	Etude structurale par LEED dynamique	133
3.3.5.1	Principe	135
3.3.5.2	Détails techniques	135
3.3.5.3	Résultats	138
3.3.6	Résumé	138
3.4	Propriétés électroniques des interfaces alcalins/Si :B- $2\sqrt{3}$	139
3.4.1	Structure de bandes mesurée par ARPES	139
3.4.1.1	K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$	139
3.4.1.2	Généralisation aux autres alcalins	141
3.4.1.3	Analyse à deux bandes	142
3.4.1.4	Effets polaroniques	144
3.4.2	Confrontation au calcul DFT	149
3.4.2.1	Discussion du spectre calculé	149
3.4.2.2	Confrontation à l'ARPES	152
3.4.2.3	Nature chimique des états	153
3.4.2.4	Densités d'états et images STM	155
3.4.3	Résumé	157
3.5	Conclusion du chapitre	158
	Bibliographie	160
A	Dispositif expérimental	167
B	Simulations de fonction spectrale dans le modèle de Holstein–Hubbard : limite atomique	169

Chapitre 1

Les spectroscopies d'électrons pour sonder les excitations élémentaires dans les cristaux

L'étude expérimentale d'un système physique – un cristal par exemple – nécessite généralement de l'*exciter*, c'est-à-dire de l'écarter de son état fondamental. En fonction du type de mesure, les excitations produites seront de nature différente et l'analyse de ces dernières, par la confrontation aux modèles théoriques, renseignera *in fine* sur la nature possible de l'état fondamental. Dans cette thèse, nous sommes concernés principalement par deux spectroscopies d'électrons : la *photoémission* et la *spectroscopie tunnel*. Dans une approche basique, ces techniques donnent accès aux états électroniques, en terme de dispersions et de densités d'états. Dans les deux cas, ces propriétés sont obtenues grâce à des excitations consistant à injecter ou retirer un électron du cristal. Cependant, un cristal est fondamentalement un système à N corps – électrons et atomes – en *interactions*. Dès lors, un électron injecté dans un cristal va nécessairement être perturbé, au sens où il va interagir et être diffusé par les autres particules en présence. Il est donc étonnant qu'une mesure de ce type puisse alors renseigner sur les propriétés individuelles des électrons dans le cristal. En réalité, nous allons voir que les excitations de basse énergie peuvent être décrites par des *quasiparticules* qui sont en correspondance étroite avec les excitations du système sans interactions. Le formalisme des fonctions de Green fournit le cadre théorique permettant, entre autres, de calculer l'énergie de ces quasiparticules et comprendre la structure des spectres expérimentaux via la notion de *fonction spectrale*.

1.1 Concept d'excitation élémentaire

1.1.1 Le problème à N corps

Un cristal constitué de N_e électrons $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$ et N_i ions $\{\vec{R}_j, \vec{P}_j\}$ en interactions est décrit par l'hamiltonien suivant

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{j=1}^{N_i} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{j=1}^{N_i} \left[\frac{\vec{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right]. \quad (1.1)$$

Le premier terme décrit le mouvement de N_e électrons indépendants dans le potentiel attractif des ions. Le deuxième terme est l'énergie de répulsion (ou corrélation) électronique. Le troisième terme décrit les énergies cinétique et de répulsion des ions. Dans un cristal habituel, on compte un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro N_A , soit environ 10^{23} . Il est par conséquent impossible de résoudre l'équation de Schrödinger d'un tel système, car ceci demanderait trop de ressources de calcul. Même si cela était possible, la quantité d'informations produite serait tellement importante qu'il serait vain de vouloir l'utiliser pour décrire l'expérience.

Une grande simplification du problème peut être apportée en adoptant l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à supposer les ions fixes du point de vue des électrons. Le premier terme peut alors être résolu, grâce à la symétrie de translation définissant le cristal. Basées sur le théorème de Bloch, différentes méthodes permettent d'obtenir les états monoélectroniques et les bandes d'énergie du cristal. Cependant, considérer les ions fixes ne permet pas de comprendre les propriétés élastiques des cristaux. La prise en compte du mouvement des ions conduit au concept de phonons. Ces ondes élastiques sont couplées aux électrons et sont susceptibles de modifier significativement les propriétés électroniques du cristal. En ce qui concerne les corrélations électroniques, le problème peut être ramené à un problème à un corps dans une approche de Champ Moyen, où les effets de corrélations sont englobés dans un potentiel effectif (approximations Hartree-Fock ou DFT, par exemple). Cependant, cette approche n'inclut pas les effets dynamiques, exhibés dans les expériences typiques de spectroscopie.

1.1.1.1 Excitation élémentaire

Plutôt que de chercher à calculer les états propres du système à N corps, il est plus intéressant d'étudier l'évolution d'une excitation, produite par exemple en injectant un électron supplémentaire dans le cristal. Il s'agit alors de comprendre la réponse dynamique du système, ce qui est fondamental dans l'interprétation des mesures spectroscopiques. Dans notre exemple, l'électron considéré va être diffusé suite à l'interaction avec les autres électrons et les phonons. L'onde injectée va ainsi perdre sa cohérence. Cependant, si cette perte de cohérence se produit sur un temps relativement long, une correspondance avec la propagation de cette même excitation dans le système sans interactions est préservée. On parle alors d'*excitation élémentaire* et, dans ce cas précis, de *quasiparticule*.

1.1.2 Formalisme des fonctions de Green

A l'origine, le formalisme des fonctions de Green était utilisé dans le cadre de la théorie quantique des champs, théorie qui s'attache à décrire les particules élémentaires et leurs interactions. Par la suite, c'est devenu l'outil idéal pour traiter les excitations élémentaires dans les cristaux, qui sont fondamentalement des systèmes à N corps – électrons et atomes – en interactions. Ce formalisme donne une stratégie pour calculer les énergies d'excitation et, plus généralement, la fonction spectrale, quantité fondamentale dans l'interprétation des mesures de photoémission et spectroscopie tunnel.

1.1.2.1 Définition et interprétation physique

Etant données les spectroscopies utilisées dans ce travail de thèse (photoémission et spectroscopie tunnel), nous nous intéressons aux excitations élémentaires produites en

ajoutant ou retirant un électron d'un cristal. La fonction de Green (ou propagateur) associée est définie de la manière suivante [1–3]

$$G(\vec{k}, t - t') = -i \left\langle \Psi_0 \left| \hat{T} \left\{ \hat{c}_{\vec{k}}(t) \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(t') \right\} \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad (1.2)$$

où :

- $|\Psi_0\rangle$ est l'état fondamental du système à N corps *en interactions* ;
- l'opérateur $\hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(t)$ ajoute un électron dans une onde de Bloch $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ à l'instant t .
Inversement, $\hat{c}_{\vec{k}}(t)$ crée un trou.

En raison de la symétrie de translation du cristal, la fonction de Green est diagonale en $\vec{k}$ (modulo un vecteur du réseau réciproque). L'opérateur $\hat{T}$ permet de définir les fonctions de Green *avancées* G^- et *retardées* G^+ adaptées respectivement aux excitations de types *trou* et *électron*. Celles-ci s'obtiennent à partir de Eq. 1.2 :

$$G(\vec{k}, t - t') = G^+(\vec{k}, t - t') \equiv -i \left\langle \Psi_0 \left| \hat{c}_{\vec{k}}(t) \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(t') \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad t > t' \quad (1.3)$$

$$G(\vec{k}, t - t') = G^-(\vec{k}, t - t') \equiv i \left\langle \Psi_0 \left| \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(t') \hat{c}_{\vec{k}}(t) \right| \Psi_0 \right\rangle, \quad t < t' \quad (1.4)$$

Physiquement, la fonction de Green reflète la *propagation* de l'excitation, car il s'agit en réalité d'un élément de matrice de l'opérateur d'évolution $\hat{U} = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$. Par exemple, pour une excitation de type électron, on montre que ¹

$$G^+(\vec{k}, t - t') = -i \left\langle out \left| \hat{U}(t - t') \right| in \right\rangle. \quad (1.5)$$

Dans cette expression, $|in\rangle = \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(t') |\Psi_0\rangle$ et $|out\rangle = \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger(t) |\Psi_0\rangle$ sont des états du système à $N + 1$ électrons, où un électron vient d'être injecté aux temps initial et final qui nous intéressent. Ces états ne sont pas des états stationnaires du système en interaction, mais des paquets d'ondes (combinaison linéaire d'états stationnaires). Sous l'effet de l'opérateur d'évolution, l'état $|in\rangle$ s'"étale", au sens où ses composantes se déphasent mutuellement. Ceci conduit à une perte de cohérence de l'excitation. D'un point de vue microscopique, l'électron injecté subit des diffusions inélastiques qui modifient son vecteur d'onde et son énergie. En projetant l'état "étalé" $\hat{U}(t - t')|in\rangle$ sur l'état $|out\rangle$, la fonction de Green quantifie ainsi la perte de cohérence de l'excitation.

1.1.2.2 Self-energy

Tous les effets à N corps sont regroupés dans un terme complexe, appelé *self-energy* et noté $\Sigma(\vec{k}, \omega)$. Physiquement, il s'agit du potentiel *effectif* ressenti par l'électron injecté dans le système en interaction [1–3]. Ce potentiel inclut notamment l'écrantage *dynamique* et *non-local* du gaz d'électrons, et se rapproche ainsi du potentiel de Hartree-Fock obtenu dans une théorie de champ moyen. La dénomination *self-energy* se comprend en utilisant la diagrammatique de Feynman [3]. En effet, cette méthode permet de visualiser que l'électron interagit avec lui-même via la polarisation qu'il induit dans le gaz d'électrons. Fonction de Green et self-energy sont reliées par l'équation fondamentale de Dyson. Dans

1. Pour cela, on utilise la représentation de Heisenberg qui conduit à la forme $\hat{O}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{O} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$ pour l'évolution temporelle des opérateurs.

la représentation $(\vec{k}, \omega)$, celle-ci s'écrit simplement ²

$$G^\pm(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - [\epsilon_0(\vec{k}) + \Sigma(\vec{k}, \omega)] \pm i\delta}, \quad (1.6)$$

où $\epsilon_0(\vec{k})$ est l'énergie de bande des états monoélectroniques et δ , un infinitésimal positif.

1.1.2.3 Fonction spectrale

Les fonctions de Green retardées et avancées peuvent être développées sous les formes *spectrales* suivantes

$$G^+(\vec{k}, t) = -i \int_0^\infty A^+(\vec{k}, \omega) e^{-\frac{i}{\hbar}(\omega + \mu)t} d\omega, \quad t > 0 \quad (1.7)$$

$$G^-(\vec{k}, t) = +i \int_0^\infty A^-(\vec{k}, \omega) e^{+\frac{i}{\hbar}(\omega - \mu)t} d\omega, \quad t < 0, \quad (1.8)$$

où μ est le potentiel chimique du système. La fonction de Green décrit ainsi un continuum d'excitations se propageant indépendamment. Les énergies d'excitations ω sont définies positivement par rapport à la variation d'énergie minimale du système ($\pm\mu$ selon qu'un électron est injecté ou retiré). La probabilité de créer une excitation d'énergie ω en injectant (*retirant*) un électron est donnée par la *fonction spectrale* $A^+(\vec{k}, \omega)$ ($A^-(\vec{k}, \omega)$). En inversant Eqs. 1.7 et 1.8, on obtient

$$A^\pm(\vec{k}, \omega) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} G^\pm(\vec{k}, \omega). \quad (1.9)$$

C'est une expression utile en pratique car, combinée à l'équation de Dyson (Eq. 1.6), elle connecte la fonction spectrale à la self-energy.

La représentation de Lehmann [1], plus "physique", permet de comprendre que la fonction spectrale intègre toutes les transitions entre l'état fondamental $|N, 0\rangle$ vers les états excités $|N \pm 1, s\rangle$. On montre en effet que

$$A^+(\vec{k}, \omega) = \sum_s \left| \langle N+1, s | \hat{c}_k^\dagger | N, 0 \rangle \right|^2 \delta(\omega - [E_s^{N+1} - E_0^N - \mu]) \quad (1.10)$$

$$A^-(\vec{k}, \omega) = \sum_s \left| \langle N-1, s | \hat{c}_k | N, 0 \rangle \right|^2 \delta(\omega - [E_s^{N-1} - E_0^N + \mu]) \quad (1.11)$$

Dans le cas d'une excitation de type électron par exemple, les excitations autorisées doivent donc vérifier $\omega = E_s^{N+1} - E_0^N - \mu = E_s^{N+1} - E_0^{N+1}$. La confrontation des expressions Eqs. 1.6, 1.9 et 1.10 montre que ces énergies d'excitation particulières sont données par les pôles de la fonction de Green :

$$\omega \equiv \omega_{pole} = \epsilon_0(\vec{k}) + \Sigma(\vec{k}, \omega_{pole}). \quad (1.12)$$

La self-energy possédant généralement une partie imaginaire, les pôles sont complexes. Il en résulte un élargissement de la fonction spectrale autour de la partie réelle des pôles. Dans le cas trivial d'un système sans interactions, $\Sigma = 0$, d'où $\omega_{pole} = \epsilon_0(\vec{k})$. Une seule transition est alors possible, entre l'état fondamental sans interactions et l'état excité constitué d'un électron superposé à la mer de Fermi, d'où $A^+(\vec{k}, \omega) = \delta(\omega - \epsilon_0(\vec{k}))$.

2. Par définition, $f(\vec{k}, \omega) = \int dt f(\vec{k}, t) e^{i\omega t}$.

1.1.3 Quasiparticules

Parmi toutes les excitations possibles, on distingue les excitations de *quasiparticules*. Ces entités, imaginées à l'origine par Landau pour décrire les propriétés de l' He^3 liquide [4], sont fondamentales en physique du solide. En effet, elles permettent de comprendre pourquoi les modèles d'électrons indépendants sont si souvent en bon accord avec l'expérience. Dans la plupart des systèmes physiques, il existe en réalité une correspondance univoque entre les états excités de *basse énergie* des systèmes avec et sans interactions : c'est la propriété d'*adiabaticité*, qui signifie que les effets à N corps peuvent être traités en perturbation. D'après P.W. Anderson [5], les quasiparticules peuvent être qualifiées d'excitations *élémentaires* car, pour un vecteur d'onde $\vec{k}$ donné, elles correspondent aux excitations de plus basse énergie. Expérimentalement, les mesures thermodynamiques de capacité calorifique, de conductivité électrique ou encore de susceptibilité magnétique donnent effectivement accès à une gamme restreinte d'énergies d'excitation ($\omega \ll 1$ eV), donnée par $k_B T$, $e\phi$ ou encore $\mu_B B$. La description en terme de quasiparticules est donc pertinente. Dans le cas de la photoémission, il est possible de sonder des excitations de plus haute énergie et par suite, révéler d'autres mécanismes à N corps.

1.1.3.1 Fonction spectrale

Mathématiquement, les quasiparticules sont révélées en effectuant un développement limité de la fonction spectrale au voisinage d'un pôle complexe ω_{pole} donné par Eq. 1.12 [1]. On obtient ainsi

$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{Z_{\vec{k}}}{\pi} \frac{\Gamma_{\vec{k}}/2}{(\omega - \epsilon_{QP}(\vec{k}))^2 + (\Gamma_{\vec{k}}/2)^2} + A_{inc}(\vec{k}, \omega), \quad (1.13)$$

où

$$\epsilon_{QP}(\vec{k}) \equiv \text{Re}\omega_{pole} = \epsilon_0(\vec{k}) + \text{Re}\Sigma(\vec{k}, \omega_{pole}) \quad (1.14)$$

$$\Gamma_{\vec{k}} \equiv 2\text{Im}\omega_{pole} = 2\text{Im}\Sigma(\vec{k}, \omega_{pole}) \quad (1.15)$$

$$Z_{\vec{k}} \equiv \left[1 - \frac{\partial \Sigma(\vec{k}, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\epsilon_{QP}(\vec{k})} \right]^{-1} \quad (1.16)$$

La forme typique résultante est indiquée Fig. 1.1 (c). Quelle est l'interprétation physique de ce résultat ? Le premier terme donne un poids spectral $Z_{\vec{k}} \leq 1$ associé à une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Gamma_{\vec{k}}$, centrée autour de l'énergie $\epsilon_{QP}(\vec{k})$. C'est ce qu'on appelle le *pic de quasiparticule*. La relation de dispersion est *renormalisée* par la partie réelle de la self-energy (Eq. 1.14), qui décale les énergies. Cet effet se manifeste dans l'énergie de quasiparticule $\epsilon_{QP}(\vec{k})$ par une modification de la courbure de bande par rapport à la dispersion non perturbée $\epsilon_0(\vec{k})$. On peut ainsi attribuer une masse effective aux quasiparticules, donnée par la formule suivante

$$m_{QP} \equiv m_e \left[Z_{\vec{k}} \left(1 + \frac{m}{k} \frac{\partial \Sigma(\vec{k}, \omega)}{\partial k} \right) \right]^{-1}. \quad (1.17)$$

D'après l'inégalité de Heisenberg, l'élargissement $\Gamma_{\vec{k}}$, proportionnel à la partie imaginaire de la self-energy (Eq. 1.15), confère à la quasiparticule un temps de vie fini $\tau_{\vec{k}} \equiv \hbar/\Gamma_{\vec{k}}$.

Pour des temps inférieurs à $\tau_{\vec{k}}$, la propagation de la quasiparticule garde sa cohérence. Pour des temps supérieurs, l'étalement du paquet d'ondes dilue complètement l'état entrant sur les états propres du système à $N \pm 1$ électrons. Le concept de quasiparticule est donc valide tant que $\epsilon_{QP}(\vec{k}) \gg \Gamma_{\vec{k}}$, situation réalisée quand la fonction spectrale est très piquée autour de $\epsilon_{QP}(\vec{k})$. Par exemple, dans un métal, la théorie de Landau du liquide de Fermi prédit que le temps de vie des quasiparticules diverge asymptotiquement au niveau de Fermi, suivant une loi quadratique [3, 4, 6]

$$\tau_{\vec{k}} \xrightarrow{k \rightarrow k_F} \frac{\hbar}{\beta(\epsilon_{QP}(\vec{k}) - \epsilon_F)^2} . \quad (1.18)$$

Dans un métal, le concept de quasiparticule est donc pertinent pour les excitations de *basse énergie*. Physiquement, un électron injecté au voisinage du niveau de Fermi présente une faible probabilité d'être diffusé, car l'espace des phases autorisant la création de paires électron-trou est très restreint. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre consacré à l'étude du temps de vie dans les nanostructures d'Ag.

Le reste du poids spectral $1 - Z_{\vec{k}}$ est associé à la partie incohérente $A_{inc}(\vec{k}, \omega)$. Ce terme reflète les excitations virtuelles de plus haute énergie mettant en jeu des paires électron-trou, des plasmons ou encore des phonons. De manière générale, un transfert de poids spectral de la partie cohérente vers la partie incohérente se produit à mesure que l'on augmente la force des effets à N corps. Par ailleurs, la masse effective augmente, d'où le terme de fermions *lourds* pour décrire les excitations élémentaires dans les liquides de Fermi fortement corrélés.

1.1.3.2 Exemple : interaction électron-phonon

Nous avons choisi d'illustrer le concept de quasiparticule dans une situation physique relativement simple : le couplage d'un électron à un bain de phonons. Ces mécanismes sont capturés par l'hamiltonien de Holstein [7]

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \epsilon_0(\vec{k}) \hat{c}_{\vec{k}}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}} + g\hbar\omega_0 \sum_{\vec{k}, \vec{q}} (\hat{a}_{\vec{q}} + \hat{a}_{-\vec{q}}^\dagger) \hat{c}_{\vec{k}+\vec{q}}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_0 \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}} , \quad (1.19)$$

où le couplage électron-phonon est décrit par le terme central, traduisant la diffusion de l'électron de l'état $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ vers l'état $|\Psi_{\vec{k}+\vec{q}}\rangle$, suite à l'absorption d'un phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$ et d'énergie $\hbar\omega_0$. La force du couplage est renseignée par la constante adimensionnée $\lambda \equiv 2g^2\hbar\omega_0/W$, où W est l'amplitude de la dispersion électronique $\epsilon_0(\vec{k})$.

Initialement, on suppose que tous les états électroniques sont vides. L'expérience consiste à injecter un électron dans un état $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ particulier. Nous considérons un système unidimensionnel, d'où la relation de dispersion $\epsilon_0(k) = -\frac{W}{2} \cos(ka)$. La self-energy est alors calculée d'après la méthode développée dans [7]. La fonction spectrale associée à l'excitation, $A^+(k, \omega)$, est obtenue d'après Eq. 1.10. Nous présentons Fig. 1.1, le résultat obtenu pour deux valeurs de couplage $\lambda = 0.1$ (a) et $\lambda = 0.3$ (b). Les autres paramètres sont $W = 200$ meV et $\hbar\omega_0 = 25$ meV. L'origine des excitations ($\omega = 0$) est fixée par l'énergie du bas de bande. La dispersion non perturbée $\epsilon_0(k)$ est indiquée par la ligne blanche. En (a), la fonction spectrale montre, pour les faibles ω , une dispersion très marquée (jaune, indiquée par "QP"). A mesure que ω s'approche de l'énergie typique des

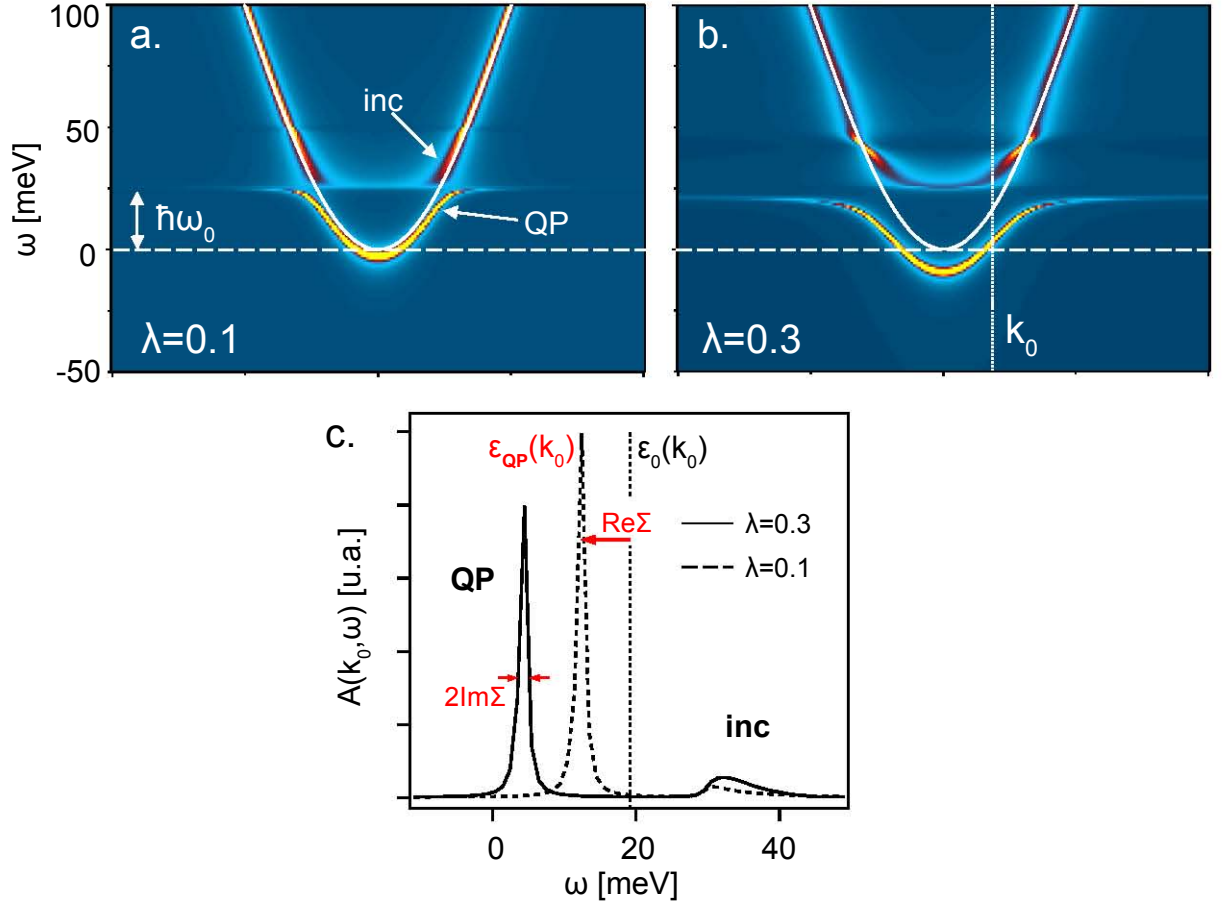


Figure 1.1: Simulations de fonction spectrale dans le cadre du modèle de Holstein [7] (couplage électron-phonon). (a) $\lambda = 0.1$ et (b) $\lambda = 0.3$. La dispersion non perturbée est indiquée par la ligne blanche (abscisse : $-\pi/a < k < \pi/a$). Une dispersion fortement renormalisée, associée aux quasiparticules (QP) est observée pour $\omega < \hbar\omega_0$. A plus haute énergie, la partie incohérente (inc), plus étalée en énergie, reproduit la dispersion non perturbée. (c) En augmentant le couplage, du poids spectral est transféré du pic de quasiparticule vers la partie incohérente.

phonons $\hbar\omega_0$, cette dispersion s'écarte de la dispersion non perturbée. C'est le résultat de la renormalisation que produit la partie réelle de la self-energy. On observe une augmentation significative de la masse effective, conduisant à une bande quasiment plate à $\omega \approx \hbar\omega_0$. Cette dispersion est attribuée aux excitations de quasiparticules qui, dans le cas du couplage électron-phonon, portent le nom de *polarons* [2]. On aura remarqué que la dispersion renormalisée est également décalée vers les basses énergies, ce qui traduit l'énergie de liaison du polaron ($E_p = \lambda W/2$). Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre concernant les interfaces alcalins/Si :B. Pour une valeur k donnée, le reste du poids spectral est porté par la partie incohérente ("inc"). Celle-ci est plus étalée en énergie et suit la dispersion non perturbée. La fonction spectrale obtenue pour un couplage plus important ($\lambda = 0.3$) est présentée en (b). On constate que la séparation entre la partie cohérente et incohérente est plus marquée ; par ailleurs, l'énergie de liaison du polaron est plus importante. En faisant une coupe à une valeur k_0 donnée, on constate que l'augmentation du couplage conduit à un transfert de poids spectral du pic de quasiparticule vers la partie incohérente (c). La fonction spectrale du système sans interactions est indiquée

par le pic δ centré sur l'énergie $\epsilon_0(k_0)$. Les effets de la self-energy sont résumés ici : (1) la partie réelle décale le pic de quasiparticule à l'énergie $\epsilon_{QP} = \epsilon_0 + \text{Re}\Sigma$ et (2) la partie imaginaire conduit à l'élargissement spectral de ce pic.

1.2 Spectroscopie de photo-électrons

La spectroscopie de photo-électrons, ou photoémission, est une technique spectroscopique permettant d'accéder aux états électroniques occupés du solide. Basée sur l'effet photoélectrique (Hertz, 1887 ; Einstein, 1905), la photoémission n'est apparue que dans les années 1970, et valut à K. Siegbahn le prix Nobel de Physique en 1981 pour sa contribution à l'élaboration de l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). C'est une technique désormais très répandue dans les dispositifs ultra-vide, en particulier ceux dédiés à l'étude des surfaces cristallines. Dans une approche basique, la photoémission révèle la structure électronique (états de coeur et bandes de valence) du matériau. Cependant, nous verrons qu'il s'agit fondamentalement d'une spectroscopie dynamique, au sens où elle permet de sonder les excitations élémentaires et révéler ainsi les effets à N corps.

1.2.1 Description de base

1.2.1.1 Effet photoélectrique

Lorsqu'un solide est exposé à un rayonnement électromagnétique $h\nu$, il peut émettre des électrons dans le vide, caractérisés par leur énergie cinétique E_{cin} . D'après la règle de conservation de l'énergie (Fig. 1.2 (a)), on obtient

$$h\nu = E_{cin} - E_b + \phi_s , \quad (1.20)$$

où $E_b < 0$ est l'énergie de liaison de l'électron dans le cristal définie par rapport au niveau de Fermi ; ϕ_s est le travail de sortie du matériau, c'est-à-dire l'énergie minimale à conférer aux électrons du niveau de Fermi pour extraire ces derniers. L'énergie des photons incidents doit donc être suffisamment importante pour vaincre au minimum ce travail de sortie, qui vaut généralement quelques eV. Par ailleurs, l'énergie de photon doit être adaptée au type d'états électroniques étudiés. On distingue en effet les états de *coeur* ($-E_B \approx 0.1 - 10$ keV) au caractère essentiellement atomique, des états délocalisés de la *bande de valence* ($-E_B \approx 1 - 10$ eV). C'est pourquoi on fait généralement la distinction entre la photoémission des niveaux de coeur (XPS) et la photoémission de la bande de valence (UPS) qui utilisent des photons X et UV, respectivement. Ces deux techniques, en effet, ne renseignent pas sur les mêmes aspects. Les énergies de liaison atomiques étant typiques d'une espèce chimique donnée, l'XPS permet de déterminer la constitution chimique des échantillons. L'UPS, en revanche, permet de sonder les propriétés électroniques, notamment le caractère métallique ou isolant d'un échantillon. Cette distinction est toutefois à nuancer car l'XPS renseigne également sur les propriétés électroniques. Par exemple, dans les échantillons métalliques, la forme de ligne des états de coeur est caractéristique (type Doniach-Sunjic [8]).

1.2.1.2 Technique

D'un point de vue expérimental, les photo-électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique (Fig. 1.2 (b)). A Nancy, nous utilisons le modèle SES200 de Scienta. Il est nécessaire de travailler sous ultra-vide afin que les électrons émis ne subissent pas de collisions inélastiques et conservent ainsi l'information sur l'énergie de liaison dans le matériau. A l'entrée de l'analyseur, un système de lentilles électrostatiques focalise

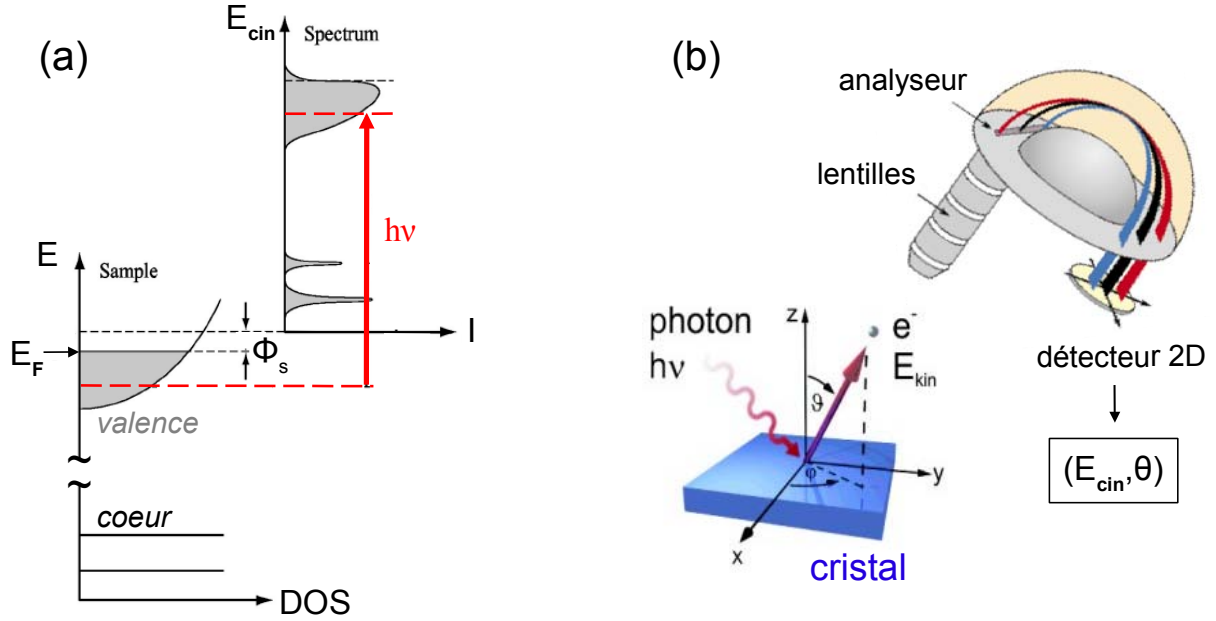


Figure 1.2: Principe de la photoémission. (a) Par effet photoélectrique, des électrons du cristal sont émis. La conservation de l'énergie permet de remonter à l'énergie de liaison des électrons dans le cristal. (b) D'un point de vue technique, les électrons sont collectés et triés en énergie par un analyseur hémisphérique (les lentilles électrostatiques à l'entrée servent à focaliser le faisceau). L'énergie cinétique E_{cin} et l'angle d'émission θ sont mesurés grâce à un détecteur bidimensionnel.

le faisceau d'électrons. Le rôle fondamental de l'analyseur est de trier les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Pour cela, l'idée de base est d'appliquer des potentiels électriques sur les hémisphères interne et externe ; en fonction de la géométrie de l'appareil (rayons des hémisphères), un jeu de tensions donné filtrera les électrons possédant une énergie cinétique bien déterminée, de sorte que ces derniers pourront être détectés en sortie de l'analyseur. Si l'énergie cinétique n'est pas adaptée, les électrons suivent des trajectoires qui les mènent sur les parois. En pratique, les électrons sont ralentis à l'entrée de l'analyseur à une énergie constante E_0 , appelée Pass Energy, qui est typiquement comprise entre 2 et 50 eV. Cette étape permet d'améliorer la résolution en énergie de l'appareil, en particulier dans le cas de l'XPS où les énergies cinétiques à l'entrée peuvent être très importantes.

Concernant la source de photons, les UV peuvent être produits par une lampe à décharge, utilisant la désexcitation d'un gaz rare. Au laboratoire, nous utilisons principalement la raie He à $h\nu = 21.21$ eV. Pour l'XPS, on utilise un tube X basé sur une cathode de Mg, dont nous récupérons la raie d'émission K_α ($h\nu = 1253.6$ eV). Il est possible également d'utiliser le rayonnement synchrotron, qui offre une gamme continue d'énergies allant du proche UV aux rayons X durs. Ceci permet par ailleurs de réaliser des études en fonction de la polarisation du faisceau incident, ce qui est fondamental pour comprendre les propriétés de symétrie des états électroniques. L'énergie de photons détermine l'épaisseur du matériau qui est sondée par photoémission. En effet, les photo-électrons ne peuvent provenir que d'une profondeur inférieure à leur libre parcours moyen (distance moyenne entre deux chocs inélastiques dans le matériau). Celui-ci dépend de l'énergie

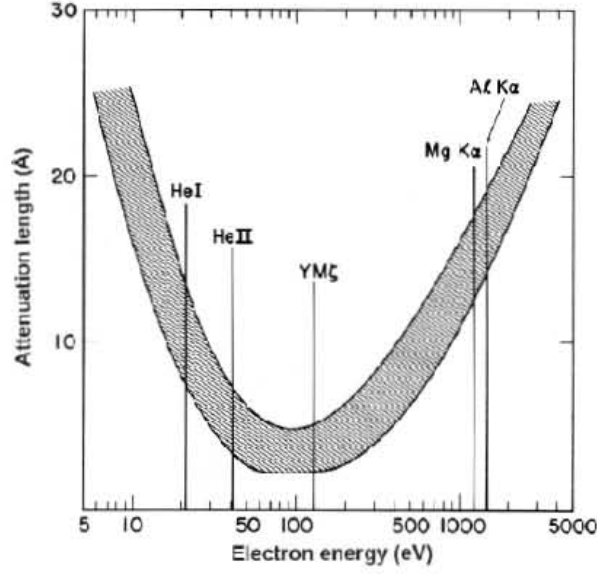


Figure 1.3: Courbe "universelle" du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Au laboratoire, nous utilisons principalement les raies d'émission He I ($h\nu = 21.21$ eV) pour mesurer la bande de valence et Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV), pour les niveaux de coeur. D'après [8].

cinétique et par conséquent, de l'énergie de photons comme le montre la conservation de l'énergie (Eq. 1.20). La courbe universelle du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique est indiquée Fig. 1.3. Cette courbe présente un minimum dans la gamme du rayonnement UV. Par exemple, pour une excitation avec la raie d'émission He I, le libre parcours moyen est d'environ 10 Å, soit quelques plans atomiques seulement. Ceci confère donc à la technique UPS une très grande sensibilité aux propriétés électroniques de *surface* et, en particulier, aux états bidimensionnels qui peuvent s'y développer. En travaillant avec des photons X, le libre parcours moyen augmente d'où une plus grande sensibilité au volume.

1.2.1.3 Photoémission résolue en angle (ARPES)

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de mesurer à la fois l'énergie cinétique E_{cin} et l'angle d'émission θ des photo-électrons. On parle alors de photoémission résolue en angle, abrégée ARPES (pour Angle-Resolved PhotoElectron Spectroscopy). En notant $\vec{k}$ le vecteur d'onde du photo-électron à l'extérieur du solide, la composante parallèle $\vec{k}_{//}$ et l'énergie cinétique $E_{cin} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m_e$ sont donc reliées par l'équation suivante

$$|\vec{k}_{//}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{cin}} \sin \theta. \quad (1.21)$$

En raison de la symétrie de translation associée à la surface, la composante parallèle du vecteur d'onde est conservée, soit

$$\vec{k}_{//} = \vec{k} + \vec{G}_{//}, \quad (1.22)$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde caractérisant l'état de Bloch du solide dans lequel l'électron se trouve initialement. L'émission du photo-électron implique l'échange éventuel d'un

vecteur $\vec{G}_{//}$ du réseau réciproque (processus *umklapp*). Ceci conduit aux différents cônes d'émission de Mahan. En général, l'émission dans le premier cône ($\vec{G}_{//} = \vec{0}$) est la plus probable. La composante perpendiculaire du vecteur d'onde n'est pas conservée en raison de la discontinuité du potentiel à la surface qui constitue un réservoir de moment.

En combinant les Eqs. 1.21 et 1.22 et la conservation de l'énergie Eq. 1.20, on comprend que l'ARPES donne accès à la relation de dispersion $E_b(k_{//})$, qui relie l'énergie de liaison au vecteur d'onde dans le cristal. Une telle dépendance caractérise les états de valence, faisant de l'ARPES l'outil idéal pour étudier les propriétés électroniques. L'ARPES est particulièrement adaptée à l'étude des états électroniques de *surface*, qui ne présentent pas de dispersion dans la direction perpendiculaire. Leur vecteur d'onde perpendiculaire est en réalité un nombre complexe, ce qui conduit à une forme évanescgente de la fonction d'onde dans le cristal ; celle-ci présente un maximum à la surface, d'où l'extrême sensibilité de l'ARPES à ce type d'états. L'étude des dispersions des états de *volume* (oscillants dans le cristal) est plus complexe car il est nécessaire de faire des hypothèses supplémentaires pour déterminer la composante perpendiculaire du vecteur d'onde (voir paragraphe sur le modèle à trois étapes).

Représentation des données. L'ARPES donne donc une image des états électroniques occupés dans l'espace réciproque. En pratique, l'échantillon est orienté vis-à-vis de l'analyseur de sorte que les photo-électrons possèdent un vecteur d'onde parallèle aligné avec une direction de haute symétrie de la zone de Brillouin de surface. La manière la plus simple de représenter les mesures ARPES est de montrer l'image formée sur le détecteur, c'est-à-dire la *carte d'intensité* $I(E_{cin}, \theta)$, qui peut être ensuite transformée en $I(E_b, k_{//})$. A titre d'exemple, nous montrons la carte d'intensité mesurée sur la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$, dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (Fig. 1.4 (a)). On observe un certain nombre d'états dispersifs, ou bandes, repérés par les fortes intensités (jaune). De manière équivalente, on peut représenter les dispersions électroniques par une compilation de coupes obtenues à $k_{//}$ (Fig. 1.4 (b)). Ces coupes sont appelées EDC, pour Energy Distribution Curves. Cette représentation est souvent utile pour visualiser des bandes de faible intensité spectrale, ou peu dispersives. Enfin, des coupes à énergie constante (ou band mappings) permettent de représenter la répartition spectrale des états électroniques dans le plan (k_x, k_y) . Dans le cas d'un métal, la coupe obtenue à $E = E_F$ donne la surface de Fermi, qui est fondamentale pour comprendre les propriétés de transport notamment. Par ailleurs, la symétrie des contours observés renseigne indirectement sur les propriétés de symétrie de la structure cristalline ainsi que sur la nature des états électroniques (surface ou volume). Nous présentons en (c), un band mapping obtenu à $E - E_F = -2.5$ eV, montrant un état de symétrie triangulaire. La zone de Brillouin de la surface est indiquée par la ligne blanche. L'analyse détaillée des mesures présentées ici est traitée dans le troisième chapitre.

Modèle à trois étapes. Ce modèle, introduit par Berglund et Spicer [9], permet de comprendre le processus de photoémission résolue en angle au regard de la structure de bandes du matériau. C'est cependant une approche à un électron, qui n'inclut pas les effets à N corps. Nous rappelons brièvement les trois étapes proposées :

1. *Excitation optique d'un électron dans le solide* : un électron initialement dans un état de Bloch $|\psi_{\vec{k}_i}\rangle$ absorbe localement un photon $h\nu$ et transite vers un état de Bloch inoccupé $|\phi_{\vec{k}_f}\rangle$. Lors de cette transition, le vecteur d'onde est conservé car

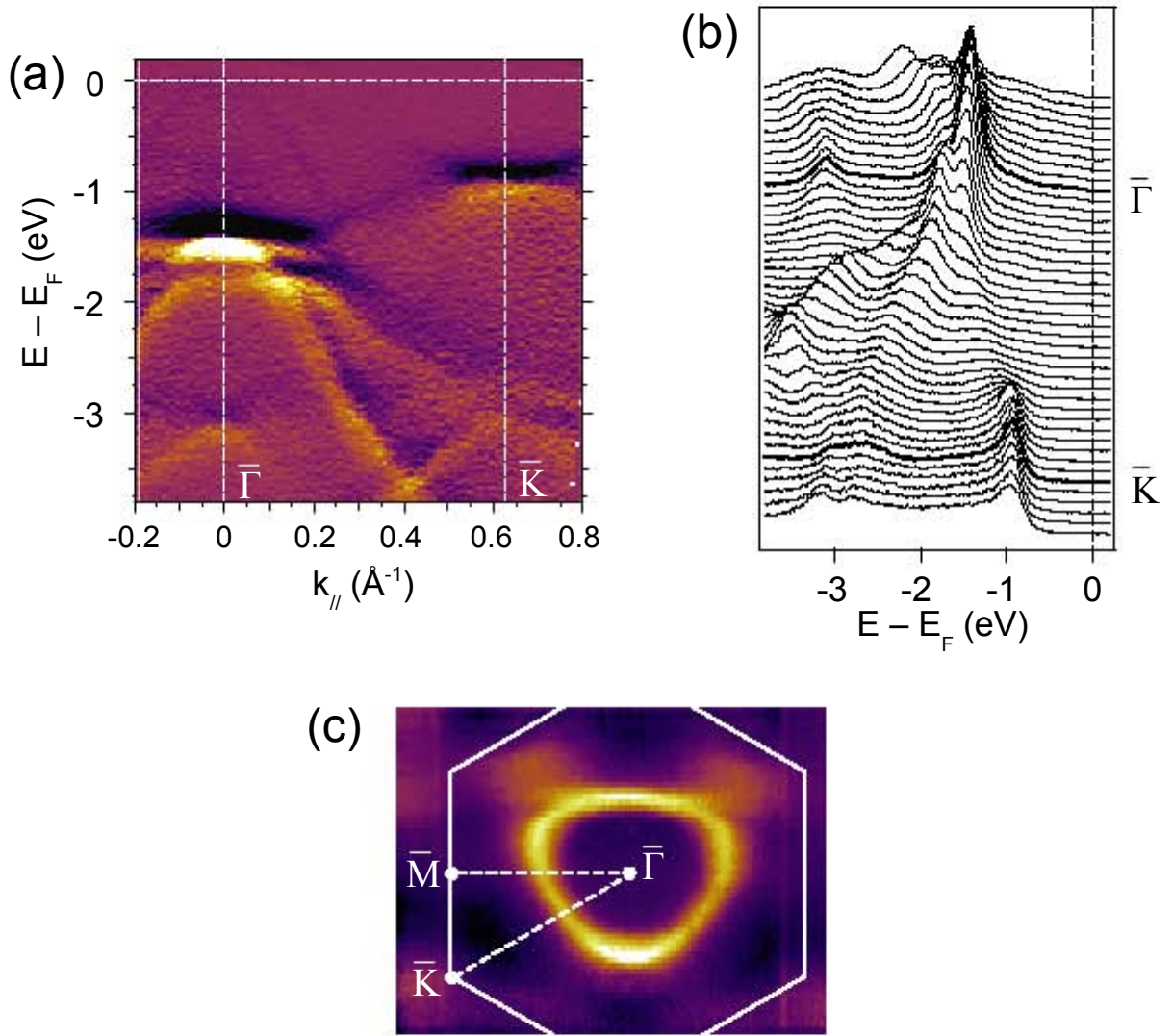


Figure 1.4: Représentation des mesures ARPES. (a) Carte d'intensité $I(E, k_{||})$ dans une direction de haute symétrie. (b) Série de coupes à $k_{||}$ constant (EDC). (c) Band mapping ($E - E_F = -2.5$ eV); la zone de Brillouin de surface est indiquée. Les mesures ont été obtenues sur la surface Si(111) : $B-\sqrt{3}$ et montrent un certain nombre d'états dispersifs.

l'impulsion apportée par le photon est négligeable. En raison de la symétrie de translation du cristal, ceci n'est vrai qu'à un vecteur du réseau réciproque près : $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$. Par ailleurs, l'énergie est conservée : $E_f = E_i + h\nu$.

2. *Transition de l'électron vers la surface* : dans cette étape, l'état final prend la forme d'un paquet d'ondes se propageant vers la surface. Pendant son trajet, l'électron peut subir des collisions inélastiques, engendrées par l'interaction avec les autres degrés de liberté du cristal. Dans ce cas, les électrons ont perdu l'information initiale sur l'énergie de liaison et contribuent au fond inélastique du spectre. Les électrons utiles sont ceux provenant d'une profondeur inférieure au libre parcours moyen et n'ayant donc pas subi de collision inélastique.
3. *Franchissement de la surface* : le photo-électron ne peut franchir la surface que si son énergie cinétique dans la direction perpendiculaire est suffisante pour vaincre le potentiel de surface. En faisant l'hypothèse d'électron libre pour l'état final dans le solide³, cette condition s'écrit $\hbar^2 k_{f,z}^2 / 2m_e \geq E_v - E_0$, où $E_v - E_0$ est l'énergie du vide mesurée par rapport au bas de la bande E_0 . Si cette condition est remplie, l'électron peut être émis avec un vecteur d'onde $\vec{\kappa}$, vérifiant $\kappa_{//} = k_{f,//} + G_{//}$. En revanche, la composante perpendiculaire n'est pas conservée. Dans le cas d'états de volume, qui présentent une dispersion dans la direction perpendiculaire, il est cependant important de connaître $k_{i,z}$ et donc $k_{f,z}$. Dans l'hypothèse d'un état final de type électron libre, on peut montrer que $k_{i,z} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{cin} \cos^2 \theta + E_v - E_0)}$.

1.2.2 Formalisme à N corps

L'intensité mesurée en photoémission est directement proportionnelle à la probabilité $P_\nu(\vec{\kappa}, E_{cin})$ qu'un électron soit émis dans le vide, avec un vecteur d'onde $\vec{\kappa}$ et une énergie cinétique $E_{cin} = \hbar^2 \vec{\kappa}^2 / 2m_e$, suite à l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. En utilisant la règle d'or de Fermi, cette probabilité s'écrit

$$P_\nu(\vec{\kappa}, E_{cin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s \left| \langle N, s | \hat{H}_{int} | N, 0 \rangle \right|^2 \delta([E_0^N + h\nu] - E_s^N), \quad (1.23)$$

où les états quantiques impliqués sont fondamentalement des états du système à N électrons en interactions, l'indice s désignant tous les états excités possibles. $\hat{H}_{int} = \sum_{\vec{k}', \vec{k}} M_{\vec{k}', \vec{k}} \hat{c}_{\vec{k}'}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}}$ est l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière, qui est en revanche un terme à un corps. Cet opérateur réalise une transition entre un état de Bloch $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ et l'onde plane émise $|\vec{\kappa}\rangle$. Lors de ce processus, la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface est conservée en raison de l'invariance par translation.

On se place dans l'approximation *soudaine* [8], qui consiste à poser $|N, s\rangle = |\vec{\kappa}\rangle \otimes |N-1, s\rangle$ et donc $E_s^N = E_s^{N-1} + E_{cin}$. Physiquement, cette hypothèse est justifiée par l'utilisation de photons de haute énergie (UV ou RX). En effet, les électrons photo-absorbeurs sont ainsi très rapides et n'interagissent que très peu avec le système à $N-1$ électrons lors

3. Cette hypothèse est justifiée par l'utilisation d'un rayonnement très énergétique, qui produit dans le solide des électrons dans des états hautement excités, dont l'énergie est très supérieure au potentiel cristallin.

du processus de photoémission. La probabilité du processus prend alors la forme suivante

$$P_\nu(\vec{\kappa}, E_{cin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} \left[|M_{\vec{\kappa}, \vec{k}}|^2 \delta(\vec{\kappa}_{//} - \vec{k}_{//}) \times \sum_s \left| \langle N, s | \hat{c}_{\vec{k}} | N, 0 \rangle \right|^2 \delta(h\nu - E_{cin} - [E_{N-1}^s - E_N^0]) \right]. \quad (1.24)$$

En faisant l'hypothèse légitime qu'un seul état de Bloch conduit à l'émission du photo-électron, on obtient

$$P_\nu(\vec{\kappa}, E_{cin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left[|M_{\vec{\kappa}, \vec{k}}|^2 \delta(\vec{\kappa}_{//} - \vec{k}_{//}) \right] \times \left[\sum_s \left| \langle N, s | \hat{c}_{\vec{k}} | N, 0 \rangle \right|^2 \delta(h\nu - E_{cin} - [E_{N-1}^s - E_N^0]) \right]. \quad (1.25)$$

Dans le deuxième terme entre crochets, on reconnaît la fonction spectrale donnée par Eq. 1.11. L'identification conduit à

$$P_\nu(\vec{\kappa}, E_{cin}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left[|M_{\vec{\kappa}, \vec{k}}|^2 \delta(\vec{\kappa}_{//} - \vec{k}_{//}) \right] \times A^-(\vec{k}, h\nu + \mu - E_{cin}), \quad (1.26)$$

où μ est le potentiel chimique (E_F dans le cas d'un métal). Le premier terme traduit les effets dits d'*éléments de matrice*. En général, on fait l'hypothèse que $M_{\vec{\kappa}, \vec{k}}$ est une constante, ou du moins ne varie que peu avec le vecteur d'onde. L'aspect le plus fondamental est donc que la mesure de photoémission reflète la propagation d'un trou dans le système avec interactions, via la fonction spectrale. Les quasiparticules de vecteur d'onde $\vec{k}$ sont ainsi repérées par des pics d'intensité aux énergies cinétiques E_{cin}^{QP} vérifiant :

$$h + \mu - E_{cin}^{QP} \equiv \text{Re}\omega_{pole} \quad (1.27)$$

$$\iff E_{cin}^{QP} = h\nu + \mu - \text{Re}\omega_{pole}, \quad (1.28)$$

où $\omega_{pole} = \epsilon_0(\vec{k}) + \Sigma(\vec{k}, \omega)$ sont les pôles de la fonction de Green.

Nous voulons finir cette description à N corps en discutant l'interprétation quantique de la *mesure* de photoémission. Suite au processus de photoémission, le système est laissé dans un état final constitué d'un état excité du système à $N - 1$ électrons et du photo-électron. Cet état n'est pas un état propre de l'énergie totale, mais un paquet d'ondes pouvant s'écrire

$$|\Psi\rangle_f = |\vec{\kappa}\rangle \otimes \sum_s \alpha_s |N - 1, s\rangle. \quad (1.29)$$

Le système à $N - 1$ électrons et le photo-électron étant par nature intriqués, la mesure de l'énergie de ce dernier va conduire à une réduction du paquet d'ondes, vers un état propre de l'énergie totale. Après la mesure, l'état obtenu est $|\vec{\kappa}\rangle \otimes |N - 1, s\rangle$, avec une probabilité $|\alpha_s|^2 = A^-(\vec{k}, E_{N-1}^s - E_{N-1}^0)$.

1.2.2.1 Exemple

Nous avons choisi d'illustrer la discussion par l'exemple typique de la surface de Mo(110) [10]. L'analyse présentée dans cet article permet de déterminer expérimentalement la self-energy, dont les parties réelle et imaginaire déterminent l'énergie et le temps de vie des quasiparticules. Nous présentons Fig. 1.5 (a), la carte d'intensité ARPES mesurée à 70K. Celle-ci montre un état dispersif croisant le niveau de Fermi ; son atténuation

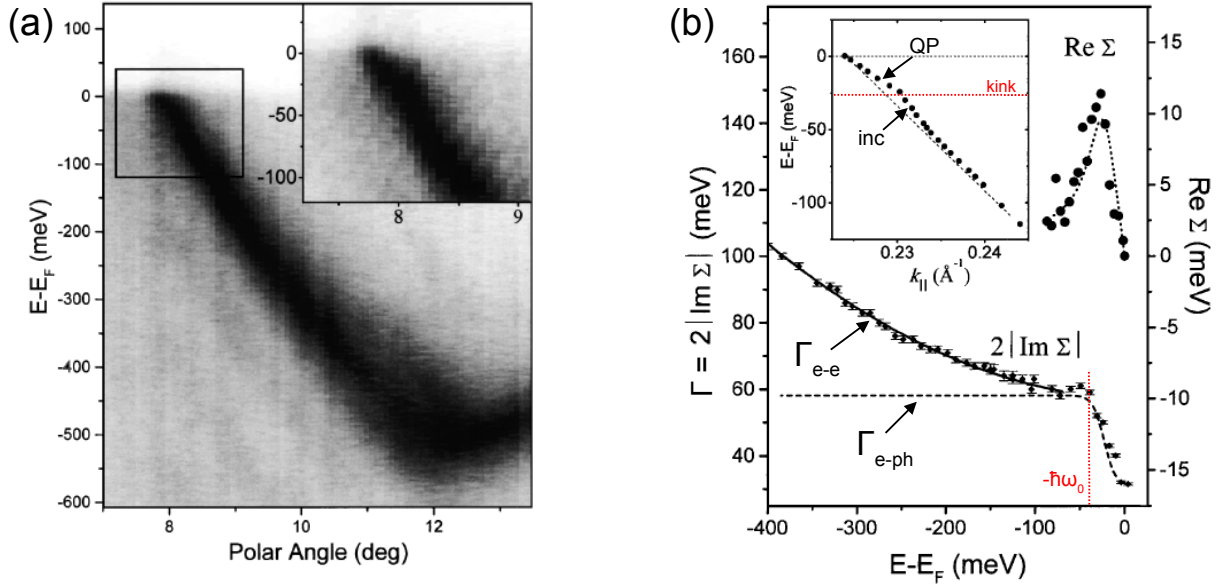


Figure 1.5: Excitations de quasiparticules révélées par ARPES à la surface de Mo(110) [10]. (a) Dispersion de l'état électronique impliqué, de caractère métallique ($T = 70\text{K}$). (b) Mesure de la self-energy Σ . L'insert montre la renormalisation de la dispersion au voisinage de E_F , à partir de laquelle est déduite $\text{Re}\Sigma$. A basse énergie ($|E - E_F| < \hbar\omega_0$), les largeurs spectrales $\Gamma = 2\text{Im}\Sigma$ présentent la forme typique d'un couplage électron-phonon. A plus haute énergie, un comportement de type liquide de Fermi est observé. Voir texte pour discussion détaillée.

sous pression partielle d'hydrogène montre qu'il s'agit d'un état de surface. Le zoom au voisinage de E_F (encadré) suggère une modification de la masse effective, sur une échelle d'énergie inférieure à 50 meV. Cet effet fin est confirmé par l'analyse de coupes à énergie constante, qui permettent d'extraire l'énergie des structures spectrales en fonction de l'angle et par suite, en fonction du vecteur d'onde $k_{||}$ (insert, Fig. 1.5 (b)). On constate clairement que la dispersion expérimentale (points) dévie du comportement linéaire obtenu en développant une relation de dispersion parabolique $\epsilon_0(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ au voisinage de $k = k_F$ (pointillés). Pour être plus précis, la dispersion expérimentale se détache par valeurs supérieures du comportement linéaire à $E - E_F \approx 50$ meV ; ceci conduit donc à une masse effective plus faible. En se rapprochant de E_F , la masse effective augmente subitement à une énergie indiquée par la ligne pointillée horizontale, et atteint une valeur supérieure à m^* . Ainsi, la dispersion expérimentale exhibe globalement la forme d'une "vrille" (*kink* en anglais). Cette anomalie est le résultat de la renormalisation des excitations sous forme de quasiparticules, et dont l'énergie est donnée par $\text{Re}\Sigma$ (Eq. 1.14). Un tel comportement est à rapprocher de la simulation de fonction spectrale effectuée dans le cadre du modèle de Holstein, qui traite le couplage d'un électron à un phonon d'énergie $\hbar\omega_0$ (Fig. 1.9). Ce calcul montre effectivement que les excitations de basse énergie ($\omega < \hbar\omega_0$) sont fortement renormalisées, conduisant à une bande de quasiparticules faiblement dispersive (QP) et une partie incohérente (inc) de largeur spectrale plus importante et reproduisant la dispersion non perturbée. La dispersion résultante montre alors un kink centré à l'énergie $\hbar\omega_0$.

Le temps de vie des quasiparticules est obtenu d'après la largeur $\Gamma = \hbar/\tau_{QP} = 2\text{Im}\Sigma$ des structures spectrales observées sur les coupes à angle constant (EDC). La variation

de ces largeurs avec l'énergie d'excitation est indiquée en bas de la Fig. 1.5 (b). Partant des excitations d'énergie nulle à E_F , on observe une augmentation rapide de la largeur spectrale, suivie d'une variation monotone plus lente à partir de $|E - E_F| = 40$ meV. Cette variation singulière est décomposée en deux contributions Γ_{eph} (trait pointillé) et Γ_{e-e} (trait plein). La première présente l'augmentation rapide mentionnée précédemment puis un plateau pour $|E - E_F| > 40$ meV. Cette variation typique permet d'associer cette largeur aux mécanismes de couplage électron-phonon [11], et de déterminer l'énergie de phonon typique⁴ $\hbar\omega_0 = 40$ meV ; cette valeur est en bon accord avec les dispersions de phonons mesurées sur ce matériau. Par ailleurs, l'amplitude du plateau ($\Gamma_0 = 30$ meV) est reliée à la force λ du couplage électron-phonon par $\Gamma_0 = 2\pi\lambda\hbar\omega_0$ [11]. On en déduit alors la valeur $\lambda = 0.12$, caractéristique d'un matériau à faible couplage. La deuxième contribution (trait plein), est ajustée par une fonction parabolique $\Gamma_{e-e} = \beta(E - E_F)^2$. Ce terme est attribué aux mécanismes de couplage électron-électron, conformément aux prédictions de la théorie de Landau du liquide de Fermi [3, 4, 6]. La description microscopique des mécanismes de couplage et des formes de temps de vie résultantes sera discutée dans le chapitre suivant.

4. La signification de $\hbar\omega_0$ diffère selon le modèle utilisé. Dans le modèle d'Einstein, on considère un spectre phononique non dispersif, d'énergie $\hbar\omega_0$. Dans le modèle de Debye, en revanche, le spectre est dispersif et $\hbar\omega_0$ est l'énergie de Debye (cut-off permettant de conserver le nombre de vibrations).

1.3 Spectroscopie tunnel

1.3.1 Principe de base

1.3.1.1 Microscopie tunnel (STM)

Principe. La microscopie à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunneling Microscopy) est une technique champ proche mise au point par Binnig et Rohrer en 1982 [12], et qui leur a valu le prix Nobel en 1986. Cette technique consiste à mesurer un courant I_t traversant par effet tunnel une jonction formée de deux électrodes conductrices séparées par une barrière isolante, qui est du vide dans notre cas. Contrairement aux mesures de transport dans les jonctions planaires, une des électrodes prend la forme d'une pointe et l'autre est formée par la surface de l'échantillon étudié. La pointe est mobile dans les trois directions de l'espace, par le biais de céramiques piezoélectriques. Pour pouvoir mesurer un courant, la pointe doit être suffisamment proche de la surface (quelques Å) pour assurer un recouvrement des états électroniques des deux électrodes. En effet, le courant tunnel décroît exponentiellement avec la séparation pointe-surface. Cette propriété confère à la microscopie tunnel une très grande sensibilité au "relief" atomique de la surface formé par les corrugations atomiques⁵. Ainsi, en asservissant le mouvement vertical de la pointe sur une certaine valeur de courant, un balayage de la surface permettra de remonter à la *topographie* atomique de cette dernière (Fig. 1.6 (a)). A l'équilibre, le courant est cependant nul. Il est en effet nécessaire de polariser la jonction afin de décaler les niveaux de Fermi des électrodes et permettre un transfert d'électrons de l'une vers l'autre (Fig. 1.6 (b)).

D'un point de technique, nous disposons à Nancy d'un microscope commercial de la marque Omicron (modèle LT). Ce dernier possède un cryostat à hélium liquide, ce qui permet de réaliser des études à 5K. Les pointes que nous utilisons sont obtenues en coupant mécaniquement un fil de Pt-Ir ; elles sont ensuite "préparées" sur un monocristal de métal noble.

Modèle de Tersoff-Hamann. Une modélisation réaliste de la jonction tunnel, largement acceptée, a été proposée par Tersoff et Hamann [13, 14]. Comme point de départ, on utilise le formalisme de Bardeen [15] qui donne le courant tunnel

$$I_t(V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{s,p} |M_{p,s}|^2 f(E_p) [1 - f(E_s + eV)] \delta(E_p - E_s) . \quad (1.30)$$

Dans cette expression, $M_{p,s}$ est la matrice de transition tunnel entre les états ψ_p et ψ_s de la pointe et de la surface, dont les énergies sont données par E_p et E_s . f est la fonction de Fermi. Le courant tunnel traduit ainsi le transfert d'électrons d'états occupés de la surface vers des états vides de la pointe, tout en conservant l'énergie (voir Fig. 1.6 (b)). La matrice de transfert s'écrit [15]

$$M_{p,s} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int d\vec{S} \cdot (\psi_p^* \vec{\nabla} \psi_s - \psi_s \vec{\nabla} \psi_p^*) . \quad (1.31)$$

5. Il faut être prudent avec cette affirmation car le courant tunnel reflète en réalité la densité électronique de la surface. Dans certains cas où celle-ci est fortement localisée, le déplacement de la pointe ne reproduit pas la hauteur des atomes : on parle d'*effet spectroscopique*.

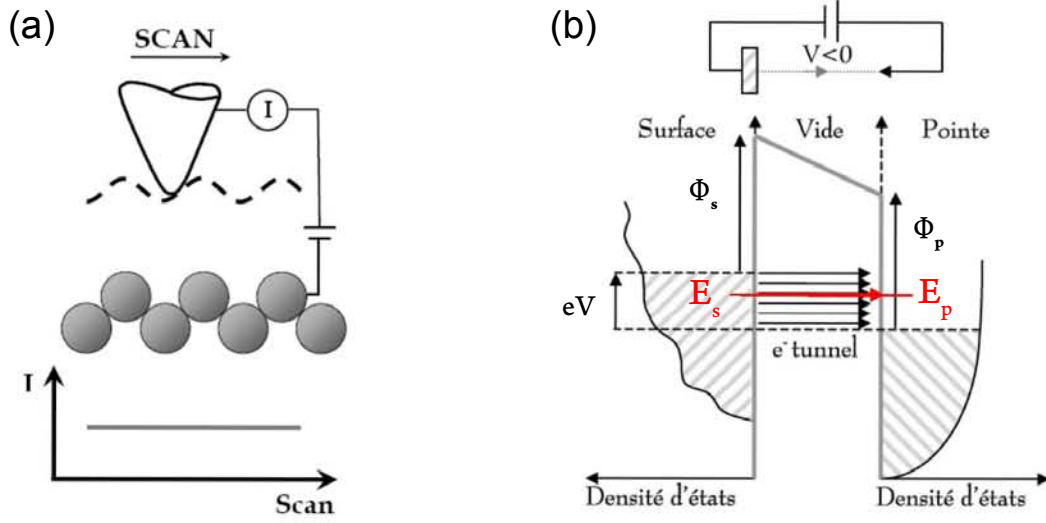
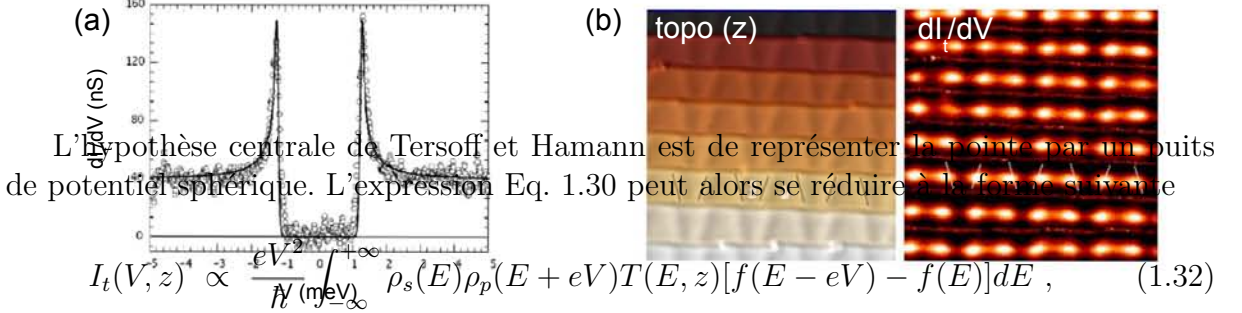


Figure 1.6: Principe du STM. (a) Mesure de la topographie atomique en mode courant constant. (b) Jonction tunnel mise hors de l'équilibre par l'application d'un potentiel sur l'échantillon (la pointe est à la masse) : les électrons peuvent alors s'écouler de la surface vers la pointe pour $V < 0$ et inversement en changeant la polarité. ϕ_s et ϕ_p sont les travaux de sortie de l'échantillon et de la pointe.



L'hypothèse centrale de Tersoff et Hamann est de représenter la pointe par un puits de potentiel sphérique. L'expression Eq. 1.30 peut alors se réduire à la forme suivante

$$I_t(V, z) \propto \frac{eV^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_p(E + eV) T(E, z) [f(E - eV) - f(E)] dE, \quad (1.32)$$

où ρ_s et ρ_p sont les densités d'états de la surface et de la pointe. $T(E, z)$ est le coefficient de transmission de la barrière tunnel, donné par

$$T(E, z) = \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{m_e [2\tilde{\phi} - 2E + eV] z} \right), \quad (1.33)$$

avec $2\tilde{\phi} = \phi_p + \phi_s$. Pour obtenir cette expression, on suppose une barrière de potentiel carrée, c'est-à-dire peu déformée par la tension appliquée ($eV \ll \tilde{\phi}$). Enfin, il est commun de considérer que, sur la gamme de tension utilisée en microscopie tunnel, la densité d'états de la pointe est constante ou au moins présente un comportement monotone avec l'énergie, tout comme le facteur de transmission. Dans ce cas, on obtient

$$I_t(V, z) \propto e^{-\kappa z} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f(E - eV) - f(E)] dE. \quad (1.34)$$

1.3.1.2 Spectroscopie tunnel (STS)

Principe. La dépendance du courant tunnel vis à vis de la densité d'états peut être mise à profit pour utiliser le STM comme une véritable sonde spectroscopique. En dérivant

l'expression Eq. 1.34, nous obtenons la conductivité différentielle (ou conductance) tunnel à la température T

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V, T) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f'(E - eV)] dE . \quad (1.35)$$

La dérivée première de la fonction de Fermi est une fonction de forme gaussienne centrée en $E = eV$ et dont la largeur à mi-hauteur vaut $\Delta = 3.2k_B T$. A très basse température, cette fonction tend vers une fonction de Dirac et la conductance tunnel est simplement proportionnelle à la densité d'états à l'énergie $E = eV$

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V, T = 0K) \propto \rho_s(eV) . \quad (1.36)$$

En variant la polarité de la jonction, la spectroscopie tunnel donne accès à la fois aux états électroniques *occupés* ($V < 0$) et *inoccupés* ($V > 0$) de l'échantillon. C'est donc une technique très complémentaire de la photoémission qui ne donne accès qu'aux états occupés, mais avec une résolution en $\vec{k}$.

Méthode d'acquisition. Les mesures de spectroscopie tunnel consistent à enregistrer des spectres de conductance tunnel. Une première possibilité est de fixer la pointe en un point choisi au dessus de la surface de l'échantillon et d'enregistrer la conductance tunnel au cours d'une rampe de tension. D'un point de vue technique, la dérivée du courant tunnel est obtenue par détection synchrone (lock-in), ce qui permet d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit qu'avec une dérivée numérique (voir [16] pour une explication détaillée). On obtient ainsi un *spectre* tunnel local. Nous montrons Fig. 1.7 (a) une telle mesure obtenue sur un supraconducteur à très basse température (Nb , $T = 315$ mK [17]), et montrant le gap typique prédit par la théorie BCS. On aura noté la très haute résolution en énergie obtenue à cette température. Une information complète est obtenue en mesurant des spectres tunnel en tout point d'une zone déterminée. Ce mode est appelé CITS, pour Current Imaging Tunneling Spectroscopy. La boucle de contre-réaction du microscope est alors désactivée, ce qui signifie que la distance pointe-échantillon est maintenue constante. De la sorte, la mesure reproduit fidèlement la densité électronique⁶. Ce type d'acquisition étant en général très long (10 h typiquement), une procédure automatique se charge d'enregistrer les spectres. Les données spectroscopiques sont collectées sous forme d'une matrice tridimensionnelle à partir de laquelle il est possible d'extraire un spectre mesuré en un certain point, ou encore une cartographie de conductance mesurée à une certaine énergie eV . Nous présentons Fig. 1.7 (b) un exemple de mesure de ce type, obtenue à 5 K sur la surface vicinale $Au(788)$ [16]. L'image topographique (montrant les marches atomiques) et la carte de conductance mesurée à $E = -365$ meV sont indiquées côte à côte. Cette dernière met en évidence une densité électronique au centre des marches atomiques, et dont les maxima sont localisés sur les parois séparant les domaines hcp et fcc. Ce motif particulier résulte de l'interaction de l'état de Shockley avec le potentiel associé à la marche, et de l'établissement d'ondes stationnaires.

6. Il est également possible de mesurer des cartes de conductance tunnel simultanément à une mesure topographique, à la tension de stabilisation. Cependant, la distance pointe-échantillon n'est alors pas fixée et on ne mesure pas la densité d'états à hauteur constante.

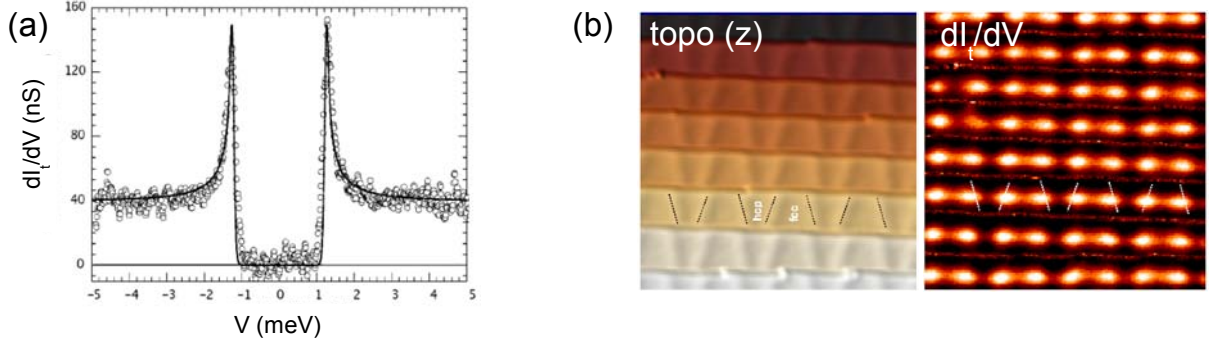


Figure 1.7: Spectroscopie tunnel (STS). (a) Spectre dI_t/dV individuel mesuré sur un supraconducteur (Nb, $T = 315$ mK), montrant le gap BCS (d'après [17]). (b) Image topographique et cartographie $dI_t/dV(-365\text{meV})$ mesurées à 5 K sur la surface vicinale Au(788), montrant des états électroniques localisés dans les domaines fcc (d'après [16]).

Elargissement expérimental. La densité d'états mesurée par STS est cependant affectée d'un élargissement expérimental provenant de la température finie de la pointe et de la tension de modulation utilisée dans la détection synchrone. Le signal intrinsèque est en effet convolué par deux fonctions χ_T et χ_m données par [18]

$$\chi_T(V) = \chi_T(0) [\cosh(eV/2k_B T)]^{-2} \quad (1.37)$$

et

$$\chi_m(V) = \begin{cases} \chi_m(0) \sqrt{1 - \left(\frac{V}{V_m}\right)^2}, & V < V_m \\ 0, & V > V_m \end{cases},$$

où V_m est l'amplitude de la tension modulation ($V_{mod}(t) = V_m \cos(\omega_m t)$). Ces deux fonctions sont caractérisées par des largeurs totales à mi-hauteur $\Delta_T = 3.5k_B T$ et $\Delta_m = 1.7V_m$. Afin d'estimer l'influence de l'élargissement expérimental, nous considérons une structure spectrale de largeur intrinsèque Γ_{int} . La largeur observée est donnée par la formule $\Gamma_{exp} \approx \sqrt{\Gamma_{int}^2 + \Delta_T^2 + \Delta_m^2}$, rigoureusement vraie si les fonctions étaient gaussiennes. A titre d'exemple, supposons que $\Gamma_{int} = 10$ meV et que $T = 5$ K ($\Delta_T = 1.5$ meV). Pour satisfaire $(\Gamma_{exp} - \Gamma_{int})/\Gamma_{int} < 30\%$, il faut que $V_m < 8$ meV, d'où la nécessité d'utiliser de très faibles tensions de modulation. La prise en compte de cet élargissement expérimental est particulièrement important dans l'étude des largeurs spectrales d'excitation (temps de vie), qui sont typiquement de l'ordre de 1-10 meV sur les surfaces de métaux nobles [19].

