



**HAL**  
open science

# Propriétés structurales et électroniques de Sn/Ge/Si(111), Sn/Si(111):B et analogie entre intensités photoémise et diffractée en surfaces superpériodiques

Waked Srour

## ► To cite this version:

Waked Srour. Propriétés structurales et électroniques de Sn/Ge/Si(111), Sn/Si(111):B et analogie entre intensités photoémise et diffractée en surfaces superpériodiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT: 2012LORR0209 . tel-01749777

**HAL Id: tel-01749777**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749777>**

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](mailto: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.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 de Lorraine**

en Physique

par

**Waked SROUR**

# **Propriétés structurales et électroniques de Sn/Ge/Si(111), Sn/Si(111):B et analogie entre intensités photoémise et diffractée en surfaces superpériodiques.**

Soutenance publique prévue le 11 décembre 2012

**Membres du jury :**

Rapporteurs :	Frank PALMINO	Professeur, Univ. Franche-Comté
	Philippe SCHIEFFER	Professeur, Univ. Rennes
Examineurs :	Enrique GARCIA MICHEL	Professeur, UAM, Madrid
	Marino MARSI	Professeur, LPS, Orsay
Directeurs de thèse :	Daniel MALTERRE	Professeur, Univ. Nancy
	Amina TALEB-IBRAHIMI	Directeur de recherche au CNRS, Soleil
	Antonio TEJEDA	Chargé de recherche CNRS, Univ. Nancy



## Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du synchrotron SOLEIL et à l'institut Jean Lamour. Tout d'abord, je tiens à remercier les directeurs scientifiques à SOLEIL Paul MORIN et les directeurs généraux : Michel VANDEREST et Jean DAILLANT. Ainsi que, le directeur scientifique du laboratoire de Physique de Matériaux à l'IJL : Michel VERGNAT et le directeur général de l'IJL Jean-Marie DU-BOIS pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires pour effectuer ma thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Antonio TEJEDA, Amina TALEB-IBRAHIMI et Daniel MALTERRE mes directeurs de thèse qui m'ont encadré et qui ont dirigé l'ensemble de mes travaux de recherche. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux et j'apprécie leurs sens scientifiques, leurs gentillesse, leurs intégrités et leurs discussions.

J'exprime un merci spécial à Enrique GARCIA MICHEL, Frank PALMINO, Philippe SCHIEFFER et Marino MARSI d'avoir accepté de juger mon travail de thèse. Je remercie spécialement Frank PALMINO et Philippe SCHIEFFER qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et qui ont consacré une grande partie à examiner mon manuscrit.

J'ai passé une grande partie de ma thèse sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL dont je remercie très sincèrement Patrick LE FEVRE pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur. Je remercie aussi François BERTRAN pour ses connaissances et sa disponibilité. Une nouvelle fois toute ma gratitude à Bertrand KIERREN et Yannick FAGOT-REVURAT qui m'ont aidé dans mes travaux de recherche surtout sur la microscopie tunnel et la photoémission angulaire de l'équipe de Surfaces et Spectroscopies à Nancy. Je ne saurais terminer sans exprimer un grand remerciement pour l'aide technique fournie par Daniel RAGONNET, Julien PINON à SOLEIL et Luc MOREAU à Nancy.

Les calculs ab-initio sur l'interface Sn/Si(111) :B ont été faits en collaboration scientifique avec l'équipe théorique de Madrid dont je tiens à remercier Fernando FOLRES et José ORTEGA.

Pour la procédure d'hydrogénation chimique des surfaces de silicium, je remercie Catherine HENRY DE VILLENEUVE qui m'a accueilli dans sa salle d'expérimentation à l'école Polytechnique et aussi je n'oublierai pas de remercier Stéphanie BLANCHANDIN et Karine CHAOUCHI pour leurs disponibilités et leurs services au laboratoire de chimie de SOLEIL, ainsi que Stefan KUBSKY et François NICOLAS pour l'imagerie des surfaces hydrogénées par STM au sein du laboratoire de surface de SOLEIL.

Dans le cadre de la collaboration scientifique, des travaux sur la corrélation électronique ont été faites sur l'interface Sn/Ge, je tiens à remercier Arantzazu MASCARAQUE qui m'a toujours soutenu, ainsi que son équipe de l'Université Autonome et Complutense de Madrid.

Un remerciement particulier à Manuel ABUIN pour son aide, ainsi que Mathieu STOFFEL pour sa grande expérience. Merci aux post-docs : Yoshiyuki OHTSUBO, Alessandro NICOLAU, Cédric TOURNIER-COLLETTA et Luis CARDENAS pour leurs discussions scientifiques. Je n'oublierai pas de remercier Amandine BELLEC et Arlensiu CELIS avec qui j'ai partagé mon bureau.

Je remercie toute ma famille, mes amis et mon entourage qui m'ont soutenu durant ma thèse.

## Résumé

Les propriétés physiques des systèmes dépendent fortement de la dimensionnalité. L'exaltation des corrélations électroniques, la séparation spin-charge dans le liquide de Luttinger et les ondes de densité de charge en sont des exemples. Les surfaces semiconductrices avec une dimension réduite servent à étudier la corrélation électronique, elles sont favorables à présenter des transitions de Mott avec leurs états de surface peu dispersifs, ainsi que la manière de découpler les états électroniques de nanostructures du substrat dans la recherche de propriétés électroniques singulières.

Dans un premier volet de mes recherches, j'ai étudié la problématique de la corrélation électronique forte sur les interfaces Sn/Ge/Si(111) et Sn/Si :B(111). Les interfaces Sn/Ge(111)-(3x3) [1] et Sn/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° [2] présentent une transition de Mott, qui pourrait être contrôlée par un écrantage électronique différent à basse température ou par l'énergie élastique. Afin de comprendre la cause de la transition de Mott dans ces deux systèmes, j'ai étudié le système artificiel Sn/Ge/Si(111) où l'étain est déposé sur des couches de Ge contraintes sur du Si. Idéalement, ce système devrait avoir les propriétés élastiques de Sn/Si et les propriétés électroniques de Sn/Ge. Nous avons réussi à obtenir une reconstruction ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ )R30° stable de Sn, qui est cependant un isolant de bande ce qui ne nous permet pas de comprendre l'origine de la transition de Mott dans Sn/Ge et Sn/Si. J'ai ensuite recherché des effets de corrélation électronique sur Sn/Si(111) :B, système hybride entre les interfaces Sn/Si(111) [2] et K/Si :B [3], susceptibles de présenter des effets à N corps. Des grands domaines d'une nouvelle reconstruction ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ )R30° apparaissent sur ce système qui présente un état de surface peu dispersif à 270 meV.

Par ailleurs, je me suis intéressé au découplage des états électroniques de nanostructures sur des surfaces vicinales semiconductrices. Au cours de l'étude des surfaces vicinales nues, nous avons établi une analogie entre l'intensité observée par LEED et par photoémission qui aide à comprendre le poids spectral dans les surfaces de Fermi [4]. J'ai ensuite exploré des méthodes d'hydrogénation de surfaces vicinales pour supprimer les états de surface proches du niveau de Fermi. L'optimisation de ces préparations ainsi que la croissance des chaînes métalliques unidimensionnelles est la perspective logique à ces études.

[1] R. Cortés et al., Phys. Rev. Lett. 96, 126103 (2006).

[2] G. Profeta et al., Phys. Rev. Lett. 98, 086401 (2007) ; S. Modesti et al., Phys. Rev. Lett. 98, 126401 (2007).

[3] H. H. Weitering et al., Phys. Rev. Lett. 78, 1331 (1997) ; L. Cardenas et al., Phys. Rev. Lett. 103, 046804 (2009).

[4] W. Srouf et al., accepté au J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. (2012).

# Table des matières

<b>1 La physique de basse dimension</b> .....	<b>9</b>
1.1 Introduction .....	9
1.2 Les isolants de Mott en surface .....	9
1.3 Les systèmes unidimensionnels .....	12
Bibliographie .....	15
<b>2 Techniques et dispositifs expérimentaux</b> .....	<b>17</b>
2.1 La spectroscopie de photoémission angulaire (ARPES) .....	17
2.2 Principe de base de la microscopie à effet tunnel .....	22
2.3 Les dispositifs expérimentaux .....	24
2.3.1 Description expérimental de l'équipe 'Surfaces et Spectroscopies' .....	24
2.3.2 La ligne CASSIOPEE (Synchrotron-SOLEIL) .....	26
Bibliographie .....	29
<b>3 La reconstruction sous contrainte de Sn/Ge/Si(111)- <math>2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ</math></b> .....	<b>31</b>
3.1 Surfaces avec corrélation électronique forte : Sn/Ge(111) et Sn/Si(111) .....	31
3.2 Structure et propriétés électroniques du système Sn/Ge/Si(111) .....	38
3.2.1 Préparation et caractérisation structurale de Ge/Si(111) .....	38
3.2.2 Structure de bandes de Ge/Si(111) .....	43
3.2.3 Elaboration et caractérisation structurale de la $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .....	46
3.2.4 Structure de bande de Sn/Ge/Si(111) .....	49
3.3 Conclusion et perspectives .....	55
Bibliographie .....	56
<b>4 Corrélation électronique et l'interface Sn/Si(111):B - <math>2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ</math></b> .....	<b>59</b>
4.1 Etude du substrat Si(111):B .....	59
4.1.1 Elaboration de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur Si(111):B .....	59
4.1.2 Caractérisation structurale et chimique .....	60
4.1.3 Le modèle structural Si(T <sub>4</sub> )/B(S <sub>5</sub> ) .....	63
4.1.4 Propriétés électroniques de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .....	64
4.2 L'interface Sn/Si(111):B .....	69
4.2.1 Introduction .....	69
4.2.2 La reconstruction $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ induite par l'étain .....	69
4.2.2.1 Elaboration et caractérisation structurale .....	69
4.2.2.2 Optimisation de la reconstruction .....	71
4.2.2.3 Détermination du taux de recouvrement .....	77



4.2.3	Comparaison de la $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur Sn/Si(111):B et Sn/Si(111) .....	78
4.2.4	Etude de la surface de Sn/Si(111):B .....	85
4.2.4.1	Structure de bandes de la reconstruction $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .....	85
4.2.4.2	Recherche des transitions de phase en fonction de la température .....	87
4.2.4.3	Décomposition des raies de cœur de Sn pour 0.5 MC .....	90
4.2.4.4	Identification des composantes du niveau de cœur de Sn4d .....	91
4.2.5	Proposition d'un modèle structural et électronique .....	94
4.2.5.1	Calculs ab-initio à 0.5 MC .....	94
4.2.6	Conclusion et perspectives .....	99
	Bibliographie .....	100
<b>5</b>	<b>Analogie entre intensités en photoémission et en LEED .....</b>	<b>104</b>
5.1	Introduction .....	104
5.2	Généralités sur le cristal de silicium .....	104
5.3	Le poids spectral dans les structures superpériodiques .....	105
5.3.1	Justification de l'analogie entre le poids spectral et l'intensité diffractée .....	105
5.3.1.1	La reconstruction $7 \times 7$ de Si(111).....	109
5.3.1.2	Facteur de structure de $S_1$ et poids spectral .....	115
5.3.2	Les surfaces vicinales .....	116
5.3.2.1	Propriétés structurales des Si(553) et Si(557).....	116
5.3.2.2	Répliques des bandes et comparaison avec le LEED .....	118
5.4	Conclusion et perspectives .....	122
	Bibliographie .....	123
<b>6</b>	<b>Hydrogénation : vers le découplage électronique des surfaces vicinales .....</b>	<b>126</b>
6.1	Introduction .....	126
6.2	Méthodes de préparation .....	127
6.2.1	Hydrogénation par voie chimique ex-situ .....	127
6.2.2	Hydrogénation par voie physique in-situ .....	129
6.3	Caractérisation structurale .....	131
6.4	Etats de surface .....	135
6.5	Conclusion et perspectives .....	140
	Bibliographie .....	141
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>143</b>



# Chapitre 1

## La physique de basse dimension

### 1.1 Introduction

Aujourd'hui, la société recherche des dispositifs électroniques comme les mémoires magnétiques vives et les têtes de disques durs de taille de plus en plus petite, afin de réduire la consommation en énergie des dispositifs et d'atteindre des vitesses plus élevées dans la lecture et l'enregistrement de l'information. L'importance de ces recherches a été soulignée par le prix Nobel à Albert Fert et Peter Grünberg pour leurs travaux sur la magnétorésistance géante (2007). Les techniques de croissance et de caractérisation actuelles ont été un des piliers des recherches plus appliquées, car elles permettent de créer et d'explorer l'échelle nanométrique avec une grande précision. La manipulation atomique à l'aide de la microscopie à effet tunnel ou la gravure électronique par lithographie en sont des exemples. Cela ouvre la voie à l'exploration d'une nouvelle physique qui apparaît lorsque les systèmes ont une taille réduite dans au moins une des trois dimensions : la physique de basse dimensionnalité.

En effet, la dimensionnalité des systèmes peut avoir des conséquences remarquables sur ses propriétés physiques. Par exemple la mécanique quantique, nous enseigne que les niveaux énergétiques dépendent fortement de la taille. Plus la taille du puits de potentiel quantique est petite plus la discrétisation d'énergie est évidente. Aussi, la densité d'états varie d'une manière drastique en fonction de la dimensionnalité. Et aussi à dimension réduite, les corrélations électroniques sont exaltées, la séparation spin-charge dans le liquide de Luttinger – Tomonaga apparaît pour les métaux 1D et les ondes de densité de charge sont plus facilement favorisées. Dans les systèmes à corrélation forte, les excitations électroniques collectives présentent des propriétés exotiques comme le magnétisme, la ferroélectricité, la supraconductivité et des transitions métal-isolant. Nous allons regarder plus en détail deux des problématiques mentionnées : l'exaltation des corrélations électroniques et la problématique du liquide de Luttinger – Tomonaga.

### 1.2 Les isolants de Mott en surface

Le caractère métal ou isolant d'un système résulte de la compétition entre la répulsion coulombienne «  $U$  » et l'énergie cinétique des électrons. Selon la valeur de la répulsion coulombienne

effective, elle peut empêcher les électrons de conduction de sauter d'un site atomique à un autre et de les localiser. Les systèmes où cela arrive sont connus sous le nom des isolants de Mott et ils sont décrits par le modèle d'Hubbard, introduit dans les années 60. Ce modèle s'applique aux électrons d'un réseau sans bandes dégénérées. Il introduit la compétition entre la répulsion coulombienne «  $U$  » et l'intégral de saut «  $t$  » entre les sites, qui est proportionnelle à la largeur de bande «  $W$  » ( $W \propto t$ ). L'hamiltonien s'écrit de la manière suivante :

$$H_h = H_c + H_u + H_p$$

$$-t \sum_{\langle ij \rangle} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) \quad U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad -\mu \sum_i (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})$$

- Le premier terme  $H_c$  désigne l'énergie cinétique des électrons. Le paramètre  $t$  est l'intégral de saut qui détermine la probabilité pour que l'électron saute d'un site  $i$  à un autre premier site voisin  $j$ . Il est lié au recouvrement des orbitales entre les sites voisins.  $c_{i\sigma}^\dagger$  et  $c_{j\sigma}$  sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin  $\sigma$  sur les sites  $i$  et  $j$ .
- Le second terme  $H_u$  désigne l'interaction coulombienne.  $U$  est la répulsion électronique et  $n_{i\uparrow}$  est l'opérateur nombre d'occupation du site  $i$ . Comme ce terme est positif, il indique le coût énergétique d'avoir un site occupé par deux électrons de spin opposé.
- Le dernier terme  $H_p$  désigne le potentiel chimique qui contrôle le remplissage d'une bande par des électrons.

Avec cet hamiltonien en vue, nous voyons plus clairement que des transitions où le système devient isolant à cause de la corrélation électronique, peuvent apparaître. C'est les transitions de Mott, qui résultent de la compétition entre l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électronique, lorsque le rapport  $U/W$  varie avec la température ou la pression par exemple. La figure 1.1 illustre une transition de Mott idéale pour un système avec une bande partiellement remplie, à l'aide de la densité d'états en fonction de  $U/W$ . La densité d'états est calculée par la théorie du champ moyen dynamique (DMFT), l'une des méthodes les plus utilisées pour traiter les systèmes fortement corrélés et qui permet notamment de comprendre la transition Mott-Hubbard. Dans le cas où les électrons sont entièrement indépendants et se déplacent librement ( $U = 0$ ), le système est métallique (figure 1.1-a). Avec l'augmentation de  $U$ , la largeur de bande décroît. Pour une faible corrélation électronique ( $U/W = 0.5$ ), les électrons peuvent être décrits comme des quasiparticules. La densité d'états présente un petit changement dû au transfert du poids spectral vers les bandes d'Hubbard, mais elle ressemble encore à la densité d'états des électrons libres (figure 1.1-b). Pour une répulsion électronique importante ( $U/W = 1.2$ ), la structure de la densité d'états se divise en 3 pics clairs dont un qui devient étroit au niveau de Fermi et deux

bandes d'Hubbard en dessous et en dessus de  $E_F$  qui proviennent des excitations 'atomiques' locales et qui sont élargies par le saut d'électrons (figure 1.1-c). Dans le cas de corrélation électronique forte ( $U/W = 2$ ), le système devient isolant car les interactions entre les électrons sont suffisamment grandes pour faire disparaître le pic de quasiparticule et par conséquent tout le poids spectral se transfère aux deux bandes d'Hubbard séparées en énergie (figure 1.1-d) [1]. Cette phénoménologie est favorisée par la basse dimension.

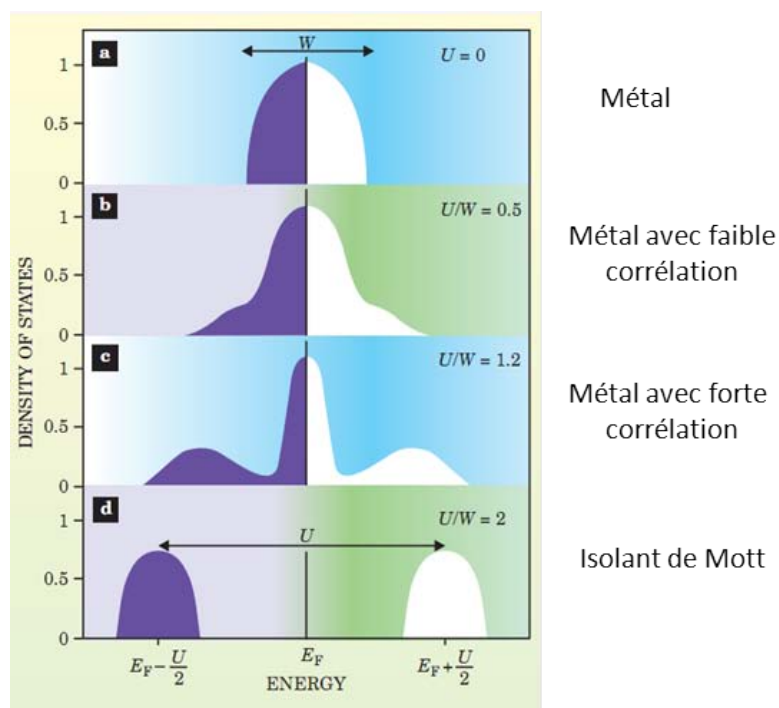


FIG. 1.1 – Densité d'états calculée par la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) en fonction de  $U/W$ , avec «  $U$  » et «  $W$  » la répulsion coulombienne et la largeur de bande respectivement. D'après [1].

Ce type de système est favorisé par la basse dimension, car le nombre des premiers voisins (i.e la coordinance) se réduit et par conséquent la largeur de la bande diminue. A cela, s'ajoute l'effet des reconstructions de surface qui font intervenir des distances interorbitales plus grandes, ce qui favorise davantage la localisation électronique. Les isolants de Mott en surface sont peu explorés par rapport aux isolants de volume, néanmoins des travaux expérimentaux et théoriques ont mis en évidence l'importance des effets de corrélation électronique. Citons l'exemple des interfaces Sn/Ge(111) [2-3] et Sn/Si(111) [4-5] qui présentent une telle transition pour 0.33 MC à 30 et 100 K respectivement. L'origine de la transition de Mott dans ces interfaces pourrait être contrôlée par un écrantage électronique qui diminue lorsque la température décroît, en favorisant l'augmentation de la répulsion électronique. La dilatation anormale à basse température peut conduire à une diminution de l'intégrale de saut et une augmentation de la localisation. La transition de Mott pourrait être due à une combinaison de ces deux mécanismes.

Afin de comprendre la cause de la transition de Mott, j'ai étudié le système artificiel Sn/Ge/Si(111) dans le troisième chapitre où l'étain est déposé sur des couches de Ge contraintes sur du Si (chapitre 3). La photoémission angulaire et la microscopie tunnel sont des techniques de surface très adaptées pour ce genre d'étude (la description de leurs principes et les autres dispositifs expérimentaux seront décrits dans le deuxième chapitre). Dans la même thématique, j'ai recherché des effets des corrélations électroniques sur Sn/Si(111) :B, système hybride entre les interfaces Sn/Si(111) et K/Si(111) :B qui présentent toutes les deux des effets à N corps. Les résultats de l'interface Sn/Si(111) :B sont présentés dans la quatrième chapitre.

### 1.3 Les systèmes unidimensionnels

Une autre manifestation de la nouvelle physique à basse dimension où les propriétés des électrons deviennent plus exotiques est le liquide de Luttinger-Tomonaga. C'est un métal unidimensionnel paramagnétique qui décrit les interactions des fermions dans les systèmes 1D. Le liquide de Luttinger présente un certain nombre d'anomalies dans ses propriétés physiques qui ne peuvent pas s'expliquer dans le cadre de la théorie du liquide de Fermi pour les systèmes bidimensionnels et tridimensionnels (2D/3D). Le liquide de Luttinger est caractérisé par des fonctions de réponse qui décroissent en lois de puissance avec des exposants non-universels qui dépendent des interactions. Ceci peut être vérifié expérimentalement par les mesures de transport [6-7], les mesures de conductivité optique [8] ... ou encore par l'absence des quasiparticules de Landau et par la séparation spin-charge [9-11]. Cette propriété apparaît dans les systèmes unidimensionnels parce que les électrons ne sont pas capables de s'éviter et ils interagissent fortement entre eux. Les électrons perdent alors leurs identités et les propriétés électroniques sont décrites par deux excitations particulières : un « spinon » qui porte le spin de l'électron sans sa charge et un « holon » qui porte la charge de l'électron sans le spin. Cette séparation spin-charge peut être observée directement en photoémission quand le trou de l'électron créé durant le processus des photoélectrons se décompose en un spinon et un holon (figure 1.2-a). Ces deux excitations se déplacent dans le matériau à des vitesses différentes avec des dispersions qui se croisent au niveau de Fermi [12] (figure 1.2-b).

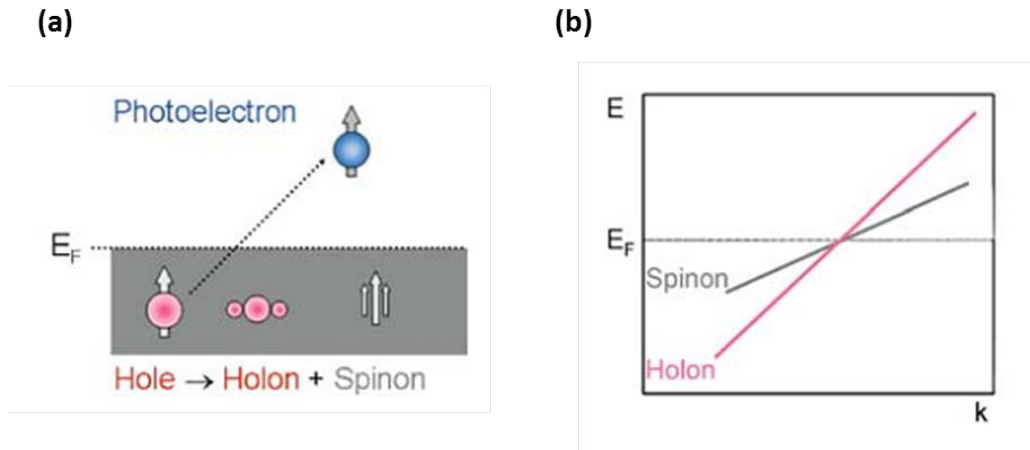


FIG. 1.2 – Séparation spin-charge dans un liquide de Luttinger–Tomonaga. (a) Schéma de la création d’un spinon et d’un holon lors du processus de la photoémission et (b) Dispersion des spinon et holon avec des différentes vitesses [13].

La surface Fermi peut aussi renseigner sur la dimensionnalité du système avant d’évaluer s’il s’agit d’un liquide de Luttinger. Les systèmes 1D présentent une surface de Fermi avec des lignes continues car le système disperse uniquement dans une seule direction du plan, ce qui les différencie des systèmes 2D ou 3D (figure 1.3).

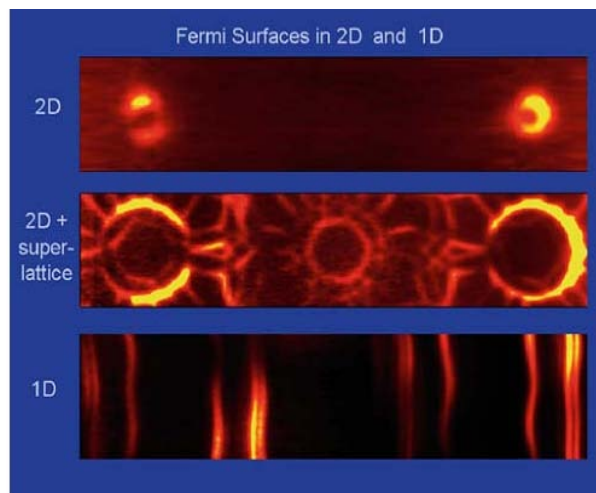


FIG. 1.3 – Surfaces de Fermi dans des systèmes 1D et 2D sur une surface vicinale Si(111). La surface Si(553)-Au pour 1/5 monocouche (en bas), la surface Si(111)-Ag pour un taux de recouvrement supérieur à une monocouche (au milieu) et la surface Si(111)-(Ag+Au) pour 0.2 MC d’or sur une 1MC d’argent (en haut) [14-15].

Des systèmes 1D peuvent être synthétisés par auto-assemblage des chaînes atomiques ou moléculaires. Un exemple est celui des nanofils auto-organisés d’Au sur Ge(001) [16]. L’image STM de la figure 1.4-a montre ces nanofils d’Au ordonnés, espacés de 1.6 nm. Deux domaines tournés de

90° apparaissent selon l'orientation des dimères du substrat de Si sur les différentes marches (figure 1.4-a). La spectroscopie tunnel montre une densité d'états qui suit une loi de puissance en fonction de l'énergie. En effet, la densité d'états est proportionnelle à  $E^\alpha$  avec  $\alpha$  est l'exposant qui caractérise l'interaction des électrons dans les chaînes (figure 1.4-b).

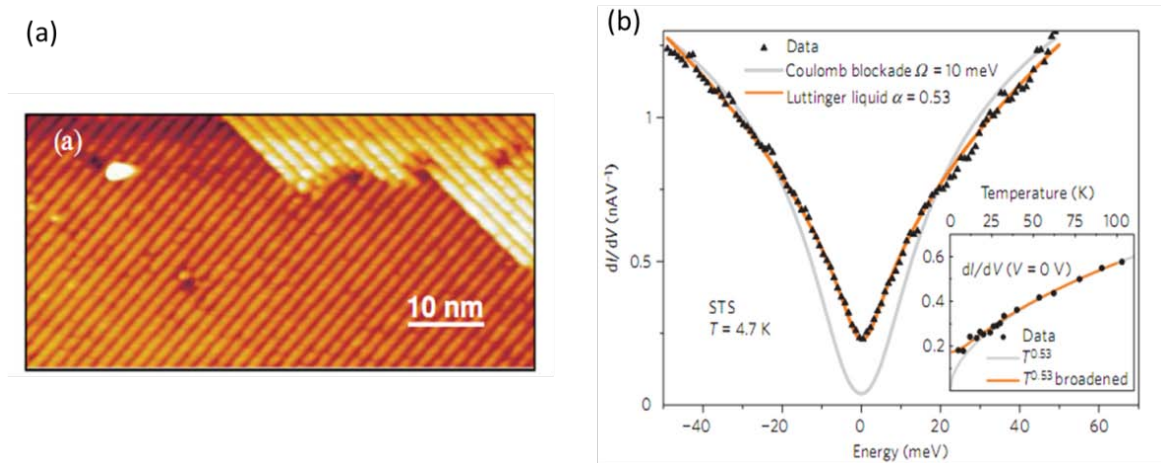


FIG. 1.4 – Résultats expérimentaux sur les nanofils de Au sur Ge(001) indiquant un caractère 1D. (a) Images STM des états inoccupés (+1.4 V et 1 nA) [17] et (b) Données de spectroscopie tunnel à  $T = 4,7$  K [18].

Afin d'étudier un liquide de Luttinger, il faut obtenir des nanofils métalliques découplés du substrat. Dans la perspective d'avoir des systèmes artificiels 1D, nous avons hydrogéné des surfaces vicinales semiconductrices car l'hydrogénation supprime les états au niveau de Fermi et découple le substrat des chaînes métalliques. Le protocole de passivation par hydrogénation à optimiser ainsi que les résultats expérimentaux obtenus par photoémission sont montrés au dernier chapitre. Au cours de l'étude des surfaces vicinales nues, nous avons établi une analogie entre l'intensité observée par LEED et par photoémission qui aide à comprendre le poids spectral dans les surfaces de Fermi. Ceci est discuté dans le cinquième chapitre.



## Bibliographie

- [1] G. Kotliar and D. Vollhardt, *Phys. Today* 57, 53 (2004).
- [2] R. Cortès, A. Tejada, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel and A. Mascaraque, *Phys. Rev. Lett.* 96, 126103 (2006).
- [3] S. C. Erwin, *Nature* 441, 295 (2006).
- [4] G. Profeta and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* 98, 086401 (2007).
- [5] S. Modesti, L. Petaccia, G. Ceballos, I. Vobornik, G. Panaccione, G. Rossi, L. Ottaviano, R. Larci-prete, S. Lizit and A. Goldoni, *Phys. Rev. Lett.* 98, 126401 (2007).
- [6] M. Grayson, D. C. Tsui, L. N. Pfeiffer, K. W. West and A. M. Chang, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1062 (1998).
- [7] M. Bockrath and al., *Nature* 397, 598 (1999).
- [8] A. Schwartz and al., *Phys. Rev. B* 58, 1261 (1998).
- [9] J. M. Luttinger, *J. Math. Phys.* 4, 1154 (1963).
- [10] V. Meden and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* 46, 15753 (1992).
- [11] J. Voit, *Rep. Prog. Phys.* 18, 997 (1995).
- [12] M. G. Zacher, E. Arrigoni, W. Hanke and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. B* 57, 6370 (1998).
- [13] C. E. Creffield, W. Hausler and A. H. MacDonald, *Europhys. Lett.* 53, 221 (2001).
- [14] , K. N. Altmann, C. Bromberger and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* 66, 205302 (2002).
- [15] J. N. Crain, A. Kirakosian, K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, J. L. McChesney, J.-L. Lin and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* 90, 176805 (2003).
- [16] J. Schäfer, C. Blumenstein, S. Meyer, M. Wisniewski and R. Claessen, *Phys. Rev. Lett.* 101, 236802 (2008).
- [17] S. Meyer, J. Schäfer, C. Blumenstein, P. Höpfner, A. Bostwick, J. L. McChesney, E. Rotenberg and R. Claessen, *Phys. Rev. B* 83, 121411(R) (2011).
- [18] C. Blumenstein, J. Schäfer, S. Mietke, S. Meyer, A. Dollinger, M. Locher, X. Y. Cui, L. Patthey, R. Matzdorf and R. Claessen, *Nature Phys.* 7, 776 (2011).



## Chapitre 2

### Techniques et dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre, je vais détailler les deux principales techniques que j'ai utilisées pendant ma thèse : la spectroscopie de photoémission et la microscopie à effet tunnel. Je présenterai ensuite les dispositifs expérimentaux où j'ai réalisé la plupart de mes mesures : la ligne Cassiopée au synchrotron SOLEIL et le dispositif expérimental du groupe 'Surfaces et Spectroscopies' à l'Institut Jean Lamour à Nancy.

#### 2.1 La spectroscopie de photoémission angulaire (ARPES)

La spectroscopie de photoémission (PES) est un ensemble de techniques basées sur l'effet photoélectrique. Elle s'appuie dans l'analyse de l'émission d'électrons lorsqu'un matériau est illuminé par du rayonnement assez énergétique.

En effet, par effet photoélectrique, les électrons liés à l'atome peuvent être excités au-dessus du niveau de vide ( $E_{\text{vide}}$ ) lorsque l'échantillon absorbe les photons. Ils sont éjectés du matériau avec une énergie cinétique ( $E_c$ ) si l'énergie du photon est plus grande que ( $E_{\text{liaison}} + \emptyset$ ), où  $E_l$  désigne l'énergie de liaison de l'électron et  $\emptyset$  c'est le travail de sortie du matériau (figure 2.1). D'après la loi de la conservation de l'énergie, l'énergie cinétique  $E_c$  de l'électron sortant s'écrit :

$$E_c = h\nu - (E_{\text{liaison}} + \emptyset) \quad (\text{Eq. 1})$$

avec  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison de l'état initial et  $\emptyset$  est le travail de sortie du matériau.

Comme nous connaissons  $h\nu$ ,  $\emptyset$  est connu où peut être déterminé à partir de la mesure de  $E_c$ , nous remontons à l'énergie de liaison de l'électron.

La spectroscopie de photoélectrons permet donc de sonder les états occupés d'un matériau, soit les niveaux de cœur soit la structure électronique, d'une manière assez directe. Selon l'énergie du photon incident, nous distinguons généralement entre : la spectroscopie de photoélectrons avec de rayons UV connue comme l'UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) et la spectroscopie de photoélectron avec de rayons X connue comme l'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). L'UPS utilise des photons d'énergie de l'ordre d'une dizaine d'électrons volts (rayons ultraviolets); elle est adaptée à l'étude des électrons de valence et elle fournit notamment des informations sur le comportement métallique ou isolant d'un système. Le XPS utilise des photons

d'énergie de l'ordre de la centaine d'électrons volts voire plus (rayons-X). Elle est adaptée à l'étude des niveaux de cœur et elle renseigne sur la composition chimique d'un système et la structure.

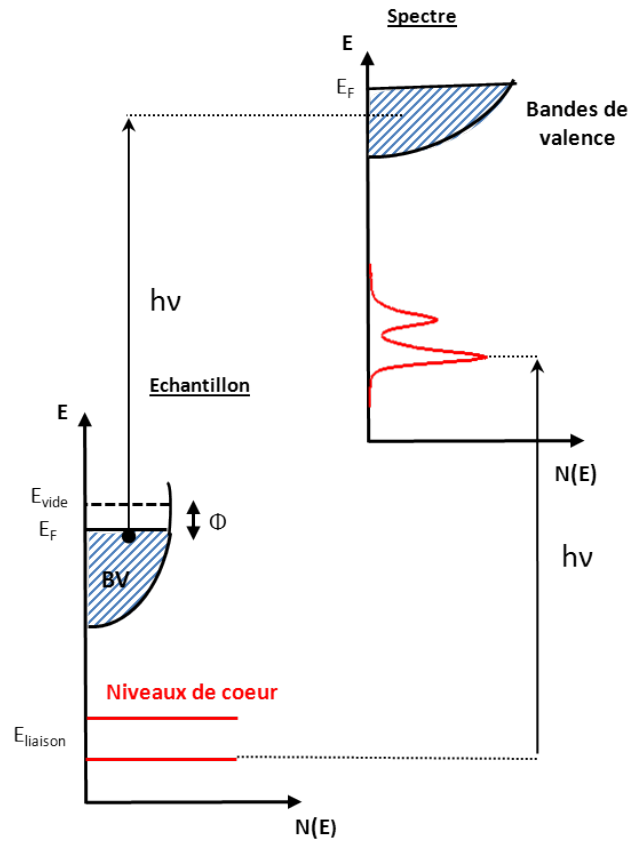


FIG 2.1 – Schéma représentatif du processus de la photoémission. Un faisceau monochromatique d'énergie  $h\nu$  peut éjecter un photoélectron avec une énergie cinétique  $E_c$  qui vaut  $E_c = h\nu - (E_{\text{liaison}} + \phi)$ .  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison de l'état initial et  $\phi$  est le travail de sortie du matériau.  $E_F$  désigne le niveau de Fermi et  $E_{\text{vide}}$  est l'énergie du vide.