1.3.2 Formalisme à N corps

Nous suivons ici la théorie développée par Appelbaum et Brinkman [20]. A l'équilibre, la pointe du STM et la surface sont dans les états fondamentaux à N corps, $|N_p, 0\rangle$ et $|N_s, 0\rangle$ respectivement. Suite à la polarisation de la jonction, un électron est transféré par exemple de la pointe vers la surface ($V > 0$). Dans le formalisme de Bardeen [15], le courant tunnel résulte d'un transfert entre l'état initial $|0, 0\rangle = |N_p, 0\rangle \otimes |N_s, 0\rangle$, d'énergie E_{00} , vers les états excités $|m, n\rangle = |N_p - 1, m\rangle \otimes |N_s + 1, n\rangle$, d'énergies E_{mn} :

$$I_t \propto \sum_{m,n} |M_{m,n}|^2 \delta(E_{m,n} - E_{0,0}), \quad (1.38)$$

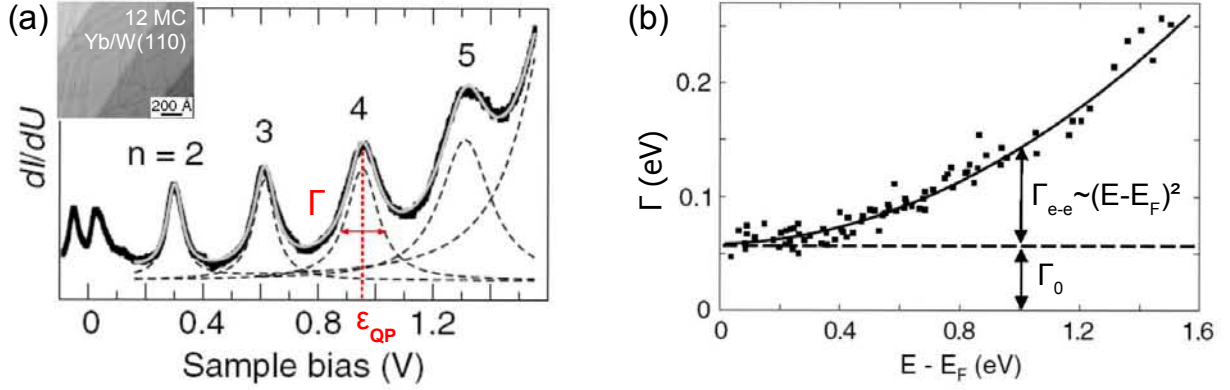


Figure 1.8: Temps de vie de quasiparticule mesuré par STS. (a) Dans cet exemple, les états électroniques impliqués sont des états de puits quantique confinés dans une couche mince Yb/W(110). (b) La largeur spectrale $\Gamma = \hbar/\tau_{QP}$ présente un comportement quadratique en accord avec la théorie de Landau du liquide de Fermi. L'offset est attribué au mécanisme d'interaction électron-phonon. D'après [21].

où $M_{m,n} = \langle m, n | \hat{H} | 0, 0 \rangle$ est l'intégrale de transfert tunnel, avec $\hat{H}$ l'hamiltonien du système qui couple la pointe et la surface. On peut montrer que [20]

$$I_t(V) \propto \sum_{\vec{k}, \vec{l}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega |T_{\vec{k}, \vec{l}}|^2 [f(\omega - eV) A_p^-(\vec{l}, \omega - eV)] [(1 - f(\omega)) A_s^+(\vec{k}, \omega)] , \quad (1.39)$$

où $T_{\vec{k}, \vec{l}}$ est l'intégrale de recouvrement entre les états mono-électroniques $|\Phi_{\vec{l}}\rangle$ et $|\Psi_{\vec{k}}\rangle$ de la pointe et de la surface, respectivement. f est la fonction de Fermi. Les fonctions spectrales interviennent car des excitations de type électron et trou sont créées à la surface et dans la pointe. Dans les limites de faible couplage entre la pointe et la surface, de faibles tensions appliquées et de température nulle, l'expression Eq. 1.39 se simplifie et on obtient le courant tunnel *local*

$$I_t(V, \vec{r}) \propto \sum_{\vec{k}} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 \int_{E_F}^{E_F + eV} d\omega A_s^+(\vec{k}, \omega) , \quad V > 0. \quad (1.40)$$

On en déduit la conductance différentielle

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(\pm V, \vec{r}) \propto \sum_{\vec{k}} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 A_s^{\pm}(\vec{k}, E_F \pm eV) , \quad V > 0. \quad (1.41)$$

On retrouve ainsi une formule similaire à celle obtenue dans le modèle de Tersoff et Hamann. La densité d'états locale est simplement remplacée par une fonction qu'on peut interpréter comme la densité d'états de quasiparticules. Dans un système sans interactions, $A_s(\vec{k}, E_F + eV) = \delta(E_F + eV - \epsilon_0(\vec{k}))$ et l'expression Eq. 1.41 se réduit effectivement à la densité d'états locale habituelle.

1.3.2.1 Exemple

Nous avons choisi d'illustrer notre propos par l'étude STS particulièrement intéressante de films minces métalliques d'Yb/W(110) [21]. L'analyse de ces auteurs permet en effet

de remonter aux constantes de couplage électron-électron et électron-phonon. Les états électroniques impliqués dans ce problème sont des états de puits quantique se développant dans l'épaisseur du film mince. Ces derniers sont produits par interférences constructives suite aux réflexions multiples sur les interfaces formées par le substrat de W d'un côté et le vide de l'autre. Un spectre mesuré à la surface montre ainsi une série d'états (Fig. 1.8 (a)), dont la séparation en énergie diminue en augmentant l'épaisseur du film. Dans ce cas précis (12 MC), les états apparaissent dans la partie inoccupée du spectre. Les structures spectrales observées présentent des largeurs très supérieures à l'élargissement expérimental ($T \approx 10$ K et $V_m \approx 1$ meV). Ces largeurs reflètent une propriété intrinsèque des excitations produites, à savoir le temps de vie de quasiparticule τ_{QP} . Nous avons vu que la conductance tunnel est en effet proportionnelle à la fonction spectrale (Eq. 1.41), qui prend la forme caractéristique d'une fonction lorentzienne centrée à l'énergie de quasiparticule ϵ_{QP} et de largeur totale à mi-hauteur $\Gamma = \hbar/\tau_{QP}$ (Eq. 1.13). L'analyse des états de puits quantiques correspondant à des épaisseurs de film différentes donne accès à un grand nombre de largeurs spectrales en fonction de l'énergie (Fig. 1.8 (b)). Les points expérimentaux sont ajustés par une fonction parabolique $\Gamma = \Gamma_0 + \beta(E - E_F)^2$, avec $\Gamma_0 = 34$ meV et $\beta = 0.047$ eV⁻¹. Ce comportement est en accord avec la théorie de Landau du liquide de Fermi [3,4,6], qui décrit les excitations de basse énergie dans les métaux. La valeur du coefficient β décrivant les interactions électron-électron est remarquablement reproduite par la formule théorique $0.0025r_s^{5/2}$ eV⁻¹, où r_s ($= 3.21$ pour l'Yb) est le paramètre décrivant la densité du gaz d'électrons [6]. Le terme constant Γ_0 est associé aux mécanismes de diffusion de l'électron par les phonons. Son amplitude renseigne sur la force du couplage, notée λ ; dans le modèle de Debye [11], $\Gamma_0 = 2\pi\lambda\hbar\omega_D$ où $\hbar\omega_D$ est l'énergie de Debye. En se basant sur la valeur $\hbar\omega_D = 10$ meV de l'Yb massif, une force $\lambda = 1.6$ est déduite, indiquant un fort couplage électron-phonon dans ce matériau.

Bibliographie

- [1] P. Nozières. *Theory of interacting Fermi systems*. W. A. Benjamin, New York, 1964.
- [2] G. D. Mahan. *Many-particle physics*. Plenum Press, 1990.
- [3] Richard D. Mattuck. *A guide to Feynman diagrams in the Many-Body problem, Second Edition*. McGraw-Hill, 1976.
- [4] L. D. Landau. *J. Phys. U.S.S.R.*, 5, 71, 1941.
- [5] P. W. Anderson. *Concepts in solids*. W. A. Benjamin, New York, 1963.
- [6] J. J. Quinn and R. A. Ferrell. *Phys. Rev.*, 112, 812, 1958.
- [7] M. Berciu. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 036402, 2006.
- [8] S. Hüfner. *Photoemission spectroscopy : principles and application, 3rd edition*. Springer, 2003.
- [9] C. N. Berglund and W. E. Spicer. *Phys. Rev. A*, 136, 1030, 1964.
- [10] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, and S. L. Hulbert. *Phys. Rev. Lett.*, 83, 2085, 1999.
- [11] G. Grimvall. *The electron-phonon interaction in metals*. North Holland, New York, 1981.
- [12] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57, 1982.
- [13] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 1998, 1983.
- [14] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Phys. Rev. B*, 31, 805, 1985.
- [15] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.*, 6, 57, 1961.
- [16] C. Didiot. *Etude des propriétés électroniques des états de Shockley dans les surfaces nanostructurées auto-organisées*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2007.
- [17] J. Wiebe, A. Wachowiak, F. Meier, D. Haude, T. Foster, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger. *Review of Scientific Instruments*, 75, 4871, 2004.
- [18] S. Crampin, H. Jensen, J. Kröger, L. Limot, and R. Berndt. *Phys. Rev. B*, 72, 035443, 2005.
- [19] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, and S. Crampin. *Science*, 288, 1399, 2000.
- [20] J. A. Appelbaum and W. F. Brinkman. *Phys. Rev.*, 186, 2, 1969.
- [21] D. Wegner, A. Bauer, and G. Kaindl. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 126804, 2005.

Chapitre 2

Temps de vie de quasiparticules confinées dans des nanopyramides d'argent

2.1 Confinement électronique : principe et réalisations expérimentales

2.1.1 L'état de Shockley

Certains cristaux présentent des ondes électroniques localisées à leur surface, c'est-à-dire ne pénétrant que quelques plans atomiques dans le volume [1]. Ces états de *surface* s'ajoutent aux états de *volume*, ces derniers étant caractérisés par une densité électronique périodique dans le volume (Fig. 2.1). L'existence d'états de surface a été prédite très tôt par Tamm [2] (1932) par le biais d'un modèle très simple dans lequel les atomes de surface ne sont pas équivalents aux atomes de volume. Plus tard, Goodwin [3] (1939) démontrera que le critère d'existence de ces états, dits de "Tamm", est $\alpha - \alpha' \geq \beta$, où α et α' sont les intégrales de résonance associés aux atomes de volume et de surface respectivement, et β est l'intégrale de saut, supposée identique entre tous les sites. Ce critère est donc potentiellement réalisable dans le cas de bandes étroites (de type "d" pour lesquelles β est faible), ainsi que dans celui de surfaces semiconductrices présentant des liaisons pendantes (pour lesquelles $\alpha - \alpha'$ peut être important).

Il existe un autre type d'état de surface, dit de "Shockley", introduit par Rijanow [5] (1934) et Maue [6] (1935), mais dont la complète compréhension a été apportée par Shockley [4] (1939). Ce dernier montra que la localisation d'un état électronique à la surface était possible si le matériau présente au sein de sa structure électronique de volume un gap *sp* inversé (Fig. 2.1), c'est-à-dire avec une densité électronique en bas de gap présentant des maxima entre les ions positifs et inversement au sommet du gap. L'énergie de cet état se trouve localisée dans le gap en question ; l'onde associée est évanescente dans le volume, ce qui revient à lui conférer un vecteur d'onde disposant d'une partie imaginaire. De manière plus générale, l'état de Shockley est le premier d'une série d'états, appelés états "image", qui se développent dans le puits de potentiel formé par le gap d'un côté et le potentiel de sortie de l'autre [1]. La physique des états de Shockley peut être capturée grossièrement par l'emploi d'un modèle à deux bandes d'électrons presque

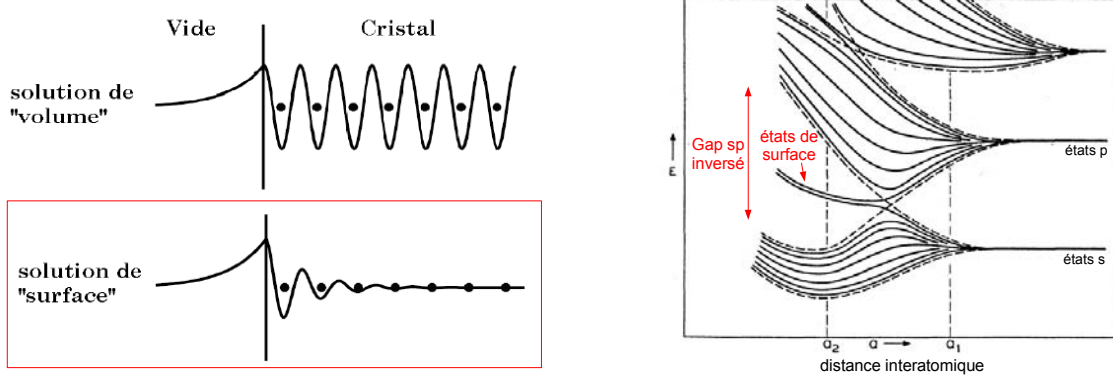


Figure 2.1: Concept d'état de surface. En présence d'une surface, deux types d'ondes électroniques sont possibles : les états de surface, contrairement aux états de volume, présentent des oscillations amorties dans le volume du cristal ; leur densité électronique est principalement localisée dans les quelques plans atomiques de surface. Il existe un type d'état de surface particulier, l'état de Shockley, dont l'origine provient d'un gap de volume de nature *sp*, inversé ; le diagramme d'états en fonction de l'énergie présenté à droite provient du papier fondateur de Shockley [4], dans lequel l'auteur traite le cas d'une chaîne de 8 atomes.

libres. Des approches plus raffinées, comme celles des réflexions multiples [7], du pseudo-potentiel [8], des liaisons fortes [9] ou encore l'emploi de méthodes *ab initio* (LDA) [10] donnent des résultats hautement plus satisfaisants, concernant notamment l'énergie du bas de la bande de surface. Le lecteur intéressé pourra se référer aux précédentes thèses effectuées dans l'équipe pour plus d'information et de références à ce sujet [11–13].

On rencontre cette situation notamment dans les métaux nobles (Cu, Ag, Au), qui cristallisent dans la structure cubique à faces centrées. La surface (111), de symétrie hexagonale, présente un état de surface, de type "Shockley". En effet, les structures cristallographiques de volume sont suffisamment denses pour que les orbitales *s* et *p* s'hybrident de façon significative et produisent le gap nécessaire à la formation d'un état de surface (Fig. 2.2). Le gap en question se développe au point *L* de la première zone de Brillouin de volume. La direction ΓL est, par définition du réseau réciproque, perpendiculaire à la surface (111) du réseau direct.

Dès la fin des années 70, la présence d'un état électronique de surface dans le gap *L* des métaux nobles a été confirmée par photoémission UV [16]. Par la suite, avec une résolution expérimentale croissante, les mesures résolues en angle ont mis en évidence une dispersion de l'état de Shockley dans le plan de la surface, de type parabolique [14, 17, 18] (Fig. 2.3) :

$$E(\vec{k}_{//}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \vec{k}_{//}^2}{2m^*}.$$

La masse effective m^* qui est extraite des données expérimentales est de l'ordre de 0.4 pour le Cu et l'Ag, et 0.25 pour l'Au ; pour ce qui est de la position du bas de bande E_0 , on le trouve positionné à environ 440, 60 et 480 meV sous le niveau de Fermi pour le Cu, l'Ag et l'Au, respectivement [14]. La densité d'états associée à un tel gaz d'électrons presque libres bi-dimensionnel est une constante, égale à $\frac{m^*}{\pi \hbar^2}$ si on la rapporte à l'unité de surface. Ce résultat élémentaire est confirmé expérimentalement par des mesures locales de spectroscopie tunnel [15] (Fig. 2.3). Précisons pour finir que le comportement d'électrons presque libres n'est valide qu'au voisinage du point $\bar{\Gamma}$, ce qui est le cas dans la partie du

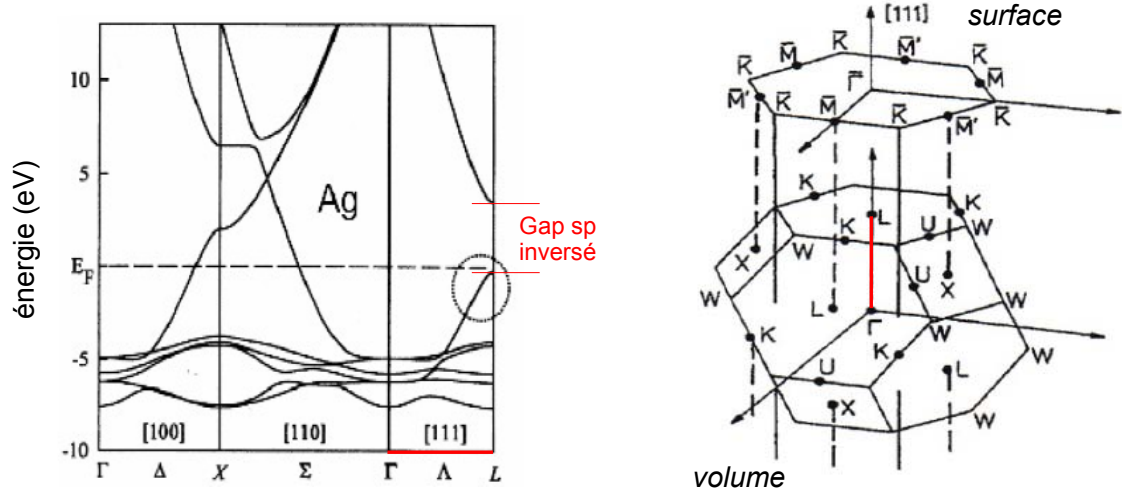


Figure 2.2: Structure de bande de volume théorique de l'Ag massif. La direction de haute symétrie ΓL , perpendiculaire à la surface (111), ainsi que le gap sp inversé s'ouvrant au point L de bord de zone ont été mis en évidence. La première zone de Brillouin d'un cristal cfc et celle de la surface (111) correspondante sont représentées.

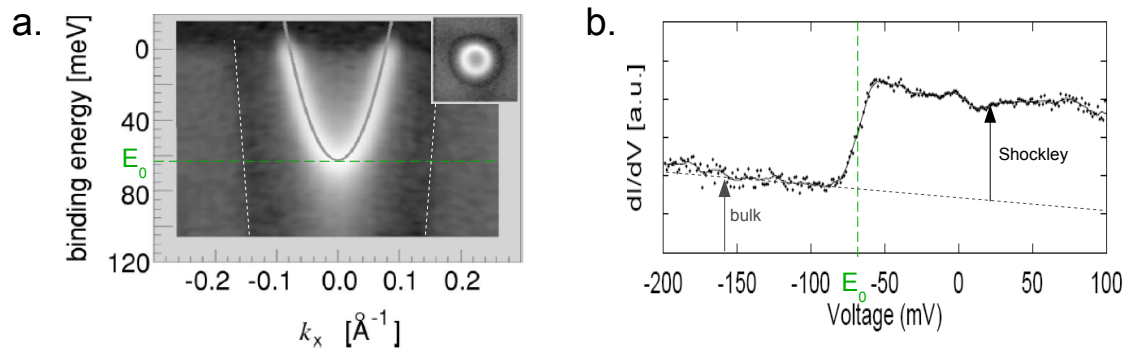


Figure 2.3: Observation expérimentale de l'état de Shockley existant sur la surface d'Ag(111). (a) Par la photoémission résolue en angle [14] : une dispersion de type "électrons presque libre" est mesurée ; la portion de la surface de Fermi correspondante est indiquée en insert (les pointillés indiquent les bords du gap des états de volume). (b) Par la spectroscopie tunnel (5 K) [15], on accède à la densité d'états associée à l'état de Shockley ; c'est une constante qui s'ajoute à la densité d'états associée aux états du volume (pointillés gris).

spectre sondée par la photoémission ; pour les états inoccupés de plus grands vecteurs d'onde, l'analyse par spectroscopie tunnel des oscillations de Friedel en bord de marche montre en effet qu'on s'éloigne de la dispersion parabolique [19].

2.1.2 Confinement de l'état de Shockley

Le problème quantique élémentaire consiste en une particule plongée dans un certain potentiel d'énergie. L'effet général de ce potentiel est de moduler spatialement la probabilité de présence de la particule. Dans certains cas, celle-ci peut être concentrée en une région limitée de l'espace : on parle alors de confinement quantique. Le cas le plus simple est de considérer une particule piégée dans un puits de potentiel infini, problème qui trouve son équivalent classique dans l'étude d'une corde vibrante maintenue fixe à ses extrémités. Les états stationnaires qui en découlent ont en effet exactement la même forme, en raison des conditions aux limites identiques.

Les surfaces des métaux nobles représentent un formidable laboratoire pour étudier le confinement quantique. En effet, l'état de Shockley qui s'y développe est extrêmement sensible à toute modification de la surface parfaite. Les défauts rencontrés expérimentalement, tels que les impuretés et les bords de marche, constituent des potentiels d'énergie avec lesquels l'état de Shockley peut interagir. Les mesures de spectroscopie tunnel réalisées à proximité de ces défauts montrent en effet des oscillations dans la densité d'états. Sur une surface parfaite, on n'observerait aucun contraste car l'état de Shockley serait décrit par une onde plane, d'où une densité électronique constante. Ici la situation est différente car un électron peut être réfléchi par le défaut et interférer avec lui-même pour donner ces franges d'interférence, qu'on nomme également "oscillations de Friedel."

2.1.2.1 Analogie avec la corde vibrante

Pour introduire le concept de confinement électronique et en particulier celui de l'état de Shockley, il est commode de faire l'analogie avec le confinement d'une onde classique, que l'on rencontre par exemple avec une corde vibrante. Dans ce problème, on s'intéresse aux vibrations se développant entre deux points fixes de la corde, A et B, où la vibration s'annule. Ces conditions aux limites particulières conduisent à une quantification du vecteur d'onde de la forme $k_n = n \times \frac{\pi}{L}$, où n est un entier naturel et L la longueur de la corde ; les vibrations associées sont appelées *ondes stationnaires* ou *modes*. La pulsation, liée au vecteur d'onde par la relation de dispersion $\omega_n = v_s k_n = n \times v_s \frac{\pi}{L}$, est donc quantifiée elle aussi. Au vu de ces expressions, une propriété fondamentale du confinement est l'effet de taille, qui se traduit dans notre exemple par le fait que les pulsations des modes confinés sont d'autant plus grandes que la longueur de la corde est faible¹.

Les modes de vibration associés à ces pulsations discrètes se mettent sous la forme d'un produit de deux fonctions oscillantes $\Psi \propto \sin(k_n x) \times \sin(\omega_n t + \phi)$, où variables de temps et d'espace sont séparées. Comme indiqué Fig. 2.4 (a), plus le mode est élevé (nombre n grand), plus l'onde présente un nombre important d'oscillations (n ventres) ; au-delà des extrémités, les ondes stationnaires sont identiquement nulles. L'ensemble des modes de vibration constituent une base sur laquelle se décompose toute vibration imaginable.

1. En musique, la longueur effective vibrante est adaptée afin de modifier la tonalité émise par l'instrument. La tonalité correspond au mode 1 ("fondamental"), alors que les modes supérieurs ("harmoniques") constituent le timbre du son émis

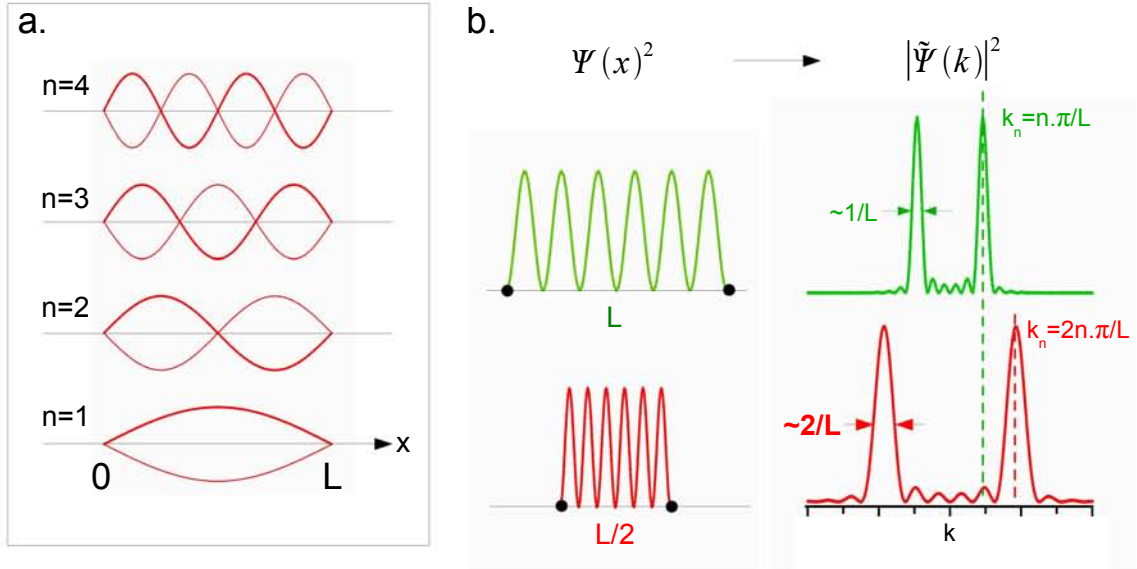


Figure 2.4: Phénomène de confinement : corde vibrante. (a) Modes de vibration, d'indice croissant (égal au nombre de ventres de l'onde). (b) Effet de taille sur le mode 6. La transformée de Fourier (à droite) montre que les structures spectrales s'élargissent quand on diminue la taille.

Précisons pour finir que l'invariance par symétrie de translation étant brisée dans ce problème, le vecteur d'onde n'est pas défini en toute rigueur. Pour comprendre cela, il suffit d'examiner la transformée de Fourier spatiale d'un mode de vibration quelconque. La densité spectrale $|\tilde{\Psi}(k)|^2$ est constituée de deux structures marquées à $\pm k_n$, dont la largeur Δk_n non-nulle vérifie le critère bien connu $\Delta k_n \times L \approx n$ (Fig. 2.4 (b)).

Nous pouvons pousser l'analogie un cran plus loin en considérant la vibration d'une corde reliée par ses extrémités à deux autres cordes, mais de masse linéique supérieure. Ainsi, l'excitation d'une onde acoustique peut être *transmise* au-delà des extrémités, d'autant plus faiblement que les cordes voisines sont lourdes ; la majeure partie de l'onde est *réfléchie*. Par conséquent, le confinement n'est que partiel ; une telle modélisation, basée sur une réflexion finie aux interfaces, semble plus à même de décrire le confinement de l'état de Shockley car les potentiels d'énergie impliqués sont nécessairement finis.

2.1.2.2 Résonateurs unidimensionnels – coefficient de réflexion

Interaction avec une marche de potentiel : modélisation La figure 2.5 présente le cas d'une marche monoatomique sur la surface de Cu(111) [20]. Les oscillations se produisent parallèlement à la marche et s'amortissent à mesure qu'on s'en éloigne². Il est possible de calculer la densité électronique locale à partir des solutions de l'équation de Schrödinger en présence du potentiel de la marche. La difficulté majeure vient du fait qu'on ne connaît pas la forme exacte du potentiel. Il est toutefois possible de représenter la marche par une barrière de potentiel effective de la forme $U_0 s \delta(x)$, où U_0 est l'énergie typique et s la hauteur de marche [22] ; cependant, la densité électronique ne prend pas de forme analytique simple. Une approche phénoménologique, par analogie avec le traitement des ondes classiques (optique, acoustique...), est bien plus commode ; en contre-partie, on

2. Notons que l'évolution de la période des oscillations avec l'énergie des électrons permet de remonter à la relation de dispersion, en très bon accord avec la photoémission [21]

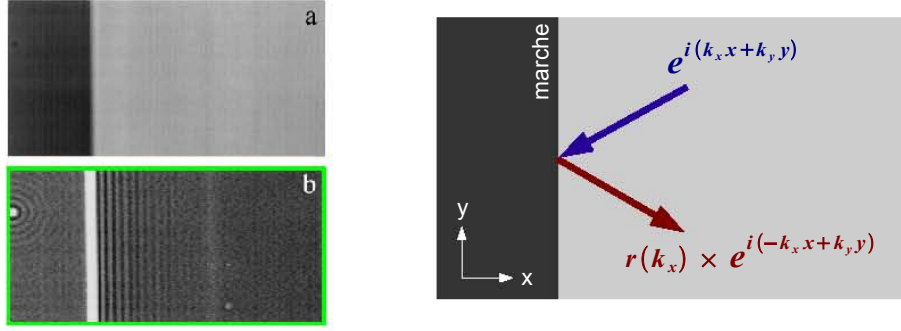


Figure 2.5: Interaction de l'état de Shockley avec les défauts de surface (ici sur le Cu(111)). Des oscillations de Friedel de la densité électronique sont clairement visibles de part et d'autre du bord de marche, ainsi qu'autour d'un défaut ponctuel (mesures STM (a) et STS (b) réalisées à 5K ; $U=1.4$ V, $I=7$ nA). D'après [20]).

perd le détail microscopique des processus d'interaction. L'approche consiste à modéliser la marche par un coefficient de réflexion complexe $r \equiv |r|e^{i\phi_r}$ de module inférieur ou égal à 1, correspondant à l'amplitude de l'onde réfléchi. L'amplitude restante t est transmise à travers la marche, la conservation du flux imposant $|r|^2 + |t|^2 = 1$.

Les amplitudes de réflexion et de transmission varient bien sûr avec l'énergie de l'onde incidente, cette dépendance étant elle-même reliée à la forme exacte du potentiel. Dans le cas simple d'une barrière $U_0 s \delta(x)$, on peut montrer que $r = 1 / \left(\frac{i\hbar^2 k}{m^* U_0 s} - 1 \right)$ et $t = 1 / \left(1 - \frac{m^* U_0 s}{i\hbar^2 k} \right)$, où $k = \sqrt{2m^*(E - E_0)}/\hbar$. Dans la limite d'une barrière infinie, on retrouve les valeurs bien connues $|r| = 1$ et $\phi_r = -\pi$ indépendantes de l'énergie.

Considérons une onde plane de surface $e^{i(k_x x + k_y y)}$ provenant de la droite et interagissant avec une marche, dont la position détermine l'origine de l'axe des x (voir schéma Fig. 2.5). L'onde réfléchi est de la forme $e^{i(-k_x x + k_y y)}$, l'invariance par translation suivant l'axe des y conservant la composante du vecteur d'onde parallèle à la marche. La densité électronique qui se développe du côté des x positifs dépend uniquement de r et de l'énergie; elle s'écrit [20]

$$\rho(E, x) = \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^{k_E} dk_x \frac{1 + |r|(k_x) \cos(2k_x x + \phi(k_x))}{\sqrt{k_E^2 - k_x^2}}, \quad (2.1)$$

où ρ_0 est la densité du gaz d'électrons non perturbé et $k_E = \sqrt{2m^*(E - E_0)}/\hbar$.

Dans le cas de la réflexion, totale, sur une barrière de potentiel infinie ($r=-1$), cette expression se réduit à la forme simple

$$\rho(E, x) = \rho_0 \times (1 - J_0(2k_E x)), \quad (2.2)$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0. Nous présentons Fig. 2.6, une coupe spectroscopique représentant la densité électronique perpendiculairement à la marche, sur une gamme en énergie de 200 meV à compter du bas de bande E_0 ; la masse effective pour cet exemple est $m^*=0.4$. La densité électronique s'annule bien au niveau du potentiel et présente des oscillations *amorties* à mesure qu'on s'éloigne de celui-ci. Ce phénomène est lié à la nature bi-dimensionnelle du problème; en effet, pour chaque valeur du vecteur d'onde k_x perpendiculaire à la marche, un continuum de composantes parallèles k_y est impliqué

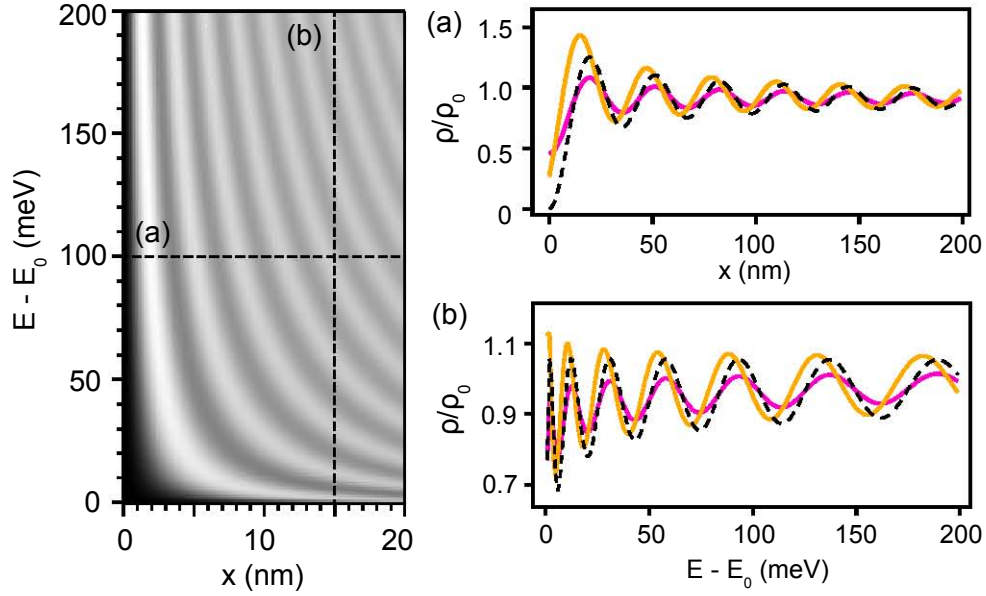


Figure 2.6: Densité électronique théorique au voisinage d'une marche atomique. L'image calculée correspond à une barrière de potentiel infinie ($r=-1$); les profils réalisés à énergie (a) ou position (b) constante permettent de visualiser l'influence du coefficient de réflexion sur les ondes stationnaires : $(|r|, \phi) = (1, -\pi)$, $(0.5, -\pi)$ et $(1, -3\pi/4)$ pour les lignes noire pointillée, rose et orange, respectivement.

dans le processus d'interférences. Le nombre d'oscillations augmente continûment avec l'énergie. Considérons maintenant un potentiel fini, plus réaliste, que l'on modéliserait par des valeurs de $|r|$ et ϕ_r différentes de 1 et $-\pi$, respectivement. Afin d'examiner l'influence de ces deux paramètres, nous présentons des profils obtenus à *énergie* constante (a, $E=100$ meV) et *position* constante (b, $x=150$ nm). Les lignes noire pointillée, rose et orange correspondent à des couples $(|r|, \phi) = (1, -\pi)$, $(0.5, -\pi)$, $(1, -3\pi/4)$, respectivement. De manière générale, les largeurs spatiale et spectrale (en énergie) des oscillations augmentent quand $|r|$ diminue, sans pour autant déplacer les maxima de densité. Un tel décalage est observé pour une phase différente de $-\pi$, les largeurs restant inchangées. Les maxima de densité sont décalés en bloc vers la marche; en revanche, les structures spectrales observées à une distance fixe de la marche sont positionnées à des énergies plus faible que dans le cas de la barrière infinie (ligne pointillée), l'écart augmentant de façon monotone avec l'énergie.

Fabry-Pérot quantique – mesure du coefficient de réflexion L'inconnue concernant le potentiel a été transférée au coefficient de réflexion. Cependant, cette quantité physique peut être obtenue à partir d'une expérience basée sur le confinement électronique dans des "résonateurs" quantiques unidimensionnels (Fig. 2.7 (a)). De tels objets sont produits par la technique de "nano-indentation", qui consiste à produire des dislocations de taille nanométrique par contact contrôlé de la pointe sur la surface. Les résonateurs sont formés d'une terrasse centrale de faible largeur comparée aux terrasses atomiques qui l'encadrent de part et d'autre. Les parois du résonateur peuvent donc être définies par des marches montantes ou descendantes. Dans le cas de l'Ag(111), Bürgi *et coll.* ont reproduit les oscillations de densité électronique se développant dans ces résonateurs en

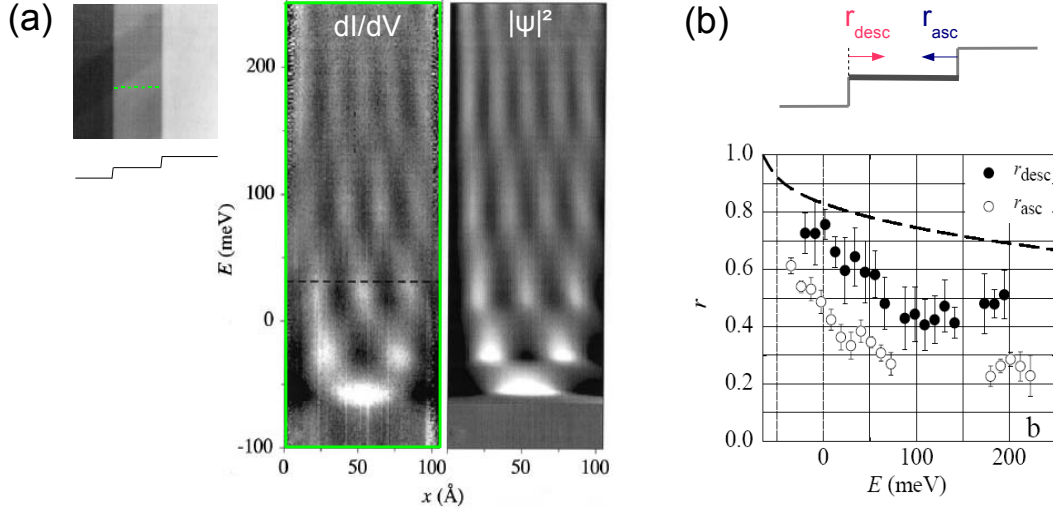


Figure 2.7: Mesure du coefficient de réflexion via l'analyse des ondes stationnaires dans des résonateurs unidimensionnels [23]. L'exemple est un résonateur de largeur 11.3 nm, formé par une marche montante et une marche descendante. (a) Coupe dI/dV perpendiculaire aux marches vs densité électronique calculée d'après un modèle de type "Fabry-Pérot". (b) Module de r déduit expérimentalement pour les marches montante et descendante.

considérant les interférences produites par réflexions multiples sur les parois, comme le font les ondes lumineuses dans un interféromètre de Fabry-Pérot [23]. Etant donné que module et phase du coefficient de réflexion jouent des rôles très différents, il est possible d'extraire séparément ces deux paramètres. Par ailleurs, ces auteurs expliquent que la perturbation des oscillations de densité électronique due aux interactions électron-électron et électron-phonon est négligeable car aux énergies sondées, la longueur de cohérence associée à ces mécanismes est beaucoup plus grande que la largeur des résonateurs étudiés. Bürgi *et coll.* montrent que $\phi \approx -\pi$ pour les deux types de marche, indépendamment de l'énergie des électrons. $|r|$, cependant, diminue avec l'énergie en s'écartant du bas de bande (Fig. 2.7 (b)). Cette variation est plus marquée dans le cas d'une marche montante, car le recouvrement avec les états de surface voisins est plus important, d'où une plus grande transmission. Le comportement général de $|r|$ est compatible avec un potentiel de la forme $U_0\delta(x)$ et pourrait traduire la probabilité plus grande des électrons d'être transmis à mesure que leur énergie augmente. Avec une hauteur de marche $s=2.5$ Å et une masse effective $m^*=0.4$ typiques de l'Ag(111), on peut estimer l'énergie de la barrière $U_0=0.24$ et 0.45 eV pour les marches montante et descendante, respectivement.

Absorption Les résultats de Bürgi *et coll.* ne sont pas compatibles avec un simple modèle de barrière finie. En effet, le potentiel estimé précédemment est trop faible, car des états confinés sont encore observés à des énergies proches de U_0 . Par ailleurs, la phase du coefficient de réflexion étant liée au module par $\phi = -\pi + \arctan \sqrt{1/|r|^2 - 1}$, celle-ci devrait augmenter avec l'énergie. Ces incohérences proviennent du fait que la diffusion par le potentiel de l'état de surface vers les états de volume n'a pas été prise en compte ; ce mécanisme complexe est désigné par le terme *absorption*. Pour que l'absorption soit possible, il est nécessaire que le potentiel soit fini, afin que l'état de surface puisse se recouvrir avec les états de volume au niveau de la barrière.

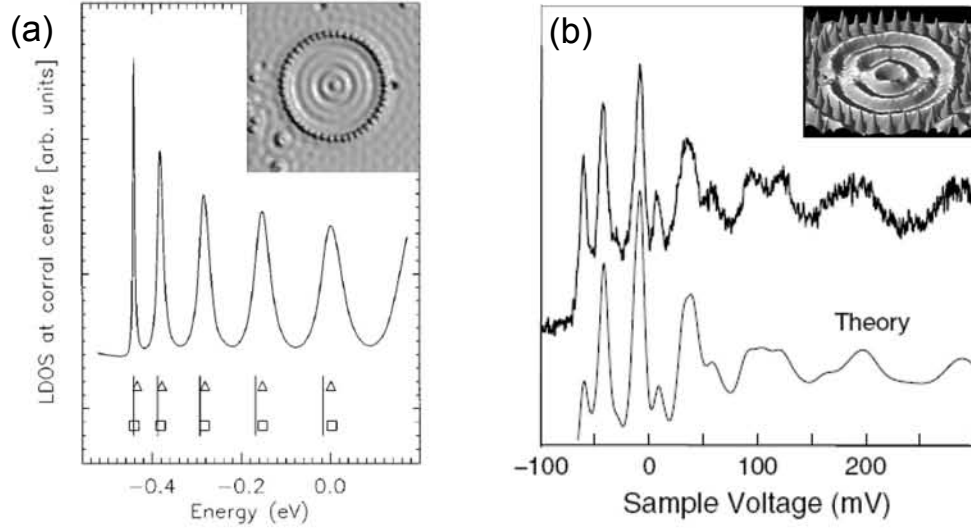


Figure 2.8: Confinement de l'état de Shockley dans des enclos atomiques. (a) Les énergies mesurées (triangles, enclos Fe/Cu(111) de 143 Å de diamètre, d'après [24]) dévient du modèle de barrière infinie (traits verticaux); le calcul incluant un couplage avec les états du volume donne un meilleur accord. D'après [25]. (b) Le modèle d'"absorbeur parfait" appliqué à un enclos Mn/Ag(111) de 22nm de diamètre [26]; l'accord est remarquable. Les spectres dI/dV présentés ont été mesurés au centre des enclos.

2.1.2.3 Résonateurs bi-dimensionnels

Disposant de plusieurs défauts réflecteurs, il devient possible de former un puits de potentiel "fermé", dans lequel l'état de Shockley va être confiné dans les deux directions de la surface. Nous présentons ici les méthodes les plus courantes permettant de synthétiser de tels résonateurs bi-dimensionnels.

Les "quantum corrals" La manipulation atomique³ permet de construire à la surface de véritables enclos atomiques, baptisés "quantum corrals" [24,26,27]. Au début des années 90, Crommie, Lutz et Eigler réalisèrent les premiers ce type d'objets à base d'atomes de Fe déposés sur la surface de Cu(111), et observèrent les états de puits quantique associés [24]. Les énergies de ces états sont en bon accord général avec celles prédites par un modèle de barrière de potentiel infinie, mais on observe une claire déviation pour les modes d'indice élevé (Fig. 2.8 (a)). Un calcul plus réaliste prenant en compte les mécanismes de transmission et d'absorption (ce qui signifie une barrière de potentiel nécessairement finie) donne un meilleur accord avec l'expérience [25,28]. Ces calculs montrent également que la transmission doit être beaucoup moins importante que l'absorption, d'où la modélisation des atomes constituant les parois par des "absorbeurs parfaits" dans une approche de diffusion multiple [29,30]. Nous présentons Fig. 2.8 (b) des mesures STS à 5K réalisées sur un enclos de Mn/Ag(111) [26]; l'accord avec le modèle des absorbeurs parfaits est

3. Grâce au champ électrique induit par la pointe du STM, le potentiel de la surface est déformé ce qui permet de déplacer les atomes vers les nouvelles positions d'équilibre correspondant aux minima de potentiel.

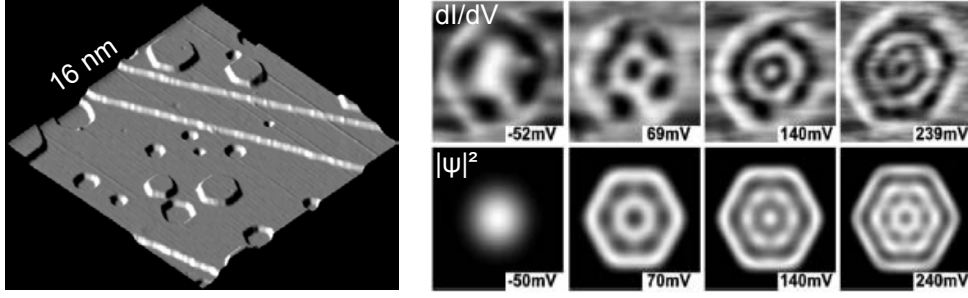


Figure 2.9: Confinement de l'état de Shockley dans des résonateurs quantiques épitaxiés. L'exemple présenté est Ag/Ag(111), où l'on observe des îlots atomiques et vacants de symétrie hexagonale. Le confinement latéral de l'état de Shockley est mis en évidence; la densité électronique est reproduite par le modèle de puits infini, ici pour un îlot atomique de largeur 104 Å. D'après [31, 32].

vraiment remarquable⁴.

Les nano-objets épitaxiés L'épitaxie par jet moléculaire permet également de synthétiser des résonateurs quantiques, sous la forme d'îlots atomiques ou d'îlots vacants, dont la symétrie est imposée par l'arrangement atomique du substrat. La majorité des études portent sur les interfaces métaux/surfaces (111) des métaux nobles, avec des taux de recouvrement inférieurs à la monocouche. En ce qui concerne l'homoépitaxie, les longueurs de diffusion sont très importantes de sorte que la croissance fonctionne sur un mécanisme d'avancée de marches plutôt que sur la nucléation d'îlots. Ce mode de croissance peut cependant être favorisé en déposant à basse température ou bien en créant des sites de nucléation avant dépôt, par exemple grâce à un léger bombardement ionique de la surface. Dans les îlots atomiques et vacants d'Ag/Ag(111) ainsi formés, le confinement latéral de l'état de Shockley a été mis en évidence [31, 33] (Fig. 2.9); par ailleurs, un bon accord avec les énergies propres du puits infini est reporté. A température ambiante, l'évaporation d'autres métaux tels que le Ni ou le Co sur la surface de Cu(111), peut conduire à la formation d'îlots hexagonaux très symétriques où le confinement est également observé [34, 35].

4. Les largeurs expérimentales sont cependant reproduites en introduisant un terme imaginaire $i\Sigma$ dépendant de l'énergie, afin de tenir compte des mécanismes d'interaction électron-électron et électron-phonon, comme nous le verrons dans la section dédiée à l'étude des temps de vie.

2.1.3 Confinement dans les nanopyramides d'argent

Comme indiqué précédemment, le confinement de l'état de Shockley est à l'origine de très nombreuses études. Nous présentons ici notre contribution à cette thématique ; elle concerne des nanostructures assez différentes de celles présentées dans la partie bibliographique, car tri-dimensionnelles par essence. Par ailleurs, ces nanostructures se révéleront très intéressantes dans la problématique de mesure du temps de vie de quasiparticule (Section 2.2).

2.1.3.1 Elaboration/morphologie du système

Notre approche consiste à épitaxier des nanostructures d'argent sur le substrat de cuivre (111). Pour cela, nous nous basons sur l'expérience acquise par l'équipe concernant ce système [11]. Le monocristal de cuivre est préparé sous ultra-vide après plusieurs cycles combinant bombardement ionique (Ar^+) et recuit flash (650°C). Les atomes d'argent sont évaporés sur le substrat de cuivre maintenu à 150 K, à partir d'une classique cellule de Knudsen portée à 1000°C environ. Le flux de la cellule est mesuré par une micro-balance à quartz ; la calibration est obtenue en effectuant une cinétique Auger⁵. Une fois le dépôt préparé, le film est légèrement recuit (1min à 100°C). L'échantillon est ensuite transféré rapidement dans le microscope à 5K ; à cette température la structure du film n'évolue plus.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés uniquement à des dépôts épais, typiquement 20-30 monocouches (MC). Les mesures STM à 5K montrent que le film ainsi obtenu n'est pas lisse (Fig. 2.10 (a)). En effet, on observe une coexistence de plans correspondant à des hauteurs atomiques différentes. Sur l'image présente, on comptabilise à 7 le nombre de hauteurs atomiques séparant le plan le plus bas du plan le plus haut. La hauteur atomique mesurée est 2.5 Å environ, ce qui est compatible avec celle d'une marche sur la surface d'un monocristal Ag(111). Par ailleurs, le film présente une certaine rugosité, du fait de la présence à l'extrême surface de structures de taille nanométrique consistant en un empilement de plans atomiques hexagonaux. Notons que si le film n'est pas recuit après le dépôt à basse température, la morphologie est hautement plus rugueuse (insert, Fig. 2.10 (a)) : les nanostructures que l'on rencontre sont plus petites et plus nombreuses car le phénomène de coalescence n'a pas eu lieu. La structure générale de l'interface est schématisée Fig. 2.10 (b). Pour un dépôt de 20 MC, on estime à environ 15 MC la quantité de matière formant la couche de "mouillage", tandis que l'extrême surface, rugueuse, est formée par les 5 MC restantes. Les nanostructures observées sur le film recuit présentent une grande diversité concernant leur rapport d'aspect, que l'on définit comme le rapport entre la hauteur et la taille latérale du plateau de base. Ceci est illustré sur l'image à plus petite échelle (Fig. 2.10 (c)), où cinq nanostructures assez différentes cohabitent.

Parmi l'ensemble des nanostructures observées, nous avons porté une attention particulière aux empilements hautement symétriques, dont les plateaux ont des largeurs très voisines (Fig. 2.11 (a)). Leur rapport d'aspect est donc plus important que la moyenne des nanostructures. Par la suite, nous les désignerons par le terme *nanopyramides*. Ces nanopyramides sont cependant relativement peu nombreuses : on en dénombre en moyenne

5. A cette température (150 K), la croissance est "couche par couche" (de type "Frank Van Der Merwe") pour les deux premières monocouches déposées ; la monocouche est repérée par un changement de pente dans l'intensité Auger en fonction du temps de dépôt

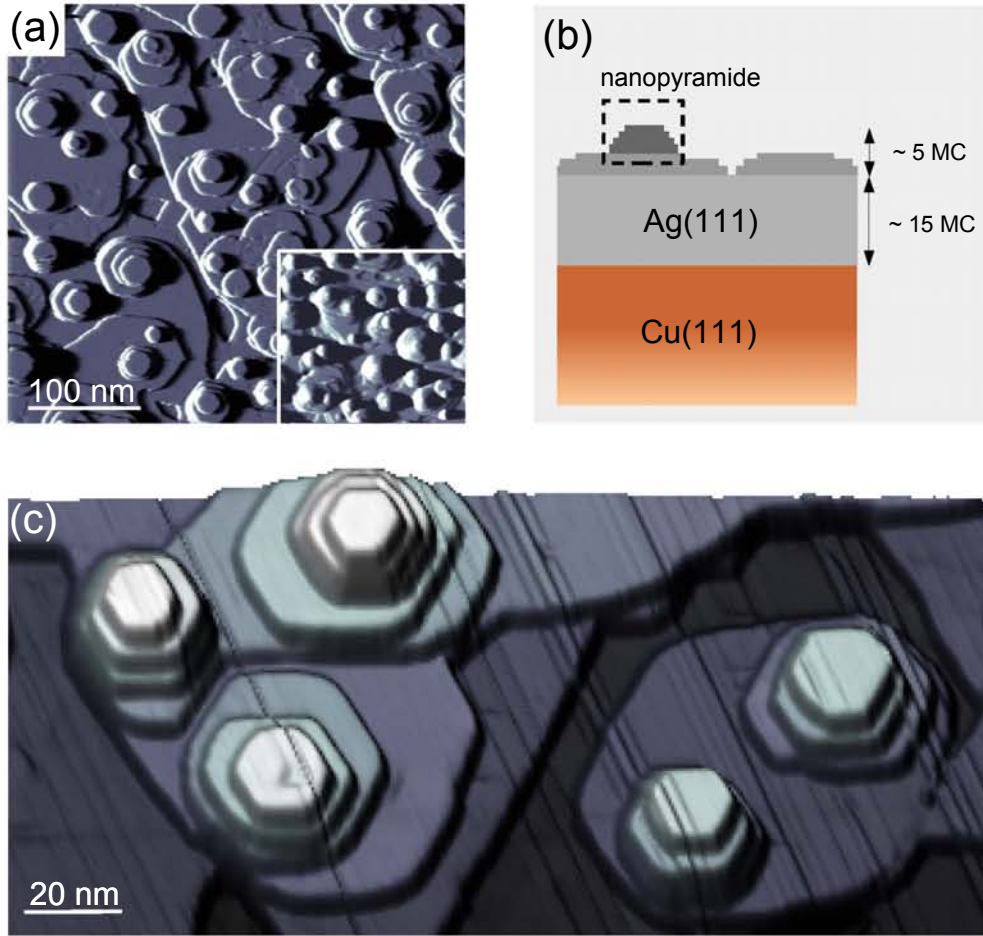


Figure 2.10: Morphologie du système $\text{Ag}(20 \text{ MC})/\text{Cu}(111)$, observée par STM à 5K. (a) Le film d'argent a été recuit à 100°C pendant 1 min ($U=-0.5 \text{ V}$, $I=0.7 \text{ nA}$) ; l'encadré représente la structure d'un film non-recuit, à la même échelle. (b) Schéma simple de l'interface. (c) Image à plus petite échelle, montrant cinq nanostructures de rapports d'aspect différents ($U=-0.4 \text{ V}$, $I=1 \text{ nA}$).

moins d'une demi-douzaine dans une région de $600 \times 600 \text{ nm}^2$ de superficie. Par ailleurs, ce type singulier de nanostructure semble se développer, s'ancrer sur des dislocations-vis. En raison du fort désaccord paramétrique (13%) entre le Cu et l'Ag, les contraintes dans le film sont potentiellement importantes, d'où l'apparition de lignes de dislocation pour libérer ces contraintes (désignées par les flèches). Il est possible d'obtenir la résolution atomique sur les bords des marches, comme nous le montrons Fig. 2.11 (b). La distance interatomique trouvée est $2.7 \text{ \AA}$ environ, ce qui est plus grand que le paramètre atomique de la surface (111) dans l'Ag massif ($2.35 \text{ \AA}$) et donc une manifestation possible d'une relaxation structurale en bord d'îlot ; on distingue également les deuxième et troisième rangées atomiques, lesquelles semblent suivre le même paramètre. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir la résolution atomique à l'intérieur de la pyramide.

Autre point important concernant la structure : les films préparés présentent une reconstruction de surface hexagonale (Fig. 2.11 (c)), que l'on observe à la fois à la base de la pyramide et sur le plateau supérieur de celle-ci, soit 3 plans atomiques au-dessus dans l'exemple présenté. Les corrugations associées sont cependant très faibles, d'où le

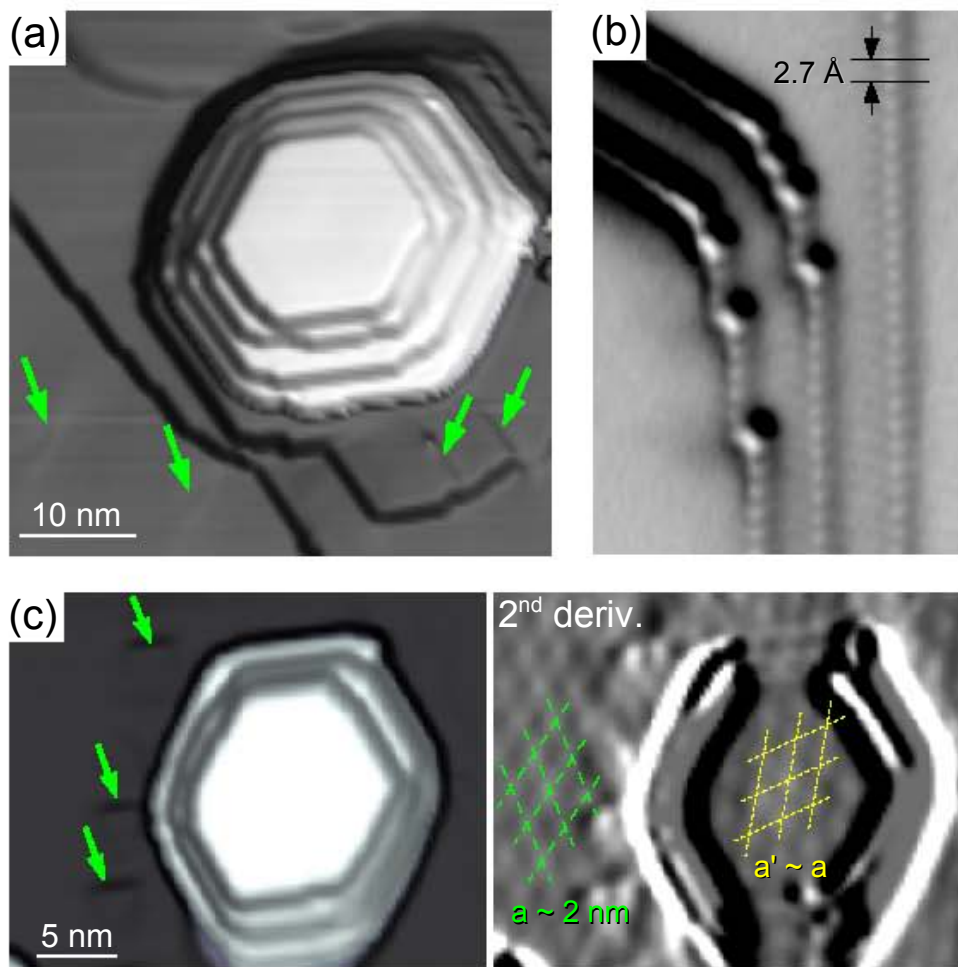


Figure 2.11: (a) Une "nanopyramide" de 12 nm de large se développant autour d'une dislocation-vis; les lignes de dislocation indiquées par les flèches témoignent des contraintes dans le film ($U=-0.3$ V, $I=0.8$ nA). (b) Détail de la structure des bords de la pyramide ($U=-0.35$ V, $I=0.81$ nA). (c) Mise en évidence de la reconstruction de type Moiré, de même période ≈ 2 nm à la base et sur le plateau supérieur de la pyramide; le réseau reconstruit est cependant tourné de 30° sur le plateau supérieur ($U=-0.35$ V, $I=0.8$ nA).

recours à la dérivée seconde du signal STM pour la visualiser. Le paramètre de cette reconstruction est de l'ordre de 2 nm, à la base comme sur le plateau supérieur; cependant, le réseau reconstruit est clairement tourné d'un angle proche de 30° sur le plateau supérieur. Quelle peut être l'origine de cette reconstruction? Dans la gamme de la monocouche, il est bien connu que deux reconstructions de paramètre similaire à celui observé ici sont possibles [11] : (1) pour des films élaborés à 150 K non-recuits, il s'agit d'une reconstruction quasi-commensurable de type Moiré; (2) pour des films élaborés à température ambiante ou bien à 150 K puis recuits, c'est une reconstruction consistant en un réseau de boucles de dislocations triangulaires qui s'installe⁶. Pour des dépôts épais à l'ambiante, des réminiscences de ces boucles de dislocation triangulaires sont observées

6. Cette reconstruction est obtenue à partir de la structure Moiré, thermodynamiquement instable, en éjectant des atomes du premier plan de Cu; c'est la solution qu'adopte le système pour minimiser les contraintes liées au fort désaccord paramétrique (13%) entre le Cu et l'Ag massifs.

jusqu'à 10 MC environ [11, 36], couverture à laquelle on retrouve la reconstruction 1×1 de l'Ag massif [37]. Les films de couverture comprise entre 1 et 2 MC, élaborés à 150 K, conservent leur structure Moiré même après le recuit [11] : c'est probablement ce que l'on reproduit ici avec les dépôts beaucoup plus épais (≈ 20 MC).

2.1.3.2 Mise en évidence du confinement

Pour commencer, rappelons que la spectroscopie tunnel à balayage (STS) consiste à mesurer la conductance différentielle dI/dV localement ; d'après la théorie de Tersoff et Hamann, cette grandeur donne une image de la densité électronique $\rho(\vec{r}_{//}, E_F + eU_0)$, où $\vec{r}_{//}$ est la position dans le plan de surface et E_F , le niveau de Fermi de l'échantillon. La méthode la plus basique consiste à prendre "à la main" des spectres dI/dV individuels en différents points de la surface, chaque spectre couvrant une certaine gamme en énergie. Dans l'étude du confinement électronique, cependant, on veut visualiser géométriquement les états de puits quantique, c'est-à-dire faire des "mappings" de la densité électronique. Il est donc nécessaire de mesurer la conductance différentielle en un très grand nombre de points du résonateur⁷ ; cette procédure est automatisée et nécessite une dizaine d'heures. Par ailleurs, le recours à des températures cryogéniques – ici, 5K en utilisant l'hélium liquide – est crucial pour que l'élargissement thermique des structures spectrales associées aux états de puits quantique soit faible et ne conduise pas à un recouvrement important de ces dernières.

A l'instar des îlots d'Ag déposés sur la surface d'Ag(111) [31, 32], nous avons mis en évidence le confinement de l'état de Shockley dans les nanopyramides. A titre d'exemple, nous présentons les mesures STS réalisées à 5K sur une pyramide de hauteur $h=4$ épaisseurs atomiques, et dont le plateau supérieur a une largeur sommet à sommet $L=17$ nm (Fig. 2.12). Les données spectroscopiques couvrent une gamme d'énergies $E - E_F \equiv eU_0$ allant de -300 à +300 meV, avec une résolution en énergie d'environ 2 meV. L'image topographique de la nanostructure (repérée en blanc ; $U=-0.3$ V, $I=1$ nA) et un mapping de conductance différentielle ($U_0=27$ meV) obtenu sur la même zone sont présentés côte-à-côte. On constate que la densité électronique n'est manifestement pas uniforme sur le plateau supérieur, mais montre un motif exhibant la symétrie hexagonale de ce plateau, dont la structure fine consiste en deux couronnes hexagonales très intenses tournées de 30° et jointes par des lignes de densité plus faible : c'est la signature évidente de l'existence d'états de puits quantique. On observe également à cette énergie de la densité électronique localisée sur les terrasses séparant deux plateaux successifs ainsi qu'à la base de la pyramide, où des motifs plus complexes se développent.

Examinons maintenant les mappings de dI/dV en fonction de l'énergie (bas de la figure). Sur la surface plate d'Ag(111), on rappelle que le bas de bande de l'état de Shockley est positionné entre 65 et 70 meV sous le niveau de Fermi. A cette énergie, le signal mesuré dans le plateau supérieur de la pyramide est très faible. En augmentant l'énergie, une densité électronique importante émerge rapidement, ramassée au centre de l'îlot, atteignant sa valeur maximale à -40 meV environ ; cette densité correspond au premier mode quantifié (le fondamental). Les modes supérieurs sont observés à mesure que l'énergie croît encore ; ces derniers, contrairement au fondamental, exhibent clairement la symétrie hexagonale du plateau supérieur. Le nombre de ventres, prenant ici la forme de

7. Typiquement, une région de 50×50 nm² est échantillonnée par une grille de 256×256 points, soit une résolution latérale d'environ 0,2 nm.

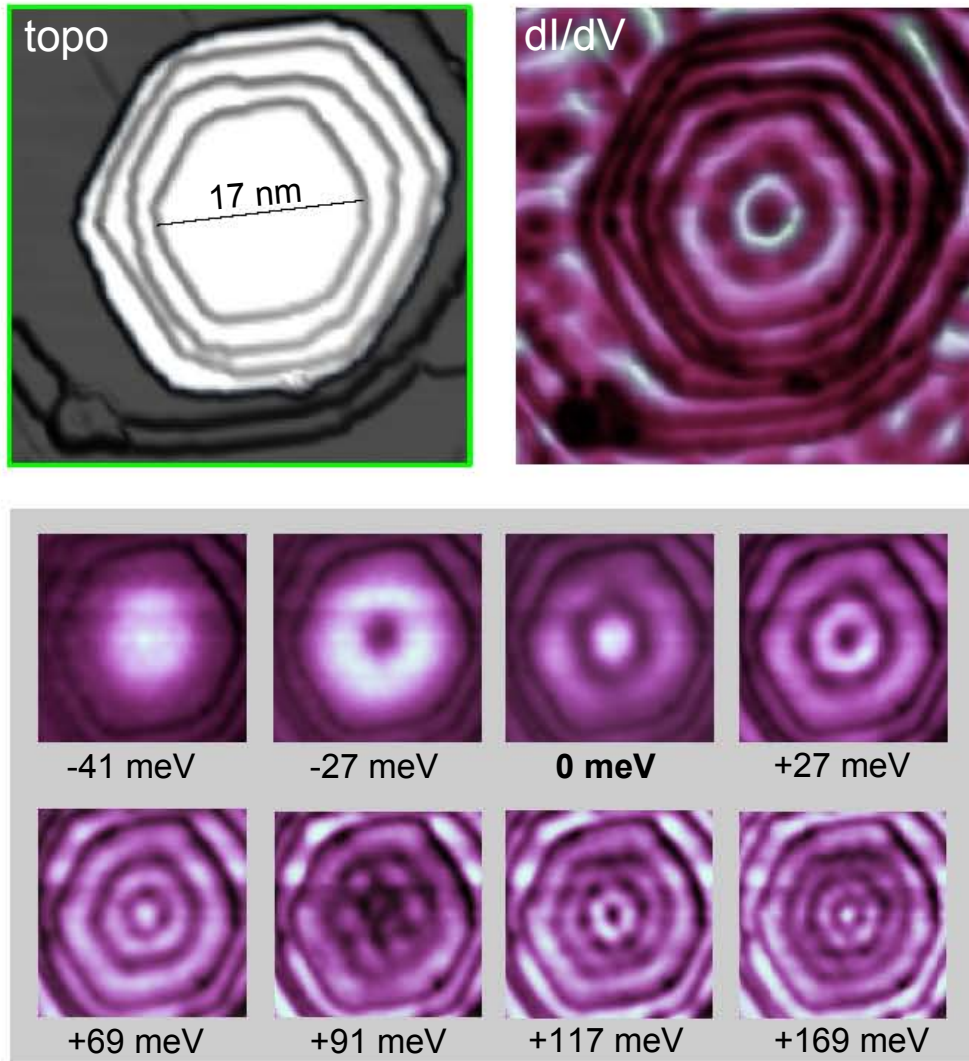


Figure 2.12: Confinement de l'état de Shockley dans une pyramide de quatre épaisseurs atomiques et de largeur 17 nm. En haut : comparaison entre l'image topographique ($U=-0.3$ nA, $I=1$ nA) et un mapping de conductance différentielle ($U_0=27$ meV) sur la même zone. En bas : Gros plan sur la densité électronique se développant dans le plateau supérieur ; les images dI/dV mesurées à des énergies croissantes montrent des états confinés de symétries différentes, et dont le nombre de ventres augmente. Les énergies indiquées sont relatives au niveau de Fermi.

couronnes hexagonales, augmente avec l'énergie ; on en dénombre 4 à 169 meV. Compte tenu de la résolution spatiale de cette expérience, il devient difficile de distinguer les états quantifiés au-delà de 200 meV. Concernant la symétrie des états observés, on peut distinguer les états présentant une densité électronique non-nulle au centre (-41, 0, 69, 169 meV) ou pas (-27, 27, 91, 117 meV) ; on remarque également que les couronnes de densité électronique peuvent être orientées avec le plateau supérieur, soit tournées de 30° .

2.1.3.3 Confrontation au modèle de puits infini

Le modèle du puits infini est le plus basique qui soit pour traiter le problème d'électrons confinés dans des nano-objets. Dans le cas de la symétrie hexagonale, cependant, il n'est pas possible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger ; il est donc nécessaire de recourir à des méthodes numériques. Les calculs présentés ont été menés par notre collègue Christophe Chatelain de l'IJL, dont le code est basé sur la méthode *projective* que nous allons décrire succinctement.

Principe du calcul La méthode *projective* est une méthode itérative qui permet, à partir d'un vecteur d'essai $|u_0\rangle$ arbitraire, de converger vers l'état quantique de plus grande valeur propre ; cette valeur existe bien car l'espace est discrétisé dans le calcul. A chaque itération, on définit pour cela un nouveau vecteur $|u_{n+1}\rangle \equiv \hat{H} |u_n\rangle / \|\hat{H} |u_n\rangle\|$, où $\hat{H}$ est l'hamiltonien du système. Le processus s'arrête quand la condition $\|1 - \langle u_{n+1} | u_n \rangle\| \leq \epsilon$ est satisfaite. Dans notre problème, il s'agit de trouver les N plus petites valeurs propres. L'astuce la plus simple consisterait à remplacer $\hat{H}$ par $\tilde{E} - \hat{H}$, avec $\tilde{E}$ une énergie supérieure à la plus grande valeur propre. Par ailleurs, il est nécessaire d'appliquer à chaque itération la procédure d'orthogonalisation de Schmidt aux N vecteurs orthonormés $\{|u_n\rangle\}$.

L'algorithme de C. Chatelain est basée sur une astuce différente qui accélère la convergence : à chaque itération, la taille du sous-espace est élevée à $2N$ dimensions en ajoutant aux $\{|u_n\rangle\}$, les N vecteurs $\{|v_n\rangle \equiv \hat{H} |u_n\rangle / \|\hat{H} |u_n\rangle\|\}$. La matrice hamiltonienne est exprimée, puis diagonalisée dans cette base double. Les vecteurs associés aux N plus petites valeurs propres remplacent les $\{|u_n\rangle\}$ définis initialement, et ainsi de suite jusqu'aux N valeurs propres minimales. Voyons pour finir les détails techniques importants. Le potentiel infini est simulé en imposant la nullité de la fonction d'onde sur les bords de l'hexagone. Le calcul est réalisé sur des grilles de points de plus en plus fines (de 16×16 à 256×256). Il faut typiquement quelques heures pour que ces calculs convergent ; ceci est possible notamment grâce à l'utilisation de la transformée de Fourier rapide (FFT) pour traiter le laplacien et interpoler les résultats entre grilles successives.

Etats propres Les densités électroniques $|\Phi_n|^2$ associées aux 12 premières valeurs propres calculées numériquement sont présentées Fig. 2.13 (a). Dans le cas des pyramides, nous supposons que le potentiel infini correspond aux bords du plateau supérieur ; ils sont indiqués sur chaque image par l'hexagone blanc. Les différents modes sont indexés par des nombres entiers croissant avec l'énergie ; ces nombres nous serviront de référence par la suite. Les différents modes peuvent être classés suivant leur symétrie, plus précisément selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie du problème, en l'occurrence C_{6v} [32, 38]. Les représentations sont de dimension un (A_1 modes 1, 4 et 10 ; B_1 : modes 5 et 12 ; B_2 : modes 6) ou deux (E_1 : modes 2, 7 et 11 ; E_2 : modes 3, 8 et 9). Les modes de symétrie A_1 sont particulièrement importants en pratique car ce sont ceux

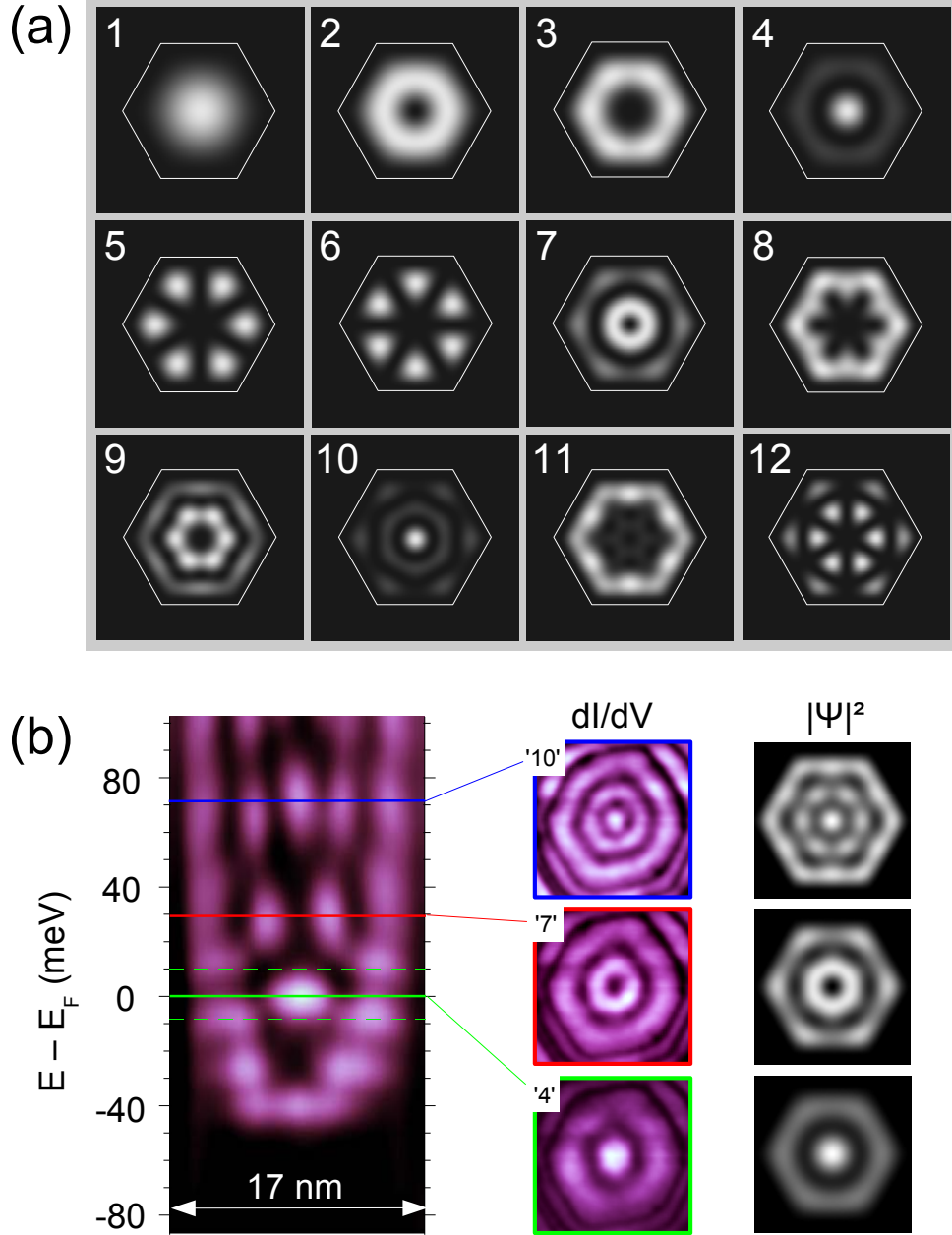


Figure 2.13: Confrontation au modèle de puits infini. (a) Densités électroniques $|\Phi_n|^2$ associées aux douze premiers modes calculés numériquement; voir texte pour détails. (b) Extraction d'états de puits quantique expérimentaux à partir d'une coupe spectroscopique effectuée entre deux sommets opposés de la pyramide présentée Fig. 2.12; les cartographies dI/dV sont bien reproduites par le calcul à condition de superposer au mode principal les modes voisins, proches en énergie.

que l'on détecte simplement en faisant un spectre dI/dV au centre des résonateurs. Si la représentation est de dimension supérieure à un, le niveau d'énergie associé présente une dégénérescence *essentielle*. Par conséquent, les fonctions de base des représentations E_1 et E_2 n'exhibent pas une symétrie d'ordre 6, mais dans notre calcul celle-ci est rétablie en sommant les densités électroniques associées à ces différentes fonctions de base.

Pour identifier expérimentalement un certain mode n , il suffit de se baser sur la densité électronique calculée, concrètement d'examiner le nombre de "couronnes" ainsi que leurs orientations par rapport à l'hexagone. En cas de doute, on peut s'aider des modes voisins $n + 1$ et $n - 1$. Il est commode dans cette tâche d'effectuer des coupes spectroscopiques à partir des mappings dI/dV . Une telle coupe, ici suivant la ligne joignant deux sommets opposés du plateau supérieur de la pyramide (voir Fig. 2.12), est présentée Fig. 2.13. On visualise ainsi les ventres caractérisant le confinement de l'état de Shockley dans cette direction, et leur nombre augmentant avec l'énergie. On visualise également les modes encadrant un mode donné. Prenons l'exemple du mode 4 ($E_4=0$ meV, ligne verte horizontale), facile à repérer car deuxième état de la série présentant de la densité au centre. Dans la direction considérée ici, ce mode doit être encadré par les modes 3 et 5 qui ne montrent une densité significative qu'en une couronne proche des bords ($E_3=-27$ meV et $E_5=+27$ meV, lignes pointillées vertes). Quand on compare maintenant l'image dI/dV d'un mode avec la densité calculée, l'accord est généralement bon à première vue, mais une comparaison prudente montre que la structure fine concernant les intensités relatives, voire l'orientation des différentes couronnes, n'est pas reproduite par le calcul. Ceci est dû au fait que les modes observés ont une certaine largeur spectrale (en énergie); cette largeur est intrinsèque et non liée à la résolution expérimentale, comme nous le verrons en détails dans la section suivante. A une énergie de mode donnée, donc, d'autres modes – principalement les modes $n + 1$ et $n - 1$ – contribuent à la densité totale $|\Psi|^2$. Pour reproduire l'image dI/dV associée au mode 4 par exemple, la combinaison est la suivante : $|\Psi|^2 \propto |\Phi_4|^2 + 0.15 \times (|\Phi_3|^2 + |\Phi_5|^2 + |\Phi_6|^2)$. Le phénomène est beaucoup plus explicite dans les deux autres exemples. Dans le cas du mode 7, $|\Psi|^2 \propto |\Phi_7|^2 + 0.2 \times (|\Phi_5|^2 + |\Phi_6|^2 + |\Phi_8|^2)$; la contribution du mode 6 produit par exemple ces lignes de densité joignant les sommets de la couronne interne (tournée de 30° par rapport à la pyramide) aux milieux des côtés de la couronne externe. Dans le cas du mode 10, $|\Psi|^2 \propto |\Phi_{10}|^2 + 0.6 \times (|\Phi_9|^2 + |\Phi_{11}|^2)$; sur l'image expérimentale, la couronne entourant le point central est intense et orientée comme la pyramide, alors que la densité calculée $|\Phi_{10}|^2$ montre une couronne de faible intensité et orientée à 30° ; la contribution importante du mode 9 permet de résoudre ce point. Remarquons pour finir ce paragraphe que la contribution des modes voisins augmente avec l'énergie. Ceci est dû au fait que la séparation entre modes diminue, alors que la largeur spectrale augmente – nous verrons pourquoi dans la section suivante dédiée à l'étude du temps de vie – avec l'énergie.

Energies propres Ce calcul conduit à des énergies propres très proches de celles obtenues par la méthode des diffusions multiples [32]. Celles-ci peuvent être réduites sous la forme d'une relation d'échelle faisant intervenir une série de nombres $\{\lambda_n\}$ caractéristiques de la symétrie hexagonale, ainsi que les trois paramètres spécifiques gouvernant le confinement de l'état de Shockley, à savoir le bas de bande (zéro de l'énergie cinétique) E_0 , la masse effective des électrons m^* et la superficie de l'hexagone Ω ; cette relation

n	μ_n	n	μ_n
1	1081.2	11	14244.5
2	2740.8	12	16663.4
3	4903.4	13	18250.8
4	5663.7	14	18540.1
5	7194.9	15	18540.1
6	7950.5	16	18889.9
7	9074.0	17	21972.2
8	10595.8	18	23048.9
9	13223.0	19	24992.4
10	13600.4	20	25479.7

Table 2.1: Nombres universels μ_n . Ces nombres donnent à partir de l'équation d'échelle, l'énergie du $n^{\text{ième}}$ mode électronique confiné dans un puits de potentiel hexagonal infini (voir texte pour détails).

s'écrit

$$E_n - E_0 = \frac{\lambda_n}{m^* \Omega}. \quad (2.3)$$

Pour tenir compte de la taille du résonateur hexagonal, il est commode d'utiliser la distance L joignant deux sommets opposés, plutôt que l'aire⁸; la relation précédente prend alors la forme

$$E_n - E_0 = \frac{\mu_n}{m^* L^2}, \quad (2.4)$$

où nous utilisons une nouvelle suite de nombres $\{\mu_n\}$. Nous avons référencé Tab. 2.1 les 20 premiers nombres de cette suite. Insérés tels quels dans l'équation d'échelle, avec m^* exprimée en unités de masse de l'électron nu et L en nm , on obtient les énergies propres relatives au bas de bande en meV .

Les énergies expérimentales des états confinés sont déterminées à partir de coupes spectroscopiques faites en plusieurs points suivant une direction de haute symétrie (Fig. 2.14 (a)). Cela permet de sonder des modes dont la symétrie diffère de la symétrie A_1 ; leurs énergies correspondent aux maxima de la densité électronique mesurée. La masse effective et l'énergie de bas de bande entrant dans le calcul des énergies du puits infini sont tirées des mesures de spectroscopie tunnel et de photoémission sur la surface d'Ag(111) plate [11, 14, 39, 40], ainsi que du calcul *ab initio* [31]; soit $m^* = 0.4 \pm 0.02$ et $E_0 = -65 \pm 5$ meV. Il reste encore à mesurer précisément la taille du plateau supérieur de la pyramide étudiée. Nous utilisons la procédure usuelle [31] qui consiste à repérer la position d'un bord de marche par le point d'inflexion du profil topographique (Fig. 2.14 (b)). Nous faisons l'hypothèse que cette mesure donne directement la largeur du potentiel ressenti par les électrons. Les six largeurs (L, Φ) disponibles sont considérées puis moyennées; les pyramides étudiées étant hautement mais pas parfaitement symétriques, on observe en effet une légère dispersion autour de la valeur moyenne ($\frac{\Delta L}{L} \approx 5\%$).

Nous présentons Fig. 2.15, une confrontation des énergies mesurées et calculées pour trois pyramides de même épaisseur $h=4$ plans atomiques, mais de largeurs moyennes assez

8. Relation utile : $\Omega = \frac{3\sqrt{3}}{8} \times L^2$. D'autres auteurs utilisent le diamètre du cercle inscrit dans l'hexagone $\Phi = \frac{\sqrt{3}}{2} L$; dans ce cas, $\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2} \Phi^2$.

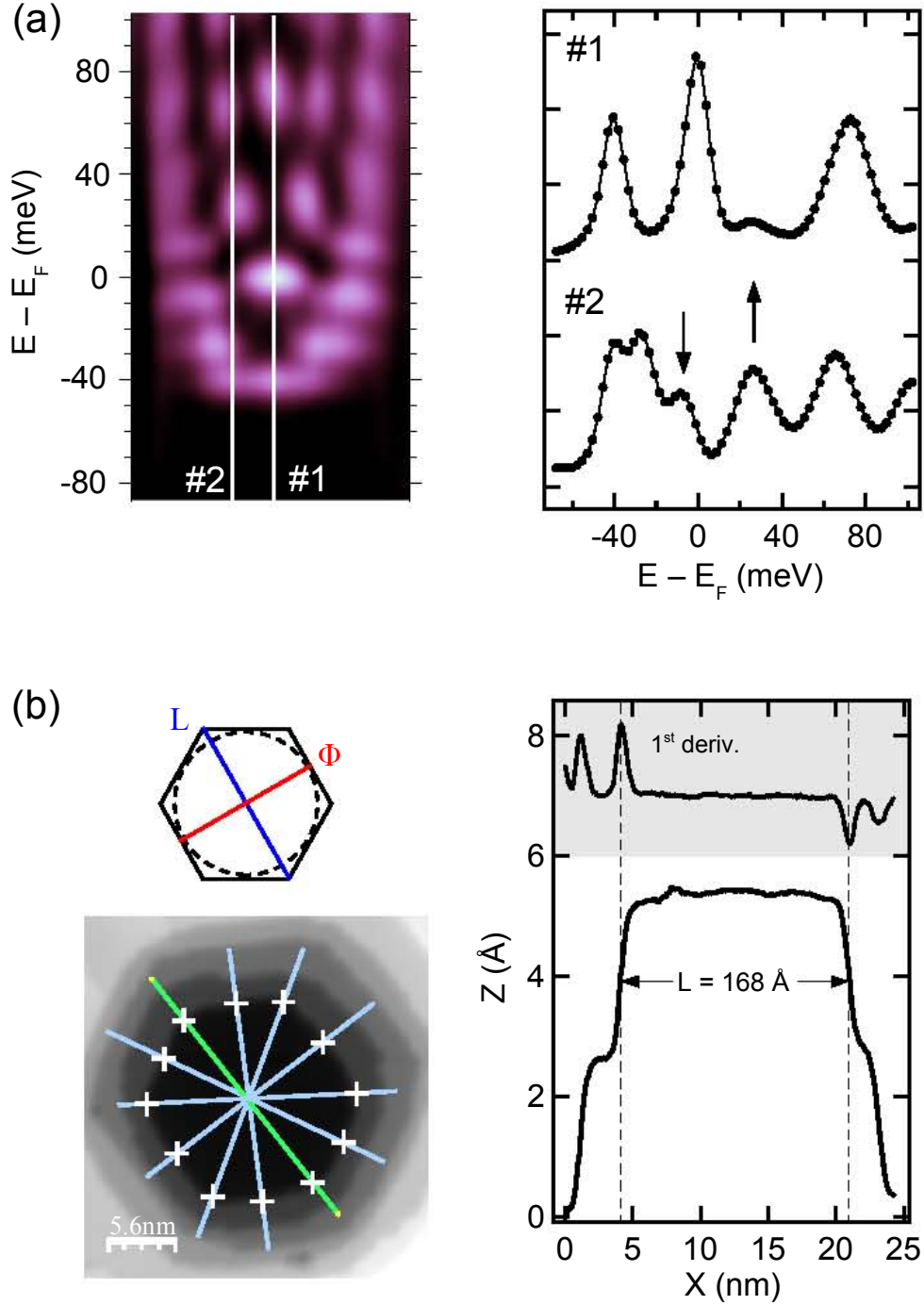


Figure 2.14: (a) Détermination des énergies des modes confinés (voir texte). (b) Détermination de la largeur du puits de potentiel. Les six distances (L, Φ) sont mesurées en repérant les bords de marche au point d'inflexion du signal topographique.

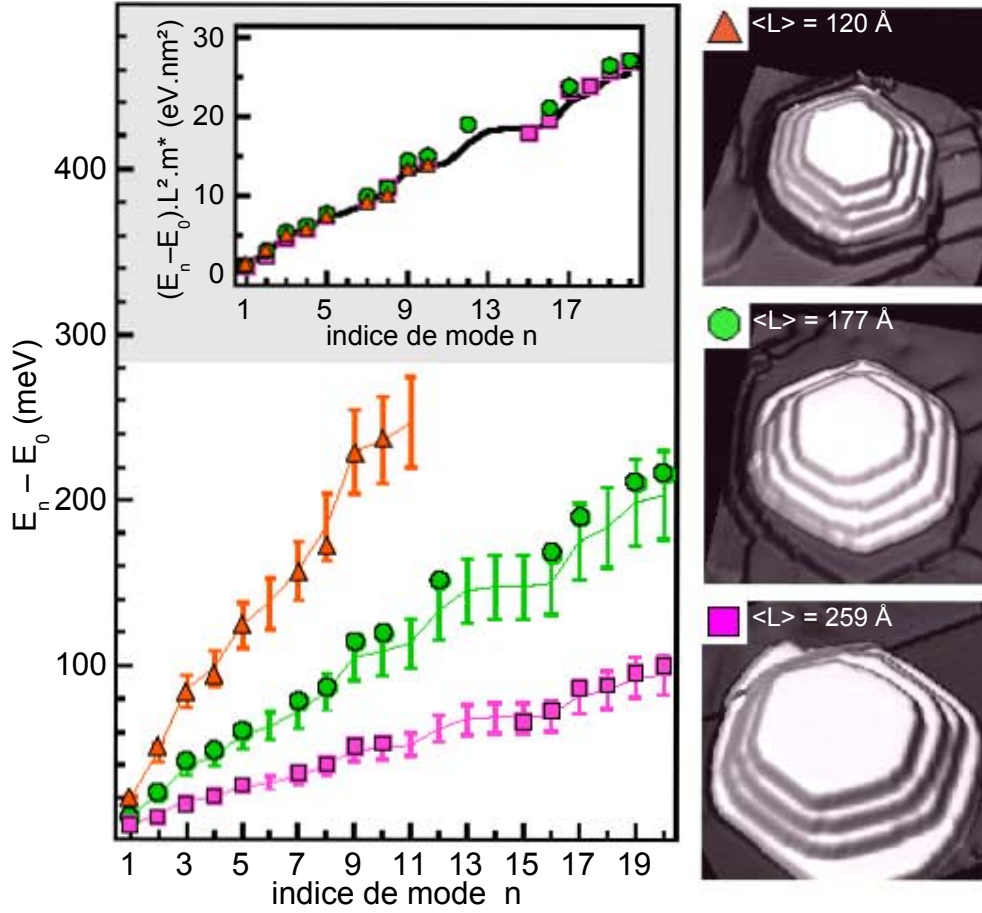


Figure 2.15: Energies des états confinés dans des pyramides $h=4$ de largeurs différentes (symboles). L'accord avec le modèle d'un puits hexagonal infini (trait plein) est globalement très bon. L'insert montre les valeurs $(E_n - E_0) \cdot L^2 \cdot m^*$, qui permettent de s'affranchir de la taille et de la masse effective; la comparaison avec les nombres universels μ_n (trait plein) démontre le comportement d'échelle attendu avec la taille.

différentes $\langle L \rangle = 120, 177$ et 259 Å. Dans les trois cas, des mappings dI/dV ont été enregistrés, avec une résolution d'environ 2 meV. Les énergies calculées sont indiquées par les trois lignes continues, les barres d'erreur indiquant l'incertitude sur la taille et la masse effective évoquée précédemment⁹. Tout d'abord, l'effet de taille attendu, à savoir une augmentation globale des énergies quand celle-ci diminue, est bien observé expérimentalement (cercles pleins reliés par une ligne pointillée). L'accord avec les énergies calculées est globalement très bon, et ce pour les trois tailles analysées ici. On s'affranchit de la taille et de la masse effective en traçant $(E_n - E_0) \cdot L^2 \cdot m^*$ en fonction de l'indice de mode n (insert). Les points expérimentaux correspondant aux trois pyramides suivent bien la suite des nombres μ_n (trait plein, Tab. 2.1), démontrant le comportement d'échelle attendu avec la taille.

Pour obtenir un tel accord, nous avons légitimement fait coïncider le premier mode calculé avec l'énergie du premier mode mesuré. Ceci est justifié par le fait que c'est l'état fondamental qui est le moins sensible à une modification du potentiel; autrement dit, si

9. L'énergie ayant la forme $E = \frac{\alpha}{m^* L^2}$, on en déduit l'incertitude $\Delta E = -E \times \left(\frac{2\Delta L}{L} + \frac{\Delta m^*}{m^*} \right)$.

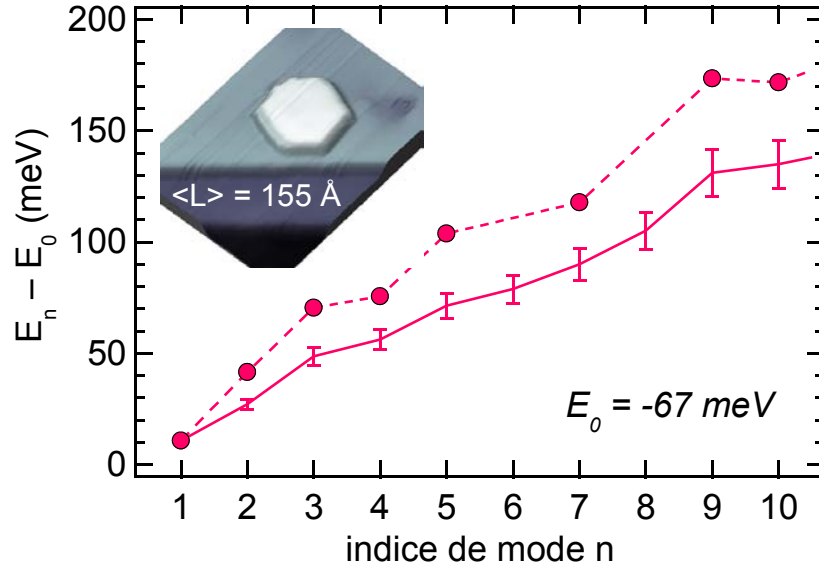


Figure 2.16: *Energies des états confinés dans un îlot monoatomique (dépôt Ag(20 MC)/Cu(111)). On trouve le même bas de bande que dans un cristal d'Ag(111). Les énergies mesurées dévient significativement du modèle de puits infini.*

l'on devait comparer le puits infini et un puits fini, c'est entre les états fondamentaux que la différence d'énergie serait la plus faible. Cette procédure revient à décaler le bas de bande de sa valeur initiale -65 meV vers le niveau de Fermi. Nous trouvons pour ces pyramides, de largeurs pourtant assez différentes, des valeurs très proches : $E_0 = -46.8$, -50.6 et -50.4 meV pour les tailles $\langle L \rangle = 120$, 177 et 259 Å, respectivement.

La situation est différente pour des îlots d'épaisseur atomique posés sur la couche de mouillage (appelés par la suite îlots *monoatomiques*). De manière générale, l'énergie du bas de bande y est plus faible que dans les pyramides. Nous présentons Fig. 2.16 le cas d'un îlot monoatomique de largeur $L = 155$ Å, situé près d'un bord de marche ; le dépôt d'Ag correspondant est 20 MC environ. Par la même procédure que précédemment, on détermine que le bas de bande est -67 meV, soit la valeur mesurée sur une surface plate. La seconde observation intéressante concerne les énergies des états confinés, qui dévient significativement du modèle de puits infini.

Discussion Dans un premier temps, nous discutons les observations relatives au bas de bande de l'état de surface. On rappelle que cette énergie dépend fondamentalement du gap qui se développe dans la direction ΓL (normale à la surface). Il est bien connu que la structure de bande de volume des couches minces peut différer significativement de celle du cristal massif, en raison du désaccord paramétrique qui force à conserver le paramètre de maille du substrat. Dans le cas d'Ag/Si(111) par exemple, le paramètre de la couche d'argent est plus grand ($d_{Si} = 1.32d_{Ag}$), ce qui a pour effet de dépeupler l'état de surface, c'est-à-dire remonter le bas de bande vers le niveau de Fermi [41]. Ce n'est qu'avec des dépôts d'environ 40 MC qu'on retrouve le bas de bande du cristal d'Ag(111) massif [42]. Pour les mêmes raisons, la dépopulation de l'état de Shockley est observée sur l'Ag massif quand le réseau cristallin est dilaté sous l'effet de la température [18].

Dans le cas d'Ag/Cu(111), les mesures de photoémission montrent que dix plans seule-

ment permettent de retrouver un état de surface positionné à la même énergie que dans le cristal massif d'Ag(111) [11]. Ce résultat suggère que la situation d'un îlot monoatomique déposé sur la couche de mouillage (Fig. 2.16) est sensiblement la même qu'un îlot déposé sur le cristal massif [31]. Par ailleurs, le bas de bande ne semble pas modifié dans les résonateurs basés sur de simples marches monoatomiques [23,31]. L'observation présentée (Fig. 2.16) concernant le bas de bande est donc tout à fait cohérente.

Ces mêmes arguments suggèrent également que les pyramides possèdent une structure électronique qui leur est propre, différente du cristal d'Ag(111). En effet, il est évident que les états de volume sont confinés latéralement, mais surtout verticalement en raison de la faible épaisseur des pyramides. Cependant, le confinement n'explique pas pourquoi l'état de surface est dépeuplé dans les pyramides. L'hypothèse la plus probable repose sur des contraintes internes aux pyramides se manifestant par un paramètre de maille plus important [41]. La présence éventuelle de dislocations dans les pyramides pourrait également expliquer cette observation [43].

Concernant les énergies expérimentales des états confinés, il n'est *a priori* pas étonnant qu'elles dévient du modèle beaucoup trop simple de "particule dans une boîte". Le barrière de potentiel que constitue les bords de l'îlot est nécessairement finie, ce qui permet à l'état de surface de se coupler aux états de volume sous-jacents (absorption) ainsi qu'aux états de surface adjacents (transmission). Dans les quantum corrals, nous avons vu que ces mécanismes – principalement l'absorption – limitent le confinement de l'état de Shockley, ce qui se manifeste notamment sur les énergies des états. Nous pensons que de tels mécanismes sont tous aussi importants dans le cas d'états confinés dans des nano-objets épitaxiés.

Dans leur article fondateur traitant du confinement de l'état de Shockley dans des îlots d'Ag sur Ag(111), Li *et coll.* avaient pourtant relevé un bon accord entre les énergies des états observés et celles prédites par le modèle de puits infini, ce que nous mettons en question Fig. 2.16. Cependant, ces derniers ont analysé les modes représentés au centre uniquement ; disposant d'un nombre limité de modes, il ne leur était probablement pas possible de mettre en évidence une déviation au modèle de puits infini qui, par ailleurs, reste relativement faible.

Dans le cas des pyramides, nous avons montré que l'accord avec le modèle de puits infini est globalement très bon. Si cet accord est vraiment excellent au début de la série, on note une certaine tendance à s'écarter de ce modèle pour les modes d'indice élevé, particulièrement pour la pyramide de 177 Å ; ce comportement reste cependant dans les barres d'erreur que nous avons estimées. Quoi qu'il en soit, l'écart au modèle de puits infini est moins important que pour les îlots monoatomiques, ce qui suggère que les mécanismes d'absorption et de transmission sont moins efficaces dans les pyramides. En ce qui concerne la transmission, cela semble assez évident puisqu'aucun état de surface n'est disponible aux cotés du plateau supérieur de la pyramide¹⁰, là où les états confinés présentent le maximum de densité électronique. Le point plus intéressant concerne l'absorption, qui doit dépendre directement de la structure de bande de volume. Il est possible que le confinement, à la fois latéral et vertical (dans l'épaisseur de la pyramide ou bien de la couche complète¹¹), induise des contraintes drastiques dans les conditions de diffusion

10. Nous n'excluons cependant pas la possibilité d'un couplage entre les terrasses successives.

11. Des états de puits quantique confinés verticalement sont encore observés pour des dépôts de 30 MC [11].

vers les états du volume et limite, par conséquent, la probabilité d'absorption.

2.2 Etude du temps de vie dans les nanopyramides d'argent

Dans une expérience de spectroscopie tunnel, un électron (*trou*) supplémentaire est introduit dans un état disponible du cristal. Ceci constitue une excitation individuelle élémentaire qui va interagir avec et être diffusée par les autres degrés de liberté du système ; l'onde électronique associée perd ainsi sa cohérence. D'un point de vue plus formel, l'état entrant n'est pas un état propre du système à $N+1$ ($N-1$) électrons ; on le représente alors par un paquet d'ondes qui va s'étaler au cours du temps : l'excitation est par conséquent "diluée" sur tous les états propres du système. Une caractéristique naturelle de l'excitation est donc son *temps de vie*, qui correspond physiquement au temps moyen entre deux diffusions inélastiques¹². On associe à chaque mécanisme un temps de vie propre τ_i , de sorte que le temps de vie total τ s'écrit

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.5)$$

En utilisant plutôt la *largeur spectrale* donnée par l'identité de Heisenberg $\Gamma \equiv \hbar/\tau$, on a

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i. \quad (2.6)$$

La signature spectrale d'une telle excitation prend la forme d'une fonction lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur Γ .

Etant donnée la nature de l'interaction, la diffusion de l'onde électronique peut impliquer un seul ou plusieurs états électroniques ; on parle alors de mécanismes à un ou N corps. Nous présentons ici les mécanismes pertinents dans le problème du confinement de l'état de Shockley, ainsi que les approches théoriques permettant d'obtenir les temps de vie propres à ces mécanismes.

2.2.1 Les différents mécanismes de diffusion

2.2.1.1 Mécanismes à un corps

Interaction électron-défauts Les défauts ponctuels que constituent par exemple les impuretés du cristal ou les gaz résiduels adsorbés à la surface peuvent diffuser l'onde électronique et affecter sa cohérence. Le temps de vie qui en découle est donné par [44]

$$\Gamma_{e-def} \equiv \frac{\hbar}{\tau_{e-def}(k)} = \hbar n_{def} v_g(k) \sigma(k), \quad (2.7)$$

où n_{def} est la densité de défauts, v_g la vitesse de groupe de l'onde électronique ; $n_{def} v_g$ est donc le nombre moyen de diffusions par unité de temps, qui augmente avec k . σ est la section efficace associée à ces diffusions ; elle décroît avec k , de sorte qu'en pratique [45,46] le temps de vie dû aux défauts est assimilé à une constante.

12. De manière équivalente, on peut s'intéresser à la *longueur de cohérence* l_ϕ , c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques. Par définition, $l_\phi = v_g \tau$ où v_g est la vitesse de groupe dépendante de l'énergie.

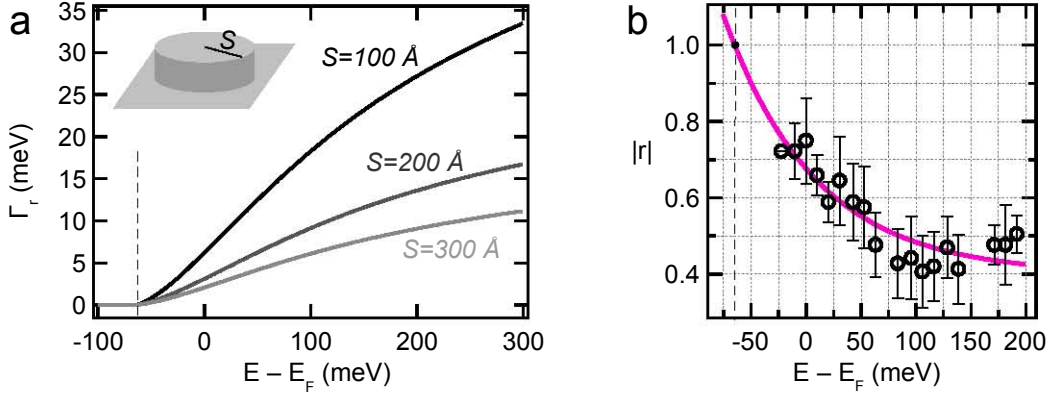


Figure 2.17: (a) Largeur spectrale de l'état de Shockley induite par l'interaction avec la paroi d'un résonateur quantique circulaire. (b) Coefficient $|r|(E)$ obtenu à partir d'un ajustement (ligne rose) des mesures expérimentales réalisées sur une marche descendante (cercles, d'après [23]). On notera que la largeur s'annule, soit $|r|=1$, au bas de bande (ligne pointillée). Voir texte pour détails.

Interaction électron-parois Nous avons vu en 2.1.2.2 que les parois des résonateurs quantiques peuvent être modélisées par un coefficient de réflexion complexe r , et qu'un module $|r| < 1$ conduit à un élargissement spectral des états confinés. On peut donc associer un temps de vie aux mécanismes de déconfinement (transmission + absorption). Une forme analytique existe pour les états confinés dans un résonateur circulaire [47]; pour les états non-nuls au centre, on a

$$\Gamma_r(E) \equiv \frac{\hbar}{\tau_r(E)} = -\frac{\hbar^2}{m^*} \sqrt{\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2}} \frac{\ln |r|}{S}, \quad (2.8)$$

où S est le rayon du résonateur. Par commodité, on utilisera la forme numérique suivante

$$\Gamma_r(E)[\text{meV}] = -123.45 \sqrt{\frac{E - E_0[\text{meV}]}{m^*[m_e]}} \frac{\ln |r|}{S[\text{\AA}]}. \quad (2.9)$$

Le temps de vie peut s'écrire d'une manière similaire au cas de l'interaction avec des défauts, en notant que $1/S$ est la densité de parois et en posant comme section efficace de transmission/absorption $\sigma_R \equiv -\ln |r|$. Dans le cas d'un potentiel finie $U_0 s \delta(x)$, nous rappelons que $r = 1 / \left(\frac{i\hbar^2 k}{m^* U_0 s} - 1 \right)$; un électron au bas de bande ($k_{\parallel}=0$, énergie cinétique dans le plan nulle) est donc complètement réfléchi et la section efficace est nulle.

Dans le cas de résonateurs non-circulaires, les largeurs expérimentales sont bien reproduites en considérant un potentiel délimité par le cercle inscrit au résonateur [47]. Nous utiliserons donc cette procédure dans l'étude des îlots hexagonaux. Enfin, le coefficient de réflexion entrant dans l'expression 2.8 doit provenir de l'expérience [23, 48] ou de calculs *ab initio* [48, 49]. Dans le cas de l'Ag(111), $|r|$ a été mesuré en fonction de l'énergie pour des marches montante et descendante dans des résonateurs unidimensionnels [23]. Afin de fixer les idées, nous avons tracé Fig. 2.17 la largeur spectrale donnée par la formule 2.8 en utilisant un fit du coefficient $|r|$ mesuré sur une marche descendante, avec pour contrainte $|r|=1$ au bas de bande; les tailles analysées sont $S=100, 200$ et 300 Å, avec les paramètres $E_0=-65$ meV et $m^*=0.4$ typiques de l'Ag(111).

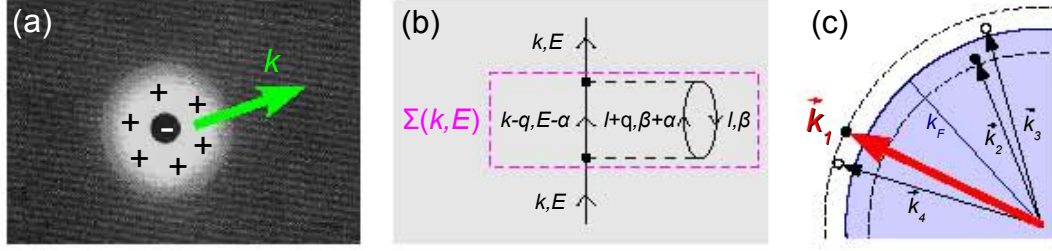


Figure 2.18: Excitation élémentaire dans un gaz d'électrons. (a) Représentation imagée d'une quasiparticule, consistant en un électron habillé d'un nuage de polarisation positive (adapté de [50]). (b) Propagateur mettant en évidence la self-energy $\Sigma(\vec{k}, E)$, qui correspond physiquement au potentiel effectif que ressent l'électron ; les processus d'interaction élémentaires correspondent à la création/destruction de paires électron-trou virtuelles. (c) Représentation dans l'espace réciproque du mécanisme de diffusion d'un électron injecté en $|\vec{k}_1\rangle$. Les états électroniques initiaux et finaux (après diffusion) sont indiqués par les points noirs et blancs, respectivement.

2.2.1.2 Mécanismes à N corps

Interaction électron-électron Dans une expérience typique de spectroscopie ou de transport, l'électron ou le trou injecté dans un métal interagit nécessairement avec le gaz d'électrons, par le biais de la force de Coulomb qui est à longue portée. On pourrait donc penser que cette particule supplémentaire va instantanément être diffusée et perdre sa cohérence. Expérimentalement, on mesure pourtant des quantités qui semblent en bon accord avec un modèle d'électrons indépendants. C'est à la fin des années 1950 que Landau leva ce paradoxe avec sa théorie phénoménologique du *liquide de Fermi*, conçue initialement pour traiter l'état liquide de l'hélium 3 [51–53]. Cette théorie repose sur l'hypothèse fondamentale d'*adiabaticité*, à savoir une correspondance biunivoque entre les excitations élémentaires de basse énergie du système sans interactions et celles du système avec interactions, qu'on désigne par le terme "quasiparticules". Les propriétés d'un système de quasiparticules sont alors semblables à celles prédites par un modèle d'électrons indépendants, mais les paramètres entrant en jeu – masse, chaleur spécifique, conductivité – sont *renormalisés*. L'argument physique est double :

1. La réponse dynamique du gaz d'électrons conduit à *écranter* l'interaction de Coulomb. Dans un modèle de jellium, l'électron repousse fortement la densité électronique sur une distance de l'ordre du rayon d'écran, ce qui a pour effet de mettre à nu la densité de charge des ions ; par suite, ce nuage de polarisation positive tend à neutraliser la charge de l'électron Fig. 2.18 (a). La quasiparticule est alors l'entité composite électron+polarisation ; elle se propage de façon cohérente sur un temps τ_{e-e} – le temps de vie de la quasiparticule – potentiellement long.
2. Excepté à une dimension, le concept de quasiparticule s'applique aux excitations de basse énergie. Il suffit pour cela d'examiner les possibilités de diffusion d'un électron ajouté à la sphère de Fermi¹³, d'énergie $\epsilon_1(\vec{k}_1) \geq \epsilon_F$ (donc $|\vec{k}_1| \geq k_F$). Le lecteur est invité à se référer au schéma Fig. 2.18 (c) afin de visualiser la discussion qui suit.

13. La persistance d'une surface de Fermi, c'est-à-dire une discontinuité dans l'occupation des états

Cet électron interagit avec un électron occupant un état à l'intérieur de la sphère de Fermi ($|\vec{k}_2| \leq k_F$, $\epsilon(\vec{k}_2) \leq \epsilon_F$). Après interaction, ces deux électrons sont diffusés vers des états $|\vec{k}_3\rangle$ et $|\vec{k}_4\rangle$ en dehors¹⁴ de la sphère de Fermi. D'après les principes de Pauli et de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde, $\vec{k}_4$ est complètement déterminé tandis que $\vec{k}_2$ et $\vec{k}_3$ sont situés dans des coquilles d'épaisseur $|k_1| - k_F$. La probabilité de diffusion de l'état $|\vec{k}_1\rangle$ s'obtient en tenant compte de tous les états $|\vec{k}_2\rangle$ et $|\vec{k}_3\rangle$ possibles, soit formellement

$$\Gamma_{e-e} \propto \int d^3\vec{k}_2 d^3\vec{k}_3 |V_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4}|^2. \quad (2.10)$$

En supposant que l'élément de matrice d'interaction ne dépend pas significativement des vecteurs d'onde, seuls interviennent les volumes des coquilles d'intégration $4\pi k_F^2 (|k_1| - k_F)$, d'où

$$\Gamma_{e-e} \propto (|k_1| - k_F)^2. \quad (2.11)$$

Enfin, si l'électron est injecté au voisinage de la surface de Fermi, on a $\epsilon_1 - \epsilon_F \equiv \frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{k}_1|^2 - k_F^2) \approx \frac{\hbar^2}{m} k_F (|k_1| - k_F)$, d'où [50]

$$\Gamma_{e-e} \equiv \frac{\hbar}{\tau_{e-e}} \propto (\epsilon_1 - \epsilon_F)^2. \quad (2.12)$$

Le concept de quasiparticule est donc pertinent tant que le temps de vie est bien supérieur au temps caractéristique de l'excitation, soit $\epsilon_1 \gg \Gamma_{e-e}$.

Dans une approche microscopique, l'écrantage dynamique résulte des processus de création et d'annihilation de paires électron-trou virtuelles qui "habillent" l'électron [55]. La self-energy $\Sigma(\vec{k}, E)$ la plus élémentaire qui rend compte de ces processus est schématisée par le diagramme de Feynman présenté Fig. 2.18 (b). Ce diagramme montre la propagation d'un électron diffusé vers l'état $\vec{k} - \vec{q}$, accompagné d'une seule paire électron-trou. Au voisinage du niveau de Fermi, le temps de vie de l'excitation $\tau_{e-e} \equiv -\hbar/2\Im\Sigma$ obtenu à partir de ce diagramme suit une loi quadratique avec l'énergie, en accord avec la théorie de Landau [50].

Les calculs plus réalistes sont généralement basés sur l'approximation *GW* (Hedin et Lundqvist, [58]), qui consiste à ne garder que le premier terme du développement perturbatif de la self-energy en fonction du potentiel à N corps. Cette approche est donc adaptée si les corrélations électroniques sont faibles. La self-energy est potentiellement plus complexe que celle présentée Fig. 2.18 (b), du fait de la prise en compte de processus impliquant plusieurs paires électron-trou. Le temps de vie d'un électron injecté dans un état ϕ_i d'énergie ϵ_i vérifie alors [59]

$$\frac{\hbar}{\tau_{e-e}}(\epsilon_i) = -2 \sum_f \iint d\vec{r} d\vec{r}' \phi_i^*(\vec{r}) \phi_f^*(\vec{r}') \Im [W(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \epsilon_f)] \phi_i(\vec{r}') \phi_f(\vec{r}). \quad (2.13)$$

$|\vec{k}\rangle$, est une propriété fondamentale des liquides de Fermi [54].

14. On ne tient pas compte ici des mécanismes d'échange.

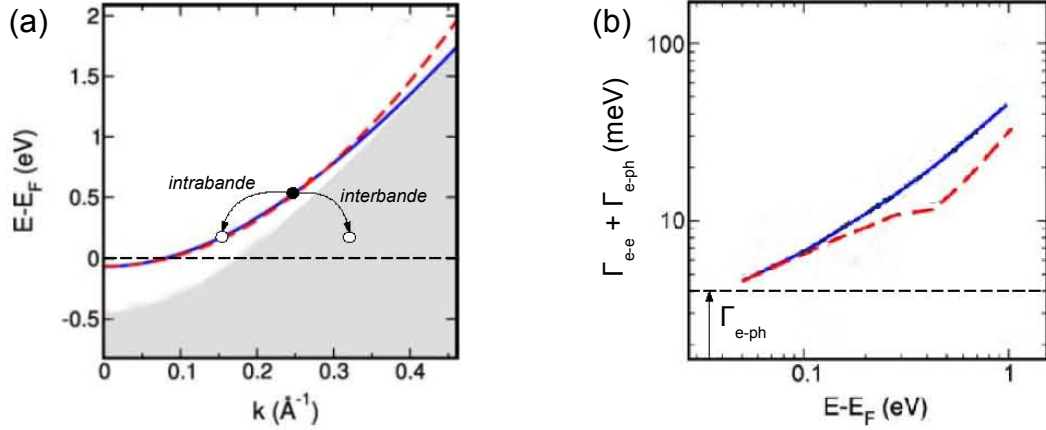


Figure 2.19: Diffusion électron-électron de l'état de Shockley sur la surface d'Ag(111). (a) Schéma des mécanismes intrabande et interbande. La dispersion de l'état de surface tirée du calcul *ab initio* est indiquée en par la ligne bleue (en rouge pointillée, dispersion parabolique de masse effective $m^*=0.4$); la région grise représente les états de volume projetés. (b) Inverse du temps de vie obtenu dans l'approximation GW; les lignes continues et pointillées correspondent aux dispersions présentées en (a). La contribution des mécanismes électron-phonon [56] est indiquée. Figure adaptée de [57].

où $W(\vec{r}, \vec{r}', E)$ est le potentiel de Coulomb écranté, dynamique de part sa dépendance en énergie; la somme porte sur tous les états finals disponibles, dont l'énergie est comprise entre ϵ_i et le niveau de Fermi.

L'approximation *GW* a été appliquée à l'état de Shockley à la surface des métaux nobles (pour une revue, voir [59]). Etant donnée la nature tridimensionnelle du problème, un électron de surface peut être diffusé vers un état de surface (processus *intrabande*), soit vers un état de volume (processus *interbande*). Ces processus sont schématisés Fig. 2.19 (a). Pour les excitations de basse énergie (typiquement $|\epsilon_i - E_F| < 0.5$ eV), ce sont les processus intrabande qui dominent [59], en raison du faible recouvrement de l'état de surface avec les états de volume. Nous présentons Fig. 2.19 (b), le temps de vie obtenu par Becker *et coll.* sur l'Ag(111) [60] (ligne bleue); la structure de bande correspondante provient d'un calcul *ab initio* (ligne bleue, Fig. 2.19 (a)). Comparaison est faite avec un modèle de dispersion parabolique, de masse effective $m^*=0.4$ (ligne pointillée rouge, d'après [61]). Une contribution constante $\Gamma_{e-ph}=4$ meV est ajoutée [56]; elle correspond aux mécanismes d'interaction électron-phonon que nous discutons dans le paragraphe qui vient. En tenant compte de cette contribution, nous avons ajusté le résultat théorique de Becker *et coll.* par une loi quadratique $\Gamma_{e-e} = \beta(E - E_F)^2$ avec $\beta = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ meV}^{-1}$; cet ajustement décrit bien les excitations de basse énergie ($E - E_F \leq 150$ meV), sur lesquelles notre étude est focalisée.

Interaction électron-phonon Un électron injecté dans un cristal attire les ions sur son passage (Fig. 2.20 (a)). Cette déformation locale du réseau au voisinage de l'électron produit une polarisation positive qui écrante la charge de ce dernier. Une quasiparticule appelée *polaron*, formée par l'électron accompagné de la déformation qu'il induit, peut alors se propager de façon cohérente dans le cristal. D'un point élémentaire, cette polarisation résulte de processus d'émission/absorption de phonons virtuels. La self-energy la

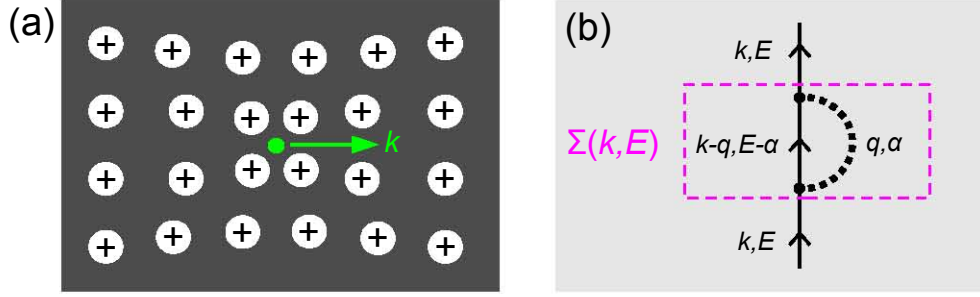


Figure 2.20: Interaction électron-phonon. (a) Propagation d'un polaron; cette quasiparticule est un électron entouré d'une déformation du réseau cristallin. (b) Propagateur mettant en évidence la self-energy ressentie par l'électron; le nuage de polarisation résulte de l'émission/absorption de phonons virtuels (ligne pointillée).

plus élémentaire qui rend compte de ces processus est schématisée par le diagramme de Feynman présenté Fig. 2.20 (b). Cette forme est cependant adéquate dans les métaux à faible couplage électron-phonon, typiquement les métaux nobles. Dans ce cas, le temps de vie du polaron s'écrit [62]

$$\frac{\hbar}{\tau_{e-ph}}(\epsilon_i) = 2\pi\hbar \int_0^{\hbar\omega_{max}} d\epsilon \alpha^2 F(\epsilon) (1 - f(\epsilon_i - \epsilon) + 2b(\epsilon) + f(\epsilon_i + \epsilon)), \quad (2.14)$$

où ω_{max} est la fréquence maximale du spectre de phonons; f et b sont les distributions de Fermi et Bose. La quantité centrale est la fonction d'Eliashberg $\alpha^2 F$, qui est la densité d'état de phonons pondérée par la force du couplage électron-phonon. Dans un premier temps, on peut l'évaluer par un simple modèle de Debye tridimensionnel¹⁵, soit $\alpha^2 F(\omega) = \lambda (\omega/\omega_D)^2$ où ω_D est la fréquence de coupure et λ , une constante sans dimension associée à la force du couplage électron-phonon. A T=0 K, le temps de vie prend la forme suivante

$$\frac{\hbar}{\tau_{e-ph}}(\epsilon_i) = \frac{2\pi\hbar}{3} \lambda \left| \frac{\epsilon_i}{\hbar\omega_D} \right|^3 \hbar\omega_D, \quad |\epsilon_i| \leq \hbar\omega_D \quad (2.15)$$

$$\frac{\hbar}{\tau_{e-ph}}(\epsilon_i) = \frac{2\pi\hbar}{3} \lambda \hbar\omega_D, \quad |\epsilon_i| \geq \hbar\omega_D \quad (2.16)$$

Cette largeur spectrale est tracée Fig. 2.21 (a) pour deux températures très différentes (5 et 300 K); les paramètres utilisés $\hbar\omega_D=30$ meV et $\lambda=0.2$ sont typiques des métaux nobles. A T=0 K, aucun phonon n'est thermiquement excité; Γ_{e-ph} augmente avec l'énergie car l'intervalle de fréquences émises dans les processus de recombinaison électron-trou augmente, puis Γ_{e-ph} sature pour les énergies d'excitation supérieures à $\hbar\omega_D$ car toutes les fréquences possibles ont été atteintes. A T $\neq$ 0 K, des phonons sont thermiquement excités, ce qui rend la diffusion par absorption de phonon possible. La constante de couplage λ peut être estimée d'après la variation de la largeur spectrale en fonction de la température, qui doit suivre une loi $\Gamma_{e-ph} = 2\pi\lambda k_B T$. Les mesures de photoémission effectuées au bas de bande de l'état de Shockley donnent les valeurs 0.14, 0.12 et 0.34 pour le Cu(111), l'Ag(111) et l'Au(111), respectivement [56, 63, 64].

15. Dans ce modèle, on néglige la structure détaillée du spectre phononique en supposant une dispersion $\omega \propto |k|$, d'où une densité d'état $\propto \omega^2$.

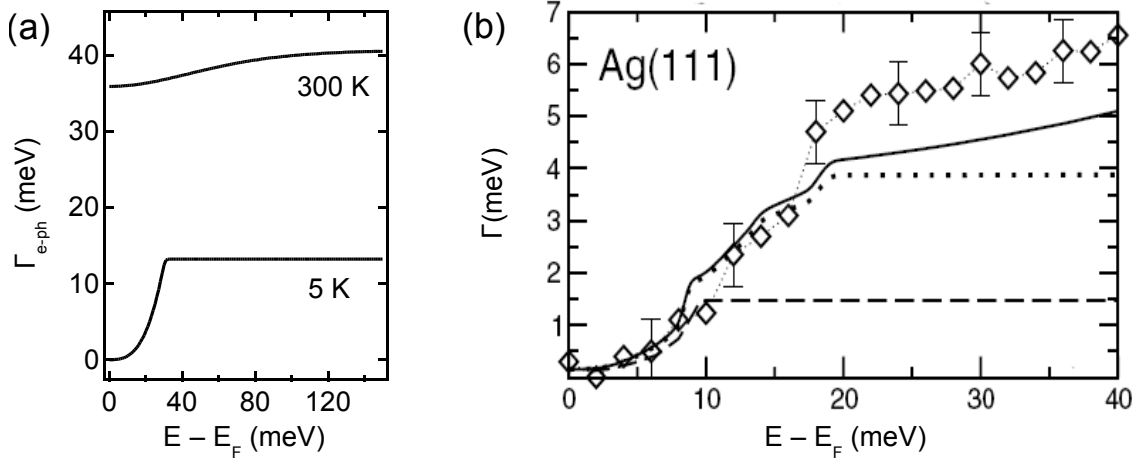


Figure 2.21: Temps de vie du polaron. (a) Largeur spectrale en fonction de l'énergie dans le modèle de Debye 2D ; les paramètres utilisés ici sont $\hbar\omega_D=30$ meV, $\lambda=0.2$, pour deux températures 5 et 300 K. (b) Cas de l'état de Shockley sur la surface d'Ag(111) [56]. Les lignes pointillée et continue indiquent respectivement les largeurs spectrales Γ_{e-ph} et $\Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-e}$ obtenues à partir d'un calcul *ab initio* ; la ligne tiretée représente la contribution électron-phonon impliquant les phonons de surface (modes de Rayleigh) uniquement. Les losanges symbolisent les largeurs expérimentales mesurées par photoémission. Voir texte pour détails.

Cette modélisation ne peut être qu'effective quand il s'agit de traiter les excitations d'état de surface ; en effet, les modes de vibration de surface, potentiellement importants dans ce cas, n'ont pas été pris en compte. Un calcul plus réaliste de la structure de bande phononique et des constantes de couplage permet d'estimer les importances respectives des phonons de volume et de surface dans la diffusion de l'état de Shockley [56]. Nous présentons Fig. 2.21 (b), l'inverse du temps de vie calculé sur l'Ag(111) en fonction de l'énergie de liaison. Les pointillées et les tirets indiquent respectivement la contribution totale des phonons et celle des modes de surface uniquement ; la ligne continue inclut les mécanismes électron-électron, qui restent cependant très faibles dans cette gamme en énergie (moins d'1 meV). Pour des énergies supérieures à 20 meV, $\Gamma_{e-ph} \approx 4$ meV, la contribution des modes de surface atteignant 40 % environ ; l'accord avec les largeurs spectrales mesurées par ARPES à 30 K (losanges) est bon. Par commodité, nous pouvons ajuster la forme générale calculée par un modèle de Debye 3D, avec les paramètres $\hbar\omega_D=20$ meV et $\lambda=0.09$.

2.2.2 Mesure du temps de vie par spectroscopie tunnel

La réflexion de l'état de Shockley sur les marches et barrières atomiques produit des ondes stationnaires qui, outre leur caractère esthétique et pédagogique, permettent d'accéder au temps de vie des quasiparticules. Contrairement à la photoémission, le caractère local de la mesure en spectroscopie tunnel permet en principe de s'affranchir des défauts. En revanche, nous venons de voir que les mécanismes d'absorption/transmission au niveau de ces réflecteurs conduisent à une contribution supplémentaire. Nous présentons dans cette partie, les deux procédures de mesure du temps de vie par spectroscopie tunnel, basées respectivement sur l'analyse spatiale et spectrale des ondes stationnaires (pour

une revue complète, voir [65, 66]). Dans les deux cas, une modélisation de l'interaction avec les parois est nécessaire si l'on veut remonter au temps de vie *intrinsèque*, lié aux interactions électron-électron et électron-phonon.

2.2.2.1 Analyse spatiale

L'idée de base est que dans le processus d'interférence se produisant en bord de marche, l'onde électronique peut perdre sa cohérence avant et après avoir interagi avec celle-ci ; ces mécanismes décohérents correspondent à l'émission/absorption de paires électron-trou ou de photons virtuels. La densité électronique (Eq. 2.1) est alors modifiée pour s'écrire [20, 67]

$$\rho(E, x) = \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^{k_E} dk_x \frac{1 + |r|(k_x) e^{-x k_E / q L_\phi(E)} \cos(2k_x x + \phi(k_x))}{\sqrt{k_E^2 - k_x^2}}, \quad (2.17)$$

où le terme exponentiel supplémentaire, via la longueur de cohérence finie $L_\phi(E)$, traduit la perte de cohérence liée aux diffusions électron-électron et électron-phonon. Dans le cas d'une marche atomique, $\phi = -\pi$ et $|r|$ varie raisonnablement avec l'énergie [23], d'où

$$\rho(E, x) = \rho_0 \times \left(1 - |r|(k_E) e^{-x/L_\phi(E)} J_0(2k_E x)\right). \quad (2.18)$$

Les oscillations de la densité électronique présentent donc un amortissement *supplémentaire* dû au terme exponentiel. Une longueur de cohérence infinie ne permet pas, en effet, de reproduire les oscillations de dI/dV observées expérimentalement (Fig. 2.22 (a)). Ainsi, puisque $|r|(E)$ a été déterminé expérimentalement [23], il est possible d'extraire une dépendance en énergie du temps de vie $\tau_{e-e} = L_\phi/v_g$ [20, 61, 68]. Nous présentons Fig. 2.22 (b), le temps de vie obtenu par Bürgi *et coll.* sur le Cu(111) et l'Ag(111) [20] ; le facteur 2 indiqué en rouge corrige l'erreur de calcul faite par ces auteurs et qui a été pointée dans [33, 67]. Le temps de vie varie comme $\beta(E - E_F)^{-2}$ avec l'énergie (voir encadré, $\beta=8.55$ et 5.20 fs.eV² pour le Cu(111) et l'Ag(111), respectivement), en accord avec la théorie du liquide de Fermi.

Le temps de vie des quasiparticules dans un proche voisinage de E_F , là où la contribution des phonons doit dominer, n'est pas obtenu avec cette méthode. A de telles énergies, la longueur de cohérence est en effet trop importante pour produire un amortissement distinguable de l'amortissement inhérent à la marche. Cependant, cette limitation peut être dépassée en étudiant l'amortissement des ondes stationnaires dans une géométrie de diffusion fermée. Dans cette optique, Braun *et coll.* ont construit un enclos atomique triangulaire d'Ag/Ag(111), et reproduit les schémas d'onde stationnaire avec un modèle de diffusion multiple incluant une longueur de cohérence finie [27]. Dans une gamme d'énergie assez resserrée autour de E_F ([-65, +500] meV), le temps de vie extrait par cette méthode présente une très nette augmentation quand $E \rightarrow E_F$, compatible avec le comportement à haute énergie obtenu par Bürgi *et coll.*

2.2.2.2 Analyse spectrale

En photoémission, le temps de vie de quasiparticule est obtenu à partir de la largeur des structures spectrales. Dans ce cas, chaque structure spectrale correspond à un vecteur d'onde donné et par conséquent, à un état mono-électronique bien précis. La spectroscopie

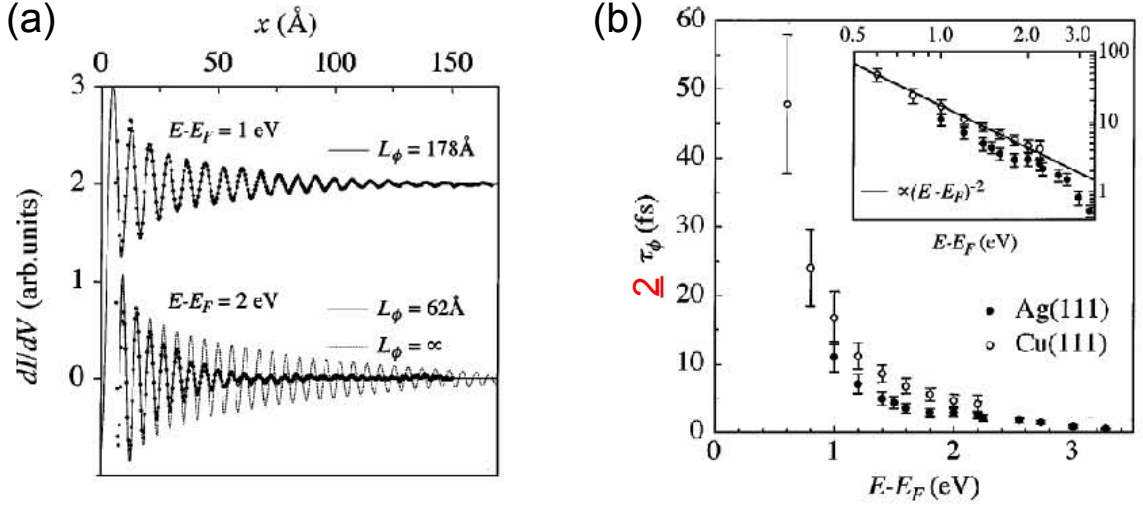


Figure 2.22: Détermination du temps de vie de quasiparticule par analyse spatiale des ondes stationnaires. (a) Une longueur de cohérence finie due aux processus à N corps permet de rendre compte de l'amortissement des oscillations (topographie présentée Fig. 2.5). (b) Temps de vie en fonction de l'énergie ; un comportement type liquide de Fermi est observé à haute énergie (voir encadré, $\beta = 8.55 \text{ fs.eV}^2$ pour le Cu(111)). Figure adaptée de [20].

tunnel, en revanche, n'offre pas de résolution en $k_{//}$ et semble donc inadéquate pour mesurer le temps de vie. Nous allons voir qu'il existe cependant deux méthodes, détournées, permettant d'y accéder.

Temps de vie au bas de bande Il est tout d'abord possible, sur la surface plate des métaux nobles, d'accéder au temps de vie au bas de bande de l'état de Shockley (Fig. 2.23). La marche de densité d'états caractéristique du gaz d'électrons 2D est en effet élargie à E_0 , en raison des mécanismes à N corps, indépendamment des effets instrumentaux associés aux modulation et température finies. En supposant une self-energy $i\Sigma$ indépendante de l'énergie, on obtient une densité d'états de quasiparticules [69]

$$\rho(E) = \rho_0(E) \times \frac{\hbar^2}{2} \left(\pi - \arccos \frac{E - E_0}{\sqrt{(E - E_0)^2 + \Sigma^2}} \right), \quad (2.19)$$

où ρ_0 est la densité d'états du gaz sans interactions. Dans la limite des basses températures, la largeur spectrale $\Gamma \equiv \hbar/2\Im\Sigma$ est alors reliée simplement à la largeur Δ mesurée expérimentalement par [15]

$$\Gamma \approx \frac{2}{\pi} \Delta. \quad (2.20)$$

Par cette méthode, Kliewer *et coll.* [40] ont reporté les largeurs $\Gamma = 6, 18$ et 24 meV pour l'Ag, l'Au et le Cu, respectivement (Fig. 2.23) ; le calcul GW , incluant à la fois mécanismes intra et interbandes, est en très bon accord avec l'expérience [40].

Temps de vie d'états confinés La méthode précédente ne permet malheureusement pas d'obtenir la dépendance précieuse du temps de vie avec l'énergie. Pour pallier cette

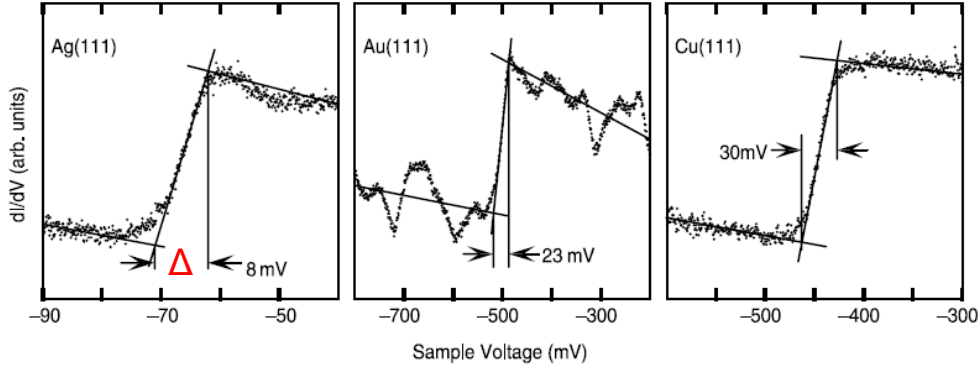


Figure 2.23: Mesure du temps de vie au bas de bande de l'état de Shockley. Mesures STS à 5K, d'après [40]. Voir texte pour détails.

limitation, l'idée ingénieuse consiste à confiner l'état de Shockley [26]. Dans les résonateurs quantiques, le continuum d'états se réduit en effet à une série de résonances (voir Fig. 2.8) dont on peut maintenant analyser les largeurs spectrales si ces dernières sont moins importantes que la séparation en énergie entre résonances. Notons que l'analyse spectrale est également possible dans le cas d'états électroniques de volume confinés verticalement dans des films minces épitaxiés (Yb(111)/W(110) [70], Pb(111)/Si(111) [71] et Pb(111)/Ag(111) [72]).

Toutefois, le prix à payer est la contribution supplémentaire provenant de l'interaction avec les parois (cf. Fig. 2.17 et Eq. 2.8). Dès lors, se pose la question de la taille de résonateur optimale dans la mesure du temps de vie intrinsèque (cf. 2.2.1.2). Etant donné que $\Gamma_r \propto 1/S$, où S est le rayon du résonateur, et que la séparation en énergie entre les résonances est $\propto 1/S^2$, il faut que S ne soit pas trop petit pour que Γ_r ne domine pas complètement la contribution intrinsèque, mais ni trop grand pour que les résonances soit suffisamment séparées. La taille optimale est estimée à $S \approx 20$ nm, pour laquelle la contribution des parois et la contribution intrinsèque *théorique* sont comparables [47]; il est alors pertinent de vouloir extraire une contribution intrinsèque *expérimentale* à partir des largeurs totales mesurées. Par ailleurs, les petites tailles ($S < 5-10$ nm) ne sont pas du tout adaptées à l'étude du temps de vie électron-phonon : les résonances sont beaucoup trop espacées pour pouvoir sonder ces mécanismes qui opèrent dans une fenêtre étroite autour du niveau de Fermi (± 50 meV, typiquement).

Dans les enclos atomiques, la densité électronique est généralement calculée dans un modèle de diffusion multiple [30, 47]. Ceci est possible car on connaît précisément les positions des atomes diffuseurs, auxquels on associe une amplitude de diffusion et un déphasage. La largeur due à l'interaction avec les parois est donc incorporée dans ce calcul. Au centre de l'enclos, la densité électronique calculée de la sorte présente cependant des résonances trop étroites; les largeurs expérimentales sont retrouvées en introduisant une self-energy complexe $i\Sigma \equiv i\Gamma/2 \equiv i\hbar/2\tau$ dépendante de l'énergie, afin de tenir compte des mécanismes intrinsèques. Nous présentons Fig. 2.24 (a), l'analyse de Klier *et coll.* concernant un enclos Mn/Ag(111) de 22 nm de diamètre [26]. Ici, les atomes de Mn sont bien modélisés par des absorbeurs parfaits [30]. Au voisinage du bas de bande, où doit dominer la contribution électron-phonon, ces auteurs trouvent $\Gamma \approx 8$ meV, soit le double de la valeur théorique [56]. Une augmentation très claire de Σ avec l'énergie est observée,

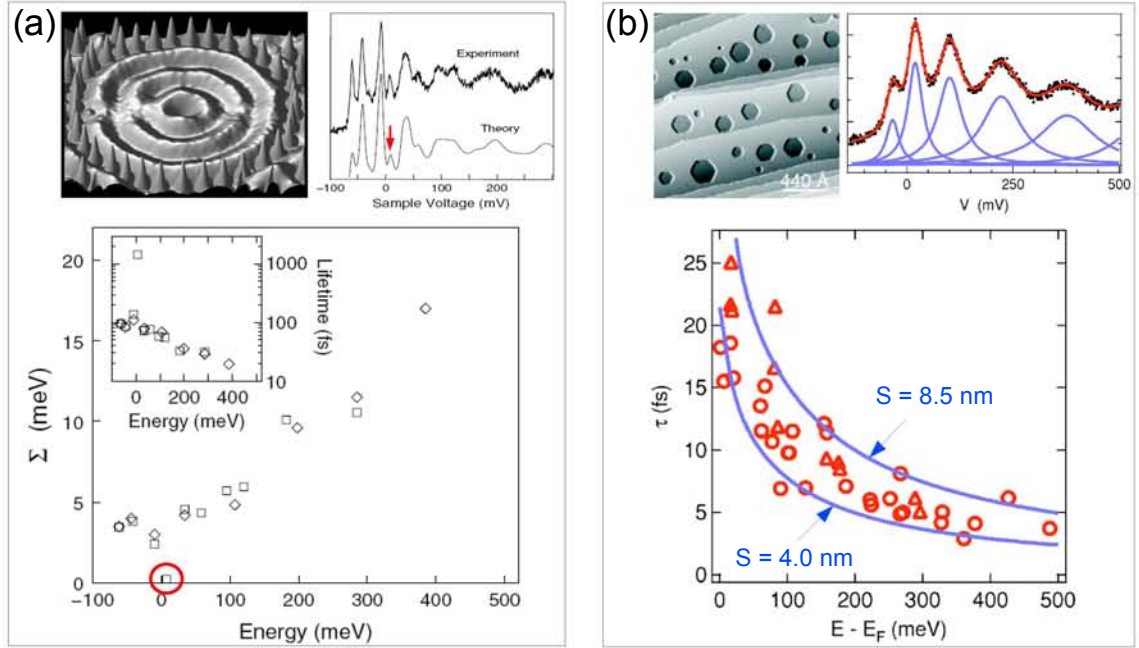


Figure 2.24: Mesure par analyse spectrale du temps de vie d'états confinés. (a) Dans les enclos atomiques [26], la densité d'états calculée au centre par un modèle de diffusion multiple est élargie par une self-energy $i\Sigma$ pour tenir compte des mécanismes de diffusion intrinsèques (e-e et e-ph). (b) Dans les îlots vacants d'Ag(111) [33], la densité électronique est ajustée par une série de lorentziennes dont les largeurs totales à mi-hauteur sont égales aux largeurs spectrales des excitations; pour les tailles étudiées ici ($4.0 \leq S \leq 8.5$ nm), l'interaction avec les parois domine les mécanismes intrinsèques. Voir texte pour une discussion détaillée.

avec le minimum caractéristique du liquide de Fermi au voisinage de E_F . Toutefois, on peut s'interroger sur la validité de ce dernier résultat car (1) la valeur de Σ quasi-nulle (entourée en rouge) correspond à une structure spectrale de très faible intensité (indiquée par un flèche sur le spectre) et (2) ce comportement n'est observé que sur un set de données (carrés).

Les largeurs spectrales ont également été mesurées dans des îlots vacants hexagonaux et triangulaires sur la surface d'Ag [33]. Contrairement aux enclos atomiques, on ne connaît pas la position des atomes de bords; la modélisation des parois repose donc sur un coefficient de réflexion phénoménologique. Les spectres dI/dV mesurés au centre des îlots sont reproduits par une somme de fonctions lorentziennes (Fig. 2.24 (b)), dont les largeurs totales à mi-hauteur donnent la largeur spectrale Γ des excitations. La largeur intrinsèque est finalement obtenue en retirant la contribution Γ_r calculée d'après Eq. 2.8. La figure montre le temps de vie *total* mesuré sur de nombreux îlots (symboles rouges). Les mesures sont comparées à un calcul dans lequel la contribution des parois est évaluée grâce au coefficient de réflexion d'une marche montante [23] et la contribution intrinsèque provient de [56,61]. Etant donnée la petite taille des îlots ($4.0 \leq S \leq 8.5$ nm), la contribution des parois domine – d'un ordre de grandeur – la contribution intrinsèque. Puisque $\Gamma_r \propto 1/S$ (Eq. 2.8), on comprend pourquoi les valeurs expérimentales sont bien encadrées par les temps de vie calculés avec les tailles extrémales (lignes bleues). Par ailleurs, cette analyse valide *a posteriori* l'utilisation du coefficient de réflexion mesuré sur une simple

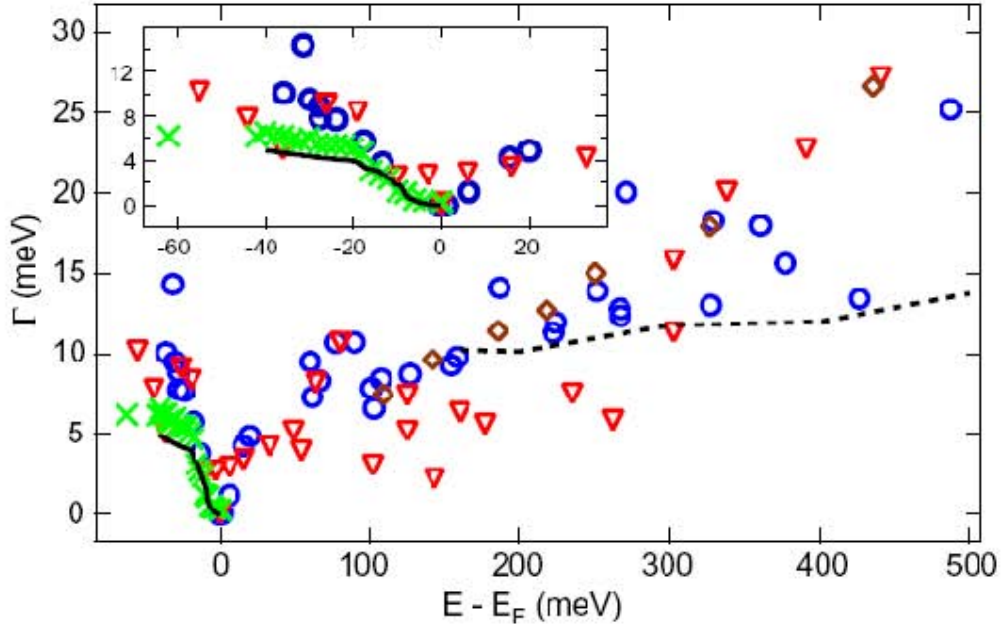


Figure 2.25: Compilation des mesures de temps de vie intrinsèque de l'état de Shockley sur l'Ag(111) (d'après [66]). L'encadré montre une fenêtre en énergie resserrée autour du niveau de Fermi, là où doit dominer la contribution électron-phonon. Voir texte pour détails.

marche [23] dans un résonateur lacunaire de géométrie plus complexe.

2.2.2.3 Bilan

Une compilation du temps de vie *intrinsèque* de l'état de Shockley [66] est présentée Fig. 2.25. Sur cette figure, le temps de vie est converti en largeur spectrale par $\Gamma = \hbar/\tau$. Sont regroupées les mesures effectuées par analyse spatiale (losanges bruns : marche atomique [61] ; triangles inversés rouges : enclos triangulaire Ag/Ag(111) [27]) et spectrale (ronds bleus : îlots lacunaires [33]) d'ondes stationnaires sur la surface d'Ag(111). A titre de comparaison, les largeurs spectrales mesurées par photoémission (croix vertes) ainsi que les prédictions théoriques (ligne noire et tirets noirs, d'après [56, 61]) sont indiquées.

On constate une augmentation générale de Γ avec l'énergie d'excitation, comme attendu dans un liquide de Fermi ; les valeurs expérimentales sont cependant plus importantes que les prédictions théoriques. La signature la plus forte d'un liquide de Fermi incluant un couplage avec les phonons reste cependant le minimum de la largeur spectrale au niveau de Fermi, avec un comportement symétrique entre excitations de trous ($E \geq E_F$) et d'électrons ($E \leq E_F$). A ce titre, les largeurs expérimentales sont présentées dans une fenêtre d'énergie très resserrée autour de E_F (encadré). Dans cette gamme d'énergies, c'est l'interaction électron-phonon qui domine et qui se caractérise par une saturation de la largeur spectrale quand l'énergie d'excitation dépasse l'énergie de Debye (voir Fig. 2.21), environ 20 meV dans l'Ag(111). Nous avons déjà vu que les mesures de photoémission (croix vertes) rendent bien compte de ce comportement, mais uniquement pour les trous car cette technique ne sonde que les états occupés. La spectroscopie tunnel, en revanche, permet d'accéder aux deux types d'excitation. Les mesures réalisées sur les îlots lacunaires et l'enclos triangulaire d'Ag/Ag(111) semblent montrer le comportement

symétrique attendu ; cette fois encore, les valeurs expérimentales sont plus importantes que les prédictions théoriques (d'un facteur deux environ).

Nous restons cependant plus que sceptiques quant à la démonstration claire par STS de la manifestation du couplage électron-phonon. Les mesures apparemment les plus explicites ont été réalisées sur les îlots lacunaires. Ces îlots étant de très petite taille, la contribution Γ_r qui a été retirée est un ordre de grandeur supérieure [33] à la contribution intrinsèque présentée Fig. 2.25. Ce résultat nous semble d'autant plus fallacieux que les largeurs spectrales totales présentent un comportement monotone avec l'énergie. Nous avons également fait part de nos réserves concernant les conclusions de Kliewer *et coll.* concernant les enclos Mn/Ag(111). A ce jour, une claire diminution des largeurs spectrales totales d'états confinés au voisinage de E_F n'a pas été reportée. Nous précisons pour finir qu'une manifestation du couplage électron-phonon sous forme d'une déplétion de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi a été observée sur des états de volume confinés verticalement dans des couches fines de Pb déposées sur Si(111) [73]. Cependant, cette méthode ne semble pas adaptée à l'état de Shockley car elle nécessite une très faible densité d'états au niveau de Fermi, condition qui n'est pas réalisée ici en raison de la contribution importante des états du volume du métal.

2.2.3 Temps de vie dans les nanopyramides d'argent

2.2.3.1 Procédure

Nous détaillons ici la procédure que nous avons utilisée pour extraire les temps de vie des états confinés dans les nanopyramides. Il s'agit d'analyser les largeurs spectrales à la manière de Jensen *et coll.* [33], c'est-à-dire en ajustant des spectres dI/dV à partir d'une série de fonctions lorentziennes de largeurs totales à mi-hauteur identifiées à Γ . Ces fonctions sont convoluées pour tenir compte de la fonction de Fermi de la pointe et de la tension de modulation finie [47]. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus à 5 K, avec une amplitude de modulation typique $U_{mod}=1.4$ meV (fréquence $f_{mod}=700$ Hz), ce qui conduit à un élargissement expérimental inférieur à 10% pour les structures spectrales les plus fines ($\Gamma = 7.5$ meV). Les mesures de spectroscopie tunnel sur les nanopyramides ont été réalisées dans le mode CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy). Au bout d'un dizaine d'heures d'acquisition, nous disposons d'un ensemble de cartographies $dI/dV(\vec{r}_{//})$, réalisées typiquement sur une gamme en énergie de $[-300; 300]$ meV avec un pas de 1–2 meV. Ainsi, nous pouvons suivre finement toute variation de la densité électronique en fonction de l'énergie/position. Contrairement aux études précédentes où seule la densité au centre (provenant des états de symétrie A_1) est analysée, nous avons parcouru les directions de haute symétrie de l'hexagone afin de sonder les états de symétrie différente. Cela permet *in fine* d'extraire un plus grand nombre de largeurs spectrales en fonction de l'énergie, ce qui est crucial pour étudier la contribution électron-phonon dans un voisinage proche du niveau de Fermi.

Nous illustrons cette procédure avec l'exemple de la pyramide de taille $\langle L \rangle = 259$ Å (Fig. 2.26). Les images topographiques ($U = -1$ V ; $I=1$ nA) et spectroscopiques sont focalisées sur le plateau supérieur de la pyramide uniquement. Le spectre mesuré au centre (haut de la figure) montre une série de résonances très marquées qui est très bien reproduite par une somme de fonctions lorentziennes (ligne continue noire). Les différentes contributions sont indiquées sous le spectre expérimental ; parmi elles, les contributions de faible intensité indiquées par les tirets proviennent d'états qui ne relèvent pas de la représentation irréductible complètement symétrique (A_1) mais qui sont tout de même sondés au centre en raison de l'intégration spatiale de la pointe. En revanche, les contributions des modes 4 et 10 sont particulièrement intenses (lignes oranges, voir Fig. 2.13 pour la nomenclature des états confinés) ; les cartographies dI/dV associées sont indiquées à droite du spectre. On constate très clairement que la structure associée au mode 10, de largeur $\Gamma = 10.7$ meV et dont l'énergie est très proche du niveau de Fermi, est plus étroite que les structures qui l'entourent. C'est la manifestation *explicite* que les mécanismes de diffusion électron-électron et électron-phonon deviennent moins efficaces au voisinage de E_F . A mesure qu'on s'éloigne du centre selon une direction de haute symétrie (ici, joignant deux sommets opposés de l'hexagone), la forme du spectre dI/dV change significativement (bas de la figure). En effet, on sonde maintenant pleinement les états ne présentant pas de poids au centre de l'hexagone. Alors qu'ils ne représentaient que de faibles épaulements sur le spectre au centre, les modes 7 et 16 sont maintenant très intenses. Ces deux nouvelles structures sont particulièrement importantes car elles apparaissent dans l'étroite fenêtre en énergie caractéristique des mécanismes électron-phonon [56].

Les largeurs spectrales sont obtenues par la procédure suivante : dans un premier temps, nous extrayons les paramètres des structures intenses mesurées au centre ; les largeur et position de ces structures sont conservées sur les spectres mesurés au-delà

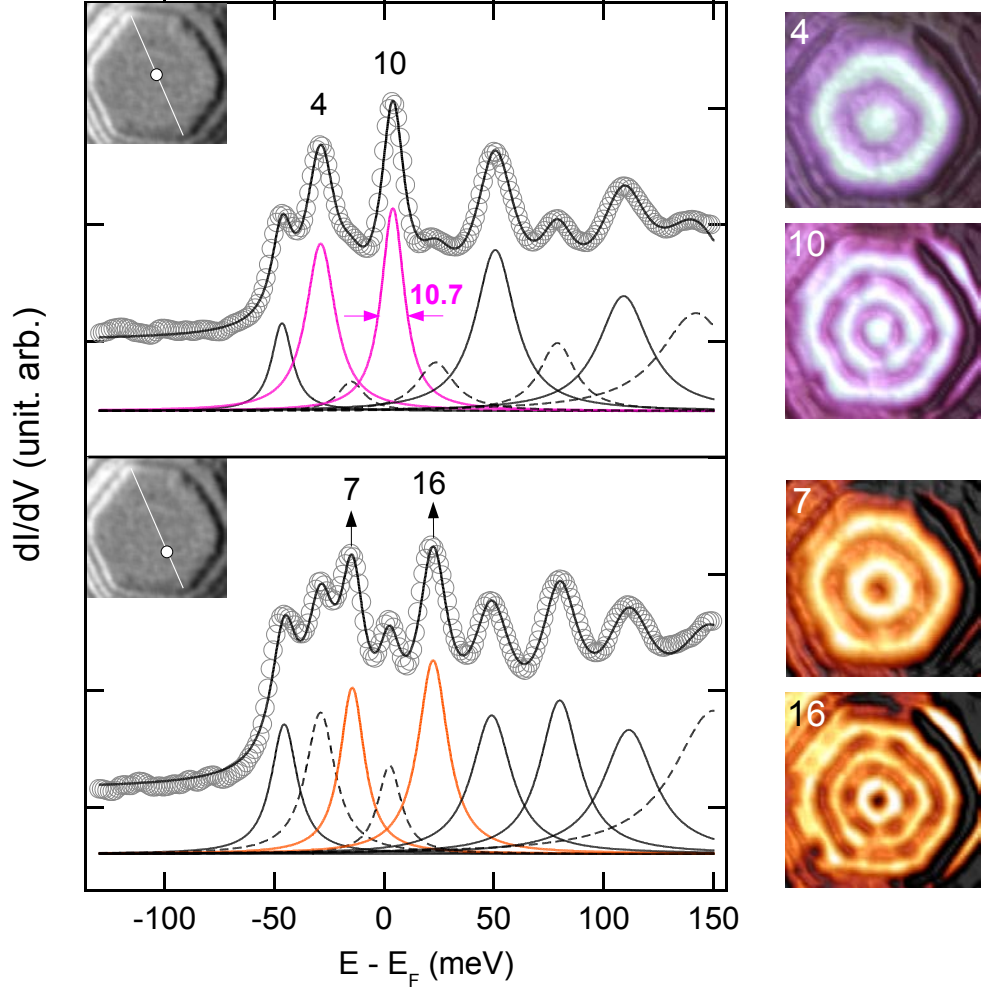


Figure 2.26: Principe de mesure du temps de vie dans les nanopyramides. Afin d'extraire un plus grand nombre de largeurs spectrales, nous sondons les états non représentés au centre en parcourant les directions de haute symétrie. Données STS obtenues à 5 K sur la pyramide de largeur $\langle L \rangle = 259 \text{ \AA}$ ($U = -1 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$; $U_{\text{mod}} = 1.4 \text{ meV}$, $f_{\text{mod}} = 700 \text{ Hz}$). Voir texte pour détails.

du centre, où elles contribuent faiblement et se manifestent par des épaulements sur les nouvelles structures, plus intenses, que l'on détermine maintenant. Un contrôle rétroactif sur les spectres précédents est ainsi possible; en pratique, les largeurs des structures peu intenses influent peu sur les largeurs des structures intenses voisines. Enfin, si un mode donné n'apparaît que sous la forme d'épaulements et jamais comme une résonance relativement bien détachée, nous ne considérons pas sa largeur dans l'analyse.