Dans la figure 2.2, je présente le principe de la spectroscopie des photoélectrons. Lors de l'irradiation d'un échantillon avec un faisceau monochromatique d'énergie  $h\nu$ , les électrons arrachés de l'échantillon sont éjectés dans certaines directions. Ils sont collectés ensuite par un analyseur des photoélectrons. Les analyseurs les plus utilisés à nos jours sont les analyseurs hémisphériques qui comportent de lentilles électrostatiques pour focaliser le faisceau d'électrons. Dans la photoémission résolue en angle, ces électrons émis sont triés selon leurs énergies cinétiques et leurs angles d'émission en différentes positions  $xy$  d'un détecteur bidimensionnel qui mesure le nombre d'électrons. Ce tri est très important car l'analyse de l'énergie et de l'angle d'émission permet de remonter à l'énergie de liaison et le moment cristallin de l'électron dans un solide.

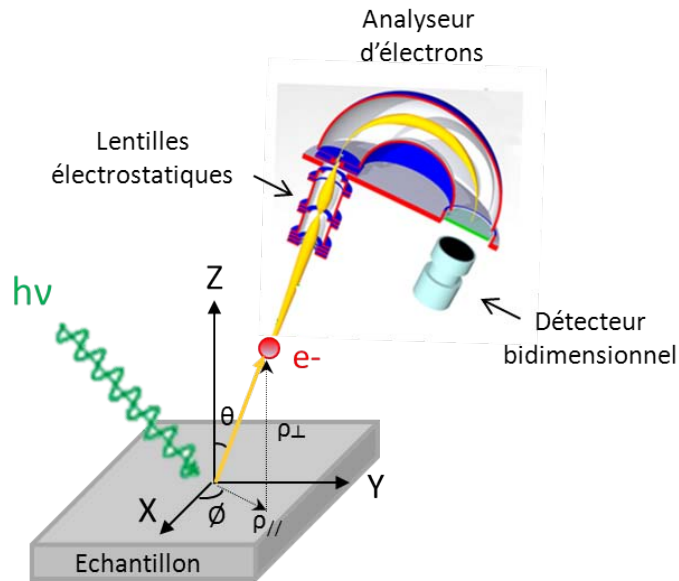


FIG 2.2 – Schéma du principe de la photoémission. Des photons ayant une énergie de  $h\nu$  irradient l'échantillon. Les électrons photoémis à un certain angle  $\theta(\phi)$  sont collectés par un analyseur des photoélectrons hémisphérique avec un angle d'acceptance  $\Delta\theta$  ( $\Delta\theta$ ). Les électrons sont triés selon leurs énergies cinétiques et leurs angles d'émission par les lentilles électrostatiques de l'analyseur. Figure modifiée d'après [1].

**Modèle à trois étapes.** Un modèle théorique simple qui capture l'essence du processus de photoémission est le modèle à trois étapes introduit par Berglund et Spicer [2]. Il est basé sur une approche à un électron et il décompose de manière artificielle le processus de photoémission en trois étapes indépendantes l'une de l'autre (figure 2.3).

Les trois étapes sont : photoexcitation de l'électron, propagation et franchissement de l'électron vers la surface. Regardons chaque étape en détail.

1. Photoexcitation de l'électron dans le solide : En présence d'un rayonnement externe se produit l'excitation optique d'un électron depuis son état initial  $\psi_i^N$  vers un état final  $\psi_f^N$  (figure 2.3-a). La probabilité de transition  $w_{fi}$  est décrite par la règle d'or de Fermi :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f^N | H_p | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (\text{Eq. 2})$$

avec  $E_i^N$  et  $E_f^N$  les énergies de l'état initial et final de l'électron, respectivement et  $H_p$  l'hamiltonien qui décrit l'interaction entre le rayonnement et le cristal. L'hamiltonien peut être exprimé par :

$$H_p = -\frac{e}{2mc} (A \cdot p + p \cdot A) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

avec A le vecteur potentiel et p l'opérateur de la quantité de mouvement. En jauge de Coulomb ( $\vec{\nabla} \cdot A = 0$ ) et avec l'approximation dipolaire qui considère A constant, l'hamiltonien s'exprime par:

$$H_p = -\frac{e}{mc} A \cdot p \quad (\text{Eq. 4})$$

2. Propagation du photoélectron vers la surface: Cette étape décrit la transition de l'électron excité vers la surface où il peut subir en chemin des collisions inélastiques qui lui font perdre son information de l'état initial. Les électrons qui ont perdu l'information de l'état initial sont appelés les électrons secondaires ; et ils se manifestent par un fond continu dans le spectre. Les électrons qui ne subissent pas des collisions inélastiques sont les électrons primaires et ils contiennent toute l'information sur l'état initial (figure 2.3-b).
3. Franchissement vers la surface : Finalement, l'électron doit traverser la surface. Il peut sortir du cristal si son énergie cinétique dans la direction normale à la surface est suffisamment grande pour franchir la barrière de potentiel (travail de sortie  $\phi$ ) selon l'équation 1, ce qui dépend de l'énergie du photon incident (figure 2.3-c).

Regardons la loi de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement :

Lorsque l'électron franchit la surface, l'énergie cinétique s'exprime en fonction du vecteur d'onde à l'extérieur  $k_{ex}$  par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2m} \quad (\text{Eq. 5})$$

et le vecteur d'onde à l'extérieur peut être exprimé en composante parallèle et perpendiculaire à la surface selon :

$$k_{ex}^2 = k_{//}^2 + k_{\perp}^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

Par ailleurs, la composante parallèle peut s'obtenir par projection :

$$k_{//} = k_{ex} \cdot \sin\theta \quad (\text{Eq. 7})$$

et avec les équations 5 et 6, la composante parallèle peut s'écrire comme :

$$k_{//} = \sqrt{\frac{2m \cdot E_c}{\hbar^2}} \cdot \sin \theta = 0.512(\text{\AA}^{-1}) \cdot \sqrt{E_c(\text{eV})} \cdot \sin \theta \quad (\text{Eq. 8})$$

C'est-à-dire à partir de l'angle d'émission et de l'énergie cinétique de l'électron, nous pouvons mesurer  $k_{//}$  à l'extérieur de cristal. Cependant à cause de la conservation de la composante parallèle lorsque l'électron franchit la surface, elle est la même à l'intérieur du cristal. Avec la conservation de l'énergie, nous remontons ainsi à l'état initial de l'électron. Dans les systèmes à basse dimension que nous avons étudié, cette composante est la seule pertinente.

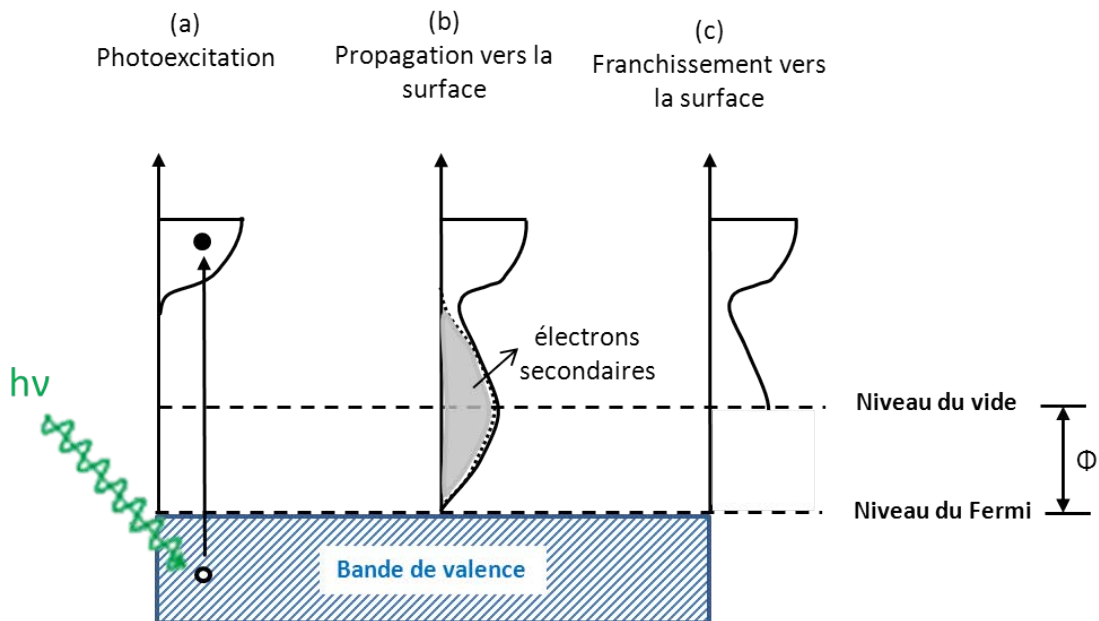


FIG 2.3 – Illustration du modèle à trois étapes qui décrit le processus de la photoémission. (a) Excitation optique d'un électron de son état initial vers un état final ; (b) Propagation du photoélectron vers la surface en créant des électrons secondaires au cours de son trajet et (c) Franchissement de la barrière énergétique  $\phi$  pour atteindre le vide.

## 2.2 Principe de base de la microscopie à effet tunnel

Une technique de caractérisation de la surface à l'échelle atomique est la microscopie à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy). C'est une technique de microscopie en champ proche qui a été mise au point dans les laboratoires d'IBM en Suisse [3]. Ce travail a valu le prix Nobel de Physique en 1986.

Cette microscopie est basée sur l'effet tunnel, une manifestation directe de la mécanique quantique. L'effet tunnel se manifeste par la probabilité non nulle d'un électron d'énergie inférieure à une barrière de la traverser si celle-ci est étroite spatialement. Le STM consiste à mesurer un courant tunnel  $I$  qui traverse une jonction tunnel formée par deux électrodes conductrices (l'échantillon et la pointe métallique du microscope) séparées par une barrière isolante (le vide). Expérimentalement, le principe du fonctionnement du STM requiert à rapprocher une pointe métallique d'une surface de telle sorte que le courant tunnel soit mesurable en traversant la barrière de potentiel. En absence de différence de potentiel entre les deux électrodes, le courant tunnel est nul dans la jonction tunnel, qui est en équilibre (figure 2.4-a). Il est donc nécessaire d'appliquer une différence de potentiel entre la surface et la pointe pour établir le courant tunnel. Nous distinguons deux cas selon, le signe de la différence de potentiel. Si elle est positive les électrons passent de la pointe vers l'échantillon, ce qui sonde les états inoccupés de la surface (figure 2.4-b). Dans le cas contraire (négative), le sens du courant tunnel est inversé et les électrons passent de l'échantillon vers de la pointe, ce qui sonde les états occupés de la surface (figure 2.4-c).

Afin d'obtenir des images de la topographie de la surface, la pointe métallique du STM balaie la surface en mesurant à chaque point de la surface le courant tunnel (figure 2.4-c). Le déplacement de la pointe dans les trois directions de l'espace est assuré par de céramiques piézoélectriques. Il existe deux modes d'imagerie : à courant constant ou à hauteur constante.

- Mode à courant constant : Ce mode est le plus utilisé, il ajuste la hauteur de la pointe pour maintenir un courant tunnel à une valeur constante imposée par une consigne à l'aide de la boucle de rétro-action. Les variations de la position de la pointe donnent la topographie de la surface.
- Mode à hauteur constante : Dans ce mode d'imagerie, la distance entre la pointe et la surface est constante lors du balayage en général de l'ordre du nanomètre. Ainsi, les variations du courant tunnel sont enregistrées pour donner l'image STM correspondante. Ce mode est utilisé sur des surfaces plates ou sur des zones de petites tailles car une corruvation atomique sur l'échantillon peut détruire la pointe. Cette méthode de balayage est plus rapide que le mode à courant constant.



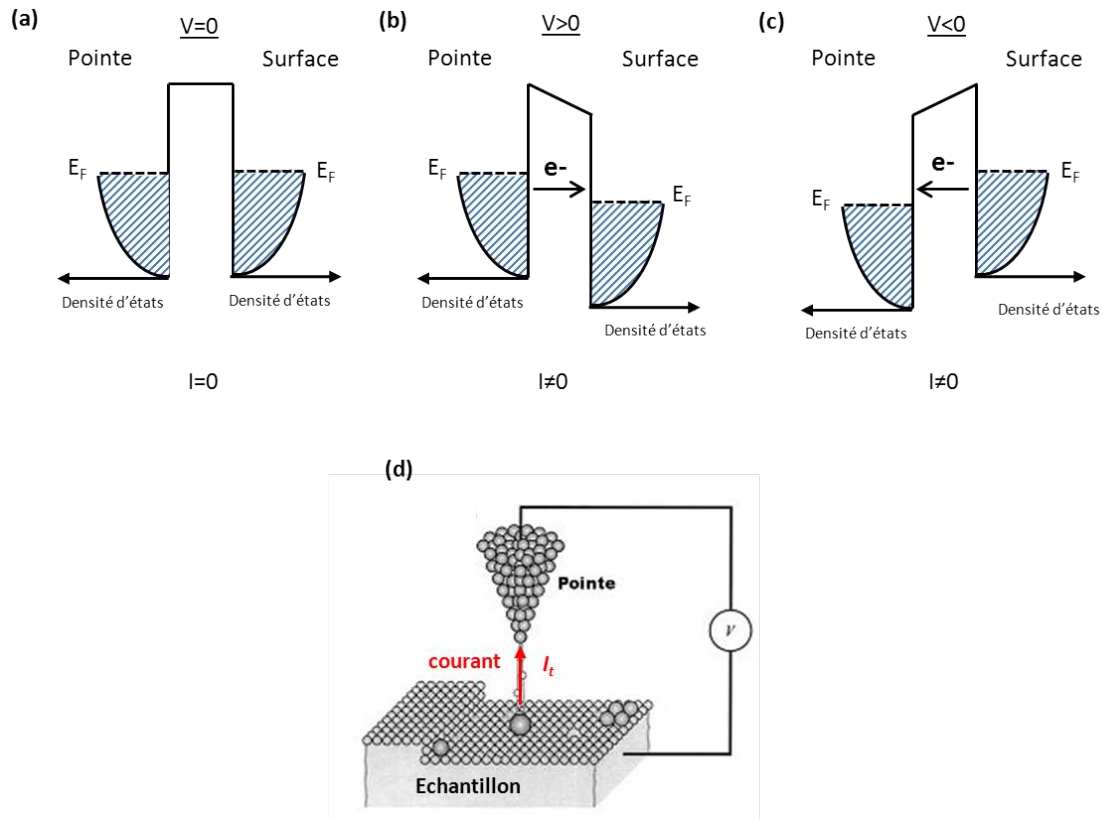


FIG 2.4 – Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon. (a) Pour une différence de potentiel nulle, la jonction reste à l'équilibre et les électrons ne peuvent pas transiter entre les deux électrodes ; le courant tunnel est nul ; (b) Pour une différence de potentiel positive, la jonction tunnel devient hors équilibre et les électrons vont de la pointe vers l'échantillon ; (c) Pour une différence de potentiel négative, les électrons passent de l'échantillon vers la pointe ; (d) Principe du STM lors de l'imagerie en mode courant constant.

**Modèle de Tersoff-Hamann** Pour une interprétation des expériences STM, un premier modèle a été proposé par J. Bardeen [4]. Ce modèle traite le faible recouvrement des fonctions d'ondes des atomes de la surface et la pointe par la théorie des perturbations. L'approximation de Tersoff-Hamann, est largement utilisée pour modéliser la jonction tunnel [5].

Dans le modèle de Tersoff-Hamann, la pointe STM métallique est modélisée par un puits de potentiel sphérique (une orbitale atomique de type s) avec une barrière de potentiel  $\phi$ . Le courant tunnel  $I_t$  est proportionnel à la densité des états électroniques de la surface et de la pointe  $\rho_s$  et  $\rho_p$  :

$$I_t(V,d) \propto \frac{eV^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) \rho_p(E + eV) T(E,d) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (\text{Eq. 9})$$

avec  $d$  la position de la pointe,  $V$  la tension appliquée entre la pointe et la surface,  $f(E)$  est la distribution de Fermi-Dirac et  $T(E,d)$  est le coefficient de transmission de la barrière tunnel ( $\phi_s$  pour la surface et  $\phi_p$  pour la pointe) qui est donné par :

$$T(E,d) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{m \cdot [(\phi_s + \phi_p) - 2E + eV]d}\right) \quad (\text{Eq.10})$$

où nous voyons une dépendance exponentielle en fonction de la distance  $d$  entre la pointe et l'échantillon. Ce coefficient de transmission est obtenu pour une barrière de potentiel carrée, c'est-à-dire peu déformée par la tension appliquée ( $eV \ll (\phi_s + \phi_p)$ ). Enfin dans la gamme de tension utilisée en microscopie tunnel (ou spectroscopie) ; la densité d'états de la pointe  $\phi_p$  est constante ou monotone et le facteur de transmission est indépendant de l'énergie. Le courant tunnel est alors simplement donné par :

$$I_t(V,d) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (\text{Eq. 11})$$

ce qui permet d'obtenir la densité d'états de l'échantillon.

## 2.3 Les dispositifs expérimentaux

### 2.3.1 Description expérimental de l'équipe 'Surfaces et Spectroscopies'

A l'institut Jean Lamour à Nancy, nous disposons d'un bâti expérimental sous ultravide composé de trois chambres principales : une chambre d'épitaxie, une chambre de photoémission et une chambre de microscopie à effet tunnel (STM), ainsi que deux SAS d'introduction (figure 2.5). La pression de base est de l'ordre  $10^{-10} - 10^{-11}$  mbar dans chaque chambre d'analyse. Ces trois chambres sont interconnectées ce qui rend possible l'étude structurale et électronique d'un même système.

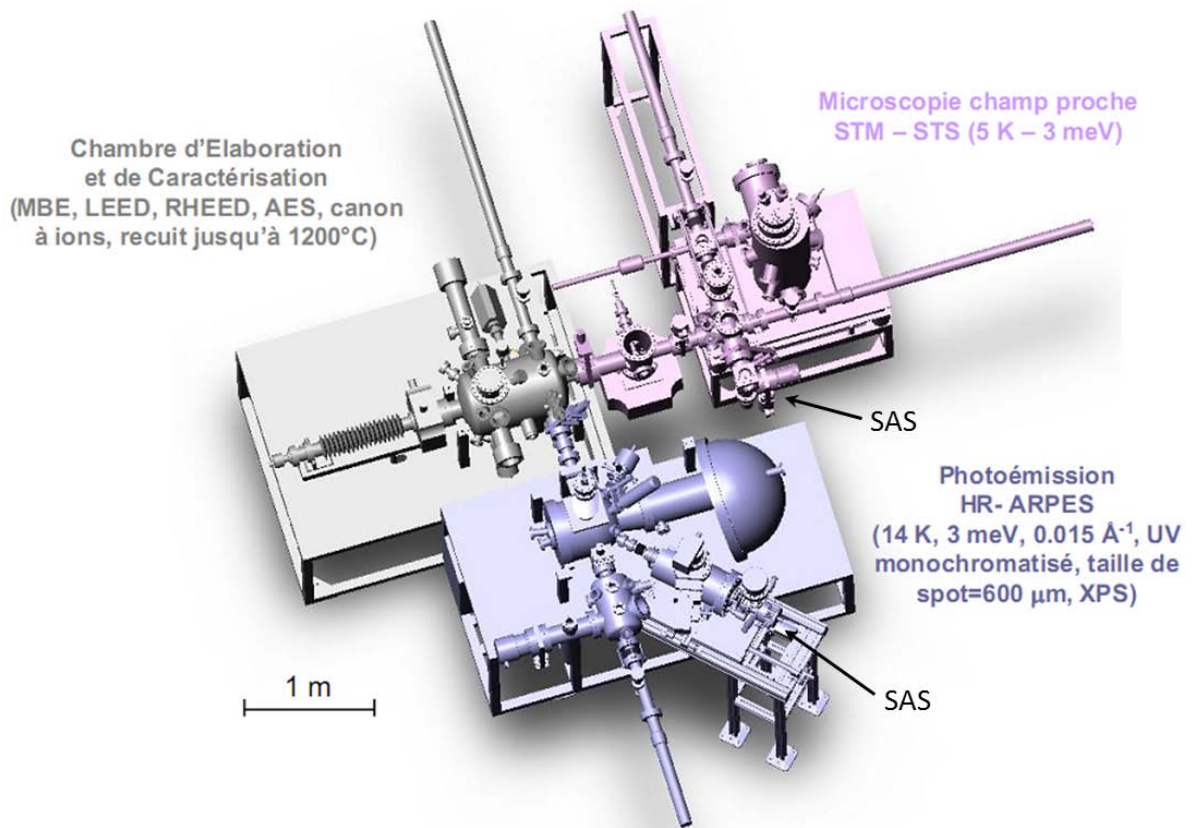


FIG 2.5 – Schéma du dispositif expérimental à Nancy.

### La chambre d'épitaxie

La chambre d'épitaxie sert à élaborer et à caractériser les échantillons par de différentes techniques. L'élaboration de mes substrats semiconducteurs se fait avec un dispositif de chauffage par courant direct (effet Joule). L'échantillon est ensuite caractérisé par diffraction d'électrons lents avec un appareil LEED-Auger Omicron. Nous préparons les interfaces métalliques à l'aide de cellules d'évaporation par effet joule (cellules de Knudsen MECA 2000, ADDON) pour évaporer Sn, Au et Ge sur des surfaces de Si. La chambre d'épitaxie est aussi munie d'un canon à ions que j'ai utilisé pour préparer les métaux nobles utilisés comme référence pour le STM. Elle est équipée aussi d'un RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie en incidente rasante) et par d'un quadripôle de masse.

### La chambre de microscopie à effet tunnel (STM)

Cette chambre est équipée d'un microscope à effet tunnel de la marque Omicron (modèle LT). Nous pouvons mesurer nos surfaces entre la température ambiante et 4 K. La basse température est obtenue grâce à son cryostat à l'hélium liquide. Les pointes que nous avons utilisées sont des pointes de W traités électrochimiquement ou des pointes Pt-Ir.

## La chambre de photoémission

La chambre de photoémission est munie d'un tube des rayons X avec une anode de Mg, dont la raie d'émission la plus intense est appelé  $K_{\alpha}$  d'une énergie de 1253.6 eV. Pour faire de l'UPS, nous disposons d'une lampe à décharge où nous avons principalement utilisé la raie l'hélium, qui donne une énergie de photons de 21.21 eV. L'analyseur installé dans cette chambre est un analyseur hémisphérique SES200 du Scienta, avec une acceptance angulaire totale de 15°.

### 2.3.2 La ligne CASSIOPEE (Synchrotron-SOLEIL)

Pendant ma thèse, j'ai aussi eu un accès privilégié au synchrotron SOLEIL, une source de rayonnement plus performante et versatile que les lampes à décharge et les tubes à rayons X.

Un synchrotron est un accélérateur où des particules chargées (généralement des électrons) circulent avec une vitesse relativiste proche de celle de la lumière dans une orbite fermée. Le synchrotron SOLEIL est un synchrotron de troisième génération dont l'énergie des électrons est 2.75 GeV dans un anneau de rayon de courbure  $R = 345$  m. Lorsque les électrons sont soumis à un champ magnétique dans les aimants de courbure, ils sont accélérés pour courber leur trajectoire, et par conséquent, ils perdent une certaine énergie qu'ils libèrent sous forme de rayonnement lumineux avec des bonnes propriétés :

- Une brillance élevée (le nombre de photons/seconde/aire de la section de la source ( $\text{mm}^2$ )/l'angle solide d'émission ( $\text{mrad}^2$ )) ;
- Une continuité dans un large domaine de fréquence (de l'IR jusqu'à les rayons X) ;
- Un niveau élevé d'émission polarisée dans le plan de l'orbite des électrons (linéaire ou circulaire) ;
- Une faible divergence angulaire du faisceau (grande collimation) ;
- Une faible émittance (faisceau de l'ordre micro/nano) ;
- Une structure temporelle pulsée (durée de l'impulsion très courte de l'ordre nano/picoseconde).

Ces électrons qui voyagent à l'intérieur de l'anneau de stockage doivent d'abord être accélérées jusqu'à qu'ils atteignent leur vitesse relativiste. Ils sont d'abord accélérés par un accélérateur linéaire (Linac : Linear particle accelerator, en anglais) et ensuite par un deuxième accélérateur circulaire (Booster) avant d'être transportés dans l'anneau de stockage. Une fois dans l'anneau de stockage, le rayonnement produit est utilisé par différentes lignes de lumière pour explorer la matière (figure 2.6).

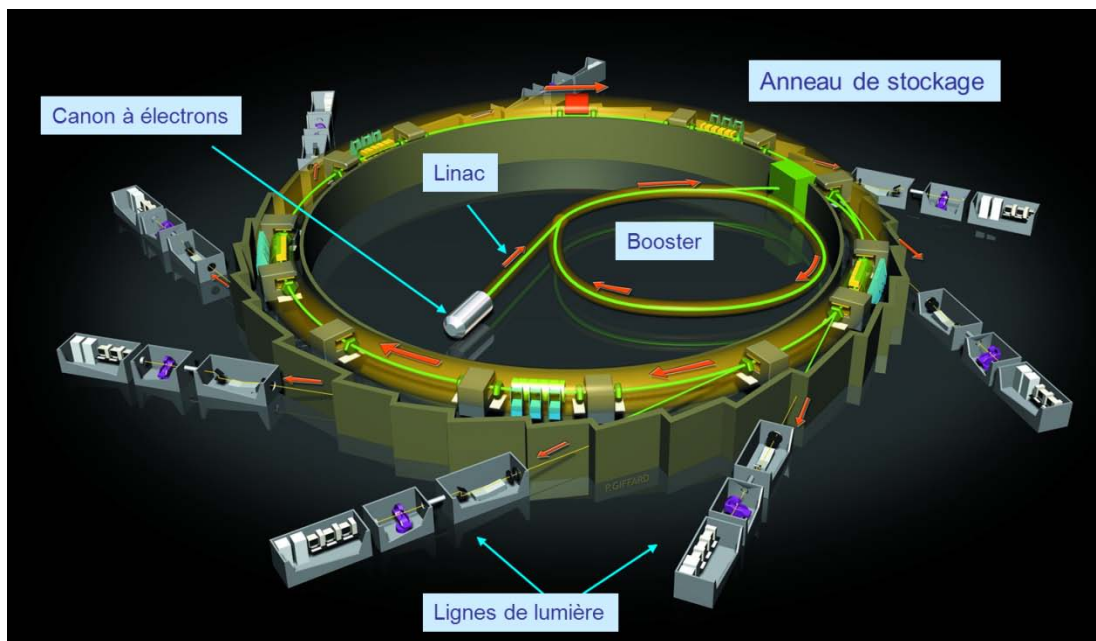


FIG 2.6 – Schéma des différents éléments du synchrotron SOLEIL.

Au cours de ma thèse, j'ai profité du rayonnement synchrotron à la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Cette ligne de rayons X-mous a une plage d'énergies de photon entre 8 et 1500 eV. Elle est constituée de deux bâtis expérimentaux de photoémission pour faire des mesures de haute résolution résolues en angle (ARPES) et résolues en spin. Toutes les deux sont reliées à une troisième chambre d'épitaxie (MBE).

La MBE est composée d'un dispositif de chauffage par effet Joule (courant direct) et par bombardement électronique pour préparer les échantillons. La caractérisation peut se faire à l'aide d'une spectroscopie Auger, une diffraction d'électrons lents (LEED) et une diffraction d'électrons de haute énergie en incidente rasante (RHEED). Pour réaliser les interfaces, la chambre d'épitaxie est équipée d'un canon d'évaporation (10 matériaux différents) et aussi des cellules d'évaporation Kundsén. L'expérience de photoémission angulaire que j'ai utilisée, comporte un analyseur hémisphérique Scienta du modèle R4000 de avec un angle d'acceptance de 30°. Elle est munie d'un manipulateur avec 4 degrés de liberté qui sont motorisés (3 axes de translation x,y,z et une rotation  $\theta$ ). L'échantillon peut être refroidi dans un cryostat à l'hélium jusqu'à 4 K. En variant l'angle  $\theta$ , nous pouvons mesurer la structure de bande à différents angles pour faire des cartographies de structure de bandes (band-mapping) à énergie constante  $I(E=E_0, k_x, k_y)$ . Le dispositif est représenté dans la figure 2.7.

Deux onduleurs sont la source de photons de CASSIOPEE : un onduleur HU256 pour une région de basse énergie et un deuxième HU60 qui couvre une région d'énergie élevée. HU256 est un onduleur électromagnétique de longueur 3.6 m, qui fonctionne dans un domaine d'énergie entre 10-100 eV avec polarisation linéaire (horizontale ou verticale) ou une polarisation circulaire (droite ou gauche) (figure 2.8-a). En revanche, HU60 est un onduleur à aimants permanents de longueur 1.8 m, il est utilisable entre 100-1000 eV avec les mêmes polarisations que HU256 (figure 2.8-b).

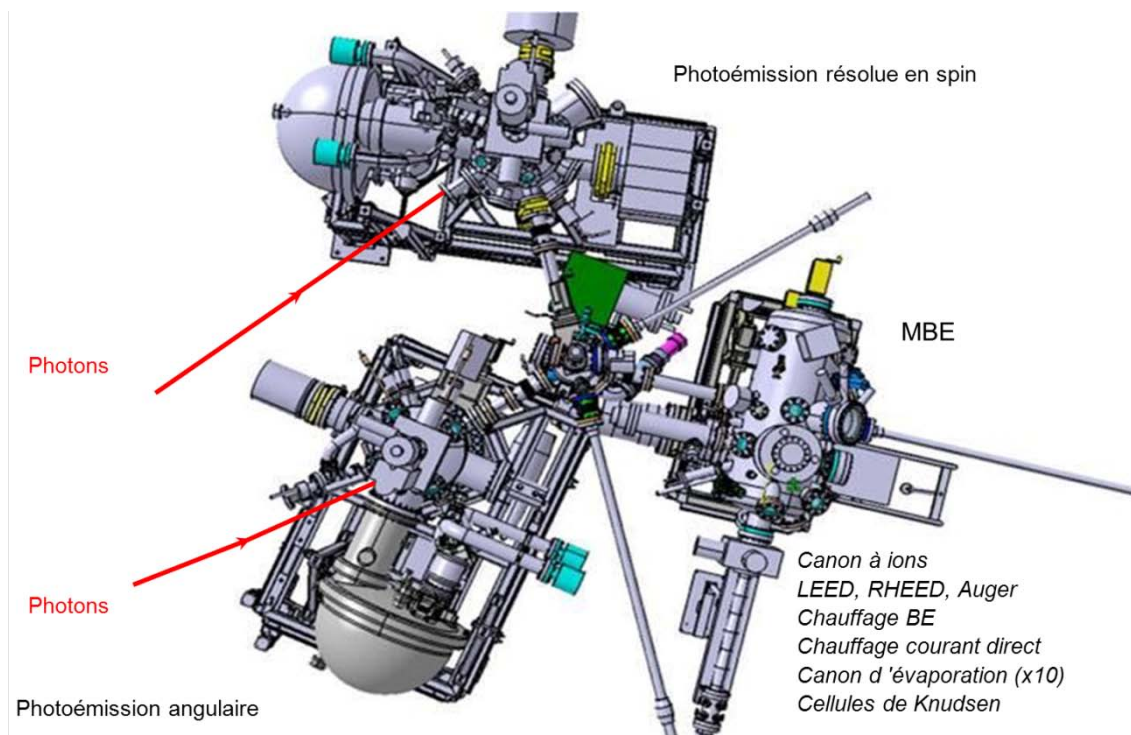


FIG 2.7 – Schéma du dispositif expérimental de la ligne Cassiopée au synchrotron SOLEIL.

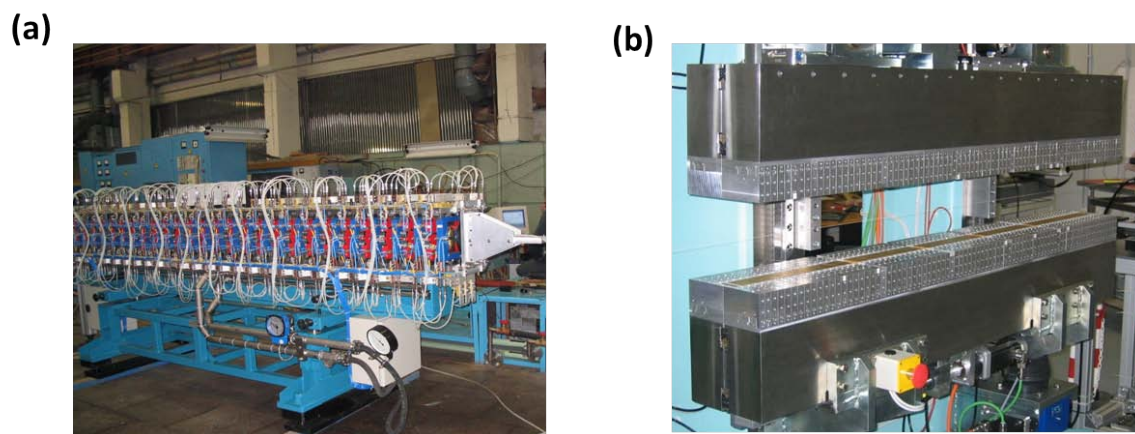


FIG 2.8 – Onduleurs disponibles sur la ligne Cassiopée. (a) Onduleur électromagnétique HU256 avec une gamme d'énergie entre 10-100 eV et (b) Onduleur à aimants permanents HU60 avec une gamme d'énergie fournie entre 100 et 1000 eV.

## **Bibliographie**

- [1] A. Damascelli, Z. Hussain and Z. X.-Shen, *Mod. Rev. Phys.* 75, 473 (2003).
- [2] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* 136, A1030 (1964).
- [3] G. Binnig and H. Rohrer, *Surf. Sci.* 126, 236 (1983).
- [4] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* 6, 57 (1960).
- [5] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1998 (1983).





## Chapitre 3

### La reconstruction sous contrainte de Sn/Ge/Si(111)- $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

#### 3.1 Surfaces avec corrélation électronique forte : Sn/Ge(111) et Sn/Si(111)

Au cours de dix années dernières, les effets de corrélation électronique forte qui sont à l'origine de la transition de Mott (transition métal-isolant) ont été mis en évidence sur des surfaces. Dans cette section, nous rappelons la physique de deux surfaces corrélées modèles : Sn/Ge(111) et Sn/Si(111).