2.2.3.2 Evidance expérimentale de la contribution électron-phonon

Dans ce qui suit, nous présentons l'analyse des temps de vie développée dans nos articles [74] et [75].

Comportement au voisinage de E_F Nous avons tracé Fig. 2.27, les largeurs spectrales *brutes* obtenues par la méthode décrite précédemment, en fonction de l'énergie

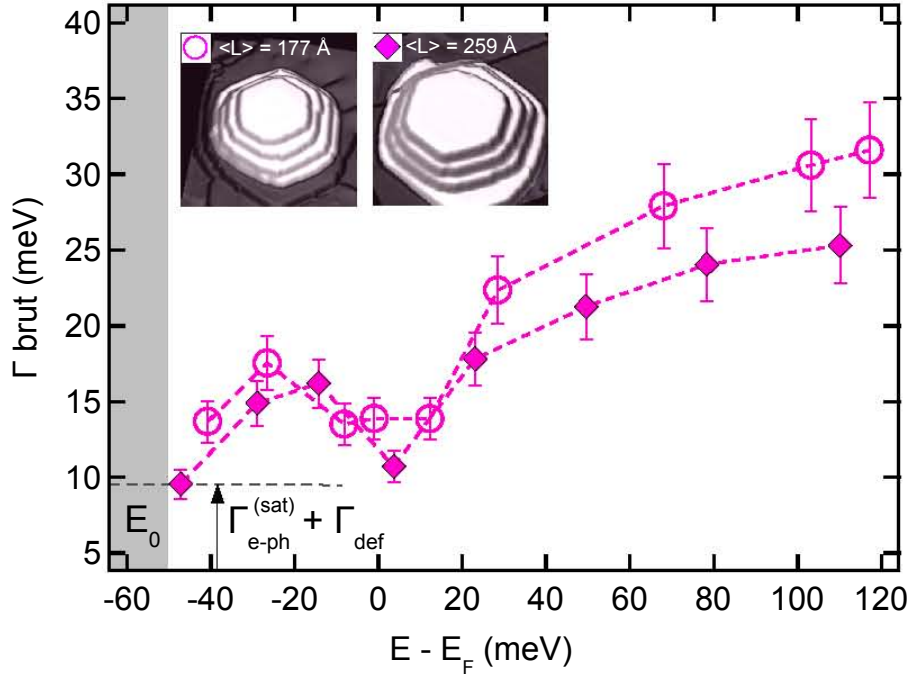


Figure 2.27: Largeurs spectrales brutes des états confinés dans les nanopyrâmides. Le minimum attendu au voisinage du niveau de Fermi est clairement observé sur ces deux pyramides de largeurs différentes. Au bas du diagramme ($E - E_F \approx -50 \text{ meV}$ pour les pyramides), seules les diffusions électron-défauts et électron-phonon opèrent. Voir texte pour discussion et analyse quantitative des largeurs.

d'excitation. Les données proviennent des pyramides de même épaisseur $h=4$ plans atomiques, mais de largeurs différentes $\langle L \rangle = 177$ et $259 \text{ \AA}$ (cercle et losanges pleins, respectivement). Les barres d'erreur sont fixées à $\pm 10 \%$, ce qui tient compte de la dispersion observée lorsque les états sont mesurés dans différentes directions de haute symétrie. Dans les deux cas, les largeurs spectrales montrent le minimum espéré au voisinage du niveau de Fermi, confirmant ainsi l'observation faite directement sur le spectre au centre, Fig. 2.26. Pour la grande pyramide, on pourrait reprocher que ce comportement ne se manifeste clairement que par un seul point, comme dans l'analyse de Kliewer *et coll.*; il n'en est rien car ici la structure spectrale associée est la plus intense. Par ailleurs, la plus petite pyramide permet d'extraire trois largeurs supplémentaires montrant ce comportement dans la fenêtre $[-20; +20] \text{ meV}$ autour de E_F ¹⁶. A basse énergie, les largeurs spectrales tirées des deux pyramides présentent des comportements quasiment superposables. A plus haute énergie, en revanche, les largeurs de la petite pyramide sont plus importantes; c'est la signature de la contribution Γ_r qui croît avec l'énergie, mais de façon inversement proportionnelle à la largeur du résonateur (Eq. 2.8).

16. Il peut paraître surprenant que dans une même gamme en énergie, un plus petit nombre de largeurs aient été extraites dans la grande pyramide, car plus d'états de puits quantique sont représentés. En pratique, les modes sont très proches en énergie (les modes 4 à 10 par exemple s'étalent sur 50 meV seulement, voir Fig. 2.26); par conséquent, ils se recouvrent trop pour pouvoir extraire toutes les largeurs avec une grande précision.

Estimation de Γ_{e-ph} – rôle des défauts Cette analyse reste cependant qualitative. Est-il possible de tirer de l'information des valeurs absolues ? La réponse est oui, à partir des points singuliers que sont le bas de bande E_0 et le niveau de Fermi :

1. *Au bas de bande*, la contribution Γ_r est nulle (Eq. 2.8). Par conséquent, la largeur est liée aux mécanismes électron-électron, électron-phonon et électron-défauts uniquement. Etant donnée la faible valeur de E_0 , la contribution électron-électron est négligeable devant la contribution électron-phonon [56] ; par ailleurs, E_0 est supérieur à l'énergie de Debye ($\hbar\omega_D \approx 20$ meV), donc la largeur liée aux phonons sature (Eq. 2.16). En résumé, $\Gamma(E_0) \approx \Gamma_{def} + \Gamma_{e-ph}^{sat}$.
2. *Au niveau de Fermi*, les mécanismes électron-électron et électron-phonon sont complètement inopérants ; en revanche, la contribution de la réflexion n'est plus nulle. On en déduit $\Gamma(E_F) = \Gamma_{def} + \Gamma_r(E_F)$.

L'idée est donc d'analyser les largeurs de résonances proches de ces deux énergies particulières. Intéressons-nous par exemple à la grande pyramide présentée Fig. 2.27 (losanges). Le domaine coloré en gris représente les énergies inférieures à E_0 , soit environ -50 meV. Le mode fondamental est très proche du bas de bande ; à partir de sa largeur, on estime ainsi $\Gamma_1 \approx \Gamma_{e-ph}^{sat} + \Gamma_{def} \approx 10$ meV. Ensuite, en se basant sur le mode 10 très proche de E_F et de largeur comparable au mode fondamental, on déduit $\Gamma_{10} \approx \Gamma_{def} + \Gamma_r(E_F) \approx 10$ meV également. En faisant l'hypothèse que le coefficient d'une marche atomique descendante [23] décrit bien le confinement dans cette pyramide, on obtient pour la taille $\langle L \rangle = 259$ Å, une contribution $\Gamma_r(E_F) \approx 4$ meV. La contribution de défauts est donc $\Gamma_{def} \approx \Gamma_{10} - \Gamma_r(E_F) \approx 6$ meV. Enfin, on tire la contribution des phonons $\Gamma_{e-ph}^{sat} \approx \Gamma_1 - \Gamma_{def} \approx 4$ meV, en accord avec la théorie [56].

L'hypothèse concernant le coefficient de réflexion n'est cependant pas justifiée ; nous avons déjà discuté dans la section précédente que celui-ci pouvait être plus important que dans le cas d'une simple marche. Pour confirmer l'estimation faite de la contribution électron-phonon, nous avons donc réitéré l'analyse précédente sur un îlot monoatomique (Fig. 2.28). Dans ce cas, l'hypothèse précédente semble raisonnable, confortée par le fait que le coefficient de réflexion d'une marche rectiligne descendante décrit bien le confinement dans les îlots lacunaires [33]. L'îlot analysé a une largeur $\langle L \rangle = 17$ nm ; le spectre réalisé au centre exhibe deux structures spectrales correspondant aux modes 1 et 4 et qui sont localisées au voisinage du bas de bande ($E_0 = -55.5$ meV pour cet îlot) et du niveau de Fermi, respectivement (Fig. 2.28 (a)). Par ailleurs, il s'agit des structures *les plus fines* – $\Gamma = 7.5$ et 8.5 meV – que nous ayons pu mesurer dans ce travail de thèse, aussi pourrions nous être confiants dans l'analyse qui suit. La contribution de la réflexion est $\Gamma_r = 0.5$ et 5.5 meV pour les modes 1 et 4 (Fig. 2.28 (b)) ; la dépendance en énergie du coefficient de réflexion de la simple marche [23] est indiquée dans l'encadré. On en déduit $\Gamma_{def} = 3.0$ meV ; nous notons en effet la présence visible d'un défaut ponctuel sur un des coins de l'îlot. Enfin, à partir de la largeur du mode 1, on tire $\Gamma_{e-ph}^{sat} = 4.0$ meV. Nous reproduisons donc la conclusion de l'analyse réalisée sur les pyramides, et apportons ainsi la confirmation par spectroscopie tunnel, des prédictions théoriques concernant le temps de vie électron-phonon sur l'Ag(111) [56].

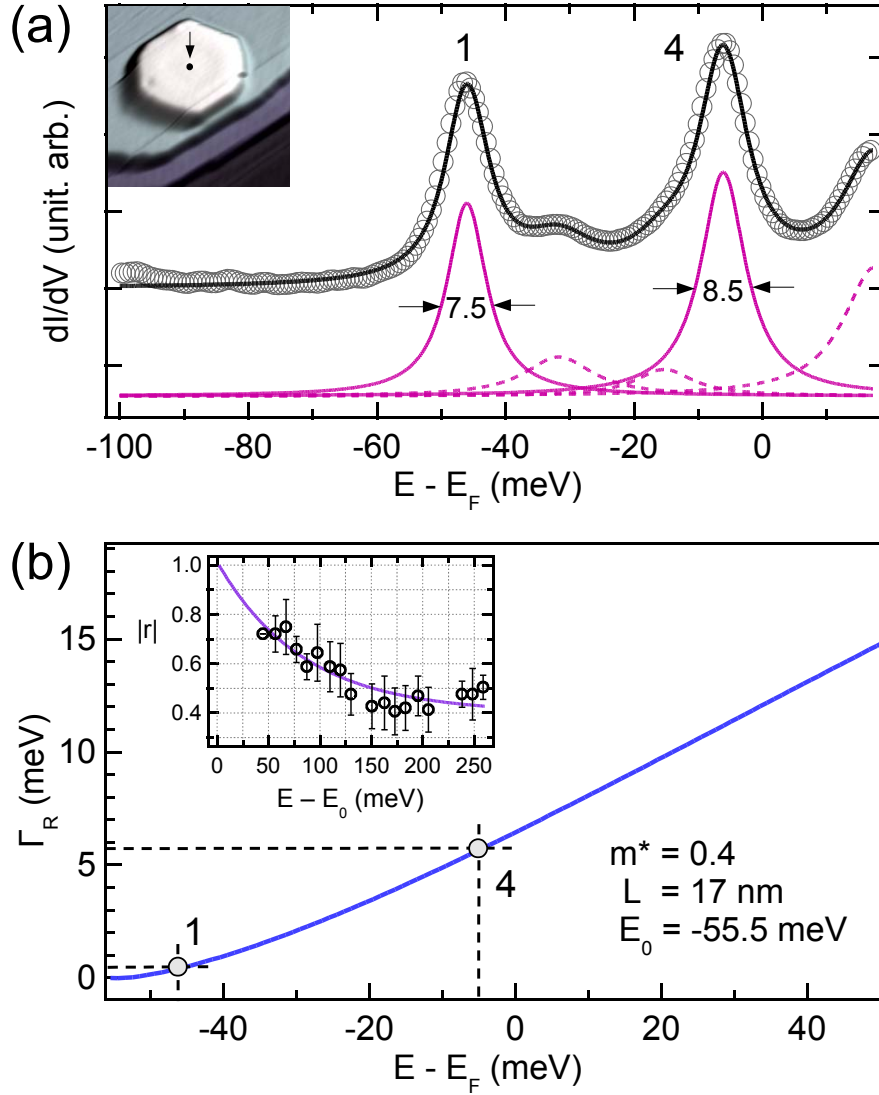


Figure 2.28: Mesure de la contribution électron-phonon. (a) Spectre dI/dV réalisé au centre d'un îlot de largeur $\langle L \rangle = 17$ nm. (b) Contribution de la réflexion finie au bord calculée d'après Eq. 2.8, en utilisant le coefficient de réflexion d'un marche descendante (encadré, d'après [23]). Notre analyse permet d'extraire une contribution $\Gamma_{e-ph}^{sat} \approx 4$ meV, en accord avec la théorie [56]. Voir texte pour détails.

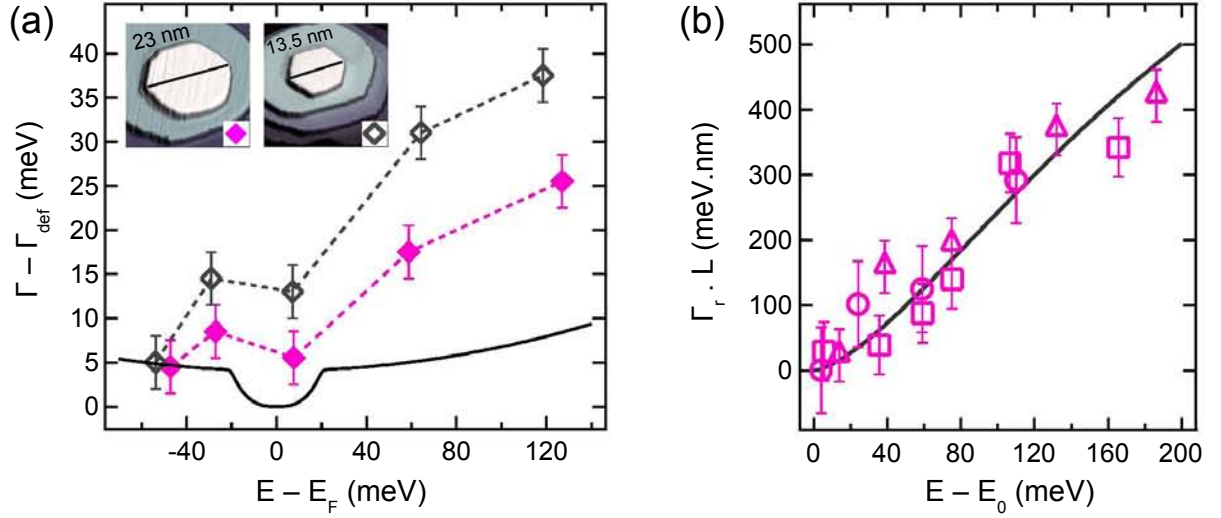


Figure 2.29: Contribution de la réflexion finie dans les îlots monoatomiques. (a) Largeurs spectrales obtenues pour deux tailles latérales assez différentes; la ligne continue indique la contribution à N corps théorique tirée de [56, 57, 61]. (b) Comparaison des largeurs obtenues sur une compilation d'îlots avec le modèle d'un résonateur décrit par le coefficient de réflexion d'un marche descendante (ligne continue, d'après [23, 47]).

Effet de taille sur les îlots, R îlots

2.2.3.3 Mesure du coefficient de réflexion

Maintenant que nous sommes convaincus de la pertinence des prédictions théoriques dans la description des mécanismes à N corps dans les îlots d'Ag(111), nous pouvons inversement nous baser sur ces dernières pour mesurer la contribution de la réflexion finie, Γ_r . Nous comparons ici les îlots monoatomiques aux pyramides à quatre étages, en supposant que les mécanismes à N corps ne dépendent pas de la géométrie.

Îlots monoatomiques Nous présentons Fig. 2.29 (a), les largeurs spectrales correspondant à deux îlots monoatomiques de tailles latérales assez différentes $\langle L \rangle = 13.5$ et 23 nm (losanges vides et pleins, respectivement). Comme expliqué précédemment, on a retiré une contribution constante de défauts (10 et 2.5 meV, respectivement) afin de faire coïncider les points expérimentaux proches du bas de bande avec le calcul théorique de la contribution à N corps (ligne continue noire, d'après [56, 57, 61]). On constate tout d'abord que le minimum local au niveau de Fermi est reproduit. L'augmentation importante des largeurs spectrales avec l'énergie témoigne de la contribution de la réflexion finie en bord d'îlot; comme attendu, l'effet est d'autant plus marqué que la taille est petite.

La contribution Γ_r s'obtient finalement en retirant la contribution à N corps. Dans l'idée de mettre en évidence un comportement générique dans les îlots, nous nous affranchissons de la spécificité de la taille latérale et du bas de bande en traçant $\Gamma_r \cdot L$ en fonction de $E - E_0$ (Fig. 2.29 (b)). Les symboles correspondent à une compilation de mesures expérimentales tandis que la ligne continue est calculée d'après Eq. 2.8, en utilisant le coefficient de réflexion d'une marche descendante [23]. L'accord avec l'expérience est globalement bon, ce qui justifie l'utilisation de ce coefficient dans les îlots monoatomiques, comme cela a été montré plus tôt dans les îlots vacants [33].

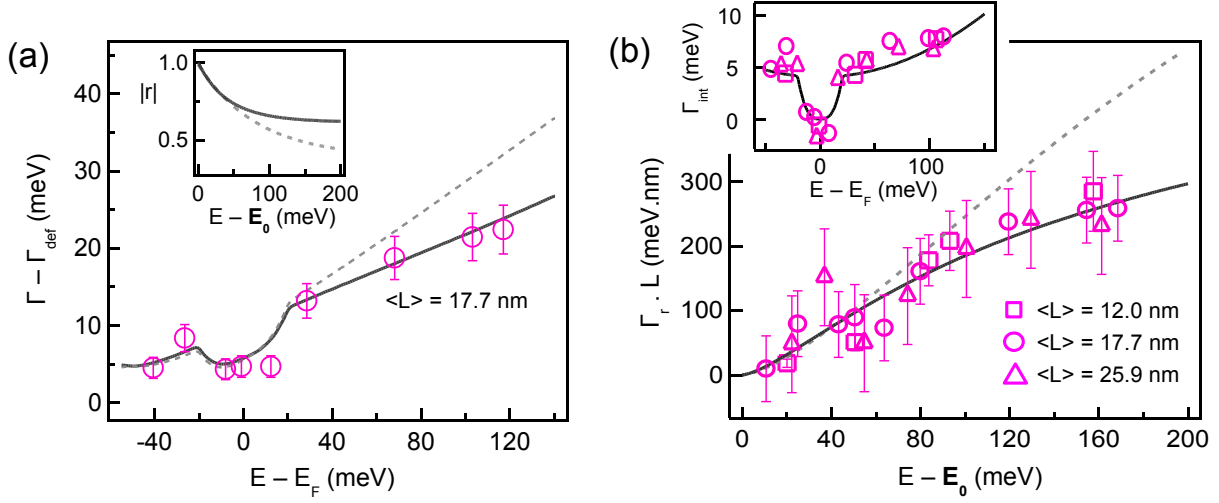


Figure 2.30: Mesure du coefficient de réflexion dans les pyramides. (a) Une modélisation basée sur le coefficient d'un simple marche (ligne pointillée) ne reproduit pas correctement les largeurs expérimentales. Un coefficient plus élevé (ligne continue, voir insert) est nécessaire pour obtenir un bon accord avec l'expérience. (b) La contribution $\Gamma_r \cdot L$ (indépendante de la taille, voir Eq. 2.8) obtenue d'après ce coefficient (ligne continue) reproduit bien les valeurs expérimentales mesurées sur les trois pyramides de largeurs différentes. Enfin, l'insert montre les largeurs intrinsèques $\Gamma_{int} = \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-e}$ obtenues en supposant ce coefficient de réflexion.

Pyramides (4 plans atomiques) La même modélisation ne reproduit pas correctement les largeurs spectrales mesurées sur les pyramides (Fig. 2.30 (a)). Nous en faisons la démonstration sur la pyramide de largeur $\langle L \rangle = 177 \text{ \AA}$, pour laquelle nous avons retiré une contribution de défauts $\Gamma_{def} = 9 \text{ meV}$. Si l'accord est bon à basse énergie, le calcul basé sur le coefficient de réflexion d'une simple marche (lignes pointillée, somme des largeurs à N corps et Γ_r ; l'encadré montre $|r|$) donne des largeurs qui s'écartent très rapidement de l'expérience (cercles) pour des énergies supérieures à E_F . Cette observation montre clairement que le coefficient de réflexion de cette pyramide diffère de celui d'une marche simple, conduisant à un plus petit élargissement. Il est nécessaire de considérer un coefficient de réflexion plus élevé (encadré, ligne continue) afin d'obtenir un bon accord avec l'expérience. A basse énergie, son comportement est similaire à celui d'une marche simple; ensuite, il semble saturer à une valeur minimale $|r|_{min} \approx 0.6$ plus élevée que pour la marche. Notons qu'un tel comportement a été observé très récemment dans des films d'Ag(111) présentant des fautes d'empilement [48].

Pour confirmer cette observation, nous avons extrait la contribution Γ_r sur les trois autres pyramides à quatre étages, de largeurs $\langle L \rangle = 120, 177$ et $259 \text{ \AA}$, respectivement (cf. Fig. 2.15). A nouveau, nous nous affranchissons de la spécificité concernant la largeur et le bas de bande en traçant $\Gamma_r \cdot L$ en fonction de $E - E_0$. On constate Fig. 2.30 (b), que la compilation des largeurs expérimentales ainsi obtenues suit une même tendance (ligne continue) donnée par le coefficient de réflexion introduit précédemment. Cette observation valide que le coefficient proposé décrit bien les propriétés de réflexion des pyramides, et ce indépendamment de la taille latérale de ces dernières. Enfin, nous avons déduit des largeurs brutes, la contribution intrinsèque $\Gamma_{int} = \Gamma_{e-ph} + \Gamma_{e-e}$ en supposant ce coefficient de réflexion. Comme attendu, la compilation des points expérimentaux reproduit la

contribution théorique considérée initialement dans l'analyse ($\lambda = 0.09$, $\hbar\omega_D = 20$ meV et $\beta = 2,7 \cdot 10^{-4}$ meV $^{-1}$.)

2.2.3.4 Conclusion

Nous avons mesuré le coefficient de réflexion dans des îlots monoatomiques et des pyramides à 4 étages. Nous montrons que le confinement est plus efficace dans les pyramides que dans les îlots, indépendamment de la taille latérale. Cet effet lié à l'épaisseur se comprend microscopiquement, pour deux raisons :

1. Les processus de transmission sont fortement affaiblis car le recouvrement entre les états confinés et les états de surface avoisinants est très faible ; on rappelle que l'état de Shockley présente le maximum de densité électronique dans le dernier plan atomique, et par conséquent les états impliqués sont décalés.
2. Les processus d'absorption sont modifiés également. En effet, l'état de Shockley dans les pyramides se recouvre avec une structure de bande de volume très différente de l'Ag(111) en raison du confinement vertical. Dans les îlots monoatomiques, les états confinés sondent le continuum "standard" de l'Ag(111). Le nombre d'états de volume accessibles est probablement plus faible dans les pyramides en raison de conditions de diffusion drastiques, ce qui limite la probabilité d'absorption.

Bibliographie

- [1] F. Forstmann. The concepts of surface states. *Progress in Surface Science*, 42, 21-31, 1993.
- [2] I. Tamm. *Phys. Z. Soviet Union*, 1, 732, 1932.
- [3] E.T. Goodwin. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 35, 205, 221, 1939.
- [4] W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Phys. Rev.*, 56, 317, 1939.
- [5] S. Rijanow. *Z. Physik*, 89, 806, 1934.
- [6] A.W. Maue. *Z. Physik*, 94, 717, 1935.
- [7] S.D. Kevan. *Phys. Rev. B*, 34, 6713, 1986.
- [8] E.V. Chulkov, V.M Silkin, and Echenique. *Surf. Sci.*, 437, 330, 1999.
- [9] W. A. Harrison. *Physica Scripta*, 67, 6, 253-259, 2003.
- [10] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha. *Phys. Rev. B*, 65, 033407, 2001.
- [11] A. Bendounan. *Etude des propriétés électroniques et structurales des films ultra-minces d Ag sur Cu(111)*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2003.
- [12] H. Cercellier. *Etude par photoémission et microscope à effet tunnel des relations propriétés structurales et électroniques des interfaces Ce/Sc(0001) et Ag/Au(111)*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2004.
- [13] C. Didiot. *Etude des propriétés électroniques des états de Shockley dans les surfaces nanostructurées auto-organisées*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2007.
- [14] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. *Phys. Rev. B*, 63, 115415, 2001.
- [15] J.Li, W.D. Schneider, R. Berndt, O.R. Bryant, and S. Crampin. *Phys. Rev. Lett.*, 81, 4464, 1998.
- [16] P. Heimann, H. Neddermeyer, and H.F. Roloff. *J. Phys. C*, 10, L17, 1977.
- [17] S.D. Kevan. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 526, 1983.
- [18] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. *Surf. Sci.*, 336, 113, 1995.
- [19] L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune, and K. Kern. *Surf. Sci. Lett.*, 447, L157-L161, 2000.
- [20] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, and K. Kern. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 4516, 1999.
- [21] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, and H. Brune. *Phys. Rev. B*, 59, 15926, 1999.
- [22] L. C. Davis, M. P. Everson, R. C. Jaklevic, and W. Shen. *Phys. Rev. B*, 43, 3821, 1991.
- [23] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, and K. Kern. *Phys. Rev. Lett.*, 81, 5370, 1998.
- [24] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. *Science*, 262, 218, 1993.
- [25] S. Crampin and O. R. Bryant. *Phys. Rev. B*, 54, R17 367, 1996.
- [26] J. Kliewer, R. Berndt, and S. Crampin. *New Journal of Physics*, 22.1 - 22.11, 2001.
- [27] K.-F. Braun and K.-H Rieder. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 096801, 2002.
- [28] S. Crampin, M.H. Boon, and J.E. Inglesfield. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 1015, 1994.

- [29] E.J. Heller, M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. *Nature*, 369, 464, 1994.
- [30] G.F. Fiete and E.J. Heller. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 933, 2003.
- [31] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, and S. Crampin. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 3332, 1998.
- [32] J. Li, W.-D. Schneider, S. Crampin, and R. Berndt. *Surface Science*, 422, 95-106, 1999.
- [33] H. Jensen, J. Kröger, R. Berndt, and S. Crampin. *Phys. Rev. B*, 71, 155417, 2005.
- [34] S. Pons, P. Mallet, and J.-Y. Veuillen. *Phys. Rev. B*, 64, 193408, 2001.
- [35] G. Rodary, D. Sander, H. Liu, H. Zhao, L. Niebergall, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, and J. Kirschner. *Phys. Rev. B*, 75, 233412, 2007.
- [36] M. Wessendorf, C. Wiemann, M. Bauer, M. Aeschlimann, M.A. Schneider, H. Brune, and K. Kern. *Appl. Phys. A*, 78, 183-188, 2004.
- [37] S.M. York, C.R. Jenkins, S.L. Silva, and F.M. Leibsle. *Surf. Sci.*, 464, L752, 2000.
- [38] M. Tinkham. *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1964.
- [39] J. Li, W. D. Schneider, and R. Berndt. *Phys. Rev. B*, 56, 7656, 1997.
- [40] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, and S. Crampin. *Science*, 288, 1399, 2000.
- [41] G. Neuhold and K. Horn. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1328, 1997.
- [42] Keiichi Sawa, Yuki Aoki, and Hiroyuki Hirayama. *Phys. Rev. B*, 80, 035428, 2009.
- [43] Keiichi Sawa, Yuki Aoki, and Hiroyuki Hirayama. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 016806, 2010.
- [44] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics, Third Edition*. Plenum, 2000.
- [45] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, and S. L. Hulbert. *Phys. Rev. Lett.*, 83, 2085, 1999.
- [46] M. Hengsberger, R. Frésard, D. Purdie, P. Segovia, and Y. Baer. *Phys. Rev. B*, 60, 10796, 1999.
- [47] S. Crampin, H. Jensen, J. Kröger, L. Limot, and R. Berndt. *Phys. Rev. B*, 72, 035443, 2005.
- [48] T. Uchihashi, K. Kobayashi, and T. Nakayama. *Phys. Rev. B*, 82, 113413, 2010.
- [49] G. H $\ddot{u}$ rmandinger and J. B. Pendry. *Phys. Rev. B*, 50, 18607, 1994.
- [50] Richard D. Mattuck. *A guide to Feynman diagrams in the Many-Body problem, Second Edition*. McGraw-Hill, 1976.
- [51] L. D. Landau. *Sov. Phys. JETP*, 3, 920, 1957.
- [52] L. D. Landau. *Sov. Phys. JETP*, 5, 101, 1957.
- [53] L. D. Landau. *Sov. Phys. JETP*, 8, 70, 1957.
- [54] J. M. Luttinger. *Phys. Rev.*, 50, 18607, 1960.
- [55] D. Bohm and D. Pines. *Phys. Rev.*, 92, 609, 1953.
- [56] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V. M. Silkin, S. H $\ddot{u}$ fner, and P. M. Echenique. *Phys. Rev. Lett.*, 88, 066805, 2002.
- [57] M. Becker, S. Crampin, and R. Berndt. *Appl. Phys. A*, 88, 555-558, 2007.

- [58] L. Hedin and S. Lundqvist. *Solid. State. Phys.*, 23, 1, 1969.
- [59] P. M. Echenique, J. Osma, M. Machado, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and J. M. Pitarke. *Progress in Surface Science*, 67, 271-283, 2001.
- [60] A. García-Lekue, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Liebsch, and P. M. Echenique. *Phys. Rev. B*, 68, 045103, 2003.
- [61] L. Vitali, P. Wahl, M.A. Schneider, K. Kern, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, and P.M. Echenique. *Surf. Sci.*, 523, L47-L52, 2003.
- [62] B. Hellsing, A. Eiguren, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner, and P. M. Echenique. *J. El. Spec. Rel. Ph.*, 129, 97-104, 2003.
- [63] B.A. McDougall, T. Balasubramanian, and E. Jensen. *Phys. Rev. B*, 51, 13891, 1995.
- [64] S. LaShell, B.A. McDougall, and E. Jensen. *Phys. Rev. B*, 74, 033410, 2006.
- [65] P. M. Echenique, R. Berndt, E.V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer. *Surface Science Reports*, 52, 219-317, 2004.
- [66] J. Kröger, M. Becker, H. Jensen, Th. von Hofe, N. Néel, L. Limot, R. Berndt, S. Crampin, E. Pehlke, C. Corriol, D. Sanchez-Portal V.M. Silkin d, A. Arnau, E.V. Chulkov, and P.M. Echenique. *Progress in Surface Science*, 82, 293-312, 2007.
- [67] S. Crampin, J. Kröger, H. Jensen, and R. Berndt. *arxiv*, cond-mat/0410542, (non publié).
- [68] K.-F. Braun and S.-W. Hla. *Appl. Phys. A*, 98, 583-588, 2009.
- [69] E. N. Economou. *Greens Functions for Quantum Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [70] D. Wegner, A. Bauer, and G. Kaindl. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 126804, 2005.
- [71] I-Po Hong, Christophe Brun, François Patthey, I. Yu. Sklyadneva, X. Zubizarreta, R. Heid, V. M. Silkin, P. M. Echenique, K. P. Bohnen, E. V. Chulkov, and Wolf-Dieter Schneider. *Phys. Rev. B*, 80, 081409, 2009.
- [72] M. Becker and R. Berndt. *Phys. Rev. B*, 81, 205438, 2010.
- [73] K. Wang, X. Zhang, M. M. T. Loy, T.-C. Chiang, and X. Xiao. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 076801, 2009.
- [74] C. Tournier-Colletta, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, and D. Malterre. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 016802, 2010.
- [75] C. Tournier-Colletta, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, and D. Malterre. *soumis à Phys. Rev. B*.

Chapitre 3

Propriétés électroniques et structurales des interfaces alcalins/Si(111) :B

3.1 Introduction

A l'origine, l'étude du système alcalins/Si(111) :B s'inscrit dans la problématique plus générale des interfaces *métal* sur *semiconducteur*. Leurs propriétés physiques intéressantes reposent sur la réalisation potentielle de barrières Schottky [1]. De nombreuses applications en découlent dans le domaine de la micro-électronique ; citons seulement le composant élémentaire qu'est la diode Schottky, caractérisée notamment par une tension de seuil plus faible qu'une jonction p-n classique, la rendant ainsi particulièrement adaptée à la détection de signaux de faible amplitude. Malgré ce transfert au domaine industriel, des questions fondamentales demeurent quant à l'origine de l'interaction adsorbat-substrat et de la métallisation de la couche déposée. Pour cela, il est nécessaire en premier lieu de comprendre le rôle des états électroniques de surface du semiconducteur dans ces mécanismes. Ces derniers peuvent être particulièrement déterminants lors des premiers stades de croissance de l'interface [2]. En effet, en fonction du remplissage initial de ces états, le transfert de charge en provenance de l'adsorbat peut être très différent. Par exemple, on peut imaginer que dans le cas d'un remplissage partiel, l'adsorbat ne transfère qu'une fraction de ses électrons de valence ; par conséquent, d'autres électrons seront disponibles et partagés avec les atomes adsorbés consécutivement, permettant ainsi la croissance d'un film mince. Inversement, si le transfert de charge est total, la croissance se limite à un seul plan atomique, car les électrons supplémentaires apportés ne trouveront pas de partenaires avec qui se lier. Par ailleurs, l'interaction des électrons avec le réseau cristallin complique grandement la donne car une interface caractérisée par un état de surface métallique peut se voir stabilisée par une distorsion structurale. Il en résulte un nouvel état de surface complètement rempli cette fois : c'est le phénomène de "reconstruction" de surface, tout à fait similaire au mécanisme de Peierls d'une transition métal-isolant [3].

A ce titre, l'interface alcalin/Si(111) :B – $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° (abrégée " $\sqrt{3}$ " par la suite) constitue un système modèle en raison de la structure électronique particulièrement simple de l'alcalin (un seul électron s) et de l'existence d'un seul état de surface sur ce semiconducteur. Celui-ci est associé à l'orbitale pendante sp_z de l'unique adatome de silicium présent dans la maille élémentaire $\sqrt{3}$. Dans cette géométrie de substrat reconstruite,

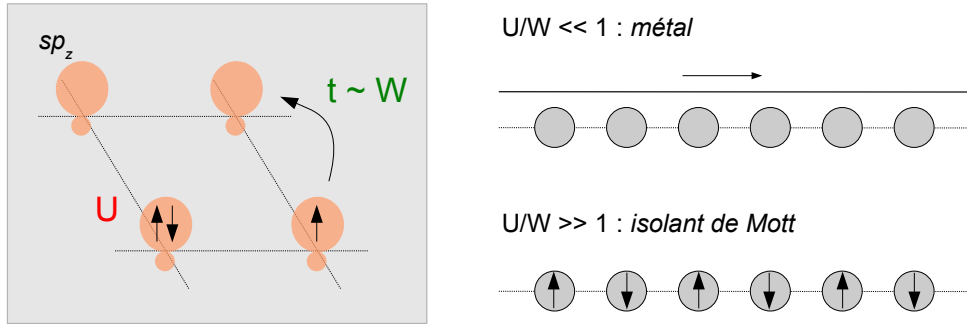


Figure 3.1: Corrélations électroniques sur une surface semiconductrice hexagonale, dans le cadre du modèle de Hubbard. Le paramètre-clé est le rapport U/W , lequel détermine l'état fondamental. A demi-remplissage, le système est métallique dans le cas des faibles corrélations et isolant antiferromagnétique dans le cas des fortes corrélations. Nous avons considéré un système 1D par souci de simplicité; l'ordre magnétique serait plus complexe sur le réseau hexagonal à cause de la frustration inhérente à cette topologie.

chaque adatome a transféré son électron non-apparié à l'atome de bore (accepteur) situé juste en-dessous de lui : par conséquent, l'état de surface du substrat est complètement vide [4–8], ce qui confère une faible réactivité à la surface. Les études concernant les interfaces alcalins/Si(111) :B – avec comme adsorbat le potassium (K) ou le césium (Cs) – remontent au début des années 1990. Toutes font état d'une saturation à une faible dose de la quantité d'alcalins sur un substrat maintenu à température ambiante, et d'une surface non-reconstruite préservant la symétrie $\sqrt{3}$ [9–15]. Du point de vue des propriétés électroniques, l'interface K/Si(111) :B a tout d'abord été étudiée par photoémission sur les niveaux de coeur [9, 10] afin de déterminer la nature de la liaison alcalin-silicium ; des déplacements chimiques significativement plus importants que sur les autres surfaces de Si ont été observés et interprétés comme le résultat d'un transfert de charge important de l'alcalin vers l'état de surface du substrat. Il fut alors proposé que l'alcalin pouvait être complètement ionisé, ce qui est cohérent avec le fait que la quantité d'alcalin sature. En faisant l'hypothèse supplémentaire d'un taux de couverture d'un atome par maille $\sqrt{3}$ (soit $\frac{1}{3}$ monocouche par rapport à la maille 1×1 hexagonale du Si(111) non-reconstruit), ce transfert de charge d'un électron devrait conduire à un demi-remplissage de l'unique orbitale pendante et par conséquent, à un état de surface *métallique*. Des études de photoémission de la bande de valence ont donc été menées pour confirmer cette hypothèse [11, 12, 14, 15]. Effectivement, l'adsorption d'alcalin induit un nouvel état de surface dans les états occupés, dont la symétrie à caractère principalement sp_z est confirmée par des mesures dépendantes de la polarisation de photon ; cependant et contre toute attente, cet état de surface demeure *isolant* jusqu'à saturation de la quantité d'alcalin. Deux scénarios très différents ont été proposés pour expliquer cette observation. Le premier repose sur l'idée qu'en réalité la liaison K-Si n'est pas ionique mais covalente [11] ; cependant, cette proposition ne semble pas exclure l'argument du simple comptage du nombre d'électrons par rapport au nombre de bandes disponibles prédisant un caractère métallique. C'est probablement pourquoi la seconde proposition, basée sur de forts effets dus aux corrélations électroniques [12, 15], a été la seule retenue jusqu'à présent dans la littérature.

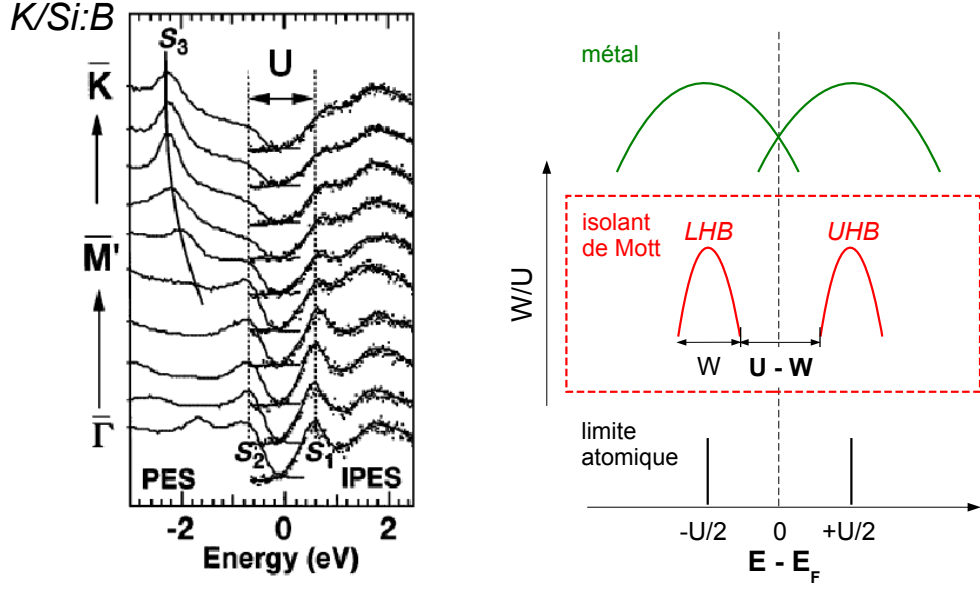


Figure 3.2: Spectre d'excitation de $K/Si:B$ mesuré par photoémission et photoémission inverse [15]. Les structures S_1 et S_2 sont interprétées comme les bandes de Hubbard d'un isolant de Mott, séparées par U . Le principe de la transition de Mott dans un système à demi-remplissage est indiqué à droite. Dans la limite atomique ($W/U \rightarrow 0$), le spectre d'excitation montre deux pics séparés de U . En autorisant le couplage entre les sites, ces pics s'élargissent sur une échelle d'énergie donnée par W , conduisant aux bandes de Hubbard LHB et UHB. Pour $U > W$, le système est isolant avec un gap donné par $U - W$. Pour $U < W$, le système devient métallique car les deux bandes de Hubbard se recouvrent à E_F .

En effet, il est prédit que les états de surface se développant sur les surfaces de semiconducteurs doivent présenter, vis-à-vis de ces corrélations électroniques, des comportements similaires à ceux observés dans les oxydes de métaux de transition $3d$ (citons V_2O_3 , NiO ou encore La_2CuO_4 ; pour une revue, consulter [16]). En particulier, la transition de Mott d'un état métallique vers un état isolant est favorisée au demi-remplissage [17, 18]. En effet, la prise en compte des corrélations électroniques conduit fondamentalement à une compétition entre deux comportements antagonistes, à savoir la *délocalisation* des électrons qui abaisse leur énergie d'une part et la *localisation* de ces mêmes électrons sur les sites atomiques qui minimise la répulsion coulombienne d'autre part. La nature de l'état fondamental peut être capturée via un modèle de Hubbard [18, 19] en évaluant le rapport $\frac{U}{W}$, où U est l'énergie de Coulomb de deux électrons placés sur un même site atomique et $W \propto zt$, la largeur de bande proportionnelle au nombre de premiers voisins z et l'intégrale de saut t caractérisant l'énergie gagnée par un électron à passer d'un site à un autre sous l'effet du potentiel atomique (Fig. 3.1). Si $\frac{U}{W} \gg 1$, l'effet des corrélations est fort ce qui favorise la localisation des électrons, et inversement. Le cas particulièrement intéressant est celui où un site est en moyenne occupé par un électron (demi-remplissage). C'est en effet la situation où la propagation d'un électron (fluctuations de charge) est la plus défavorable; ceci conduit, dans la limite des fortes corrélations, à un état fondamental où les électrons sont complètement localisés, avec comme propriété remarquable le développement d'une interaction d'échange antiferromagnétique, conduisant dans certains cas à un ordre à longue distance [19]. Du point de vue de la structure électronique, on n'observe

pas une bande métallique mais une signature typique d'un isolant, c'est-à-dire l'absence de poids spectral au niveau de Fermi E_F , avec deux bandes faiblement dispersives de part et d'autre de E_F – dénommées "bandes de Hubbard" – séparées par l'énergie U (Fig. 3.2). En volume, les semiconducteurs ne sont pas connus pour leurs forts effets de corrélation. Les valeurs de U sont typiquement de l'ordre de l'électron-volt, soit un ordre de grandeur plus faible que dans les composés à base de métaux de transition (états d) ou de terres rares (états f). Cela vient du fait que leurs états électroniques sont basés sur des orbitales sp relativement étendues. Par conséquent, les largeurs de bande associées sont significativement plus importantes que dans les archétypes des matériaux fortement corrélés [16]. En revanche, la situation est très différente à la *surface* de ces semiconducteurs, avec des effets de corrélation potentiellement plus importants que dans le volume. Tout d'abord, le nombre de premiers voisins est réduit à la surface et par ailleurs, les reconstructions de surface conduisent à des distances inter-atomiques relativement importantes et donc de faibles intégrales de saut : par conséquent, la largeur de bande des états de surface est généralement réduite par rapport aux états de volume ($W_s \lesssim 1\text{eV} < W_v$). Inversement, le terme de Hubbard U est plus important à la surface en raison de la densité moindre du gaz d'électrons servant à écranter leur répulsion coulombienne mutuelle ($U_s \approx 1\text{eV} > U_v$). *In fine*, la surface favorise un rapport $\frac{U}{W} \gtrsim 1$ et la stabilisation possible d'un isolant de Mott en cas de demi-remplissage. Notons que l'amplification des effets de corrélation à la surface a également été reportée dans des matériaux tridimensionnels [20–25]. Certains présentent la propriété remarquable d'être métalliques dans le volume mais isolants à la surface (LaCaVO_3 [20], TaSe_2 [23, 24], V_2O_3 [25]).

Ainsi Weitering *et al.* proposèrent que l'état isolant caractérisé par photoémission dans K/Si(111) :B pouvait être en réalité la signature d'un isolant de Mott [12]. Cette interprétation fut confortée expérimentalement par l'observation par photoémission inverse d'une bande très similaire aux états occupés, symétrique par rapport au niveau de Fermi [15]. Il leur fut alors possible de déterminer $U \approx 1.5\text{ eV}$ d'après le gap total (Fig. 3.2), et d'en déduire avec la largeur de bande mesurée $W \approx 0.2\text{ eV}$, un rapport $\frac{U}{W}$ tout à fait compatible avec le scénario de l'isolant de Mott [26]. Il est remarquable de noter que, malgré le caractère assez ancien des prédictions théoriques (E. Tosatti et P.W. Anderson, 1974 [27]), K/Si(111) :B fut avancé comme la première réalisation expérimentale convaincante de l'isolant de Mott à la surface d'un semiconducteur, probablement grâce à la mesure du spectre complet d'excitation à un électron¹. En substituant le Cs au K, on retrouve les mêmes bandes mais avec un gap plus faible les séparant [14, 15]. Peu de temps après, d'autres systèmes très similaires se sont inscrits dans cette thématique émergente des "surfaces semiconductrices fortement corrélées". Il s'agit de $\frac{1}{3}\text{ MC Si/SiC}(0001)$, $\frac{1}{3}\text{ MC Sn/Si}(111)$ et $\frac{1}{3}\text{ MC (Sn,Pb)/Ge}(111)$. Comme K/Si(111) :B, ces surfaces sont caractérisées par un état de surface dérivant de liaisons pendantes sp_z et se développant sur une surface hexagonale reconstruite en $\sqrt{3}$. Etant donnée la distance inter-adatoms relativement importante ($6.65\text{ \AA}$), les intégrales de saut sont faibles ($t \approx 0.07\text{ eV}$) conduisant à des états faiblement dispersifs [29]. Par ailleurs, la condition de demi-remplissage est vérifiée sur ces surfaces permettant ainsi la stabilisation d'un isolant de Mott.

A l'instar de K/Si(111) :B, Si/SiC(001) présente effectivement un état isolant à tem-

1. Auparavant, ce même groupe avait proposé cette interprétation pour le système Cs/GaAs(110) mais seules des mesures de pertes d'énergie électroniques (EELS) étaient disponibles [28], d'où une analyse moins transparente.

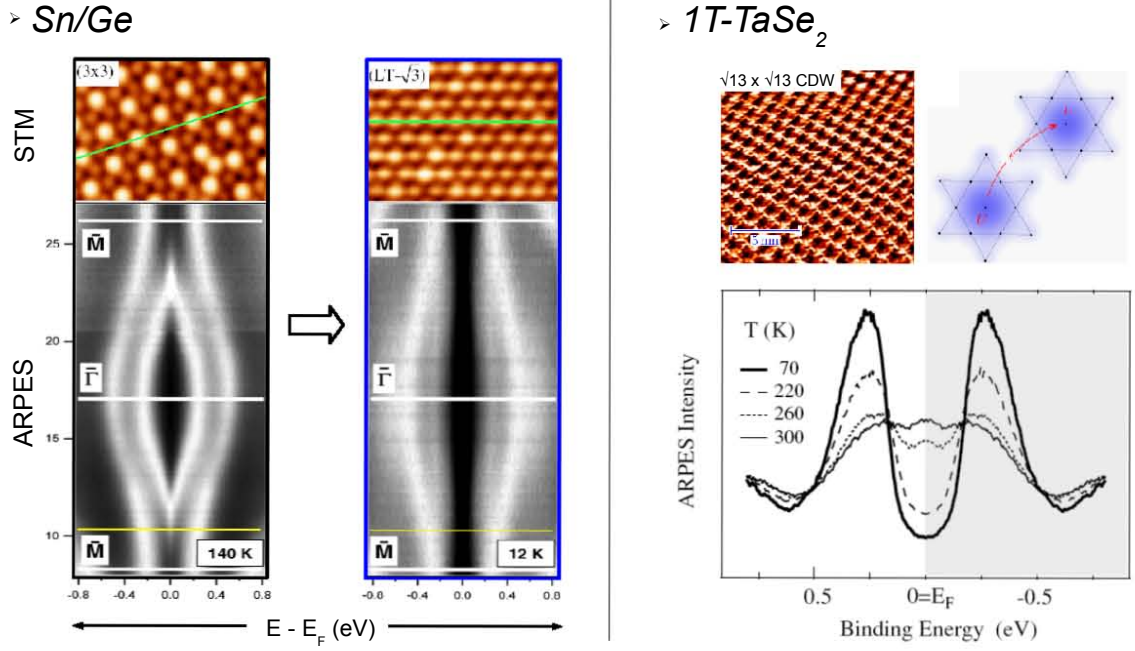


Figure 3.3: Prototypes d'isolants de Mott de surface. *Sn/Ge* : une transition métal–isolant est observée à très basse température (≈ 20 K), associée à une transition structurale $3 \times 3 \rightarrow \sqrt{3}$ [30]. *1T-TaSe₂* : une transition de Mott à la surface de ce composé lamellaire est également observée, à environ 270 K. Cette transition est liée au renforcement de la distorsion structurale associée à l'onde de densité de charge $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$, ce qui a pour effet de diminuer la largeur de bande [23, 31].

pérature *ambiante*, caractérisé par deux bandes très peu dispersives de part et d'autre de E_F séparées d'un gap d'environ 2 eV [32–35]. Les surfaces (Sn,Pb)/Ge(111) présentent un diagramme de phase beaucoup plus complexe en fonction de la température. D'un point de vue structural, ces surfaces diffèrent de K/Si :B et Si/SiC car c'est l'adsorbat qui tient le rôle d'adatome porteur d'une orbitale pendante. A température ambiante, la symétrie $\sqrt{3}$ est observée par LEED et STM, puis une transition vers une phase α reconstruite en 3×3 prend place vers 250 et 210 K pour le plomb et l'étain, respectivement [36, 37]. D'un point de vue électronique, ces deux phases présentent une structure électronique de surface métallique, similaire pour les deux adsorbats [38, 39]. Dans le cas du plomb, la transition fut interprétée par un mécanisme de Peierls [3] impliquant un nesting *partiel* de la surface de Fermi et stabilisant ainsi une onde de densité de charge [36, 40]. En revanche avec l'étain, la topologie de la surface de Fermi exclut catégoriquement une instabilité de Peierls [37], d'autant plus que les phases $\sqrt{3}$ et 3×3 présentent des structures électroniques très similaires [38, 39, 41, 42]. Les conclusions provenant de la photoémission et des sondes structurales (LEED et STM), apparemment contradictoires, ont été réconciliées par des simulations de dynamique moléculaire [41, 43]. Leur conclusion est que la symétrie véritable est la 3×3 , mais que la position des atomes d'étain fluctue dynamiquement entre des configurations haute et basse ; ces fluctuations sont d'autant plus importantes que la température est élevée. Ceci a été confirmé par STM, où ces fluctuations sont repérées par des sauts dans le courant tunnel [44]. Par conséquent, les techniques lentes² comme le

2. Ces techniques sont dites "lentes" non pas en raison du temps caractéristique du mécanisme physique impliqué, mais du temps d'intégration expérimental (temps de pose de la caméra CCD pour le LEED ou

LEED ou le STM n'évaluent qu'une structure atomique moyenne, l'apparente $\sqrt{3}$, alors que la photoémission, plus rapide, sonde la structure électronique instantanée, c'est-à-dire celle de la 3×3 , ainsi que les trois configurations – une haute, deux basses – de l'adatome d'étain associées [45]. Avec trois électrons par maille 3×3 , deux états de surface sont occupés, l'un complètement et l'autre à demi-rempli. Il a été prédit que cet état métallique pouvait présenter de forts effets de corrélation [43]. A très basse température (25 K), une transition métal-isolant associée à une reconstruction de surface $\sqrt{3}$ a été observée dans Sn/Ge [30] (Fig. 3.3), mais pas dans Pb/Ge. Cet état fondamental a été interprété, de nouveau, comme un isolant de Mott [30, 46]. Cependant, le rôle du réseau (éventuellement du couplage électron-phonon) suggéré par la dépendance en température n'est à ce jour pas élucidé. Ce comportement est à rapprocher des observations faites concernant la surface du composé lamellaire $TaSe_2$. En effet, une transition de Mott à basse température est rendue possible dans ce composé grâce au renforcement d'une onde de densité de charge [24]. Celle-ci conduit à une bande demi remplie, dont la largeur diminue avec la température, jusqu'à satisfaire le critère $U/W \gtrsim 1$ [23].

Le comportement de Sn/Si est tout aussi intrigant. Contrairement à (Sn,Pb)/Ge, la reconstruction 3×3 n'est pas observée à basse température ni en LEED ni en STM [47, 48]. Cette différence a été expliquée par des calculs DFT qui montrent que contrairement à Sn/Ge, une transition $\sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$ ne conduit pas au développement d'un phonon de surface *mou* dans Sn/Si [49]. Cependant, les mesures de photoémission à 70 K montrent une dispersion des états de surface exhibant la symétrie 3×3 [47]. Par ailleurs, une transition vers une phase isolante à faible gap a été observée par spectroscopie tunnel, pour des températures inférieures à 70 K [48]. Ces deux éléments ont été interprétés comme la signature d'une transition vers un état d'isolant de Mott, la symétrie 3×3 étant attribuée à un possible ordre magnétique de Néel à 120° affectant le spectre d'excitation à un électron [46, 50]. Cette proposition est séduisante mais ne rend pas compte des deux configurations d'adatome déduites de l'analyse des niveaux de coeur de l'étain [47]. Ceci suggère une autre interprétation, similaire à Sn/Ge, où la phase $\sqrt{3}$ n'est qu'une 3×3 fluctuante [48], mais isolante cette fois.

La thèse de Luis Cardenas [51], réalisée dans l'équipe et qui a précédé le travail présenté dans cette partie, avait pour but de modifier les propriétés électroniques des interfaces alcalins/Si :B. L'idée initiale était de doper l'état de surface dans l'espoir d'induire une transition de l'isolant de Mott vers une phase métallique, celle-ci pouvant se révéler supraconductrice à basse température à l'instar des cuprates dopés [52]. Dans un premier temps et contre toute attente, une nouvelle reconstruction de surface $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ $R30^\circ$ (abrégée " $2\sqrt{3}$ " par la suite) fut observée à une température proche de 220 K [53] dans les échantillons non-dopés (Fig. 3.4). Cette observation conduisit rapidement à s'interroger sur la possibilité d'une stabilisation d'onde de densité de charge bidimensionnelle, et donc sur l'importance du couplage électron-phonon³. Un mécanisme impliquant un nesting de la surface de Fermi fut d'emblée écarté car la phase $\sqrt{3}$ observée à température ambiante est isolante. Par ailleurs, la dépendance en température de la fonction spectrale confirma un fort couplage électron-phonon, comme déjà suggéré dans le travail

vitesse de scan pour le STM).

3. Notons qu'une onde de densité de charge peut être également être favorisée dans le cas de corrélations électroniques importantes entre seconds voisins [29], situation cependant peu raisonnable physiquement.

de Weitering *et coll.* [15]. Ce dernier point associé à l'évidence d'une modulation de la charge conduisit naturellement à l'hypothèse d'isolant bipolaronique [54, 55]. Cet état fondamental est simplement la limite en couplage fort d'une onde de densité de charge, à savoir un ordre prenant la forme d'un réseau de paires d'électrons associées localement à une distorsion statique importante du réseau : les bipolarons. Cette hypothèse permettait de comprendre la transition $\sqrt{3} \rightarrow 2\sqrt{3}$ comme la mise en ordre à longue distance de bipolarons déjà formés à température ambiante et organisés en petits domaines $2\sqrt{3}$ non détectables en LEED. En outre, on comprenait la très grande similitude des structures de bandes mesurées dans les phases $\sqrt{3}$ et $2\sqrt{3}$, étant donné le caractère fortement local des états électroniques. Enfin, l'hypothèse d'un ordre bipolaronique réconciliait ces mesures avec les premières mesures des niveaux de coeur rendant compte de deux configurations de Si/B [9, 10].

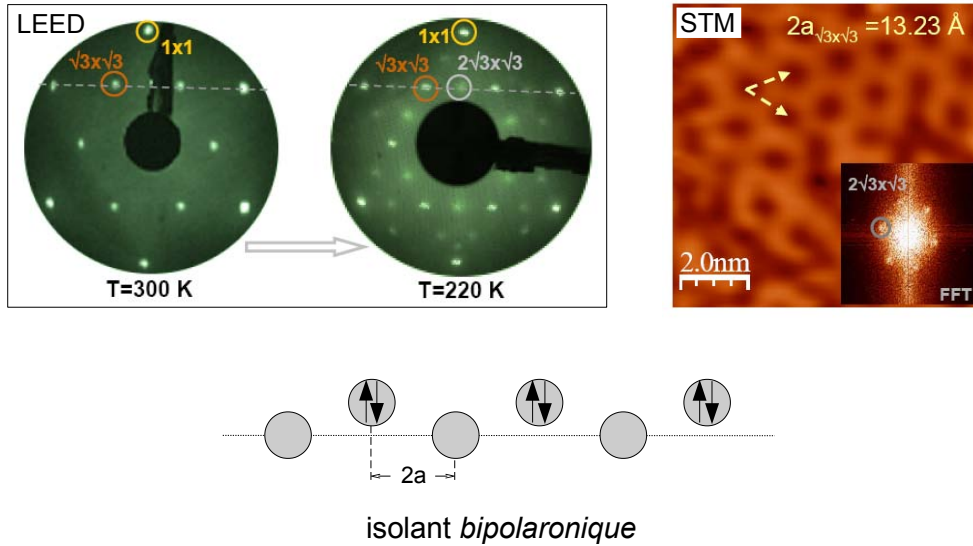


Figure 3.4: Mise en évidence de la phase $2\sqrt{3}$ dans $K/Si:B$, obtenue à basse température (220 K). Ce nouvel état fondamental a été interprété en termes d'isolant bipolaronique, où les effets polaroniques (interaction électron-phonon) dominent les corrélations électroniques [53].

Ma thèse débutait ainsi avec la conviction forte d'un état fondamental dominé non pas par de fortes corrélations électroniques, mais par un fort couplage électron-phonon. Dans un premier temps, nous avons interprété les mesures de photoémission (largeurs spectrales et gap) dans cette optique de forts effets à N corps. Pour cela, nous avons effectué des simulations de fonction spectrale dans le cadre du modèle de Holstein-Hubbard [56], ce qui nous a permis d'estimer les paramètres de couplage. D'un point de vue expérimental, l'indication d'un ordre de charge dans la phase $2\sqrt{3}$ restait à démontrer. Ce fut l'objet des mesures haute-résolution des niveaux de coeur effectuées sur la ligne Cassiopée au synchrotron Soleil. Une grande partie des résultats furent obtenus conjointement avec L. Cardenas et figurent dans sa thèse ; de nouvelles mesures, plus spécifiques à la surface, ont été obtenues et sont présentées ici. Enfin, l'idée de doper $K/Si:B$ restait intéressante car à l'instar de l'isolant de Mott, l'isolant bipolaronique représente le composé "parent" dans les modèles de supraconductivité à haute température critique basés sur un fort couplage électron-phonon [54, 57].

Cependant, d'importantes zones d'ombre demeuraient quant aux aspects *structuraux* de l'interface $2\sqrt{3}$. En effet, un point particulièrement intrigant avec les expériences présentées dans cette thèse est l'observation systématique de la $2\sqrt{3}$ à température *ambiante* contrairement aux résultats de mon prédécesseur [51, 53]. Nous nous sommes donc interrogés sur la signification de la "transition" $\sqrt{3} \rightarrow 2\sqrt{3}$, et par conséquent sur la réalité de cette phase $\sqrt{3}$ observée à température ambiante dans les études précédentes [15, 53]. Une compréhension profonde du diagramme de phase en fonction du taux de couverture permettra de discuter ce point. La $2\sqrt{3}$ s'avèrera être la reconstruction naturelle à saturation, et on montrera son caractère générique à la famille des alcalins [58]. Le point manquant décisif restait bien sûr la détermination de la structure atomique de la $2\sqrt{3}$. Pour ce faire, il était nécessaire de connaître le taux de recouvrement *absolu*. C'est en quelque sorte la "clef de voûte" car le nombre d'atomes de K détermine le nombre d'électrons et par suite, le remplissage des états de surface. Nous avons donc entrepris de déterminer cette quantité expérimentalement. L'analyse comparée avec une surface de référence nous a permis de conclure à un taux de 0.5 MC (6 atomes par maille $2\sqrt{3}$) [59], et non pas 0.33 MC comme proposé initialement [12, 15]. L'arrangement seul des atomes de K permet d'obtenir une structure simple exhibant la symétrie $2\sqrt{3}$, sans avoir à postuler une distorsion affectant les adatoms de Si. Par ailleurs, ce nombre d'électrons est compatible avec un scénario d'isolant de *bandes*, avec trois bandes remplies. Ces deux points nous ont conduit à réexaminer la possibilité d'une description du système dans une approche à un électron. Nous avons donc effectué un calcul DFT sur la structure imaginée [60]. L'analyse de la structure atomique optimisée et de la structure électronique qui en découlent écartera définitivement l'interprétation bipolaronique. On comprendra qu'il s'agit d'une modélisation par trop simplifiée du système, qui se révèle incompatible avec l'expérience d'un point de vue quantitatif, contrairement au calcul DFT.

Par souci de clarté, l'ordre chronologique n'est pas respecté. Ce chapitre est organisé en trois parties. La première concerne le substrat Si :B- $\sqrt{3}$, dont nous rappelons brièvement la structure cristallographique. Nous y présentons également des mesures ARPES/STS haute résolution permettant de mieux comprendre ses propriétés électroniques. La deuxième partie traite des propriétés structurales des interfaces alcalins/Si :B, caractérisées par LEED, XPS et STM. Enfin, la troisième partie traite des propriétés électroniques spécifiques à la reconstruction $2\sqrt{3}$ mesurées par ARPES et STM/STS. Nous finissons en confrontant ces résultats au calcul DFT. Notre étude montrera ainsi que la structure des surfaces alcalins/Si :B- $2\sqrt{3}$ a été résolue, ce qui permet d'expliquer *in fine* les propriétés électroniques dans un modèle d'isolant de bande.

3.2 Propriétés du substrat Si(111) :B

Dans cette partie, nous discutons les propriétés structurales et électroniques du substrat majoritairement utilisé dans cette étude : la surface (111) du silicium dopé bore, abrégée Si(111) :B. Il est fondamental de bien cerner ce système de référence, afin de pouvoir élucider les mécanismes à l'origine des propriétés nouvelles induites par les dépôts d'alcalins. Notre contribution propre, développée au cours de cette thèse, repose sur la combinaison de mesures de photoémission et de spectroscopie tunnel haute-résolution. Dans un premier temps, nos mesures de photoémission permettront de réconcilier les différentes études de la littérature réalisées au début des années 1990 [4,6,61] et de montrer l'accord remarquable avec les calculs *ab initio* basés sur le modèle de structure $B(S_5)$ [7]. De nouveaux éléments, concernant notamment les états de volume, seront également apportés. Dans un second temps, les mesures de spectroscopie tunnel complèteront les mesures de photoémission, en nous fournissant de précieuses informations concernant les états inoccupés. Les états associés aux orbitales pendantes des adatoms de Si joueront un rôle fondamental sur les surfaces recouvertes d'alcalins. Enfin, l'analyse de certains défauts de structure, les lacunes de bore, nous renseignera indirectement sur les propriétés spectrales des états dispersifs basés sur les liaisons pendantes. Ce travail est à rapprocher de l'étude de Berthe *et coll.* [8] et plus récemment, celle de Nguyen *et coll.* [62].

3.2.1 La reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°

3.2.1.1 Caractérisation LEED/STM

Nous commençons par décrire la procédure expérimentale concernant la préparation de la surface de Si(111) :B. Nous utilisons des échantillons fortement dopés, de résistivité $\rho \approx 10^{-3} \Omega.cm$; cela correspond à une densité de dopants de $1,4 \cdot 10^{19}$ par m^3 , soit une proportion *dans le volume* de 3 atomes de B pour 10000 atomes de Si environ. Les échantillons sont chauffés par effet Joule, un courant électronique parcourant le matériau. Leur température est mesurée par un pyromètre. L'échantillon est tout d'abord dégazé sous ultra-vide jusqu'à 700°C pendant quelques heures, ce qui permet d'obtenir une bonne pression de base à cette température ($P \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar). Ensuite, nous procédons à une série de recuits courts (ou "flashes") à des températures croissant jusque 1200°C environ. Cette étape permet dans un premier temps de désorber l'oxyde natif SiO_x de la surface (vers 900°C) puis, aux plus hautes températures, de développer de larges terrasses atomiques ordonnées. La durée de flash, de l'ordre de 10 s, est en réalité adaptée à chaque itération pour ne pas atteindre des pressions excédant $2 \cdot 10^{-9}$ mbar environ. En effet, la surface non-reconstruite est potentiellement très réactive aux gaz ambiants (notamment le carbone) en raison de la présence de liaisons "pendantes" (électrons non-appariés). Entre deux flashes successifs, la température de l'échantillon est abaissée à 700°C afin de récupérer en pression. Après le dernier flash, l'échantillon est rapidement descendu à 850°C, et y est maintenu pendant quelques heures afin de faire ségréger le B du volume vers la surface. A la fin de ce recuit, la température est abaissée lentement (par paliers de -30°C/min) jusqu'à 600°C, puis plus rapidement jusque l'ambiante.

La procédure indiquée ci-dessus permet d'obtenir une surface (111) du silicium reconstruite en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° (abrégée " $\sqrt{3}$ " par la suite). Cette reconstruction est bien connue et a été largement étudiée depuis sa découverte à la fin des années 1980 [63, 64]. Nous

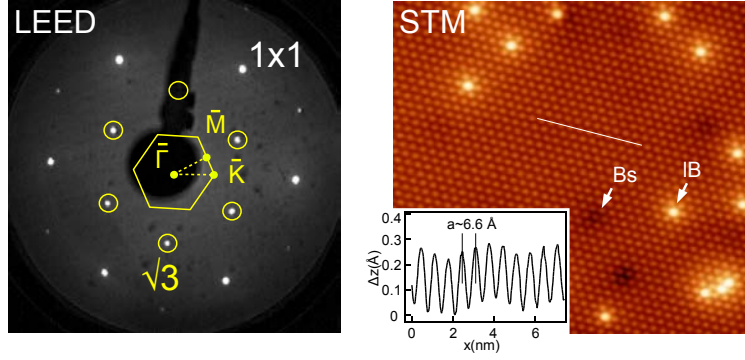


Figure 3.5: Observation expérimentale de la reconstruction hexagonale " $\sqrt{3}$ " du Si(111) dopé B. A gauche : cliché LEED obtenu à une énergie primaire d'électrons $E=50$ eV ; la zone de Brillouin reconstruite (trait plein), ainsi que les directions de haute symétrie (traits pointillés) sont indiquées. A droite : image STM obtenue à température ambiante ($U=+1.5$ V ; $I=0.2$ nA). Une très faible concentration de lacunes de bore (IB) est observée ; les dopants de subsurface ("Bs") apparaissent comme des protusions sombres dans cette polarité.

l'observons tout d'abord par diffraction d'électrons lents, comme indiqué Fig. 3.5 (image de gauche). Le cliché présenté, mesuré à une énergie primaire d'électrons de 50 eV, exhibe des tâches de diffraction organisées sous forme d'un réseau hexagonal qui est une image du réseau réciproque de la surface. La première série, la plus resserrée autour de l'ordre 0 (ici, caché par le canon à électrons) et que l'on a indiquée par les cercles jaunes, représente la diffraction d'ordre 1 et permet de déterminer la maille élémentaire du réseau réciproque. Sur la figure, la première zone de Brillouin de la surface reconstruite en $\sqrt{3}$ est délimitée par la ligne jaune ; nous avons également indiqué les points remarquables, à savoir $\bar{\Gamma}$, $\bar{K}$ et $\bar{M}$, ainsi que les directions de haute symétrie les reliant (pointillés) qui nous seront utiles plus tard pour déterminer la direction des $k_{//}$ mesurés par photoémission résolue en angle. La deuxième série de tâches constitue la diffraction d'ordre 2 associée à la reconstruction $\sqrt{3}$. Elle constitue également l'ordre 1 d'une hypothétique *surface* 1×1 , puisqu'elle est tournée de 30° et dilatée d'un facteur $\sqrt{3}$ par rapport à la série associée à la diffraction d'ordre 1 par la $\sqrt{3}$. En revanche, il est possible que cette intensité diffractée corresponde également à l'interaction d'électrons incidents uniquement avec les plans non-reconstruits sous la surface. C'est pourquoi on observe souvent la persistance du signal 1×1 sur des surfaces très désordonnées.

Le microscope à effet tunnel, ou STM, nous fournit une image topographique de la surface (Fig. 3.5, à droite). Il s'agit d'une image dans l'espace des positions par opposition au LEED qui en donne une image dans l'espace des vecteurs d'onde. Par conséquent, le LEED ne révèle que la symétrie d'un ordre établi à longue distance. La topographie présentée ici a été mesurée à température ambiante avec des paramètres de jonction tunnel standards que l'on retrouvera par la suite, soit un bias $U = +1.5$ V (on sonde donc les états inoccupés) et un courant tunnel de consigne $I = 0.2$ nA. Conformément au LEED, on observe bien un arrangement atomique de symétrie hexagonale. L'analyse d'un profil de corrugations réalisé sur une dizaine de mailles (coin gauche au bas de la figure) permet de déterminer le paramètre de ce réseau $a \approx 6.6$ Å, soit effectivement $\sqrt{3}$ fois le paramètre de la 1×1 (3.85 Å). Le STM permet également de mettre en évidence les défauts intrinsèques à cette surface que nous pouvons classer en deux types.

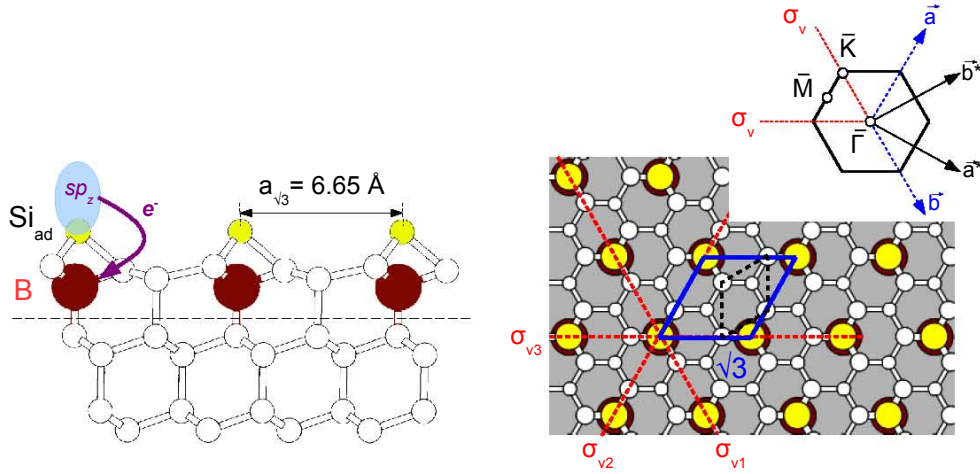
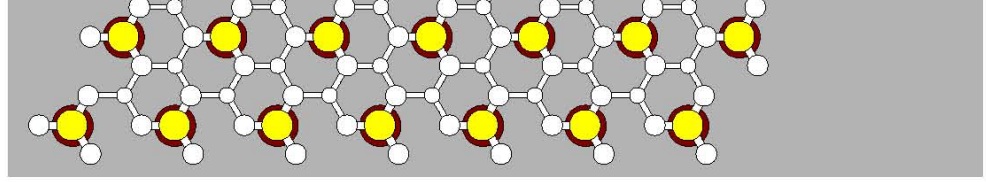


Figure 3.6: Modèle $B(S_5)$ pour la structure $Si(111):B-\sqrt{3}$ [4, 7]. Les atomes de B (rouge) se substituent à des atomes de Si du deuxième plan de subsurface. La distorsion $\sqrt{3}$ est stabilisée par le transfert de l'électron pendant de l'adatome de Si (jaune) vers le B jouant son rôle d'accepteur. Sur la vue de dessus, les mailles élémentaires de surface $\sqrt{3}$ et 1×1 (primitive) sont indiquées en lignes bleu et pointillée noire, respectivement. L'insert montre la position des plans de symétrie par rapport à la première zone de Brillouin. Figure partiellement adaptée de [69].

Les premiers, dénotés "Bs", apparaissent comme des protusions sombres, traduisant la présence de dopants en subsurface (plus profonds que la 5^{ème} couche [65]). Les autres défauts, dénotés "IB", apparaissent très brillants et sont associés à des lacunes de bore [8] au sein des plans reconstruits en $\sqrt{3}$.

3.2.1.2 Le modèle de structure $B(S_5)$

Nous présentons ici le modèle de structure $B(S_5)$ qui est maintenant largement accepté pour décrire la surface $Si(111):B-\sqrt{3}$ (Fig. 3.6). Sur le schéma de gauche qui montre une vue de coupe, les atomes de B (rouge) sont localisés en subsurface, deuxième couche, et dans l'axe des adatoms de Si (jaune). Chaque atome de B possède donc cinq voisins, les quatre premiers formant un tétraèdre le surplombant et le cinquième étant situé juste en-dessous de lui. Dans ce modèle, on compte un atome de B par cellule élémentaire $\sqrt{3}$, de même pour les adatoms de Si, soit une concentration surfacique de $\frac{1}{3}$ monocouche (MC) par rapport à la surface non-reconstruite. Cette structure a été validée en comparant les oscillations d'intensité LEED en fonction de l'énergie d'électron (I-V LEED) [51,66] ainsi que les mesures de photodiffraction [67] aux simulations basées sur un modèle de diffusions multiples. Les positions précises des atomes, non indiquées ici, sont obtenues en laissant relaxer la structure jusqu'à optimisation du facteur de Pendry [68].

Pour comprendre l'origine de cette reconstruction, il faut se rappeler que l'énergie de surface d'un semiconducteur est généralement abaissée en supprimant les électrons non-appariés. Cela se réalise en déformant le réseau, ce qui a pour effet de modifier les hybridations entre orbitales et de conduire à des liaisons chimiques complètement occupées. La reconstruction est bien sûr stable si le gain d'énergie obtenu en plaçant les électrons non-appariés dans de telles liaisons est supérieur au coût en énergie élastique associé à la déformation. Dans le cas qui nous intéresse, le caractère accepteur du B (trois

électrons sp) va être fondamental. Dans un premier temps, on imagine la surface (111) non-reconstruite. Sur celle-ci chaque adatome de Si (première couche, à ne pas confondre aux adatoms de la $\sqrt{3}$ indiqués en jaune) est alors hybridé avec trois atomes de la deuxième couche et dispose donc d'un électron non-apparié localisé dans une orbitale de type sp pointant vers le vide. Dans la situation présentée Fig. 3.6, un atome de B ayant ségrégé du volume s'est substitué à un atome de Si de la deuxième couche, ce dernier se plaçant en position apicale et formant donc l'adatome de la $\sqrt{3}$. Le B forme alors quatre liaisons avec les quatre atomes de Si. Parmi eux, les trois atomes de la première couche, initialement hybridés trois fois dans la configuration adatome, deviennent hybridés quatre fois et saturent donc leurs liaisons. Les liaisons formées par le B sont remplies grâce au transfert d'un électron de l'adatome en position apicale, lequel étant hybridé trois fois et comptant trois électrons, sature également ses liaisons. Notons que la $\sqrt{3}$ est une reconstruction très courante du Si(111), induite par la chemisorption d'adsorbats métalliques tels que l'aluminium, le gallium ou encore l'indium [70]. A la différence de l'interface Si :B- $\sqrt{3}$, ces adsorbats également trivalents sont plus volumineux et adoptent la position d'adatome. Cela leur permet d'être plus éloignés des atomes de silicium et de minimiser ainsi l'encombrement stérique.

La vue de dessus (Fig. 3.6), permet de visualiser la maille élémentaire de la $\sqrt{3}$ (ligne bleue). Nous n'avons représenté en blanc que les atomes de Si des première et deuxième couche. La maille non-reconstruite 1×1 (pointillés) comporte à ses sommets un atome de la première couche (adatome de la 1×1) et un atome de la deuxième couche à l'intérieur. La $\sqrt{3}$ est fondamentalement formée par les nouveaux adatoms de Si sous lesquels se trouvent les atomes de B. On visualise bien que dans cette géométrie reconstruite chaque adatome, fournissant 3 électrons, est hybridé à trois adatoms de la géométrie non-reconstruite, ces derniers partageant leurs quatre électrons dans quatre liaisons, dont une avec le B.