Nous commençons d'abord par l'interface Sn/Ge. Pour un dépôt de 0.33 MC de Sn sur Ge (111), une transition de Mott a été observée en dessous de 30K [1]. Dans cette surface fortement corrélée, les adatoms de Sn occupent les sites d'adsorptions «  $T_4$  », c'est-à-dire que cet adatome se situe en première couche à une position verticale avec les atomes de Ge de la deuxième couche et forme un tétraèdre (symétrie d'ordre 3) [2-3]. Cette interface en fonction de la température présente plusieurs reconstructions de surface. A température ambiante, Sn/Ge montre une symétrie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (abrégée «  $\sqrt{3}$  » par la suite). Une deuxième reconstruction  $(3\times 3)$  a été observée entre 150 K et 30 K. Enfin en dessous de 30 K, la symétrie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  apparaît à nouveau. Nous allons d'abord décrire la transition de phase de  $\sqrt{3}$  vers  $(3\times 3)$  à 150 K, puis la transition de Mott en dessous de 30 K. A 150 K, il y a un changement de symétrie de  $\sqrt{3}$  vers  $(3\times 3)$  observé en LEED et STM (figure 3.1-b). Les expériences de photoémission sur la bande de valence ont montré que la reconstruction  $\sqrt{3}$  à température ambiante et la reconstruction  $(3\times 3)$  à 100 K ont une structure électronique identique avec des élargissements thermiques différents ; elles ont toutes les deux un caractère métallique (figure 3.1-a) [4-5]. La forte ressemblance entre la structure électronique des deux phases suggère une même structure atomique. Par conséquent, les niveaux de cœur de Sn4d devraient être les mêmes pour chaque phase. Une série de mesures du Sn4d effectuées sur chaque phase confirment la même forme de ligne du niveau de cœur (figure 3.1-c). La décomposition initiale de Sn4d montrait trois différentes composantes. Une composante mineure  $C_3$  est associée aux défauts à la surface [4-7] et deux composantes majeures ( $C_1$  et  $C_2$ ), qui révèlent deux types d'adatoms de Sn, cela veut dire que la phase  $\sqrt{3}$  n'est pas plane. Par ailleurs, la diffraction de photoélectrons montre que les deux reconstructions  $(3\times 3)$  et  $\sqrt{3}$  ont la même structure [8]. Ces mesures de la structure de bande et des niveaux de cœur montrent donc une même origine pour les symétries  $(3\times 3)$  et  $\sqrt{3}$ . Les symétries différentes peuvent être expliquées par l'agitation thermique. A température ambiante, les atomes changent verticalement leurs positions et leur symétrie moyenne est  $\sqrt{3}$ . Par contre, à basse température, ils sont bloqués dans une symétrie de  $(3\times 3)$ . C'est le modèle des fluctuations dynamiques. Au-dessous de 150 K, des techniques lentes comme le STM ou le LEED montrent alors

une symétrie  $\sqrt{3}$ ; la photoémission est sensible aux fs et elle voit toujours une structure (3x3) même à température ambiante [5,9].

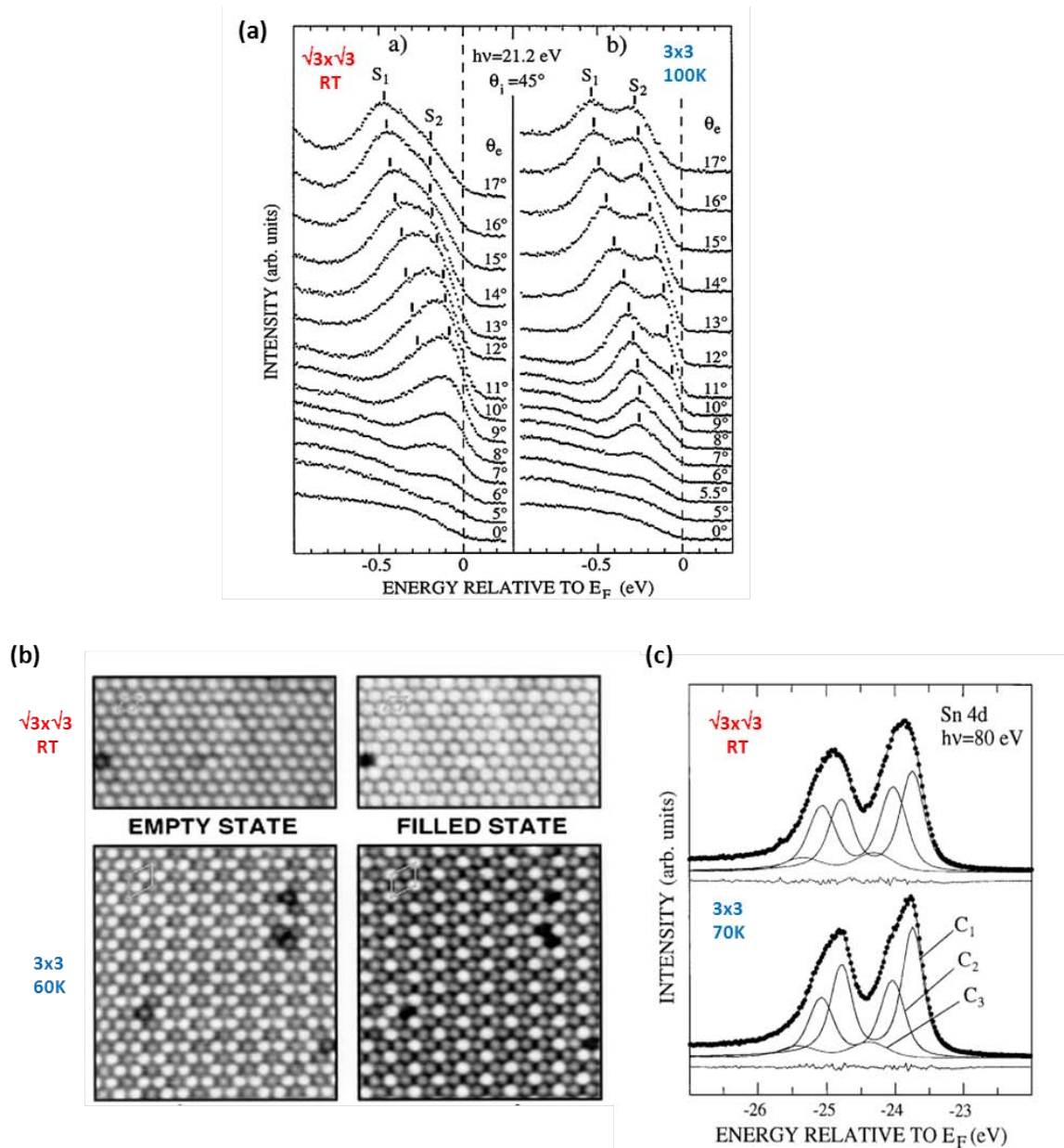


FIG. 3.1 – Sn/Ge(111). (a) Structure de bandes selon  $\overline{\Gamma K}$  pour la phase  $\sqrt{3}$  à température ambiante (à gauche) et pour la phase (3x3) à 100 K (à droite).  $S_1$  et  $S_2$  désignent les états de surface [4]; (b) Images STM pour les phases  $\sqrt{3}$  et (3x3) pour les états occupés et inoccupés mesurées à température ambiante (en haut) et à 60 K (en bas) [10] et (c) Décomposition du niveau de cœur de Sn4d pour les phases  $\sqrt{3}$  et (3x3) à température ambiante et 70 K respectivement. Les points indiquent le spectre brut et les lignes continues indiquent l'ajustement et les différentes composantes [7].

La phase métallique (3x3) contient 3 atomes de Sn par maille élémentaire qui sont inéquivalents. Les images STM montrent la présence d'un atome haut (up) et 2 atomes plus bas (down) (figure 3.2-a-c) [11]. Ce modèle est donc connu comme « 1U2D ».

Avec les deux types d'atomes, nous nous attendons à voir sur le niveau de cœur de Sn4d deux composantes associées à deux types d'adatoms de Sn (figure 3.1-c), en revanche, l'explication du niveau de cœur Sn4d avec le modèle « 1U2D » pose un problème comme nous allons voir. Comme les atomes de Sn se trouvent à des hauteurs différentes, nous attendons à un transfert de charge depuis les deux atomes bas vers l'atome haut et la composante de l'atome haut devrait apparaître à plus faible énergie de liaison. Cependant, des expériences de dopage de la surface [12,13] et aussi des expériences d'ondes stationnaires [14] ont démontré que la composante de faible énergie de liaison correspond à un accepteur d'électrons, c'est-à-dire à l'atome haut. Cependant, la décomposition montre que la composante de faible énergie de liaison  $C_1$  a une intensité double de celle de  $C_2$  (figure 3.1-c). Le modèle devrait donc être « 2U1D » et non pas « 1U2D », ce qui n'est pas en accord avec les simulations des images STM obtenues par Jurczyszyn et al. [15] et les calculs de la structure de bande [16]. Cette contradiction apparente a pu être expliquée par des mesures de photoémission en haute résolution sur le niveau de cœur Sn4d (figure 3.2-d) ainsi que la topographie de la surface (figure 3.2-a-c) [2].

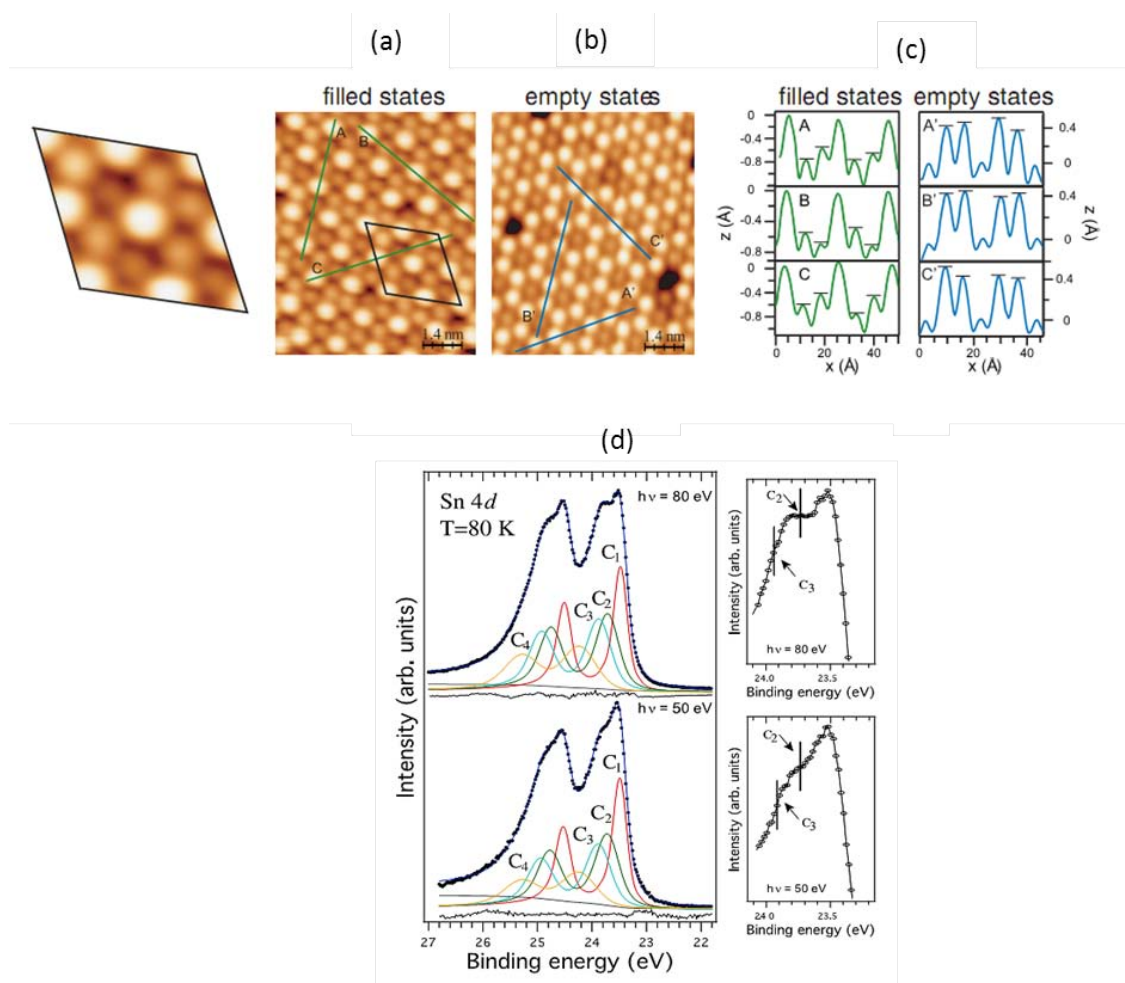


FIG. 3.2 – Sn/Ge(111). Images STM de la phase (3x3) à 77K ; (a) Etats occupés ( $V_{\text{bias}} = -1$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 1$  nA) ; (b) Etats inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +1$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 2$  nA). Le losange noir montre l'emplacement du zoom montré à gauche. Les lignes vertes et bleues indiquent les profils montrés en c. (c) Profils des images a et b et (d) Ajustement du niveau de cœur de Sn4d. Les points indiquent le spectre brut et les lignes continues indiquent l'ajustement et les différentes composantes (à gauche) avec un zoom du pic  $4d_{5/2}$  (à droite) [2].

Avec la haute résolution en énergie, une nouvelle décomposition de la raie de cœur de Sn4d est mise en évidence avec 3 composantes principales  $C_1$ ,  $C_2$ , et  $C_3$  de même intensité. La composante  $C_1$  a été attribuée à l'atome haut,  $C_2$  et  $C_3$  à deux atomes bas légèrement inéquivalents et  $C_4$  est associée à une phase de basse température [17]. Avec cet ajustement, nous retrouvons l'accord avec la configuration « 1U2D ». Cette interprétation est confirmée par les images STM avec leurs profils, qui permettent d'observer l'inéquivalence entre les deux atomes bas (figure 3.2-a-c).

Cette structure métallique décrite par le modèle « 1U2D » transite en dessous de 30 K vers une phase  $\sqrt{3}$  observée par LEED (figure 3.3-a et b) et par STM (figure 3.3-c et e).

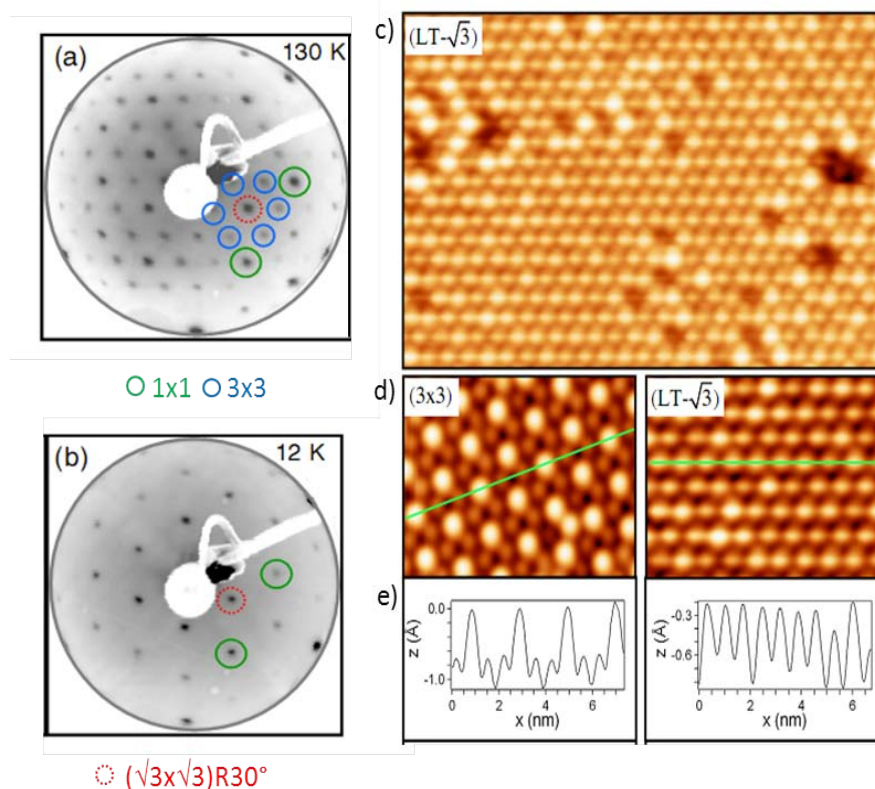


FIG. 3.3 – (a-b) Diagrammes LEED à 94 eV ; (a) La phase (3x3) à 130 K et (b) La phase  $\sqrt{3}$  à 12 K. Les cercles verts, bleus et rouges désignent les reconstructions (1x1), (3x3) et  $\sqrt{3}$  respectivement. (c) Image STM ( $18 \times 11 \text{ nm}^2$ ) de la phase  $\sqrt{3}$  mesurée à 5 K ( $V_{\text{bias}} = -1.4 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$ ) ; (d) Image STM ( $7 \times 5 \text{ nm}^2$ ) de la phase (3x3) à 112 K ( $V_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$ ) et de la phase  $\sqrt{3}$  à 5 K ( $V_{\text{bias}} = -1.4 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$ ). Les lignes continues représentent les profils dans e et (e) Profils des images d [1].

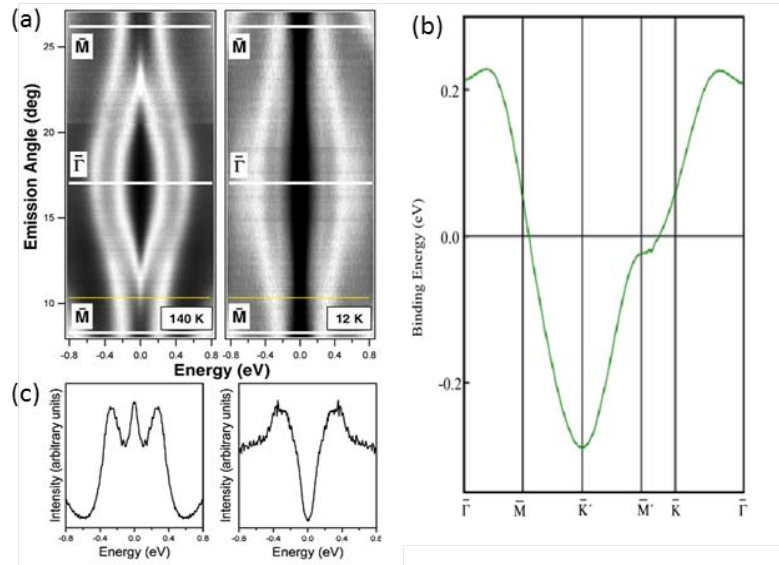


FIG. 3.4 – (a) Spectres de photoémission de Sn/Ge pour la phase (3x3) métallique à 140 K (à gauche) et la phase  $\sqrt{3}$  isolante à 12 K (à droite). Les lignes indiquent les points de haute symétrie [1]; (b) Structure de bande métallique obtenue par des calculs LDA pour la phase  $\sqrt{3}$  [18] et (c) Les profils de l'image a.

La figure 3.4 montre la bande de valence de chacune de deux phases. La phase (3x3) est métallique, tandis que pour une température inférieure à 30 K, il apparaît une phase  $\sqrt{3}$  isolante avec un gap de l'ordre de 0.4 eV au point  $\bar{M}$  (figure 3.4-a et c). Cette dernière contient un atome par maille élémentaire et comme chaque atome a un seul électron, elle devrait être métallique ce que confirment les calculs LDA (figure 3.4-b). Il y a donc un désaccord avec les observations expérimentales. Les corrélations électroniques fortes sont à l'origine de cette transition réversible qui est interprétée comme une transition de Mott [1].

Après la découverte de la transition de Mott sur Sn/Ge(111), une transition semblable a été découverte sur Sn/Si(111). La surface de Sn/Si présente une reconstruction  $\sqrt{3}$  comme celle de Sn/Ge(111), cependant pour un dépôt de 0.33 MC, l'interface Sn/Si ne présente aucun changement structural de phase entre 300 et 6 K ; elle montre toujours la reconstruction  $\sqrt{3}$  [19]. Les atomes de Sn ne changent donc pas leurs positions lors du refroidissement et semblent tous équivalents comme le montrent les images STM (figure 3.5-a-c).

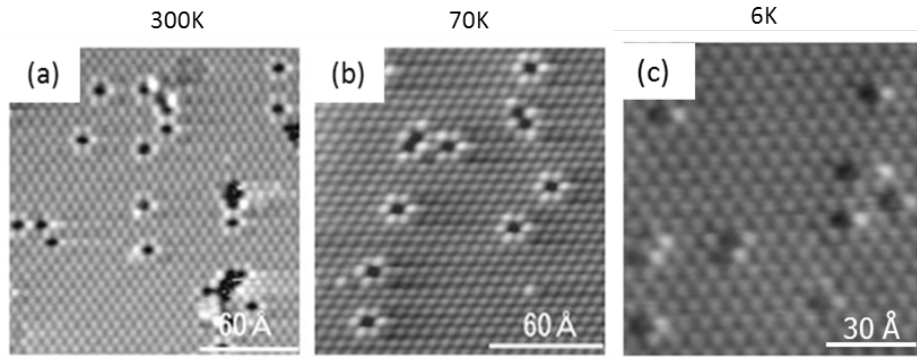


FIG. 3.5 – Images STM de Sn/Si(111) pour la phase  $\sqrt{3}$ . (a) Etats occupés à 300 K ( $V_{\text{bias}} = +0.8$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.3$  nA); (b) A 70 K ( $V_{\text{bias}} = +1$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 1$  nA) et (c) Etats inoccupés à 6 K ( $V_{\text{bias}} = -1$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.5$  nA) [19].

Par contre, la décomposition du niveau cœur de Sn4d (figure 3.6) montre clairement deux composantes majeures  $C_1$  et  $C_2$  et une composante mineure  $C_3$ . La composante la plus intense est celle à plus haute énergie de liaison, ceci est différent de la décomposition de Sn/Ge. Les intensités relatives de chacune des composantes sont 30, 63 et 7% respectivement [7]. La composante mineure est attribuée aux défauts à la surface, en accord avec la proportion des défauts sur les images STM. Le rapport d'intensité entre les deux composantes majeures est de 2.1, il est trop important pour que ceci corresponde à des défauts, et semble en désaccord avec l'unique hauteur observée en STM (figure 3.5).

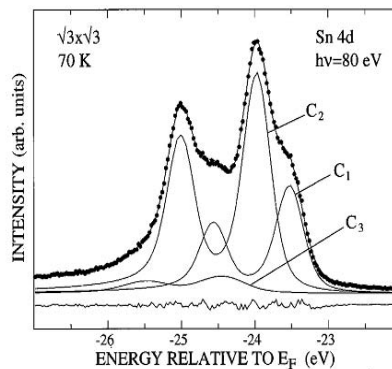


FIG. 3.6 – La décomposition du niveau de cœur de Sn4d à 70 K de Sn/Si mesuré à 80 eV pour la phase  $\sqrt{3}$ . Les points indiquent le spectre brut et les lignes continues indiquent l'ajustement et les différentes composantes [7].

Une explication a donc été proposée par des fluctuations quantiques des atomes de Sn même à une température de 6 K [20]. Indépendamment de ces aspects structuraux, il est clair qu'il y a une transition métal-isolant à basse température (figure 3.7) [21-22]. En effet, la conductance tunnel de Sn/Si(111) atteint une valeur maximale à température ambiante qui donne à la phase  $\sqrt{3}$  un caractère métallique et elle diminue progressivement jusqu'à une température inférieure à 100 K, et à 6 K, elle tend vers une conductance nulle (caractère isolant) (figure 3.7).

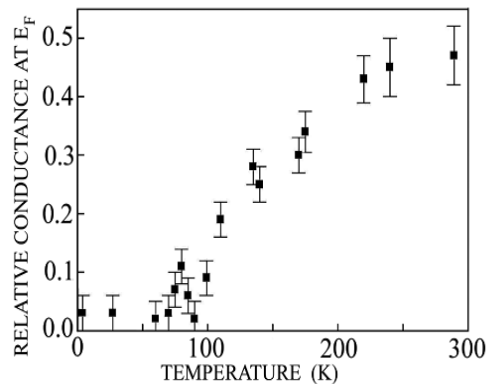


FIG. 3.7 – Courbe de la conductance tunnel en fonction de la température mesurée dans Sn/Si(111) [22].

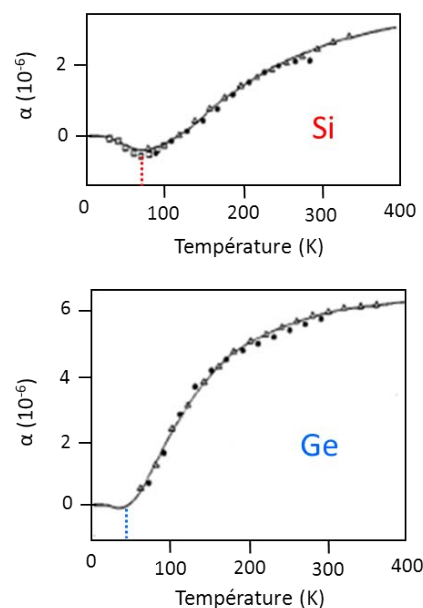


FIG. 3.8 – Coefficient de dilatation thermique pour le Si (en haut) et le Ge (en bas). Les cercles, les carrés, les triangles et les croix indiquent différentes mesures réalisées sur chaque matériau [23].

Il y a donc une transition de Mott sur les deux interfaces Sn/Ge et Sn/Si, mais à des températures différentes (30 et 100 K respectivement). Elle pourrait être due à un mécanisme élastique et/ou électronique.

L'élasticité est contrôlée par le coefficient de dilatation thermique qui change de signe vers une température de  $\sim 25$  K pour le Ge et 90 K pour le Si à des températures proches de celles des transitions (figure 3.8). Le comportement anormal du coefficient de dilatation se traduit par une expansion lors de la diminution de la température [23-24] induite par le changement des modes de phonons excités [25]. L'expansion peut rendre les atomes plus isolés ce qui diminue l'intégral de saut. Par ailleurs, des effets électroniques peuvent avoir un rôle dans la transition. En effet à basse température, l'écrantage diminue car la densité de porteurs est abaissée, en favorisant l'augmentation de la répulsion électronique [26]. En conséquence, les effets élastiques et/ou électroniques pourraient être à l'origine des transitions de Mott de Sn/Ge et Sn/Si. Il reste donc à éclaircir le mécanisme précis.

### 3.2 Structure et propriétés électroniques du système Sn/Ge/Si(111)

Nous voulons éclaircir la cause de la transition de Mott sur ces systèmes. Nous voulons aussi comprendre le rôle des corrélations électroniques ainsi que les distorsions élastiques, et pour cela nous proposons d'étudier le système Sn/Ge/Si. Le paramètre de maille de Ge est plus grand que celui de Si et donc la croissance sous contrainte de Ge sur Si pourrait à priori avoir les propriétés élastiques de Sn/Si et le dépôt de Sn sur Ge/Si devrait avoir des propriétés électroniques voisines de celle de Sn/Ge.

#### 3.2.1 Préparation et caractérisation structurale de Ge/Si(111)

L'élaboration de Sn/Ge/Si se fait en deux étapes : la première consiste à déposer le Ge sur la surface Si(111)-7x7 et la deuxième est l'évaporation de Sn sur Ge/Si (111).

Nous utilisons des substrats de silicium dopés avec du phosphore (type-n) ayant une résistivité inférieure à  $1\Omega\cdot\text{cm}$ . Le Si(111) est chauffé par courant direct en suivant les étapes suivantes :

1. L'échantillon est lentement dégazé à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  pendant toute une nuit dans une pression qui ne dépasse pas  $3\cdot 10^{-9}$  mbar afin d'enlever les molécules adsorbées à la surface.
2. Une deuxième étape consiste à éliminer l'oxyde natif, en effectuant environ 10 flashes à  $1200^\circ\text{C}$  durant quelques secondes dans une pression maximale de l'ordre  $5\cdot 10^{-10}$  mbar.
3. Après chaque flash, la température est maintenue à  $800^\circ\text{C}$  pendant plusieurs minutes, et puis l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante lentement. Cette étape est essentielle pour la formation de la 7x7.

La qualité de surface ainsi préparée est observée par diffraction d'électrons lents (figure 3.9-a) et la structure atomique est contrôlée par STM (figure 3.9-b).

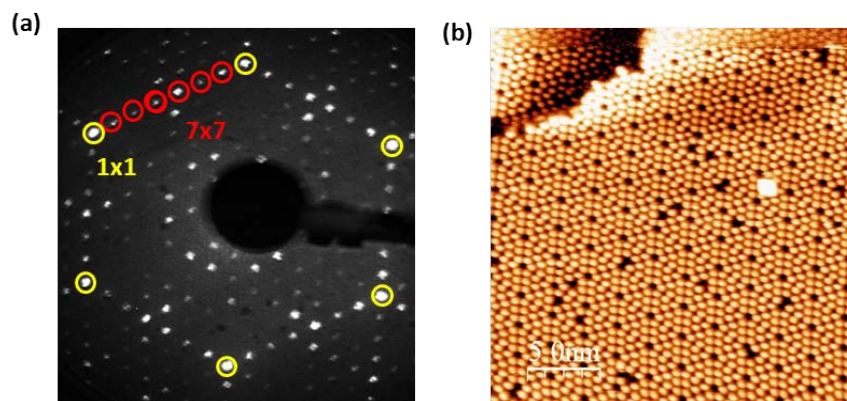


FIG. 3.9 – La surface Si(111)-7x7 ; (a) Diagramme LEED à  $60\text{ eV}$ . Les cercles jaunes et rouges indiquent périodicités (1x1) et (7x7) respectivement et (b) Image STM des états inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +0.8\text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.06\text{ nA}$ ).



Une fois que le substrat est bien ordonné, nous procédons à l'élaboration de Ge/Si. Le choix de la température du substrat (Si) et le temps d'évaporation est crucial pour faire croître des monocouches plates de Ge sur Si. Ces deux paramètres optimisés garantissent une croissance de type Stranski-Krastanow [27-31].

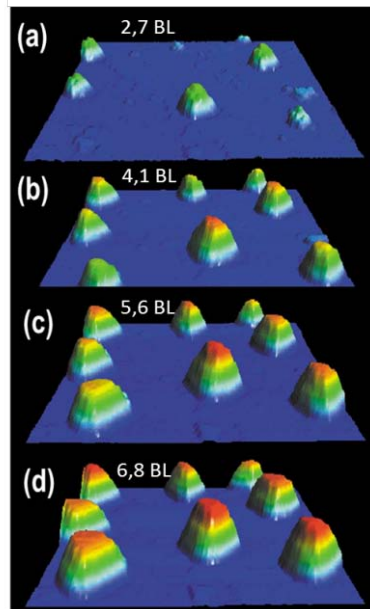


FIG. 3.10 – Vue tridimensionnelle des images STM ( $3300 \text{ \AA} \times 3300 \text{ \AA}$ ) de la croissance d'îlots 3D de Ge sur Si(111) en fonction du taux de recouvrement. Les couleurs indiquent différentes hauteurs des îlots. Le rouge indique la plus grande hauteur et la bleue la moins grande [27].

La croissance est pseudo-morphe jusqu'à 4 monocouches, mais le désaccord du paramètre de maille est de 4% entre Ge et Si et au-delà de 4 MC, des îlots 3D apparaissent [32]. Un exemple est illustré dans la figure 3.10, qui montre la formation d'îlots 3D avec une forme de tétraèdre tronqué. Cette formation tridimensionnelle devient abrupte pour des taux de recouvrement importants avec une hauteur qui peut atteindre jusqu'à  $80 \text{ \AA}$  (couleur rouge) (figure 3.10-a-d). D'autres îlots 3D de Ge sous forme des « cabanes » ont été aussi observés sur Si(001) [33]. Nous allons donc nous focaliser en dessous de ce taux de recouvrement (4 MC) pour faire des couches plates avec le moins d'îlots possible. Pour cela, nous maintenons la cellule d'évaporation de Ge à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  et le substrat (Si-7x7) à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  dans une pression totale de l'ordre de  $7 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ . La surface obtenue est contrôlée en LEED et STM. Une surface non optimisée montre déjà l'apparition d'une nouvelle reconstruction (5x5) qui coexiste avec la (7x7) celle du substrat en LEED. Cette coexistence est observée aussi sur les images STM (figure 3.11). Le LEED et le STM nous informent donc que la température de dépôt est correcte mais le taux de recouvrement n'est pas suffisant pour obtenir des couches complètes de Ge sur Si(111). Les images STM à grande échelle permettent d'estimer le taux de recouvrement de Ge, il est estimé à environ une monocouche (1 MC) et il est connu qu'un tel taux ne recouvre pas complètement la surface [27].

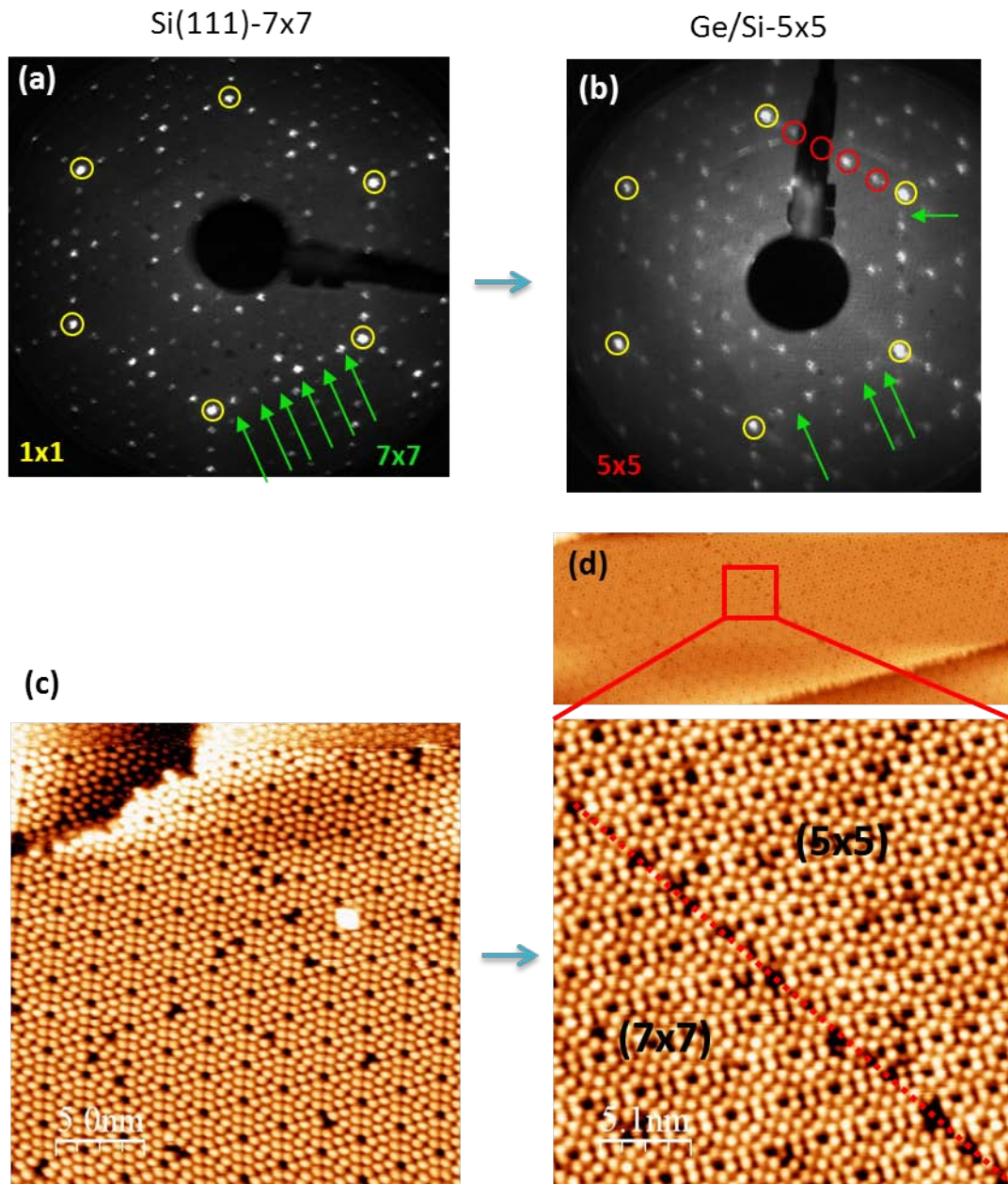


FIG. 3.11 – Si(111)-7x7 avant et après dépôt de Ge. (a) Diagramme LEED à 50 eV avant dépôt de Ge ; (b) Diagramme LEED à 50 eV pour 1 MC de Ge sur Si(111) déposée à 500 °C. Les cercles jaunes et rouges indiquent les périodicités (1x1) et (5x5) respectivement et les flèches indiquent la reconstruction 7x7 ; (c) Image STM de Si(111)-7x7 pour les états inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +0.8$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.06$  nA) et (d) Image STM pour 1 MC de Ge sur Si(111) pour les états inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +1.2$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.3$  nA) avec un zoom effectué en bas de l'image représenté par le carré rouge. La ligne pointillée indique la frontière entre les reconstructions (7x7) et (5x5).

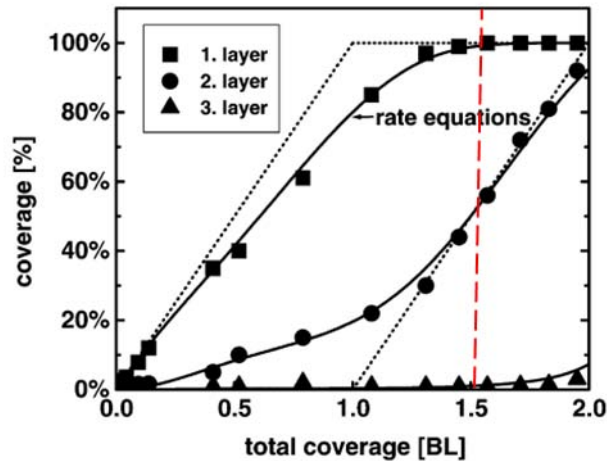


FIG. 3.12 – Diagramme de transition de la croissance des multicouches initiales vers une croissance couche par couche de Ge sur Si(111) à 500 °C. La ligne rouge en pointillés indique l'endroit où une première monocouche est presque complète [27].

La figure 3.12 montre le taux de recouvrement de Ge des trois premières couches en fonction du recouvrement total. Les lignes en pointillés indiquent une croissance couche par couche idéale (une première monocouche complète correspond à 100% puis la monocouche suivante est complétée). Pour une monocouche totale, le taux de recouvrement partiel de la 1<sup>ère</sup> monocouche est 80% et 20% pour la deuxième. Pour un taux total 2 MC, la 1<sup>ère</sup> monocouche est entièrement complétée (100%) et la 2<sup>ème</sup> est complétée jusqu'à 93% et le reste (7%) correspond à la formation de la 3<sup>ème</sup> monocouche. A ce taux, nous obtenons donc une surface presque plate sur la surface Si(111) (figure 3.12).

En évaporant 2MC de Ge sur Si, le diagramme LEED ne montre pas de réminiscence de la (7x7) (figure 3.13 -a). La topographie de la surface obtenue en STM confirme la qualité des multicouches de Ge. A grande échelle, il n'y a pas d'îlots 3D et la présence de terrasses d'environ 33nm de largeur (figure 3.13-b). A petite échelle, les images STM montrent que la reconstruction 5x5 induite par le germanium avec les 6 adatoms caractéristiques est de très bonne qualité avec très peu de défauts atomiques. Pour les états occupés, cette reconstruction se manifeste sous forme de deux triangles de différente hauteur avec 3 adatoms de Ge chacun (figure 3.13-c). Par contre, pour les images d'états inoccupés les adatoms de Ge ont la forme d'une fleur et ils ont tous la même hauteur (figure 3.13-d).

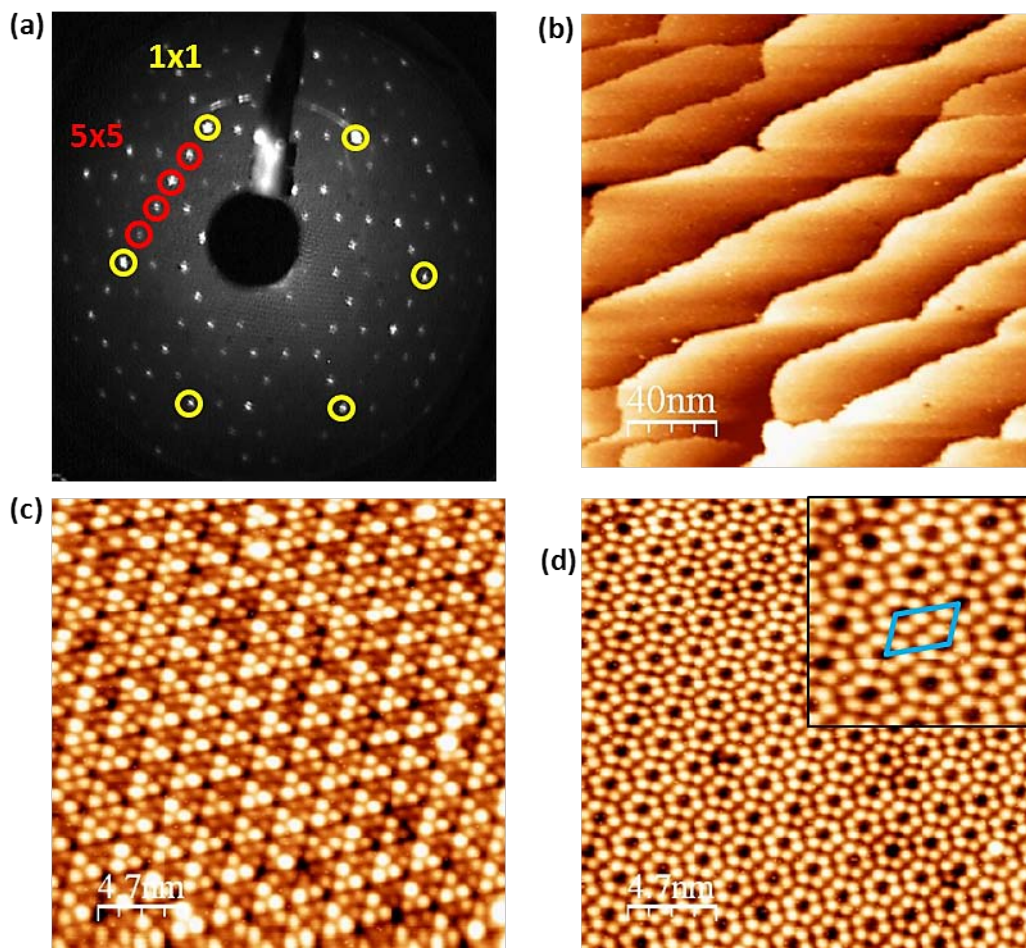


FIG. 3.13 – Dépôt de 2 MC de Ge sur Si(111)-7x7 à 500°C ; (a) Diagramme LEED à 50 eV. Les cercles jaunes et rouges indiquent les périodicités (1x1) et (5x5) respectivement ; (b) Image STM à grande échelle (200 x 200 nm<sup>2</sup>) ( $V_{\text{bias}} = -2 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 1 \text{ nA}$ ) ; (c) Etats occupés ( $V_{\text{bias}} = -1.2 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.3 \text{ nA}$ ) et (d) Etats inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +1.2 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.3 \text{ nA}$ ) avec la maille élémentaire en insert.

### 3.2.2 Structure de bande de Ge/Si(111)

Avant d'étudier le système Sn/Ge/Si, nous devons étudier les propriétés électroniques de Ge/Si(111) qui serviront comme référence. La reconstruction (5x5) induite par le Ge sur Si(111) a été étudiée par photoémission résolue en angle et par STM [34-36]. Du point de vue structural et électronique, cette reconstruction est proche de celle de (7x7). La reconstruction (5x5) est aussi expliquée par le même modèle atomique DAS [37], sauf que la (5x5) contient seulement 6 adatoms, 2 rest-atomes et 1 lacune au coin.

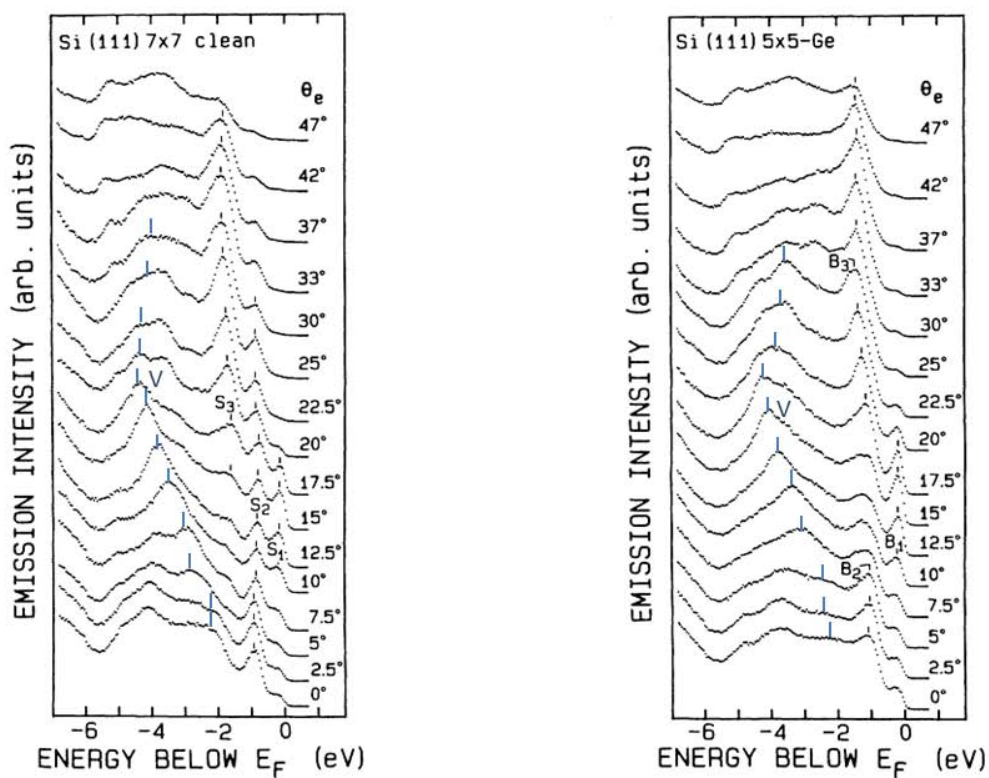


FIG. 3.14 – Spectres de photoémission à 21.2 eV dans la direction  $\overline{\Gamma K}$ . La surface Si(111)-7x7 (à gauche) et Ge/Si(111)-5x5 (à droite) [38].

Mesures de Martensson et al.

Nos mesures à Cassiopée.

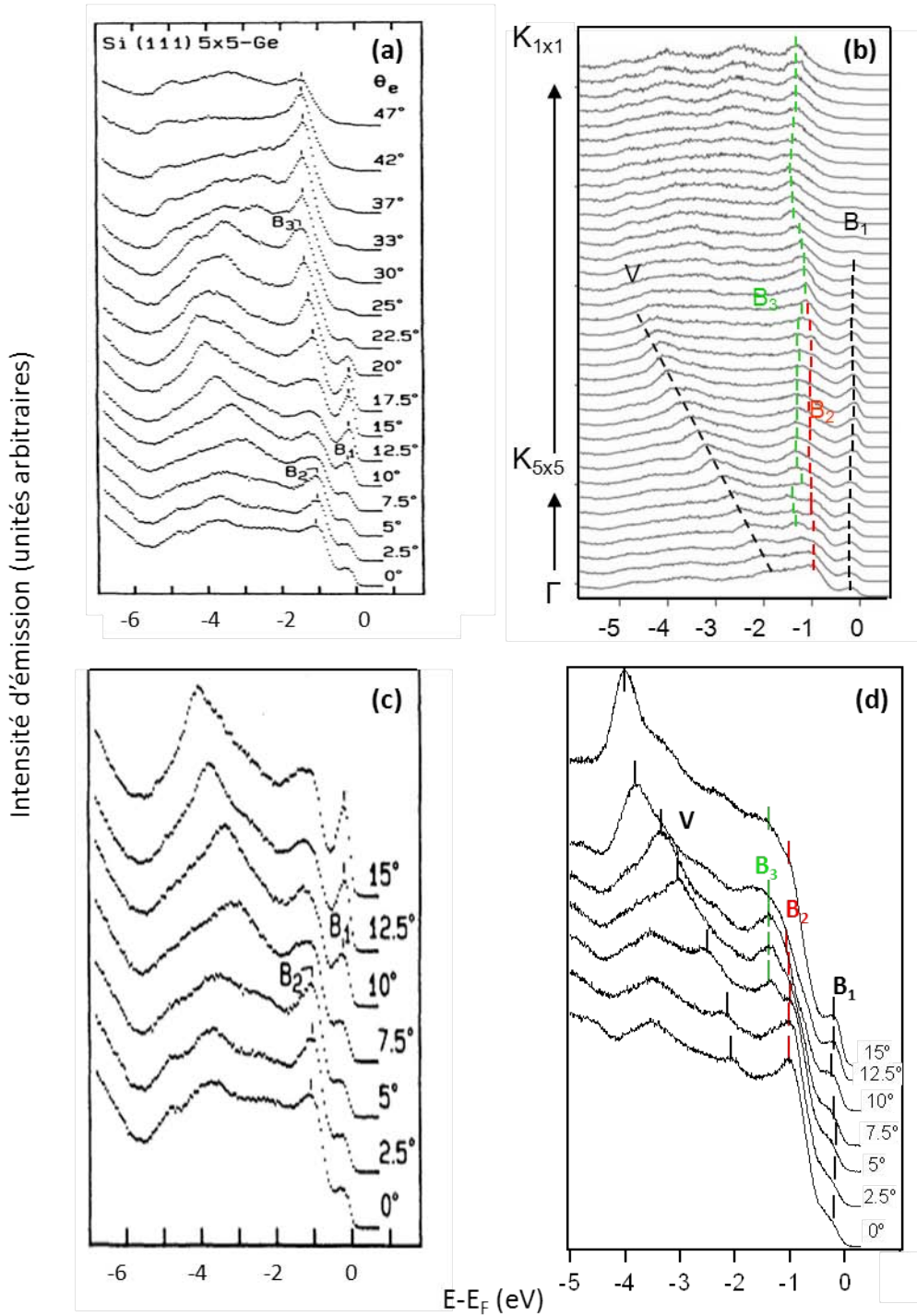


FIG. 3.15 – (a) Spectres de photoémission de Si(111)5x5-Ge mesurés à 21.2 eV obtenus par Martensson et al. [38]; (b) Structure de bande de Si(111)5x5-Ge à 21,2 eV dans la direction  $\overline{\Gamma K}$  mesurée sur la ligne Cassiopée; (c) Zoom de l'image a jusqu'à 15° [38]; et (d) Spectres de photoémission de Si(111)5x5-Ge à 21,2 eV à émission normale jusqu'à 15°.

Les propriétés électroniques de Ge/Si(111)-5x5 ont été étudiées par Martensson. La figure 3.14 montre les propriétés électroniques pour la surface Si-7x7 et Ge/Si-5x5. La similitude est due à la présence d'atomes et de rest-atomes qui sont à l'origine des états au niveau de Fermi. Les surfaces sont métalliques et comportent 3 états de surface ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  pour la 7x7  $\leftrightarrow$   $B_1$ ,  $B_2$  et  $B_3$  pour la 5x5) ainsi qu'une bande de volume chacune (V).

Les 3 états de surface dans Ge/Si-5x5 sont associés aux liaisons pendantes sur les adatoms ( $B_1$ ), aux liaisons pendantes sur les rests-atomes ( $B_2$ ) et aux liaisons arrières des adatoms ( $B_3$ ).  $B_1$  est observé à une énergie de  $\sim 0.12$  eV, il est peu dispersif et observable à des angles allant jusqu'à  $25^\circ$  en utilisant  $h\nu = 21.2$  eV.  $B_2$  se trouve à  $\sim 1.05$  eV en dessous du niveau de Fermi avec une largeur de bande de  $\sim 0.35$  eV, il est clairement visible près de l'émission normale et il est aussi peu dispersif. A de faibles angles d'émission  $B_3$  coïncide en énergie avec  $B_2$  et disperse ensuite de façon plus marquée (figure 3.15-a et c) [38]. Nos mesures de photoémission sur 2 MC de Ge/Si(111)-5x5, représentent la même structure de bande que celle de Martensson mais avec une meilleure résolution qui nous permet de distinguer  $B_3$  même à partir de  $5^\circ$  comme le montrent une sélection des spectres précédents de photoémission (figure 3.15-b et d).

La figure 3.16 montre la relation de dispersion des états de surface. Nos mesures (cercles ouverts) sont en bon accord avec celles de Martensson et al. (cercles pleins). Dans notre cas, les mesures de dispersion sont faites avec une meilleure résolution et sont plus complètes parce que nous explorons une large plage dans le réseau réciproque, avec une distance de 1.09 et 0.21  $\text{\AA}^{-1}$  pour  $\overline{\Gamma K}_{1 \times 1}$  et  $\overline{\Gamma K}_{5 \times 5}$  qui correspond à un angle d'émission d'environ  $28^\circ$  et  $6^\circ$  respectivement.

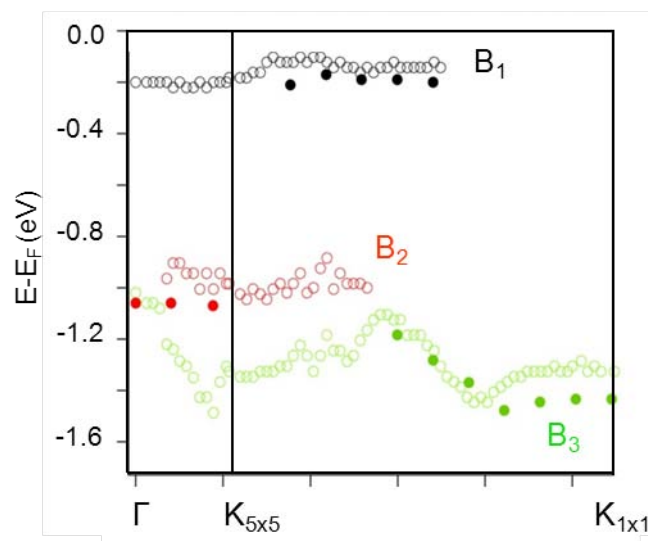


FIG. 3.16 – Comparaison des dispersions en énergie pour les états de surfaces de Ge/Si-5x5 à 21.2 eV. Les cercles ouverts représentent nos dispersions et les cercles pleins celles obtenues par Martensson et al. [38].

Nous avons donc réussi à préparer des surfaces de Ge/Si(111) homogènes et entièrement reconstruites en (5x5) avec des propriétés électroniques comparables à celles de la surface Si(111)-7x7 (i.e. métallicité) et en bon accord avec les résultats de la littérature. L'étape suivante consiste à évaporer l'étain et étudier l'interface Sn/Ge/Si(111).

### 3.2.3 Elaboration et caractérisation structurale de la $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Nous voulons déterminer l'origine de la transition de Mott dans les interfaces Sn/Ge(111) et Sn/Si(111). Pour ce faire, nous comptons étudier l'interface Sn/Ge/Si(111) où l'étain est déposé sur des couches de Ge contraintes sur du Si. Cela nécessite donc un travail préalable de croissance pour obtenir des reconstructions homogènes.

Pour élaborer l'interface Sn/Ge/Si(111), nous évaporons sur un substrat de Ge/Si(111)-5x5 homogène de l'étain à l'aide d'une cellule d'évaporation maintenue à une température de 900 °C dans une pression de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Dans un premier temps, nous cherchons une éventuelle reconstruction induite par le Sn. La variation de la température de dépôt et le temps d'évaporation sont essentiels pour trouver les conditions d'évaporation. Nous avons essayé plusieurs taux de recouvrement et plusieurs températures de dépôt, en allant de la température ambiante jusqu'à 500 °C. Cette température que nous avons fixé comme limite correspond à l'interdiffusion du Ge (au-delà de 550 °C). A l'exception de 300 °C où nous observons une nouvelle reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (abrégée «  $2\sqrt{3}$  » par la suite), les autres températures étudiées montrent un diagramme LEED (5x5) atténué pour de faibles dépôts de Sn ensuite une reconstruction (1x1) avec un fond diffus pour des taux plus importants. Les images STM qui correspondent au LEED (1x1) montrent une surface très désordonnée (figure 3.17).

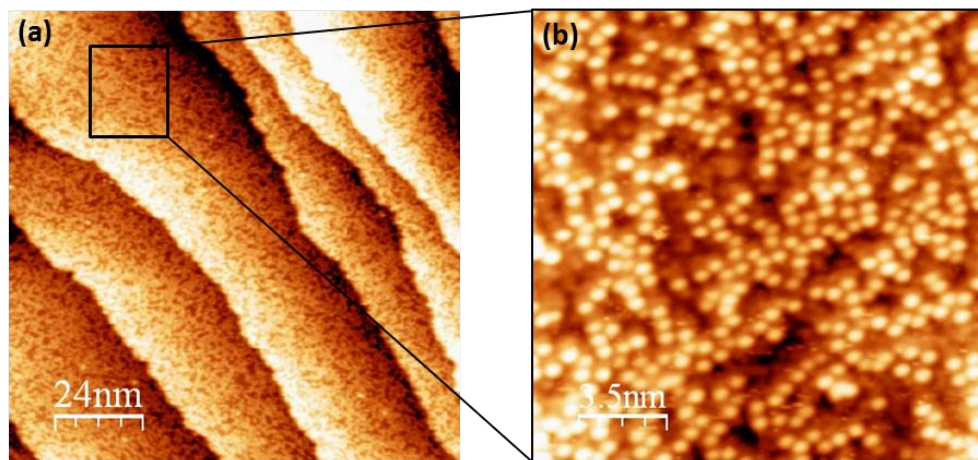


FIG. 3.17 – Images STM de Sn déposés sur Ge/Si(111) à 400°C ( $V_{\text{bias}} = -2$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 1$  nA). (a) Grande échelle :  $120 \times 120$  nm<sup>2</sup>. Le carré représente un zoom sur b et (b) Zoom de l'image a.

Dans la seconde étape, nous optimisons le taux d'évaporation à 300°C qui semble être prometteur. Après un dépôt d'environ de 0.1 MC, le diagramme LEED montre que la reconstruction (5x5) s'affaiblit avec des traces d'une nouvelle symétrie  $2\sqrt{3}$ . Le STM confirme l'apparition d'une reconstruction avec un paramètre de maille de l'ordre 1.25 nm, en accord avec le paramètre de maille théorique de  $2\sqrt{3}$ .



L'optimisation se poursuit en rajoutant du Sn. La saturation a eu lieu après un dépôt de 20 minutes où la surface est la plus ordonnée. La topographie de la surface contient un maximum de domaines de Sn de taille  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  d'environ. Autour de ces domaines, il reste des régions désordonnées (figure 3.18-b-d). Le diagramme LEED à saturation montre une reconstruction  $2\sqrt{3}$  avec peu de diffusion (figure 3.18-a).

Au-delà de la saturation, il n'y a aucun changement en STM et il n'est pas possible d'améliorer l'ordre sur la surface.

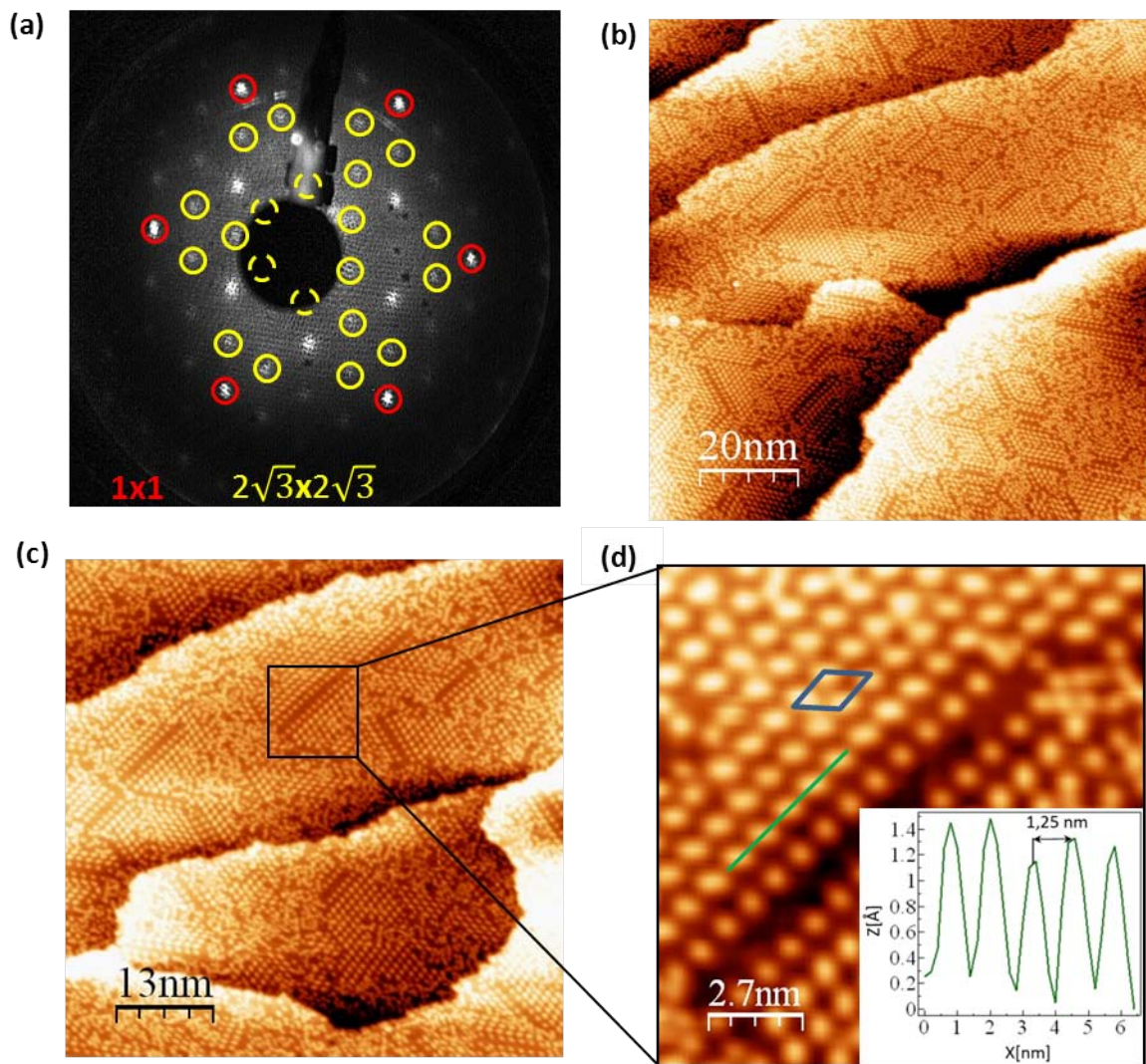


FIG. 3.18 – Sn déposé sur Ge/Si(111) pendant 20 minutes à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Diagramme LEED à  $60 \text{ eV}$ . Les cercles rouges et jaunes indiquent les périodicités  $(1 \times 1)$  et  $2\sqrt{3}$  respectivement. Images STM à différentes échelles (b)  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  ( $V_{\text{bias}} = -1.9 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.4 \text{ nA}$ ). ; (c)  $65 \times 65 \text{ nm}^2$  ( $V_{\text{bias}} = -1.9 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.7 \text{ nA}$ ) Le carré représente un zoom sur d et (d) Zoom de l'image c. La ligne continue en vert désigne son profil en insert. Le parallélogramme bleu indique la maille élémentaire de la reconstruction  $2\sqrt{3}$ .

Afin de comprendre la structure optimisée de Sn sur Ge/Si, nous avons analysé le niveau de cœur de Sn4d. Les mesures ont été effectuées à une énergie de 80 eV où la section efficace de l'étain est maximale. Nous avons mesuré à émission normale et incidence rasante pour être sensible au volume et à la surface respectivement (figure 3.19).

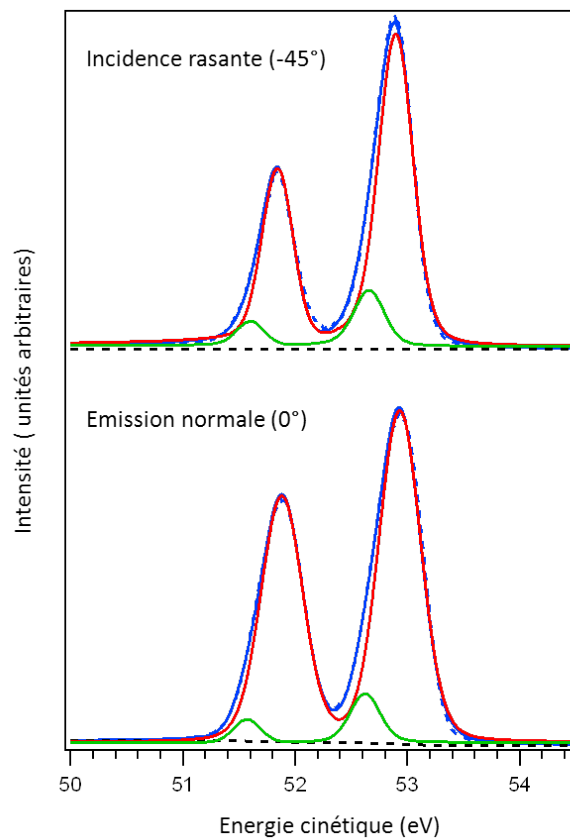


FIG. 3.19 – Décomposition du niveau de cœur Sn4d mesuré à une énergie de photon de 80 eV à émission rasante (en haut) et à émission normale (en bas). Les points indiquent le spectre brut et les lignes continues en rouge et vert indiquent les différentes composantes.

L'ajustement a été réalisé avec deux composantes : une majeure (rouge) et une mineure (verte). Le rapport d'intensité entre ces deux est toujours d'environ 10% à émission normale et rasante. Comme le rapport d'intensité ne change pas entre la sensibilité de surface à émission normale et celle du volume à incidence rasante, il s'agit donc de deux composantes de surface. Nous associons la composante majeure à la reconstruction de la surface et la composante mineure aux défauts à la surface liés aux régions désordonnées d'étain (figure 3.18). Cette décomposition de la raie de cœur de Sn4d permet d'exclure une interdiffusion de l'étain dans les couches de Ge.

### 3.2.4 Structure de bande de Sn/Ge/Si

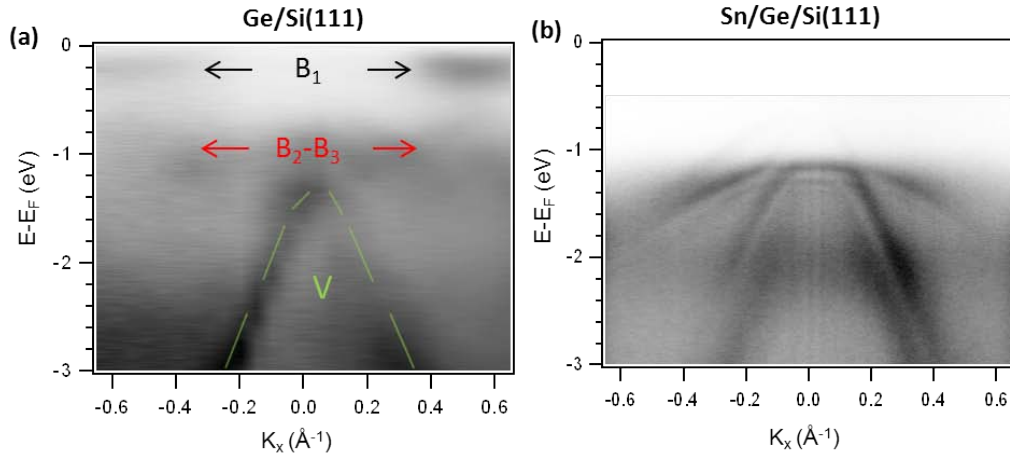


FIG. 3.20 – Bandes de valence mesurées à  $h\nu = 29\text{eV}$  et à une température de 300K à émission normale dans la direction  $\overline{\Gamma M}_{1 \times 1}$  avant et après dépôt de Sn. (a) Ge/Si-5x5 avant dépôt. Les flèches indiquent les états de surfaces liés au germanium ( $B_{1,2,3}$ ) et la ligne non continue indique la bande de volume ( $V$ ) ; (b) Sn/Ge/Si- $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  après dépôt d'étain à 300°C .

Une fois la structure de la nouvelle phase  $2\sqrt{3}$  optimisée, nous étudions ses propriétés électroniques par photoémission résolue en angle.

Nous présentons la structure de bandes de Ge/Si-5x5 et celle de la nouvelle phase  $2\sqrt{3}$  induite par l'étain à température ambiante. La figure 3.20, nous permet d'observer les modifications induites par l'étain. Dans la structure de bande de Ge/Si-5x5, nous observons l'état de surface  $B_1$  à une énergie de liaison d'environ 100 meV, et de l'intensité à -1 eV correspondant aux états de surface  $B_2$  et  $B_3$ , ainsi qu'une bande de volume dispersive entre -3 et -1 eV (figure 3.20-a) [38]. La qualité de l'image n'est pas optimale parce qu'elle est reconstituée à partir de multiples mesures avec la fenêtre de détection de l'analyseur parallèle à  $\overline{\Gamma K}$  par coupe et interpolation de l'ensemble de ses mesures pour obtenir  $\overline{\Gamma M}$ . Après dépôt de Sn, le système change d'une manière drastique. Le dépôt de Sn supprime les états de surface liés au germanium et fait apparaître de nouvelles bandes dans la structure de bandes (figure 3.20-b). Comparons maintenant cette structure de bandes avec celles de Sn/Si et Sn/Ge. La bande de valence de Sn/Si/Ge (figure 3.21-a et b) est très différente de celles des deux interfaces Sn/Si et Sn/Ge (figure 3.21-c-f). La photoémission n'observe pas de poids spectral près de niveau de Fermi, qui devrait apparaître même par des petits domaines ordonnés de Sn. Le système est donc un isolant de bande à température ambiante. De plus, il n'y a pas de modifications appréciable dans la structure électronique (figure 3.22) ni dans les niveaux de cœur (figure 3.23) à basse température.