Nous terminons ce paragraphe concernant la structure du Si :B- $\sqrt{3}$ en discutant ses propriétés de symétrie. Commençons par les éléments de symétrie ponctuelle. Avec cette surface reconstruite, le cristal possède un axe de rotation d'ordre 3 (C_3) et trois plans miroir verticaux contenant cet axe (σ_v). Les plans miroir sont portés par les trois liaisons formées par l'adatome de Si et ses trois voisins de la première couche (lignes pointillées rouges). Le groupe ponctuel est par conséquent C_{3v} [71]. Le groupe d'espace, incluant les translations, se détermine en positionnant les plans miroir par rapport à la zone de Brillouin (insert). Nous remarquons que ces derniers sont portés par les directions $\bar{\Gamma}\bar{K}$, d'où le groupe d'espace C_{3v}^2 . Cette propriété importante nous permettra de discuter plusieurs points concernant la structure électronique.

3.2.2 Structure électronique

3.2.2.1 Structure de bandes mesurée par photoémission

Etats de volume du Si Avant de discuter les états de surface/interface liés à la reconstruction $\sqrt{3}$, nous avons estimé intéressant de présenter nos mesures concernant les états de *volume* du Si. Nous donnons deux motivations à cela : la première, plutôt d'ordre pratique, est que l'analyse de ces états fournira un repère particulièrement utile quand il s'agira de confronter la structure de bande mesurée au calcul et d'identifier les états de surface ; la seconde, plus fondamentale, est l'engouement récent pour les semiconduc-

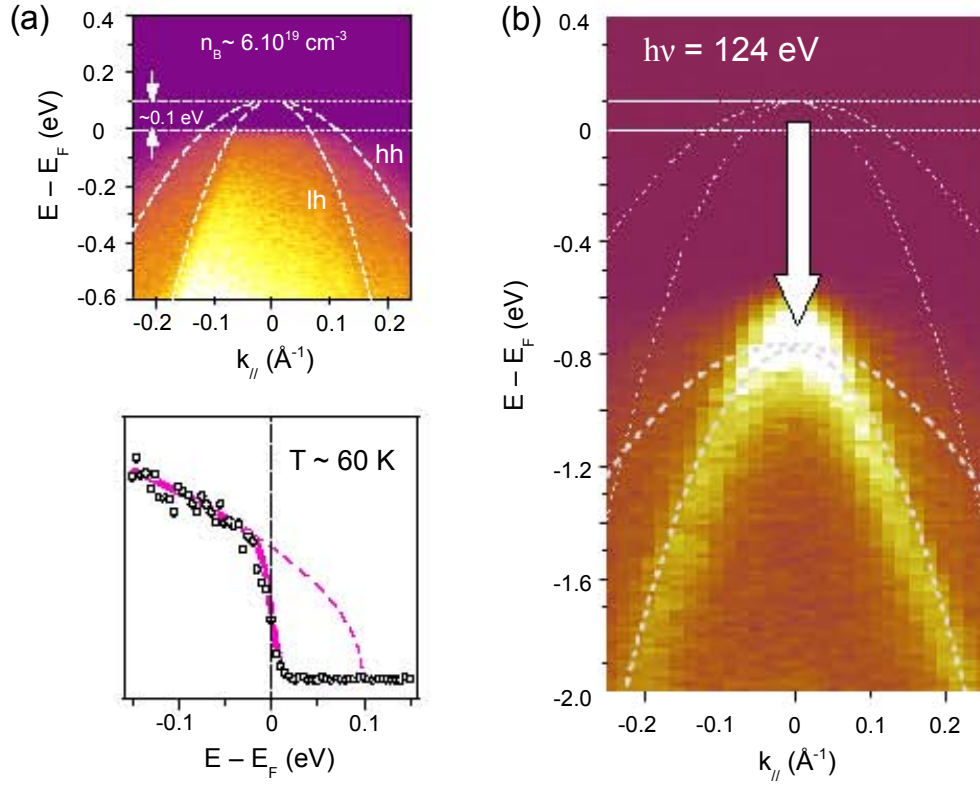


Figure 3.7: États de volume du Si observés par ARPES. (a) Les mesures obtenues à 60 K et en utilisant une énergie de photons $h\nu = 21.21 \text{ eV}$ mettent en évidence deux états – trous légers ("lh") et trous lourds ("hh") – au niveau de Fermi; la forte concentration en B transforme en effet le Si en un semiconducteur dégénéré. La concentration que l'on déduit d'après le nombre d'états dans la poche de trous ($n_B \approx 6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$) est en accord avec la valeur déduite de la résistivité ($n_B \approx 2.10^{19} \text{ cm}^{-3}$). (b) En utilisant une énergie de photon plus élevée ($h\nu = 124 \text{ eV}$), on observe un décalage en énergie de ces états, vers de plus hautes énergies de liaison. Cela confirme leur caractère volumique, par une dépendance de l'énergie avec le vecteur d'onde perpendiculaire.

teurs très fortement dopés (diamant [72–74] et silicium [75–77] avec un dopage de l'ordre de quelques %), en raison de la découverte d'une phase supraconductrice à très basse température ($T_c < 5$ et 1 K pour le diamant et le silicium, respectivement).

L'élément-clé réside dans le fait que les semiconducteurs dopés peuvent présenter une transition isolant–métal en fonction de leur concentration en dopants. Dans la limite des faibles concentrations, les porteurs (électrons ou trous) restent localisés autour des impuretés, effet résultant d'un mécanisme de localisation d'Anderson [78] du fait du désordre très élevé (du point de vue des porteurs). En augmentant la concentration en dopants, on restaure un ordre partiel en permettant aux porteurs de sauter d'impureté en impureté. Les niveaux d'impuretés se recouvrent et forment alors une "bande"⁴. Dans le cas d'un dopage p , il s'agit d'une bande de trous; ces états se recouvrent et s'hybrident avec la bande de valence conduisant, à l'équilibre, à un positionnement du niveau de Fermi sous le haut de cette bande de valence. On parle alors de semiconducteur "dégénéré", par analo-

4. L'emploi des guillemets vient du fait que $\vec{k}$ n'est pas un bon nombre quantique et qu'il faudrait plutôt parler d'une densité d'états de largeur non-nulle.

gie au gaz d'électrons d'un métal, puisqu'on retrouve des états (partiellement) délocalisés au niveau de Fermi. Une transition de l'état isolant vers l'état métallique est observée à une certaine concentration critique n_c . Dans le cas du silicium dopé bore, les mesures de transport montrent l'apparition d'une conductivité non-nulle à $n_c \approx 4.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [79]. Etant donnée la résistivité des échantillons avec lesquels nous travaillons ($\rho \approx 10^{-3} \Omega.cm$), nous avons déjà estimé la concentration de B à $1,4.10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ce qui est supérieur à la valeur critique. Nous devrions donc observer des états de volume au niveau de Fermi.

Nous présentons Fig. 3.7, les spectres ARPES que nous avons obtenus sur le Si :B et qui confirment cette idée. Nous présentons en (a) la mesure réalisée à Nancy en utilisant le rayonnement UV à 21.21 eV fourni par une lampe à He; la température de l'échantillon est $T \approx 60 \text{ K}$. La carte d'intensité $I(k_{//}, E)$ présentée, obtenue dans une fenêtre d'énergie proche du niveau de Fermi, montre deux zones d'intensité différentes, la plus intense (jaune) étant centrée autour de $k_{//}=0$. Afin de comprendre la nature de ces états, nous avons superposé en pointillés les dispersions paraboliques associées aux bandes *sp* de trous lourds ("hh", $m^*=0.48$) et de trous légers ("lh", $m^*=0.16$) du Si. On constate que ces deux bandes délimitent remarquablement bien les deux zones mentionnées; par conséquent, nous associons l'intensité mesurée aux états de volume du Si. Le graphe du dessous représente l'intensité des états intégrés en $k_{//}$. On voit clairement que ces états sont représentés au niveau de Fermi, ce qui confirme la caractère dégénéré du semiconducteur que nous étudions. Si cela est également observé dans le diamant très dopé [72–74], nos mesures semblent être une première en ce qui concerne le Si⁵. La ligne continue rose est un ajustement du "step" de Fermi obtenu en utilisant une forme phénoménologique $\propto \sqrt{E - E_0}$ (pointillés) pour décrire le poids spectral des états intégrés en $k_{//}$. A partir de l'amplitude de la poche de trous ($E_0 = 0.1 \text{ eV}$) et de l'expression exacte de la densité d'états en fonction des masses effectives de ces derniers, il nous est possible de déduire un nombre de trous et par suite, de dopants, d'environ $6.10^{19} \text{ cm}^{-3}$. C'est en bon accord avec la concentration obtenue précédemment d'après la résistivité. Enfin, une deuxième preuve du caractère volumique de ces états est leur variation avec l'énergie de photon (Fig. 3.7 (b)). La mesure présentée a été obtenue sur la ligne Cassiopée (synchrotron Soleil) en utilisant un rayonnement de 124 eV. On constate un très net décalage des bandes discutées précédemment, d'environ 0.8 eV vers les hautes énergies de liaison, qui est l'indication d'une dépendance de l'énergie de ces états avec le vecteur d'onde perpendiculaire à la surface. On remarque également que la bande de trous légers est devenue très intense (notamment à $k_{//} = 0$) et sa dispersion, bien définie contrairement aux mesures à 21.21 eV. Cet effet peut provenir d'une section efficace plus importante à 124 eV; à cette énergie, le libre parcours moyen est également plus important, d'où une plus grande sensibilité aux états de volume.

Etats de surface spécifiques à la reconstruction $\sqrt{3}$

Dénombrement des états de surface Après avoir identifié les états de volume du Si, intéressons-nous maintenant à la structure de bandes de surface. En raison du faible libre parcours moyen des électrons, les mesures à 21.2 eV doivent être particulièrement

5. Des mesures ARPES ont été menées très récemment sur des échantillons de Si très fortement dopés, dont la concentration excède la valeur critique obtenue par des mesures de transport [77]. Cependant, aucun état n'a été observé au niveau de Fermi.

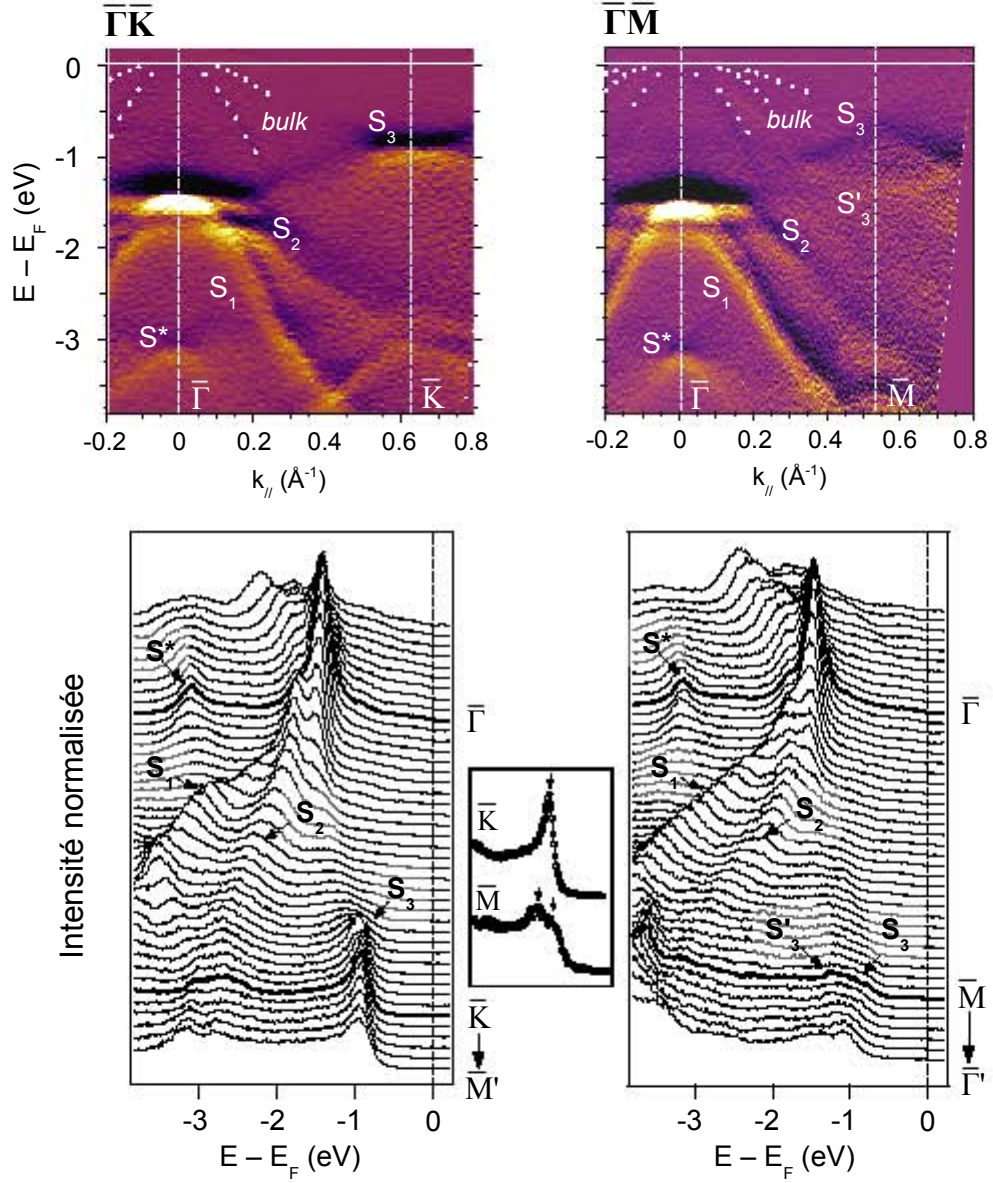


Figure 3.8: Structure électronique de surface du Si :B- $\sqrt{3}$ observée par ARPES ($h\nu = 21.21$ eV) à température ambiante. En haut : cartes d'intensité spectrale $I(k_{||}, E)$ obtenues dans les directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}\bar{K}$ et $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Plusieurs états sont répertoriés, notamment S_1 , S'_1 et S_2 au caractère fortement dispersif, contrairement à l'état S_3 situé plus près du niveau de Fermi. En bas : séries de coupes à $k_{||}$ constant (ou "EDC") correspondant aux cartes d'intensité présentées au-dessus. L'encadré met en évidence une levée de dégénérescence de l'état initialement dénoté S_3 au point $\bar{M}$ (S_3 et nouvel état S'_3); celle-ci n'est pas observée au point $\bar{K}$.

sensibles à ces états. L'intensité spectrale associée doit être importante, ce qui doit permettre *in fine* de les distinguer des états du volume. Ce serait sans compter les effets de section efficace. Un contre-exemple particulièrement frappant est le cas des états de volume d des métaux nobles, dont l'intensité spectrale est beaucoup plus importante que celle de l'état de surface (Shockley), de nature *sp*. *A priori*, il n'est pas possible de se prononcer catégoriquement sur le caractère surfacique d'un état sans mesure de sa dispersion perpendiculaire. En revanche, tous les états ont la même nature chimique dans le Si (*sp*), aussi l'intensité à elle seule permet de distinguer les états de surface de ceux du volume. Ceci est d'autant plus vrai que nous travaillons, dans un premier temps, en lumière non polarisée et par conséquent, ne privilégions pas une symétrie (orientation) particulière.

Nous présentons Fig. 3.8, les cartes d'intensité de photoémission enregistrées dans les directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}\bar{K}$ et $\bar{\Gamma}\bar{M}$ de la surface. Les mesures ont été obtenues à température ambiante, avec une lampe UV non monochromatisée. Afin de bien visualiser sur ces images à la fois les structures spectrales de faible et forte intensité, le signal a été dérivé. Une série de coupes prises à $k_{//}$ constant (ou "EDC's" en anglais pour "Energy Distribution Curves"), obtenue à partir des données brutes, est indiquée en-dessous de chaque image. Nous retrouvons tout d'abord les états de volume discutés précédemment, de faible intensité et indiqués par les flèches. A plus haute énergie de liaison (-1.5 eV), on observe une très forte intensité au point $\bar{\Gamma}$, qui se répartit principalement en trois états S_1 , S_2 et S_3 à mesure qu'on s'éloigne de ce point. Aux points de haute symétrie, tous trois présentent un repliement manifeste de l'intensité spectrale. C'est un argument supplémentaire en faveur d'un caractère surfacique, puisque le potentiel associé à la reconstruction $\sqrt{3}$ semble les affecter significativement. Un quatrième état, noté S^* , localisé en centre de zone, est également identifié ; son caractère surfacique est le plus affirmé, car il disparaît très rapidement sous dépôt d'alcalins notamment. L'état S_3 , contrairement aux états S_1 et S_2 présente un comportement singulier. En effet, au point $\bar{K}$ l'analyse de l'EDC (encadré) montre une contribution très intense, alors qu'au point $\bar{M}$ la forme de raie asymétrique suggère une deuxième contribution, et par conséquent un état de surface supplémentaire S'_3 . C'est l'indication d'une levée de dégénérescence, et ce point se comprend par un argument de symétrie. La symétrie impose que les états propres à un certain $\vec{k}$ relèvent des représentations irréductibles du *groupe du vecteur d'onde* [71]. Ce groupe, qui est un sous-groupe du groupe ponctuel du cristal, contient les éléments de symétrie laissant $\vec{k}$ invariant⁶. Si l'on reprend le schéma présenté Fig. 3.6, on constate que le point $\bar{K}$ est laissé invariant par tous les éléments de symétrie de la surface, d'où le groupe C_{3v}^2 . De ce groupe découlent deux représentations irréductibles de dimension un (A_1 et A_2) et une de dimension deux (E). L'état auquel nous nous intéressons fait intervenir des liaisons arrières basées sur des orbitales p_x et p_y ; l'analyse de la table des caractères montre que ces fonctions sont nécessairement couplées par les éléments de symétrie et relèvent de la représentation E , d'où une dégénérescence essentielle double au point $\bar{K}$. Qu'en est-il en $\bar{M}$? Ce point possède une symétrie moins riche que $\bar{K}$, puisqu'il n'est laissé invariant que par un seul des plans miroir, d'où le groupe C_{1h} . Ce groupe ne possède que des représentations irréductibles de dimension un (A' et A''), d'où une levée complète de la dégénérescence. Un raisonnement similaire permet de comprendre et maîtriser l'ouverture de gaps dans la structure électronique de surfaces nanotexturées (par exemple, reconstruction triangulaire d'Ag/Cu(111) [80]), mais également dans le

6. A un vecteur d'onde $\vec{G}$ du réseau réciproque près.

spectre acoustique de guides d'onde (dispositifs SAW) et le spectre optique de cristaux photoniques.

Surfaces d'énergie constante La symétrie des états électroniques peut être visualisée au moyen de coupes à énergie constante (*band mappings* en anglais). Cette méthode permet de connaître, en fonction de l'état considéré, les composantes du potentiel qui conduisent à des repliements de poids spectral significatifs. Cela peut être particulièrement important pour comprendre les reconstructions de surface et leur connection éventuelle avec certains états électroniques, notamment dans les mécanismes de type Peierls où la reconstruction est stabilisée par l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi. A Nancy, l'analyseur (Scienta SES-200) est configuré de telle sorte que les fentes sont parallèles au plan d'incidence des photons. Par conséquent, il faut tourner l'échantillon autour de l'axe normal d'émission pour sonder toute la zone de Brillouin, ce qui rend assez délicat la reconstitution de l'intensité mesurée dans le plan (k_x, k_y) . Sur la ligne Cassiopée (synchrotron Soleil), en revanche, l'analyseur (Scienta R4000) est monté en configuration de fentes perpendiculaires. La zone de Brillouin est alors parcourue par tranches adjacentes, en tournant l'échantillon autour d'un axe qui est cette fois parallèle au fentes. La reconstitution dans le plan (k_x, k_y) est donc grandement facilitée. Nous avons profité de cette situation pour réaliser les band mappings de la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$, qui est d'ailleurs, en raison de sa faible réactivité, un bon candidat pour une mesure longue de ce type.

Nous présentons Fig. 3.9 (a), une sélection de surfaces d'énergie constante qui mettent en évidence la symétrie des états listés précédemment, l'énergie indiquée étant l'énergie de liaison (mesurée par rapport à E_F). Nous précisons que cette série de données a été obtenue à 21 eV en utilisant un faisceau polarisé horizontalement (voir schéma). Ceci permet de sonder typiquement les états de types p_x et p_z , au détriment des états p_y . En effet, compte-tenu des règles de sélection de l'opérateur dipolaire électrique, les états initiaux pairs par rapport au plan *miroir* (Ozx)⁷ doivent être favorisés. En toute rigueur, ceci n'est vrai que pour des électrons émis à la normale ($k_x = k_y = 0$). Quand on s'en écarte, le plan miroir est modifié, résultant en un mélange d'états de polarisation différentes. Cependant, étant donné qu'ici les angles d'émission restent faibles ($< 20^\circ$), ces effets de mélange ne sont pas significatifs.

Les images présentées sont tracées dans le repère des angles d'émission (θ_x, θ_y) , sur lequel nous avons délimité la première zone de Brillouin. Aux énergies cinétiques et angles d'émission considérés ici, la distorsion de la zone de Brillouin obtenue en inversant les relations $k_x = 0.512\sqrt{E_{cin}} \sin \theta_x$ et $k_y = 0.512\sqrt{E_{cin}} \sin \theta_y \cos \theta_x$ est faible et sans importance pour notre propos. En (b), nous avons indiqué à titre de comparaison les dispersions mesurées à Nancy dans la même configuration de polarisation, à l'aide d'une lampe UV monochromatisée. Il s'agit de nos mesures les plus précises concernant le Si :B, obtenues par ailleurs sur une grande gamme de vecteurs d'onde. L'accord avec les données synchrotron a été vérifié. Il est important de remarquer qu'on retrouve tous les états mesurés sans monochromateur (Fig. 3.8), mais avec un degré de détail accru notamment en ce qui concerne les états du volume (pointillés). Lors de la discussion des surfaces d'énergie constante, le lecteur est invité à se référer à ces dispersions.

La première surface, mesurée à 0.3 eV, révèle la symétrie des états du volume. En centre de zone, on distingue un lobe plus intense qui est associé aux trous légers ; sa

7. Les états pairs sont invariants suite à la réflexion par rapport à ce plan miroir.

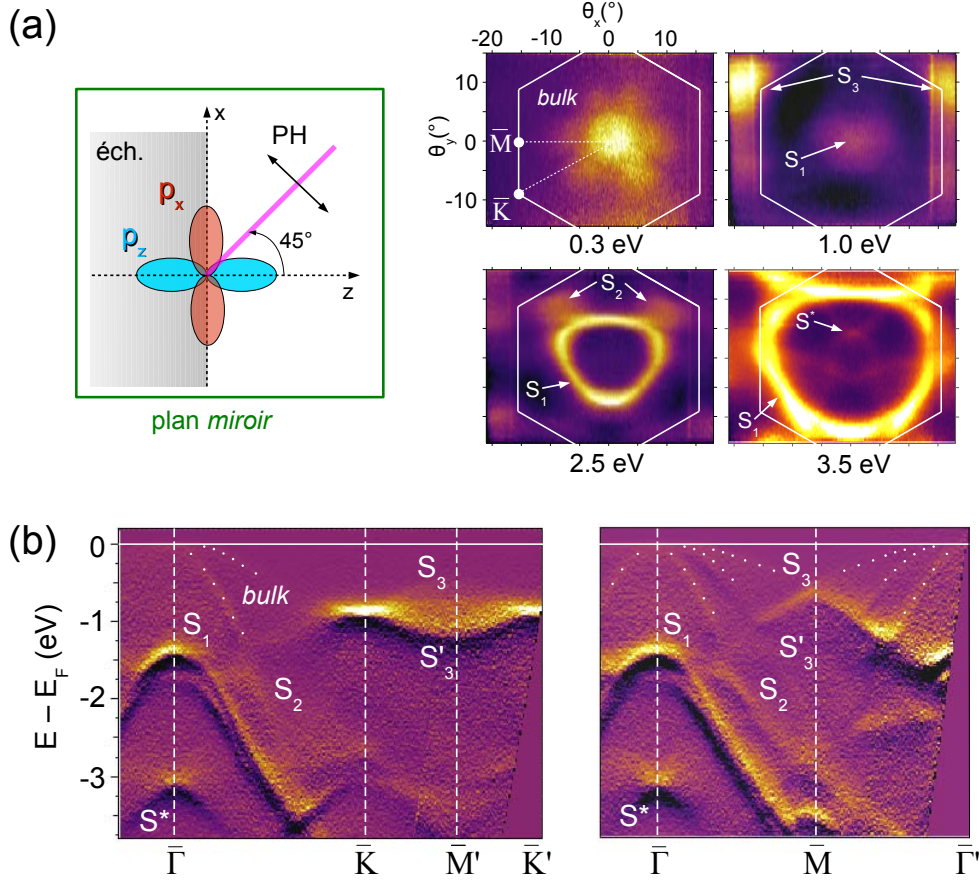


Figure 3.9: Surfaces d'énergie constante de $Si(111) :B-\sqrt{3}$. (a) Mesures obtenues sur synchrotron à 21 eV, en lumière polarisée horizontalement (voir schéma). (b) Dispersions obtenues dans des conditions "similaires" (polarisation, monochromateur) à Nancy, à titre de comparaison et comme guide à la lecture de images présentées en (a). Voir texte pour plus d'explications.

symétrie, dans la mesure de la résolution angulaire disponible, est approximativement circulaire. En revanche, l'intensité plus faible observée en s'éloignant de $\bar{\Gamma}$, associée aux trous lourds, présente clairement une symétrie hexagonale, avec six lobes orientés dans les directions $\bar{\Gamma}\bar{M}$. On remarque que le signal associé à ces états du volume ne forme pas des contours nets. En effet, comme on le voit distinctement sur la Fig. 3.7, la mesure de photoémission est sensible à un *continuum* d'états obtenu en projetant sur la surface des états de volume de vecteur d'onde perpendiculaire et par suite, d'énergie variables. A plus haute énergie de liaison, nous atteignons les états de surface. Pour commencer à 1.0 eV, le poids spectral intense localisé au voisinage des points $\bar{K}$ provient des états dégénérés S_3 et S'_3 . Il est difficile de se prononcer sur la symétrie de ces états (ordre trois ou ordre six ?) car l'enregistrement aux points équivalents est soit indisponible, soit de moins bonne qualité (bas de l'image, fin de la mesure) probablement en raison d'un début de contamination de la surface. Au centre de zone, on note un lobe d'intensité que l'on associe à la queue de la fonction spectrale de l'état S_1 (à la normale, son énergie de liaison, donnée par la position du maximum d'intensité, est de 1.4 eV environ). A 2.5 eV, l'état S_1 est caractérisé par un contour bien défini prenant la forme d'un hexagone déformé, se rapprochant du triangle et exhibant par conséquent un axe de rotation d'ordre trois. A ce contour s'ajoute une paire

d'"oreilles" d'intensité plus faible et diffuse, qui semblent pointer vers $\bar{M}$. On leur associe l'état S_2 , dont la dispersion est similaire à l'état S_1 . A première vue, la symétrie d'ordre trois semble brisée par ces états, donnant à l'image l'allure d'un célèbre personnage de Walt Disney⁸. En réalité, de l'intensité plus faible est trouvée pointant vers les autres points $\bar{M}$, de sorte que l'état S_2 consiste en 3 paires d'oreilles, chaque oreille pointant vers un point $\bar{M}$. En augmentant encore l'énergie, le contour relatif à l'état S_1 s'approche du bord de zone, chaque sommet tendant vers un point $\bar{K}$. A 2.5 eV, on remarque cependant une distorsion du contour de sorte que ce dernier n'intercepte pas les points $\bar{K}$: c'est la manifestation de l'ouverture d'un gap. Enfin, à l'intérieur du contour décrivant S_1 , on distingue le signal associé à l'état S^* , de symétrie d'ordre trois également.

Nous finissons par discuter la symétrie des états observés sur ces surfaces d'énergie constante. Considérons, pour fixer les idées, un état Φ_1 de vecteur d'onde $\vec{k}_1$ et d'énergie E_1 . L'action des éléments du groupe ponctuel du cristal va générer de nouveaux vecteurs d'onde $\vec{k}_j$, l'ensemble formant ce qu'on appelle une *étoile* de vecteurs d'onde ; cette étoile est par conséquent invariante sous l'action du groupe ponctuel et exhibe notamment l'ordre de rotation. Les états Φ_j associés à cette étoile ont tous même énergie par invariance du potentiel cristallin ; par conséquent, l'étoile des vecteurs d'onde apparaît sur une même surface d'énergie constante. Pour ensuite obtenir un contour, il faut tenir compte d'une dispersion autour de $\vec{k}_1$, ce qui génèrera de nouvelles étoiles, etc. De manière générale, la dispersion est anisotrope de sorte que le contour obtenu en recouvrant les étoiles est également anisotrope, mais reste toujours invariant sous l'action du groupe ponctuel. Dans le cas de la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$ et de son groupe ponctuel C_{3v} , ce raisonnement devrait conduire à des contours de symétrie triangulaire, ce qui est observé pour tous les états hormis ceux du volume.

Cependant, on oublie un point fondamental qui est la symétrie par *inversion du temps*. Celle-ci se traduit par le fait que des états de vecteurs d'onde opposés doivent avoir même énergie. Ainsi, un contour présentant un axe d'ordre trois, comme mentionné précédemment, n'exhibe clairement pas cette symétrie. Cette symétrie est cependant vérifiée avec un contour présentant un axe d'ordre six. En réalité, la mise en évidence de la symétrie par inversion du temps dépend du type d'états sondés par le processus de photoémission, et plus spécifiquement du sens de propagation du photoélectron dans la direction normale à la surface. En effet, si on s'intéresse à des états de volume, les états de k_z positif se propagent vers la surface et sont susceptibles de la franchir et ainsi d'être détectés. En revanche, les états de k_z négatif, obtenus par inversion du temps, s'éloignent de la surface et ne seront donc pas détectés. Par conséquent, la mesure de photoémission brise la symétrie d'inversion du temps associée aux états de volume. Si maintenant on s'intéresse à des états de surface, il n'y pas de propagation dans la direction normale donc l'inversion du temps est préservée par la mesure de photoémission.

Nos observations semblent en contradiction avec cet argument puisque nous observons une symétrie d'ordre six pour les états de volume et une symétrie d'ordre trois pour les états S_1 , S_2 et S_3 , que nous avons identifié comme des états de surface ! Comme nous allons le voir dans la confrontation au calcul DFT, ces derniers sont en réalité des "résonances" de surface, présentant un certain caractère volumique d'où la symétrie d'ordre trois observée en photoémission. Enfin, l'observation d'une symétrie d'ordre six pour les états du volume est révélatrice d'une composante k_z nulle. Cette hypothèse est

8. Saurez-vous deviner lequel ?

légitime puisque nous observons un maximum de la dispersion à $\bar{\Gamma}$ ($\vec{k}_{//} = \vec{0}$) et pouvons effectuer un développement parabolique au voisinage de ce maximum, les variables k_z et $\vec{k}_{//}$ étant découplées. Nous rappelons que la symétrie d'ordre six est observée pour de faibles énergies de liaison, correspondant à $\vec{k}_{//} = \vec{0}$; à de plus hautes énergies, k_z augmente, restaurant ainsi le caractère volumique et une symétrie d'ordre trois (non présentée sur la figure).

Confrontation au calcul DFT La structure de bandes associée au modèle de structure $B(S_5)$ a été calculée par la méthode DFT, dans l'approximation LDA [7]. Les dispersions suivant les directions de haute symétrie sont présentées Fig. 3.10. Le continuum des états du volume est indiqué en couleur rose, tandis que les états à caractère surfacique marqué sont représentés par les points noirs. Les autres symboles représentent une compilation des mesures disponibles dans la littérature (cercle et carrés pour [61]; triangles pour [6]). Notre contribution est indiquée en-dessous du calcul avec la même échelle en énergie. Les états du volume (pointillés) fournissent un repère précieux et permettent une comparaison directe avec le calcul. La nature chimique des états calculés aux points de haute symétrie est fournie d'après les courbes d'isodensité au bas de la figure. Nous avons placé le niveau de Fermi théorique au sommet de la bande de valence pour tenir compte du caractère dégénéré du Si :B.

On dénombre clairement *quatre* états de surface dans ce calcul. Notons cependant qu'aucun d'entre eux n'apparaît dans le gap de la structure de bande de volume, aussi le terme de "résonance" de surface serait plus approprié; cela explique probablement la durée de vie importante de ces états lors des mesures de photoémission. Au point $\bar{\Gamma}$ tout d'abord, un premier couple d'états (Γ_1, Γ_2) essentiellement dégénérés est trouvé à 1.8 eV du niveau de Fermi; ces états sont relatifs aux liaisons arrières (ou "backbonds") que l'adatome de Si forme avec les atomes de Si de la première couche, par l'intermédiaire de ses orbitales sp_x et sp_y majoritairement. En s'éloignant de $\bar{\Gamma}$, que ce soit en direction de $\bar{M}$ ou $\bar{K}$, ces deux états dispersent négativement et se séparent, traduisant la réduction du groupe de symétrie du vecteur d'onde dans ces deux directions. Qu'en est-il expérimentalement? L'étude de Grehk *et coll.* (triangles) semble indiquer une seule bande, non-dispersive, et ce uniquement dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$. A des énergies supérieures à 1.5 eV, nous observons dans les deux directions, au moins trois branches dispersant négativement. Les plus intenses et proches de la normale, que nous avons dénommées S_1 précédemment, sont probablement les états de surface associés aux états calculés Γ_1 et Γ_2 . L'état plus écarté de la normale, dénommé quant à lui S_2 , peut être un des multiples états de volume indiqués par les lignes sur le calcul. Il est possible également que cette dispersion S_2 provienne du troisième état de surface calculé que nous discutons maintenant.

Le troisième état représenté au centre de zone, noté Γ_3 et situé à 1.5 eV, rappelle les liaisons arrières mais fait intervenir une hybridation supplémentaire entre le Si de la première couche et le B de la deuxième couche. Cet état disperse positivement vers le point $\bar{K}$, avec une amplitude d'environ 0.5 eV. A l'instar de Higashiyama *et coll.* (cercles), la dispersion que l'on observe est en bon accord avec l'expérience. Au point $\bar{K}$, le calcul prédit une dégénérescence essentielle qui est levée en allant vers le point $\bar{M}$. Dans les deux études expérimentales mentionnées, il y avait désaccord sur ce point. Comme déjà indiqué Fig. 3.8, nous confirmons qu'il y a bien deux états M_1 et M_2 . Il est intéressant de noter que l'intensité relative de ces deux états s'inverse suivant qu'on atteigne $\bar{M}$ en venant de $\bar{\Gamma}$ (M_2 intense) ou de $\bar{K}$ (M_1 intense), déjà observée dans [61] et que l'on attribue à

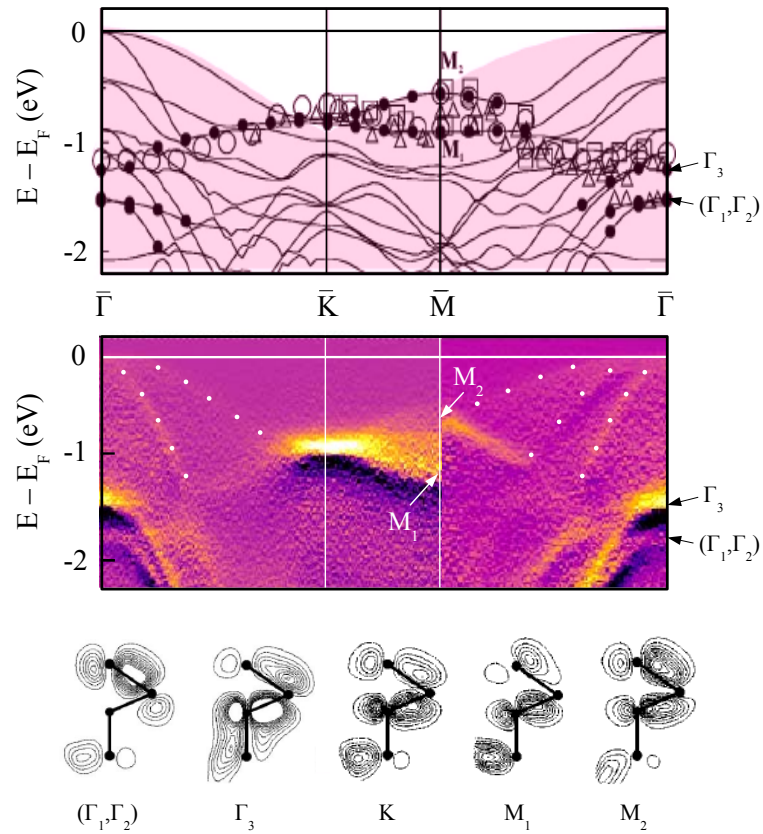


Figure 3.10: Confrontation à la structure de bandes calculée par DFT (états occupés) dans le modèle de structure $B(S_5)$ [7]. Les points noirs indiquent les états de type "surface", dont la nature chimique aux points de haute symétrie est donnée par les contours d'isodensité au bas de la figure. Une compilation des données expérimentales [4, 6, 61] est fournie par les autres symboles. Contrairement à la littérature, on notera que nos mesures permettent d'identifier tous ces états de surface, ainsi que les états de volume (pontillés). Figure adaptée de [7].

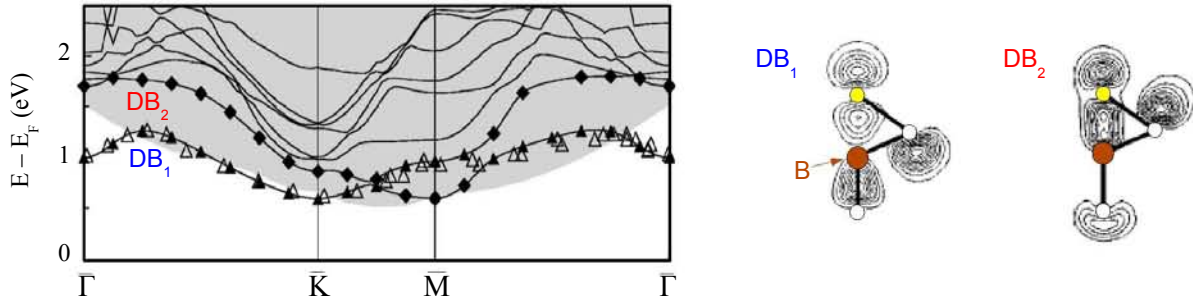


Figure 3.11: États électroniques inoccupés du Si(111) :B- $\sqrt{3}$. Le calcul DFT [7] prédit deux états de surface – DB1 et DB2 – associés aux liaisons pendantes vides de l’adatome de Si. Comme indiqué par les contours d’isodensité relatifs à $\bar{\Gamma}$, l’état DB2 présente une forte hybridation de la liaison pendante du Si avec les orbitales du B. L’état DB1 est clairement identifié dans les mesures de photoémission inverse (triangles ouverts, d’après [6]).

des effets d’éléments de matrice. Dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}$, le calcul prédit une dispersion négative. Dans nos mesures, l’état S_2 pourrait être cet état de surface attendu par le calcul. Les états impliquant le B possèdent un caractère de surface marqué au voisinage de $\bar{M}$ qui s’estompe en milieu de zone. Nos mesures confirment ce point où seulement une portion de la dispersion conduisant à l’état M_2 est intense. Le tronçon manquant jusqu’au point $\bar{\Gamma}$, faible dans la première zone, a été mesuré dans la deuxième zone de Brillouin [6, 61] où il est intense, comme on peut le voir Fig. 3.9. Il peut s’agir là encore d’un effet d’éléments de matrice conduisant à une plus grande sensibilité au volume.

Pour conclure, nos mesures sont en très bon accord avec le calcul *ab initio* basé sur le modèle $B(S_5)$, ce qui constitue une preuve supplémentaire, mais indirecte, de la justesse de cette structure. Nous retrouvons tous les états de surface calculés et apportons une vision cohérente de la structure de bandes en regroupant dans une même expérience les résultats partiels de la littérature.

États inoccupés Nous finissons cette section concernant la structure de bandes en discutant les états inoccupés (Fig. 3.11). Le calcul DFT [4, 7] prédit deux états de surface dans la configuration $B(S_5)$, notés DB1 (triangles noirs) et DB2 (losanges noirs). Ces états découlent de l’orbitale pendante de l’adatome de Si qui, on le rappelle, est vidée sous l’effet de la reconstruction $\sqrt{3}$ induite par le B. L’état DB1 est un vrai état de surface au voisinage du point $\bar{\Gamma}$ car localisé dans le gap de volume, tandis que l’état DB2 se rapproche plus d’une résonance de surface en raison de son recouvrement avec les états du volume. Ceci est corroboré par le contour d’isodensité qui montre une hybridation forte avec le B (2^{ème} couche), contrairement à DB1. Par ailleurs, DB1 présente une largeur de bande plus faible (environ 0.6 eV contre 1.0 eV pour l’état DB2); c’est probablement l’indication d’une hybridation moins importante de l’orbitale pendante avec les états des couches inférieures et par conséquent, d’un caractère surfacique plus marqué.

D’un point de vue expérimental, l’état DB1 a été observé par photoémission *inverse* résolue en angle (triangles ouverts, d’après [6]). L’accord avec le calcul, pour cet état, est excellent; cependant l’état DB2 demeure une question ouverte. Comme nous allons le voir dans la partie qui suit, les deux états peuvent être révélés par spectroscopie tunnel.

3.2.2.2 Structure électronique locale par STS

La spectroscopie tunnel permet en principe de mesurer la densité électronique locale (intégrée en vecteur d'onde) associée aux états occupés et inoccupés. Le travail présenté ici reprend en partie les très belles études de Berthe *et al.* [8] et très récemment, de Nguyen *et al.* [62]. Nous apportons cependant des éléments nouveaux concernant la structure des états dispersifs inoccupés, ainsi que l'interaction entre les défauts particulièrement intéressants que constituent les lacunes de B.

Nous présentons Fig. 3.12 (a), des mesures de conductance différentielle (dI/dV) effectuées à 5 K sur la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$. Sur l'image topographique à gauche ($U_{bias} = +1.8$ V, $I = 0.4$ nA), on distingue principalement deux sites cristallographiques. Le premier site, en plus grand nombre et noté "ad", correspond à une configuration "normale" $B(S_5)$, où un atome de B est localisé en deuxième couche sous l'adatome de Si. Le seconde site, noté "lb", correspond à une lacune de B, c'est-à-dire une configuration où le dopant ne s'est pas substitué à un atome de Si [8]. Il en résulte un électron supplémentaire localisé autour de ce défaut, et par suite un fort effet spectroscopique visible dans l'image topographique. On observe une protusion sphérique centrée sur le défaut, laquelle s'entoure d'une couronne hexagonale de plus faible intensité au niveau des premiers voisins ; on détecte l'influence du défaut encore quelques couronnes plus loin. Les spectres dI/dV présentés à droite ont été enregistrés au centre de ce défaut et sur un site "ad" assez éloigné pour ne pas ressentir l'influence de ce dernier. Ces mesures ont été obtenues en utilisant une tension de modulation d'environ 30 meV et en maintenant constante la distance pointe-échantillon. Le graphe présenté s'intéresse aux états inoccupés jusqu'à des énergies supérieures à 2 eV au-dessus du niveau de Fermi ($U_{bias}=0$).

Site $B(S_5)$: discussion du gap observé et des états de conduction

Le spectre gris, relatif au site "ad", montre un signal nul à partir du niveau de Fermi, suivi d'une augmentation soudaine à environ 1.1 eV. Ce seuil, repéré par ligne verticale pointillée, correspond au bas de la bande de conduction du Si :B. On rappelle que le niveau de Fermi du Si :B étudié coïncide quasiment avec le haut de la bande de valence (on a vu Fig. 3.7 que la poche de trous induite par le dopage s'étend sur 0.1 eV uniquement). Dès lors, on pourrait penser que les états mesurés à 1.1 eV reflètent le gap total de la structure de bandes de *volume* du silicium (1.15 eV). Nous pensons qu'il s'agit en réalité d'une coïncidence. En effet, le gap du silicium est un gap *indirect* que l'on définit entre les états de valence au point Γ et les états de conduction au point X de la zone de Brillouin de volume [81]. Ces derniers présentent par conséquent une composante du vecteur d'onde parallèle à la surface (111)⁹. Cependant, la pointe du STM n'intègre que dans un voisinage de $\vec{k}_{//}=\vec{0}$ en raison de sa taille latérale finie, d'où une moindre contribution de ces états et donc un gap apparent plus important mesuré par STS. La densité électronique observée dans cette gamme d'énergie peut être attribuée à l'état de surface DB1, conformément aux calculs DFT présentés Fig. 3.11. A plus haute énergie (1.8 eV), le spectre dI/dV présente une structure spectrale marquée indiquée par la flèche ; si l'on suit la logique initiée précédemment, cette densité électronique est associée à l'état de surface DB2 qui, on le rappelle, possède un caractère B marqué. L'accord quantitatif de l'énergie de cette structure avec celle de l'état DB2 calculé par DFT conforte cette hypothèse.

9. Les états de volume présentant une composante parallèle nulle sont suivants ΓL .

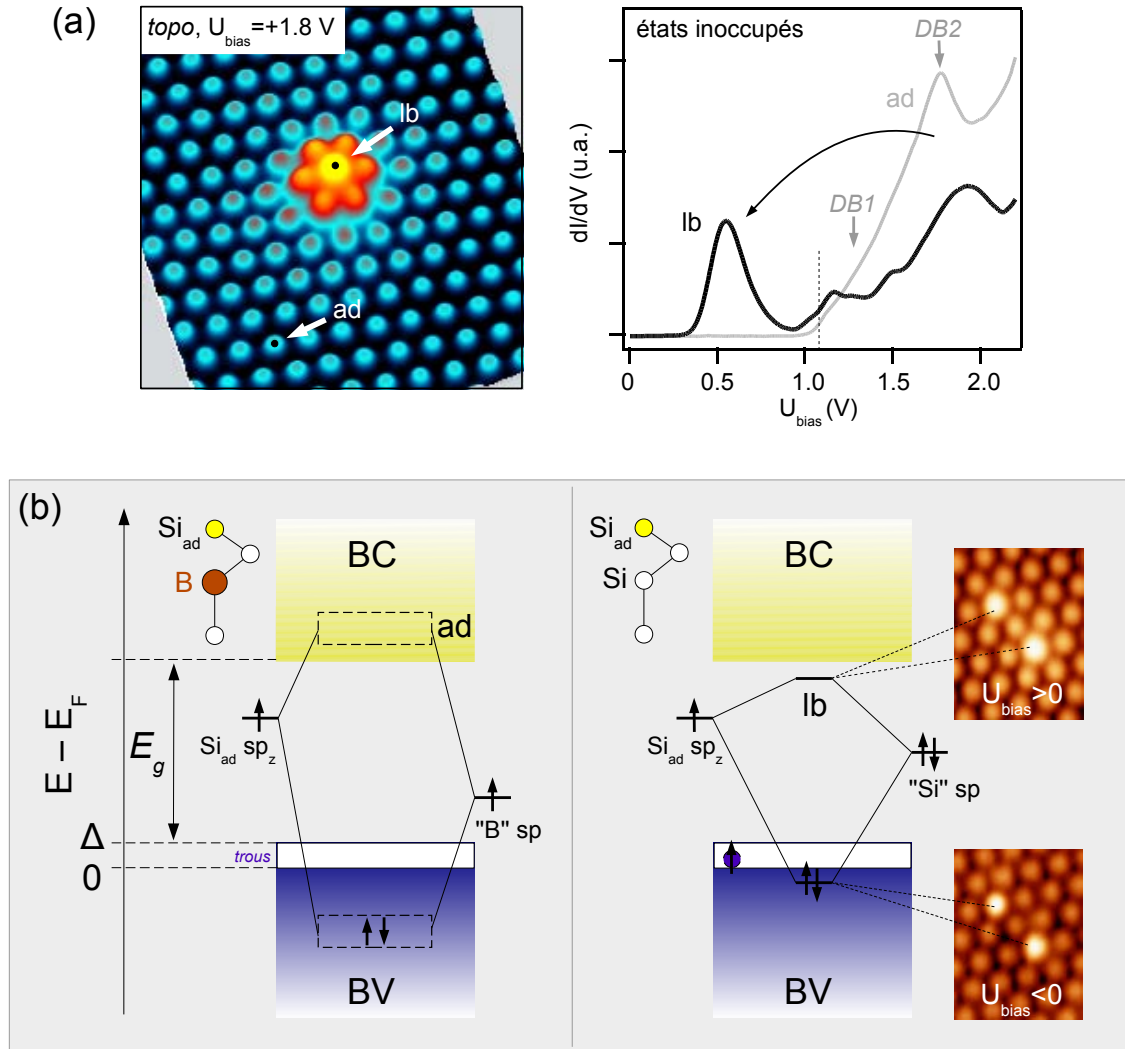


Figure 3.12: Structure électronique locale du Si(111) :B- $\sqrt{3}$ mesurée par STS à 5 K. (a) Image STM ($U_{\text{bias}} = +1.8$ V, $I = 0.4$ nA) montrant une lacune de B isolée dans le réseau $\sqrt{3}$. La structure électronique de cette impureté ("lb", spectre dI/dV noir) diffère fortement d'un site de configuration B(S_5) ("ad", spectre dI/dV gris). Un fort transfert de densité électronique de la bande de conduction (ligne pointillée) vers un état situé dans le gap est observé. Cet effet traduit la localisation autour de l'impureté des états de surface associés aux liaisons pendantes (repérés par la flèche sur le spectre gris). (b) Schéma de principe expliquant la structure électronique d'une lacune de B par analogie à celle d'un site B(S_5). L'idée principale est une réduction de la ionicité des liaisons chimiques suite à la substitution du Si au B, conduisant à un abaissement de l'état inoccupé en-dessous du bas de la bande de conduction. Voir texte pour l'explication complète.

Lacune de Bore : signature spectroscopique et diagramme en énergie

La densité électronique mesurée sur une lacune de B est très différente (spectre noir), avec l'apparition d'une structure spectrale dans le gap ($U_{bias}=0.55$ eV) en accord avec l'étude initiale de Berthe *et al.* [8]. Comme l'indique la flèche, c'est clairement le résultat d'un transfert de poids spectral depuis les états $DB1$ et $DB2$ ¹⁰. Physiquement, cet effet est lié à la localisation de leur fonction d'onde autour du potentiel positif de l'impureté que constitue un atome de Si non substitué par un atome de B. Cependant une interrogation fondamentale demeure : pourquoi cet état d'impureté, finalement de type n puisque le Si apporte un électron supplémentaire, est-il observé dans la partie inoccupée du spectre, et non pas au niveau de Fermi comme on l'attendrait d'un état à demi-rempli ? Dans un premier temps, on pourrait imaginer qu'il s'agit d'un effet dû à de fortes corrélations électroniques. En effet, si on ajoute un deuxième électron dans un état localisé à demi-rempli, on s'attend à observer une signature spectrale à $E_F + U/2$, à l'instar d'un isolant de Mott. Dans ce cas précis, on en déduirait $U \approx 1.1$ eV, qui est une valeur tout à fait raisonnable pour un état de type sp [82]. Dans leur étude très récente, Nguyen *et al.* [62] ont fait l'hypothèse d'un état vide mais sans vraiment éclaircir ce point. Ici, nous proposons un diagramme d'énergie basé sur l'hybridation avec le B afin de fonder cette hypothèse et comprendre l'origine de cet état localisé dans le gap (Fig. 3.12 (b)). Comme point de départ, nous considérons un site $B(S_5)$ (à gauche). Les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) de *volume* sont représentées, séparées par le gap E_g . Le haut de la bande de valence est peuplée par des trous en raison du caractère dégénéré du substrat, ce qui positionne le niveau de Fermi dans la bande de valence. La structure de bande de *surface* calculée [7] peut être simplifiée à un état plein et un état vide se recouvrant avec la bande de valence et la bande de conduction, respectivement. Nous les avons représentés par des cases pointillées pour signifier qu'il s'agit d'états *dispersifs* dans le Si :B. Dans une vision moléculaire, ces états proviennent fondamentalement de l'hybridation entre l'orbitale sp_z portée par l'adatome de Si (1 électron) et une orbitale effective portée par le B, incluant toutes les autres orbitales du système (y compris celles du Si, première couche). Cette orbitale effective est formellement occupée par 1 électron, afin que l'hybridation mentionnée conduise à une bande pleine et une bande vide. Discutons maintenant le cas de la lacune de B (à droite), où un atome de Si s'est substitué au B. L'orbitale effective, maintenant portée par le Si, se rapproche donc de celle portée par l'adatome, résultant dans une hybridation moins ionique que précédemment, avec des états liant et anti-liant plus proches des orbitales constitutives. Dans ce cas précis, nous pensons que l'état anti-liant, majoritairement de type "adatome", sort de la bande de conduction pour se placer dans le gap, tandis que l'état liant remonte tout en restant dans la bande de valence. Qu'en est-il du remplissage ? Nous avons trois électrons à placer, puisque le Si apporte un électron supplémentaire. Nous pouvons donc remplir l'état liant et placer un électron non-apparié sur l'état anti-liant. La situation peut cependant être stabilisée dans la recombinaison de cet électron avec un trou disponible dans la bande de valence, ce qui ne modifie qu'infimement la position du niveau de Fermi. Nous obtenons *in fine* un état de type sp_z vide et localisé dans le gap. Enfin, nous pouvons comprendre pourquoi les images topographiques présentent une forte densité au niveau des lacunes de B dans les deux polarités, c'est-à-dire à la fois dans les états occupés et inoccupés (sur l'image

10. Notons qu'en l'absence de B, ces deux états doivent probablement coïncider.

présentée $|U_{bias}| = 2.5$ V, $I = 0.5$ nA).

Le lecteur se sera probablement demandé pourquoi nous n'avons pas discuté ce dernier point en considérant simplement la partie "occupée" des spectres dI/dV . La raison est que, contrairement à Berthe *et al.* [8], nous n'observons pour $U_{bias} < 0$ qu'un fond non structuré, et pas de différence notable entre les spectres réalisés sur un site $B(S_5)$ et une lacune de B. Les images topographiques, qui représentent une mesure intégrée des états, permettent de mettre en évidence le "contraste" électronique attendu d'après le diagramme présenté Fig. 3.12 (b). Le désaccord avec les mesures citées ci-dessus provient probablement de la sélectivité orbitale de la pointe. Nous avons préparé celle-ci sur une surface d'Au(111) de telle sorte à mesurer le signal de référence que constitue l'état de Shockley qui s'y développe. La pointe est par conséquent sensible aux états de symétrie sp_z , d'où le signal mesuré dans la partie inoccupée puisque les états $DB1$ et $DB2$ proviennent des orbitales pendantes portées par les adatoms de Si, également de symétrie sp_z . En revanche, les états occupés font intervenir principalement des liaisons arrières basées sur des orbitales sp_x et sp_y , orthogonales aux sp_z (voir Fig. 3.10). Il est donc possible que nous n'y soyons pas sensible, d'où l'absence de structures dans nos spectres.

Cartes de densité électronique

– **Etats d'impureté** Une compréhension plus profonde de la structure électronique est fournie par l'analyse des cartes de densité électronique obtenues à énergie constante (mode CITS). Les données présentées Fig. 3.13 (a) concernent une petite fenêtre spatiale au voisinage de la lacune de B déjà vue dans la figure précédente; les paramètres de mesure sont identiques. Nous reproduisons ici les belles mesures de Nguyen *et al.* [62], présentées en (b). En (a), nous avons accolé à l'image topographique, deux cartes dI/dV que nous avons mesurées aux énergies $E_1 = 0.54$ eV et $E_2 = 1.02$ eV. Sur la première carte, on distingue un lobe centré sur l'impureté. Une mesure dI/dV individuelle effectuée au maximum de ce lobe (point A sur l'image) redonne bien entendu un spectre comparable à celui présenté Fig. 3.12, montrant cet état intense localisé dans le gap. Désormais, nous le nommons Φ_1 ; la carte dI/dV obtenue à E_1 est donc une image du module carré de la fonction d'onde associée à Φ_1 . Au point C (ligne pointillée sur le graphe), on retrouve la densité électronique d'un site $B(S_5)$ caractérisée par l'apparition d'états de conduction (état de surface $DB1$ principalement) à 1.1 eV, et que l'on repère par la zone grisée. En raison de la modulation relativement importante (30 meV), le bas de la bande de conduction est élargi en énergie, rendant la détermination du seuil assez délicate. Nous nous basons sur les mesures de la littérature [62] obtenues avec une amplitude de modulation dix fois plus faible, et montrant effectivement un seuil bien défini à 1.1 eV (voir (b), spectre (iii)).

A plus haute énergie, on observe des cartes dI/dV plus complexes, présentant de l'intensité localisée sur les couronnes atomiques voisines du site d'impureté. Par exemple à l'énergie $E_2 = 1.02$ eV, on note clairement un minimum d'intensité sur le site d'impureté, puis un maximum au niveau de la première couronne. L'analyse attentive montre deux groupes de trois lobes, de poids légèrement différents; la densité électronique présente alors un axe de rotation d'ordre 3, en accord avec la symétrie de la surface (voir Fig. 3.6). On remarque un comportement similaire sur les couronnes suivantes, d'intensité plus faible. Peut-on associer un état bien défini à cette carte de densité électronique? A l'instar de Nguyen *et al.* (voir (b), spectre (ii)), un spectre individuel mesuré sur un des lobes très intenses (point B) montre une structure bien marquée à l'énergie E_2 . A

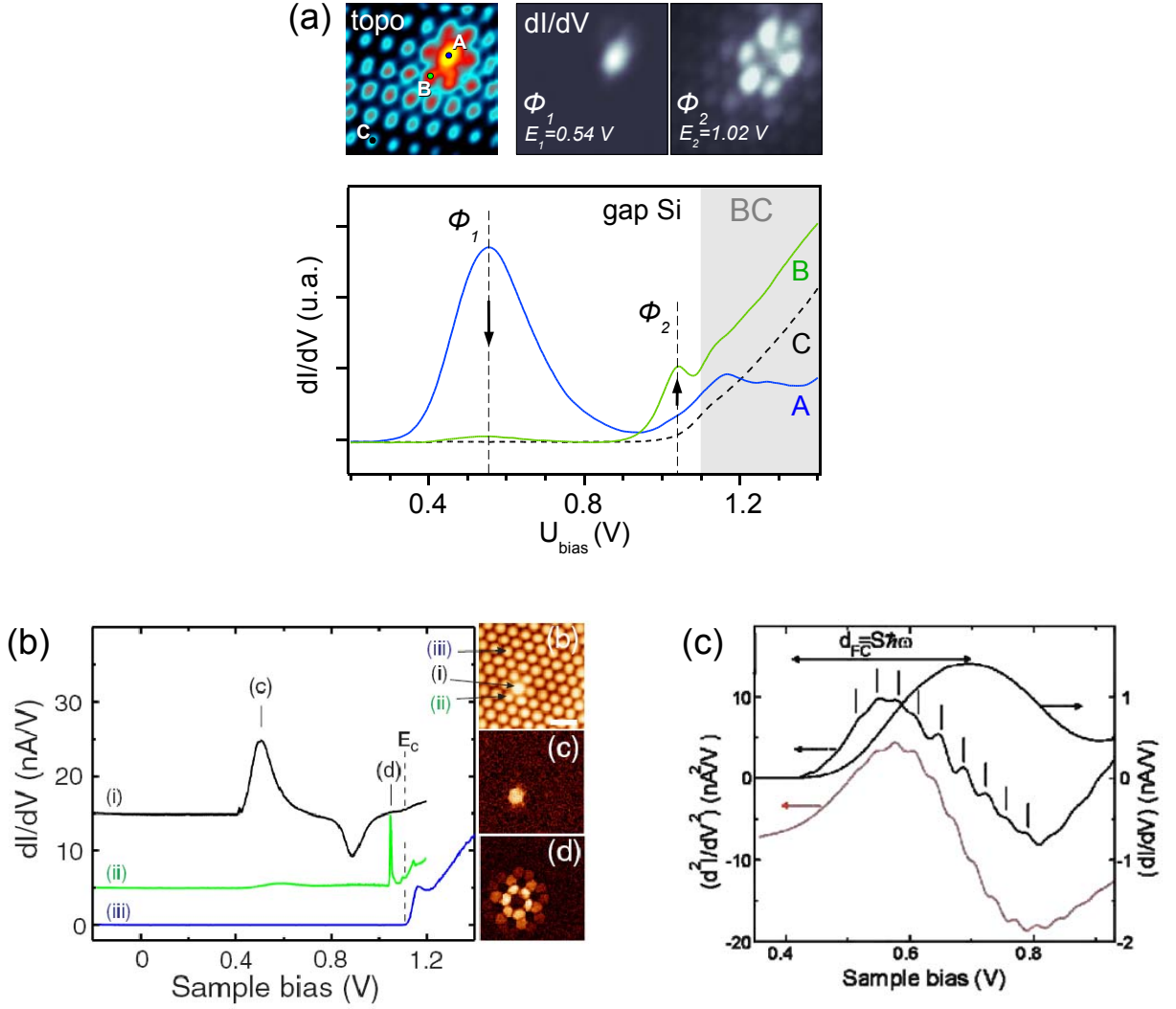


Figure 3.13: (a) Image topographique d'une lacune de B et cartes dI/dV associées, mesurées à $E_1 = 0.54$ eV et $E_2 = 1.02$ eV. A ces deux énergies typiques correspondent deux états d'impureté Φ_1 et Φ_2 . Les mesures en différents points (A,B,C) montrent l'évolution du poids spectral associé à ces deux états (courbes du dessous). (b) Mesures STS similaires obtenues antérieurement par Nguyen et al. [62]; on notera le caractère "atomique" de l'état Φ_2 , mis en évidence par la très faible modulation utilisée. (c) Mesures de spectroscopie tunnel inélastique (d^2I/dV^2) à 5 K obtenues par Berthe et al. [8], montrant de forts effets polaroniques; une énergie de phonon $\hbar\omega_0 \approx 30$ meV et une force de couplage électron-phonon $S = 9 - 10$ ont été déduites. Voir texte pour discussion détaillée.

cette structure est associée un état Φ_2 . Physiquement, Φ_1 et Φ_2 constituent les premiers états d'impureté associés à la lacune de B. Comme c'est le cas dans un semiconducteur de type n , les niveaux donneurs sont localisés sous le bas de la bande de conduction ; en revanche, en raison de l'hybridation discutée Fig. 3.12, ces états sont dépeuplés. A plus haute énergie, les états d'impureté suivants se recouvrent avec les états de conduction et sont beaucoup moins bien marqués. Les cartes dI/dV permettent de comprendre *in fine* l'image topographique ; en effet, celle-ci s'obtient en superposant (*intégrant*) les deux images spectroscopiques (*densités d'états locales*) associées aux états Φ_1 et Φ_2 .

Nous n'avons pour le moment pas discuté les largeurs spectrales des résonances Φ_1 et Φ_2 . Comme nous l'avons déjà vu dans le premier chapitre, ces largeurs sont inversement proportionnelles aux temps de vie des excitations produites. Elles reflètent par conséquent les mécanismes de couplage de l'état quantique considéré avec les autres degrés de liberté du système, et notamment par des processus à N corps.

L'état Φ_1 présente une largeur très importante, de l'ordre de 0.2 eV. Berthe *et al.* ont montré que ceci est la signature de forts effets polaroniques (interaction électron-phonon) entre l'état localisé et la vibration du tétraèdre formé par l'adatome et les trois atomes de Si de la première couche [8]. Nous présentons Fig. 3.13 (c), les mesures de spectroscopie tunnel *inélastique* (d^2I/d^2V , spectre noir) obtenues à 5 K par ces auteurs. Le spectre montre une structure à pics multiples, ce qui permet d'identifier clairement une énergie typique de phonon $\hbar\omega_0 \approx 30$ meV. L'analyse de la forme globale du spectre, combinée à la détermination préalable de $\hbar\omega_0$, permet d'estimer la force du couplage électron-phonon à $S \equiv g^2 \approx 9 - 10$. L'expérience suggère donc une situation de couplage très fort, ce qui a été confirmé par des simulations DFT (spectre gris). Dans la prochaine partie dédiée aux interfaces alcalins/Si(111) :B, nous reviendrons en détail sur le cadre conceptuel permettant de décrire les effets polaroniques et les formes spectrales associées.

L'état Φ_2 semble également assez large sur nos mesures. En réalité, c'est une conséquence de la tension de modulation élevée que nous utilisons (30 meV). Les mesures de Nguyen *et al.* [62] montrent en effet que la largeur de cet état n'est limitée que par la tension de modulation. Il s'agit donc d'une résonance de type "atomique", très peu couplée à l'environnement. L'interprétation proposée est que cet état, contrairement à Φ_1 , ne se couple pas (ou très peu) à la vibration mentionnée précédemment car sa fonction d'onde est nulle à l'aplomb de l'adatome de Si.

– **Etats de surface inoccupés** Un point nouveau apporté par nos mesures concerne les états de surface de conduction, qui se développent loin des lacunes de B. Différentes cartes dI/dV sont présentées Fig. 3.14 (a). La première, mesurée à 1.15 eV soit juste au-dessus du bas de la bande de conduction, exhibe les corrugations de la structure $\sqrt{3}$ comme indiqué par le profil en pointillés rouges. Nous pensons que ces corrugations proviennent de l'état de surface DB1. En augmentant l'énergie, celles-ci persistent mais deviennent moins marquées (1.31 eV), jusqu'à disparaître complètement (1.53 eV). C'est l'indication d'une levée de dégénérescence dans la structure de bande. Grâce à la réapparition des corrugations $\sqrt{3}$ (1.67 eV), on estime une séparation en énergie $\Delta E = 0.3$ eV. On constate une inversion de contraste qui révèle le déphasage apparent de $\frac{\pi}{2}$ entre les états produits par la levée de dégénérescence. A 2.20 eV, on distingue clairement un réseau hexagonal en nid d'abeilles ; la densité électronique est maintenant majoritairement localisée entre les adatoms de Si.

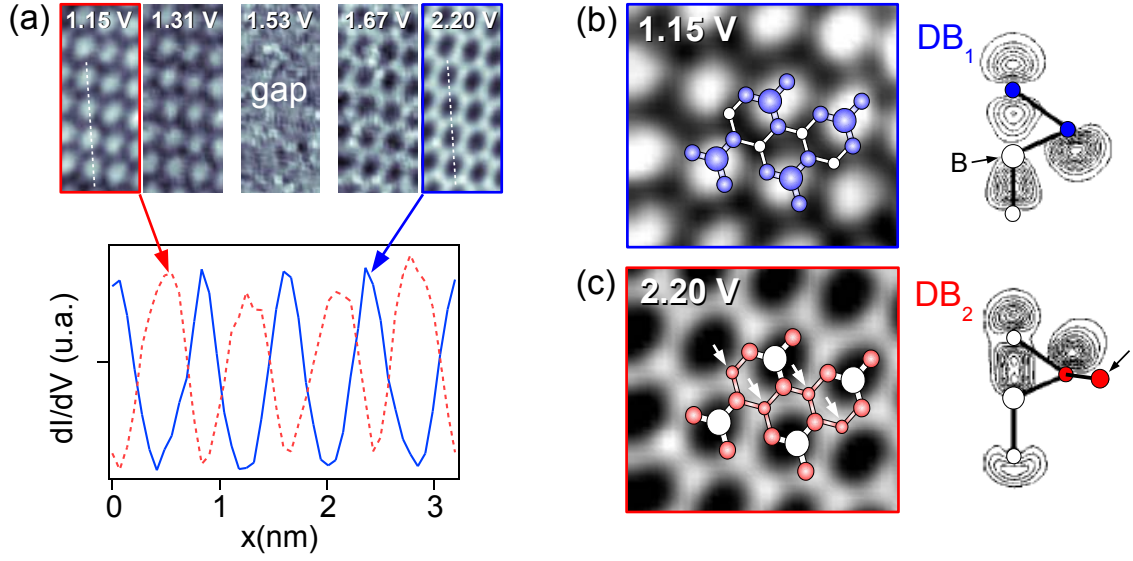


Figure 3.14: Cartes dI/dV associées aux états de conduction. (a) Mise en évidence d'une levée de dégénérescence. Les états de part et d'autre du "gap" ainsi produit exhibent des corrugations atomiques déphasées de $\frac{\pi}{2}$. (b) et (c) : zoom sur les cartes dI/dV mesurées à 1.15 et 2.20 eV, respectivement. La structure atomique du Si :B est indiquée, afin d'identifier les sites atomiques intervenant dans l'inversion de contraste observée. Les corrugations observées sont attribuées aux états DB_1 et DB_2 donnés par le calcul DFT (voir Fig. 3.11). Les courbes d'isodensité sont relatives à $\bar{\Gamma}$. Voir texte pour discussion détaillée.

Quelle peut être la nature chimique des états électroniques impliqués ? Afin de répondre à cette question, nous montrons Fig. 3.14 (b) et (c), le détail des cartes dI/dV mesurées à 1.15 et 2.20 eV, respectivement. Nous avons indiqué la structure atomique du Si :B, où seuls les adatoms et les atomes de Si des première et deuxième couches sont représentés. A 1.15 eV, la densité électronique forme principalement des lobes englobant les atomes indiqués en bleu, à savoir les adatoms de Si et leurs trois premiers voisins de la première couche. On distingue également de la densité électronique plus faible joignant les lobes intenses. Celle-ci découle vraisemblablement du couplage entre les atomes de la première couche ou éventuellement de liaisons chimiques plus profondes non représentées. A 2.20 eV, la densité électronique localisée au niveau des adatoms est fortement diminuée au profit des atomes de la deuxième couche (en rouge, indiqués par les flèches), produisant l'inversion de contraste. Ces atomes, pris indépendamment, sont effectivement agencés sous forme d'un réseau en nid d'abeilles, ce qui explique le motif des corrugations observées. Par ailleurs, en raison de leur proximité, les orbitales des atomes de la première couche (également indiqués en rouge) doivent probablement contribuer à cette énergie.

Il est légitime d'attribuer les états mesurés de part et d'autre du "gap" aux états de surface DB_1 et DB_2 donnés par le calcul DFT (voir Fig. 3.11). Tout d'abord, les fenêtres en énergie sur lesquelles se développent ces états ainsi que leur séparation $\Delta E \approx 0.3\text{eV}$ sont en bon accord avec la structure de bande calculée au voisinage de $\bar{\Gamma}$. Par ailleurs, la comparaison des cartes dI/dV aux courbes d'isodensité associées aux états DB_1 et DB_2 permet de comprendre l'inversion de contraste. En effet, DB_2 présente une moins grande densité électronique au voisinage de l'adatom en raison de l'hybridation avec le B. De plus, de la densité électronique pointant vers la surface est observée au niveau des atomes

de Si de la première couche. Cependant, le calcul ne montre pas la densité électronique au voisinage des atomes de la deuxième couche (voir flèche sur la courbe d'isodensité $DB2$), qui semble être le point clé dans la compréhension de l'inversion de contraste et l'établissement de corrugations en nid d'abeilles.

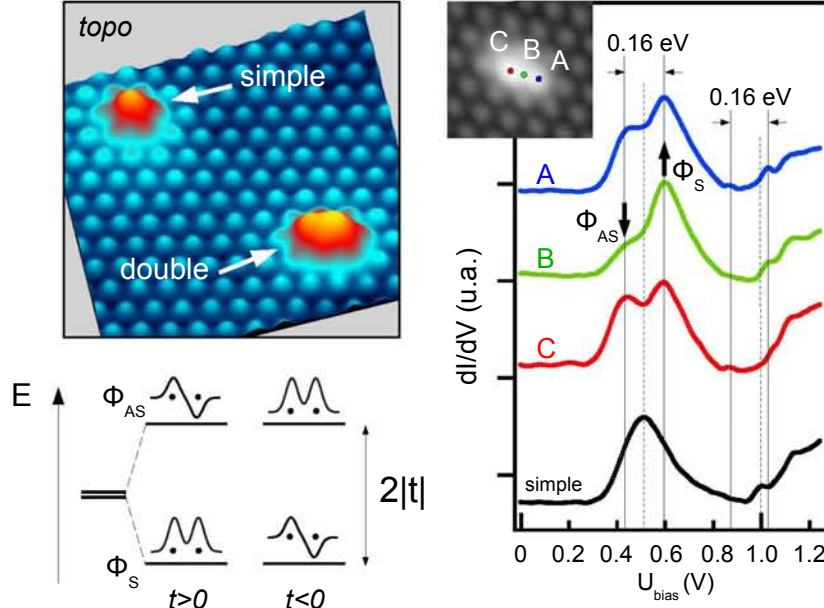


Figure 3.15: Structure électronique d'une bilacune de B, observée à 77 K par STS. L'image STM ($U_{bias} = +2V$, $I = 0.3nA$) montre une lacune simple et une lacune double (ou "bilacune") à proximité d'une de l'autre. Dans la bilacune, les états d'impuretés sont clairement dédoublés et présentent des énergies de part et d'autre des états observés sur la lacune simple voisine. La séparation est de l'ordre de 0.16 eV pour les deux états liés; cette valeur permet d'estimer l'intégrale de saut entre deux liaisons pendantes voisines à 0.08 eV environ, en bon accord avec les prédictions théoriques [29]. La comparaison des spectres mesurés entre deux impuretés ou sur ces dernières montrent que l'état antiliant (antisymétrique sans poids au centre, voir schéma) possède expérimentalement la plus basse énergie. C'est l'indication d'une intégrale de saut effective négative [29, 69].

Couplage de deux lacunes de B

Nous finissons cette partie consacrée à la structure électronique locale par la mise en évidence d'un mécanisme de couplage entre deux lacunes de B. Nous présentons Fig. 3.15, une image STM ($U_{bias} = 2V$, $I = 0.3nA$) obtenue à 77 K et montrant à proximité l'une de l'autre, une lacune simple et une lacune double (deux lacunes simples adjacentes). Le graphe de droite montre des spectres dI/dV obtenus à différentes positions sur la bilacune, à savoir sur les sites d'impureté (A et C) et entre ces derniers (B). Pour ces trois positions, on observe clairement un dédoublement de l'état Φ_1 mesuré sur une lacune simple. Les deux nouvelles structures spectrales se situent de part et d'autre en énergie de l'état Φ_1 , avec une séparation de 0.16 eV. L'état Φ_2 , bien que d'intensité plus faible, présente un comportement similaire. La bilacune semble donc s'apparenter à une molécule diatomique, où les états électroniques individuels se couplent sous l'action du potentiel attractif du

noyau voisin ("hopping"). Dans la molécule, ce processus conduit à la formation d'un état liant de plus basse énergie et d'un état anti-liant d'énergie plus élevée ; la séparation en énergie est donnée par $2|t|$, où t est l'intégrale de saut. Du point de vue de la symétrie, l'état liant est symétrique (non-nul entre les deux noyaux) tandis que l'état anti-liant est antisymétrique (nul entre les deux noyaux), d'où les dénominations respectives Φ_S et Φ_{AS} . La comparaison des spectres réalisés sur ou entre les deux sites d'impureté montre que l'état de plus basse énergie est caractérisé par une densité électronique moins importante entre les deux sites. Cette observation permet de l'identifier comme l'état antisymétrique Φ_S . Contrairement à la molécule, l'état liant de la bilacune est donc l'état antisymétrique. Ce résultat *a priori* surprenant peut se comprendre en tenant compte du rôle déterminant des atomes de subsurface. En effet, étant donnée la distance séparant les adatoms ($\approx 7\text{\AA}$), le transfert entre deux orbitales sp_z voisines est indirect ; il s'effectue par sauts successifs via trois atomes de la première couche (voir Fig. 3.6). L'intégrale de saut effective est alors de signe contraire au cas d'un recouvrement direct entre orbitales de type "s" [29, 69] ; c'est le résultat d'hybridations avec des orbitales (p_x, p_y) qui changent de signe. Les états de surface qui en découlent ($DB1$ et $DB2$) exhibent alors une dispersion de type "p", c'est-à-dire avec une énergie maximale en centre de zone ([7], voir Fig. 3.11). L'observation faite au niveau de la bilacune confirme donc cette propriété des états dispersifs. Il est enfin possible d'extraire l'intégrale de saut effective entre états d'impureté, de l'ordre de 80 meV. C'est en bon accord avec la valeur correspondant au saut entre sites $B(S_5)$ (66 meV, d'après [69]). Bien qu'il s'agisse de sites cristallographiques différents, cet accord peut se comprendre puisque les orbitales de Si (B) de la deuxième couche n'interviennent pas dans le processus de transfert.