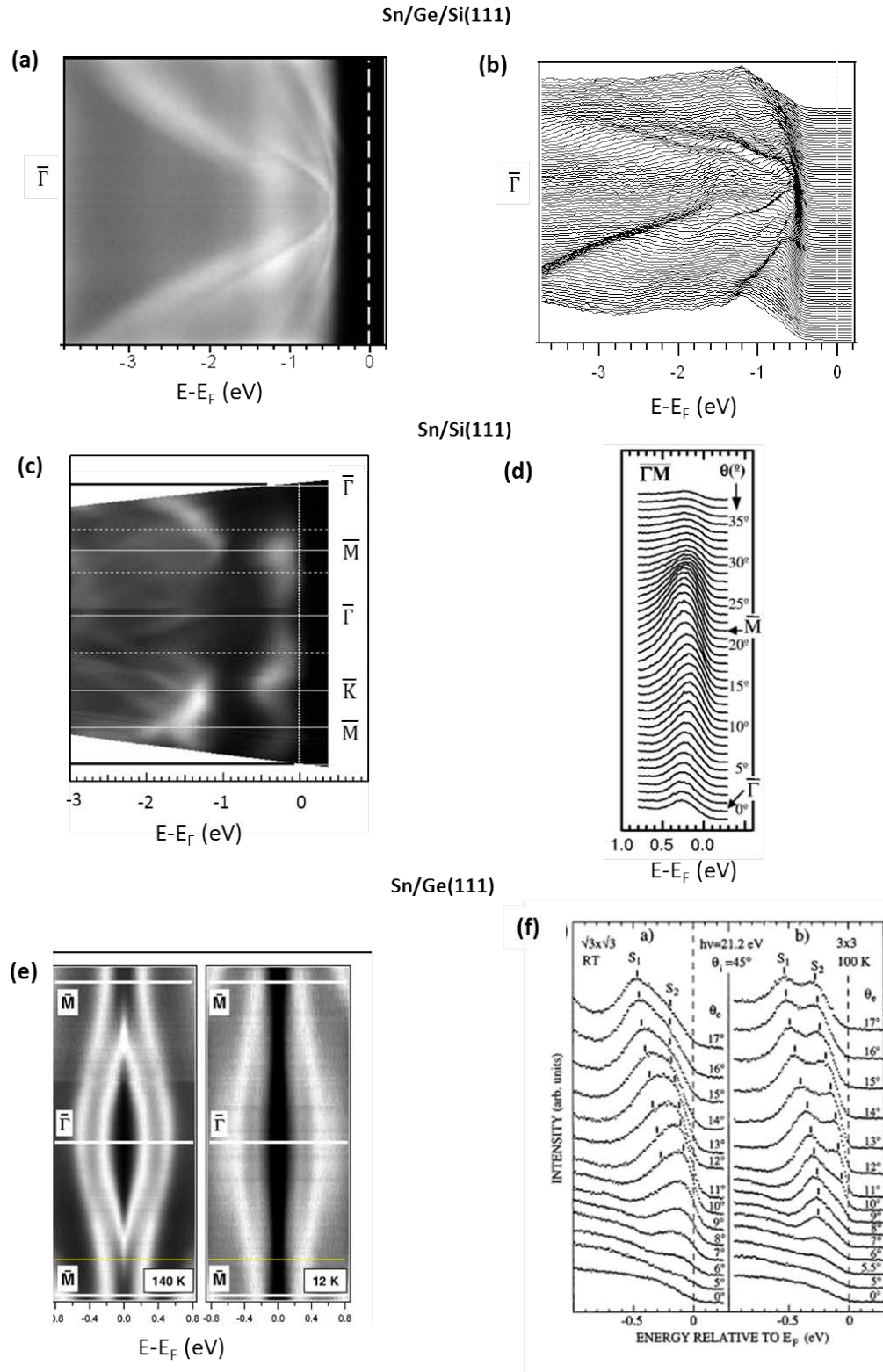


FIG. 3.21 – Structure de bandes. (a) Sn/Ge/Si(111) dans la direction  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  mesurée à 300 K (b) Dispersions de a. La ligne en pointillés indique  $E_F$ . (c) Sn/Si(111) dans les deux directions  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  et  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ . Les différentes lignes indiquent les points de symétrie et (d) Dispersions dans la direction  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  [3] (e) Sn/Ge(111) la direction  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . La phase  $\sqrt{3}$  mesurée à 140 K (à gauche) et la phase mesurée à 12 K (3x3) (à droite) [1] et (f) D'après [4].

Maintenant, nous étudions l'effet de la température sur la reconstruction  $2\sqrt{3}$  de Sn/Ge/Si(111). Une comparaison des niveaux de cœur de Ge-3d et Sn4d montrent des structures similaires aux deux températures (figure 3.22).

Des mesures de la structure de bande ont été effectuées à température ambiante dans un premier temps, ensuite à basse température (6K) sur le même échantillon à une énergie de photon de 29 eV. La comparaison des deux températures selon la direction  $\overline{\Gamma M}$  de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  montre que la bande interdite reste inchangée lors du refroidissement. De plus, une coupe isoénergétique à 1500 meV en dessous du niveau de Fermi confirme que la bande de valence est la même dans toutes les régions explorées de l'espace réciproque. Il n'y a pas donc de modifications évidentes dans la structure électronique en fonction de température explorée (figure 3.23). Nous n'observons donc pas des changements de propriétés électroniques ni sur les environnements chimiques des atomes de Sn. La surface est un isolant de bande indépendamment de la température.

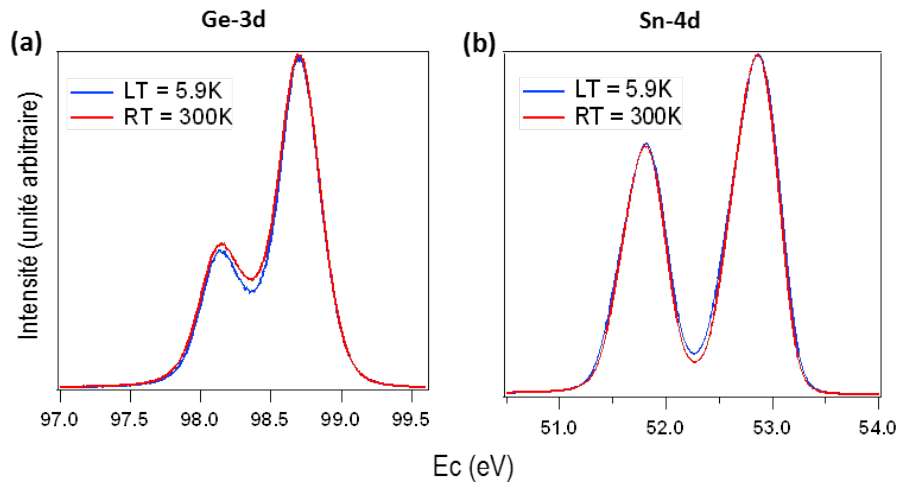


FIG. 3.22 – Niveaux de cœur à émission normale effectués sur Sn/Ge/Si en différentes températures (6 et 300 K). (a) Ge3d à  $h\nu = 130$  eV et (b) Sn4d à  $h\nu = 80$  eV.

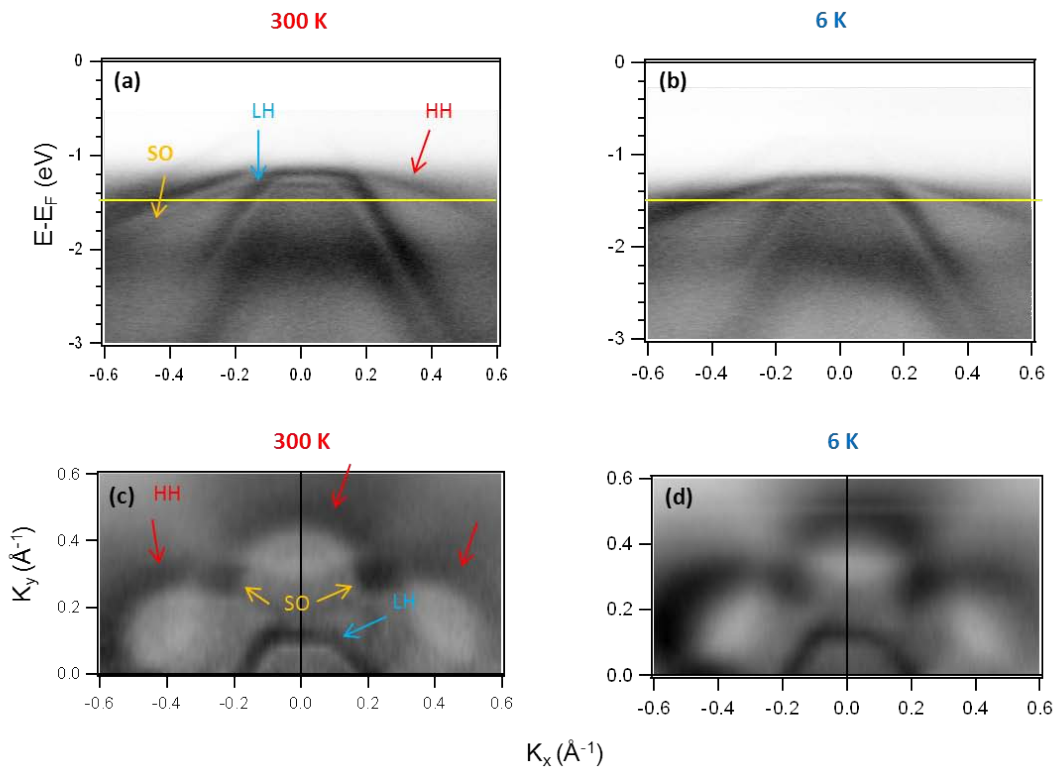


FIG. 3.23 – Structure de bandes de la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Ge/Si mesurée à 29 eV à différentes températures. (a) Bande de valence à 300 K ; (b) Bande de valence 6 K ; (c) et (d) Coupes isoénergétiques à -1500 meV de la bande de valence à 300 et 6 K respectivement.

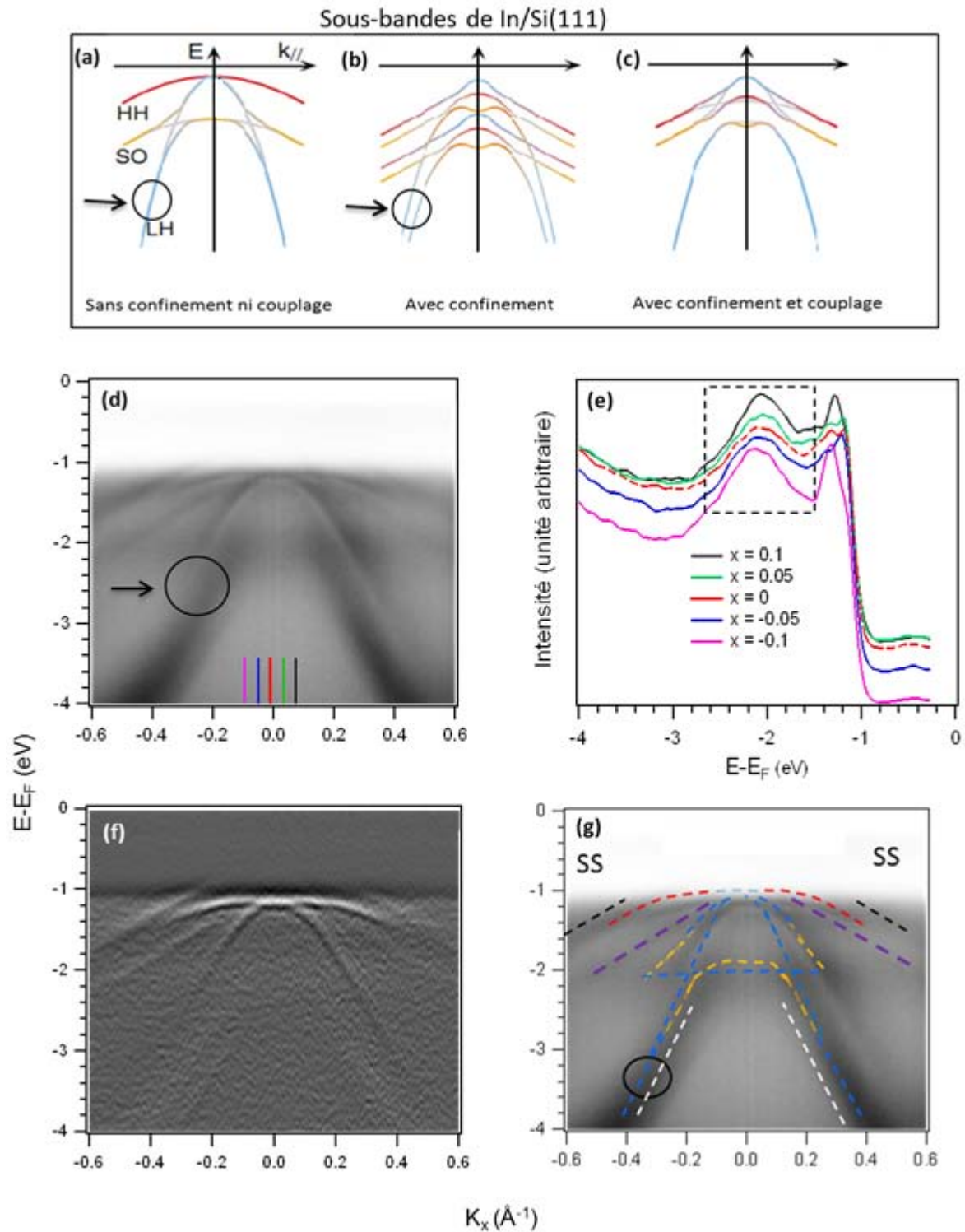


FIG. 3.24 - (a-c) In/Si(111). Schémas des dispersions de sous-bandes de nature 'trou lourd HH' (line rouge), 'trou léger LH' (line bleue) et une bande due au couplage spin-orbite SO (line jaune) [39]. Mesures de photoémission prises à  $h\nu = 25$  eV sur Sn/Ge/Si (d) Bande de valence à 300K. Les lignes en bas de l'image désignent le lieu de la coupe effectuée dans e ; (e) Coupes en différents points de l'espace réciproque de d ; (f) Dérivée seconde de c et (g) Illustration de sous bandes pour Sn/Ge/Si. SS désigne un état de surface.

Nous constatons par ailleurs que les dispersions de bandes de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  après le dépôt de Sn sont similaires à celles de In/Si(111)-7x7 pour une monocouche d'indium (figure 3.24-a, b et c). Dans le cas de In/Si, une complexité plus grande de la structure électronique est due au confinement électronique dans le puits de potentiel créé par la courbure de bandes d'un semiconducteur de type-n. En fonction du dopage, le nombre des sous-bandes qui sont des états électroniques quantifiés résultant du confinement dans le puits de potentiel varie. A fort dopage (de l'ordre  $1.10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour In/Si(111)), le puits de potentiel est plus profond et le nombre de sous-bandes augmente. Pour un faible dopage (de l'ordre  $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$  pour In/Si(111)) il y en a moins [39]. Les signatures spectrales des bandes de volume sont caractérisées par la dispersion d'un trou lourd (heavy hole) et d'un trou léger (light hole) avec un couplage spin-orbite (split-off). La bande du trou lourd disperse faiblement en fonction du vecteur d'onde à cause d'un petit chevauchement (overlap) entre les orbitales. Contrairement à la bande du trou lourd, la bande du trou léger disperse fortement à cause d'un chevauchement plus important entre les orbitales. Par ailleurs, en fonction du couplage entre les différentes sous-bandes, la structure électronique globale est aussi modifiée (figure 3.24-c).

Maintenant, regardons Sn/Ge/Si. Le dopage de nos échantillons est de l'ordre de  $3.10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ce qui correspondrait sur In/Si à un nombre limité de sous-bandes. Cependant, les bandes de Sn/Ge/Si ne semblent pas suivre le comportement de In/Si soit avec un simple confinement ou avec un confinement plus couplage entre les sous bandes (figure 3.24-d et e). Nous identifions plutôt une situation intermédiaire. En effet, il y a une levée de dégénérescence de la bande liée au trou léger (LH) -indiquée par un cercle- (figure 3.24-d et g) ainsi que un faible nombre de sous bandes (figure 3.24-c). Je montre un schéma de l'attribution que nous faisons des états de volume à la figure 3.24-g. La séparation de spin-orbite avec un couplage  $\Delta_{so}$  de l'ordre de 10 meV entre la bande à caractère trou lourd et trou léger. De plus, la bande de valence montre un état de surface (SS) lié à l'étain entre -1.8 et -1.1 eV dans une plage entre 0.2 et 0.6  $\text{\AA}^{-1}$  de deux côtés du point  $\bar{\Gamma}$  (figure 3.24-g), observé aussi dans la dérivée seconde (figure 3.24-f).



### 3.3 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons maîtrisé la préparation de la phase (5x5) de Ge/Si(111) comme le montrent nos études LEED, STM et photoémission. Le STM montre des images de reconstruction (5x5) de grande qualité. Les mesures de la photoémission de la structure électronique révèlent un système métallique qui comporte trois états de surface dus aux liaisons pendantes des adatoms, aux liaisons pendantes des rest-atomes et aux liaisons arrières des adatoms. Nos mesures de la bande de valence sont en bon accord avec celles de la littérature.

Le dépôt d'étain à 300 °C sur Ge/Si(111)-5x5 induit une reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  qui modifie les propriétés électroniques. La nouvelle reconstruction est semiconductrice où les domaines que nous avons sont insuffisants pour développer des états de surface bien définis. Cette structure de bandes reste inchangée à toute température et les niveaux de cœur ne changent pas aussi en fonction de la température. Vu que, nous n'observons pas d'état de surface près du niveau de Fermi en photoémission, l'interface Sn/Ge/Si ne peut pas donc permettre l'étude d'une transition de Mott et par conséquent elle ne permet pas déterminer l'origine des transitions de Mott dans Sn/Ge et Sn/Si.

En revanche, nous avons identifié dans la structure électronique des signatures spectrales correspondantes au confinement électronique dû au potentiel triangulaire qui établit la courbure de bandes dans le régime proche de la surface.

## Bibliographie

- [1] R. Cortès, A. Tejada, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel and A. Mascaraque, Phys. Rev. Lett. 96, 126103 (2006).
- [2] A. Tejada, R. Cortès, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel and A. Mascaraque, Phys. Rev. Lett. 100, 026103 (2008).
- [3] J. Lobo, A. Tejada, A. Mugarza and E. G. Michel, Phys. Rev. B 68, 235332 (2003).
- [4] R. I. G. Uhrberg and T. Balasubramanian, Phys. Rev. Lett. 81, 2108 (1998).
- [5] J. Avila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. Le Lay, J. Ortega, R. Perez and F. Flores, Phys. Rev. B. 82, 442 (1999).
- [6] M. Göthelid, M. Björkqvist, T. M. Grehk, G. LeLay and U. O. Karlsson, Phys. Rev. B. 52, R14352 (1995).
- [7] R. I. G. Uhrberg, H. M. Zhang, T. Balasubramanian, S. T. Jemander, N. Lin and G. V. Hansson, Phys. Rev. B 62, 8082 (2000).
- [8] L. Petaccia, L. Floreano, A. Goldoni, D. Cvetko, A. Morgante, L. Grill, A. Verdini, G. Commelli, G. Paolucci et S. Modestti , Phys. Rev. B 64, 193410 (2001).
- [9] D. Farias, W. Kamisiki, J. Lobo, J. Ortega, E. Hulpke, R. Perez, F. Flores and E. G. Michel, Phys. Rev. Lett. 91, 16103 (2003).
- [10] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, M. Bartkowiak, R. Stumpf and E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 79, 2859 (1997).
- [11] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer and R. Stumpf, Nature 381, 398 (1996).
- [12] M. G. Rad, M. Göthelid, G. LeLay, U. Karlsson, T. Grehk and A. Sandell, Surf. Sci. 477, 227 (2001).
- [13] M. E. Davila, J. Avila, M. C. Asensio and G. LeLay, Phys. Rev. B 70, 241308 (2004).
- [14] T. L. Lee, S. Warren, B. C. C. Cowie and J. Zegenhagen, Phys. Rev. Lett. 96, 046103 (2006).
- [15] L. Jurczyszyn, J. Ortega, R. Perez nad F. Flores, Surf. Sci. 482-485, 1350 (2001).
- [16] S. De Gironcoli, S. Scandolo, G. Ballabio, G. Santoro and E. Tosatti, Surf. Sci. 454-456, 172 (2000).
- [17] R. Cortès et al., Communication privée.
- [18] T. C. Chiang, M. Y. Chou, T. Kidd et T. Miller, Condens. Matter 14, R1-R20 (2002).
- [19] H. Morikawa, I. Matsuda and S. Hasegawa, Phys. Rev. B65, 201308(R) (2002).
- [20] F. Ronci, S. Colonna, A. Cricenti and G. LeLay, Phys. Rev. Lett. 99, 166103 (2007).

- [21] G. Profeta and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* 98, 086401 (2007).
- [22] S. Modesti, L. Petacciadesti, G. Ceballos, I. Vobornik, G. Panaccione, G. Rossi, L. Ottaviano, R. Larciprete, S. Lizit and A. Goldoni, *Phys. Rev. Lett.* 98, 126401 (2007).
- [23] G. Dolling and R. A. Cowley, *Proc. Phys. Soc.* 88, 463 (1966).
- [24] D. A. Broido, A. Ward and N. Mingo, *Phys. Rev. B* 72, 014308 (2005).
- [25] S. Biernacki and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 63, 290 (1989).
- [26] H. H. Weitering, X. Shi, P. D. Johnson, J. Chen, N. J. DiNardo and K. Kempa, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1331 (1997).
- [27] B. Voigtlander, *Surface Science Reports.* 43, 127-254 (2001).
- [28] N. Motta, A. Sgarlata, R. Calarco, Q. Nguyen, J. Castro Cal, F. Patella, A. Balzarotti and M. De Crescenzi, *Surf. Sci.* 406, 254-263 (1998).
- [29] U. Kohler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Muller and M. Henzler, *Surf. Sci.* 248, 321-331 (1991).
- [30] M. Okada, A. Muto, H. Ikeda, S. Zaima and Y. Yasuda, *J. Cryst. Growth* 188, 119 (1998).
- [31] A. W. Denier van der Gon, R. M. Trom and M. C. Reuter, *Thin Solid Films* 236, 140 (1993).
- [32] F. K. LeGoues, M. Hammar, M. C. Reuter and R. M. Trom, *Surf. Sci.* 349, 249 (1996).
- [33] Y. -W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1020 (1990).
- [34] T. Miller, T. C. Hsieh, P. John, A. P. Shapiro, A. L. Wachs and T. C. Chiang, *Phys. Rev. B* 33, 4421 (1986).
- [35] R. S. Becker, J. A. Golovchenko and B. S. Swartzentruber, *Phys. Rev. B* 32, 38455 (1985).
- [36] T. Fukuda, *Surf. Sci.* 351, 103 (1996).
- [37] D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* 30, 4470 (1984).
- [38] P. Martensson, W.-X. Ni and G. V. Hansson, *Phys. Rev. B* 36, 5974 (1987).
- [39] S. N. Takeda, N. Higashi and H. Daimon, *Phys. Rev. Lett.* 94, 037401 (2005).



## Chapitre 4

### Corrélation électronique et l'interface Sn/Si(111) :B- $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

#### 4.1 Etude du substrat Si(111) :B

Selon la méthode de préparation, nous pouvons avoir différentes reconstructions sur la surface Si(111) pour minimiser son énergie totale. Deux reconstructions très connues sont la (2x1) et la (7x7). Cependant, d'autres reconstructions apparaissent sous l'influence des dopants du Si. Parmi ces dopants, il y a les éléments chimiques trivalents du groupe III (B, Al, Ga et In). Le Si dopé avec du B (Si :B(111)) se reconstruit par exemple en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (abrégée «  $\sqrt{3}$  » par la suite), qui a été observée pour la première fois en RHEED [1,2]. D'un point de vue fondamental, elle a été étudiée parce que des effets de corrélations peuvent apparaître dans les interfaces alcalins Si :B- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [3-6].

Au cours de cette étude, je me suis intéressé aux effets de corrélations sur l'interface Sn/Si :B(111) car c'est un système hybride entre Sn/Si(111) et K/Si(111) :B.

##### 4.1.1 Elaboration de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur Si(111):B

Avant de réaliser les interfaces Sn/Si(111) :B, j'ai d'abord étudié la surface Si(111):B- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , elle est très différente du point de vue structural et électronique de la reconstruction (7x7). Le B se substitue aux Si sous les adatoms de Si et passive ainsi la surface [7]. En effet, comme le B a un nombre d'électrons plus faible que le Si (i.e le B a 3 électrons de valence tandis que le Si en a 4), l'adatome du Si transfère un électron de sa liaison pendante vers l'atome de B et par conséquent l'état de surface lié aux liaisons pendantes se vide et la réactivité de surface se réduit [8-12].

Je vais maintenant décrire la manière d'élaborer la reconstruction  $\sqrt{3}$  sur Si(111) :B, la manière de la caractériser du point de vue structural (STM et LEED), chimique (AES) et des propriétés électroniques par photoémission angulaire. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer la  $\sqrt{3}$ . Elle peut être obtenue soit par décomposition des composés chimiques telles que  $B_{10}H_{14}$  et  $HBO_2$  à haute température sur Si(111) [4,13], ou par recuit à haute température sur une surface Si(111) fortement dopée en bore, ce qui fait migrer les dopants vers la surface [14]. Dans

l'équipe, il y avait l'expérience de la préparation par recuit qui conduit à des surfaces de bonne qualité. C'est donc cette méthode que j'ai choisie.

Nous avons utilisé des échantillons de Si (111) fortement dopés en bore avec une concentration en volume de  $5.10^{19}$  atomes/cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à une résistivité de  $10^{-3}$  Ω.cm. La préparation se fait par chauffage en courant direct dans la chambre de préparation.

La procédure de préparation est la suivante :

1. L'échantillon est dégazé lentement jusqu'à 600 °C pendant 5-6 heures dans une pression qui ne dépasse pas  $2.10^{-9}$  mbar. Le but est d'avoir à la fin une pression de l'ordre de  $3.10^{-10}$  mbar à cette température. Cette étape enlève les contaminants de la surface.
2. Une deuxième étape consiste à effectuer plusieurs flashes à 1200°C durant 15 secondes dans une pression de l'ordre de  $2.10^{-9}$  mbar en moyenne ( $5.10^{-10}$  mbar pour le dernier). Cette étape a pour but d'éliminer l'oxyde natif.
3. Après le dernier flash, la température est maintenue à 850 °C pendant une heure dans une pression de l'ordre de  $5.10^{-10}$  mbar. Dans cette étape, les atomes de bore ségrégent vers la surface pour former la reconstruction  $\sqrt{3}$ . La durée du recuit est importante.
4. Pour finir, l'échantillon est refroidi à 30 °C/minute de 850 °C jusqu'à 600 °C, en restant une minute à chaque palier. Dès 600 °C, nous refroidissons jusqu'à la température ambiante plus rapidement.

#### 4.1.2 Caractérisation structurale et chimique

Après la préparation de la reconstruction  $\sqrt{3}$  du Si(111) :B, la qualité de la surface est contrôlée par diffraction d'électrons lents et par microscopie à effet tunnel (figure 4.1). Le diagramme LEED montre deux types de taches d'intensité différentes à 40 eV. Les plus intenses (entourées en jaune) proviennent de la symétrie (1x1) du substrat. Les taches moins intenses (entourées en rouge) sont associées à la reconstruction ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° (figure 4.1-a). Par ailleurs, le STM nous indique bien un paramètre de maille d'environ 6.7 Å (figure 4.1-c), en accord avec les 6.6 Å attendus pour la reconstruction  $\sqrt{3}$  ( $\sqrt{3}$  x le paramètre de maille (1x1) dans la surface :  $3.84 \text{ Å} \times \sqrt{3}$ ). Les images STM montrent aussi la qualité de la surface. Il y a cependant quelques défauts qui apparaissent de manière différente sur les états occupés et inoccupés (figure 4.1-b et d). L'imagerie des états inoccupés (voltage positif) montre que la plupart des adatoms de Si avec deux adatoms isolés très brillants en forme de fleur. Elle montre également de zones sombres (indiquées par des flèches) (figure 4.1-b). Les études de Berthe et al. [15] sur la même surface par STM nous permettent d'identifier les zones sombres observées.

La figure 4.2 donne les images STM individuelles des adatoms de Si en fonction de la position du bore de la 5<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> couche dans leurs états occupés, dans la première ligne. Les vues de côté des simulations des images STM et la position de l'atome de bore sont montrées dans les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> lignes respectivement. La signature de l'atome de bore dans la 5<sup>ème</sup> jusqu'à la 8<sup>ème</sup> couche indique la même forme d'intensité des adatoms de Si avec différentes orientations.

Si l'atome de bore se trouve dans la 9<sup>ème</sup> couche, les adatoms de Si autour de l'adatome central ont la même intensité [15]. La corrélation des résultats de Berthe et al. montre la variation de l'intensité observée en fonction de la position du bore et nos résultats STM qui mettent en évidence une modification de la densité électronique des adatoms de Si en fonction de la position de l'atome de B. Cela nous permet d'associer aux états inoccupés (figure 4.1-b), les adatoms de Si qui sont complètement passivés avec un atome de B en dessous (plus précisément dans la 2<sup>ème</sup> couche : section 4.1.3). Les deux adatoms du Si (en forme de fleur) qui sont au-dessous d'une lacune de bore. Ceci a pour conséquence que la liaison pendante sur ces adatoms présente un électron non lié à un autre atome [11]. Les zones sombres (indiquées par des flèches) sont associées aux adatoms du Si avec un atome de bore en sous surface, c'est-à-dire plus profond que sa position normale en deuxième couche (figure 4.1-b). Aussi, le contraste de ces défauts change avec la polarité. Pour les états occupés (voltage négatif) (figure 4.1-d), les adatoms de Si au-dessous d'une lacune de bore apparaissent comme des trous sombres et le B en sous-surface profonde apparaît plus brillant (figure 4.1-d). Cette inversion de contraste pour la lacune de bore est due à l'injection des électrons dans les états inoccupés dans la liaison pendante qui y présente un maximum de densité d'états qui apparaît avec un maximum d'intensité [11].

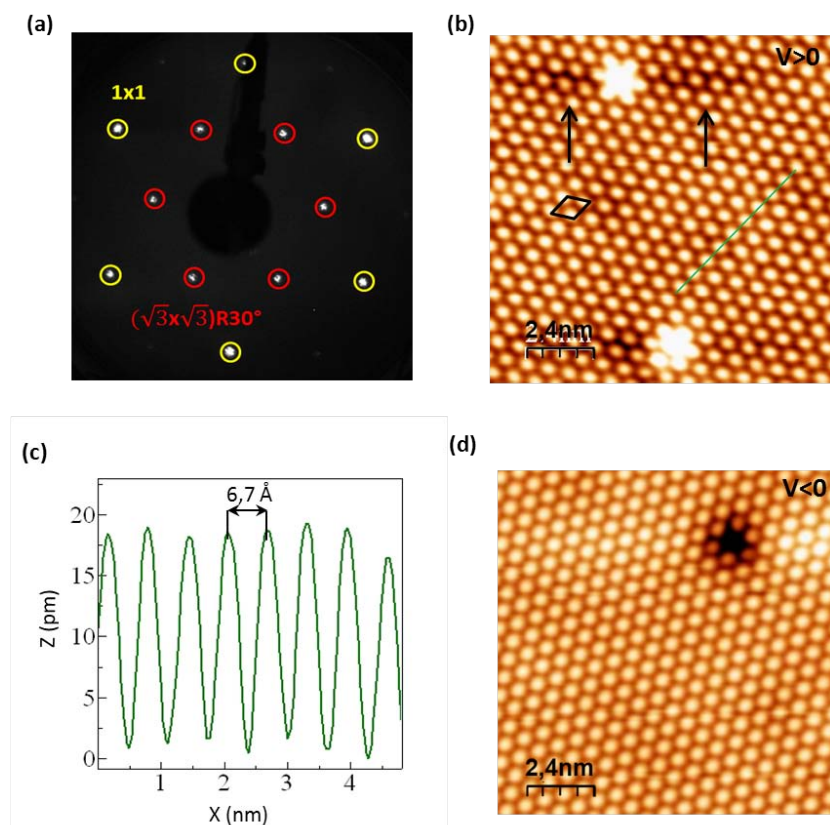


FIG. 4.1 – Reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur Si(111):B. (a) Diagramme LEED à une énergie primaire d'électrons de 40 eV. Les cercles jaunes et rouges indiquent les périodicités de la  $(1 \times 1)$  et la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  respectivement ; (b) Image STM des états inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +2$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.2$  nA). Le losange noir montre la maille élémentaire et la ligne verte indique le profil effectué dans l'image c. Les flèches montrent différents contrastes liés à l'atome du bore qui se trouve plus profond

que sa position normale ; (c) Profil de l'image b et (d) Image STM des états occupés ( $V_{\text{bias}}=-1.3$  V et  $I_{\text{tunnel}}=0.2$  nA).

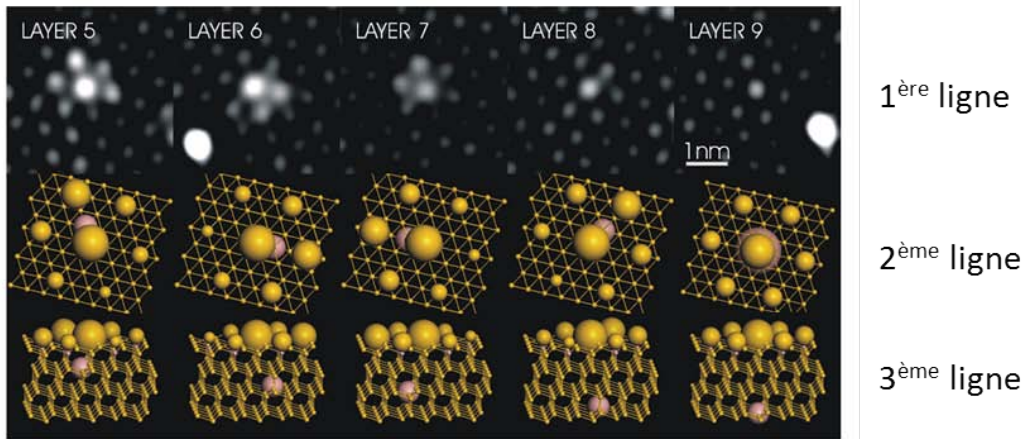


FIG. 4.2 – Images STM sur Si:B(111) avec le B à des profondeurs différentes allant de la 5<sup>ème</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> couche. Les images ont une taille 5x5 nm<sup>2</sup> et sont prises à une température de 4 K. Les conditions tunnel :  $V_{\text{bias}} = -0.5$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 80$  pA (Figure prise de la thèse de Maxime Berthe) [15].

Nous avons par ailleurs contrôlé la propreté de la surface par des techniques avec sensibilité chimique. La figure 4.3 montre le spectre Auger à une énergie primaire de 3 KeV. Il y a deux pics à une énergie des électrons de 92 et 181 eV. Le premier vient du Si KLL et le deuxième du B KLL. S'il y avait une contamination au carbone, le contaminant le plus usuel, le pic devrait apparaître à 273 eV. Le spectre global ne montre pas de traces d'un tel pic ce qui indique la propreté de la surface (figure 4.3-a et b).

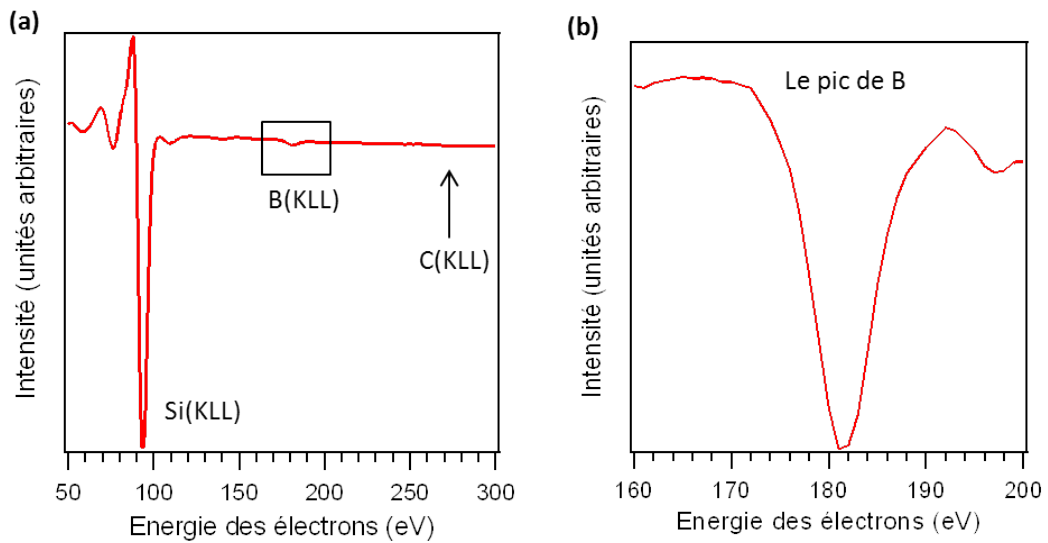




FIG. 4.3 – Spectre Auger sur le substrat Si(111) :B. (a) Spectre général montrant les différentes espèces chimiques présentes à la surface. Le carré indique la zone où un zoom a été effectué sur le B dans l'image b ; (b) Zoom sur le pic du bore.

La propreté de la surface a été aussi étudiée par spectroscopie de niveaux de cœur. La figure 4.4 montre les niveaux de cœur du B1s et du Si2p. Le niveau de cœur du B1s a une énergie de liaison de 188 eV. A une énergie de photon sensible au volume (230 eV), il révèle une unique composante (figure 4.4-a). Par ailleurs, le niveau de cœur du Si2p a une énergie de liaison autour de 99 eV, il montre clairement deux composantes : un premier doublet en vert est attribué aux atomes de Si dans le volume et le deuxième doublet en bleu est associé aux adatoms de Si avec l'atome du B, et il est donc indicatif de la reconstruction  $\sqrt{3}$  (figure 4.4-b).

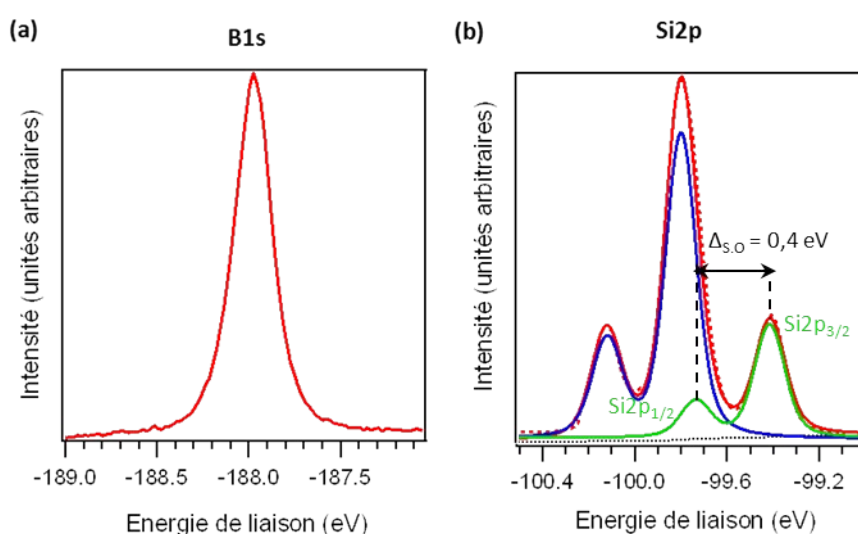


FIG. 4.4 – Niveaux de cœur mesurés à émission normale sur Si :B(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°. (a) B1s à 230 eV et (b) Si2p à 130 eV. La ligne rouge en pointillés représente le spectre brut, la ligne rouge en continu représente l'ajustement total et les lignes continues en bleu et vert représentent le résultat de la décomposition de la raie en deux composantes avec un couplage spin-orbite de 0.4 eV.

#### 4.1.3 Le modèle structural Si(T<sub>4</sub>)/B(S<sub>5</sub>)

Le modèle de la reconstruction ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30° a été initialement présenté par Headrick et al. [16]. Il a été validé par des expériences de diffraction de photoélectrons [14], des mesures de diffraction d'électrons lents quantitatives (IV-LEED) [17,18], par diffraction de rayons X [16] ainsi que par des calculs ab-initio [7,19].

Ce modèle est caractérisé par l'adatome de Si établi dans le site connu comme T<sub>4</sub> (i.e il se trouve en première couche avec un atome de B en dessous de lui pour former un tétraèdre avec une symétrie d'ordre 3) et l'atome du B occupe le site S<sub>5</sub> (en position substitutionnelle à la deuxième couche) ; un transfert de charge a lieu entre les deux atomes. Dans le modèle structural, la reconstruction ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30° a lieu principalement dans les deux premières couches. Tous les

atomes de la première couche sont des atomes de Si avec les atomes de B en deuxième couche. L'adatome de silicium se trouve par-dessus ces deux couches et il forme trois liaisons covalentes avec les atomes de Si de la première couche et il transfère son quatrième électron à l'atome de B qui se trouve en dessous. Cet atome de bore avait initialement 3 électrons dans sa dernière couche. Avec l'électron de l'adatome de Si et le partage de 4 électrons avec les atomes de Si qui l'entourent, il finit par avoir les 8 électrons pour compléter sa dernière couche (figure 4.5-a). Comme conséquence de cette réorganisation électronique, les liaisons pendantes des adatomes de Si sont vides. La surface devient complètement passivée avec 0.33 MC de bore en surface à saturation, ce qui correspond à un seul atome de bore par maille élémentaire de la reconstruction  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  (figure 4.5-b).

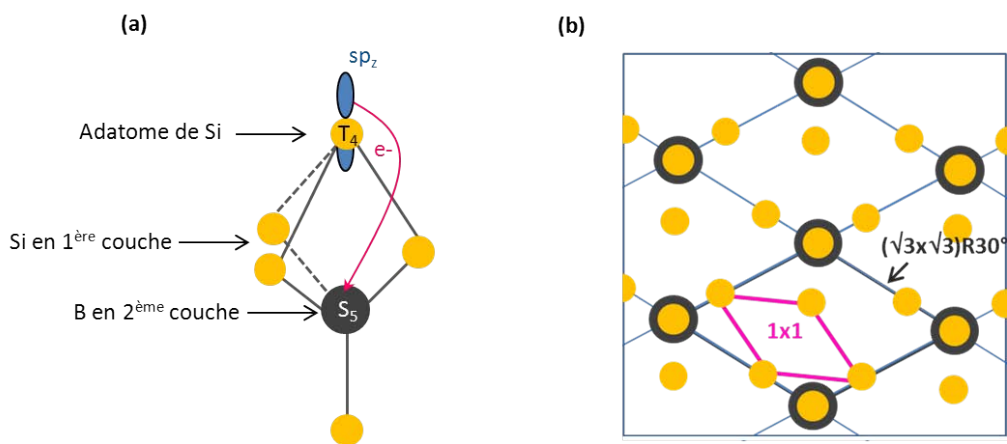


FIG. 4.5 – (a) Adatome de Si en site T<sub>4</sub> et atome de B en site S<sub>5</sub>. (b) Vue supérieure illustrant la surface reconstruite de Si :B avec les mailles hexagonales (1x1) en rose et  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  en bleu foncé.

#### 4.1.4 Propriétés électroniques de la reconstruction $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

Avant d'étudier les propriétés électroniques dans les reconstructions de Sn/Si:B(111), nous devons connaître la structure de bandes de la reconstruction Si :B- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  initiale. Dans la figure 4.6, nous représentons la structure de bandes mesurée à Cassiopée sur une préparation optimisée de la reconstruction  $\sqrt{3}$  de Si:B(111), ainsi que les calculs DFT de la littérature [12].

Pour le modèle Si(T<sub>4</sub>), B(S<sub>5</sub>), les états de volume calculés par Shi et al. sont représentés par des lignes continues et les états de surface par des points noirs (figure 4.6-a) [12]. Les cercles et les triangles vides sont des données expérimentales [10,13]. Le calcul montre différents états de surface :  $(\Gamma_1, \Gamma_2)$  et  $\Gamma_3$ .  $(\Gamma_1, \Gamma_2)$  sont attribués aux liaisons arrières de l'adatome du silicium avec les atomes de Si de la première couche et  $\Gamma_3$  est attribué aux liaisons arrières entre les atomes de Si de la première couche et l'atome du bore de la deuxième couche.  $\Gamma_1, \Gamma_2$  sont dégénérés à  $\bar{\Gamma}$ , et ailleurs la dégénérescence est levée. La dispersion du  $\Gamma_3$  s'observe nettement sur une plage du vecteur d'onde plus grand vers les énergies de liaison plus faibles. Au point  $\bar{M}$ , une dégénéres-

cence se lève et les calculs prédisent deux états qui sont notés  $\Gamma_3'$  et  $\Gamma_3''$  avec un écart en énergie de 0.26 eV.

Nos mesures de la structure de bande sont représentées dans une plage d'énergie de liaison plus grande que celle des calculs et nous pouvons ainsi mieux identifier les dispersions de chaque état (figure 4.6-b). Notre structure de bande sur la surface Si:B(111)- $\sqrt{3}$  mesurée à  $h\nu=27$  eV dans la direction  $\overline{\Gamma\bar{K}}$  montre le couple dégénéré ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ) (indiqué par des points blancs) au point  $\overline{\Gamma}$  (figure 4.6-b). Il se trouve à une énergie aux alentours de 1.8 eV.  $\Gamma_1$  disperse tout le long  $\overline{\Gamma\bar{K}}$ , par ailleurs la dispersion du  $\Gamma_2$  est moins évidente. Nous nous sommes servis des profils tracés dans la figure 4.6- d et e pour identifier ce couple d'état et sa levée de dégénérescence  $\Gamma_1$  (1.3 eV) et  $\Gamma_2$  ( $\sim 2$  eV). En revanche, nous observons  $\Gamma_3$  uniquement proche du point  $\overline{\bar{K}}$  à une énergie relative de  $\sim 1$  eV pour 27 eV (figure 4.6-b). Nous le voyons mieux à 21 eV dans la figure 4.6-f. De plus, nous identifions un état  $\Gamma^*$  à 3.1 eV, que nous attribuons à un état de surface à  $\overline{\Gamma}$  car il disparaît lors du dépôt de l'étain (figure 4.6-c) ou des alcalins [20]. Une autre bande B (indiquée par des croix vertes) est observée (figure 4.6-b). Celle-ci ne disparaît pas lors du dépôt d'Sn (figure 4.6-c). Il s'agit probablement d'une bande de volume. Nous avons aussi réalisé une analyse de la bande de valence en fonction de la température et nous ne constatons pas des modifications de la structure électronique.

En conclusion, nos mesures qui ont été faites dans une gamme d'énergie de liaison plus grande que les calculs mettent en évidence un autre état de surface à plus grande énergie de liaison.

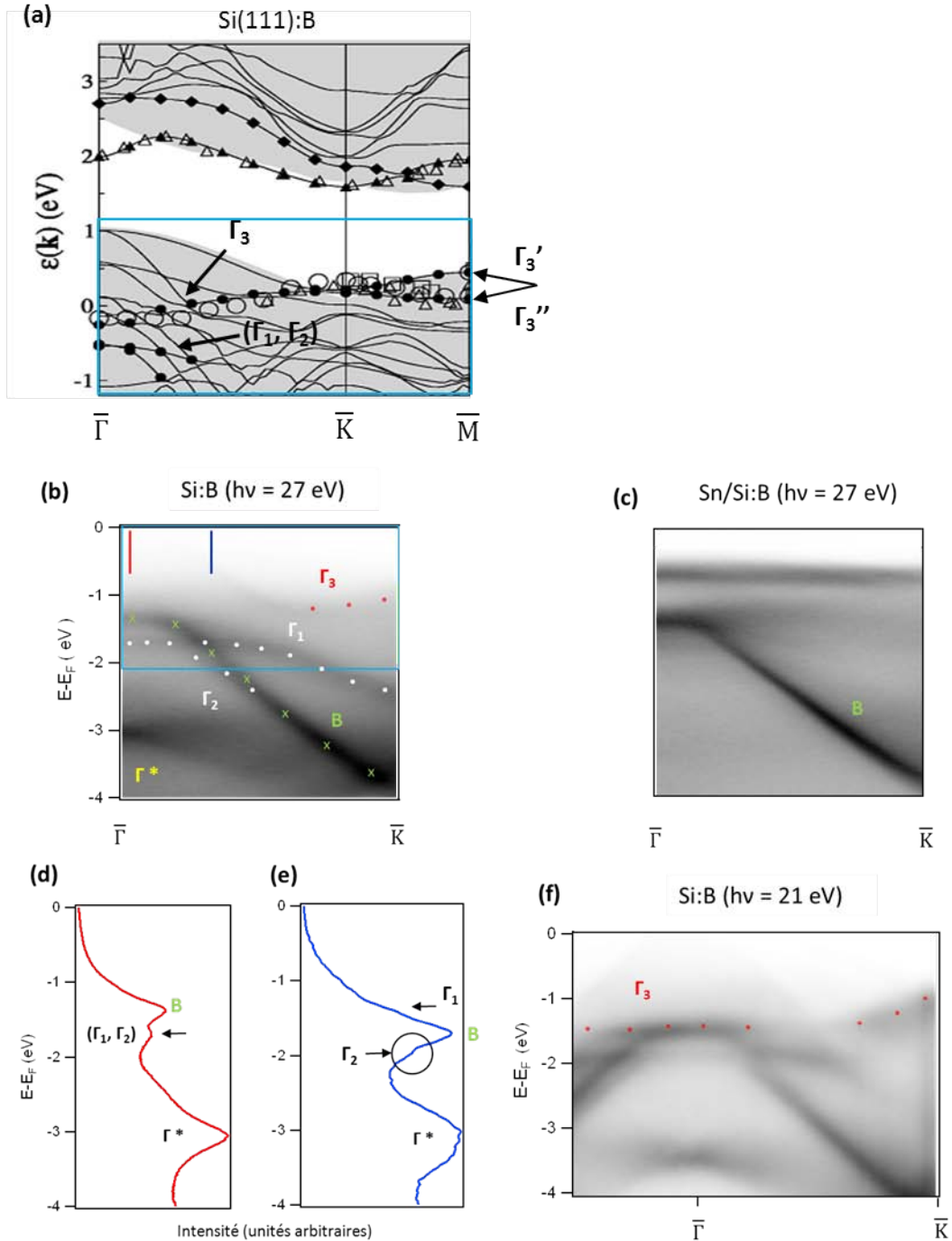


FIG. 4.6 – (a) Structure de bande de Si:B(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  calculée par DFT où les états occupés et inoccupés sont séparés par le gap dans le modèle des sites d'adsorption Si en  $T_4$  et B en  $S_5$  [12]. Les lignes continues indiquent les états de volume, les points noirs indiquent les états de surface et les cercles, les carrés vides représentent les données expérimentales de Higashiyama et al. [13] et les triangles représentent les données obtenues par Grehk et al. [10]; (b) Nos spectres de photoémission de Si:B- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  ( $h\nu=27$  eV) obtenus dans la direction  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  à 300K. Les points et les croix indiquent les différents états de surface. Les lignes continues en bleu et rouge indiquent l'endroit du profil effectué dans l'image d et e. Le rectangle en bleu montre la même plage en énergie de liaison que les calculs; (c) Structure de bandes après un dépôt de Sn sur Si:B ( $h\nu=27$  eV, 300K); (d) et (e) Profils indiqués dans l'image b avec les diffé-

rents états de surface et (f) Structure de bandes de Si :B-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30° ( $h\nu=21$  eV, 300K). Les points indiquent l'état  $\Gamma_3$ .

La figure 4.7 montre la structure de bandes de SiB-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30° à émission normale et à 10° de l'émission normale (figure 4.7-a et b). Elles ont été obtenues à une énergie de photon de 27 eV selon la direction  $\overline{K}\overline{\Gamma}\overline{K}$ . Nous avons effectué différentes coupes à 900 et 1800 meV de  $E_F$  ce qui correspond à l'état de surface  $\Gamma_3$  et à ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ) respectivement (figure 4.7-c et d). La cartographie prise à 900 meV montre une faible intensité autour de  $\overline{\Gamma}$  entre -0.2 et +0.2  $\text{\AA}^{-1}$  qui caractérise un continuum des bandes de volume inclu dans la zone de Brillouin de la  $\sqrt{3}$  (figure 4.7-c). Par ailleurs, en dehors de la ZB, nous observons des intensités proches de la direction  $\overline{K}\overline{M}$ . Nous les attribuons à l'état de surface  $\Gamma_3$  où il est attendu (figure 4.7-b). La cartographie à 1800 meV montre un contour centré à  $\overline{\Gamma}$  d'intensité faible pour des angles positifs et vice-versa, celui-ci correspond à la bande de volume B, et au centre nous observons un deuxième contour qui croise la bande B, il est associé à l'état de surface  $\Gamma_2$  (pointillés blancs) et en approchant du point  $\overline{K}$ , nous identifions une bande associée à l'état  $\Gamma_1$  (figure 4.7-d).

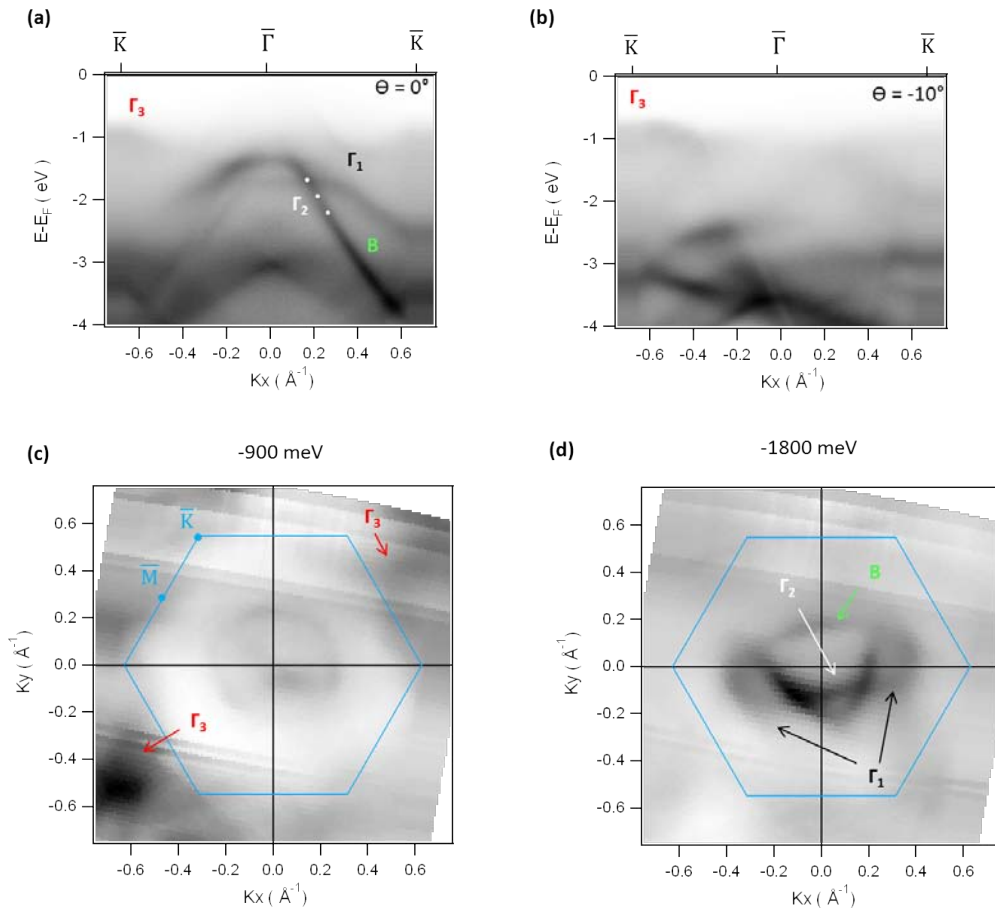


FIG. 4.7 – (a), (b) Bandes de valence de Si :B-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30° prises à une énergie de photon de 27 eV et à température ambiante (300K) avec les différents états de surface et la bande de volume (B) mesurée à une polarisation horizontale à émission normale et avec 10° par rapport à émission normale respectivement. (c) et (d) Coupes de la structure de bandes à 900 et 1800 meV en dessous du niveau de Fermi respectivement. Les flèches indiquent les états de surface et la bande de volume (B). La zone de Brillouin de la  $\sqrt{3}$  est indiquée en bleu.

En conclusion, nous avons réussi à préparer des surfaces de Si :B(111) optimisées. La qualité de la reconstruction  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  a été vérifiée par STM, par spectroscopie Auger et par spectroscopie des niveaux de cœur qui indiquent l'absence de contamination au carbone et à l'oxygène. Nos mesures de la structure de bande en photoémission sont en accord avec le calcul LDA dans le modèle Si(T<sub>4</sub>), B(S<sub>5</sub>). Par la suite, nous allons déposer de l'étain sur la surface Si :B(111) afin de chercher des propriétés électroniques exotiques.

## 4.2 L'interface Sn/Si(111):B

### 4.2.1 Introduction

Depuis les années 90, les interfaces d'alcalins sur Si(111) :B ont fait l'objet de nombreuses études sur le rôle des corrélations sur les propriétés électroniques [4,21,22]. Notamment, les calculs prédisent un caractère métallique pour la reconstruction  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  de K/Si(111) :B (pour un taux de recouvrement de 0.33 MC) [3], mais un comportement isolant a été observé [23]. Cela a fait penser à la présence de corrélations électroniques et donc à un système qui serait isolant de Mott [23]. Cependant, une deuxième reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  a été observée sur K/Si(111) :B en dessous de 270 K pour un taux de recouvrement différent ( $\theta = 0.5$  MC). Les mesures de photoémission montrent une structure électronique isolante. Dans un premier temps, la structure de bande de la phase  $2\sqrt{3}$  a été interprétée comme un isolant bipolaronique à cause d'un fort couplage électron-phonon [5]. Mais, le faible transfert de charge observé sur les niveaux de cœur et la modulation de charge rend le modèle de l'isolant bipolaronique peu probable. Enfin, un calcul DFT optimisé en accord avec les expériences de la photoémission et la spectroscopie tunnel permet de conclure que la reconstruction  $2\sqrt{3}$  est un isolant de bande [24]. D'autres interfaces alcalins/semiconducteur telles que : Rb, Cs/Si(111) :B ont la même physique que celle de K/Si :B [6].

Dans la recherche d'autres isolants de Mott, j'ai donc proposé d'étudier le nouveau système Sn/Si(111) :B susceptibles de présenter des effets à N corps.

### 4.2.2 La reconstruction $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ induite par l'étain

#### 4.2.2.1 Elaboration et caractérisation structurale

La première étape consiste à obtenir une reconstruction stable de Sn/Si(111) :B. Pour élaborer cette interface, nous profitons de l'expérience dans la préparation optimisée du substrat décrite dans la section précédente. Nous partons d'une surface Si(111) :B propre et nous évaporons à l'aide d'une cellule d'évaporation d'étain dans une pression totale de l'ordre  $3.10^{-10}$  mbar. Pour obtenir une reconstruction avec un ordre à longue portée, nous avons réalisé des dépôts de Sn entre  $\sim -150$  et  $650^\circ\text{C}$  pour plusieurs temps d'évaporation. Dans cette partie, nous exprimons les dépôts de Sn effectués en fonction du temps d'évaporation car pour l'instant nous n'avons pas encore calibré notre interface Sn/Si :B pour déterminer le taux de recouvrement.

Le dépôt de 4 minutes de Sn sur un substrat de Si (111) :B maintenu à  $620^\circ\text{C}$  fait apparaître une nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3}$  observée en LEED et STM (figure 4.8). Le diagramme LEED montre trois périodicités différentes : une symétrie (1x1) montrée par les cercles rouges associée aux atomes de sous surface, la  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  indiquée par les cercles verts associée à la reconstruction  $\sqrt{3}$  du substrat et une nouvelle périodicité de  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  qui se manifeste avec des taches faibles indiquées par des cercles bleus (figure 4.8-a). L'image STM correspondante à ce LEED montre la coexistence de deux reconstructions  $\sqrt{3}$  et  $2\sqrt{3}$ . La première est celle du substrat avec quelques défauts (lacunes de bore) indiqués par des flèches (figure 4.8-b). La recons-

truction  $2\sqrt{3}$  est formée par un arrangement ordonné des atomes de Sn avec un paramètre de maille de 1.4 nm (figure 4.8-c), qui est en accord avec le paramètre théorique de 1.33 nm.

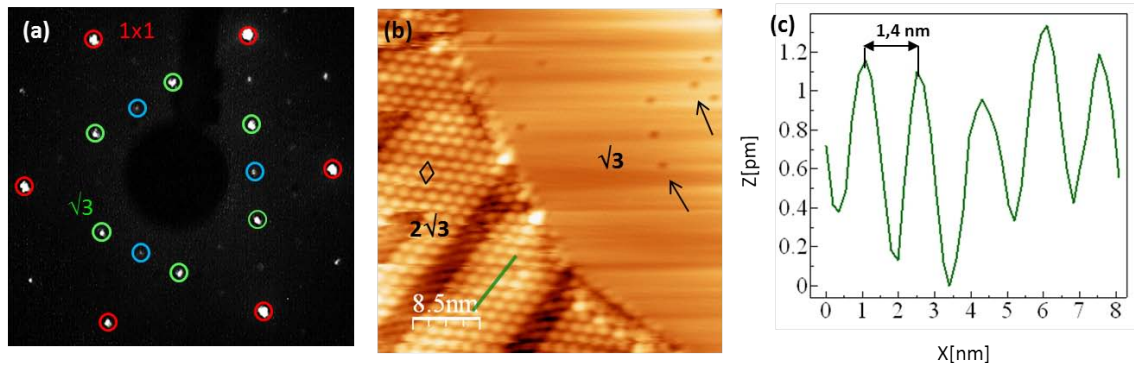


FIG 4.8 – 4 minutes de Sn sur Si(111) :B à 620°C. (a) Digramme LEED à 62 eV avec les taches liées aux différentes périodicités. Les cercles rouges et verts indiquent les périodicités de la  $(1 \times 1)$  et  $\sqrt{3}$  respectivement et ceux en bleu indiquent des traces d’une nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3}$ . (b) Image STM des états inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +0.4$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.75$  nA) montrant la nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3}$  et le substrat avec la reconstruction  $\sqrt{3}$ . La maille élémentaire est indiquée par un losange noir. Les flèches noires montrent les lacunes de bore dans le substrat. La ligne verte désigne le profil tracé en c et (c) Profil de l’image b.

La coexistence de la nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3}$  avec la  $\sqrt{3}$  du substrat permet de conclure que 4 minutes d’évaporation n’est pas suffisant pour couvrir entièrement toute la surface. Il reste donc à optimiser le temps du dépôt avec le substrat à la même température. Après chaque étape, nous caractérisons la surface en LEED et STM. Pour un dépôt de Sn de 21 minutes, le diagramme LEED à 30 eV montre des taches de la périodicité  $2\sqrt{3}$  plus intenses que lors du dépôt initial (figure 4.9-a : insert). Le STM confirme que l’interface est entièrement couverte par l’étain (figure 4.9-a). Par ailleurs, à petite échelle les atomes de Sn ont différents contrastes (figure 4.9-b et c), ceux qui sont sombres à -0.15 et -1.5 V (états occupés) indiqués par des flèches sont dus à un effet spectroscopique venant du substrat initial lorsqu’un adatome de Si se situe au-dessus d’une lacune de bore. Le contraste d’intensité varie selon la profondeur du bore, plus l’intensité est sombre plus le B est profond. La reconstruction  $2\sqrt{3}$  est très sensible aux conditions tunnel, l’observation des adatoms de Sn peuvent être regroupés (figure 4.9-b) ou séparés avec deux contrastes différents qui indiquent différentes hauteurs (figure 4.9-c).



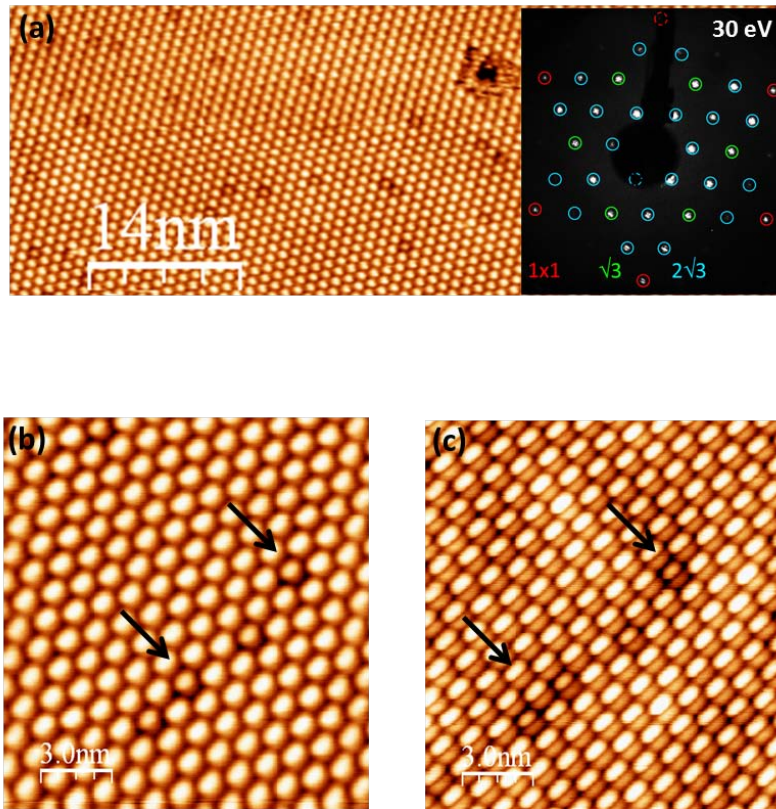


FIG 4.9 – Images STM pour les états occupés pour un temps de 21 minutes d'évaporation de Sn sur un substrat de Si(111) :B à 620 °C. (a) 65 x 65 nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}}=-1.2$  V et  $I_{\text{tunnel}}=0.5$  nA) avec un diagramme LEED à 30 eV sur la même interface. Les cercles rouges, bleus et verts indiquent les différentes périodicités de la  $(1 \times 1)$ ,  $\sqrt{3}$  et  $2\sqrt{3}$  respectivement. (b) 15 x 15 nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}}=-1.51$  V et  $I_{\text{tunnel}}=0.02$  nA) et (c) 15 x 15 nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}}=-0.15$  V et  $I_{\text{tunnel}}=0.07$  nA). Les flèches indiquent les atomes de Sn qui se trouvent sur un adatome de Si avec une lacune de bore en dessous de lui.

#### 4.2.2.2 Optimisation de la reconstruction

Nous avons observé une nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3}$  induite par le Sn sur Si :B. Nous devons maintenant préparer une surface homogène pour pouvoir réaliser des études simultanées en photoémission et STM. Pour ce faire, nous évaporons de l'étain entre 3 et 90 minutes et nous étudions l'interface par LEED, STM, XPS et ARPES. Ces techniques complémentaires permettent de déterminer le taux de couverture.

Commençons par le diagramme LEED, des taches faibles liées à la  $2\sqrt{3}$  apparaissent à partir de 4 minutes d'évaporation et elles deviennent plus intenses au-delà de 6 minutes et elles restent sans changement jusqu'à 90 minutes d'évaporation. L'observation du diagramme LEED uniquement ne permet pas de conclure sur le temps d'évaporation optimal car au-delà d'un certain dépôt, il reste inchangé sur un grand intervalle du temps. Afin de déterminer plus précisément le taux de recouvrement optimal c'est-à-dire le temps de dépôt nécessaire pour couvrir toute la surface avec une reconstruction  $2\sqrt{3}$ , nous poursuivons la caractérisation par microscopie tunnel. La figure 4.10 montre des images STM pour des dépôts entre 4 et 41 minutes. Pour des évaporations de 4 jusqu'à 9 minutes, les images STM montrent que les atomes de Sn ne couvrent

pas entièrement le substrat (figure 4.10-a et b). Mais à partir d'un dépôt de 12 minutes, les images STM ne changent pas en accord avec une croissance des atomes de Sn homogène sans îlots (figure 4.10-c-e). Dans ce cas-là, il est difficile de déterminer le taux optimal car le STM reste une sonde locale et nos images indiquées ci-dessous ne sont relativement pas assez grandes. En conclusion, l'information que nous avons extrait de cette microscopie tunnel est que le taux optimal est compris entre 12 et 41 minutes. Dans un deuxième temps, nous prévoyons d'autres mesures d'ARPES et d'XPS afin de déterminer ce taux avec plus de précision.

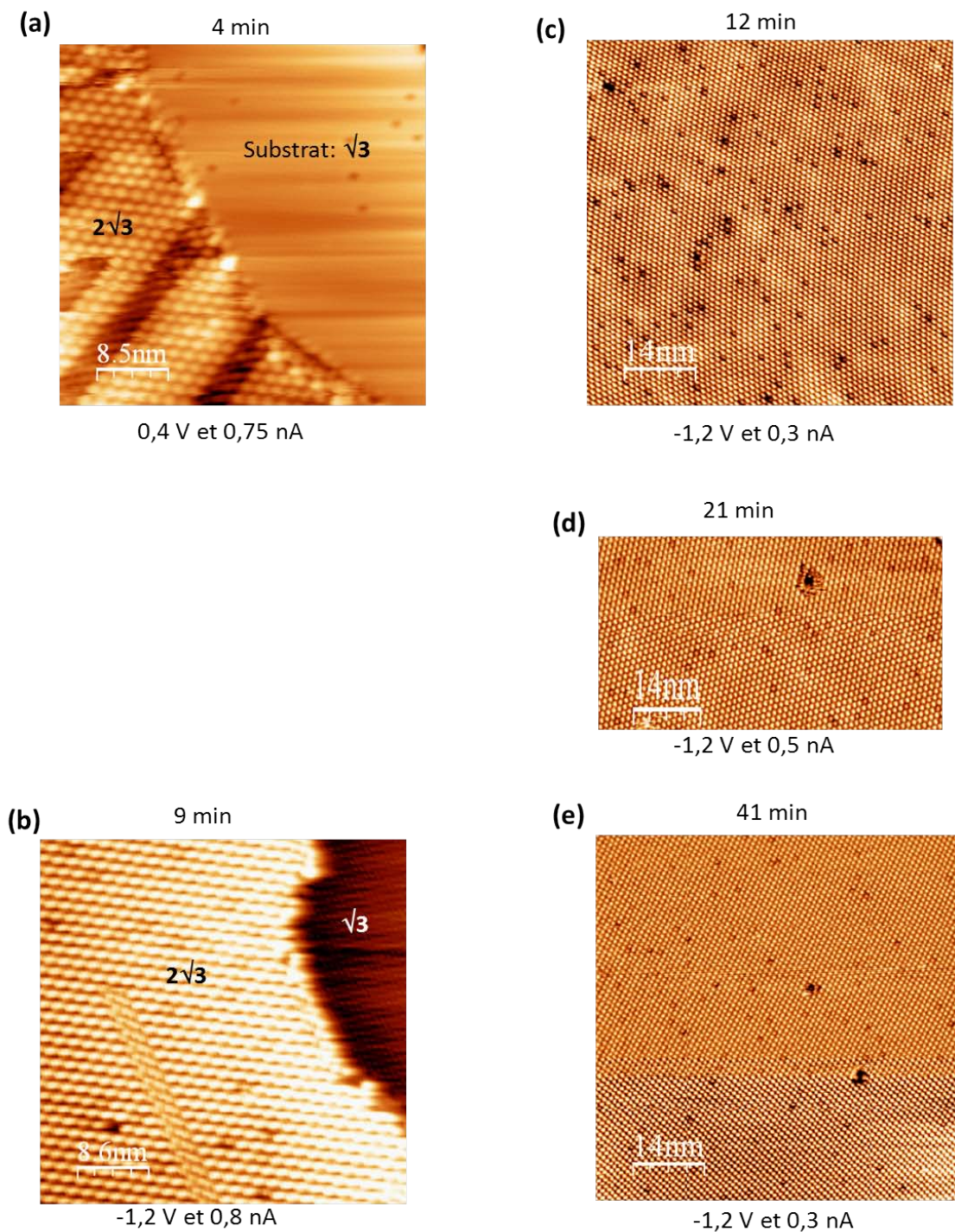


FIG 4.10 – Images STM sur Sn/Si(111) :B en fonction du temps d'évaporation.

Les difficultés rencontrées par le LEED et le STM pour calibrer l'interface Sn/Si(111) :B nécessitent alors d'utiliser d'autres techniques supplémentaires pour la détermination du taux de recouvrement.