3.3 Propriétés structurales des interfaces alcalins/Si :B

3.3.1 Diagramme de phase structural en fonction du taux recouvrement

3.3.1.1 Evaporation des alcalins

Nous commençons par décrire la procédure d'évaporation des alcalins. Les différentes espèces utilisées dans cette étude – potassium (K), rubidium (Rb) et césium (Cs) – sont produites à partir d'évaporateurs (en anglais, "getters") commerciaux de la société SAES. Leur principe est basé sur la réduction d'un chromate d'alcalin ; cette réaction est activée thermiquement lors du passage d'un courant de quelques ampères dans l'évaporateur. Le montage expérimental a été modifié depuis la thèse de L. Cardenas (design : L. Moreau). En effet, nous disposons maintenant de deux sources simultanément opérationnelles, ce qui rend possible la coévaporation et par conséquent l'étude d'alliages alcalins. Un long dégazage est nécessaire une fois les évaporateurs mis sous vide. Il faut typiquement 1–2 j pour atteindre le courant standard d'utilisation (5 A) tout en restant dans une pression inférieure à $5 \cdot 10^{-10}$ mbar (pression de base : $\approx 2 \cdot 10^{-11}$ mbar). Cette augmentation de pression observée lors du fonctionnement routinier des getters est due au dihydrogène (H_2) qui est relativement mal pompé dans notre bâti d'élaboration. En disposant le substrat à une trentaine de centimètres de la source, le flux typique obtenu est de l'ordre de 0.1 MC par minute, où 1 MC correspond à un atome par maille 1×1 du Si non reconstruit.

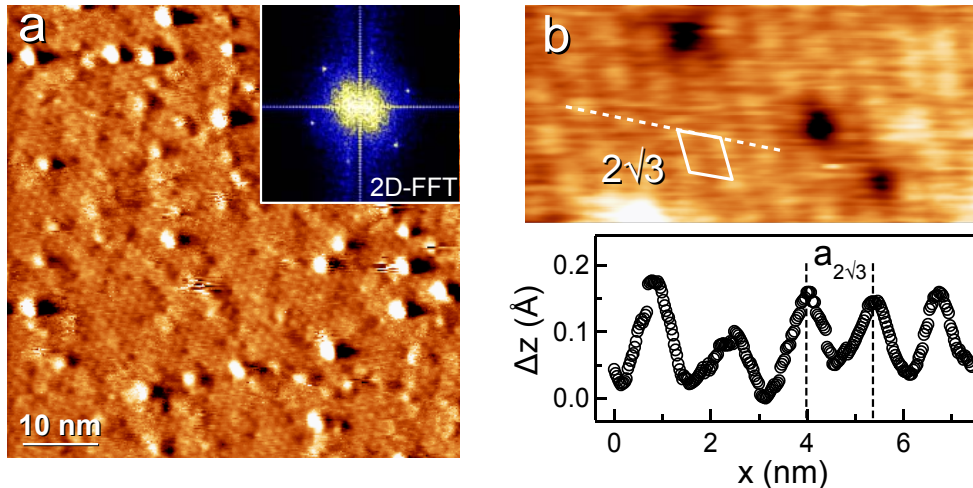


Figure 3.16: Image STM de l'interface K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$ mesurée à 77 K ($U=1.2$ V, $I=0.1$ nA). (a) Zone de 60×60 nm² montrant un ordre établi à longue distance, confirmé par les spots marqués obtenus par transformée de Fourier 2D de l'image (insert). (b) Une vue rapprochée permet d'identifier la maille élémentaire et de mesurer le paramètre attendu (≈ 13.5 Å).

3.3.1.2 Caractérisation structurale des interfaces K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$ et " 3×3 "

Très récemment, il a été découvert dans notre groupe que l'évaporation de K sur le Si(111) :B induisait une nouvelle reconstruction $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ $R30^\circ$ (abrégée $2\sqrt{3}$ dans la suite) [51, 53]. Nous présentons Fig. 3.16, la caractérisation STM de cette surface. Les paramètres utilisés ($U=1.2$ V et $I=0.1$ nA) sont typiques ; on notera comme comportement tout à fait surprenant que les corrugations de la $2\sqrt{3}$ sont rapidement perdues quand on augmente la tension. Sur l'image présentée en (a), on constate un ordre hexagonal établi à longue distance, malgré la présence de protusions très intenses que l'on associe aux lacunes de B ; on en mesure une faible concentration, comme sur le substrat. La transformée de Fourier bi-dimensionnelle de l'image (2D-FFT, insert) confirme une symétrie hexagonale par la présence de spots bien marqués. Une vue rapprochée permet de visualiser la maille élémentaire $2\sqrt{3}$, dont les extrémités sont formées par des lobes sphériques ne présentant pas de structure particulière. Les corrugations associées sont d'environ $0.1\text{\AA}$ (voir profil). Le paramètre de maille que l'on extrait est, comme attendu, le double du paramètre du substrat, soit $13.5\text{\AA}$ environ.

Cependant, des zones d'ombre demeuraient quant au domaine d'existence en dose d'alcalins et/ou en température de la $2\sqrt{3}$. En combinant LEED (Fig. 3.17 (a)) et XPS (Fig. 3.17 (b)), nous avons voulu explorer les plus bas taux des recouvrement afin de caractériser la croissance de l'interface K/Si(111) :B et l'existence de cette nouvelle reconstruction. Expérimentalement, la surface est re-préparée (dégazage à 800°C pendant 5 min) pour *chaque* taux de recouvrement étudié. La propreté des échantillons est ainsi nettement meilleure que dans le cas de dépôts successifs (les mesures XPS sont en effet longues et contaminantes). Les dépôts sur le Si(111) :B sont effectués sur un substrat à *température ambiante*. Par souci de clarté, nous rappelons le cliché LEED du Si :B non-recouvert, sur lequel nous avons joint les spots de diffraction (ordre 1) de la $\sqrt{3}$ par des lignes jaunes, et ceux d'une hypothétique 1×1 (ordre 2 de la $\sqrt{3}$) par des lignes pointillées blanches. Pour les bas taux de recouvrement ($t_{\text{evap}} \leq 70$ s, voir cliché à 50 s), la structure $\sqrt{3}$ est conservée. Pour les taux élevés ($t_{\text{evap}} \geq 105$ s), on observe l'apparition de spots additionnels associés à la symétrie $2\sqrt{3}$; les spots d'ordre un sont joints par les lignes bleues. Un point intéressant provient de la plage intermédiaire ($70 \leq t_{\text{evap}} \leq 105$ s, voir cliché à 90 s). Nous y observons en effet une reconstruction " 3×3 " (lignes vertes), superposée à la $\sqrt{3}$. Nous utilisons des guillemets car, contrairement à la $2\sqrt{3}$, nous ne disposons pas d'images STM permettant d'écarter la possibilité de trois domaines 3×1 tournés de 120° , comme c'est le cas quand l'alcalin est déposé sur la surface Si(111) 7×7 (voir suite). La largeur importante des tâches de diffraction est le signe de domaines de petite taille ou bien d'une structure assez désordonnée. La superposition de spots " 3×3 " et $\sqrt{3}$ suggère la coexistence de domaines associés à ces deux reconstructions, et on pourrait ainsi attribuer la largeur des spots de la " 3×3 " à l'existence de petits domaines " 3×3 ", ce qui signifierait un taux de recouvrement loin de la valeur à saturation pour cette reconstruction particulière. Cette hypothèse est peu probable puisque la " 3×3 " disparaît très rapidement au profit de la $2\sqrt{3}$. Nous pensons plutôt que la " 3×3 " est complète (et désordonnée) et que les spots $\sqrt{3}$ proviennent des plans de subsurface, où la structure du substrat est conservée grâce aux atomes de B. On montrera, calcul DFT à l'appui, que les positions de ces derniers ne varient que très peu suite à l'adsorption d'alcalins.

Nous avons déterminé le taux de recouvrement par des mesures XPS sur le niveau de coeur K 2p (Fig. 3.17 (b)). Nous utilisons pour cela un tube X utilisant le rayonnement

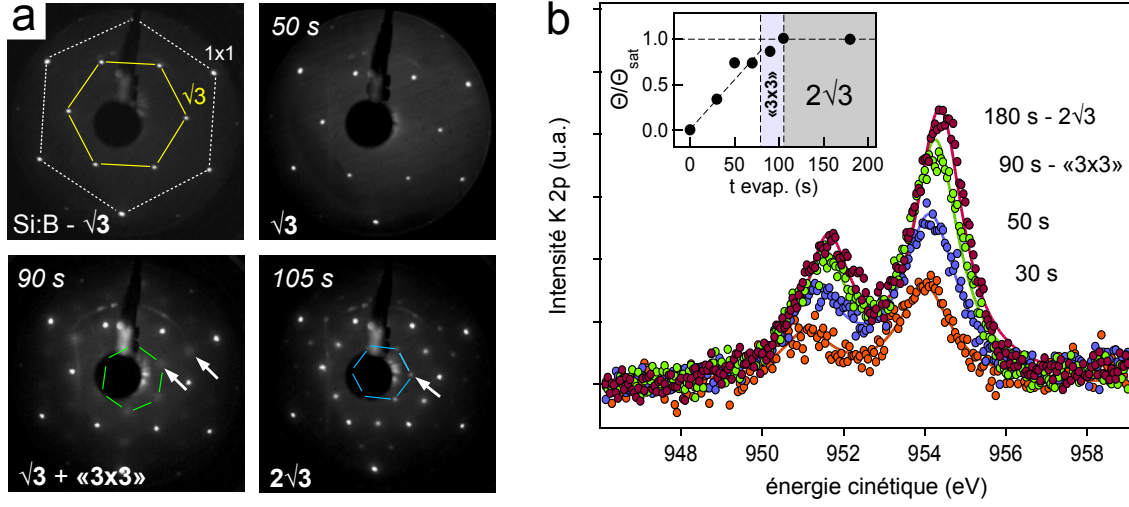


Figure 3.17: (a) Clichés LEED ($E = 45$ eV) montrant les reconstructions de surface induites par dépôt de K sur le Si(111) :B, à température ambiante. (b) Spectres XPS du niveau K 2p correspondant aux différents temps de dépôt; les traits pleins sont des ajustements lorentziens, dont l'aire intégrée est proportionnelle au taux de recouvrement θ . Le diagramme structural (insert) indique que la $2\sqrt{3}$ ne se forme qu'à la saturation de θ , tandis que la 3×3 apparaît dans une étroite fenêtre avant la saturation.

K_{α} du magnésium ($h\nu = 1253.6$ eV), conduisant à une résolution de 0.8 eV environ. Le niveau K 2p est choisi car il donne la plus grande section efficace à cette énergie de photon. Le taux de recouvrement s'obtient de la façon suivante : dans un premier temps, nous retirons un fond de type "Shirley" pour s'affranchir des électrons secondaires; ensuite nous ajustons les spectres expérimentaux par un doublet de fonctions lorentziennes (trait plein) afin de tenir compte de la séparation des états $J = \frac{1}{2}$ et $J = \frac{3}{2}$ liée à l'interaction spin-orbite, et dont l'aire intégrée est proportionnelle au nombre d'atomes de K. L'insert présente le diagramme de phase structural obtenu en confrontant mesures LEED et XPS. On remarque qu'à température ambiante la dose de K sature à une valeur θ_{sat} , et que la saturation s'accompagne intimement de la mise en place de la $2\sqrt{3}$. Cette observation révèle le caractère singulier de la croissance de cette phase, qui s'ordonne à grande distance de façon "spontanée" et non pas par mécanisme de coalescence d'ilôts. Comme nous l'avons déjà mentionné, c'est la " 3×3 " qui est stabilisée pour des taux légèrement inférieurs à θ_{sat} . On remarquera qu'il est également possible d'obtenir la " 3×3 " à partir de la $2\sqrt{3}$, en désorbant une faible fraction d'alcalins par recuit modéré (quelques minutes à environ 100°C). Pour les faibles taux, la $\sqrt{3}$ est conservée mais il s'agit probablement d'une phase désordonnée; si on fait l'hypothèse que θ_{sat} correspond à un atome de K déposé par maille $\sqrt{3}$, alors les faibles taux ($t_{evap} = 30, 50, 70$ s) conduisent à moins d'un atome par maille $\sqrt{3}$ et par conséquent à l'impossibilité d'une structure ordonnée.

3.3.1.3 Discussion

Nous voulons discuter le point intrigant suivant : pourquoi cette phase $2\sqrt{3}$ n'a pas été observée dans les études précédentes? L'explication qui, selon nous, est la plus probable réside dans la concentration de défauts et en particulier, de lacunes de B. D'une manière générale, les défauts s'opposent au développement d'un ordre à longue distance.

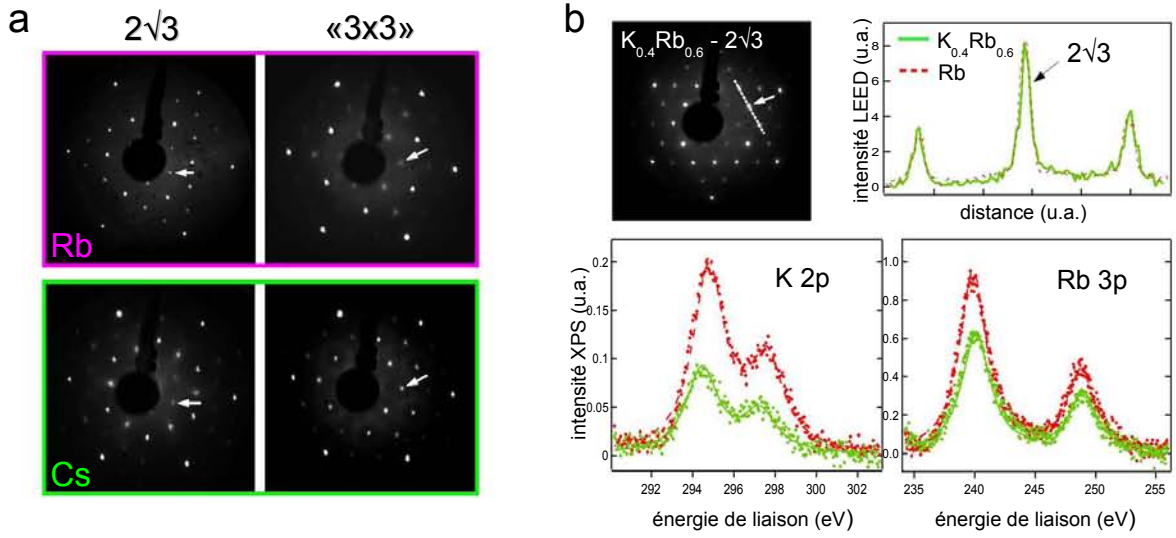


Figure 3.18: Généralisation de la phase $2\sqrt{3}$. (a) LEED patterns for Rb and Cs on Si(111):B. The patterns show the transition from a $2\sqrt{3}$ phase to a 3×3 phase. (b) XPS spectra for K_{0.4}Rb_{0.6} alloy. The K 2p and Rb 3p peaks are shown, indicating the presence of both elements in the alloy.

Dans le cadre des transitions de phase, les défauts "favorisent" la destruction de l'ordre par les fluctuations thermiques, ce qui se traduit par un abaissement de la température critique. Cet effet est observé notamment dans les composés à ondes de densité de charge où une distorsion du réseau est impliquée [83–85]. Dans la thèse de L. Cardenas, la phase $2\sqrt{3}$ était observée en refroidissant l'échantillon en dessous de 270 K [51, 53]. Depuis, nous avons optimisé la préparation des échantillons (substrat et dépôts) et l'observons à température ambiante pour la raison évoquée précédemment. Dans leur étude, Weitering *et coll.* ont préparé la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$ par décomposition d'une substance gazeuse (décaborane $B_{10}H_{14}$) sur la surface Si(111) 7×7 . Nous pensons que cette procédure, moins propre que le recuit d'un échantillon très dopé, produit un grand nombre de lacunes de B qu'il leur était impossible de détecter uniquement par LEED. Par suite, il ne leur était probablement pas possible d'obtenir la $2\sqrt{3}$ à température ambiante ; ces auteurs n'ont pas publié de mesures à basse température qui auraient pu permettre de stabiliser la $2\sqrt{3}$.

3.3.1.4 Généralisation de la phase $2\sqrt{3}$

Nous avons étendu notre étude aux deux autres alcalins qui suivent le K dans la première colonne du tableau périodique : le Rb et le Cs¹¹ pour vérifier si la $2\sqrt{3}$ était spécifique au K ou une propriété générique des interfaces alcalins/Si(111) :B. Par exemple, un comportement systématique est observé lorsque des adsorbats monovalents (alcalins et Ag) sont déposés sur la surface Si(111) 7×7 ; dans ce cas, la reconstruction 3×1 est

11. Nous ne nous sommes pas attachés au Na, car ce dernier ne colle pas à la surface à température ambiante.

une propriété commune obtenue au taux de recouvrement $\frac{1}{3}$ MC [86–90]. Comme indiqué Fig. 3.18 (a), la $2\sqrt{3}$ est reproduite avec le Rb et le Cs, tout comme la " 3×3 " pour des taux de recouvrement légèrement inférieurs. Il est également possible d'étudier l'alliage d'alcalins en coévaporant deux espèces différentes. Nous avons réalisé cette expérience avec le K et le Rb ($t_{evap} = 180$ s, courants getters $I_K = I_{Rb} = 5$ A). On reproduit de nouveau la $2\sqrt{3}$. La qualité de l'ordre cristallographique est estimée en comparant la largeur de spot LEED avec celle mesurée sur une interface pure, par exemple en Rb (ligne rouge pointillée). Les deux profils sont superposables, ce qui démontre un ordre aussi bon que sur une interface pure, et que la formation d'un alliage n'apporte pas de désordre significatif du point de vue de la diffraction. Ceci n'est pas le cas dans le cas d'alliages où du Ca (alcalino-terreux) est substitué au K, montrant le caractère propre aux alcalins de la reconstruction $2\sqrt{3}$. Qu'en est-il de la composition précise de l'alliage ? Le temps d'évaporation de 180 s permet, quand une seule espèce est évaporée, d'atteindre le taux de recouvrement à saturation nécessaire à l'établissement de la $2\sqrt{3}$; nous l'avons vérifié avec le K (Fig. 3.17) et cela est également vrai avec le Rb (Fig. 3.18). Pour déterminer les quantités respectives de K et de Rb, nous avons comparé les raies de coeur K 2p et Rb 3p relatives à l'alliage (lignes vertes), à celles mesurées sur des interfaces pures en K et Rb (lignes rouges pointillées), pour lesquelles le taux optimal est atteint comme l'indique l'observation de la phase $2\sqrt{3}$. Les lignes représentent des ajustements des spectres expérimentaux par une somme de deux fonctions lorentziennes. On constate que pour les deux espèces, l'intensité dans l'alliage est inférieure aux interfaces pures. Les taux de K et de Rb, obtenus par comparaison directe des aires intégrées, sont environ $0.4\theta_{sat}$ et $0.6\theta_{sat}$. Cette expérience montre que la dose *totale* en alcalins sature lors d'une coévaporation.

3.3.2 Détermination du taux de couverture absolu dans la phase $2\sqrt{3}$ – K

3.3.2.1 Enjeu

La valeur du taux de recouvrement absolu, c'est-à-dire transcrit en nombre d'atomes de K par maille élémentaire de surface, reste à ce stade inconnue. C'est pourtant un paramètre fondamental dans la compréhension de la structure électronique de surface puisqu'il permet de déduire le nombre d'électrons non-appariés et, par conséquent, le caractère isolant ou métallique des états de surface éventuels. Etant donné qu'un état peut recevoir deux électrons, un nombre pair (*impair*) d'électrons apporté par les adsorbats devrait conduire à des bandes de surface complètement (*partiellement*) remplies et, par suite, à une surface isolante (*métallique*). Il s'agit là d'une règle de comptage basique qui est valide dans une approche à un électron. Cependant, les états *métalliques* à la surface des semiconducteurs peuvent présenter d'importants effets de corrélation, en particulier sur les surfaces (111) reconstruites en $\sqrt{3}$ car la largeur de bande W des états de surface est faible comparée au terme de Hubbard U (énergie répulsion e-e sur site) [26,27]. Par conséquent, la délocalisation des électrons est défavorable énergétiquement ; au demi-remplissage, on trouve un électron par site présentant des corrélations anti-ferromagnétiques avec ses voisins : c'est l'isolant de Mott. La signature spectrale observée par photoémission et photoémission inverse est tout à fait semblable à celle d'isolant classique : pas de poids à E_F et deux bandes de Hubbard faiblement dispersives de part et d'autre de E_F (identifiées aux bandes de valence et conduction), séparées par un gap donné par $U - W$ (voir Fig. 3.2). Ici

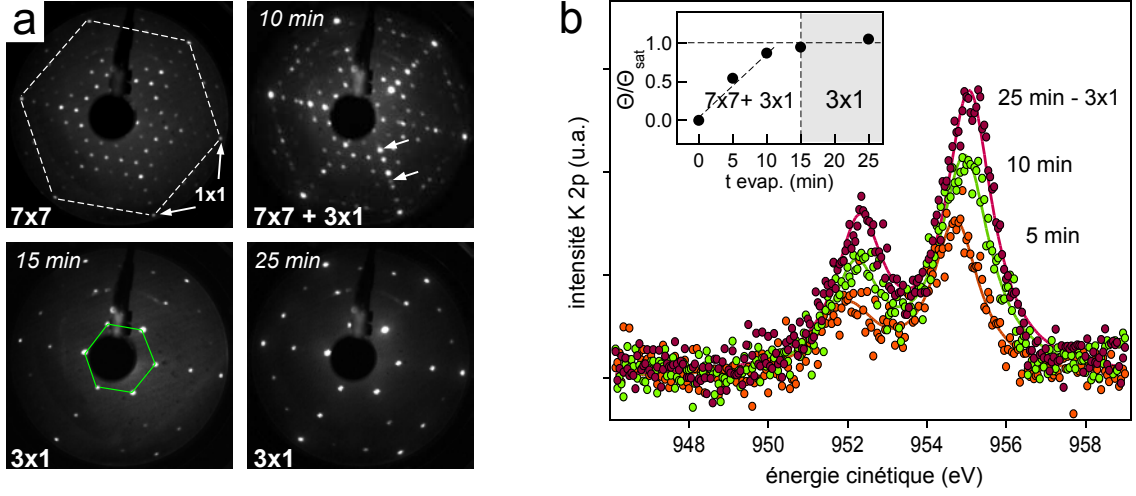


Figure 3.19: Etude LEED-XPS de l'interface $K/Si(111)-3 \times 1$. (a) Clichés LEED ($E = 30$ eV) montrant la coexistence des trois domaines 3×1 et de la 7×7 du substrat non-recouvert. La 7×7 disparaît complètement aux plus hauts taux de recouvrement. (b) Spectres XPS du niveau K 2p correspondants à différents temps de dépôt; les traits pleins sont des ajustements lorentziens, dont l'aire intégrée est proportionnelle au taux de recouvrement θ . Le diagramme structural (insert) indique que θ sature et qu'à la saturation, la seule phase observée est la 3×1 .

encore, la connaissance du taux de recouvrement absolu est de première importance, afin de distinguer un isolant de Mott d'un simple isolant de bande où les effets de corrélation sont inexistantes (car bandes pleines ou vides).

Dans le cas de $K/Si(111):B$, deux états de surface faiblement dispersifs, séparés par un gap d'environ 1.5 eV, ont été observés par Weitering *et coll.* [15]. Ces derniers interprètent ce fait expérimental comme la preuve d'un isolant de Mott, en faisant l'hypothèse d'un taux de recouvrement $\theta_{sat} = \frac{1}{3}$ MC soit un atome de K par maille $\sqrt{3}$. En supposant de plus que l'atome de K est complètement ionisé, c'est-à-dire qu'il cède complètement son électron 4s, on se retrouve dans une situation avec une orbitale sp_z (portée par l'adsorbant) et un électron apporté par l'adsorbant. Dans une approche à un électron, on devrait avoir une bande de surface à demi-remplie et donc métallique, d'où le recours aux fortes corrélations pour expliquer le caractère isolant mesuré expérimentalement. Comme nous l'avons vu précédemment, la vraie phase à saturation est la $2\sqrt{3}$. Si l'on conserve l'hypothèse $\theta_{sat} = \frac{1}{3}$ MC, on obtient cette fois, pour une maille $2\sqrt{3}$, quatre électrons pour quatre orbitales sp_z . Il est donc possible de produire un isolant par le simple remplissage de deux des quatre bandes de surface qui en dérivent. La détermination expérimentale du taux de recouvrement dans le système $K/Si(111):B$ est donc cruciale pour lever cette controverse, bien que ce ne soit pas d'une grande simplicité pratique. Pour cela, nous avons mené une étude comparée, combinant LEED, STM et XPS, avec une interface de référence bien connue : $K/Si(111)-3 \times 1$. Pour ce système, un taux de recouvrement à saturation $\theta^{3 \times 1} = \frac{1}{3}$ MC a été déterminé expérimentalement [91, 92].

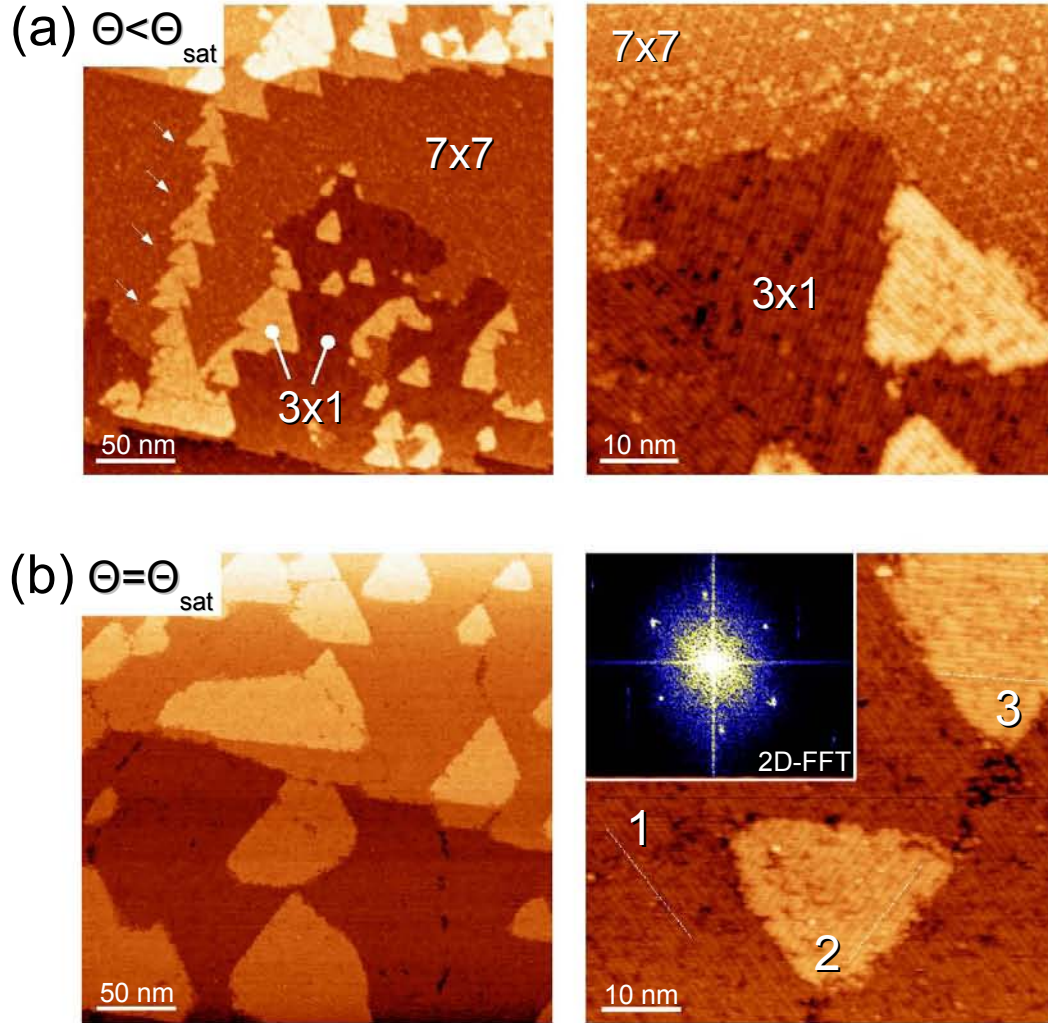


Figure 3.20: Images STM de l'interface K/Si(111) mesurées à 300 K. (a) Recouvrement partiel $\theta < \theta_{sat}$: l'image à grande échelle ($300 \times 300 \text{ nm}^2$; $U = -2.5 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$) montre la croissance de la 3×1 sur les terrasses de 7×7 ; à plus petite échelle ($60 \times 60 \text{ nm}^2$, même paramètre tunnel), détail sur l'interface entre les reconstructions 3×1 et 7×7 . (b) Recouvrement partiel $\theta = \theta_{sat}$ ($t_{evap} = 25 \text{ min}$) : sur l'image à grande échelle ($U = -1.6 \text{ V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$), on constate que les terrasses sont complètement recouvertes par la 3×1 ; la vue rapprochée montre trois domaines reconstruits tournés de 120° , conduisant à transformée de Fourier hexagonale (insert) en accord avec la symétrie observée par LEED. Voir texte pour plus de détails.

3.3.2.2 Caractérisation structurale de la surface de référence : K/Si(111)– 3×1

Pour préparer cette 3×1 de référence, nous déposons le K sur une surface de Si(111)– 7×7 ¹² maintenue à 700 K. Dans un premier temps, nous avons corrélié les mesures LEED (Fig. 3.19 (a)) et XPS (Fig. 3.19 (b)) correspondant à des temps d'évaporation croissants. Partant du substrat nu (reconstruction 7×7 ; les spots d'une 1×1 hypothétique sont indiqués par les flèches), le dépôt de K induit des spots additionnels, indiqués par les flèches sur le cliché correspondant à un temps d'évaporation de 10 min. Ces spots séparent les vecteurs de base du réseau réciproque 3×1 en trois parties égales et correspondent donc bien à la 3×1 attendue. Ces spots apparaissent dans les trois directions de haute symétrie, tournées de 120° : ce point confirme la structure en trois domaines, comme nous l'observerons également sur les images STM (Fig. 3.20). Jusqu'à 10 min d'évaporation, les domaines de 7×7 et de 3×1 coexistent à la surface, avec une augmentation graduelle de l'intensité des spots 3×1 . Pour des dépôts plus longs (15 min et 25 min), la 7×7 a disparu complètement et une 3×1 très piquée est observée. C'est l'indication d'une surface complètement recouverte d'alcalin.

Avec le LEED uniquement, il n'est pas possible *a priori* de conclure si une seule couche 3×1 est formée ou si plusieurs sont empilées. Cette dernière possibilité semble cependant peu réaliste car la reconstruction 3×1 nécessite des atomes de Si et les liaisons pendantes qui leur sont associées pour être stabilisée, de sorte qu'il n'est pas probable qu'une couche constituée de K uniquement adopte cette reconstruction. En revanche, il est possible que des atomes de K en excès forment des îlots tridimensionnels non-déTECTABLES par LEED; les images STM exclueront cependant cette hypothèse (Fig. 3.20). Nous avons donc, en complément du LEED, effectué des mesures XPS sur ces surfaces pour compter les atomes de K et montrer que ce nombre sature après la complétion de la première couche. La Fig. 3.19 (b) montrant les spectres K 2p, dont l'intensité augmente bien avec le temps de d'évaporation. De la même façon qu'avec la $2\sqrt{3}$, nous avons retiré un fond de Shirley puis ajusté les spectres par la somme de deux fonctions lorentziennes pour tenir compte des états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ séparés par l'interaction spin-orbite (lignes continues). Le taux de recouvrement, obtenu d'après l'aire intégrée, présente une saturation à partir de 15 min d'évaporation, comme indiqué dans l'insert. Cette saturation correspond à la disparition de la 7×7 , indiquant la complétion de la première couche. On pourrait objecter qu'à 25 min la saturation observée par XPS est due au fait qu'on a formé une couche épaisse de K et que, en raison du libre parcours moyen fini des photoélectrons, le nombre de plans sondés n'augmente plus. Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, la persistance de la 3×1 exclut cette éventualité.

Enfin, les images STM (Fig. 3.20) nous permettent de comprendre la croissance de l'interface et confirmer, en plus des mesures XPS, la complétion d'une seule et unique couche d'alcalins. Une étude approfondie des mécanismes de croissance de l'interface alcalin/Si(111) a été menée par Saranin *et coll.* dans le cas du Na [90]. Nous reportons ici des observations similaires concernant le K qui, à notre connaissance, ne figurent pas dans la littérature. Nous supposons dans ce qui suit que le mécanisme proposé pour le Na est transposable au K. Considérons d'abord un taux de recouvrement partiel $\theta < \theta_{sat}$, avec coexistence de la 7×7 et de la 3×1 . Sur l'image à grande échelle ($300 \times 300 \text{ nm}^2$; $U = -2.5 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$), on distingue dans un premier temps les larges terrasses du sub-

12. Contrairement à la $\sqrt{3}$, on utilise un substrat de Si de dopage n standard; par ailleurs, un recuit court de quelques minutes à 1100 K est suffisant après la série de flashes pour produire la 7×7 .

strat de Si(111). Sur la terrasse centrale, on observe la 7×7 loin de la marche descendante (bas de l'image) ; à cet endroit, la marche présente en réalité une structure en "dents de scie" à partir de laquelle se développe une terrasse reconstruite en 3×1 ; celle-ci apparaît plus sombre que la 7×7 et pénètre à l'intérieur de la terrasse du Si(111). Ajoutées aux terrasses 3×1 , des îlots triangulaires adoptant la même reconstruction nucléent sur les parois de domaines antiphases du substrat, indiquées par les flèches. Ces îlots, contrairement aux terrasses 3×1 , apparaissent plus clairs que la 7×7 . On pourrait penser qu'une deuxième couche de K est en train de se développer ; en réalité, comme l'ont démontré Saranin *et al.* [90], cette hauteur plus importante doit être attribuée à un mécanisme complexe de redistribution de la masse de silicium durant la destruction de la structure DAS ("Dimer-Adatom-Stacking fault") du substrat 7×7 . Le point important dans notre optique de mesurer le taux de recouvrement de la $2\sqrt{3}$ est que ces îlots et terrasses 3×1 sont caractérisés par le même taux de recouvrement $\theta^{3 \times 1} = \frac{1}{3}$ MC. Malgré les inhomogénéités de topographie observées par STM, la concentration surfacique en alcalin est donc homogène. La vue rapprochée (60×60 nm², même paramètre tunnel) montre l'interface entre domaines 7×7 et 3×1 (îlots et terrasses). On pourra noter que des clusters de K nucléent dans des demi-cellules de 7×7 ; c'est pourquoi, il serait plus juste de considérer ce domaine comme un mélange de cellules 7×7 pures et de cellules δ - 7×7 , ces dernières découlant essentiellement d'une relaxation des atomes de Si [93]. Finissons l'étude STM en discutant la situation où la saturation est atteinte ($\theta = \theta_{sat}$), les images présentées provenant du dépôt de 25 min montré Fig. 3.19. On constate que la 7×7 a complètement disparu, en accord avec le cliché LEED correspondant. Les terrasses du Si(111) sont maintenant entièrement recouvertes de terrasses et d'îlots reconstruits en 3×1 , lesquels occupent des surfaces comparables. Sur l'image à petite échelle, nous pouvons distinguer trois domaines – deux d'entre eux sous la forme d'îlots – correspondant aux trois directions équivalentes tournées de 120° . En effectuant la transformée de Fourier 2D de cette image (insert), on perd le caractère unidimensionnel associé à la reconstruction 3×1 pour retrouver la symétrie hexagonale comme c'est le cas sur les clichés LEED.

3.3.2.3 Comparaison $2\sqrt{3} - 3 \times 1$

Maintenant que nous avons montré la saturation de la quantité de K (XPS) et vérifié la complétion d'une seule et unique couche (STM) sur les deux surfaces, il est possible de déterminer le taux de recouvrement absolu de la $2\sqrt{3}$. Pour cela, nous avons tracé Fig. 3.21, les spectres K 2p bruts enregistrés sur les surfaces $2\sqrt{3}$ (points verts) et la 3×1 (points roses) saturées en K, correspondants à des temps d'évaporation de 3 et 25 min, respectivement. Au premier coup d'oeil, la raie mesurée sur $2\sqrt{3}$ est clairement plus intense que sur la 3×1 . En comparant directement les aires intégrées des ajustements (lignes continues), nous trouvons un rapport proche de $\frac{3}{2}$ entre les valeurs obtenues sur la $2\sqrt{3}$ et la 3×1 . *Connaissant la valeur absolue du taux de recouvrement sur la 3×1 ($\theta^{3 \times 1} = \frac{1}{3}$ MC, d'après [91, 92]), on en déduit pour la surface $2\sqrt{3}$ un taux égal à $\frac{1}{2}$ MC.* Cette valeur est très probable car elle correspond à six atomes de K par maille $2\sqrt{3}$, soit un nombre entier en accord avec une structure ordonnée. Les valeurs supérieures (7 atomes $\leftrightarrow \theta = 0.58$ MC) et inférieures (5 atomes $\leftrightarrow \theta = 0.42$ MC) sont envisageables si la barre d'erreur est de $\pm 20\%$ autour de cette valeur de 0.5 MC. Nous écartons cette possibilité en analysant la raie Si 2p (insert). Les lignes tiretées réfèrent aux surfaces de Si

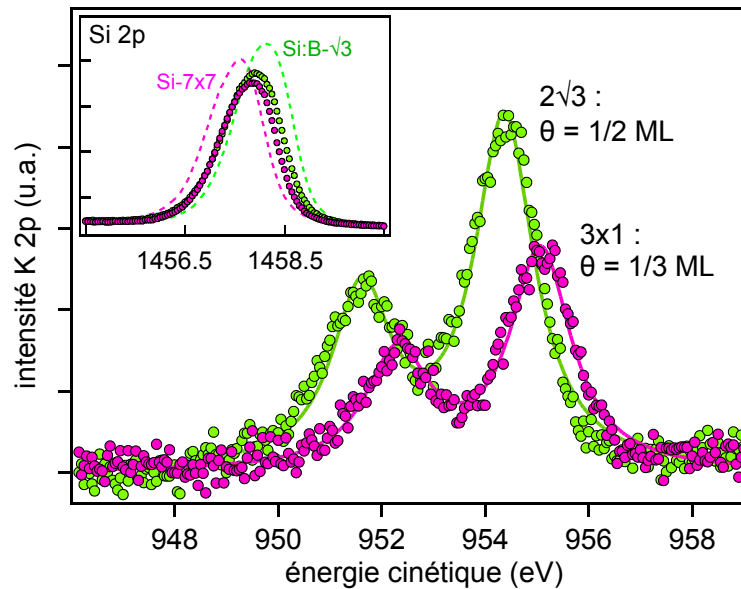


Figure 3.21: Spectres $K\ 2p$ bruts enregistrés sur des surfaces saturées en K , reconstruites en $2\sqrt{3}$ (points verts) et en 3×1 (référence, points roses). L'insert montre les spectres $Si\ 2p$ correspondants, les lignes pointillées indiquant les mesures obtenues sur les deux différents substrats de Si ($\sqrt{3}$ et 7×7). La comparaison directe des aires intégrées conduit à un taux de recouvrement de $0.5\ MC$ ($\pm 10\%$) pour la $2\sqrt{3}$. Voir texte pour une discussion détaillée.

non-recouvertes ($\sqrt{3}$ et 7×7). Les intensités respectives sont quasiment identiques : c'est l'indication indirecte de la reproductibilité du flux de photons entre les deux expériences, ce qui justifie *a posteriori* la détermination du taux de recouvrement par comparaison directe des intensités des raies $K\ 2p$. Sur les surfaces saturées en K (points), l'intensité est par ailleurs légèrement réduite (-10% environ) à cause de la diffusion des photoélectrons par la couche déposée.

Le lecteur aura également noté que les énergies de liaison des niveaux $K\ 2p$ diffèrent sur les surfaces $2\sqrt{3}$ et la 3×1 ; cette dernière est en effet caractérisée par un niveau d'énergie de liaison plus faible (énergie cinétique plus élevée). Par conséquent, les atomes de K possèdent une densité électronique environnante plus importante. Ceci est confirmé en confrontant les calculs DFT réalisés sur les deux surfaces : *tandis que les atomes de K participent de manière significative aux états de surface occupés dans la 3×1 [94], ceux-ci sont presque complètement ionisés quand déposés sur la $\sqrt{3}$ [7, 60].*

3.3.3 Détermination des sites inéquivalents par XPS haute résolution

Nous présentons ici des mesures haute-résolution des raies de coeur, qui permettent de caractériser précisément le nombre de sites inéquivalents correspondants à chaque espèce chimique et par suite, de proposer un modèle de structure pour l'interface $K/Si(111) : B-2\sqrt{3}$. Nous pourrions également, d'après l'analyse des déplacements chimiques, estimer les transferts de charge entre les adsorbats et le substrat, ce qui constitue une information précieuse quand il s'agira de discuter la structure de bandes de surface. Les mesures ont été effectuées sur la ligne Cassiopée au synchrotron Soleil. Grâce à l'usage d'un mono-

chromateur VLS (Variable Line Spacing), la résolution atteinte est de 1.5 et 40 meV à 100 et 1000 eV d'énergie de photon, respectivement. Nous avons travaillé à 135, 230 et 350 eV. Nous voulons préciser que les résultats présentés dans cette partie sont tout à fait similaires à ceux déjà reportés dans l'étude de Ma *et coll.* [9,10]. Cependant, ces auteurs n'avaient pas observé la reconstruction $2\sqrt{3}$ ¹³. Comme nous allons le voir, la confrontation des spectres Si 2p et plus encore B 1s, suggère que les interfaces étudiées par Ma *et coll.* n'étaient pas saturées en K, ou du moins ne présentaient pas le même taux de recouvrement maximal (en raison d'une grande concentration de lacunes de B), d'où l'absence de $2\sqrt{3}$. Une observation similaire découle de l'étude de Grehk *et coll.* [14], concernant cette fois les interfaces Cs/Si :B. *Le sensibilité des mesures XPS à l'environnement local des atomes explique probablement la concordance des mesures même en l'absence d'un ordre $\sqrt{3}$ établi à longue distance.*

3.3.3.1 Deux configurations d'adatome de Si

Nous commençons par l'analyse des différentes configurations du Si, en se focalisant sur le niveau 2p (Fig. 3.22 (a) et (b)). Les spectres présentés ont été ajustés par une somme de doublets (lorentziennes affectées d'un élargissement gaussien) pour tenir compte des états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ associés aux différentes configurations. Une difficulté majeure provient du nombre *a priori* élevé d'atomes de Si inéquivalents, comme c'est le cas déjà avec le substrat non-recouvert (voir Fig. 3.6). Sur la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$, en effet, on compte l'adatome (noté Ad1 dans la suite), deux configurations inéquivalentes dans la première couche et enfin, la configuration de volume (notée V). Nous présentons Fig. 3.22 (a) les mesures de référence obtenues sur le substrat en faisant varier l'énergie de photon. A une énergie relativement élevée ($h\nu = 350$ eV, spectre du haut), le libre parcours moyen des électrons provenant du niveau Si 2p est d'une dizaine de plans atomiques (énergie cinétique d'environ 250 eV, au regard de l'énergie de liaison de 100 eV environ). Ainsi, les atomes de volume fournissent la contribution la plus importante (ligne verte, état $2p_{3/2}$ d'énergie de liaison $E = 99.15$ eV indiquée par le trait vertical pointillé). La contribution des adatoms (ligne rose, $E = 99.65$ eV) est nettement plus faible. En effet, à l'énergie de photon utilisée, on sonde un nombre important de couches atomiques, d'où la contribution majoritaire des atomes de volume. Une troisième contribution, d'énergie de liaison intermédiaire, est nécessaire pour obtenir un bon ajustement du spectre expérimental. Celle-ci est attribuée aux atomes de la première couche et est indiquée par la ligne pointillée. Cette contribution est plus large que les deux précédentes car elle regroupe potentiellement deux configurations, comme nous venons de le mentionner. Par ailleurs, son intensité est faible comparée aux états du volume (pour la même raison que précédemment), mais néanmoins comparable à celle des adatoms. En diminuant l'énergie de photon, on diminue le libre parcours des électrons, ce qui a pour effet d'amplifier progressivement la contribution des adatoms par rapport aux atomes de volume. A l'énergie la plus basse ($h\nu = 135$ eV, spectre du bas), c'est cette fois la contribution des adatoms qui domine le spectre expérimental.

Sous dépôt de K, nous avons étudié la raie Si 2p à cette dernière énergie de photon (Fig. 3.22 (b)), afin d'examiner le transfert de charge de l'alcalin vers la surface, et en

13. Il est intéressant de noter que Ma *et coll.* ont toutefois mentionné une $2\sqrt{3}$ se formant à des taux proches de la saturation, mais sans développer plus ce point !

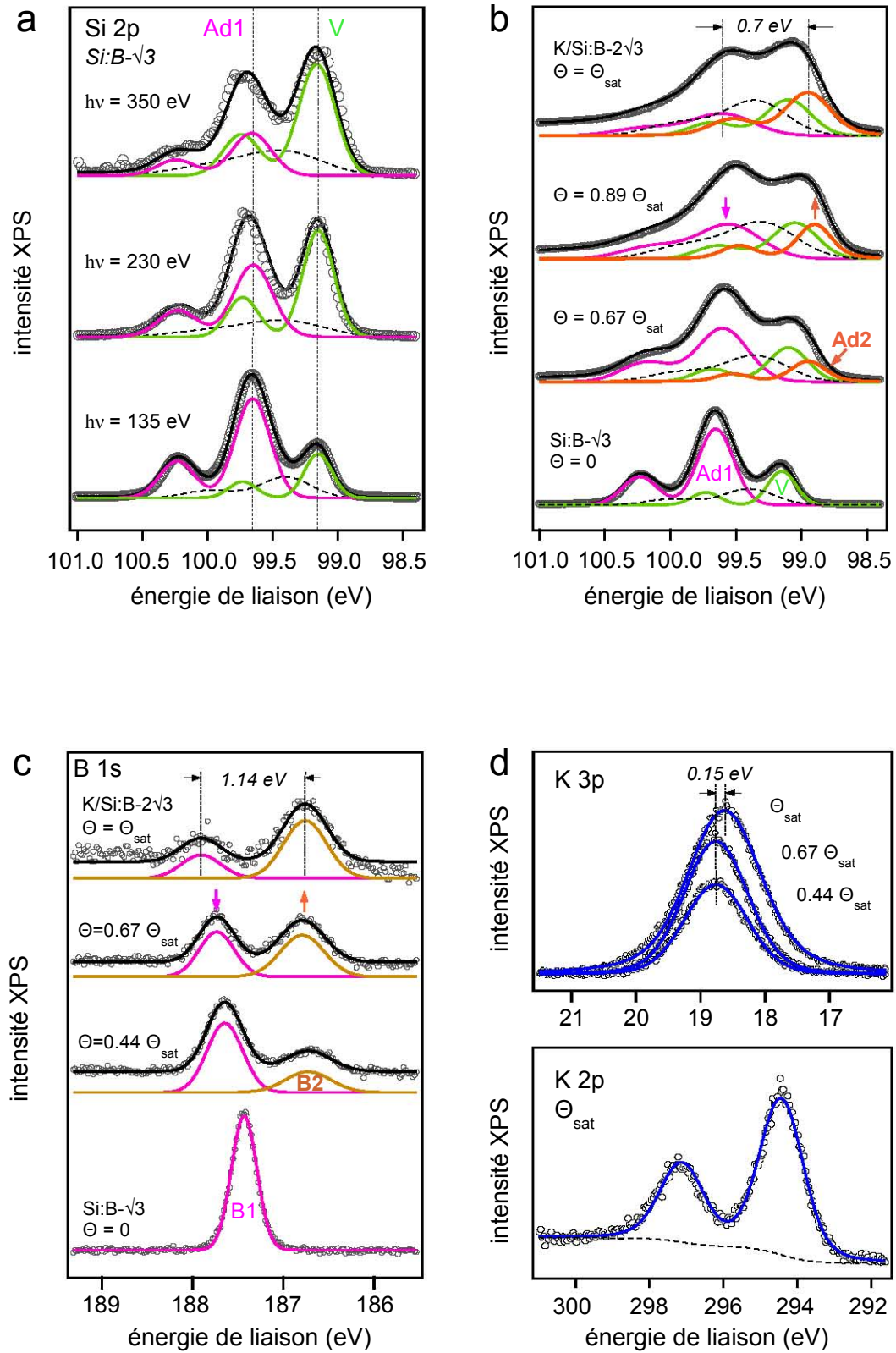


Figure 3.22: Raies de coeur haute-résolution de K/Si(111):B. (a) Mesure de référence sur le Si:B de la raie Si 2p en fonction de l'énergie de photon; à basse énergie (135 eV), la composante de l'adotome (Ad1) est amplifiée par rapport à celle de volume (V). (b) Sous dépôt de K, une nouvelle configuration d'adotome (Ad2) apparaît à plus basse énergie de liaison, conjointement à une diminution du nombre d'atomes en configuration Ad1. (c) Comportement similaire sur la raie B 1s; à saturation, on compte environ trois nouveaux sites B2 pour un site B1. (d) Niveaux K 2p et K 3p : une seule configuration de K est observée à saturation.

particulier vers les adatoms de Si qui disposent d'une orbitale sp vide. Nous focalisons ici sur les taux de recouvrement assez élevés, soit $\theta \geq 0.5\theta_{sat}$ (on rappelle que $\theta_{sat} = 0.5$ MC dans la phase $2\sqrt{3}$). Celui-ci est déterminé d'après l'aire intégrée de la raie K 3p (Fig. 3.22 (d)). Nous mentionnons que pour les taux de recouvrement faibles, un effet de courbure de bandes est observé, comme déjà indiqué dans [9]. Les raies Si 2p (et B 1s, voir suite) sont décalées d'environ 0.35 eV vers les plus hautes énergies de liaison. Ceci est compatible avec l'établissement d'une zone de charges d'espace et par suite d'une barrière de potentiel, provenant de la recombinaison d'une fraction des électrons 4s apportés par l'adsorbat et les états de trous associés aux dopants de volume (semiconducteur dopé en B, donc de type p). Dans la gamme de couvertures analysée ici, la raie Si 2p liée à l'adatome voit son énergie de liaison diminuer pour retrouver la valeur mesurée sur le substrat. Ce comportement traduit une modification importante des mécanismes de transfert de charge, liée probablement à l'établissement de nouvelles liaisons chimiques dans les structures ordonnées à venir, à savoir la " 3×3 " et la $2\sqrt{3}$. Le deuxième point important dans cette gamme de couvertures est l'apparition nette d'une nouvelle configuration de Si, à plus basse énergie de liaison ($E = 98.95$ eV, soit un écart de 0.7 eV par rapport à $Ad1$). Cette nouvelle contribution, à mesure que le taux de recouvrement augmente, est de plus en plus intense, conduisant à une modification profonde de la forme du spectre de photoémission. Nous l'interprétons comme une nouvelle configuration d'adatome, notée $Ad2$ (ligne orange), car son évolution est fortement corrélée à celle de la configuration $Ad1$ du substrat. En effet, l'augmentation de poids spectral de $Ad2$ est accompagnée d'une diminution du poids de $Ad1$. L'effet de l'alcalin est donc de modifier l'environnement électronique d'une partie des adatoms du substrat. La nouvelle configuration, d'énergie de liaison plus basse et donc caractérisée par une charge électronique environnante plus importante, provient du transfert partiel de l'électron 4s du K vers la liaison pendante [9]. La situation est très différente sur la surface Si(111)- 7×7 , où la présence d'un état de surface partiellement occupé s'oppose à un transfert de charge significatif [9]. A saturation, c'est-à-dire dans la phase $2\sqrt{3}$, on compte un plus grand nombre d'adatoms $Ad2$, dans un ratio d'environ 2-3 pour un adatome $Ad1$ (d'après les aires intégrées).

3.3.3.2 Deux configurations de B

L'analyse faite de la raie Si 2p ne permet pas de trancher quant à la proportion véritable d'adatoms $Ad1$, en raison des barres d'erreur importantes provenant du nombre élevé d'atomes de Si et du recouvrement d'états $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ associés à des configurations différentes. Nous allons voir que le B permet de résoudre ce problème de manière indirecte. En effet, les atomes B sont localisés en-dessous des adatoms de Si et, en raison de leur couplage orbitalaire (voir calcul des états occupés, Fig. 3.10), leurs états de coeur sont affectés par la modification de l'environnement électronique. Les spectres B 1s mesurés à une énergie de photon de 230 eV, pour différents taux de recouvrement sont présentés Fig. 3.22 (c). Nous les ajustons de la même façon par des lorentziennes affectées d'un élargissement gaussien, mais cette fois la séparation spin-orbite est nulle (car $l = 0$). Sur le substrat (en bas), on distingue une unique configuration, notée $B1$, qui est attribuée aux atomes participants en site S_5 à la reconstruction $\sqrt{3}$. Le signal provenant des dopants de subsurface peut être négligé étant donnée leur faible concentration surfacique et la faible épaisseur sondée (l'énergie cinétique des électrons B 1s est de l'ordre de 40 eV, d'où le très faible libre parcours moyen). Sous dépôt de K, la composante $B1$ subit le même effet de

courbure de bandes que discuté pour le Si 2p. On observe également l'apparition d'une nouvelle contribution à plus basse énergie de liaison (notée $B2$, $E = 186.75$ eV). Celle-ci, à l'instar de la composante $Ad2$, bénéficie d'un transfert de poids spectral en provenance de la configuration du substrat. *Ce comportement reflète intimement le transfert de charge du K vers une partie des adatoms de Si. Autrement dit, la configuration $B2$ est celle d'un atome de B localisé en-dessous d'un adatome $Ad2$.*

A la saturation (phase $2\sqrt{3}$, spectre du haut), les deux configurations présentent une séparation en énergie de 1.14 eV. De plus, on compte d'après les aires intégrées un rapport d'environ trois nouvelles configurations $B2$ pour une configuration $B1$. Sachant qu'une maille $2\sqrt{3}$ contient quatre adatoms, on obtient la répartition logique de trois adatoms $Ad2$ pour un adatome $Ad1$. Cette évaluation confirme, en la précisant, l'analyse faite de la raie Si 2p. On notera le point particulièrement intéressant que dans leur étude, Ma *et coll.* parviennent à un rapport de deux seulement [9], ce qui signifie un taux inférieur à ce que nous avons déposé à la saturation. Ceci est confirmé par la confrontation des raies Si 2p, où l'on constate une contribution $Ad2$ moins importante. Des observations similaires découlent de l'étude de Grehk *et coll.* concernant les interfaces Cs/Si :B [14]. Nous pensons que c'est la raison pour laquelle, ces auteurs n'ont pas observé la phase $2\sqrt{3}$ puisque celle-ci ne se forme qu'à la saturation parfaite. Cependant, il est possible qu'un ordre à courte distance préexiste avant la saturation. Autrement dit, les liaisons chimiques pertinentes seraient déjà formées avant que ne s'établisse un ordre $2\sqrt{3}$ à longue distance¹⁴. Dans ce cas, les raies de coeur montrent l'apparition d'un site dopé avant l'observation par LEED de la reconstruction $2\sqrt{3}$.

3.3.3.3 Une seule configuration de K

Contrairement au Si et au B, on ne compte qu'une seule configuration de K après dépôt sur la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$ (Fig. 3.22 (d)). Le graphe du haut montre la raie K 3p mesurée à 230 eV d'énergie de photon, pour différents taux de recouvrement jusqu'à la saturation. Les spectres expérimentaux sont très bien ajustés par une seule composante. Pour les taux $0.44\theta_{sat}$ et $0.67\theta_{sat}$, l'énergie de liaison est de 18.75 eV, c'est-à-dire supérieure à la valeur caractérisant le cristal de K métallique (18.3 eV). *C'est la signature du transfert de charge significatif du K au substrat, et en particulier du caractère fortement ionique de la liaison $K(4s) - Si_{ad}(sp)$ prédit par les calculs DFT [60, 95].*

On remarquera qu'à saturation, la raie se décale d'environ 0.15 eV vers les basses énergies de liaison. Ceci montre que dans la phase $2\sqrt{3}$, les atomes de K "récupèrent" de la charge électronique par rapport à la situation d'adsorbat isolé les caractérisant pour les faibles taux de recouvrement. Les calculs DFT présentés dans la section consacrée aux propriétés électroniques confirmeront ce point. Le graphe du bas montre le spectre K 2p obtenu à 350 eV d'énergie de photon sur la surface saturée en alcalin. En considérant un fond de Shirley raisonnable (ligne pointillée), un unique doublet de spin-orbite ($\Delta E_{S.O.} = 2.7$ eV) reproduit de façon convaincante le spectre expérimental, confirmant ainsi la présence d'une seule et unique configuration de K dans la phase $2\sqrt{3}$.

14. Précédé d'un ordre " 3×3 " pour des taux légèrement inférieurs à la saturation.

3.3.3.4 Estimation des transferts de charge

Afin d'estimer le transfert de charge de l'alcalin vers le Si et le B dans la phase $2\sqrt{3}$, nous comparons les déplacements chimiques observés aux valeurs tabulées relatives à des composés de référence. Commençons par le Si : dans la phase pure, l'énergie de liaison de l'état 2p est 99.15 eV (composante de volume dans les spectres présentés) alors que dans le dioxyde de silicium SiO_2 , celle-ci s'élève à 103.4 eV, d'où un déplacement chimique de 4.25 eV. Dans cet oxyde, le Si a une valence $4\delta_+$; en faisant l'hypothèse de linéarité, on associe un déplacement chimique d'environ 1 eV par transfert de charge δ_+ , ce dernier étant nécessairement inférieur à une charge électronique. Dans $\text{K/Si(111) :B-}2\sqrt{3}$, le déplacement mesuré est de 0.7 eV environ (Fig. 3.22 (b)), ce qui suggère un transfert de charge du K vers la liaison pendante du même ordre de grandeur que dans le SiO_2 . Par conséquent, il y a nécessairement moins d'une charge électronique transférée dans la liaison pendante dopée.

La comparaison de la raie B 1s corrobore cette analyse. Par exemple entre le B pur et le sesquioxyde de B (B_2O_3), les tables donnent un déplacement d'environ 6 eV, associé à un transfert de charge $3\delta_+$. De nouveau par linéarité, au transfert de charge δ_+ nécessairement inférieur à une charge électronique, correspond un déplacement chimique de 2 eV environ. Dans $\text{K/Si(111) :B-}2\sqrt{3}$, la valeur mesurée est de 1.2 eV (Fig. 3.22 (b)). Le transfert de charge du K vers le B est donc inférieur à un électron, comme dans le cas du Si 2p. La similitude des déplacements chimiques observés sur l'adatome de Si et le B suggère de considérer une seule entité Si-B "dopée" par le K, ce qui est légitime en raison du couplage manifeste entre les orbitales de ces deux atomes.

3.3.4 Calcul DFT sur la structure $\text{K}(\text{H}_3)\text{-}2\sqrt{3}$

3.3.4.1 Justification de la structure

Nous récapitulons les informations structurales obtenues sur la surface $\text{K/Si(111) :B-}2\sqrt{3}$. Tout d'abord, grâce à l'étude comparée avec la surface de référence $\text{K/Si(111)-}3\times 1$, nous avons déterminé à six le nombre d'atomes de K par maille élémentaire, invalidant ainsi l'hypothèse de 0.33 MC proposée dans les études précédentes [9, 12, 15]. Ensuite, l'étude des raies de coeur a permis de déterminer le nombre de configurations inéquivalentes des espèces en présence. L'analyse croisée du Si et du B suggère deux configurations "moléculaires" $\text{Si}_{ad}-\text{B}$. La première est tout à fait comparable à la configuration du substrat, c'est-à-dire avec cette liaison pendante vide. La seconde est caractérisée par un transfert de charge en provenance de l'alcalin, inférieur à un électron. On compte trois de ces configurations "dopées" pour une configuration typique du substrat ; ce rapport est donc tout à fait adapté aux quatre sites que contient la maille élémentaire $2\sqrt{3}$. En ce qui concerne le K, on ne compte qu'une seule configuration. A ce stade, le point manquant encore réside dans la connaissance du site d'adsorption de l'alcalin. Les simulations DFT réalisées sur l'interface 0.33 MC $\text{K/Si(111) :B-}\sqrt{3}$ montrent que le site H_3 (voir Fig. 3.23 (a)) est favorable énergétiquement [69, 95]. Les autres sites répertoriés sont T_4 (position de l'adatome) et T'_4 (quatre liaisons avec la première couche). Ce résultat semble être confirmé par l'étude I-V LEED présentée dans la thèse de L. Cardenas [51]. L'adsorption en site H_3 (*Hollow site* en anglais) permet à l'atome de réaliser trois liaisons avec des atomes de Si de la première couche. On compte trois sites H_3 par maille $\sqrt{3}$ et donc douze par maille $2\sqrt{3}$.

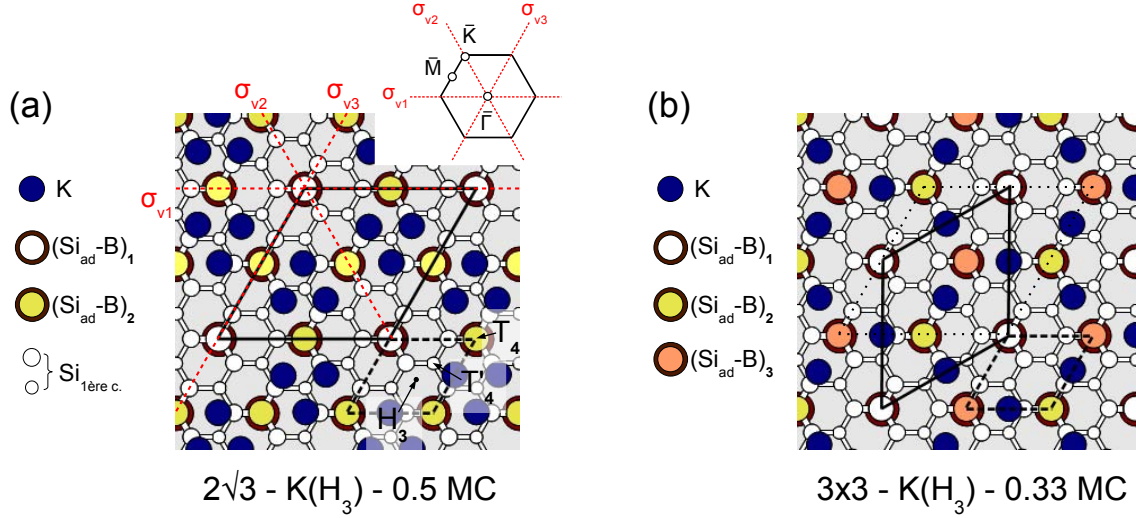


Figure 3.23: Modèles de structure proposés pour les interfaces (a) $0.5 \text{ MC K/Si :B-}2\sqrt{3}$ et (b) $0.33 \text{ MC K/Si :B-}3 \times 3$. Voir texte pour détails, concernant notamment les propriétés de symétrie de la structure $2\sqrt{3}$.

Nous proposons une structure ordonnée et relativement simple satisfaisant ces contraintes. Celle-ci est présentée Fig. 3.23 (a), les mailles $\sqrt{3}$ et $2\sqrt{3}$ étant indiquées par les traits pointillés et pleins, respectivement. Les six atomes de K (en bleu) sont arrangés sous forme de deux trimères opposés, chacun étant adsorbé en site H_3 comme requis. Par ailleurs, les six atomes sont équivalents, d'où une seule configuration en accord avec les mesures XPS. Dès lors, on obtient tout naturellement deux configurations $Si_{ad} - B$ dans la bonne proportion $1/3$. On distingue tout d'abord une première configuration $(Si_{ad} - B)_1$ (adatome représenté en blanc) qui est relativement éloignée des trimères de potassium; on en compte une par maille $2\sqrt{3}$ puisqu'elle apparaît aux sommets de la maille élémentaire représentée. Physiquement, cette configuration est très proche de la configuration du substrat (liaison pendante vide) et nous lui associons, par conséquent, les deux structures à haute énergie de liaison observées sur les spectres Si 2p et B 1s. L'autre configuration, notée $(Si_{ad} - B)_2$ (adatome représenté en jaune), est en revanche très voisine des trimères de K. Chaque adatome y est entouré par un rectangle formé par quatre atomes de K, et on s'attend donc à un transfert de charge beaucoup plus important que dans la première configuration. On attribue à ces nouvelles configurations (trois par maille), les structures spectrales observées à plus basse énergie de liaison. Du point de vue de la symétrie, cette structure présente trois plans de symétrie σ_v , ainsi qu'un axe de rotation d'ordre 3 : le groupe de symétrie associé est donc C_{3v} . En réalité, la symétrie du substrat de Si :B est conservée en supposant les atomes de K adsorbés de la sorte. Par conséquent, cette structure $2\sqrt{3}$ possède des plans de symétrie qui coïncident avec la direction $\bar{\Gamma}K$ dans l'espace réciproque (voir insert).

Nous proposons par ailleurs un modèle structural pour la " 3×3 " qui se forme avant la saturation (Fig. 3.23 (b)). Il est en réalité très facile de former une véritable 3×3 au taux de recouvrement de 0.33 MC , c'est-à-dire avec trois atomes de K dans la maille élémentaire (trait plein; les mailles $\sqrt{3}$ et $2\sqrt{3}$ sont indiquées en traits tireté et pointillé, respectivement). A l'instar de la $2\sqrt{3}$, nous les avons placés en site H_3 . Dès lors, on obtient trois configurations $Si_{ad} - B$ avec l'adatome représenté en blanc, jaune et orange.

La première ressemble fortement à la configuration $(Si_{ad}-B)_1$ proposée pour la $2\sqrt{3}$, c'est-à-dire la configuration du substrat. Les deuxième et troisième sont cependant relativement similaires, avec trois atomes de K les entourant. Ces deux configurations sont l'équivalent de la configuration $(Si_{ad}-B)_2$ caractérisée sur la $2\sqrt{3}$ par un transfert de charge significatif de l'alcalin. Dans la 3×3 , on obtient alors un rapport de deux sites "dopés" pour un site "non-dopé". Concernant le K, la structure proposée conduit à une seule configuration, comme c'est le cas dans la $2\sqrt{3}$. Ce modèle de 3×3 est donc également compatible avec les mesures XPS (Fig. 3.22), en particulier sur les raies B 1s et K 3p. A titre de comparaison, le taux de 0.33 MC caractérisant la 3×3 est équivalent à $0.66\theta_{sat}$, où θ_{sat} est le taux de recouvrement optimal de la $2\sqrt{3}$. Sur le B 1s, la situation de deux sites dopés pour un non-dopé est en accord qualitatif avec les spectres obtenus à $0.67\theta_{sat}$ et θ_{sat} , à la barre d'erreur près (Fig. 3.22 (c)). Sur le K 3p, le décalage à basse énergie de liaison entre ces deux mêmes taux de recouvrement peut s'interpréter comme un gain de charge électronique sur le K au passage de la 3×3 ¹⁵ à la $2\sqrt{3}$. En effet, les distances K-K sont plus courtes dans la $2\sqrt{3}$, ce qui favorise le couplage et donc la relocalisation de la charge entre les atomes de K, au détriment d'un transfert vers le substrat.

3.3.4.2 Principe du calcul DFT

Généralités. La théorie de la fonctionnelle de densité, abrégée DFT en anglais, est une des approches les plus puissantes pour étudier les systèmes constitués par un grand nombre de particules (atomes, électrons). L'idée que l'état fondamental d'un système à N corps puisse être complètement déterminé par la connaissance de la densité électronique locale constitue le fondement de cette théorie. La preuve mathématique conduit au premier théorème de Hohenberg-Kohn [96]. Entre autres, l'énergie est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Dans l'état fondamental, celle-ci est minimisée et la densité électronique associée correspond à la densité exacte $\rho_0(\vec{r})$ dans l'état fondamental : c'est le second théorème de Hohenberg-Kohn [96]. En pratique, la DFT est combinée à l'ansatz de Kohn-Sham [97], qui réduit le problème de N électrons en interactions à celui d'une particule fictive évoluant dans un potentiel effectif incluant, en plus de l'attraction des noyaux, les corrélations électroniques. Dans ce cas, la fonctionnelle d'énergie prend la forme suivante :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{KS}[\rho] , \quad (3.1)$$

où $T_0[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique associée à des particules libres (triviale) et $V_{KS}[\rho]$, le potentiel effectif incluant la correction à l'énergie cinétique. Ce dernier se décompose de la façon suivante :

$$V_{KS}[\rho] = V_{ion}[\rho] + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}[\rho] . \quad (3.2)$$

Le premier terme décrit l'attraction des ions, le deuxième est le terme classique de répulsion de Coulomb au sein du gaz d'électrons (terme de Hartree, statique) et le troisième est le potentiel dit d'*échange-corrélation* qui regroupe les mécanismes quantiques d'échange et de corrélations électroniques (processus dynamiques), ainsi que la correction à l'énergie cinétique.

15. Nous ne disposons malheureusement pas du cliché LEED à $0.67\theta_{sat}$, mais pensons que cette hypothèse est légitime à l'aune du diagramme de phase présenté Fig. 3.17.

On dispose maintenant d'un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques décrivant les particules fictives, appelées *équations de Kohn-Sham* :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[\rho(\vec{r})] \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (3.3)$$

Pris individuellement, ces états monoélectroniques n'ont pas de sens physique véritable. En revanche, la densité et l'énergie totale du système s'obtiennent en intégrant tous les états fictifs :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

$$E = \sum_i \epsilon_i. \quad (3.5)$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues par un algorithme auto-cohérent, en partant d'une densité initiale $\rho_i(\vec{r})$. A chaque iteration, on calcule le potentiel effectif, résout les équations de Kohn-Sham, puis recalcule la densité électronique, et ainsi de suite jusqu'à minimisation de l'énergie.

La théorie de la fonctionnelle de densité, exacte, reste bien évidemment inapplicable sans approximation aucune concernant le terme central que représente le potentiel d'échange-corrélation. L'approximation la plus simple est celle de la *densité locale*, abrégée LDA en anglais. Celle-ci est fondée sur le modèle du gaz d'électrons uniforme, conduisant à la forme suivante

$$V_{KS}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}, \quad (3.6)$$

où ϵ_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation associée à *un* électron, ne dépendant dans cette approximation que de la densité $\rho(\vec{r})$. Les formes analytiques des contributions de l'échange et des corrélations ont été obtenues par Dirac et Hedin-Lundqvist, respectivement [98]. Cependant, dans les systèmes tels que les molécules, les cristaux covalents et ioniques, le modèle de gaz d'électrons uniforme n'est pas approprié en raison de liaisons chimiques directionnelles. Afin de tenir compte des variations spatiales de la densité électronique, on inclut une dépendance avec le gradient de la densité (approximation GGA, pour *Generalized Gradient*), d'où l'expression du potentiel effectif :

$$V_{KS}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (3.7)$$

Détails techniques. Les calculs DFT présentés dans cette thèse ont été réalisés par notre collègue L. Chaput de l'IJL. Le code principalement utilisé dans cette étude est WIEN2k [99]. La structure obtenue a cependant été confirmée en utilisant deux autres codes, VASP [100] et Fireball96 [101]. L'énergie d'échange-corrélation utilisée dans WIEN2k est de type GGA, et plus précisément suit la formulation de PBE (Perdrew, Burke et Ernzerhof [102]). Les équations de Kohn-Sham sont résolues d'après la méthode variationnelle APW (*Augmented Plane Wave*)¹⁶, proposée initialement par Slater [103]. L'idée de base consiste à découper la cellule unité en deux zones : (1) des sphères de rayon variable centrées sur les atomes et (2) une région interstitielle entre ces sphères. L'approximation

¹⁶. En revanche, VASP et Fireball96 utilisent des ondes planes et des orbitales localisées, respectivement.

la plus simple, dite de "muffin-tin", consiste à considérer un potentiel moyen de symétrie sphérique à l'intérieur des sphères, et constant entre ces dernières. Les fonctions adaptées à ce potentiel, appelées *ondes planes augmentées*, de vecteur d'onde $\vec{k}$ bien défini, prennent la forme d'ondes planes dans la région interstitielle et se développent sur la base d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères de muffin-tin, où elles présentent par conséquent des oscillations rapides. La taille de la base sur laquelle sont développées les fonctions d'onde de Kohn-Sham est définie par la valeur du cut-off $R_{min}.k_{max}$, où R_{min} est le plus petit rayon de muffin-tin et k_{max} , le plus grand vecteur d'onde considéré. Dans ce calcul de l'interface K/Si(111) :B, les rayons de muffin-tin sont 2.50Å pour le K et 1.83Å pour le Si et le B. Le cut-off est fixé par $R_{min}.k_{max} = 4.0$. Concernant les détails de structure, la supercellule utilisée dans le calcul est constituée de 8 plans de Si(111). Le premier plan (surface initialement reconstruite en 1×1) est recouvert de 0.33 MC d'adatoms placés en site T_4 . Les atomes du deuxième plan (site S_5) sont ensuite substitués par des atomes de B. A ce stade, on retrouve donc la symétrie $\sqrt{3}$ de notre substrat. Ensuite, les six atomes de K sont placés en site H_3 , produisant ainsi une structure $2\sqrt{3}$ semblable à celle proposée Fig. ?? (a). Le dernier plan est recouvert d'atomes d'hydrogène pour saturer les liaisons pendantes. Lors de la procédure de minimisation de l'énergie, seuls les deux derniers plans de Si sont maintenus fixes. La séparation verticale entre supercellules est de 36Å. La géométrie est finalement optimisée en se basant sur 40 points $\vec{k}$ de la zone de Brillouin.

3.3.4.3 Structure optimisée et transfert de charge

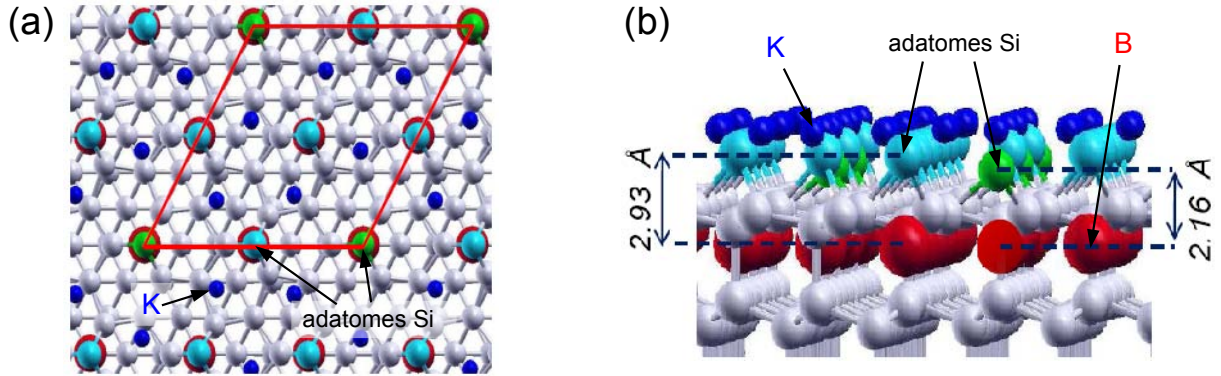


Figure 3.24: Structure optimisée par DFT de l'interface 0.5 MC K/Si :B- $2\sqrt{3}$: (a) vue de dessus et (b) vue en coupe. Indiqués en bleu ciel, les adatoms proches des atomes de K subissent une forte relaxation verticale ($\delta z \approx 0.8\text{\AA}$). La maille $2\sqrt{3}$ est indiquée par le trait rouge. Voir texte pour discussion.

Nous présentons Fig. 3.24, la structure atomique obtenue après relaxation et minimisation de l'énergie de l'interface 0.5 MC K/Si(111) :B. Les images du haut et du bas montrent la structure de dessus (a) et en coupe (b), respectivement. La maille $2\sqrt{3}$ est indiquée par le trait plein. La proximité des alcalins (bleu) a un effet très important sur les adatoms de Si situés à proximité (bleu ciel). En effet, le calcul DFT montre une relaxation conséquente de leur position verticale ($\delta z = +0.77\text{\AA}$), comparée à la position des adatoms éloignés des atomes de K (vert). Les atomes de B situés sous ces adatoms

montrent une relaxation dans le sens opposé. On obtient ainsi une liaison courte Si-B ($d_1 = 2.16\text{\AA}$) et une liaison longue ($d_2 = 2.93\text{\AA}$) que l'on associe respectivement aux configurations $(Si_{ad} - B)_1$ et $(Si_{ad} - B)_2$ introduites dans l'analyse des spectres XPS. La distorsion structurale observée sur 3/4 des liaisons $Si_{ad} - B$ exhibe donc la symétrie $2\sqrt{3}$, déjà déterminée par la position des atomes de K. Ces derniers sont légèrement déplacés de la position initiale H_3 vers les adatoms les plus éloignés. La position d'équilibre se situe en réalité entre les positions H_3 et T'_4 , ce qui peut se comprendre car ces dernières ne diffèrent que peu énergétiquement [95]. Les distances adatome–alcalin sont de $3.38/3.61\text{\AA}$ pour les plus courtes et de $5.11\text{\AA}$ pour la plus longue. Les positions des atomes sont répertoriées Tab. 3.1 ; les atomes sont indiqués par z décroissant, du K au B.