Nous avons donc mesuré la structure de bandes en photoémission angulaire afin de corrélérer la topographie et les propriétés électroniques de la surface. La figure 4.11 montre la bande de valence avant dépôt de Sn (figure 4.11-a) puis après dépôt, en fonction du temps d'évaporation dans les mêmes conditions de mesures de photoémission (figure 4.11-b-f). A 6 minutes d'évaporation, la bande de valence a des réminiscences du substrat plus un nouvel état de surface lié à Sn (indiqué par des flèches) (figure 4.11-b). A 12 minutes, ce nouvel état de surface a une intensité plus importante (figure 4.11-c) et à 21 minutes il devient encore plus intense (figure 4.11-d). Pour un dépôt de 30 et 45 minutes, l'état de surface associé à Sn est moins clair ce qui est probablement dû à un désordre dans la surface (figure 4.11-e-f). En combinant le résultat trouvé en STM et en ARPES, nous pouvons restreindre que le taux optimal est compris entre 12 et 21 minutes. Nous donc faisons appel à une autre technique de mesure complémentaire.

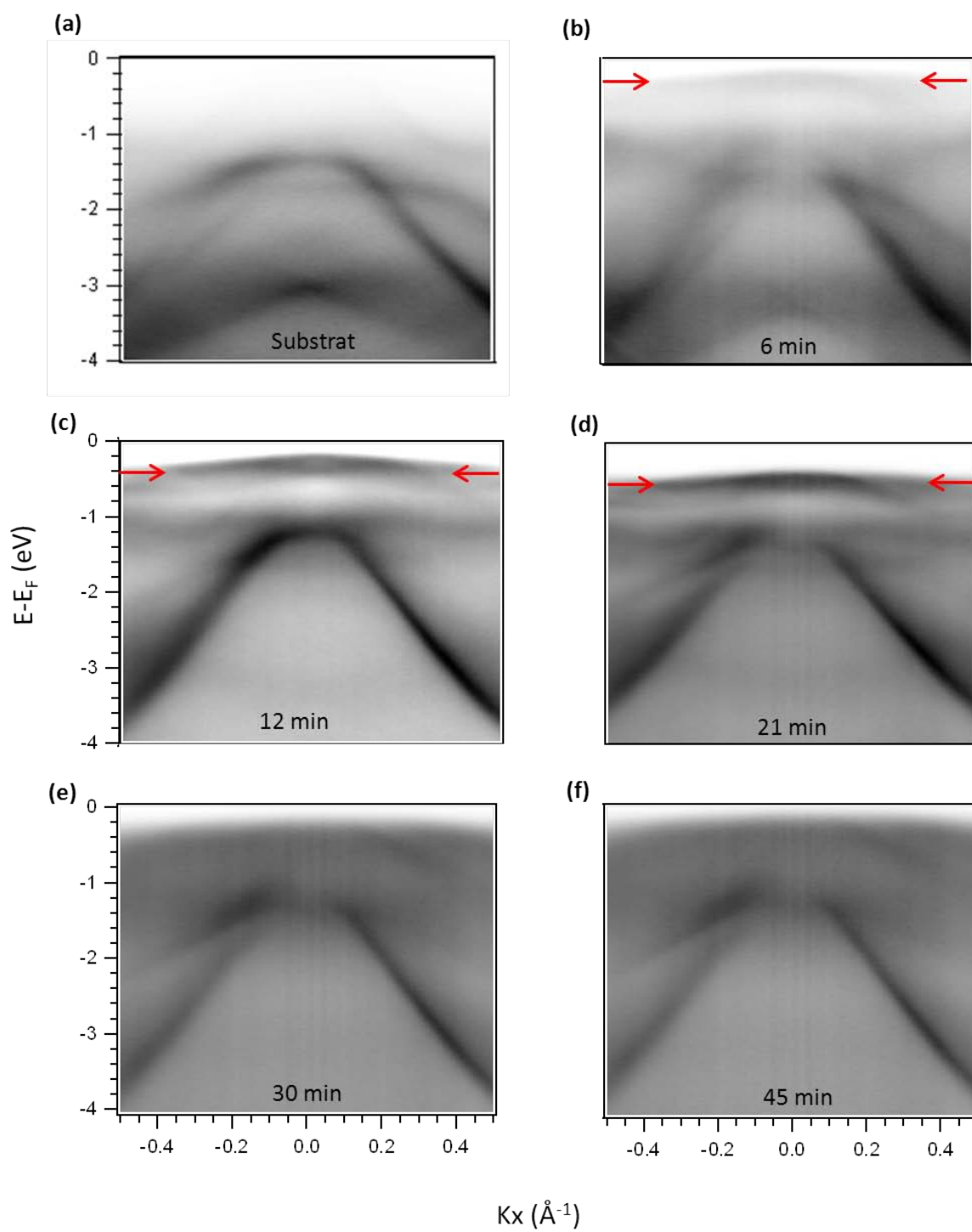


FIG 4.11 – Structure de bandes de Sn/Si(111) :B mesurée à une température de 300K et une énergie de photon  $h\nu = 27$  eV en fonction du temps d'évaporation dans la direction  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ . Les flèches indiquent l'état de surface associé à l'étain.

Finalement, nous avons mesuré les niveaux de cœur de Si et Sn. Dans un premier temps, nous avons mesuré les niveaux de cœur de Si2p, Sn4d et Sn3d au synchrotron SOLEIL pour des énergies de photons entre 60 et 230 eV à émission normale. Nous observons que l'évolution de chaque raie de cœur en fonction de temps d'évaporation est différente d'une énergie de photons à l'autre. Nous attribuons cet effet à des effets de diffraction de photoélectrons différents pour chaque énergie de photon [25]. Pour s'affranchir de cet effet, nous changeons l'angle de mesure à  $\theta = 8^\circ$  mais sans succès. La figure 4.12 met en évidence ces effets. Nous présentons les niveaux de Sn4d mesurés à 70 eV et à 90 eV. Nous remarquons qu'à 70 eV, le spectre de 15 minutes d'évaporation a une intensité plus grande que ceux de 9 et 12 minutes (figure 4.12-a). En revanche, à 90 eV les spectres de 9 et 12 minutes ont la même intensité et celui de 15 minutes est moins intense (figure 4.12-b).

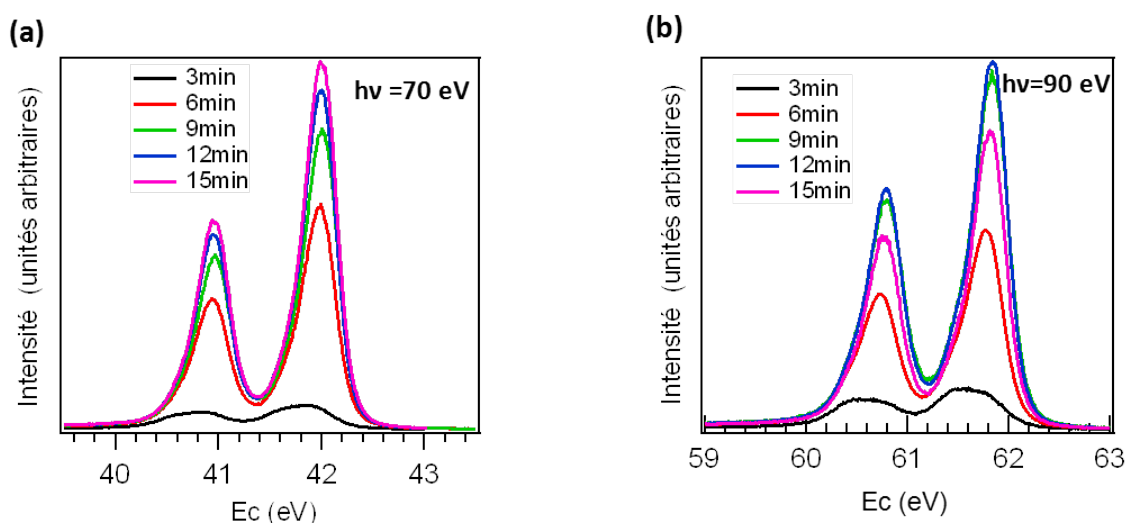


FIG 4.12 – (a)-(b) Différents niveaux de cœur de Sn4d mesurés à émission normale à deux énergies de photon différentes qui montrent un effet de diffraction des photoélectrons.

Nous réalisons donc de la difficulté à utiliser ces résultats pour calibrer le taux de couverture. Nous décidons de réaliser des mesures à très haute énergie de photons avec un tube des rayons X et un angle différent de l'émission normale pour éliminer l'effet de diffraction de photoélectrons. La figure 4.13 montre ces mesures qui sont faites à Nancy. Les différents niveaux de cœur de Si2p, Sn3d et Sn4d sont mesurés à une énergie de photons de 1253 eV à un angle de  $14.5^\circ$  par rapport à la normale. Nous nous sommes écartés de l'émission normale où les effets de diffraction de photoélectrons étaient observés. Cet angle de mesure choisi ( $14.5^\circ$ ) n'est pas unique probablement et d'autres angles de mesures pourraient être utilisés. Les mesures ont été faites sur le même substrat en rajoutant de l'étain progressivement dans les mêmes conditions de mesure pour chaque évaporation. Cette fois-ci, nous ne voyons pas d'effet de diffraction des photoélectrons et l'évolution de tous les niveaux de cœur est cohérente avec la quantité de Sn déposée. La raie de Si a initialement une grande intensité à 4 minutes d'évaporation et elle décroît progressivement jusqu'à atteindre une intensité constante (figure 4.13-a). De même, les raies de Sn3d et Sn4d augmentent progressivement jusqu'au 22 minutes et au-delà, elles saturent complètement, à l'exception d'une seule évaporation de 40 minutes (figure 4.13-b et c). La saturation s'observe mieux avec le rapport d'intensité entre Sn3d/Si2p et Sn4d/Si2p (figure 4.13-d).

La mesure locale de STM donnait un taux de couverture optimal plus grand que 12 min ; l'ARPES donnait un taux optimal proche de 21 minutes et les mesures d'XPS des différents niveaux de cœur nous donnent un taux optimal de 22 minutes. Donc, ces trois techniques combinées indiquent que le taux optimal se trouve à 22 minutes.

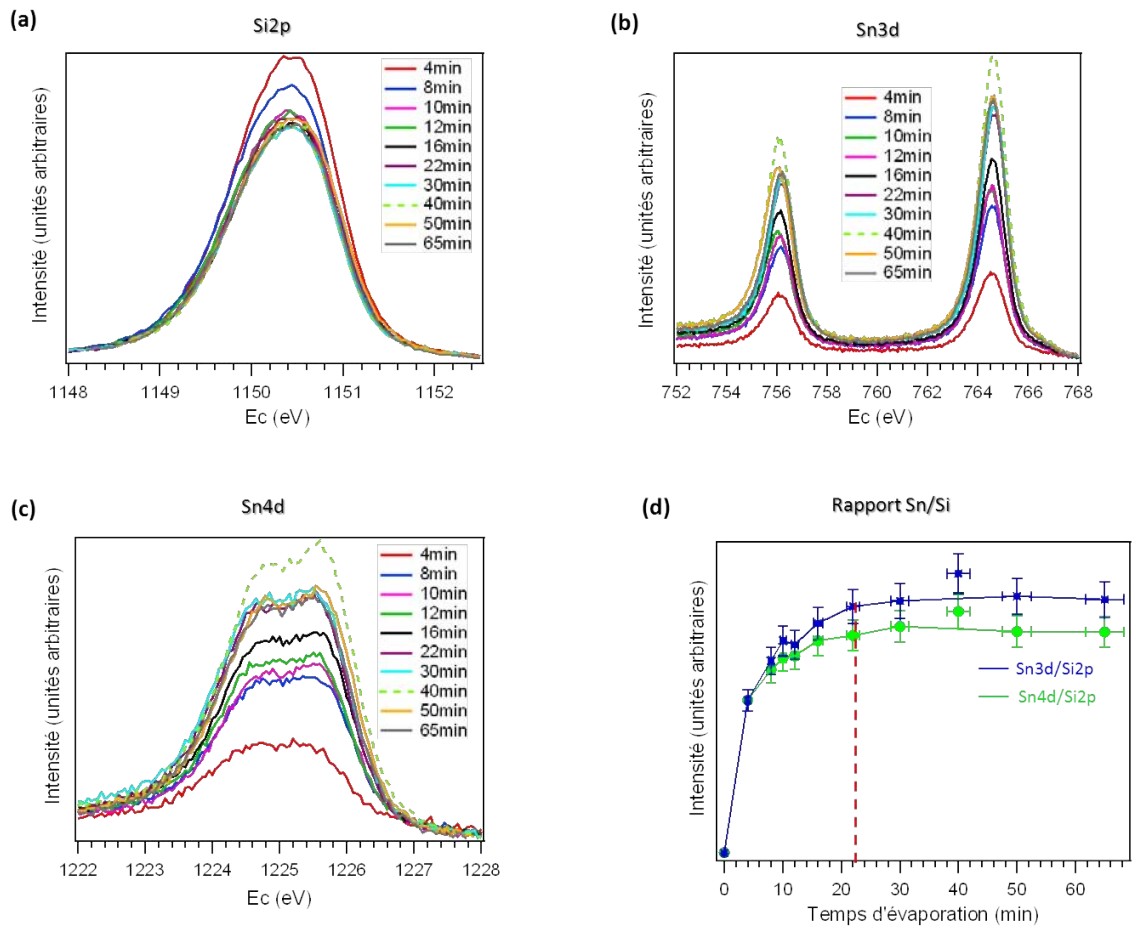


FIG 4.13 – Différents niveaux de cœur en fonction du temps d'évaporation mesurés à une énergie de photon de 1253 eV et un angle de 14.5° par rapport à la normale. (a) Si2p ; (b) Sn3d ; (c) Sn4d et (d) Rapport d'intensité entre Sn3d/Si2p et Sn4d/Si2p.

Après la détermination avec précision du taux optimal sur l'interface Sn/Si:B, nous devons maintenant comparer le taux de couverture à celui d'un système référence afin d'obtenir le nombre d'atomes par maille élémentaire  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Cette calibration est une étape primordiale pour proposer un modèle atomique à partir de calculs ab-initio. C'est l'objet de la section suivante.

### 4.2.2.3 Détermination du taux de recouvrement

La calibration de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  de l'interface Sn/Si(111) :B se fait par comparaison avec un système similaire Sn/Si(111). Cette dernière interface a été étudiée depuis très longtemps par STM, XPS et ARPES. Nous nous intéressons aux études en fonction du recouvrement. Il y a une première phase  $\sqrt{3}$  observable dans la plage de 0.16 MC (phase mosaïque) jusqu'à  $\sim 0.33$  MC (phase  $\alpha$ ). Une deuxième phase  $2\sqrt{3}$  apparaît de 0.33 MC (où elle coexiste avec la  $\sqrt{3}$ ) jusqu'à 1.1 MC. A partir de 1.05 MC, la  $2\sqrt{3}$  devient pure [26-31].

Pour faire la calibration à partir de l'apparition des premières taches de la  $2\sqrt{3}$ , nous choisissons donc le taux de 0.33 MC. La calibration se fait en XPS à une énergie de photon de 1253 eV à un angle de mesure de  $14.5^\circ$  par rapport à la normale pour éviter les effets de la diffraction des photoélectrons. Ensuite, nous faisons une préparation optimale de Sn sur Si(111) :B (à 22 minutes) et nous la mesurons en XPS. Après avoir retiré un fond de Shirley de chaque spectre et normalisé au même fond, nous présentons les résultats des niveaux de cœur de Si et Sn dans la figure 4.14. Comme sur Sn/Si(111), le taux de couverture 0.33 MC correspond à 1 atome de Sn par maille élémentaire  $\sqrt{3}$ , ou 4 atomes de Sn par maille élémentaire  $2\sqrt{3}$ . En comparant les rapports d'intensité de Sn/Si- $\sqrt{3}$  avec l'interface Sn/Si(111) :B (figure 4.14-a-c), nous obtenons un taux de couverture de  $0.5 \pm 0.05$  MC, ce qui correspond à  $6 \pm 0.5$  atomes par maille  $2\sqrt{3}$ . Une monocouche correspond au nombre d'atomes de la dernière couche de Si de volume.

Tous les résultats présentés par la suite sont faits pour un taux de recouvrement de 0.5 MC.

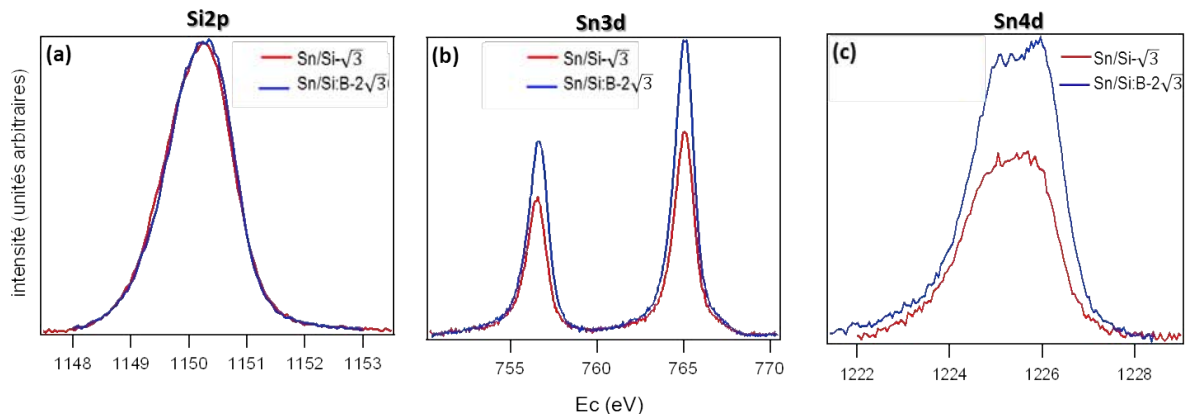


FIG 4.14 – Comparaison des niveaux de cœur de Si et Sn de deux interfaces Sn/Si(111) :B (22 minutes) et Sn/Si(111) ( $\theta = 0.33$  MC) mesurés à 1253 eV à un angle de  $14.5^\circ$  par rapport à la normale. (a) Si2p ; (b) Sn3d et (c) Sn4d.

### 4.2.3 Comparaison de la reconstruction $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ sur Sn/Si(111) :B et Sn/Si(111)

L'étude menée sur la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Si(111) :B a permis de déterminer les propriétés structurales par LEED, STM, XPS et ses propriétés électroniques par photoémission angulaire. Par comparaison, l'ensemble de ces résultats expérimentaux avec ceux de Sn/Si- $2\sqrt{3}$  va nous permettre de savoir si la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  sur ces deux interfaces sont les mêmes ou non.

Par ailleurs, l'interface Sn/Si(111)-  $2\sqrt{3}$  a été largement étudiée par les mêmes techniques de surface que nous avons utilisées [26-32]. Le modèle atomique pour l'interface Sn/Si(111)- $2\sqrt{3}$  correspond à un taux de recouvrement 1.05 MC, i.e 13-14 atomes dans la maille élémentaire dont 4 atomes seulement sont dans la 1<sup>ère</sup> couche (figure 4.15) [28]. Nous avons vu que la  $2\sqrt{3}$  sur Sn/Si(111) :B à un taux de recouvrement de  $\sim 0.5$  MC qui correspond à 6 atomes (section 4.2.2.3). Les deux interfaces n'ont pas donc le même taux de recouvrement.

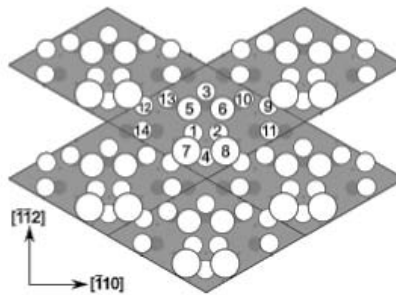


FIG 4.15 – Structure atomique de la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Si(111). Les cercles ouverts, cercles gris et les points indiquent les positions des atomes de Sn, les atomes de Si de la 1<sup>ère</sup> couche et 2<sup>ème</sup> couche respectivement [28].

Comparons maintenant la topographie des deux interfaces. Dans la figure 4.16, nous comparons les images STM de deux interfaces, nous présentons à gauche nos images sur la  $2\sqrt{3}$  de Sn/Si :B et à droite celles de Sn/Si(111) [28]. Les images sont mesurées à différentes valeurs de tension positive où nous sondons les états inoccupés à cette tension.

Les images STM ne sont pas très différentes l'une de l'autre et la dernière couche semble similaire pour les deux interfaces. Cependant ces images sont très sensibles aux conditions tunnel (figure 4.16).

Dans la figure 4.17, nous montrons une image STM pour l'interface Sn/Si :B où une tension de + 0.1 V est appliquée, nous arrivons à résoudre les atomes à la surface parfaitement (figure 4.17 : carré 2) et sur la même de l'image dont la résolution de la pointe n'a pas été changée, nous n'arrivons plus à résoudre les atomes. Cela est dû à des régions qui sont localement différentes.



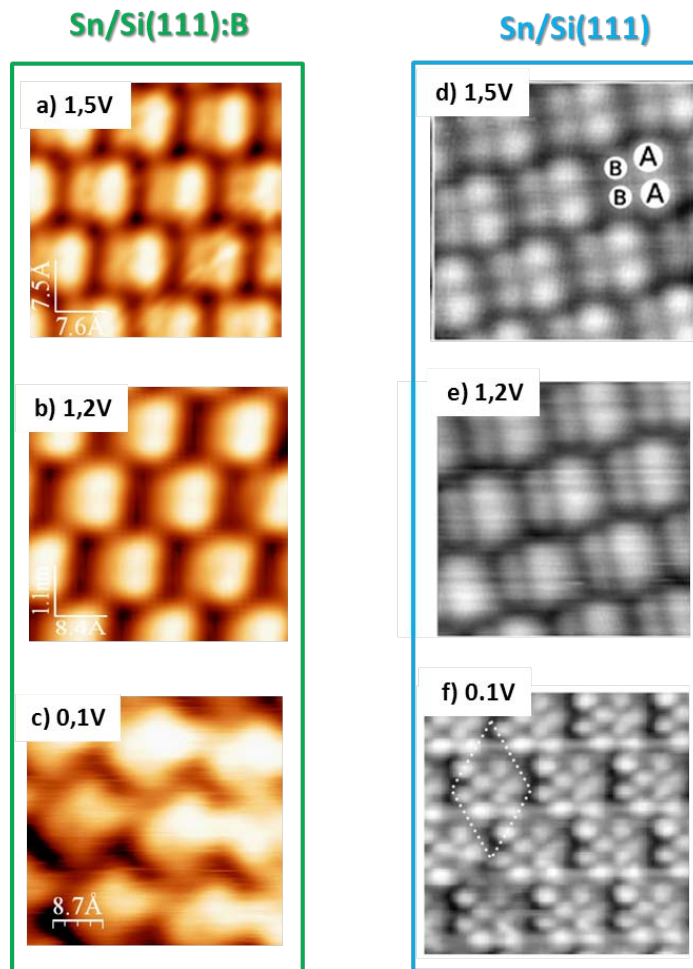


FIG 4.16 – Comparaison des images STM pour les états inoccupés entre la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Si(111) :B et Sn/Si(111). (a-c) Nos images STM obtenues sur la Sn/Si :B(111). (d-f) Sn/Si(111). Les images sont obtenues par Eriksson et al. [28] avec la maille élémentaire représentée par un losange en pointillés dans f.

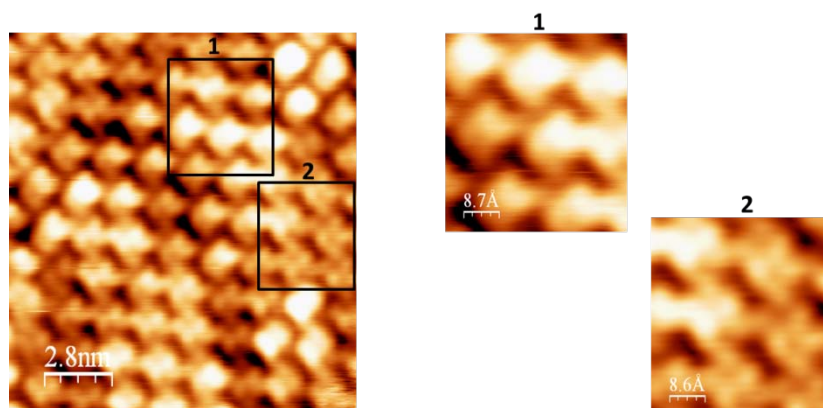


FIG 4.17 – Image STM pour la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Si(111) :B mesurée à une tension de +0.1 V. Les carrés en noir indiquent les endroits des zooms qui sont présentés à gauche.

Maintenant, nous comparons les états inoccupés (tension positive) et les états occupés (tension négative) de la reconstruction  $2\sqrt{3}$ . Dans les deux interfaces, nous observons que les atomes de Sn sont divisés en deux parties avec un contraste différent (figure 4.18- a et c). Le contraste le plus intense contient les atomes proches de la surface tandis que les atomes les plus profonds ont un faible contraste. Par ailleurs, pour les états occupés tous les atomes de Sn ont le même contraste (figure 4.18- b et d).

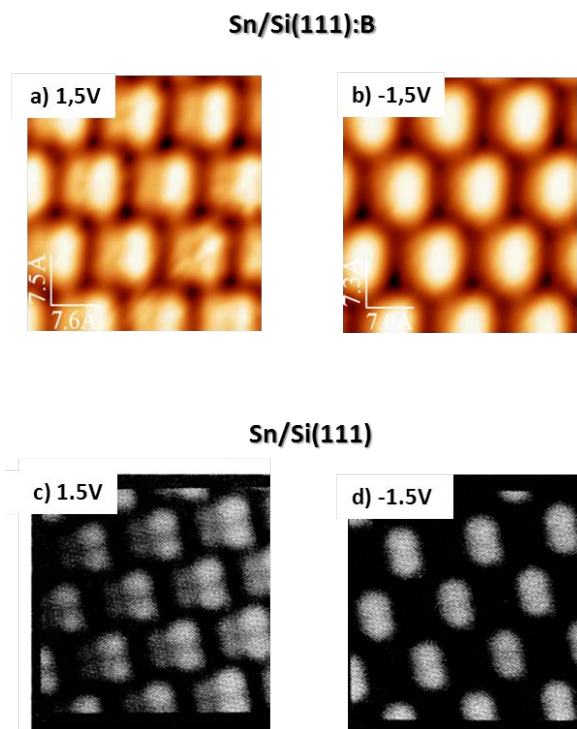


FIG 4.18 – Comparaison des images STM entre la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Si(111) :B et Sn/Si(111). (a-d) Nos images STM obtenues sur la Sn/Si(111) :B et (c-d) Sn/Si(111). Les images sont obtenues par Törnevik et al. [32]. Les états occupés ont une tension négative et les états inoccupés ont une tension positive.

Nous pouvons conclure que l'interface Sn/Si(111) contient presque un nombre double d'atomes par maille élémentaire de  $2\sqrt{3}$  par rapport à l'interface Sn /Si(111) :B. La reconstruction  $2\sqrt{3}$  est donc différente dans les deux cas malgré la similitude des images STM mesurées à différentes valeurs de tension pour la dernière couche d'étain.

Dans la suite, nous allons comparer les résultats XPS de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  sur chaque interface. Nous voulons comparer le niveau de cœur de Sn4d mesuré à incidence rasante pour être sensible à la surface. Mais, nous ne disposons pas des mesures à la même énergie de photons que celles de la littérature. La raie Sn4d de Sn/Si(111) a été mesurée à 63 eV et la nôtre de Sn/Si(111) :B à 80 eV. Nous voulons nous assurer que cette différence entre les deux énergies de photons ne change pas l'analyse des résultats. Pour cela, nous présentons dans la figure 4.19 nos données de Sn4d réalisées sur la surface Sn/Si(111) :B à deux énergies différentes (60 et 80 eV) à émission normale pour le même dépôt. Nous observons que les deux spectres ont la même forme globale avec une différence entre les rapports d'intensités entre les deux composantes du couplage spin-orbite (figure 4.19). Ceci est dû à un effet de diffraction des photoélectrons sans aucun changement de la forme général du spectre [33]. Donc, il n'y a pas une différence majeure si nous comparons un spectre du niveau de cœur de Sn4d à 63 eV et 80 eV.

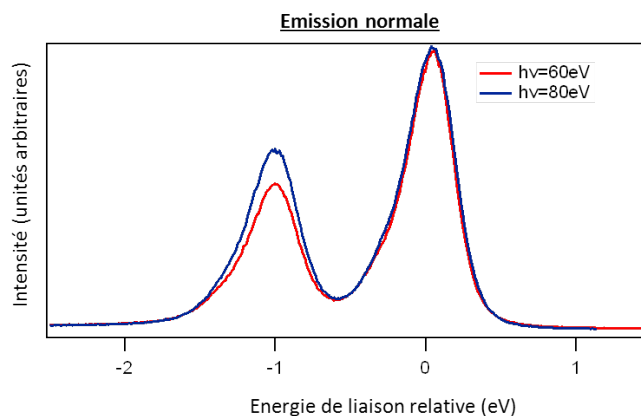


FIG 4.19 – Raie de cœur de Sn4d mesuré sur le même surface de Sn/Si(111) :B à émission normale pour deux énergies différentes.

Dans la figure 4.20, nous montrons le niveau de cœur de Sn4d mesuré à incidence rasante avec une énergie de photons de 63 eV pour Sn/Si(111) et 80 eV pour Sn/Si(111) :B. Dans les deux reconstructions, la raie de Sn s'ajuste avec deux composantes. Cependant, il existe une différence dans l'énergie de liaison de la composante faible par rapport à la principale ; elle se situe à 0.4 et 0.33 eV dans Sn/Si(111) et Sn/Si(111) :B respectivement (figure 4.20-a et b). Pour Sn/Si(111), ces deux composantes correspondent aux deux types d'atomes de la dernière couche atomique qui ont un environnement chimique différent [34]. Pour Sn/Si(111) :B, la composante mineure est associée aux défauts à la surface et/ou à l'interdiffusion d'atomes de Sn, comme nous discuterons en section 4.2.4.4. Par ailleurs, l'intensité de la composante faible par rapport à la composante principale est très différente. Elle vaut  $\sim 24\%$  pour Sn/Si et  $\sim 15\%$  pour Sn/Si :B.

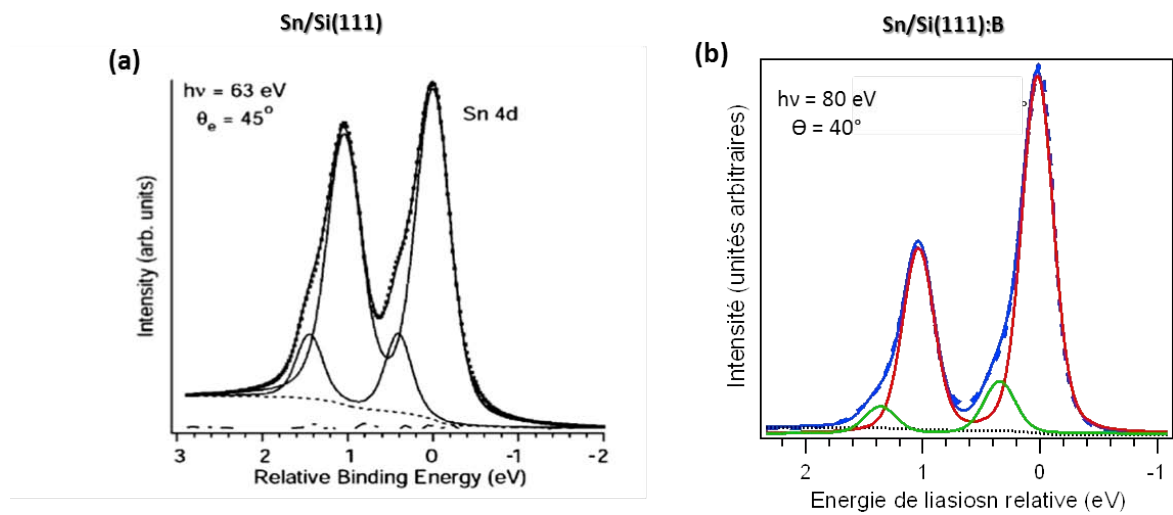


FIG 4.20 – Comparaison du niveau de cœur de Sn4d dans la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  à incidence rasante. (a) Sn4d mesuré à une énergie de 63 eV sur Sn/Si(111) [40] et (b) Sn4d mesuré à une énergie de 80 eV sur Sn/Si(111) :B.

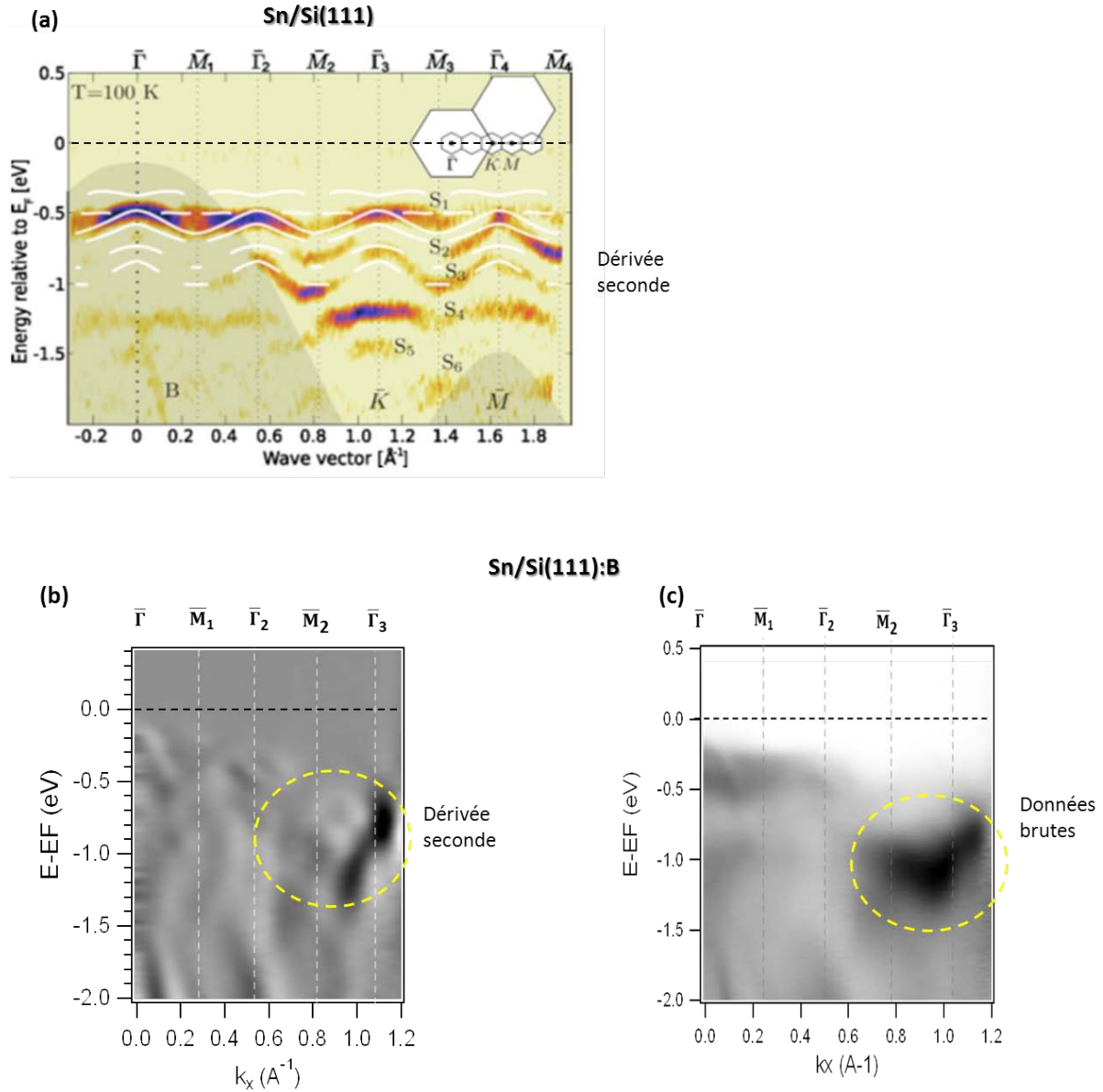


FIG 4.21 – Comparaison de la structure de bandes pour la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  mesurée à une énergie de photon  $h\nu = 27$  eV à 100K dans la direction  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  de la  $2\sqrt{3}$  avec leurs points de symétrie indiqués par les lignes verticales en pointillées. (a) Dérivée seconde de la surface Sn/Si(111)- $7 \times 7$ . Les notations  $S_x$  ( $x=1$  à 6) désignent les états de surface et B un état de volume. Les courbes blanches indiquent les bandes calculées ayant un caractère surfacique et les zones ombrées indiquent la projection des bandes de volume [28] ; (b) Dérivée seconde de la surface Sn/Si(111) :B et (c) Données brutes de Sn/Si :B(111).