A cette distorsion structurale est associée une densité de charge locale différente sur les liaisons $Si_{ad} - B$ courte et longue. Nous l'obtenons en intégrant les états de valence sur les sphères de muffin-tin associées à l'adatome et au B. La plage d'intégration en énergie correspond aux états de surface impliquant les liaisons pendantes, comme nous le verrons dans la section suivante. Comme attendu, les liaisons longues, proches des alcalins, présentent une charge électronique plus importante que les liaisons courtes. Une différence de 0.4 (-e) est obtenue entre les liaisons $Si_{ad} - B$ courte (non-dopées) et longue (dopées), corroborant ainsi l'analyse des raies de coeur qui donnaient une valeur supérieure de 0.7 (-e). Enfin, le déplacement chimique sur la raie B 1s a été confirmé par le calcul DFT et constitue une preuve indirecte de la pertinence du modèle de structure proposé. On trouve en effet une valeur de 1.09 eV en très bon accord avec la valeur expérimentale (1.14 eV).

Physiquement, cette distorsion verticale s'interprète comme la réaction du réseau servant à écranter la charge électronique accumulée localement suite au transfert en provenance du K¹⁷. Il s'agit du phénomène bien connu de *buckling* [26], qui a été proposé pour expliquer notamment la structure dimérisée 2×1 des surfaces (111) [104, 105] et (100) du silicium [81]. D'un point de vue chimique, une liaison pendante est stabilisée en énergie si on allonge les distances entre l'atome qui la porte et ses trois plus proches voisins initialement en coordination tétraédrique ; en effet, les hybridations sont modifiées de sorte que la liaison pendante acquiert un plus fort caractère *s*. Dans le cas simple de deux sites à demi-remplissage, l'énergie électronique est abaissée en transférant une fraction de la charge du site non-distordu vers le site distordu. Cette configuration est stabilisée si le gain d'énergie électronique l'emporte sur le coût d'énergie élastique associé à la distorsion [26].

3.3.5 Etude structurale par LEED dynamique

Nous venons de proposer une structure atomique pour l'interface K/Si :B- $2\sqrt{3}$, qui a été optimisée par un calcul DFT. Cependant, ce calcul n'explore pas toutes les configurations possibles, et il se peut que la configuration obtenue ici ne constitue qu'un équilibre local. Toutefois, un premier argument en faveur de cette structure est qu'elle présente les bons nombres de sites associés à chaque espèce, comme mesurés par XPS. Par ailleurs, le déplacement chimique de l'état B 1s est en bon accord avec l'expérience. Cependant, la confrontation avec les mesures XPS reste principalement qualitative au sens où elle ne renseigne pas du tout sur l'amplitude des déplacements atomiques, en particulier la distorsion verticale affectant une partie des liaisons $Si_{ad} - B$. Par conséquent, il est nécessaire

17. Ce transfert de charge sera confirmé dans la section suivante dédiée aux propriétés électroniques, où nous analyserons la nature des états de surface.

atome	x (Å)	y (Å)	z (Å)
K (6)	4.21583	-2.61658	8.67688
	8.92725	-2.34231	8.67688
	6.80887	-6.55952	8.67688
	10.8664	-8.90214	8.67688
	13.4594	-4.95898	8.67688
	15.5776	-9.17632	8.67688
Si_{ad} , haut (3)	6.59822	0	7.91549
	3.353	-5.80476	7.91549
	10.002	-5.71406	7.91549
Si_{ad} , bas (1)	0	0	7.41695
Si 1 ^{ère} c., haut (12)	1.96645	0	5.98446
	2.4486	-4.23919	6.08488
	5.80883	-1.51555	6.04957
	8.40599	0	6.08488
	9.08406	-4.27261	6.04957
	12.3178	-1.70299	5.98445
	5.05879	-5.73032	6.04957
	5.6685	-9.81593	5.98446
	9.09814	-7.27962	6.0849
	11.7093	-5.78831	6.04957
	12.4596	-10.0032	6.04957
	15.7346	-7.24621	6.04956
	Si 1 ^{ère} c., bas (8)	3.37342	5.5666
		6.65058	5.64122
		9.91947	5.56657
		13.3093	5.56657
		6.65877	5.56659
		10.0241	5.56659
		13.3012	5.64122
		16.5702	5.56659
		0	5.25025
		6.59822	4.98755
		3.353	4.98755
		10.002	4.98755
B, haut (1)	0	0	5.25025
B, bas (3)	6.59822	0	4.98755
	3.353	-5.80476	4.98755
	10.002	-5.71406	4.98755

Table 3.1: Positions des atomes dans la structure $2\sqrt{3}$ optimisée par DFT. Les atomes sont répertoriés par z décroissant, du K au B. Le repère est orthonormé. L'origine des z est fixée par les premiers atomes de volume (non indiqués ici).

de confronter la structure calculée à une technique expérimentale purement structurale. C'est l'objet de cette partie où nous présentons une étude de *LEED dynamique*.

3.3.5.1 Principe

La technique de LEED dynamique consiste à mesurer l'intensité I des tâches de diffraction en fonction de l'énergie $E = eV$ des électrons incidents, où V est la tension d'accélération. Physiquement, l'intensité diffractée reflète les processus de *diffusions multiples* que subit l'onde électronique interagissant avec les atomes du cristal. Pour une direction de diffraction donnée par $\vec{q} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$, on a $I(\vec{q}) \propto |F(\vec{q})|^2$, où $F(\vec{q})$ est le facteur de *structure*. Ce terme, qui traduit les déphasages induits par les différents processus de diffusion, s'écrit

$$F(\vec{q}) = \sum_n \sum_{\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n\}} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_1} \left[f_1(\vec{q}_{01}) \frac{e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_{12}}}{|\vec{r}_{12}|} \right] \times \left[f_2(\vec{q}_{12}) \frac{e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_{23}}}{|\vec{r}_{23}|} \right] \cdots f_n(\vec{q}_{n-1,n}) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_n}, \quad (3.8)$$

où les $f_i(\vec{q}) \equiv \int d^3\vec{r} \rho_i(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ sont les facteurs *atomiques*, traduisant la diffusion de l'électron par le cortège électronique de l'atome i . Un terme de la somme Eq. 3.8 traduit un "chemin" de diffusion particulier $1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow n$ entre n atomes situés en $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$. Les termes $n = 1$ traduisent une diffusion directe, par un seul atome. Entre deux diffusions successives, l'onde prend la forme d'une onde sphérique. Ainsi chaque terme entre crochets donne le déphasage résultant de la diffusion par un atome $j - 1$ et la propagation de l'onde vers l'atome diffuseur j , s'accompagnant d'une variation du vecteur d'onde $\vec{q}_{j-1,j} \equiv \vec{k}_j - \vec{k}_{j-1}$.

Dans le cas d'un cristal infini, on obtient une intensité piquée pour les vecteurs $\vec{q}$ coïncidant avec le réseau réciproque. En faisant varier l'énergie des électrons incidents, on modifie leur vecteur d'onde suivant $k_i = \sqrt{2m_e E}/\hbar$ et par suite tous les vecteurs d'onde k_j intermédiaires ($k_i = k_j = k_f$ dans l'approximation *élastique*). Il en résulte que l'intensité diffractée est modulée, comme indiqué Eq. 3.8. Les oscillations d'intensité reflètent l'ordre à courte distance dans la structure atomique du cristal. Comme dans toute expérience de diffraction, le LEED dynamique perd l'information concernant la phase et donc la simple transformée de Fourier inverse du cliché de diffraction ne permet pas d'obtenir la structure atomique. La procédure utilisée pour déterminer la structure est basée sur le principe d'essai-erreur : partant d'une structure de départ, les courbes $I(V)$ sont simulées par un code de diffusions multiples puis comparées à l'expérience au moyen d'un facteur d'accord R ; la structure est laissée libre de relaxer jusqu'à ce que R soit optimisé.

3.3.5.2 Détails techniques

Acquisition. Les courbes $I(V)$ expérimentales sont enregistrées sur une gamme en énergie de [40,200] eV avec un pas de 1 eV, typiquement. L'intensité diffractée est extraite à l'aide d'une procédure automatique qui suit le déplacement des tâches de diffraction à mesure que l'énergie augmente¹⁸. Cette procédure a été développée par C. Battaglia [106], dans le groupe du Pr. P. Aebi à Fribourg (Suisse). La collaboration avec ce groupe nous

18. A émission normale ($\vec{k}_{i,||} = \vec{0}$, comme c'est le cas dans nos expériences), la condition de Laue impose que $\vec{k}_{f,||} = \vec{G}(h, k)$. En augmentant l'énergie, seul $k_{i,z}$ augmente d'où un rapprochement des tâches de diffraction vers l'ordre (0,0).

a permis de bénéficier de leur expertise dans le LEED dynamique, technique que nous n'utilisons pas avant la thèse de L. Cardenas [51]. Les courbes $I(V)$ présentées sont en général moyennées sur les tâches correspondant à des indices (h,k,l) équivalents.

Code de diffusions multiples. La simulation des courbes $I(V)$ est fournie par le code de diffusions multiples CLEED développé par G. Held de l'Université de Cambridge (1996, [107]). Une slab de surface (reconstruite) et une slab de volume (non-reconstruite) sont définies par l'utilisateur. Dans ce code, une approche de type *muffin-tin* est utilisée (voir § 3.3.4.2). Par conséquent, l'onde plane incidente est développée sur la base des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$. La diffusion élastique par le potentiel cristallin est ainsi paramétrisée par la donnée des déphasages $\{\delta_l^i(E)\}$, où i est l'espèce chimique et l , le moment cinétique. Connaissant les déphasages, les courbes $I(V)$ sont obtenues à partir de la matrice de diffusion, qui est elle-même calculée sur le principe des algorithmes de Tong et Van Hove [108] et Pendry [109]. Les effets d'absorption liés au libre parcours moyen fini des électrons sont pris en compte en spécifiant un potentiel optique imaginaire ($V_{0i} = 6$ eV, typiquement) ; celui-ci conduit à un élargissement spectral des courbes $I(V)$. Ensuite, les courbes calculées sont comparées à l'expérience grâce à un facteur d'accord R (voir paragraphe suivant). Tant que ce dernier n'est pas optimisé, les atomes de la slab de surface sont relaxés. L'utilisateur peut choisir quels sont les atomes autorisés à se déplacer, et dans quelle direction. L'amplitude des déplacements d'un atome est déterminée en précisant le rapport T/T_D , où T_D est sa température de Debye.

Les déphasages sont obtenus indépendamment en résolvant l'équation de Schrödinger (ou Dirac pour les éléments lourds) dans le potentiel de muffin-tin, ce qui est réalisé par le code de Barbieri/Van Hove. Le potentiel de muffin-tin est obtenu en deux temps : (1) la densité de charge de chaque atome est obtenue en résolvant l'équation de Hartree (Dirac)-Fock ; (2) on en déduit le potentiel électrostatique d'après l'équation de Poisson, auquel on ajoute un potentiel d'échange de type Hartree. Dans cette étude, nous utilisons les déphasages calculés par L. Cardenas lors de sa thèse [51].

Facteur d'accord. Il est nécessaire de définir un facteur d'accord car l'évaluation visuelle n'est ni objective, ni quantitative. On attend de ce facteur d'accord qu'il soit très sensible aux énergies des maxima d'intensité, pas du tout sensible aux intensités absolues mais cependant sensible aux variations d'intensité entre structures proches en énergie. Le facteur le plus utilisé qui remplisse ces critères est dû à Pendry [68], défini comme

$$R_p \equiv \frac{\int (Y_{th} - Y_{exp})^2 dE}{\int (Y_{th}^2 + Y_{exp}^2) dE} , \quad (3.9)$$

où

$$Y \equiv \frac{L}{1 + L^2 V_{0i}^2} , \quad L \equiv \frac{dI/dE}{I} . \quad (3.10)$$

Les valeurs limite $R_p = 0$ et 1 correspondent respectivement à un accord parfait et à une absence totale de corrélation entre le calcul et l'expérience. Les valeurs typiques obtenues sur des structures optimisées sont inférieures à 0.3. Par exemple, $R_p = 0.22$ pour la structure Si :B- $\sqrt{3}$ [51], et $R_p = 0.18$ dans le cas de la surface Si(100)- 2×1 [106].

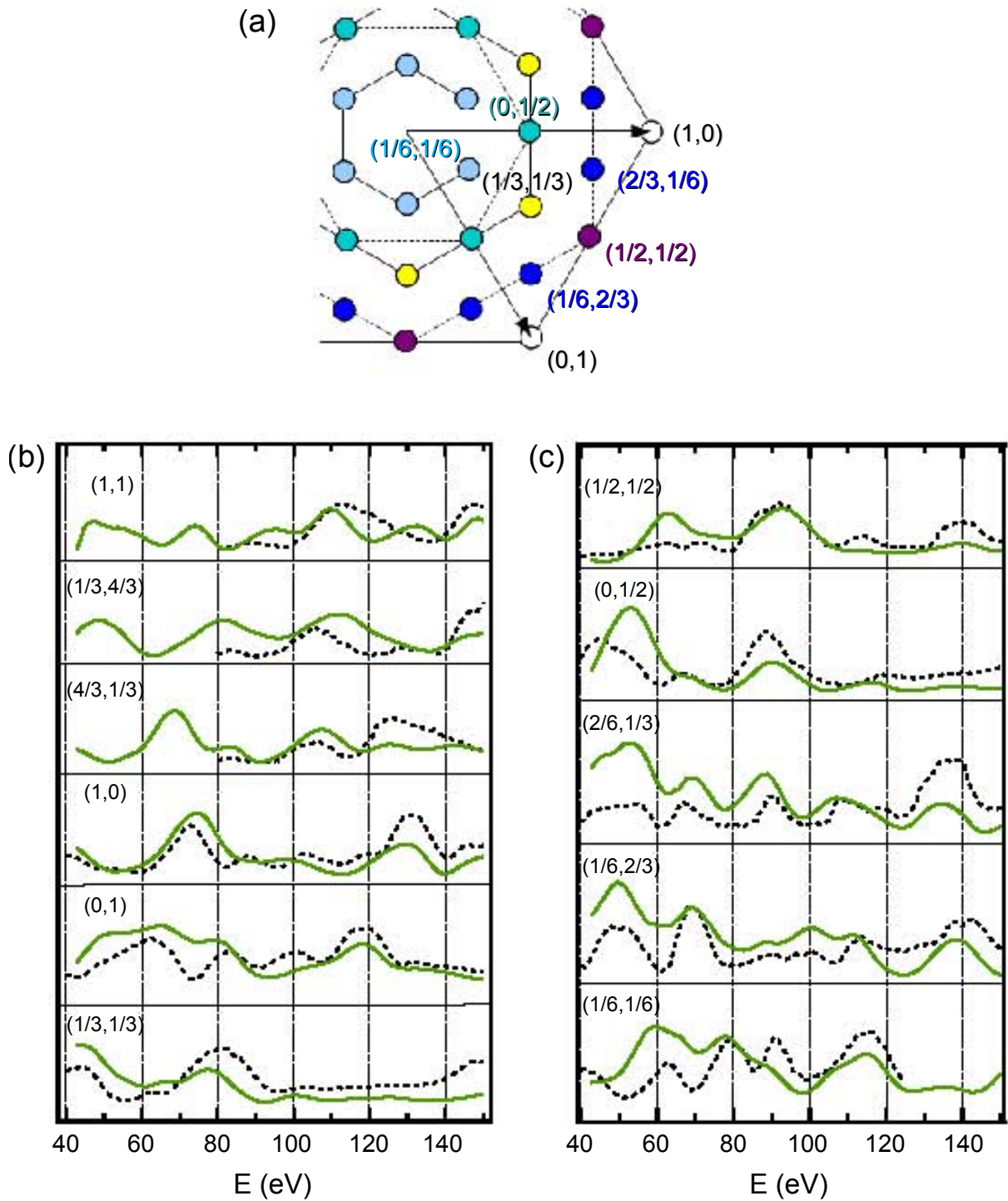


Figure 3.25: Simulations de LEED dynamique. (a) Nomenclature des tâches de diffraction ; $(0,1)$ et $(0,1)$ définissent le réseau réciproque 1×1 . (b) et (c) : confrontation des spectres $I(E)$ expérimentaux (lignes noires pointillées) et calculés (lignes vertes) pour les tâches de types " $\sqrt{3}$ " et " $2\sqrt{3}$ ", respectivement. Voir texte pour discussion.

3.3.5.3 Résultats

Nous présentons Fig. 3.25 les résultats provisoires de notre simulation des courbes $I(V)$ pour l'interface K/Si :B- $2\sqrt{3}$. La structure correspondante est celle optimisée par DFT et dont les positions atomiques sont indiquées Tab. 3.1. *Une optimisation de cette structure par le code CLEED est cependant en cours, notamment dans l'optique de vérifier les forts déplacements verticaux des adatoms. Etant donné le nombre important d'atomes de surface (34), l'optimisation de la structure nécessite un temps de calcul long.* En (a), nous indiquons la nomenclature utilisée pour désigner les tâches de diffraction. Les tâches (1,0) et (0,1), repérées par les points blancs, définissent le réseau réciproque de la 1×1 . Les tâches d'ordre 1 associées aux symétries $\sqrt{3}$ ($2\sqrt{3}$) sont repérées par les points jaunes (bleu ciel) joints par les lignes noires. Les autres couleurs désignent des ordres supérieurs de la $2\sqrt{3}$. En (b) et (c), nous comparons les spectres calculés (lignes vertes) et expérimentaux mesurés à 80 K (lignes noires pointillées), correspondant à différentes tâches de diffraction. En (b), nous nous intéressons à des tâches de type " $\sqrt{3}$ ", au sens où elles sont déjà observées sur le substrat. En (c), il s'agit de tâches typiques de la reconstruction induite par le dépôt de K. Un décalage de 2.75 eV appliqué à tous les spectres calculés permet d'obtenir un bon accord global concernant les positions des maxima d'intensité.

3.3.6 Résumé

Nous résumons ici les résultats importants concernant les propriétés *structurales* des interfaces alcalins/Si :B :

- **A température ambiante, la reconstruction $2\sqrt{3}$ est la phase naturelle des interfaces Si :B saturées en alcalin. C'est une propriété générique des alcalins, mise en évidence avec le K, le Rb et le Cs, et étendue aux solutions solides.**
- **A la saturation, le taux de recouvrement absolu dans la phase $2\sqrt{3}$ a été déterminé expérimentalement. Celui-ci est de 0.5 MC, soit six atomes d'alcalin par maille élémentaire.**
- **En dessous de la saturation, une nouvelle phase 3×3 est observée. Le taux de recouvrement probable est de 0.33 MC, soit quatre atomes d'alcalins par maille élémentaire.**
- **Les mesures de raies de coeur haute-résolution mettent en évidence deux configurations $Si_{ad} - B$. L'une correspond à la configuration du substrat tandis que l'autre est caractérisée par un transfert charge en provenance de l'alcalin, inférieur à un électron.**
- **Le calcul DFT montre que la structure K/Si :B- $2\sqrt{3}$ proposée (alcalins arrangés en trimères) est une configuration stable. Les sites $Si_{ad} - B$ dopés subissent une forte distorsion verticale ($\delta z \approx 0.8 \text{ \AA}$).**
- **Les simulations des mesures de LEED dynamique sont en cours.**

3.4 Propriétés électroniques des interfaces alcalins/Si :B- $2\sqrt{3}$

Les premières études de photoémission de la bande de valence ont montré que l'adsorption de K et de Cs sur la surface Si :B- $\sqrt{3}$ induisait un nouvel état de surface [11, 12, 15]. Cet état apparaît complètement occupé et présente une faible dispersion, d'environ 0.2 eV. Les mesures en lumière polarisée ont permis d'établir la nature sp_z de cet état et par conséquent d'intuiter son origine chimique, à savoir le transfert de charge de l'alcalin vers la liaison pendante initialement inoccupée. On rappelle que l'hypothèse d'un taux de couverture de 0.33 MC (1 atome par maille $\sqrt{3}$) conduisait à une orbitale demi remplie et suggérait l'effet de fortes corrélations électroniques pour expliquer le caractère isolant de l'interface [15, 69], puisqu'une approche à un électron devait conduire à un métal [95]. La reconstruction $2\sqrt{3}$ n'était alors pas observée, comme dans l'étude antérieure des niveaux de coeur [9, 10]. De nouveau, nous attribuons ce fait à une forte concentration de lacunes de B et par suite, une dose d'alcalin inférieure au taux optimal de 0.5 MC. Dans cette partie, nous montrons que la structure électronique de surface de la $2\sqrt{3}$ reproduit également les résultats de la littérature, démontrant que la $2\sqrt{3}$ est bien la reconstruction naturelle du système. L'interprétation bipolaronique, utile dans un premier temps, permet de comprendre qualitativement les propriétés du système, à savoir son caractère isolant associé à une distorsion structurale. Cependant, cette interprétation sera écartée au profit de la description d'isolant de bande apportée par le calcul DFT, qui présente un accord quantitatif remarquable avec l'expérience.

3.4.1 Structure de bandes mesurée par ARPES

3.4.1.1 K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$

Nous présentons Fig. 3.26, les mesures ARPES obtenues à température ambiante sur la surface K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$. La source utilisée est une lampe UV monochromatisée délivrant un faisceau à 21.21 eV non-polarisé. Nous avons étudié les deux directions de haute symétrie #1 et #2, indiquées sur le schéma montrant les zones de Brillouin de la $2\sqrt{3}$ (ligne bleue) et de la $\sqrt{3}$ (ligne jaune). Les cartes d'intensité correspondantes, indiquées à gauche et à droite respectivement, focalisent sur une fenêtre d'environ 2 eV sous le niveau de Fermi. Une série d'EDC est présentée en dessous de chaque carte afin de mieux visualiser les dispersions électroniques. L'adsorption de K induit clairement un état supplémentaire dans cette étroite fenêtre en énergie. Le caractère surfacique de cet état est indiqué par la détérioration rapide du signal lors de la mesure. Dans les deux directions analysées, on constate que cet état a un caractère isolant démontré par l'absence de poids spectral au niveau de Fermi (voir EDCs). Une faible dispersion, d'environ 0.2 eV, est observée dans les deux directions. Celle-ci est indiquée par les points jaunes¹⁹. Pour être plus précis, l'amplitude de la dispersion dans la direction #1 ($W_1 \equiv |E(\bar{M}_{\sqrt{3}}) - E(\bar{M}_{2\sqrt{3}})| \approx 0.14$ eV) est plus faible que dans la direction #2 ($W_2 \equiv |E(\bar{K}_{\sqrt{3}}) - E(\bar{K}_{2\sqrt{3}})| \approx 0.22$ eV), comme le montre le calcul en liaisons fortes d'une simple bande s se développant sur un réseau triangulaire. L'état étant peu dispersif, on peut déterminer aisément une énergie de liaison de l'ordre de 0.6-0.7 eV. Via des mesures en lumière polarisée, nous avons également confirmé

¹⁹. La dispersion est obtenue automatiquement par une procédure qui repère, à chaque angle d'émission, l'énergie correspondant au maximum d'intensité.

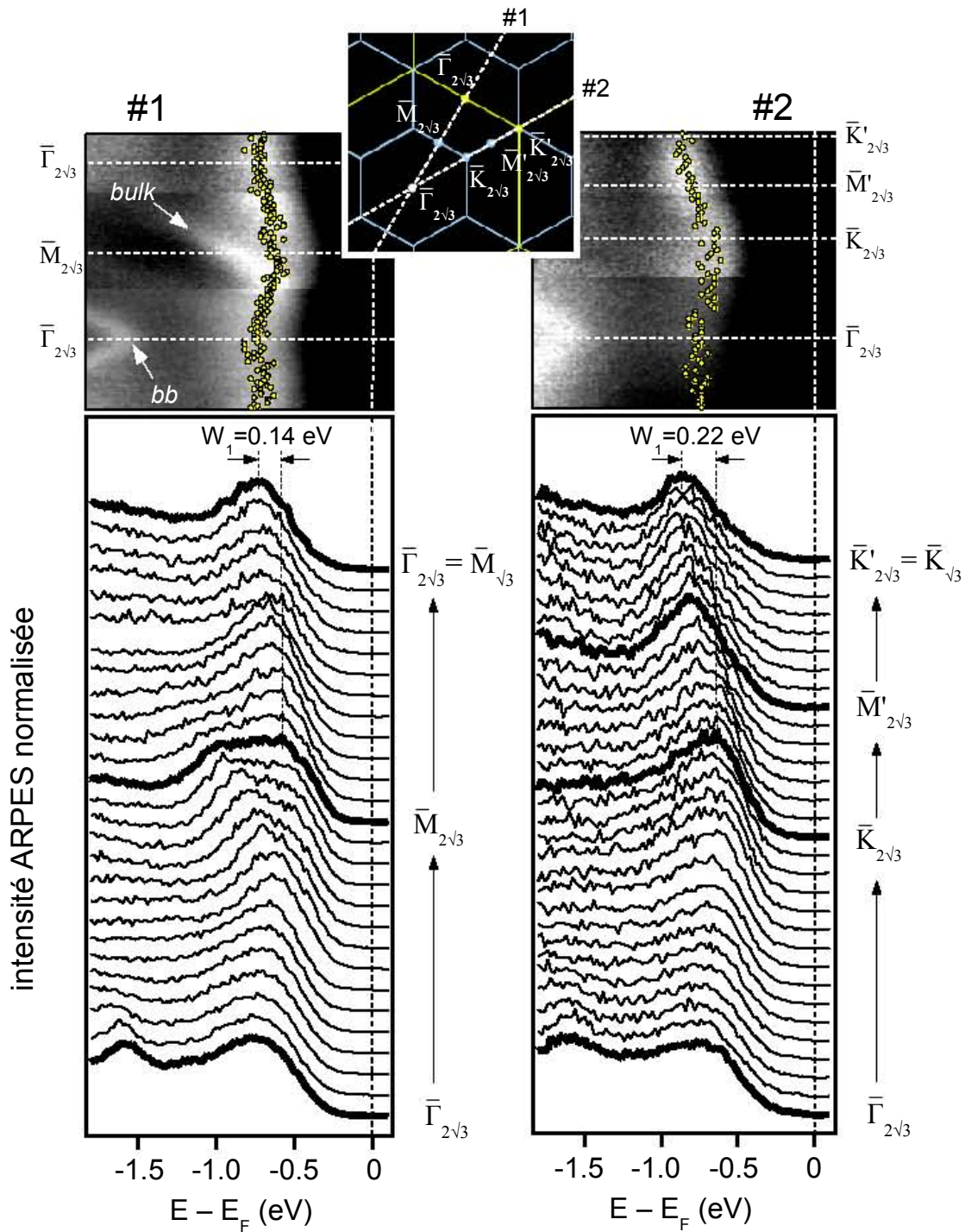


Figure 3.26: Structure de bandes de l'interface K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$ mesurée par ARPES à température ambiante. Un nouvel état de surface, complètement occupé, apparaît à environ 0.7 eV. Une faible amplitude de dispersion (≈ 0.2 eV, repérée par les points jaunes) le caractérise dans les deux directions de haute symétrie #1 et #2 étudiées. Les zones de Brillouin des $2\sqrt{3}$ et $\sqrt{3}$ sont indiquées en bleu et jaune, respectivement.

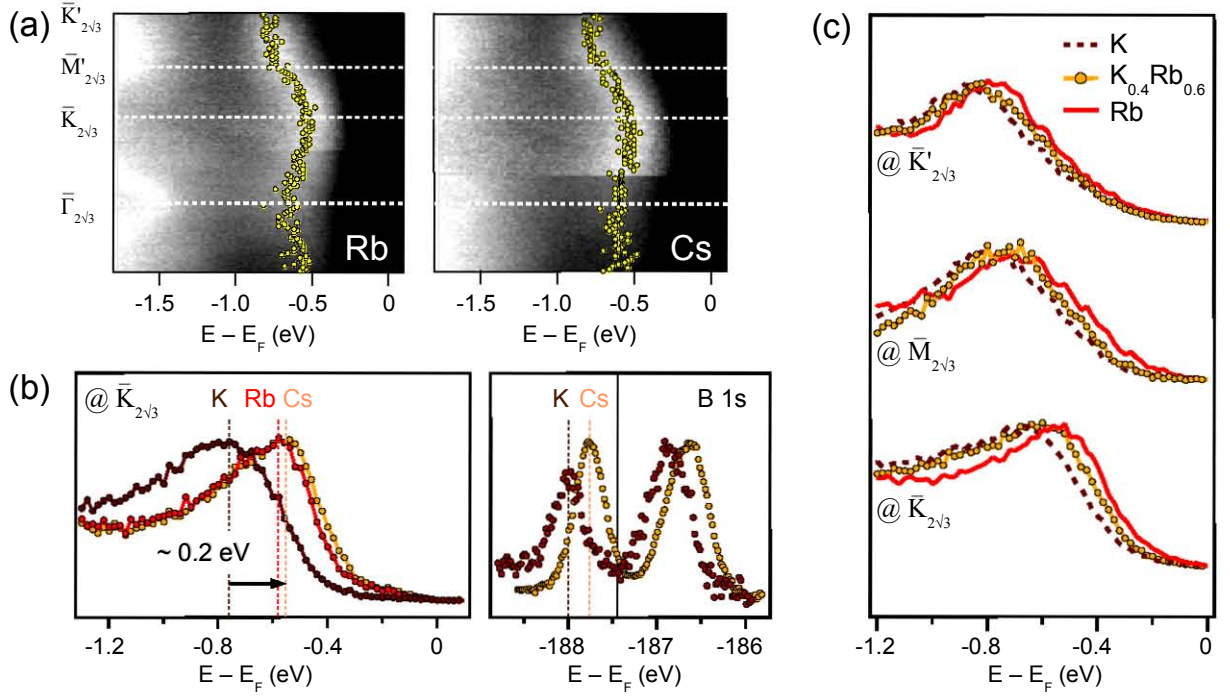


Figure 3.27: Effet de la substitution d'alcalin. (a) Un état de surface similaire est observé sur les interfaces $2\sqrt{3}$ avec du Rb ou du Cs. (b) L'état est cependant décalé d'environ 0.2 eV vers les basses énergies de liaison en passant du K au Cs, tout comme le niveau de coeur B 1s. (c) Le caractère "continu" de cet effet est démontré en étudiant l'alliage $K_{0.4}Rb_{0.6}$, où l'état de surface est compris entre les états des interfaces pures.

la nature sp_z de l'état [51]. On aura noté la présence d'autres structures spectrales associées aux états de type "backbond" liant adatome et Si de la première couche ("bb"), ainsi qu'aux états de volume fortement dispersifs ("bulk"). A ce stade, l'état mesuré dans la structure $2\sqrt{3}$ possède les mêmes caractéristiques que l'état mesuré dans la littérature sur une surface $\sqrt{3}$. Ce résultat suggère que la $2\sqrt{3}$ est vraiment la reconstruction naturelle du système. De nouveau, nous pensons que l'accord entre nos mesures est dû au caractère fortement local de l'état en question. Nous pouvons aller plus loin en analysant la symétrie de la bande. Grâce à la bonne résolution expérimentale concernant l'angle d'émission ($\approx 0.2^\circ$), nous pouvons montrer que, malgré sa faible amplitude, la dispersion présente distinctement des extrema aux points de haute symétrie $\bar{\Gamma}_{2\sqrt{3}}$, $\bar{M}_{2\sqrt{3}}$, $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$. Ceci montre la compatibilité de la structure électronique avec la symétrie imposée par le réseau cristallin.

3.4.1.2 Généralisation aux autres alcalins

Nous avons étendu l'étude des propriétés électroniques en substituant le K par un autre alcalin (Fig. 3.27). Le point principal est que l'état de surface décrit précédemment est reproduit sur les autres interfaces $2\sqrt{3}$ [58]. A titre d'exemple, nous montrons en (a), les cartes d'intensité ARPES mesurées dans la direction #2 sur les interfaces à base de Rb et de Cs. Une analyse plus fine montre cependant un décalage systématique vers les basses énergies de liaison en substituant le K par un alcalin de numéro atomique plus élevé

(b). Les spectres présentées, tirés du point $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$, ont été mesurés à 55 K. Ceci permet de réduire l'élargissement thermique qui rend difficile, à 300 K, la distinction entre le Rb et le Cs. Un décalage en énergie d'environ 0.2 eV est observé entre le K et le Cs. On constate qu'un effet comparable affecte les raies de coeur du substrat, en particulier le B 1s (la ligne continue indique l'énergie de liaison de l'unique configuration sur le Si :B). Nous rappelons que le décalage vers les hautes énergies de liaison de la raie B 1s sous dépôt de K (Fig. 3.22) était attribuée à un mécanisme de courbure de bandes, qui semble donc être moins important avec le Cs. Ce résultat peut paraître contre-intuitif puisque le Cs est plus électropositif²⁰ et par conséquent transfère plus de charge vers les trous de volume, conduisant à une barrière de potentiel plus élevée que dans le cas du K. Pour confirmer le caractère systématique, "continu", de l'effet de la substitution, nous présentons les mesures ARPES obtenues à 300 K sur l'alliage ordonné $K_{0.4}Rb_{0.6}/Si :B-2\sqrt{3}$ (c). Tout d'abord, l'état de surface est bien observé (ligne et cercles jaunes). Ensuite, nous avons comparé les EDC tirées de points de haute symétrie avec les mesures obtenues sur les interfaces pures en K (ligne verte pointillée) et Rb (ligne rouge). On remarque que l'état de surface est parfaitement compris entre les deux états de référence. L'observation d'une largeur spectrale similaire corrobore *a posteriori* l'analyse LEED indiquant une surface ordonnée du point de vue de la diffraction (Fig. 3.18).

3.4.1.3 Analyse à deux bandes

Nous voulons revenir ici sur les propriétés de symétrie de l'état de surface. Nous avons vu que des extrema de dispersion sont observés aux points de haute symétrie correspondant à la symétrie $2\sqrt{3}$. C'est le reflet manifeste de la symétrie du potentiel associé à la reconstruction de surface observée. Cependant, l'analyse ne pouvait en rester là car une incohérence provient des valeurs de l'énergie. En effet, l'inspection prudente de la zone de Brillouin (voir Fig. 3.26) montre que les points $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$ correspondent à des vecteurs $\vec{k}$ opposés dans la première zone de Brillouin. Par conséquent, ils doivent être équivalents du point de vue de l'énergie puisque liés par l'opération de renversement du temps, qui est une symétrie fondamentale. Or la dispersion mesurée dans la direction #2 ne semble pas, à première vue, exhiber cette propriété (Fig. 3.26). Une analyse à deux bandes (au minimum) permet de lever ce paradoxe (Fig. 3.28). Le recours à des bandes supplémentaires, par ailleurs justifié expérimentalement, n'est pas un artifice mais s'avère tout à fait nécessaire. En effet, partant d'un état (vide) sur le substrat $\sqrt{3}$, de nouveaux états doivent apparaître suite à la diffusion de l'état initial par les composantes de Fourier du potentiel associé à la reconstruction $2\sqrt{3}$ (mécanisme d'*umklapp*). Au point $\bar{M}'_{2\sqrt{3}}$, un repliement de bande doit avoir lieu, conséquence du couplage des états centrés dans l'espace réciproque sur les points $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$.

Nous avons mené cette analyse sur les données ARPES obtenues dans le cas du Rb. Même si nous ne le présentons pas ici, nous pouvons l'étendre aux autres alcalins. La basse température (55 K) est utilisée afin d'obtenir des largeurs spectrales plus faibles et ainsi faciliter la déconvolution des spectres. En (a), nous présentons la carte d'intensité obtenue dans la direction $\bar{K}_{2\sqrt{3}} \rightarrow \bar{M}'_{2\sqrt{3}} \rightarrow \bar{K}'_{2\sqrt{3}}$. Nous avons retiré un léger fond et inversé le contraste pour mieux visualiser les variations d'intensité spectrale. Une inspection rapide conduit à une seule structure marquée, dont la dispersion vérifie $E(\bar{K}_{2\sqrt{3}}) \neq E(\bar{K}'_{2\sqrt{3}})$ en

20. Cette propriété est à rapprocher de la différence des travaux de sortie entre le Cs et le K. En effet, $\phi_{Cs} - \phi_K \approx -0.3\text{eV}$ [110], en relatif accord avec le décalage de bande observé par photoémission.

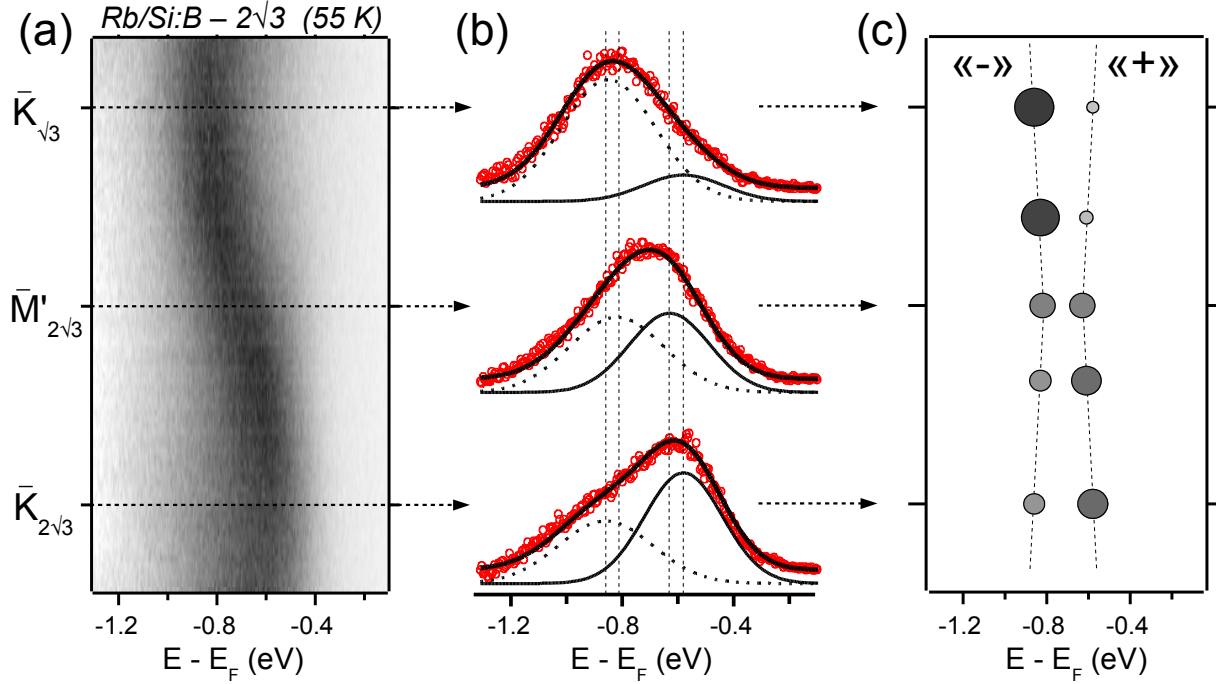


Figure 3.28: Analyse à deux bandes. (a) L'énergie de l'état est différente aux points $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$ (ou $\bar{K}_{\sqrt{3}}$), en désaccord avec la symétrie (voir Fig. 3.26). (b) En réalité, au minimum deux états "+" et "-" constituent l'intensité spectrale mesurée. (c) La déconvolution montre que les dispersions de ces deux états vérifient bien la symétrie $2\sqrt{3}$, contrairement aux poids spectraux respectifs.

désaccord avec l'argument de symétrie avancé précédemment. Une inspection prudente montre que la raie spectrale est constituée de deux structure, avec échange d'intensité au point $\bar{M}'_{2\sqrt{3}}$. Ceci est confirmé par l'analyse des EDCs (c) qui montrent des structures spectrales asymétriques, en particulier aux points $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$. La forme de ligne peut être reproduite en ajustant par deux contributions gaussiennes, associées à deux sous-bandes notées "+" (ligne continue) et "-" (ligne pointillée). Aux points $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$, l'argument de symétrie impose de maintenir constante l'énergie de chaque sous-bande; en l'occurrence, $E^+ = -0.58$ eV et $E^- = -0.86$ eV. Par ailleurs, il est possible à ces deux points $\vec{k}$ de déterminer avec précision la largeur à mi-hauteur car une contribution domine l'autre; on trouve $\Gamma^+ = 0.34$ eV et $\Gamma^- = 0.40$ eV. Entre les points $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$, on permet au poids spectral (indiqué par la largeur et la teinte des symboles) et à l'énergie de varier (c), mais on maintient la largeur de chaque sous-bande. En passant de $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ à $\bar{K}'_{2\sqrt{3}}$, le poids spectral est progressivement transféré de "+" à "-"; "+" disperse vers les basses énergies de liaison et inversement pour "-". A mi-chemin ($\bar{M}'_{2\sqrt{3}}$), les deux sous-bandes ont même poids et sont séparées par un gap d'environ d'environ 0.2 eV reflétant le repliement de bandes induit par la symétrie $2\sqrt{3}$. L'existence d'un gap montre que ces deux sous-bandes ont même symétrie. Les amplitudes de dispersion résultantes sont très faibles, de l'ordre de 50 meV seulement. L'analyse développée ici montre donc que contrairement à l'énergie, le poids spectral des deux sous-bandes n'exhibe pas la symétrie $2\sqrt{3}$ d'où la confusion possible.

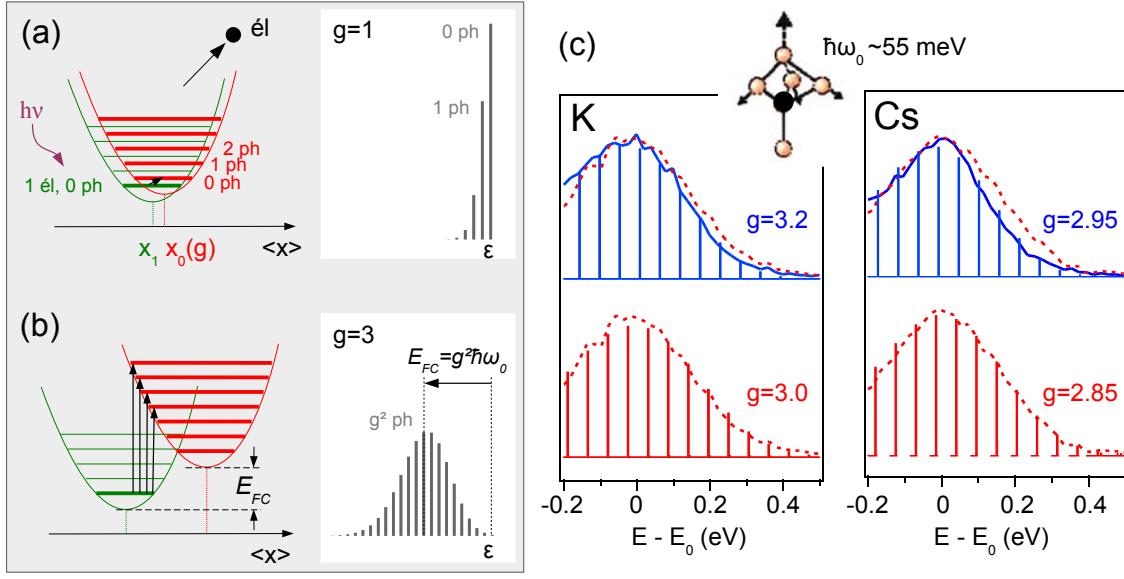


Figure 3.29: Effets polaroniques. Fonction spectrale électronique découlant d'un mécanisme Frank-Condon dans les cas de couplages électron-phonon (a) faible et (b) fort. (c) L'ajustement des spectres expérimentaux obtenus sur (K,Cs)/Si :B- $2\sqrt{3}$ à 55 K (ligne bleue) et 300 K (ligne pointillée rouge) suggère une situation de couplage fort $g \approx 3$. Voir texte pour explication détaillée.

3.4.1.4 Effets polaroniques

Les structures spectrales associées aux sous-bandes de l'état de surface sont donc très larges ($\Gamma \approx 0.4$ eV) comparées à leurs amplitudes de dispersion ($W \approx 0.05$ eV). Par ailleurs, ces structures présentent un élargissement significatif avec la température. Ceci peut être le reflet d'une forte renormalisation des excitations électroniques liée à de forts effets à N corps. Comme nous allons le voir, la forme de ligne gaussienne peut s'obtenir en supposant un fort couplage des électrons avec un mode bosonique. La nature de ce mode dépend du type d'interaction pertinent : s'il s'agit des corrélations électroniques, les bosons impliqués sont les *plasmons* (fluctuations de charge) ou éventuellement les *magnons* (fluctuations de spin) dans un isolant de Mott ; s'il s'agit du couplage des électrons avec le réseau cristallin, ces bosons seront les *phonons* (vibrations des atomes). Dans notre cas, c'est la dernière option que nous avons retenue [53]. En effet, les mesures de spectroscopie tunnel inélastique effectuées sur les lacunes de B, soutenues par des calculs *ab initio*, ont montré le fort couplage des électrons occupant les liaisons pendantes à un mode de vibration localisé ; le mode en question correspondant à la "respiration" ("breathing mode" en anglais) du tétraèdre formé par l'adatom de Si et ses trois plus proches voisins de la première couche [8]. Dans les cas des interfaces alcalins/Si :B, les adsorbats doivent probablement modifier les propriétés vibrationnelles de la surface. Cependant, nous pensons que le fort couplage observé sur le substrat reste pertinent car (i) l'état de surface découle des orbitales pendantes et (ii) notre calcul DFT montre que ces tétraèdres de Si restent en place sur la surface reconstruite en $2\sqrt{3}$ (Fig. 3.23).

Mécanisme de Frank-Condon. Le mécanisme d'élargissement spectral est présenté Fig. 3.29 (a) et (b). On considère la situation simple d'une molécule caractérisée par une

longueur d'équilibre x_1 et une fréquence de vibration ω_0 . On suppose également qu'une orbitale moléculaire d'énergie ϵ est occupée par un électron. Les diagrammes représentent l'énergie totale en fonction de la longueur $\langle x \rangle$ de la molécule. Le système à un électron est décrit par la parabole verte centrée sur x_1 , reflétant l'énergie potentielle de l'oscillateur. A $T = 0$ K, aucun phonon n'est thermiquement excité aussi le système est dans l'état fondamental de l'oscillateur (indiqué en gras). L'expérience de photoémission consiste à arracher l'électron par effet photoélectrique. Dans cette configuration ionisée, la molécule adopte une nouvelle longueur d'équilibre $x_0(g)$. Le paramètre g jauge la force du couplage électron-vibration, mécanisme à l'origine de cette distorsion structurale qui écrante la variation de charge électronique²¹. L'énergie est maintenant décrite par la parabole rouge centrée sur x_0 . On remarquera également le décalage en énergie traduisant la variation d'énergie électronique. L'idée de Frank-Condon, compatible avec le caractère *soudain* du processus de photoémission, est que la molécule ionisée est laissée dans un état excité à s phonons de l'oscillateur déplacé. C'est l'opposé d'une transition *adiabatique* où la molécule resterait continuellement dans l'état fondamental.

Fonction spectrale. On rappelle que l'intensité mesurée par photoémission est proportionnelle²² à la fonction spectrale à un électron $A^-(\vec{k}, E)$. Cette quantité indique la probabilité de produire une excitation d'énergie E suite à l'extraction d'un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$. Ici le problème est local donc $\vec{k}$ n'intervient pas. Dans la représentation de Lehmann, la fonction spectrale à $T = 0$ K s'écrit [111]

$$A^-(E) = \sum_s |\langle N-1, s | \hat{c} | N, 0 \rangle|^2 \delta(E - [E_{N-1}^s - E_N^0 + \mu]) , \quad (3.11)$$

où $\hat{c}$ est l'opérateur destruction autorisant une transition de l'état fondamental à N électrons ($|N, 0 \rangle$) vers, *a priori*, tout état excité du système à $N-1$ électrons ($|N-1, s \rangle$). L'énergie d'excitation correspondante est $E_{N-1}^s - E_N^0 + \mu$, μ étant le potentiel chimique. La probabilité de chaque transition est donnée par le terme $|\langle N-1, s | \hat{c} | N, 0 \rangle|^2$. Dans notre cas, la partie électronique se simplifie car il ne reste plus d'électrons dans l'état excité et donc la probabilité se réduit au recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles, soit $|\langle s, x_0(g) | 0, x_1 \rangle|^2$ avec s le nombre de quanta de vibration excités dans l'état final. La fonction spectrale prend alors la forme d'une distribution de Poisson²³ [111]

$$A_{FC}^-(E) \propto e^{-g^2} \sum_s \frac{g^{2s}}{s!} \delta(E - [\epsilon - s\hbar\omega_0]) . \quad (3.12)$$

L'effet d'une température finie est d'exciter thermiquement des quanta de vibration dans l'état fondamental et permettre ainsi des transitions interdites à $T = 0$ K. En effet, un électron peut maintenant absorber un phonon et s'extraire du cristal avec une énergie cinétique plus élevée. Ce mécanisme permet à l'électron de se libérer plus facilement de son nuage de phonons virtuels et conduit à une augmentation de l'intensité spectrale à basse énergie d'excitation. Mathématiquement, les pics δ entrant dans l'expression Eq. 3.12 sont remplacés par des fonctions de Bessel [111] et il faut considérer les valeurs négatives de s .

21. Formellement, la distorsion est couplée à la charge par le terme d'interaction $H_{e-ph} = g(a^\dagger + a)c^\dagger c$, où a (c) et $a^\dagger$ ($c^\dagger$) sont les opérateurs de création et de destruction d'un phonon (électron).

22. On fait l'hypothèse que les éléments de la matrice d'interaction dipolaire sont constants.

23. La démonstration est basée sur la transformation unitaire $S = -g(a^\dagger - a)c^\dagger c$, dite de l'*oscillateur déplacé*.

On distingue les cas de couplage *faible* (a) et *fort* (b). Dans le premier cas, la distorsion de la molécule est relativement faible de sorte que les états vibrationnels déplacés sont quasiment orthogonaux aux états non-déplacés. Par conséquent, la transition principale se fait entre les deux états fondamentaux (transition à 0 phonon). On obtient alors un pic δ intense à l'énergie ϵ . La probabilité des transitions vers les états excités supérieurs (repérées par des pics δ aux énergies $\epsilon - s\hbar\omega_0$) décroît rapidement, comme le montre la simulation réalisée avec une valeur $g = 1$. Dans une situation de couplage fort (b), l'oscillateur est déplacé significativement. Le recouvrement spatial de l'état initial est maintenant important avec les états excités de l'oscillateur déplacé. Ceci conduit à transfert de poids spectral de la transition à 0 phonon (quasiparticule) vers les transitions supérieures (partie incohérente). La simulation réalisée à $g = 3$ montre une distribution d'allure gaussienne centrée sur la transition à g^2 phonons. Le maximum de poids spectral est donc déplacé d'une énergie $E_{FC} \equiv g^2\hbar\omega_0$. Dans cette situation, l'état final de l'oscillateur est un état *cohérent*, dont l'équivalent classique est un mouvement d'oscillation autour de la nouvelle position d'équilibre. On parle également d'effets *polaroniques* pour décrire ce transfert de poids spectral. En effet, on peut se figurer que dans l'état fondamental, l'électron est habillé d'un nuage de phonons virtuels. Ces phonons, dont le nombre moyen est donné par g^2 , constituent un puits de potentiel de profondeur $E_{FC} = g^2\hbar\omega_0$ dans lequel l'électron est piégé. Le décalage de poids spectral reflète donc cette énergie de liaison. Le processus de photoémission a pour effet de briser le polaron, en rendant réels les phonons habillant l'électron.

Estimation du g expérimental. Dans le cadre de ce modèle, une situation de fort couplage est requise pour reproduire les largeurs spectrales expérimentales (c). Les spectres présentés sont les EDCs au point $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ obtenues sur les interfaces (K,Cs)/Si :B- $2\sqrt{3}$ mesurées à 55 K (ligne bleue) et 300 K (ligne pointillée rouge). Le choix de ce point $\bar{k}$ réside dans le fait qu'une des deux sous-bandes ("+") domine l'intensité spectrale ; par ailleurs, "+" apparaît à plus basse énergie de liaison que "-", ce qui justifie l'analyse de la largeur en terme d'une seule structure Frank-Condon. Un fond de type Shirley a été retiré afin d'obtenir une raie symétrique. Le mode de vibration présumé est, par analogie avec les mesures STS obtenues sur le substrat [8], la respiration du tétraèdre de Si formé par l'adatom de Si et ses trois premiers voisins de la première couche (voir insert ; le B est représenté en noir). L'énergie de cette vibration est fixée à $\hbar\omega_0 = 55$ meV, en accord avec les mesures de pertes d'énergie d'électrons faites sur le Si :B²⁴ [112, 113]. A 55 K, $k_B T / \hbar\omega_0 \approx 0.1$, de sorte que la fonction spectrale est en bonne approximation donnée par la formule 3.12. Les spectres expérimentaux peuvent être bien reproduits en utilisant les valeurs $g = 3.2$ et 2.95 pour le K et le Cs, respectivement. C'est la manifestation probable que de forts effets polaroniques affectent l'état de surface ; on notera cependant que ces valeurs de couplage sont certainement surestimées car la largeur spectrale ne peut pas être entièrement attribuée aux phonons, notamment à cause d'une contribution des défauts structuraux. A 300 K, $k_B T / \hbar\omega_0 \approx 0.6$, ce qui n'est plus négligeable ; on utilise alors l'expression de la fonction spectrale dépendante de la température [111]. Des valeurs de couplage similaires permettent de reproduire l'élargissement thermique observé. On aura remarqué que l'élargissement est plus important sur le Cs que sur le K. C'est en accord

24. L'énergie mesurée par STS sur une lacune de B est plus faible, de l'ordre de 30 meV [8]. Il n'est pas étonnant que l'énergie soit différente puisque dans ce cas le B est substitué par un atome de Si.

avec la plus petite valeur de g puisque, dans la limite de fort couplage, la largeur est donnée par $\Gamma \approx g\hbar\omega_0\sqrt{\frac{1}{2}\coth\frac{\hbar\omega_0}{2k_BT}}$ [114]. Nous bouclons ce paragraphe en mentionnant qu'une telle modélisation a été appliquée à des matériaux très différents, par exemple $(TaSe_4)_2I$ [115], la magnétite Fe_3O_4 [116], les cuprates [117, 118] ou encore le diamant surdopé [74].

Interprétation naïve : l'isolant bipolaronique. Un pas plus loin dans l'interprétation peut être réalisé en examinant les conséquences de forts effets polaroniques sur un ensemble d'électrons dans un cristal. Ajoutés au couplage électron-phonon, il faut maintenant tenir compte des mécanismes de bande et de répulsion coulombienne. Le modèle de Holstein-Hubbard [114] constitue l'approche la plus "simple" permettant de capturer cette physique. L'hamiltonien associé s'écrit

$$H_{HH} = H_t + H_{e-e} + H_{e-ph} + H_{ph}$$

avec :

$$\begin{aligned} H_t &= -t \sum_{i,j} c_j^\dagger c_i && \text{terme de bande} \\ H_{e-e} &= U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} && \text{répulsion électronique} \\ H_{e-ph} &= g\hbar\omega_0 \sum_i (a_i^\dagger + a_i) c_i^\dagger c_i && \text{interaction électron-phonon} \\ H_{ph} &= \hbar\omega_0 \sum_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) && \text{énergie des phonons} \end{aligned}$$

Malgré sa simplicité, ce modèle conduit à un diagramme de phases très riche en fonction des paramètres de couplage adimensionnés $\lambda \equiv 2g^2\hbar\omega_0/W$ ($W \propto t$ est la largeur de bande) et $u \equiv U/W$, ainsi que du remplissage $n \equiv \langle c_i^\dagger c_i \rangle$. En effet, ordre de charge, ordre de spin et superconductivité sont prédits et sont en compétition [119, 120]. Comme dans le cas de la molécule unique traité précédemment, il est commode de passer dans la représentation polaronique, par le biais de la transformation de l'oscillateur déplacé²⁵ [114]. En plus de leur énergie de liaison $E_{FC} = g^2\hbar\omega_0$ déjà discutée, les polarons sont caractérisés par un terme d'interaction renormalisé $U_{eff} = U - 2g^2\hbar\omega_0$. Physiquement, ce terme se comprend facilement puisqu'un polaron se propageant véhicule avec lui un puits de potentiel E_{FC} associé à son nuage de phonons virtuels ; par conséquent, lorsque deux polarons sont à proximité, chacun ressent, en plus de la répulsion coulombienne, le potentiel apporté par l'autre polaron. L'appariement de deux polarons sur un même site est en revanche favorisé si $U_{eff} < 0$, c'est-à-dire quand les effets polaroniques dominent les corrélations électroniques. Dans la limite atomique $\lambda \gg 1$, la délocalisation des électrons est négligeable et on compte effectivement deux charges accumulées dans la même orbitale, associées à une distorsion structurale du site cristallographique : l'entité ainsi formée est appelée *bipolaron*.

Dans cette limite, une situation particulièrement intéressante concerne la chaîne à demi remplie ($n = 1$). Il est en effet possible avec ce nombre d'électrons de former un ordre bipolaronique [54, 55], qui prend la forme d'un enchaînement de sites vides et de sites doublement occupés, distordus (Fig. 3.30 (a)). Cet état est appelé *isolant bipolaronique*,

²⁵. Dans la limite atomique (bande infiniment étroite, $\lambda \rightarrow \infty$), cette transformation permet de diagonaliser le problème.

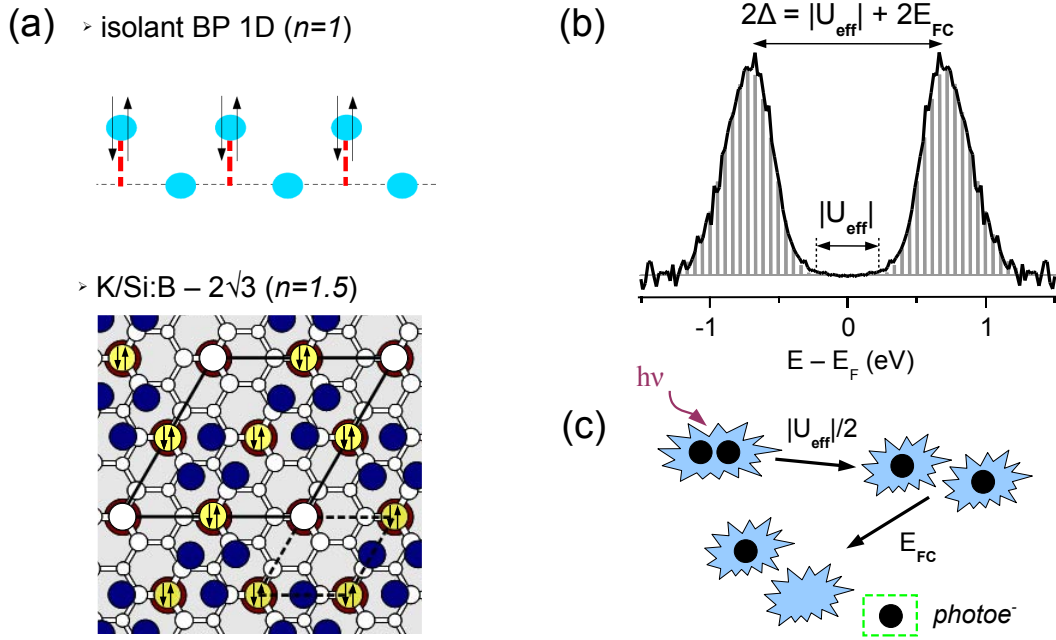


Figure 3.30: L'interprétation d'isolant bipolaronique ($\lambda \gg 1$, $U_{eff} < 0$). (a) Ordre bipolaronique sur une chaîne atomique demi remplie ($n = 1$). Dans le cas de la surface hexagonale $2\sqrt{3}$, le remplissage $n = 1.5$ (6 électrons) permet également un ordre bipolaronique. (b) La fonction spectrale présente deux structures Frank-Condon séparées d'un gap $2\Delta = |U_{eff}| + 2E_{FC}$, les structures à 0 phonon étant séparées de $|U_{eff}|$. (c) Le processus de photoémission nécessite en effet (i) de briser un bipolaron et (ii) de déshabiller un électron de son nuage de phonons virtuels. Les énergies indiquées concernent l'extraction d'un seul électron.

car les fluctuations de charge nécessitent de casser les bipolarons et par conséquent, un coût énergétique important. Si U_{eff} était positif, on retrouverait la phénoménologie de l'isolant de Mott, l'état fondamental étant caractérisé par un électron par site et un ordre de spin. Le point qui nous intéresse est que le paramètre de maille est doublé par rapport à la configuration où la charge serait répartie de manière homogène entre les sites. Historiquement, nous avons utilisé cette description pour expliquer le doublement de la maille (dans les deux directions) observé sur le système alcalins/Si :B [53]; c'était pour nous la signature que les forts effets polaroniques dominaient les corrélations électroniques. Comme indiqué en (a), le remplissage $n = 1.5$ (6 électrons pour 4 orbitales pendantes par maille $2\sqrt{3}$) obtenu d'après la détermination du taux de couverture autoriserait l'établissement d'un ordre bipolaronique parfait dans cette topologie hexagonale. En effet, on peut former trois paires sur les trois sites d'adatome proches des alcalins (représentés en bleu) et laisser vide le site qui en est éloigné. Il en résulte que, pris séparément, le réseau d'adatoms de Si exhibe la symétrie $2\sqrt{3}$.

L'intérêt supplémentaire d'une telle modélisation réside dans le fait qu'il est possible de calculer exactement la fonction spectrale [56, 114]. On rappelle qu'on s'est placé dans une limite de bande infiniment étroite ($\lambda \gg 1$) et que la dispersion en $\vec{k}$ est inexistante. Le point important est qu'on peut comprendre l'évolution du gap avec les paramètres de couplage [56]. La forme générale de la fonction spectrale théorique (traits verticaux gris) est présentée en (b). Le lecteur intéressé par une analyse complète se référera à

l'Annexe B, où nous avons reporté notre article dédié [56]. La fonction spectrale consiste en deux structures incohérentes de part et d'autre du niveau de Fermi, dont les maxima sont séparés par un gap $2\Delta \equiv |U_{eff}| + 2g^2\hbar\omega_0$. Les transitions à 0 phonon (pics de quasiparticule) sont quant à eux séparés de $|U_{eff}|$. L'interprétation physique repose sur l'énergie nécessaire pour extraire *un* électron du système (c). Pour cela, on décompose le processus de photoémission en deux étapes : (i) il faut casser un bipolaron en deux polarons, ce qui nécessite l'énergie $|U_{eff}|/2$ par polaron produit ; (ii) il faut déshabiller un des électrons de son nuage de phonons virtuels, ce qui nécessite en moyenne l'énergie $E_{FC} = g^2\hbar\omega_0$. Au final, l'énergie pour extraire un seul électron est $|U_{eff}|/2 + g^2\hbar\omega_0 = \Delta$. Concrètement, la confrontation à l'expérience permet de déterminer indépendamment des paramètres g et U susceptibles de décrire le système. En effet, les largeurs spectrales ne dépendent que de g . Ensuite, connaissant g , on déduit le terme de Hubbard d'après l'amplitude du gap expérimental. Le spectre expérimental qui est ajusté en (b) a été mesuré sur l'interface K/Si :B- $2\sqrt{3}$ à 55 K. Nous avons déjà estimé $g = 3.0$ d'après l'analyse de la largeur (Fig. 3.29 (c)), en utilisant une énergie de phonon $\hbar\omega_0 = 55$ meV. Un gap total $2\Delta_{exp} \approx 1.4$ eV est évalué en symétrisant le spectre expérimental par rapport au niveau de Fermi. Cette procédure est légitimée par le résultat de photoémission inverse montrant un état inoccupé de même nature, effectivement symétrique à l'état occupé [15]. On en déduit le terme de Hubbard $U \approx 0.6$ eV, du même ordre de grandeur que les prédictions théoriques (1.2 eV, d'après [69]). Cette valeur est également en accord avec le paramètre $U \approx 1$ eV obtenu sur les surfaces Sn/Ge(111) et Sn/Si(111) [30, 82].

En définitive, l'interprétation d'isolant bipolaronique était séduisante. Elle a permis dans un premier temps de comprendre qualitativement les propriétés électroniques et les transferts de charge [53], en vertu de son caractère local. Cependant, elle ne peut être conservée car c'est une modélisation trop extrême qui s'avère en désaccord flagrant avec l'expérience d'un point de vue quantitatif. Tout d'abord, les déplacements chimiques mesurés par XPS et le calcul DFT suggèrent une différence de charge de moins d'un électron entre les différentes configurations de $Si_{ad} - B$ (voir Fig. 3.24). Il n'y a certainement pas d'*ordre* de charge dans ce système, mais seulement une *modulation* de la charge comme c'est le cas avec n'importe quelle reconstruction de surface. On pourrait rétorquer que cet écart à la double-occupation est dû à un couplage significatif avec les atomes voisins, mais alors le concept de paire localisée perd tout son sens. Par ailleurs, l'établissement d'une reconstruction $2\sqrt{3}$ comme l'unique conséquence de la distorsion structurale des liaisons $Si_{ad} - B$ dopées est à exclure. La symétrie $2\sqrt{3}$ est en réalité déjà imposée par le motif formé par l'adsorption des atomes de K. La distorsion des liaisons $Si_{ad} - B$ mise en évidence par le calcul DFT est simplement une conséquence qui découle de l'inéquivalence des distances $K - Si_{ad}$. Du point de vue des propriétés électroniques, le caractère isolant de l'interface se comprend sur un simple argument de remplissage, et cela est confirmé par le calcul DFT qui fournit une structure électronique très proche de l'expérience, notamment en ce qui concerne l'amplitude du gap. C'est l'objet de la dernière partie.

3.4.2 Confrontation au calcul DFT

3.4.2.1 Discussion du spectre calculé

Nous présentons Fig. 3.32 la structure de bande calculée par DFT, correspondant à la structure K/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$ optimisée (voir Fig. 3.24). Les dispersions électroniques sont

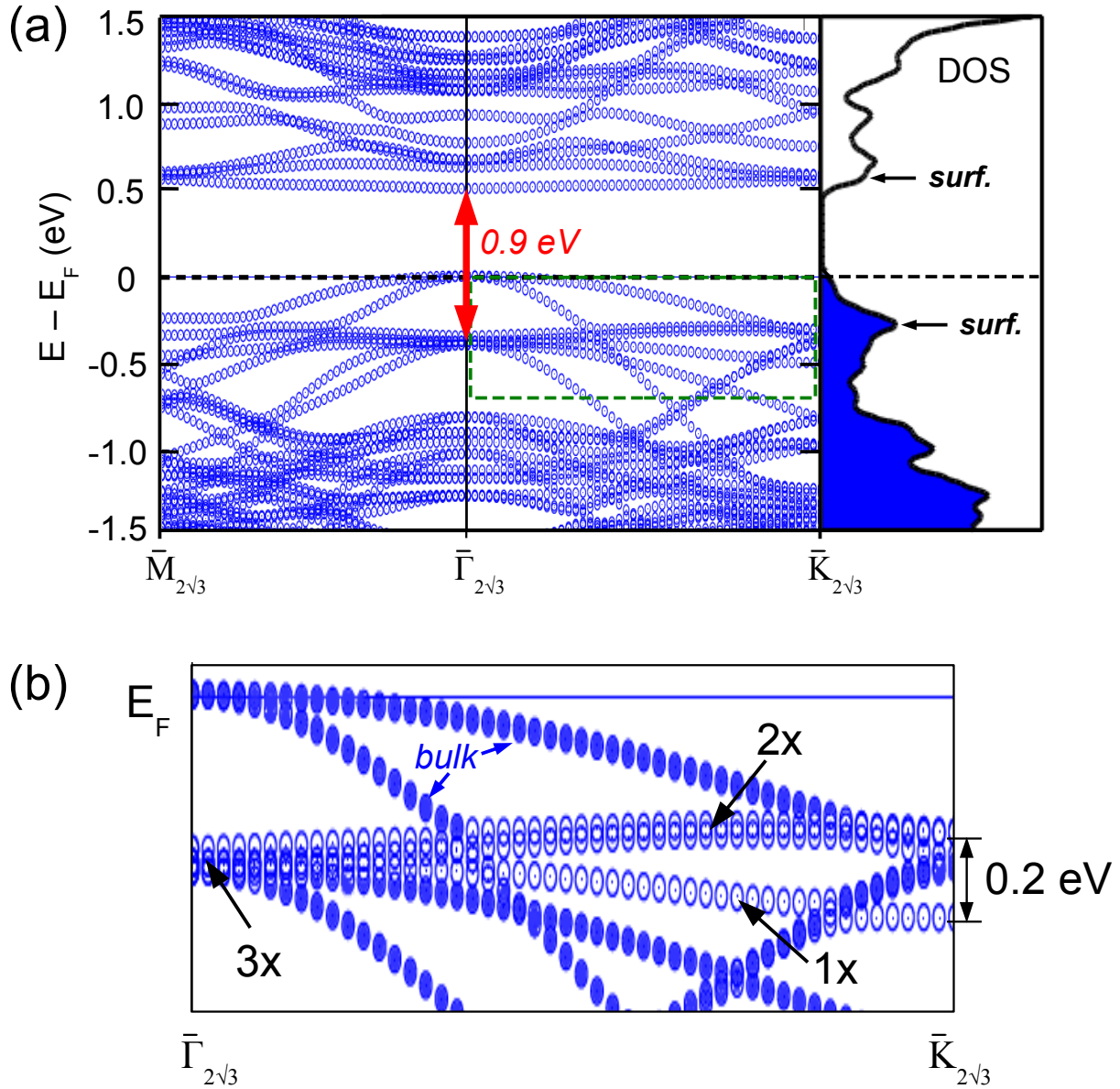


Figure 3.31: Spectre électronique calculé par DFT dans la structure $K/Si:B-2\sqrt{3}$ optimisée. (a) Dispersions des états occupés et inoccupés et densité d'états (DOS) associée; les états de surface sont indiqués par les flèches. (b) Un zoom sur la fenêtre indiquée en (a) permet de distinguer trois états de surface (marqueurs blancs). À $\bar{\Gamma}_{2\sqrt{3}}$, une dégénérescence triple est observée; celle-ci est partiellement levée dans la dispersion vers $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$.

repérées dans les directions de haute symétrie $\bar{\Gamma}\bar{M}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ de la surface reconstruite. En (a), nous nous intéressons aux états occupés et inoccupés dans une fenêtre en énergie $[-1.5, +1.5]$ eV autour du niveau de Fermi. Comme l'indiquent les dispersions ainsi que la densité d'états totale (DOS, à droite), le calcul DFT conduit à un gap total d'environ 0.5 eV séparant le dernier état occupé (de type *volume*) et le premier état inoccupé (de type *surface* comme nous allons le voir). Dans ce calcul, le niveau de Fermi tombe dans le gap. Cependant, nous avons redéfini l'origine des énergies en positionnant E_F au sommet de la bande de valence. Ceci permet de tenir compte du caractère dégénéré du Si :B (voir Fig. 3.7). Pour continuer sur les similitudes avec le substrat, on retrouve dans la partie occupée du spectre un ensemble d'états autour de -1 eV que l'on compare aux états de *backbond* (voir Fig. 3.10). On rappelle qu'on en avait dénombré trois à $\bar{\Gamma}$, notés Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 . Ici, les deux premiers sont probablement à chercher parmi les états de masse effective négative. En revanche, l'état Γ_3 (qui implique fortement le B) possède une masse effective positive et pourrait s'identifier à la bande qui émerge de l'ensemble d'états mentionnés plus haut, et qui atteint le point $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ à -0.4 eV environ.

Qu'en est-il des états de surface induits par le dépôt de K ? Ces états de surface, à fort caractère sp_z , sont facilement reconnaissables à leur *très faible amplitude de dispersion*. Ils sont à l'origine des pics indiqués sur la courbe de densité d'états. Dans la partie occupée, on distingue effectivement un ensemble d'états très peu dispersifs à -0.4 eV environ. Nous présentons Fig. 3.31 (b), un zoom obtenu sur la fenêtre indiquée en (a) par la ligne pointillée verte. Ceci nous permet de distinguer trois états de surface (marqueurs blancs), que nous avons indiqués par des flèches. Les états voisins ("bulk", marqueurs bleus), plus dispersifs, sont les états de volume. Une dégénérescence triple est observée au point $\bar{\Gamma}_{2\sqrt{3}}$. Celle-ci est partiellement levée dans la dispersion vers le point $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$, avec l'émergence à plus haute énergie de liaison d'un état relevant d'une représentation irréductible de dimension un. En bord de zone, la séparation en énergie entre les états relevant des représentations de dimension un et deux est d'environ 0.2 eV. Ce résultat corrobore *a posteriori* l'analyse à deux bandes motivée par des considérations de symétrie (Fig. 3.28). Nous avons en effet mis en évidence au point $\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ une séparation en énergie de cet ordre de grandeur entre les contributions "+" et "-". Le calcul suggère qu'en réalité, la contribution de plus basse énergie de liaison inclut deux états dégénérés, d'où l'asymétrie de poids spectral observée. Cependant, l'analyse est certainement plus complexe car il est possible qu'une des deux bandes appartenant à la représentation de dimension deux ne soit pas observable, pour des raisons de *polarisation*. En effet, nous avons vu que dans la structure $2\sqrt{3}$ proposée, les plans de symétrie coïncident avec la direction $\bar{\Gamma}\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ (voir Fig. 3.23). Par conséquent, la représentation irréductible de dimension deux a pour états de base les états *pair* et *impair* relativement à ce plan de symétrie. Les mesures ayant été obtenues avec une lumière polarisée, il est possible qu'une des deux polarisations ait été supprimée expérimentalement.

La présence de trois états de surface occupés se comprend facilement au regard de la structure atomique. En effet, les trois adatoms de Si proches des atomes de K ont relaxé verticalement, conduisant à des orbitales hybrides sp_z abaissées en énergie. Ces dernières forment trois bandes qui sont par suite complètement remplies par les six électrons apportés par les alcalins. L'adatome non déplacé, loin des atomes de K, doit alors porter une hybride sp_z inoccupée à plus haute énergie. Nous identifions cet état à la bande très peu dispersive définissant le bas de la bande de conduction (0.5 eV) et conduisant au pic de densité d'états indiqué par la flèche. Par conséquent, une approche théorique à un

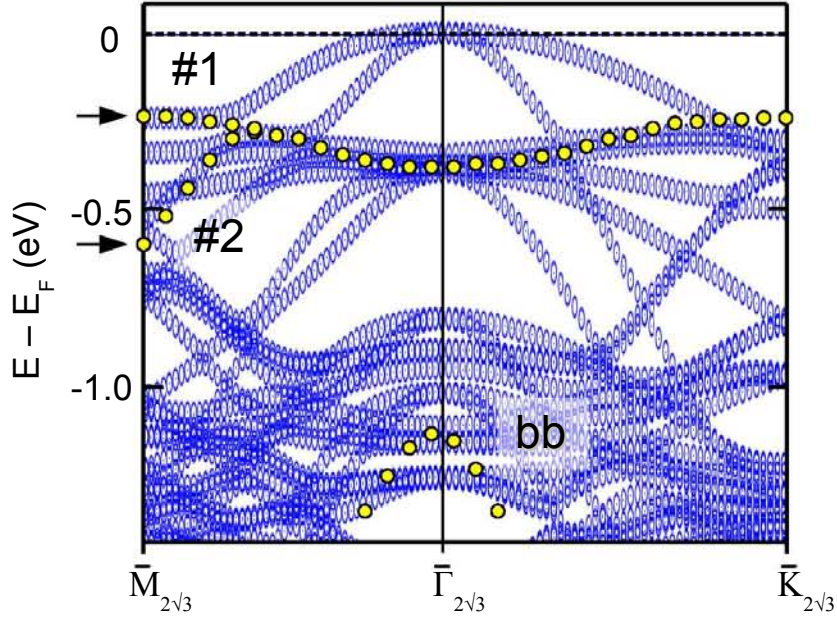


Figure 3.32: Confrontation du calcul avec les dispersions expérimentales mesurées par ARPES. Un décalage rigide de 0.4 eV vers les basses énergies de liaison a été appliqué. Voir texte pour discussion.

électron conduit à une structure électronique de *surface* au caractère isolant, en accord avec l'expérience. Le gap de *surface* calculé, indiqué par la flèche rouge Fig. 3.31, s'élève à 0.9 eV environ.

3.4.2.2 Confrontation à l'ARPES

La comparaison entre les dispersions électroniques mesurées par ARPES (marqueurs jaunes) et calculées par DFT (marqueurs bleus) est présentée Fig. 3.33. A plus haute énergie, la bande très dispersive correspond aux états de *backbond* qui persistent sous dépôt de K. A plus basse énergie, nous avons mis en évidence deux bandes bien marquées. La première (#1, $E - E_F = -0.25$ eV @ $\bar{M}_{2\sqrt{3}}$), de faible amplitude (0.2 eV environ), est observée dans les deux directions de haute symétrie. La seconde (#2, $E - E_F = -0.6$ eV @ $\bar{M}_{2\sqrt{3}}$), de masse effective beaucoup plus importante, n'est observée que dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}_{2\sqrt{3}}$. Le calcul DFT permet d'identifier ces dispersions. Pour cela, nous avons décalé rigidement les mesures expérimentales de 0.4 eV vers les basses énergies de liaison. De façon tout à fait pragmatique, cette procédure est légitimée par le fait qu'on trouve un accord remarquable entre le calcul et l'expérience. En effet, ce décalage rigide permet aux dispersions expérimentales mesurées à haute et basse énergie de se superposer avec les états de *backbond* et de *surface* issus du calcul. En ce qui concerne l'état de *surface*, on notera le bon accord concernant la largeur de bande. Cependant, la dispersion expérimentale ne reflète que les deux états de *surface* calculés de plus basse énergie. En effet, nos mesures ne permettent pas de discerner la dispersion du troisième état de *surface* qui se détache vers les plus hautes énergies de liaison (voir Fig. 3.31 (b)). Dans la direction $\bar{\Gamma}\bar{M}_{2\sqrt{3}}$, la confrontation au calcul permet de comprendre la nature de la bande très dispersive et intense, que nous avons assignée aux états de volume du Si.

Le calcul montre en effet que les états de volume sont plus dispersifs dans cette direction, de sorte qu'ils croisent les états de surface et s'hybrident avec ces derniers. L'état très dispersif est issu de ce croisement et on explique ainsi l'important poids spectral observé par photoémission par un caractère surfacique marqué.

Quelle peut être l'origine physique de ce décalage de 0.4 eV ? Nous proposons trois causes possibles :

1. l'effet de *courbure de bandes* qui, comme on l'a déjà observé sur les raies de coeur (Fig. 3.22), décale à la surface les états vers les hautes énergies de liaison. Le point fort de cette hypothèse est qu'elle explique la position à la fois des états de surface et des états de backbond.
2. la *sous-estimation du gap* qui est une limitation standard des calculs DFT. Dans ce cas précis, le gap de surface de 0.9 eV est à comparer au gap expérimental de 1.3 eV obtenu en combinant photoémission et photoémission inverse [15]. La correction est donc de 45%, ce qui est relativement élevé par rapport aux 15 – 25% standard.
3. les *effets polaroniques* qui conduisent à un transfert de poids spectral sur l'énergie de liaison du polaron. Ce calcul DFT décrit l'état fondamental et non pas le spectre d'*excitation* comme mesuré par photoémission. La valeur $E_{FC} = g^2 \hbar \omega_0 \approx 0.5$ eV tirée de l'analyse des largeurs spectrales (voir Fig. 3.29) est compatible avec ce décalage de 0.4 eV. Dans cette interprétation, il semblerait donc que le poids spectral transféré dans la partie incohérente reproduise la dispersion de l'état monoélectronique calculé par DFT.

Ces trois causes étant concomitantes, il est difficile de trancher. Le scénario le plus économique serait basé sur l'hypothèse de courbure de bandes. Les effets polaroniques y seraient minimisés, conduisant à interpréter le poids spectral observé comme la partie cohérente de l'excitation. La renormalisation des dispersions due aux effets à N corps est probablement faible, comme le montre l'accord remarquable entre les largeurs de bande expérimentale et calculée. Il est possible que l'analyse des largeurs spectrales nous ait conduit à surestimer l'importance effets polaroniques car, en particulier, nous n'avons pas considéré la contribution des défauts.

3.4.2.3 Nature chimique des états

Les structures de bande projetées sur les atomes pertinents – adatoms de Si, B et K – sont présentées Fig. 3.33. Pour un état de vecteur $\vec{k}$ donné, le poids des orbitales atomiques associé à un type d'atome est indiqué par la taille des cercles. Par souci de clarté, la maille élémentaire $2\sqrt{3}$ est rappelée. Le cas du K est traité en (a). Le calcul montre très clairement que le K ne contribue quasiment pas aux états occupés, qu'ils soient de surface ou de volume, montrant son caractère complètement ionisé. On trouve une contribution dans les états inoccupés qui reste cependant faible comparée aux autres atomes (voir (b) et (c)). On aura noté qu'en ce qui concerne l'état de surface à 0.5 eV, le poids spectral du K est très faible en centre de zone. Nous reviendrons sur ce point plus loin lors de la discussion des images STM. En (b), nous présentons les projections obtenues sur les atomes Si_1 et B_1 formant la liaison non distordue, qui est similaire à la configuration du substrat. L'adatome Si_1 contribue très faiblement aux trois états de surface occupés. En revanche, on trouve une contribution significative dans l'état de surface inoccupé à 0.5 eV, qui dérive de l'hybride sp_z de plus haute énergie. Dans une vision

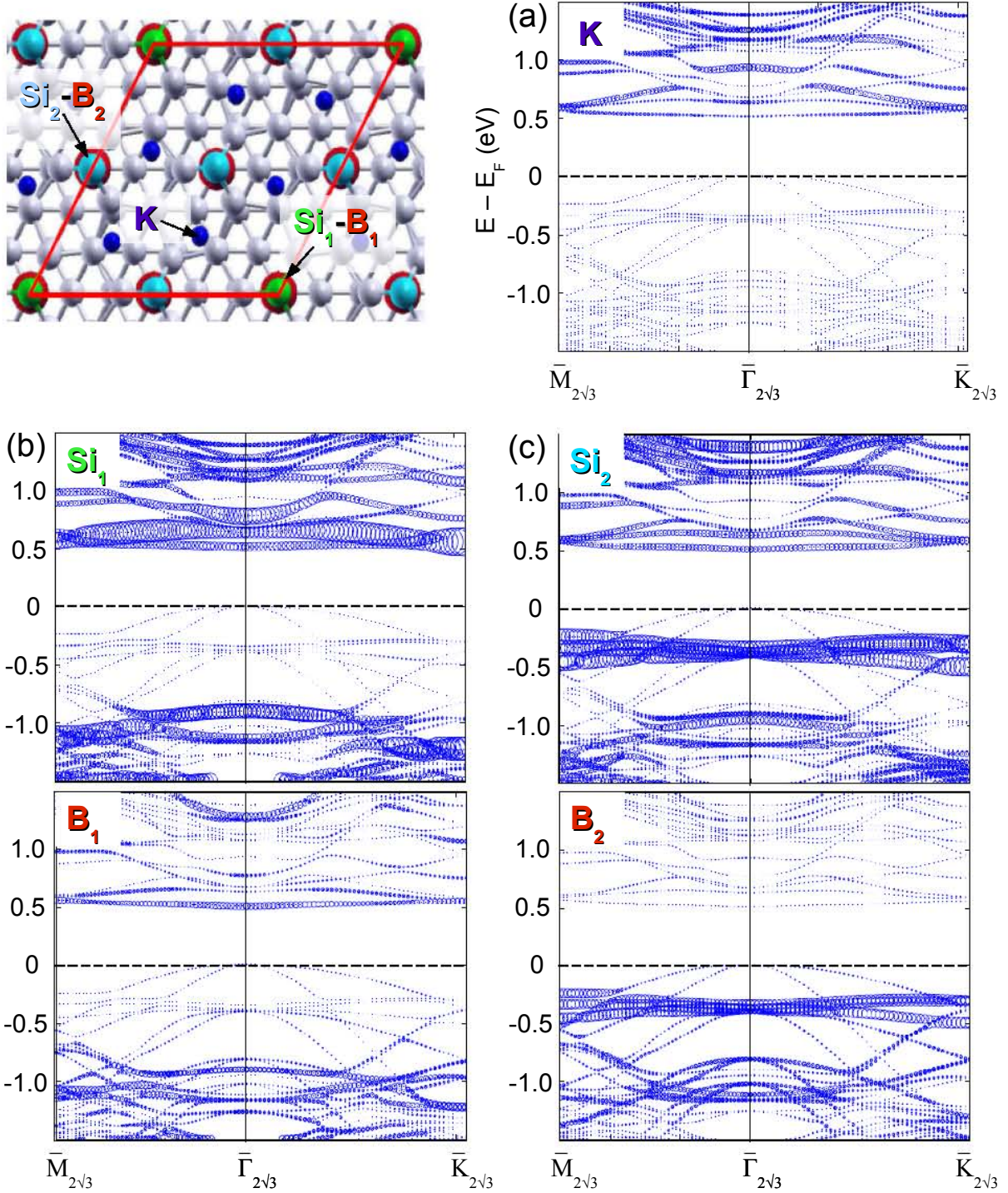


Figure 3.33: Structure de bandes DFT projetée sur les différents atomes pertinents : (a) K, (b) liaison Si₁ - B₁ non distordue et (c) liaison Si₂ - B₂ distordue. Voir texte pour une discussion détaillée.

chimique simplifiée, c'est bien cette orbitale qui est portée par l'adatome non déplacé et qui est complètement vide en raison de son éloignement des atomes de K. La projection des états sur l'atome B_1 , situé en-dessous de l'adatome de Si, présente sensiblement les mêmes caractéristiques. *Cette grande similarité montre qu'il faut plutôt considérer l'état de surface inoccupé comme dérivant d'une liaison moléculaire $Si_{ad} - B$.* Nous montrons que c'est également le cas pour les états de surface occupés. Les projections obtenues sur les atomes Si_2 et B_2 formant les liaisons distordues à proximité des atomes de K sont indiquées en (c). Comme attendu, ces atomes contribuent tous deux fortement aux trois états de surface occupés. C'est le reflet du transfert de charge majoritaire vers ces sites où l'hybride sp_z est abaissée en énergie. On remarquera cependant que l'adatome Si_2 contribue également à l'état de surface inoccupé, ce qui montre les limites d'une vision trop localisée des transferts de charge. On rappelle également que le transfert de charge entre les sites inéquivalents est de l'ordre de 0.4, avec 0 électron sur la liaison $Si_{ad} - B$ non déformée. La charge électronique restante ($6 - 3 \times 0.4 = 4.8$ électrons) est délocalisée sur le reste du cristal, principalement sur les atomes de Si de la première couche.

3.4.2.4 Densités d'états et images STM

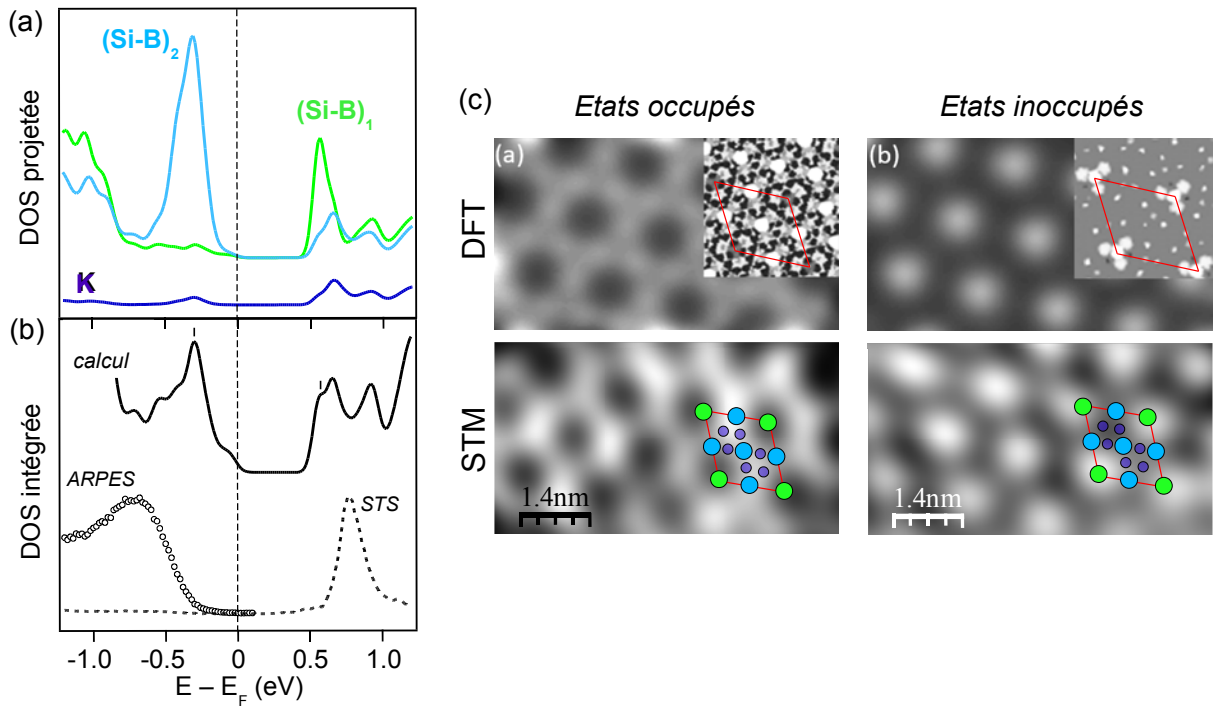


Figure 3.34: Densité d'états (a) projetée sur les différents atomes de surface et (b) intégrée et comparée aux mesures de photoémission et spectroscopie tunnel. (c) Confrontation des images STM expérimentales et calculées. Voir texte pour discussion détaillée.

Nous finissons la discussion du calcul DFT en examinant l'aspect local des propriétés électroniques. Nous présentons Fig. 3.34 (a), les densités d'états projetées sur les deux types de liaisons $Si_{ad} - B$ ainsi que sur le K. Ces courbes confirment l'analyse précédente des dispersions électroniques. En effet, les états de surface sont repérés par les deux pics de densité d'états de part et d'autre du niveau de Fermi, dont l'étroitesse est la preuve

de leur caractère très peu dispersif. Comme discuté précédemment, les états occupés sont principalement localisés sur les sites Si_2-B_2 déformés et l'état inoccupé, sur le site Si_1-B_1 similaire au substrat. Le K contribue faiblement à l'état inoccupé et très faiblement dans les états occupés, ce qui témoigne de son ionisation presque totale. Pour confronter à l'expérience, nous avons repris la densité d'états intégrée (b). Expérimentalement, nous avons intégré en angle l'intensité des dispersions mesurées par ARPES, et ce dans les directions $\bar{\Gamma}\bar{M}_{2\sqrt{3}}$ et $\bar{\Gamma}\bar{K}_{2\sqrt{3}}$ (cercles). Même si il ne s'agit pas d'une intégration complète sur toute la zone de Brillouin, cela nous donne un aperçu de la densité des états occupés. Nous avons accès aux états inoccupés grâce aux mesures de spectroscopie tunnel. Un spectre typique mesuré sur la $2\sqrt{3}$ est indiqué en ligne pointillée²⁶. Il montre une structure spectrale très piquée à environ 0.7 eV, que nous rapprochons de l'état très peu dispersif mesuré par photoémission inverse [15]. Nous attribuons cette structure à l'état de surface inoccupé calculé par DFT. La combinaison des spectres ARPES et STS reproduit le résultat principal du calcul DFT, à savoir la nature isolante de la structure de bande de surface. L'expérience montre cependant un gap de surface plus élevé, probablement en raison d'un effet de courbure de bandes ; par ailleurs, la distribution expérimentale des états de surface occupés est plus étalée en énergie, ce que nous attribuons à l'élargissement polaronique.

L'analyse des images STM est présentée en (c). Les images expérimentales (en bas) ont été mesurées à 77 K avec un courant tunnel de consigne $I = 0.3$ nA. L'utilisation du mode "Dual" a permis de mesurer simultanément sur la même zone, les images intégrant les états occupés ($U = -1.2$ V) et inoccupés ($U = +1.2$ V). On constate clairement l'inversion du contraste des corrugations, l'image passant d'un réseau en nid d'abeilles dans les états occupés à un réseau de lobes sphériques dans les états inoccupés. Les images calculées (en haut) ont été obtenues dans l'approximation de Tersoff-Hamann, en maintenant le courant constant. Un élargissement gaussien a été appliqué, les images originales étant indiquées en insert. Les bornes d'intégration sont -0.9 et 0.9 eV pour les états occupés et inoccupés, respectivement. Ceci permet d'intégrer complètement et principalement les états de surface. La différence entre valeurs expérimentales (± 1.2 eV) et calculées (± 0.9 eV) est une conséquence de la sous-évaluation habituelle des gaps dans l'approximation de la LDA. Les images calculées reproduisent l'inversion de contraste observée expérimentalement. Les densités d'états projetées indiquées en (a) permettent de comprendre la répartition du nuage électronique et de placer la maille élémentaire. Dans les états occupés, les électrons de surface sont principalement localisés sur les liaisons $Si_{ad} - B$ déformées (adatome indiqué en bleu ciel), produisant cette structure en nid d'abeilles. Dans les états inoccupés, la charge est déplacée vers les sites non déformés (adatome indiqué en vert), formant les coins de la maille ; il en résulte un réseau de lobes (l'image non convoluée montre cependant une délocalisation vers les trois atomes voisins de la première couche). Pour finir, les atomes de K ne présentent pas de densité électronique significative dans les états inoccupés et ce pour deux raisons : leur contribution spectrale sur les bandes intégrées est tout globalement faible par rapport aux adatomes de Si et au B ; ensuite, les états de surface où le K contribue le plus ont un vecteur d'onde en bord de zone (Fig. 3.33) et il est possible que de tels états ne puissent pas être intégrés dans la mesure du courant tunnel.

26. Comme lors des mesures effectuées sur le substrat, le signal observé est très faible dans les états occupés. C'est peut être la conséquence d'une courbure de bandes amplifiée par l'accumulation à l'interface des trous créés, en raison du caractère p du substrat.

3.4.3 Résumé

Nous résumons ici les résultats importants concernant les propriétés *électroniques* des interfaces alcalins/Si :B :

- Les mesures ARPES montrent que la phase $2\sqrt{3}$ est caractérisée par une structure de bandes *isolante*, mettant en jeu des états de surface de type sp_z faiblement dispersifs. Une analyse fine à deux bandes montre que ces états de surface exhibent la symétrie $2\sqrt{3}$ du réseau.
- Dans un premier temps, les résultats expérimentaux ont été interprétés dans le modèle d'*isolant bipolaronique*. C'est une approche séduisante car elle permet de raisonner simplement sur le nombre d'électrons et d'orbitales, et nous permet de tirer des constantes de couplage électron-phonon ($g \approx 3$) et électron-électron ($U \approx 0.6$ eV) à partir de l'analyse de la fonction spectrale. Cependant, ce modèle n'est pas compatible avec le faible transfert de charge observé expérimentalement.
- L'approche à un électron fournie par le calcul DFT permet d'expliquer les propriétés électroniques de manière plus satisfaisante :
 1. La nature isolante de l'interface est reproduite et les dispersions calculées sont en bon accord avec l'expérience.
 2. Le calcul permet de comprendre la nature chimique des états de surface, et notamment le transfert de charge de l'alcalin vers 3/4 des liaisons $Si_{ad} - B$.
 3. L'inversion de contraste observée sur les images STM est reproduite.

3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude approfondie des interfaces obtenues par dépôt d'alcalins (K, Rb, Cs) sur la surface Si(111) :B- $\sqrt{3}$. L'intérêt de ce système réside dans la présence d'un état de surface associé aux liaisons pendantes du substrat, qui est peuplé par les électrons s transférés par l'adsorbat. Une controverse existait quant à la nature de l'état fondamental. Dans un premier temps [15], la nature isolante de la structure électronique de surface fut analysée comme la preuve d'un état fondamental dominé par des corrélations électroniques fortes (*isolant de Mott*). Très récemment [53, 56, 58], la mise en évidence d'une reconstruction de surface $2\sqrt{3}$ avait suggéré que les effets polaroniques pouvaient être encore plus forts, conduisant à la formation d'un réseau ordonné de paires électroniques (*isolant bipolaronique*). Le résultat central de l'étude développée dans cette thèse [59, 60] est d'avoir démontré qu'en réalité une approche à un électron pouvait expliquer les propriétés électroniques des interfaces alcalins/Si(111) :B- $2\sqrt{3}$ (*isolant de bande*).

Cela a été rendu possible grâce à la combinaison de techniques diverses et complémentaires (LEED, XPS, ARPES, STM-STS et DFT), renseignant sur les aspects structuraux ou/et électroniques du système. Dans ce travail, la compréhension en amont de la structure cristallographique permet d'élucider les propriétés électroniques. Tout d'abord, nous avons démontré que la reconstruction $2\sqrt{3}$ était la phase générique des interfaces alcalins/Si :B à la saturation du taux de recouvrement. Ensuite, ce taux de recouvrement a été déterminé expérimentalement, par confrontation avec un système de référence. Nous trouvons 6 atomes par maille $2\sqrt{3}$, ce qui permet de proposer assez naturellement un modèle structural où les alcalins sont arrangés en trimères. Ce modèle a été retenu car il s'avère compatible avec la caractérisation XPS des différentes configurations chimiques à la surface, ainsi qu'avec les images STM. Une étude DFT a été menée avec cette structure comme point de départ. Le calcul montre que les trimères d'alcalins sont stables et que les adatoms de Si proches de ces derniers subissent un fort déplacement vertical. Expérimentalement, l'analyse des raies de coeur montre effectivement deux configurations de liaisons adatome-bore.

En supposant les alcalins complètement ionisés, la connaissance du taux de recouvrement donne potentiellement le nombre d'électrons de surface. Associée au modèle structural, cette information permet de déduire le remplissage des états de surface et d'expliquer *in fine* le caractère isolant de l'interface. Sur les quatre adatoms que compte une maille $2\sqrt{3}$, trois sont proches des alcalins. Chacun de ces adatoms portant une orbitale sp_z , il en résulte trois bandes, qui peuvent être remplies par les six électrons apportés par les alcalins. L'analyse fine des mesures ARPES montre effectivement qu'il y a plusieurs états de surface occupés. Le quatrième adatome, éloigné des alcalins, produit un état de surface vide. Cette description simple des propriétés électroniques a été confirmée par le calcul DFT, grâce aux structures de bandes projetées sur les différents atomes. Pour finir avec les propriétés électroniques, l'analyse des largeurs spectrales suggère un fort couplage électron-phonon. C'est peut-être l'origine du fort déplacement des adatoms, réaction du réseau servant fondamentalement à écranter la charge électronique accumulée.

Notre étude conduit donc à la conclusion que les interfaces alcalins/Si :B- $2\sqrt{3}$ présentent un intérêt limité dans la problématique des surfaces fortement corrélées, puis-

qu'elles sont correctement décrites par une approche à un électron. En revanche, la démarche suivie ici, à savoir la détermination première du nombre d'atomes et de la structure, est assez rare et questionne par conséquent sur les interprétations exotiques avancées pour d'autres surfaces. La phase 3×3 découverte dans cette étude à un recouvrement probable de $\frac{1}{3}$ MC pourrait exhiber des effets de corrélations. En effet, on compte désormais trois atomes par maille, d'où un nombre impair d'électrons. Il serait intéressant d'étudier cette surface à basse température pour savoir si, à l'instar de Sn/Ge, l'état fondamental est un isolant de Mott dans une géométrie $\sqrt{3}$. En théorie, les isolants de Mott de surface doivent exhiber du magnétisme, or aucune preuve expérimentale n'a été apportée pour l'instant. Un effort dans ce sens est crucial, notamment par des mesures de dichroïsme magnétique, afin de confirmer que les isolants de Mott de surface ne sont pas qu'un rêve de théoricien.

Bibliographie

- [1] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 3ème édition*. Masson, 1996.
- [2] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988.
- [3] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*. Oxford University Press, 1955.
- [4] E. Kaxiras, K. C. Pandey, F. J. Himpsel, and R. M. Tromp. *Phys. Rev. B*, 41 :1262, 1990.
- [5] A. B. McLean, L. J. Terminello, and F. J. Himpsel. *Phys. Rev. B*, 41 :7694, 1990.
- [6] T. M. Grehk, T. Martensson, and J. M. Nicholls. *Phys. Rev. B*, 46 :2357, 1992.
- [7] H. Q. Shi, M. W. Radny, and P. V. Smith. *Phys. Rev. B*, 66 :085329, 2002.
- [8] M. Berthe, A. Urbietta, L. Perdigo, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Delerue, D. Stiévenard, R. Rurali, N. Lorente, L. Magaud, , and P. Ordejon. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :206801, 2006.
- [9] Y. Ma *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 65 :2173, 1990.
- [10] Y. Ma *et al.* *Phys. Rev. B*, 45 :5965, 1992.
- [11] T. M. Grehk, L. S. O. Johansson, U. O. Karlsson, and A. S. Flodström. *Phys. Rev. B*, 47 :13887, 1993.
- [12] H. H. Weitering, J. Chen, N. J. DiNardo, and E. W. Plummer. *Phys. Rev. B*, 48 :8119, 1993.
- [13] H. H. Weitering *et al.* *Surf. Sci.*, 307-309 :978–983, 1994.
- [14] T. M. Grehk *et al.* *Phys. Rev. B*, 52 :11165, 1995.
- [15] H. H. Weitering, X. Shi, P. D. Johnson, J. Chen, N. J. DiNardo, and K. Kempa. *Phys. Rev. Lett.*, 118 :1331, 1997.
- [16] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.*, 70 :1039, 1998.
- [17] N. F. Mott. *Proc. R. Soc. A*, 62 :416, 1949.
- [18] J. Hubbard. *Proc. R. Soc. A*, pages **276**, 238 ; **277**, 237 ; **281**, 401, 1964.
- [19] F. Gebhard. *Mott metal-insulator transition : models and methods*. Springer Tracts in Modern Physics, 1997.
- [20] K. Maiti, P. Mahadevan, and D. D. Sarma. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :2885, 1998.
- [21] A. Liebsch. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :096401, 2003.
- [22] N. Kamakura, Y. Takata, T. Tokushima, Y. Harada, A. Chainani, K. Kobayashi, and S. Shin. *Europhys. Lett.*, 67 :240, 2004.
- [23] L. Perfetti, A. Georges, S. Florens, S. Biermann, S. Mitrovic, H. Berger, Y. Tomm, H. Höchst, and M. Grioni. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :166401, 2003.
- [24] S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti, L. Perfetti, H. Berger, and M. Grioni. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :036405, 2005.
- [25] F. Rodolakis, B. Mansart, E. Papalazarou, S. Gorovikov, P. Vilmercati, L. Petaccia, A. Goldoni, J. P. Rueff, S. Lupi, P. Metcalf, and M. Marsi. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :066805, 2009.

- [26] W. A. Harrison. *Phys. Rev. B*, 31 :2121, 1985.
- [27] E. Tosatti and P. W. Anderson. *J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2*, 1974.
- [28] N. J. DiNardo, T. Maeda Wong, and E. W. Plummer. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :2177, 1990.
- [29] G. Santoro, S. Scandolo, and E. Tosatti. *Phys. Rev. B*, 59 :5965, 1999.
- [30] R. Cortés, A. Tejeda, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel, and A. Mascaraque. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :126103, 2006.
- [31] M. Hoinkis. *Phase Transitions in Low-Dimensional Transition Metal Compounds*. PhD thesis, Université d'Augsburg, Allemagne, 2006.
- [32] L. I. Johansson, F. Owman, and P. Martensson. *Surf. Sci.*, 360 :L478, 1996.
- [33] J.-M. Themlin *et al.* *Europhys. Lett.*, 39 :61, 1997.
- [34] V. Ramachandran and R. M. Feenstra. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1000, 1999.
- [35] R. Ostendorf, K. Wulff, C. Benesch, H. Merz, and H. Zacharias. *Phys. Rev. B*, 70 :205325, 2004.
- [36] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer, and R. Stumpf. *Nature (London)*, 381 :398, 1996.
- [37] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, M. Bartkowiak, R. Stumpf, and E. W. Plummer. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :2859, 1997.
- [38] A. Mascaraque, J. Avila, E. G. Michel, and M. C. Asensio. *Phys. Rev. B*, 57 :14758, 1998.
- [39] R. I. G. Uhrberg and T. Balasubramanian. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2108, 1998.
- [40] G. Grüner. *Rev. Mod. Phys.*, 60 :4, 1988.
- [41] J. Avila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. LeLay, J. Ortega, R. Pérez, , and F. Flores. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :443, 1999.
- [42] A. Tejeda, R. Cortés, J. Lobo, E. G. Michel, and A. Mascaraque. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19 :355008, 2007.
- [43] J. Ortega, R. Pérez, and F. Flores. *J. Phys. : Condens. Matter*, 12 :L21–L27, 2000.
- [44] F. Ronci, S. Colonna, S. D. Thorpe, A. Cricenti, and G. Le Lay. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :156101, 2005.
- [45] A. Tejeda, R. Cortés, J. Lobo-Checa, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel, and A. Mascaraque. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :026103, 2008.
- [46] G. Profeta and E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :086401, 2007.
- [47] R. I. G. Uhrberg, H. M. Zhang, T. Balasubramanian, S. T. Jemander, N. Lin, and G. V. Hansson. *Phys. Rev. B*, 62 :8082, 2000.
- [48] S. Modesti, L. Petaccia, G. Ceballos, I. Vobornik, G. Panaccione, G. Rossi, L. Ottaviano, R. Larciprete, S. Lizzit, and A. Goldoni. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :126401, 2007.
- [49] R. Pérez, J. Ortega, and F. Flores. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4891, 2001.
- [50] L. O. Manuel, C. J. Gazza, A. E. Feiguin, and A. E. Trumper. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :2435–2440, 2003.

- [51] L. Cardenas. *Etude des propriétés structurales et spectroscopiques des couches ultra-minces d'alcalins déposées sur Si(111) :B*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2010.
- [52] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen. *Rev. Mod. Phys.*, 78 :1, 1998.
- [53] L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, L. Moreau, B. Kierren, and D. Malterre. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :046804, 2009.
- [54] A. S. Alexandrov and N. F. Mott. *Polarons and Bipolarons*. World Scientific, 1996.
- [55] U. Göbel, A. S. Alexandrov, and H. Capellmann. *Z. Phys. B*, 96 :47–52, 1994.
- [56] C. Tournier-Colletta, L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, and D. Malterre. *J. El. Spec. Rel. Ph.*, 181 :Proc. Int. Workshop CORPES 09, 76–81, 2010.
- [57] R. Micnas, J. Ranninger, and S. Robaskiewicz. *Rev. Mod. Phys.*, 62 :1, 1990.
- [58] C. Tournier-Colletta, L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, A. Tejeda, B. Kierren, D. Malterre, F. Bertran, P. Le Fèvre, and A. Taleb-Ibrahimi. *Phys. Rev. B*, 82 :165429, 2010.
- [59] C. Tournier-Colletta, L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, A. Tejeda, B. Kierren, and D. Malterre. *soumis à Phys. Rev. B*.
- [60] L. Chaput, C. Tournier-Colletta, L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, A. Tejeda, B. Kierren, D. Malterre, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, D. Gonzalez, J. Ortega, and F. Flores. *soumis à Phys. Rev. Lett.*
- [61] K. Higashiyama, S. Yamakazi, H. Ohnuki, and H. Fukutani. *Solid State Comm.*, 87 :455, 1993.
- [62] T. H. Nguyen, G. Mahieu, M. Berthe, B. Grandidier, C. Delerue, D. Stiévenard, and Ph. Ebert. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :226404, 2010.
- [63] V. V. Korobtsov, V. G. Lifshits, and A. V. Zotov. *Surf. Sci.*, 195 :466, 1988.
- [64] H. Hirayama, T. Tatsumi, and N. Aizaki. *Surf. Sci.*, 193 :L47, 1988.
- [65] M. Berthe. *Electronic transport in quantum confined systems*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2007.
- [66] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn, and F. Jona. *Phys. Rev. B*, 41 :3276, 1990.
- [67] P. Baumgärtel, J. J. Paggel, M. Hasselblatt, K. Horn, V. Fernandez, O. Schaff, J. H. Weaver, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, E. Rotenberg, and J. Denlinger. *Phys. Rev. B*, 59 :13014, 1999.
- [68] J. B. Pendry. *J. Phys. C*, 13 :937, 1980.
- [69] C. S. Hellberg and S. C. Erwin. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1003, 1999.
- [70] R.I.G. Uhrberg and G.V. Hansson. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 17(2) :133, 1991.
- [71] M. Tinkham. *Group theory and quantum mechanics*. McGraw-Hill, 1964.
- [72] T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada, and T. Oguchi. *Nature*, 438 :647, 2005.
- [73] K. Ishizaka, R. Eguchi, S. Tsuda, T. Yokoya, A. Chainani, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C.-T. Chen, C. Q. Zhang, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, H. Kawarada, and S. Shin. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :047003, 2007.

- [74] K. Ishizaka, R. Eguchi, S. Tsuda, T. Yokoya, A. Chainani, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C.-T. Chen, C. Q. Zhang, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, H. Kawarada, and S. Shin. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :166402, 2008.
- [75] E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz, J. Kacmarcik, F. Lévy, A. Huxley, L. Ortéga, E. Bourgeois, X. Blase, D. Débarre, and J. Boulmer. *Nature*, 444 :465, 2006.
- [76] F. Dahlem, T. Kociniewski, C. Marcenat, A. Grockowiak, L. M. A. Pascal, P. Achatz, J. Boulmer, D. Débarre, T. Klein, E. Bustarret, and H. Courtois. *Phys. Rev. B*, 82 :140505, 2010.
- [77] T. Wakita, H. Okazaki, Y. Takano, M. Hirai, Y. Muraoka, and T. Yokoya. *Physica C*, 470 :S641–S643, 2010.
- [78] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :287, 1985.
- [79] P. Dai, Y. Zhang, and M. P. Sarachik. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :1914, 1991.
- [80] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, C. Didiot, F. J. García de Abajo, F. Schiller, J. Cordon, and J. E. Ortega. *New Journal of Physics*, 13 :013036, 2011.
- [81] W. Harrison. *Elementary electronic structure (revised edition)*. World Scientific, 2004.
- [82] F. Flores, J. Ortega, R. Pérez, A. Charrier, F. Thibaudau, J.-M. Debever, and J.-M. Themlin. *Prog. Surf. Sci.*, 67 :299, 2001.
- [83] P. A. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 31 :462, 1973.
- [84] L. J. Sham and B. R. Patton. *Phys. Rev. B*, 13 :3151, 1976.
- [85] J. A. R Stiles, D. Ll. Williams, and M. J. Zuckermann. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 9 :L489–L493, 1976.
- [86] W.C. Fan and A. Ignatiev. *Phys. Rev. B*, 41 :3592, 1990.
- [87] T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Sumita, and T. Sakurai. *Surf. Sci.*, 246 :189–194, 1991.
- [88] J.M. Carpinelli and H.H. Weitering. *Surf. Sci.*, 331-333 :1015–1021, 1995.
- [89] J.J. Paggel, G. Neuhold, H. Haak, and K. Horn. *Phys. Rev. B*, 52 :5813, 1995.
- [90] A.A. Saranin, A.V. Zotov, S.V. Ryzhkov, D.A. Tsukanov, V.G. Lifshits, J.-T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, and K. Oura. *Phys. Rev. B*, 58 :7059, 1999.
- [91] T. Hashizume, M. Katayama, D. Jeon, M. Aono, and T. Sakurai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 :L1263, 1993.
- [92] K. Sakamoto, T. Okuda, H. Nishimoto, H. Daimon, S. Suga, T. Kinoshita, and A. Kakizaki. *Phys. Rev. B*, 50 :1725, 1994.
- [93] H. Daimon and S. Ino. *Surf. Sci.*, 164 :320, 1985.
- [94] S. C. Erwin and H. H. Weitering. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2296, 1998.
- [95] H. Q. Shi, M. W. Radny, and P. V. Smith. *Phys. Rev. B*, 70 :235325, 2004.
- [96] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :864, 1964.
- [97] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :1133, 1965.

- [98] R. L. Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [99] Site web : <http://www.wien2k.at/>.
- [100] Site web : <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [101] A. A. Demkov, J. Ortega, O. F. Sankey, and M. P. Grumbach. *Phys. Rev. B*, 52 :1618, 1995.
- [102] J. P. Perdrew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1996.
- [103] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 51 :846, 1937.
- [104] D. Haneman. *Phys. Rev.*, 121 :1093, 1961.
- [105] C. D. Chen, A. Selloni, and E. Tosatti. *Phys. Rev. B*, 30 :7067, 1984.
- [106] C. Battaglia. *Structural and electronic properties of self-assembled nanostructures on silicon surfaces*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, Suisse, 2008.
- [107] G. Held, M. P. Bessent, S. Titmuss, and D. A. King. *J. Chem. Phys.*, 105 :22, 1996.
- [108] M. A. Van Hove and S. Y. Tong. *Surface Crystallography by LEED*. Springer, Berlin, 1979.
- [109] J. B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press, London, 1974.
- [110] S. Hüfner. *Photoemission spectroscopy : principles and application, 3rd edition*. Springer, 2003.
- [111] G. D. Mahan. *Many-particle physics*. Plenum Press, 1990.
- [112] J. E. Rowe *et al.* *J. El. Spec. Rel. Ph.*, 54/55 :1115, 1990.
- [113] M. Fontaine and J.-M. Layet. *J. El. Spec. Rel. Ph.*, 64/65 :201, 1993.
- [114] R. A. Bari. *Phys. Rev. B*, 9 :4329, 1974.
- [115] L. Perfetti *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 96 :216405, 2001.
- [116] D. Schrupp *et al.* *Europhys. Lett.*, 70 :789–795, 2005.
- [117] K. M. Shen *et al.* *Phys. Rev. B*, 75 :075115, 2007.
- [118] O. Rösch, O. Gunnarsson, X. J. Zhou, T. Yoshida, T. Sasagawa, A. Fujimori, Z. Hus-sain, Z.-X. Shen, and S. Uchida. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :227002, 2005.
- [119] E. Berger, P. Valasek, and W. von der Linden. *Phys. Rev. B*, 52 :4806, 1995.
- [120] H. Fehske, M. Deeg, and H. Büttner. *Phys. Rev. B*, 46 :3713, 1992.

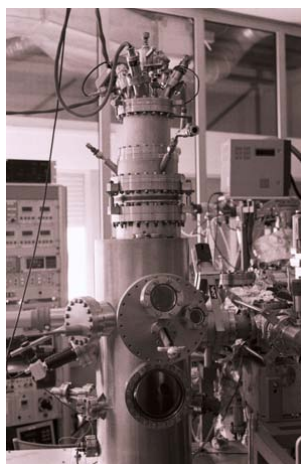
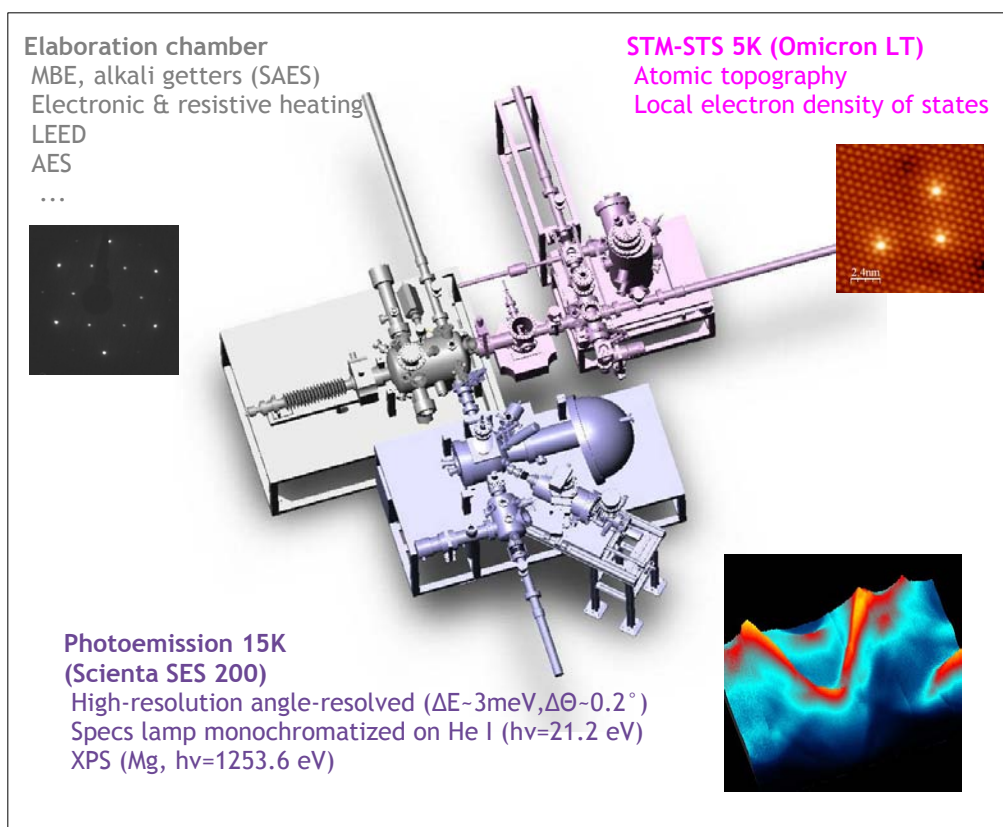
Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce manuscrit une étude par spectroscopies d'électrons de deux systèmes de basse dimension : les nanopyramides d'argent, d'une part, et les interfaces alcalins/Si :B, d'autre part. Ces systèmes sont bien sûr très différents en raison de leur nature métallique et semiconductrice, respectivement. Cependant, cette thèse les rapproche en ce sens qu'elle a examiné l'importance du couplage électron-phonon sur leurs propriétés électroniques. En effet, nous avons montré que le temps de vie des quasiparticules confinées dans les nanopyramides d'argent est dominé au voisinage du niveau de Fermi par ce couplage électron-phonon. Ce résultat s'inscrit parfaitement dans la théorie de Landau décrivant les excitations de basse énergie dans les métaux faiblement corrélés. Dans le cas des interfaces alcalins/Si :B, les études antérieures à cette thèse suggéraient en revanche de très forts effets de couplage avec le réseau. Dans ce cadre, il a été proposé que la caractéristique isolante de ces interfaces pouvait être la conséquence de la formation de paires électroniques couplées à une distorsion structurale locale (bipolarons). Notre étude montre que le couplage est probablement fort, comme en témoignent les largeurs spectrales importantes et la distorsion structurale importante prédite par le calcul dans la phase $2\sqrt{3}$, mais résolument pas suffisant pour aboutir à un tel ordre de charge.

Nous avons ainsi apporté des réponses définitives aux deux problématiques abordées dans cette thèse, à savoir le temps de vie des excitations de quasiparticules dans les métaux et la nature de l'état fondamental d'interfaces métal/semiconducteur. Ceci est le fruit d'une maîtrise des spectroscopies d'électrons et d'une confrontation approfondie des données expérimentales avec les concepts théoriques. Les nanopyramides d'argent représentent un véritable système modèle, qu'il n'était possible d'appréhender que par une sonde locale, en l'occurrence le STM. L'étude du confinement et du temps de vie électronique fournit alors une belle illustration des concepts élémentaires de mécanique quantique. Cependant, il aura fallu pour cela travailler dans les limites de la résolution expérimentale du microscope, en ayant recours à la très basse température (5 K) notamment. L'approche des interfaces alcalins/Si :B s'est avérée différente, en raison de la complexité inhérente au système. Celle-ci provenait bien sûr des concepts ardues relatifs aux systèmes fortement corrélés, mais surtout de l'indétermination, au départ, de la structure atomique. Ainsi, nous avons mis en oeuvre un panel de techniques expérimentales complémentaires (LEED, STM-STS, ARPES, XPS). Les spectroscopies d'électrons ont donné accès aux nombres d'atomes d'alcalins et de sites chimiques inéquivalents, à la densité de charge locale ou encore à la fonction spectrale à un électron, soit un ensemble d'indices permettant d'envisager un calcul *ab initio* qui, in fine, fournit une description tout à fait convaincante du système.

Annexe A

Dispositif expérimental



LT-STM



HR-ARPES



Annexe B

Simulations de fonction spectrale dans le modèle de Holstein–Hubbard : limite atomique



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena

journal homepage: www.elsevier.com/locate/elspec

Spectral function of the K/Si(1 1 1):B surface state: the bipolaronic CDW scenario

C. Tournier-Colletta*, L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, D. Malterre

Institut Jean Lamour, UMR 7198, Nancy Université/CNRS, B.P. 239 F-54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 12 June 2010

Keywords:

Spectral function
Surface
Bipolaron
CDW
Strong correlations

ABSTRACT

Very recently, new LEED, STM and ARPES measurements on the (1/3)ML K/Si(1 1 1):B interface have shed the light on the role of phonons and force to reconsider the nature of the ground state, formerly proposed to be a Mott insulator. In this paper, we present simulations of the one-electron spectral function $A(E)$. These are based on the atomic Holstein–Hubbard model, which is relevant in the strong electron–phonon coupling limit. The exact spectral function has been analysed carefully with special attention on the gap behaviour as a function of the on-site repulsion. We show that the spectral function is the same for opposite values of the effective on-site repulsion. The observed reconstruction favours the negative- U_{eff} case, which corresponds to a bipolaronic charge-ordered ground state. Finally, the ARPES lineshape is reproduced correctly with fitting parameters in agreement with the literature.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Surface states of bulk semiconductors have been receiving a lot of interest since it was predicted that they could exhibit important correlation effects [1]. These states, derived from dangling-bonds, exhibit a bandwidth much narrower than for bulk states because the number of neighbours is reduced; in addition, surface reconstructions can increase the distance between the neighbours and thus reduce the hopping integrals. Then the criterion $U/W \gg 1$ for the Mott metal-to-insulator transition [2–4] can, theoretically, be fulfilled. In most experimental cases, however, these interesting dangling-bond states are passivated, i.e. they are completely filled or empty, which prevent correlation effects. To observe them, one must provide electrons or holes, which is achieved by depositing ultrathin layers of a suitable element. Typical examples are 1/3ML Sn/Ge(1 1 1) and 1/3ML Si/SiC(0001), in which the relevant dangling-bond is half-filled so it should lead to a metallic surface state in the one-electron picture. In these systems, angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) [5–7] and scanning tunneling spectroscopy (STS) [8] have evidenced an almost flat, insulating surface state, which is consistent with the Mott transition scenario. The situation is certainly much more complicated in the Sn/Ge(1 1 1) case because such a transition occurs only at a very low temperature together with a surface reconstruction [5,9].

An older but less studied system is 1/3ML K deposited on the Si(1 1 1):B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ hexagonal surface. At room temperature,

a surface state is induced by the transfer of the K 4s electrons to the empty dangling-bonds. It is very-weakly dispersive with a large gap then the system was proposed to be the first realisation of a Mott insulator on a triangular lattice [11,12]. A particular emphasis was made on the very broad ARPES lineshape suggesting a strong coupling to the lattice, but not enough to overwhelm the Coulomb repulsion U since no reconstruction had been observed. Very recently, the $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ reconstruction has been observed by LEED and STM [15]. This new element forces to reconsider the former scenario, and particularly the role of phonons.

In this paper, we present LEED and ARPES measurements on the title system and interpret them in the framework of the Holstein–Hubbard model. Firstly, the basic physics of the model are discussed. Then we focus on the atomic (zero bandwidth) one-electron spectral function $A(E)$. Although oversimplified, this approach is relevant for strong coupling and it allows an analytical expression of the spectral function. This is analysed carefully with special emphasis on the gap behaviour as a function of the on-site repulsion. We show that the spectral function is the same for opposite values of the effective on-site repulsion. Nevertheless, the negative- U_{eff} scenario, which leads to a bipolaronic charge-ordered ground state, gives a simple explanation for the observed reconstruction. Finally, with fitting parameters in good agreement with the literature, we reproduce correctly the ARPES lineshape.

2. Experiment

Measurements have been performed in an ultra-high vacuum set-up which couples a preparation chamber equipped with LEED and Auger spectroscopy, a high-resolution ARPES chamber and a low

* Corresponding author.

E-mail address: tournier@lpm.u-nancy.fr (C. Tournier-Colletta).

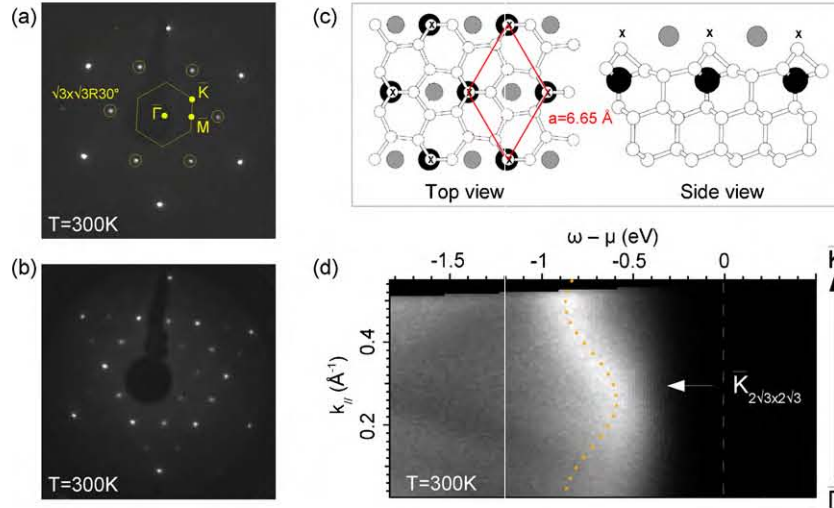


Fig. 1. Leed on (a) Si(1 1 1):B $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ ($E = 56$ eV). The surface Brillouin zone is delimited by the yellow line ; (b) $1/3$ ML K/Si(1 1 1):B $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ ($E = 43$ eV). (c) Atomic structure of the interface. The red-lined diamond is the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ unit cell. Si, K and B atoms are in white, grey and black, respectively. Si adatoms, which support the sp_z dangling-bonds, are specified by black crosses. The figures have been adapted from [13]. (d) ARPES $I(E, k_{//})$ map recorded at room temperature along the $\Gamma\bar{K}$ direction. The arrow and the dotted line indicate the band-folding. (For interpretation of the references to color in the figure caption, the reader is referred to the web version of the article.)

temperature STM. Angle-resolved photoemission measurements are carried out with a Scienta SES 200 analyser. The photon source is a Specs helium discharge lamp, which is monochromatized on the He I ($h\nu = 21.21$ eV) energy. The typical energy and angle resolutions are 5 meV and 0.2° , respectively. The substrate is a highly boron-enriched Si(1 1 1) sample ($\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$). After a long out-gassing, the sample is progressively flashed up to 1200°C . During this step, pressure never exceeds 2×10^{-9} mbar. Then follows a long annealing at 800°C which makes boron atoms segregate to the surface. This procedure ensures a near-perfect $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ hexagonal surface reconstruction, as checked by LEED (Fig. 1a) and STM [16]. The atomic structure of the surface is shown in Fig. 1c. The Si adatoms, which support the empty dangling-bond, are distant of 6.65 Å.

Potassium atoms are provided by commercial SAES getters. The latter have been carefully outgassed so that the pressure never exceeds 1×10^{-9} mbar (H_2 mainly) during evaporation. The typical flow is 0.15 monolayer (ML) per minute, where 1 ML stands for 1 atom per each 1×1 unit cell. Deposition of $1/3$ ML potassium on a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ surface kept at room temperature leads to a sharp $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ pattern as checked by LEED, Fig. 1b. This reconstruction had not been observed in the early studies [10–12]. It has been discovered only very recently for temperatures ranging around 250 K [15]. Since in our group, substrate preparation has been optimized, allowing one to observe the phase at room temperature. Recent I–V LEED simulations [17] and ab initio calculations [14,13] demonstrate that potassium atoms adsorb on the H_3 hollow-sites (see Fig. 1c), but atomic displacements in the $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ structure have not been identified yet.

Together with the reconstruction, potassium deposition induces important changes in the band structure. In Fig. 1d, we present the dispersion recorded at room temperature along the $\Gamma\bar{K}$ direction. An intense state is observed; this corresponds to the sp_z dangling-bond which is empty on the substrate and now filled by the K 4s electron [14,13]. The state is *insulating* with a wide gap $\Delta \approx 0.7$ eV in the occupied states, *weakly dispersive* ($W \approx 0.25$ eV) and *very broad* (the linewidth is approximatively twice the bandwidth). In addition, as indicated by the arrow, a back-folding of the band is observed at the middle of the $\Gamma\bar{K}$ segment ($\Gamma\bar{K} = 4\pi/3a \approx 0.63 \text{ \AA}^{-1}$). A similar behaviour is also observed in the $\Gamma\bar{M}$ direction [15].

3. Holstein–Hubbard spectral function in the strong coupling limit

3.1. The Holstein–Hubbard hamiltonian and the polaron representation

The Holstein–Hubbard (HH) model has been introduced at the beginning of the 1970s in order to explain the unusual transport properties of TCNQ charge-transfer salts [18,19], specifically their thermally activated conduction at low temperature. Such a behaviour reflects the localized nature of the carriers. Landau’s concept of “small polaron” [20] can be invoked in these materials composed of highly polarizable molecular entities. Formally, the HH model gives the simplest hamiltonian that allows treating itinerating electrons experiencing strong electronic correlations together with a strong coupling to the lattice. The band term is defined by the hopping integrals t_{ij} . Electrons are supposed to be coupled locally to a molecular-type phonon of energy $\hbar\omega_0$, the strength of the coupling being given by the adimensioned constant g . Concerning correlations, the model takes into account the on-site Coulomb repulsion U for putting two electrons on the same site. With these ingredients, the HH hamiltonian reads

$$H = H_t + H_{e-e} + H_{e-ph} + H_{ph}$$

with :

$$H_t = \sum_{i,j,\sigma} t_{ji} c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$$

$$H_{e-e} = U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$

$$H_{e-ph} = g\hbar\omega_0 \sum_{i,\sigma} (a_i^\dagger + a_i) c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$$

$$H_{ph} = \hbar\omega_0 \sum_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right)$$

The c_i (a_i) and $c_i^\dagger$ ($a_i^\dagger$) operators destroy and create electrons (phonons) respectively on the i^{th} site. Electron–phonon coupling is treated at first order so that the electronic density is coupled linearly to the amplitude of the site deformation. If dealing with strong electron–phonon coupling systems, it is useful to go through

the so-called “polaron” representation, which is achieved formally by applying the Lang–Firsov canonical transformation [21,22]. The polaron hamiltonian reads

$$\tilde{H} = H_{p,0} + H_{p,t} + H_{p-p} + \tilde{H}_{ph}$$

where:

$$\begin{aligned} H_{p,0} &= -g^2 \hbar \omega_0 \sum_i \tilde{n}_i \\ H_{p,t} &= \sum_{i,j,\sigma} t_{ji} \tilde{c}_{j,\sigma}^\dagger \tilde{c}_{i,\sigma} \\ H_{p-p} &= (U - 2g^2 \hbar \omega_0) \sum_i \tilde{n}_{i,\uparrow} \tilde{n}_{i,\downarrow} \\ \tilde{H}_{ph} &= \hbar \omega_0 \sum_i \left(\tilde{a}_i^\dagger \tilde{a}_i + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

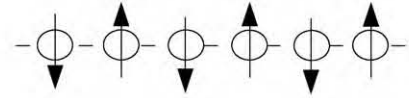
The new particle operators satisfy the following relations :

$$\begin{aligned} \tilde{c}_i &= c_i X_i \\ X_i &= e^{-g(a_i^\dagger - a_i)} \\ \tilde{n}_i &= \tilde{c}_i^\dagger \tilde{c}_i = c_i^\dagger c_i = n_i \\ \tilde{a}_i &= a_i - g n_i \end{aligned}$$

In the new representation, operators $\tilde{c}$ and $\tilde{c}^\dagger$ are associated with polaron particles, which satisfy usual fermion rules. The equilibrium position of each molecular site i is now displaced by an amount $\Delta z_i = -g \sqrt{(2\hbar/M\omega_0)} n_i$, where M is the effective mass of the oscillator. How do we interpret the different terms of the polaron hamiltonian? The first one traduces the fact that, in a polaron material, an electron can be trapped into the lattice deformation it induces. The depth of the corresponding well potential is the polaron binding energy $E_p \equiv g^2 \hbar \omega_0$. The second term is related to the motion of the polaron. This is a very complicated process because the number of phonons is allowed to change when hopping from a site to another. If so, the polaron loses its coherence hence an essentially diffusive motion. This kind of motion competes with a coherent tunneling motion for which a band develops with hopping integrals t_{ji} renormalized by the Debye–Waller factor $\langle 0 | X_j^\dagger X_i | 0 \rangle \propto e^{-g^2} \langle 10 \rangle$ denotes the initial state of the phonon field). Polaronic bands are thus expected to be very flat. Finally, the Hubbard term is also strongly affected by the electron–phonon coupling. The energy cost for putting two polarons on the same site is $U_{eff} \equiv U - 2g^2 \hbar \omega_0 < U$. This expression is easy to understand : remember that moving polarons bring the deformation in which they are trapped, so that when trying to put two of them on the same site, each polaron will feel the attractive potential of the other. For an exhaustive review of the polaron problem, the reader is referred to [23,24].

The Holstein–Hubbard model owns a very rich phase diagram. This is obvious since Holstein and Hubbard models taken separately exhibit already phase transitions, namely charge ordering [25,26], spin ordering [3,27] and superconductivity [28,29], which will compete now. Together with the electron density and temperature, the phase space is described two coupling parameters : the polaronic constant $\lambda = 2g^2 \hbar \omega_0 / W$ (W is the electronic bandwidth) and the Mott–Hubbard constant $u = U/W$. When electron–phonon coupling is strong, a single polaron becomes “small” because its wave function is localized in less than an unit cell. In the many-polaron problem at half-filling, hopping has an important energy cost so the electrons tend to be localized hence an eventual metal-to-insulator transition. Two symmetry-breaking phases are possible, depending on the sign of the effective Hubbard term. They are sketched in Fig. 2 for a simple atomic chain. If $U_{eff} < 0$, a local pair of (small) polarons forms : the (small) bipolaron. The binding energy of this entity is twice the binding energy of a polaron plus the pairing

$U_{eff} > 0$: Mott insulator



$U_{eff} < 0$: Bipolaronic insulator

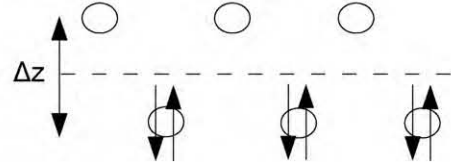


Fig. 2. Possible ground states of the Holstein–Hubbard model at half-filling, in the strong coupling limit $|U_{eff}| \gg W$.

energy $|U_{eff}|$ of two polarons ; then we have $E_{BP} \equiv 4g^2 \hbar \omega_0 - U$. When hopping is taken into account, the criterion for small bipolaron formation is $\lambda > 0.5 + u/4$ [23]. If fulfilled, the ground state consists in an alternance of doubly occupied and empty sites. This is the so-called “bipolaronic insulator”, that can be visualized as an enhanced Peierls charge–density wave (CDW). Indeed, atomic displacements are greater and so the CDW is much more localized. A fundamental difference, however, is that nesting condition (which lowers the electronic energy in the dimerized phase) is no longer a necessary condition in the strong coupling limit [30,23]. If $U_{eff} > 0$, the ground state is the Mott insulator [3,27]; charge-ordering is destroyed and spin-ordering takes place instead.

3.2. One-electron spectral function in the atomic limit

The one-electron spectral function $A(\vec{k}, E)$ is of considerable interest in condensed matter physics because it is directly related to the line shape and dispersion measured in photoemission experiments [31]. Consider the atomic limit (zero-bandwidth) of the HH model for which the problem reduces to single site. Although oversimplified, this approach is relevant for strong electron–phonon coupling. The interesting point is that the spectral function, which does not depend on $\vec{k}$, can be calculated exactly. We start from the definition

$$A(E) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{iEt\hbar} \langle \{c_{i,\sigma}(t), c_{i,\sigma}^\dagger(0)\} \rangle$$

where $\{\dots\}$ denotes the anticommutator and $\langle O \rangle \equiv (\text{Tr}(e^{-\beta(H-\mu N)} O) / \text{Tr}(e^{-\beta(H-\mu N)}))$ is the statistical average of observable O in the grand canonical ensemble ($\beta = 1/kT$). $N = \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}$ is the number of electrons. At half-filling $\langle n_{i,\sigma} \rangle = 1/2$, the chemical potential is $\mu = (1/2)(U - 4E_p)$. Direct (inverse) photoemission probes hole (electron)-like excitations which correspond to the $E < \mu$ ($E > \mu$) region. For $T = 0K$, no phonons are excited in the ground state and the spectral function takes the following simple form [19,32]:

$$\begin{aligned} A_{0K}(E) &= \pi e^{-g^2} \sum_{l=0}^{+\infty} \frac{g^{2l}}{l!} \left\{ \delta \left(E - \left(\mu - \frac{|U_{eff}|}{2} - l\hbar\omega_0 \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + \delta \left(E - \left(\mu + \frac{|U_{eff}|}{2} + l\hbar\omega_0 \right) \right) \right\} \end{aligned} \quad (1)$$

Such a model has been employed to explain the shape of photoemission spectra of a wide variety of polar materials : transition metal oxides [33,34], transition metal chalcogenides [35] or alkali-

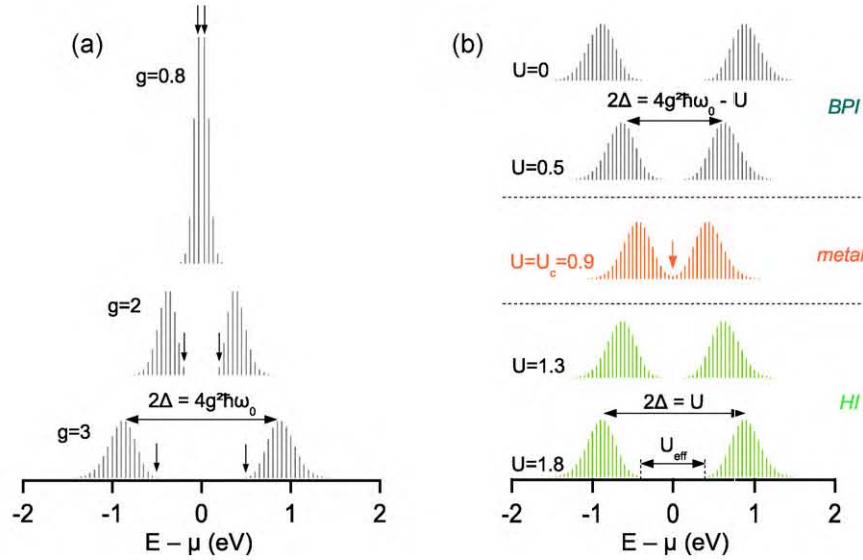


Fig. 3. Calculated atomic spectral function in the Holstein–Hubbard model at half-filling. (a) is for $T = 0$, $U = 0$ and different values of the electron–phonon coupling constant g ; (b) is for the strong coupling case $g = 3$ and different values of U (in eV). For all, the phonon energy is 50 meV. Vertical arrows indicate zero-phonon peaks.

doped fullerenes [23]. When insulating, however, a quantitative analysis of the gap in the density of states is generally lacking. In this section, we analyse the spectral function for different sets of parameters (g , U), with special attention on the gap behaviour and underlying physics. To be consistent with cited experiments, phonon energy $\hbar\omega_0$ is fixed to 50 meV. In the trivial non-interacting case, the spectral function reduces to a single delta function located at the chemical potential μ , which broadens into a half-filled band when hopping is taken into account. For $g = 0$ and a finite U , one recovers the atomic limit of Hubbard model and the two delta functions located at energies $\mu \pm U/2$.

Consider first the case without electronic correlations. The effective Hubbard term $U_{\text{eff}} = -2E_p$ is thus negative for any value of g so the ground state is expected to be a CDW insulator. The spectral weight is now distributed among delta-peaks located at $E = \mu \mp (E_p + \hbar\omega_0)$. This is the so-called “Frank–Condon” broadening, which reflects the clothing of the electron by virtual phonons [32]. When a bare electron is emitted from the crystal, as in a direct photoemission experiment, the virtual phonons are made real. The l^{th} peak in the spectral function corresponds to a final state with l excited phonons; the intensity of this process is directly proportional to $|\langle N - 1, l | c | N, 0 \rangle|^2$ where N is the initial number of polarons (or electrons).

In Fig. 3a, we have plotted $A_{0K}(E)$ for couplings $g = 0.8, 2, 3$. For weak coupling $g = 0.8$, the zero-phonon peaks (indicated by arrows) are the most intense and no spectral weight is found at the chemical potential. Nevertheless, one has to kept suspicious because the energy separation between these peaks is very small (64 meV) so any band broadening would close the gap. If we want to rely on the predictions given by our “toy” model concerning the ground state of the infinite crystal, we have to restrict the discussion to the strong coupling case only. Now the gap in the spectral function can be associated confidently with the bipolaronic charge-ordered ground state. As already mentioned, the criterion for small bipolaron formation is $\lambda > 0.5$. This is fulfilled for the values $g = 2$ and $g = 3$ and a typical bandwidth $W = 0.5$ eV, for which λ is 0.8 and 1.8, respectively. The Frank–Condon envelop consists roughly in two gaussian functions centered on $\mu \pm 2E_p$. Note that the zero-phonon peaks have been strongly reduced. This is because virtual phonons form a *coherent* state, for which the average number $N_{\text{ph}}^V = g^2$ is well defined. In this paper, we define the total gap 2Δ as the energy separation between the maxima of the hole and

electron parts, but not between the highest occupied and the lowest unoccupied states as usual. These two definitions lead to the same value for weak-coupling only. We have $2\Delta = 4E_p = 4g^2\hbar\omega_0$, which is the bipolaron binding energy. The situation is very similar to a BCS superconductor, where the total gap is the binding energy of a Cooper pair [28,29]. Alternatively, Δ is the average energy required to extract a bare electron from a bipolaron. This process is done in two steps: (1) one has to break a bipolaron into two polarons and (2) one has to extract the bare electron from one of these polarons. (1) requires an energy E_p ; this is the energy for untrapping a polaron from the potential well carried by the other one. In (2), the polaron is undressed of its virtual phonons. The average energy cost for this is $N_{\text{ph}}^V \hbar\omega_0 = E_p$. Finally, the average energy required to remove a bare electron from a bipolaron is $E_p + E_p = 2E_p$, which is precisely Δ . This result is consistent with mean-field [30], dynamical mean-field theory [37,36] and quantum Monte-Carlo [38] calculations on the 1D Holstein model at half-filling.

What would be the influence of a finite temperature? Formally, negative- l values must be included because polarons can absorb some thermally excited phonons. By doing so, the effective potential well is reduced and it is easier to extract the bare electron. Hence some spectral weight can be found between the zero-phonon peak and the chemical potential; this leads to a broadening of the Frank–Condon envelop. Nevertheless, this effect is important only if the phonon energy is very small compared to the temperature. For typical values $\hbar\omega_0 = 50$ meV and $T = 300$ K, this is clearly not the case so it is legitimate to use the zero-temperature spectral function.

Now we study the effect of a non-zero U on the strong electron–phonon case $g = 3$, at $T = 0$ K. We start from the value $U = 0.5$ eV. The effect is to reduce the gap we have defined previously. As long as U is less than the critical value $U_c \equiv 2E_p$, i.e. $U_{\text{eff}} < 0$, the gap is given by $4E_p - U$, which is the corrected bipolaron binding energy. When U exceeds $U_c = 0.9$ eV, the physics change drastically. Charge ordering is indeed destroyed at the benefit of antiferromagnetic spin ordering as expected in the Hubbard model. The spectral function still consists in two gaussian functions but now they are centered at energies $E = \mu \pm U/2$, then the gap is U as in the $u \rightarrow +\infty$ limit of the pure Hubbard model. Note that it is not U_{eff} as one might think naively (U_{eff} is the separation between zero-phonon contributions). At critical point U_c , polaron pairing is cancelled and one recovers some spectral weight at μ (see arrow)

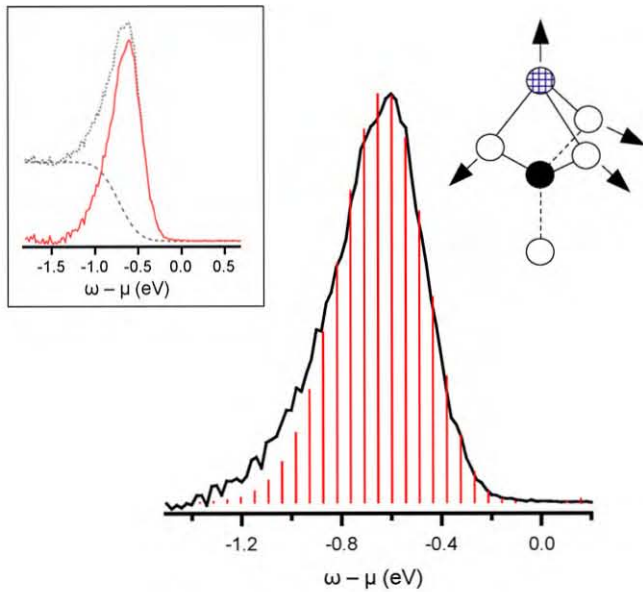


Fig. 4. Simulation of the experimental spectral function. The fitting parameters are $g = 2.8$, $\hbar\omega_0 = 55$ meV and $U^{BP} = 0.45$ eV. The vibration implicated in the coupling is shown besides (Si adatom is dashed, other Si atoms are in white and B atom is in black). The insert at the left shows the background subtraction procedure.

which is the signature of a polaronic metal. Finally, point out that it is possible to obtain the same spectral function with two different values U_{BP} and U_{Mott} that correspond to bipolaronic and Mott insulators respectively. For that, we have to fulfill the gap identity $U^{Mott} = 4E_p - U^{BP} > 0$. If, for instance, $U^{BP} = 0.5$ eV, we find $U^{Mott} = 1.3$ eV. Consequently, the analysis of the photoemission lineshape only does not allow to conclude whether a material is a bipolaronic or a Mott insulator.

4. Discussion

Upon potassium deposition, one-electron is provided per each $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell so the dangling-bond state should be metallic in a one-electron picture. Experimentally it is insulating with a wide gap so strong correlation effects were invoked, and the system was interpreted as a Mott–Hubbard insulator [12]. As already mentioned by the same authors, strong electron–phonon coupling must be involved also, given the broad lineshape. In Fig. 4, we confront the theoretical spectral function just discussed to the experimental ARPES line. We present a spectrum slightly integrated around the center of the $\bar{\Gamma}\bar{K}$ segment. This choice is justified since it corresponds to the edge of the $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ surface Brillouin zone, where the gap must open. A Shirley-type background has been subtracted (see insert).

The best agreement is obtained for $g = 2.82$ and $\hbar\omega_0 = 55$ meV. These parameters traduce a very strong coupling to the lattice ; in addition, they reproduce the temperature dependence of the linewidth with accuracy [15] (just mention that the authors have used g instead of g^2). This result is in good agreement with tunneling experiments performed on the Si(1 1 1):B dangling-bonds [39]. In this reference, the values $g = 3.1$ and $\hbar\omega_0 = 33$ meV have been extracted from the analysis of the d^2I/d^2V spectra. The phonon that is involved is shown to correspond to the stretching of the $\text{Si}_{ad}\text{Si}_3$ tetrahedron. The difference in the phonon energy is likely due to the presence of alkali atoms.

The lineshape does not depend on U , because it reflects the removal of the virtual phonon cloud. As already mentioned, two values of the Hubbard term, and thus two different ground states, are possible. The total experimental gap is $2\Delta = 1.3$ eV.

In the “Mott” scenario, $U^{Mott} \equiv 2\Delta = 1.3$ eV and $U_{eff} = 0.43$ eV. In the “bipolaron” scenario, $U^{BP} \equiv 4g^2\hbar\omega_0 - 2\Delta = 0.45$ eV and $U_{eff} = -0.43$ eV. Unfortunately, the comparison with other similar systems does not allow to conclude which value is the most likely. Indeed, in the Sn/Ge(1 1 1) [5] and Si/SiC(000 1) [6–8] interfaces, the Hubbard term is estimated to 0.5 and 2 eV, respectively. However, the negative- U_{eff} scenario is more likely since it provides a simple explanation for the observed reconstruction ; besides, no distortion is expected in the Mott phase [9]. The theoretical bare bandwidth is $W \approx 0.6$ eV [14,13], so the bipolaronic constant can be evaluated : $\lambda = 2g^2\hbar\omega_0/W \approx 1.45$ which justifies *a posteriori* the bipolaronic scenario. A very similar system is the alkali/GaAs(1 1 0) interface, for which the suggested U_{eff} values are -0.61 eV (Na) and -0.35 eV (K) [40,41]. Other strong coupling CDW insulators can be found in bulk materials such as magnetite Fe_3O_4 [34], Magneli phase Ti_4O_7 [43,44] or vanadium bronzes $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [42].

5. Conclusion

In conclusion, we have analysed the exact one-electron spectral function derived from the atomic Holstein–Hubbard model at half-filling. It is shown that the negative- U_{eff} case provides a simple and plausible explanation for the surface reconstruction and the ARPES line. The fitting parameters traduce a very strong coupling to the lattice; they suggest also that alkali atoms modify the typical phonon evidenced on the substrate. Further work is needed to understand the band dispersion and the structure of this charge–density wave. Finally, in connection with high- T_c superconductivity, it would be interesting to dope the system.

References

- [1] E. Tosatti, P.W. Anderson, J. Appl. Phys. (Suppl. 2) (1974), Pt. 2.
- [2] N.F. Mott, Proc. R. Soc. A62 (1949) 416.
- [3] J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 276 (1964) 238; J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 277 (1964) 237; J. Hubbard, Proc. R. Soc. A 281 (1964) 401.
- [4] W.A. Harrison, Phys. Rev. B 31 (1985) 2121.
- [5] R. Cortés, A. Tejada, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E.G. Michel, A. Mascaraque, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 126103.
- [6] L.I. Johansson, F. Owman, P. Martensson, Surf. Sci. 360 (1996) 478.
- [7] J.-M. Themlin, I. Forbeaux, V. Langlais, H. Belkhir, J.-M. Debever, Europhys. Lett. 39 (1997) 61.
- [8] V. Ramachandran, R.M. Feenstra, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1000.
- [9] G. Profeta, E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 086401.
- [10] T.M. Grehk, L.S.O. Johansson, U.O. Karlsson, A.S. Flodström, Phys. Rev. B 47 (1993) 13887.
- [11] H.H. Weitering, J. Chen, N.J. DiNardo, E.W. Plummer, Phys. Rev. B 48 (1993) 8119.
- [12] H.H. Weitering, X. Shi, P.D. Johnson, J. Chen, N.J. DiNardo, K. Kempa, Phys. Rev. Lett. 118 (1997) 1331.
- [13] C.S. Hellberg, S.C. Erwin, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1003.
- [14] H.Q. Shi, M.W. Radny, P.V. Smith, Phys. Rev. B 70 (2004) 235325.
- [15] L. Cardenas, Y. Fagot-Reverat, L. Moreau, B. Kierren, D. Malterre, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 046804.
- [16] L. Cardenas, PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2010.
- [17] L. Cardenas, to be published.
- [18] P.M. Chaikin, A.F. Garito, A.J. Heeger, Phys. Rev. B 5 (1972) 4966.
- [19] R.A. Bari, Phys. Rev. B 9 (1974) 4329.
- [20] L.D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion 3 (1933) 664.
- [21] T. Holstein, Ann. Phys. 8 (1959) 325.
- [22] I.G. Lang, Yu.A. Firsov, Sov. Phys. JETP 16 (1963) 1301.
- [23] A.S. Alexandrov, N.F. Mott, Polarons and Bipolarons, World Scientific, 1996.
- [24] J.T. Devreese, A.S. Alexandrov, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 066501.
- [25] R.E. Peierls, Quantum Theory of Solids, Oxford University Press, 1955.
- [26] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 4.
- [27] F. Gebhard, Mott Metal–Insulator Transition: Models and Methods, Springer Tracts in Modern Physics, 1997.
- [28] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [29] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, 2nd edition, Dover, 1996.
- [30] U. Göbel, A.S. Alexandrov, H. Capellmann, Z. Phys. B 96 (1994) 47–52.
- [31] S. Hüfner, Photoemission Spectroscopy: Principles and Application, 3rd edition, Springer, 2003.
- [32] G.D. Mahan, Many-particle Physics, Plenum Press, 1990.
- [33] K.M. Shen, Phys. Rev. B 75 (2007) 075115.
- [34] D. Schrupp, Europhys. Lett. 70 (2005) 789–795.
- [35] L. Perfetti, Phys. Rev. Lett. 96 (2001) 216405.

- [36] G.S. Jeon, Phys. Rev. B 70 (2004) 125114.
- [37] D. Meyer, A.C. Hewson, R. Bulla, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 196401.
- [38] H. Feshke, A. Alvermann, M. Hohenadler, G. Wellein, arXiv:cond-mat/0511056v1.
- [39] M. Berthe, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 206801.
- [40] O. Pankratov, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2797.
- [41] U. del Pennino, B. Salvarani, R. Compano, O. Pankratov, Phys. Rev. B 52 (1995) 10717.
- [42] B.K. Chakraverty, M.J. Sienko, J. Bonnerot, Phys. Rev. B 17 (1978) 3781.
- [43] S. Lakkis, C. Schlenker, B.K. Chakraverty, R. Buder, M. Marezio, Phys. Rev. B 14 (1976) 1429.
- [44] M. Abate, Phys. Rev. B 51 (1995) 10150.