Pour l'instant, nous avons vu une différence entre les deux interfaces Sn/Si(111) et Sn/Si(111) :B dans le taux de recouvrement et le niveau de cœur de Sn4d malgré la similitude observée en STM sur la première couche d'étain sur les deux surfaces. Finalement, nous allons comparer la structure de bandes entre les reconstructions.

Pour ce faire, nous utilisons  $h\nu = 27$  eV car cette énergie de photon maximise l'intensité de l'état de surface dans le domaine entre 17 et 31 eV. La figure 4.21 montre les bandes des deux reconstructions  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  mesurées à une énergie de photon de 27 eV dans une large plage du

réseau réciproque selon la direction  $\overline{\Gamma M}$  de la zone de Brillouin  $2\sqrt{3}$ . Dans le cas de Sn/Si(111), les courbes blanches indiquent les bandes calculées ayant un caractère surfacique et les zones ombrées indiquent la projection des bandes de volume. La structure électronique est semiconductrice et elle comporte 6 états de surface notés par  $S_i$  ( $i=1, \dots, 6$ ) qui sont associés aux adatoms de Sn dans la reconstruction  $2\sqrt{3}$ .  $S_1$  est visible dans tout le réseau réciproque ;  $S_2$ - $S_4$  sont surtout visibles entre la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> zone de Brillouin de  $2\sqrt{3}$ .  $S_5$  apparaît à  $\overline{\Gamma}_3$  seulement et  $S_6$  en dehors de la projection de bande de volumes mais proche à  $\overline{M}_3$  et  $\overline{M}_4$  [28] (figure 4.21-a). Dans le cas de Sn/Si(111) :B, la structure de bandes est aussi semiconductrice et il y a un état entre  $\overline{M}_2$  et  $\overline{\Gamma}_3$  (monté par un cercle jaune en pointillés) de grande intensité avec une masse effective positive tandis que ce n'est le cas dans cette région dans Sn/Si(111) (figure 4.21-b et c). Nous observons aussi que la structure de bandes contient beaucoup moins d'états de surface que celle de Sn/Si du fait du nombre d'atomes de Sn inférieur (figure 4.21-b).

Le fait que les structures électroniques de ces deux reconstructions ne sont pas identiques qui se rajoute à la différence trouvée dans le taux de recouvrement et le niveau de cœur de Sn4d sur les deux interfaces, nous concluons que la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  n'est pas la même pour les deux interfaces.

Le tableau 4.22 résume les résultats de la comparaison de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  sur les deux interfaces.

	<b>Sn/Si(111)</b>	<b>Sn/Si :B(111)</b>
<b>STM</b>	Dernière couche de Sn est similaire.	
<b>Nombre d'atomes</b>	13-14 atomes	6 atomes
<b>Niveau de cœur Sn4d</b>	Composante mineure à 0.4 eV avec un rapport d'intensité 1 :4	Composante mineure à 0.33 eV avec un rapport d'intensité 1 :6
<b>Structure de bandes</b>	6 états de surface	Moins d'états de surface entre $\overline{M}_2$ et $\overline{\Gamma}_3$ .

TAB 4.22 – Comparaison entre la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  pour les interfaces Sn/Si(111)-7x7 et Sn/Si(111) :B.

## 4.2.4 Etude de la surface de Sn/Si(111) :B

### 4.2.4.1 Structure de bandes de la reconstruction $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

Ayant observé une nouvelle reconstruction de l'étain sur Si(111) :B. Nous examinons en détails les propriétés électroniques par photoémission angulaire sur la ligne Cassiopée du synchrotron Soleil afin de voir si la surface est isolante. Ensuite si les calculs ab-initio prédisent un métal, nous aurons trouvé un isolant de Mott.

Dans la figure 4.23, nous présentons une comparaison entre la structure de bande du substrat avant et après dépôt d'étain. La surface Si(111) :B montre un continuum de bandes de volume peut s'observer lorsque nous changeons le contraste de la figure (rectangle rouge en haut de la figure 4.23-a). Il y a aussi plusieurs états de surface (figure 4.23-a). Par ailleurs, le dépôt d'étain fait disparaître les états de surface du Si(111) :B et un nouvel état de surface  $S_1$  est observé. Il a une énergie de liaison de 270 meV avec une faible dispersion le long de  $\overline{\Gamma K}$  (figure 4.23-b).

Nous nous intéressons aussi à la localisation de l'état de surface  $S_1$  dans l'espace réciproque. Avant de réaliser des coupes isoénergétiques, nous avons remarqué qu'après le dépôt de Sn la bande de volume (B) se déplace en se rapprochant de  $\sim 250$  meV de  $E_F$  (figure 4.23-b). Puisqu'il y a ce décalage en énergie de la bande de volume, nous effectuons des coupes à énergie constante à la même énergie relative à la bande de volume de l'état  $S_1$ .

La figure 4.23-c-d compare les cartographies donnant la structure de bandes du substrat avec la reconstruction  $2\sqrt{3}$ . Le substrat Si(111) :B présente un cercle de rayon de  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  centré au point  $\overline{\Gamma}$  (figure 4.23-c). Il est associé au continuum de volume présenté dans le rectangle en haut de la figure 4.23-a. Nous observons aussi une signature blanche en forme d'étoile à l'intérieur de la zone de Brillouin de la  $\sqrt{3}$  (figure 4.23-c). Ceci montre qu'il y a une absence d'intensité. En revanche, la cartographie pour Sn/Si :B montre toujours le continuum de bandes de volume centré au point  $\overline{\Gamma}$  et aussi une nouvelle intensité en forme d'étoile avec une grande intensité qui a la périodicité de la zone de Brillouin de la  $2\sqrt{3}$ . Cette intensité en forme d'étoile apparaît le dépôt de Sn donc elle est associée à l'état de surface  $S_1$  (figure 4.23-d).

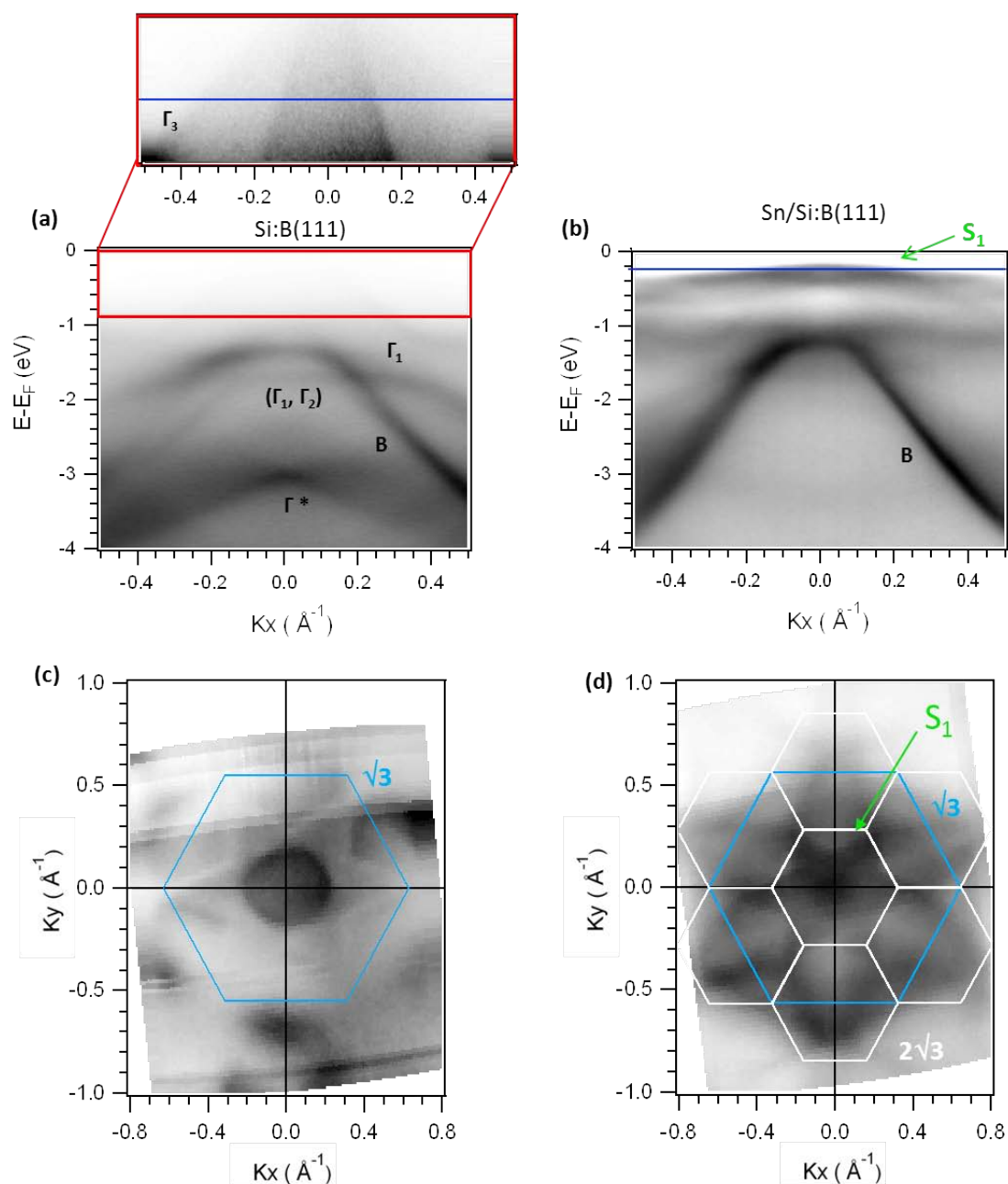


FIG 4.23 – (a-b) Structure de bandes mesurée à  $h\nu = 27$  eV et à  $T = 300$ K dans la direction  $\overline{\Gamma\bar{K}}$ . (a) Le substrat Si(111) :B. Les notations  $\Gamma_i$  et B indiquent les différents états de surface et la bande de volume du substrat respectivement. Le rectangle rouge indique l'endroit où nous avons changé le contraste de la figure pour montrer le continuum des bandes de volume. La ligne bleue désigne l'endroit de la coupe effectuée en c ; (b) Après un dépôt d'étain à 620 °C. La ligne bleue désigne l'endroit de la coupe effectuée en d.  $S_1$  indique l'état de surface induit par l'étain. (c-d) Coupes isoénergétiques relatives pour chaque structure de bande à 550 et 275 meV qui correspondent à une énergie de 275 meV par rapport de la bande de volume. Dans Sn/Si(111) :B cela correspond à la coupe à travers  $S_1$ . Ce décalage est dû à un déplacement de la bande de volume (B) après le dépôt de Sn. Les hexagones en bleu et blanc indiquent les zones de Brillouin de la reconstruction  $\sqrt{3}$  et  $2\sqrt{3}$  respectivement. Les zones sombres correspondent à celles où l'intensité est plus grande.



Cette étoile rappelle les surfaces de Fermi des systèmes unidimensionnels de la famille  $AMo_6O_{17}$  ( $A=Na$  ou  $K$ ) qui présentent des ondes de densité de charge dues à l'emboîtement de la surface de Fermi [35,36] (figure 4.24-a et b). Cependant, la reconstruction  $2\sqrt{3}$  ne présente pas cette structure électronique au niveau de Fermi (figure 4.24-c). Nous avons donc varié le dopage de la surface par migration du bore pour essayer de placer le niveau de Fermi sur l'étoile. Pour cela, nous avons recuit la surface  $Si(111):B$  avant le dépôt de  $Sn$  avec des durées et températures différentes. Nous avons fait des recuits du substrat ( $Si:B$ ) entre 2 et 6 heures à la température de recuit habituelle (850 °C) et à des recuits à 1000 °C. La structure de bande est restée inchangée. Le système est robuste et le niveau de Fermi ne se déplace pas car le dopage est tellement élevé qui courbe la bande de conduction de 1.1 eV jusqu'à la mettre au niveau de Fermi et supprime la possibilité de le bouger ( $E_F$ ) par dopage de la surface.

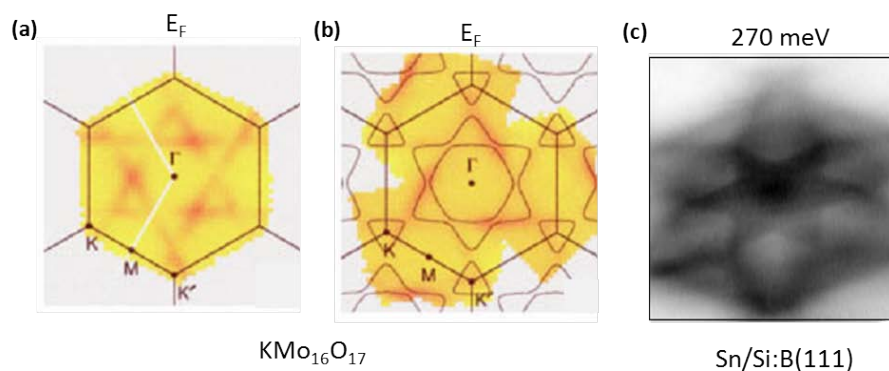


FIG 4.24 – (a) Cartographie d'intensité pour  $KMo_{16}O_{17}$  à  $E_F$  avec la zone de Brillouin et les points de symétrie ; (b) calcul dans l'approximation de liaison forte du  $KMo_{16}O_{17}$  [35] et (c) Cartographie d'intensité pour  $Sn/Si(111):B$  à 270 meV.

#### 4.2.4.2 Recherche des transitions de phase en fonction de la température

Nous voulons maintenant observer des transitions de phase en fonction de la température sur l'interface  $Sn/Si(111):B$ , afin de mettre en évidence des éventuels effets de corrélations électroniques. Nous avons exploré un domaine en température important entre 4 K et 523 K.

##### En dessous de la température ambiante (4 K)

Nous comparons la bande de valence de  $Sn/Si(111):B$  à température ambiante (figure 4.25-a) et à 4 K (figure 4.25-b), où le niveau de Fermi a été corrigé selon la méthode décrite auparavant. La structure de bandes de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  est très similaire et son comportement isolant demeure à basse température sans aucun changement dans la valeur du gap. La seule différence est que à basse température l'état de surface  $S_1$  devient moins dispersif (figure 4.25-a-d). Ce qui pourrait indiquer un rôle des corrélations électroniques à basse température. La comparaison entre les cartographies d'intensités correspondant à  $S_1$  confirme que ces deux structures sont

très similaires pour les deux températures, sauf à basse température, nous arrivons à mieux résoudre l'intensité en forme d'étoile à 4K (figure 4.25-e et f).

Par ailleurs, la forme globale et l'intensité du niveau de cœur de Sn4d ne changent pas entre la température ambiante et la basse température. A basse température le rétrécissement des composantes est dû essentiellement à la suppression des vibrations par le réseau liées à la température (figure 4.26).

Nous concluons alors que la reconstruction  $2\sqrt{3}$  de l'interface Sn/Si(111) :B ne change pas de manière qualitative en diminuant la température. Il n'existe donc pas de transition de phase à basse température, et ce système est donc différent de K/Si(111) :B ou Sn/Si(111).

#### Au-dessus de la température ambiante (523 K)

Nous n'observons pas de transition de phase en fonction de la température de la température ambiante jusqu'à basse température. Cependant, le système pourrait avoir déjà transité. Sn/Cu(001) a par exemple une transition de phase au-dessus de la température ambiante à 360 K [37,38]. Nous allons donc chercher une transition au-dessus de la température ambiante.

Pour cela, nous avons regardé par LEED s'il y a un changement de symétrie en chauffant au-dessus de 300 K. Nous avons observé une transition de phase réversible depuis une phase  $2\sqrt{3}$  vers une  $\sqrt{3}$  à  $T = 523$  K (figure 4.27-a-b).

Cette transition pourrait être expliquée de deux manières :

- a) Transition ordre-désordre : à des températures élevées, les atomes de Sn deviennent désordonnés Si(111) :B et nous voyons la symétrie du substrat.
- b) Transition électronique : à 523 K, il pourrait y avoir une transition de phase induite par les corrélations électroniques ou une onde de densité de charge qui mènent à une dimérisation et changent la symétrie de  $2\sqrt{3}$  à  $\sqrt{3}$ .

Une caractérisation structurale par STM ou une étude des propriétés électroniques par ARPES peut discerner entre ces deux possibilités. Cependant, notre STM et notre manipulateur de photoémission ne possèdent pas la possibilité de chauffer à une telle température.

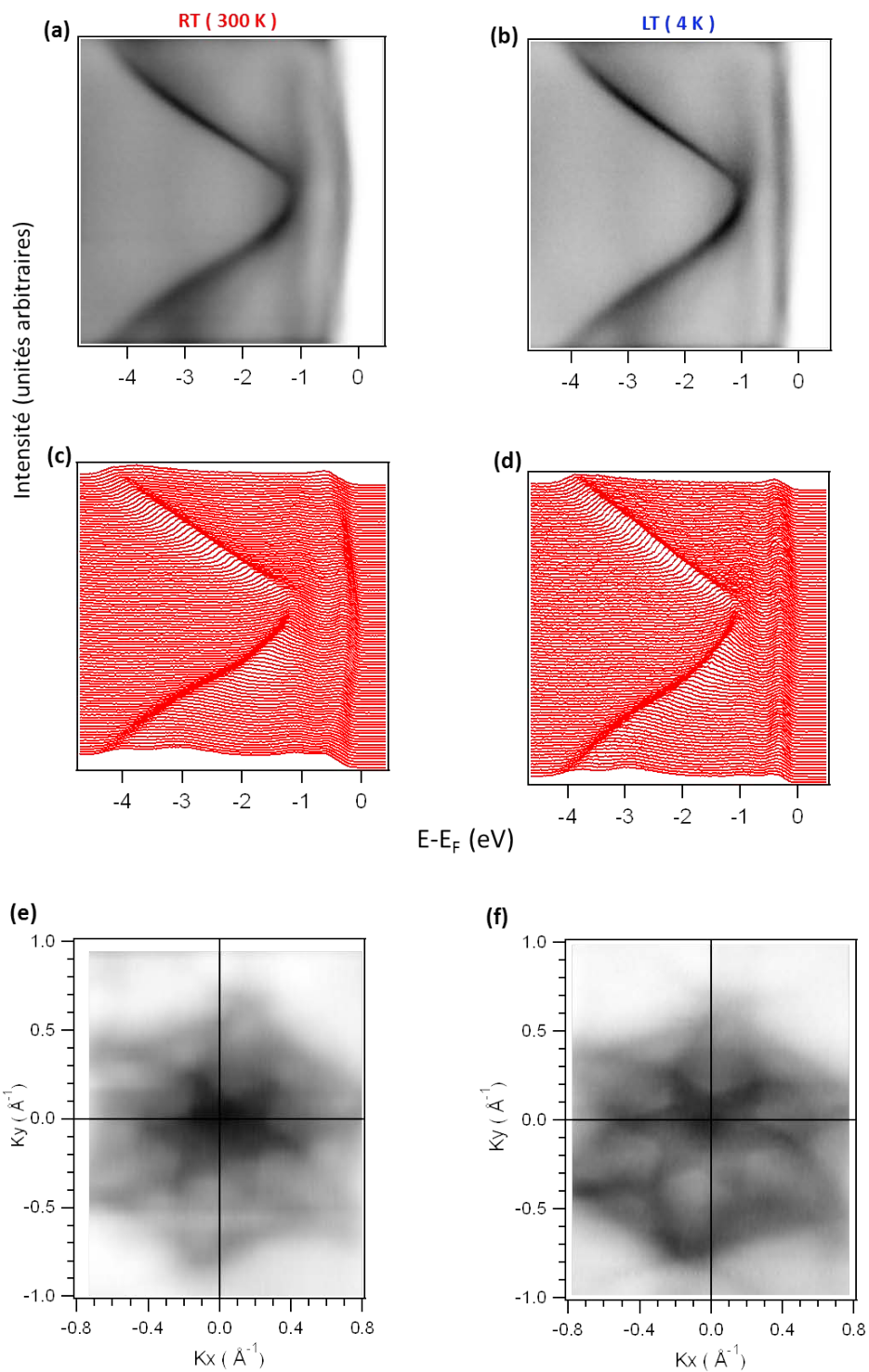


FIG 4.25 – Sn/Si(111) :B. (a-b) Structure de bandes mesurée à 27 eV pour différentes températures à 300 K et 4K respectivement. (c-d) Dispersions de la structure de bandes correspondantes. (e-f) Cartographies d'intensités à 270 meV pour l'état de surface  $S_1$  pour chaque température.

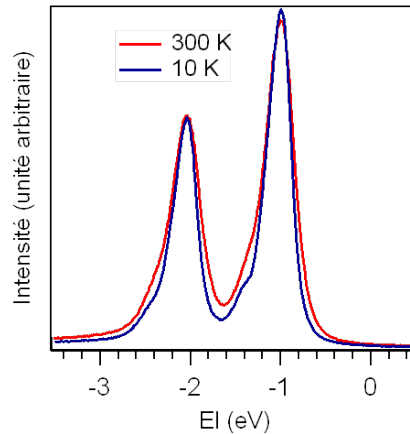


FIG 4.26 – Niveau de cœur de Sn4d mesuré à une énergie de photons de 100 eV à température ambiante et basse température.

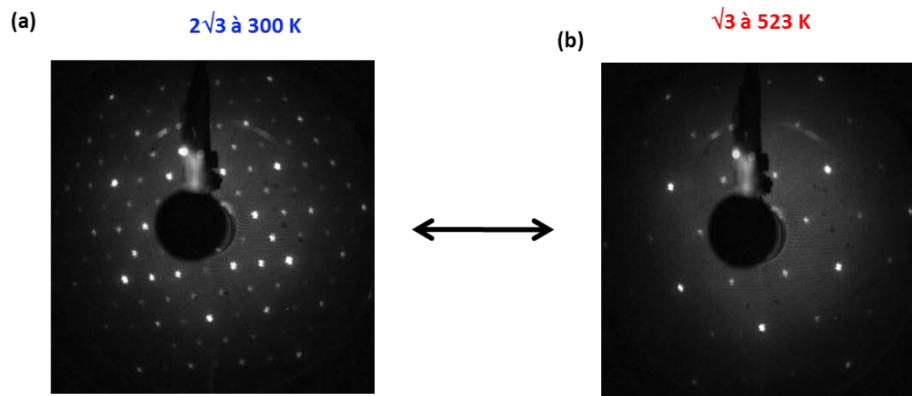


FIG 4.27 – (a-b) Diagramme LEED pris à une énergie d'électrons de 80 eV pour Sn/Si(111) :B montrant la transition réversible de  $2\sqrt{3}$  vers  $\sqrt{3}$  à haute température (523 K).

#### 4.2.4.3 Décomposition des raies de cœur de Sn pour 0.5 MC

Nous voulons maintenant comprendre les profils de niveau de cœur de Sn4d dans la reconstruction. Pour cela, nous étudions la décomposition de la raie de cœur Sn4d mesurée au synchrotron à 80 eV à émission normale et  $40^\circ$  par rapport à l'émission normale et au laboratoire à l'aide d'un tube à rayons X à  $h\nu = 1253$  eV à émission normale.

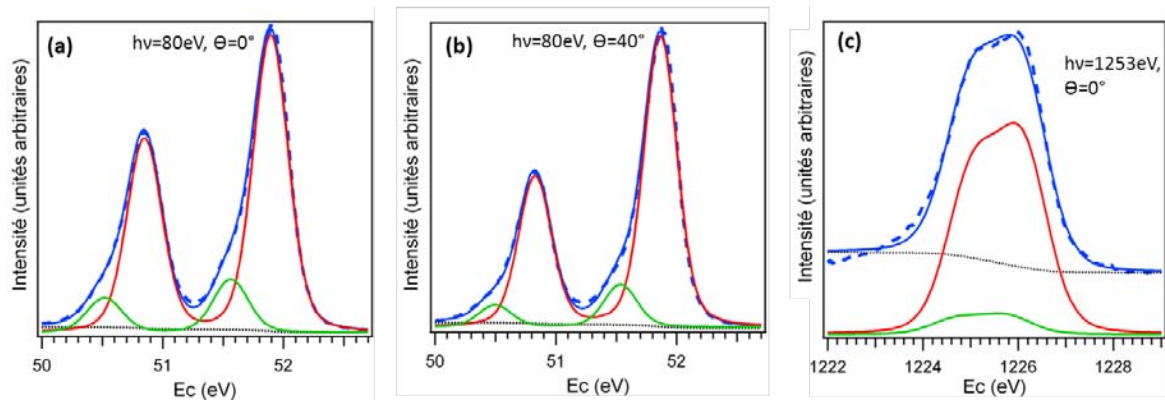


FIG 4.28 – Ajustement du niveau de cœur de Sn4d dans les bonnes conditions du dépôt ( $T = 620$  °C et  $t = 21$  minutes) à deux énergies de photons différents ( $h\nu$ ) et deux angles différents ( $\theta$ ). (a)  $h\nu = 80$  eV et  $\theta = 0^\circ$  ; (b)  $h\nu = 80$  eV et  $\theta = 40^\circ$  et (c)  $h\nu = 1253$  eV et  $\theta = 0^\circ$ .

La figure 4.28 montre des mesures avec différentes sensibilités à la surface, par le choix de l'angle de mesure ou de l'énergie de photon. Indépendamment de la sensibilité à la surface, la décomposition de Sn4d s'ajuste avec deux composantes : une majeure et une mineure, ayant des intensités identiques. Nous pouvons tirer de cette étude que les deux composantes sont des composantes de surface car nous n'observons pas de changement appréciable en fonction de  $h\nu$  ou de l'angle. Nous faisons alors une étude en fonction de la température pour une meilleure compréhension de ces contributions.

#### 4.2.4.4 Identification des compositions du niveau de cœur de Sn4d

Avant de décomposer la raie de cœur de l'étain, nous avons effectué des mesures sur Sn/Si(111) :B en fonction de la température du recuit du substrat en allant de 460 jusqu'à 750 °C pour étudier l'évolution de chaque composante.

Dans la figure 4.29, je présente les niveaux de cœur de Sn4d mesurés sur la ligne Cassiopée à émission normale et émission rasante avec une énergie de photon de 80 eV où la section efficace du niveau de cœur est la plus grande. Pour faire l'ajustement, j'ai utilisé une lorentzienne de largeur égale à 0.08 eV, un couplage spin-orbite de  $1,02 \pm 0,02$  eV et une gaussienne de largeur de  $0,34 \pm 0,04$  eV. Pour le spectre enregistré à  $\theta = 40^\circ$  pour une température de dépôt de 750 °C, la largeur de la gaussienne était de 0.45 eV.

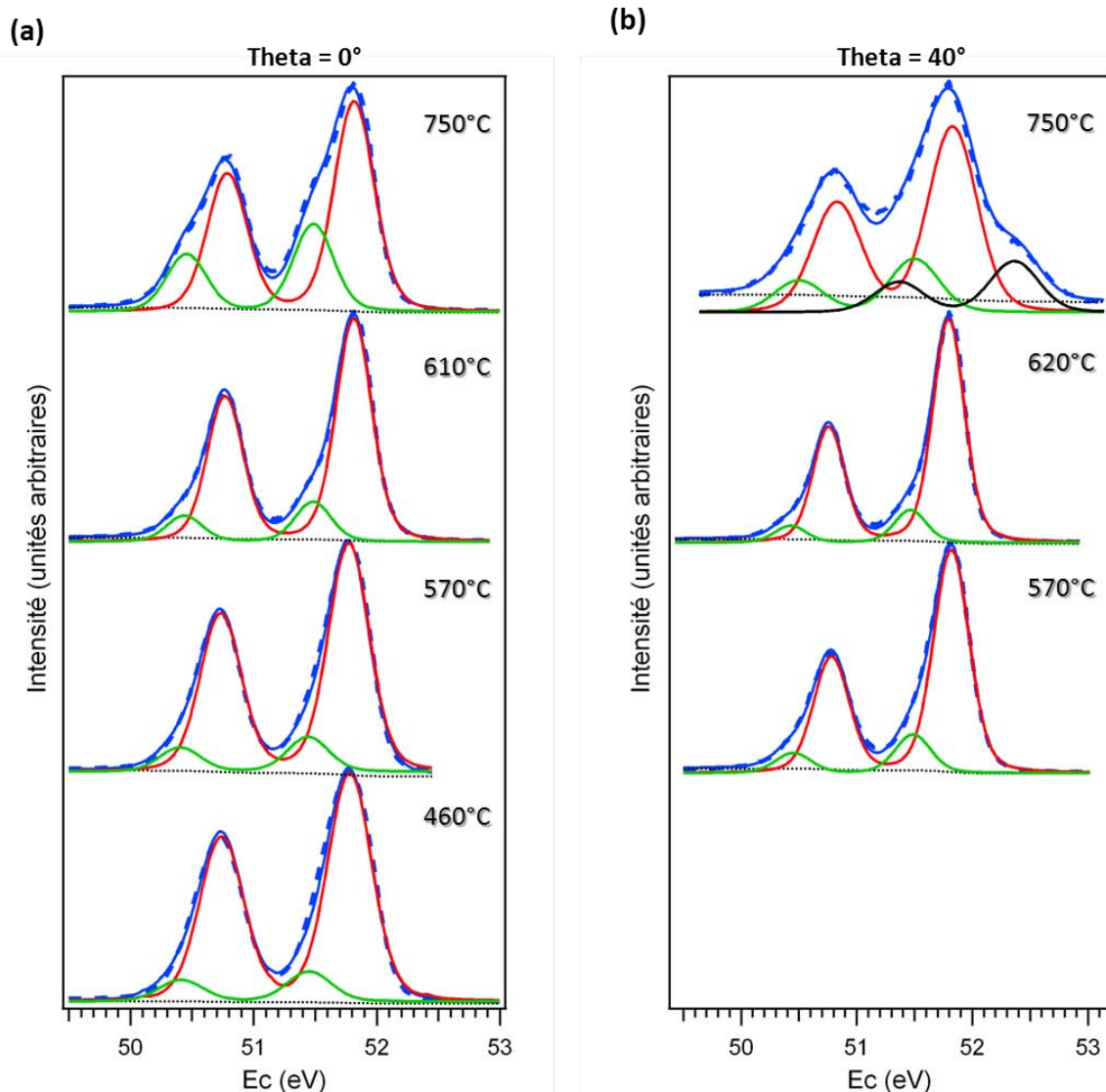


FIG 4.29 – Décomposition du niveau de cœur de Sn4d pour  $h\nu = 80$  eV en fonction de la température de recuit de substrat. (a) A émission normale et (b) A un angle de mesure de  $40^\circ$  par rapport à la normale. Les lignes en pointillés bleus indiquent le spectre brut obtenu en XPS. Les lignes continues en bleu, rouge et vert indiquent le spectre de l'ajustement total, les composantes majeure et mineure respectivement. Les valeurs de l'ajustement sont :  $0.08$  eV pour la largeur lorentzienne,  $1,02 \pm 0.02$  eV pour le couplage spin-orbite et  $0.34 \pm 0.04$  eV pour la largeur gaussienne à l'exception du spectre à  $\theta = 40^\circ$  pour une température de dépôt de  $750^\circ\text{C}$ , la largeur de la gaussienne était de  $0.45$  eV.

A émission normale, l'ajustement se fait avec deux composantes pour toutes les températures de recuit effectuées : une majeure (en rouge) et une mineure (en vert). La composante majeure se trouve à une énergie cinétique de  $\sim 52.7$  eV et la composante mineure se situe à une énergie cinétique relative plus faible de 0.33 eV. Le pourcentage de cette dernière par rapport à la principale évolue lorsque la température de recuit croît. Elle passe de 11, 13, 15 à 29 % (figure 4.29-a). A émission rasante ( $\theta = 40^\circ$ ), les niveaux de cœur ont toujours les deux composantes jusqu'à  $620$  °C ; avec un rapport d'intensité très proche de celui trouvé à  $\theta = 0^\circ$  (14 et 12 %) (figure 4.29-b). Vu que la composante mineure augmente avec le recuit, elle peut être associée aux défauts à la surface et/ou aux atomes d'étain qui inter-diffusent dans le substrat. La composante principale est associée à la reconstruction. Finalement avec un recuit élevé à  $750$  °C, la raie change d'une manière drastique et une nouvelle composante apparaît (en noir) à 0.53 eV vers des énergies cinétiques plus grandes par rapport à la composante majeure. Son intensité représente 17 % par rapport au spectre général. Nous notons également un élargissement des différentes composantes (largeur gaussienne égale à 0.45 eV) (figure 4.29-b).

Pour comprendre ce changement du Sn4d, nous avons observé par STM la surface recuite à cette température. L'image STM montre la formation d'îlots. Nous associons donc la troisième composante à la présence de ces îlots. Par ailleurs, le pourcentage de 17 % est en accord avec la proportion d'îlots en STM (figure 4.30-b). Finalement, la plus grande largeur des composantes peut être expliquée par le désordre introduit par l'augmentation de la température (figure 4.30- a et b).

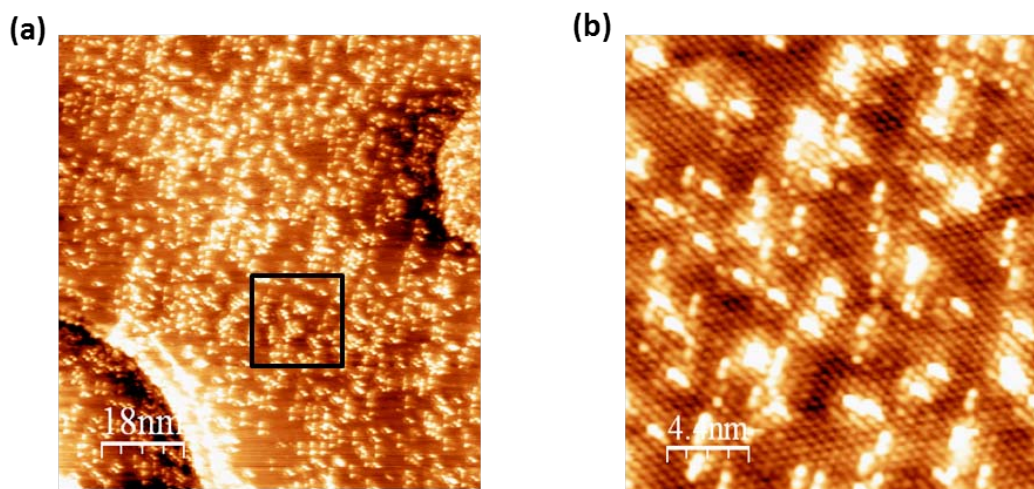


FIG 4.30 – Images STM des états inoccupés de Sn déposés à  $750$  °C sur un substrat de Si(111) :B avec les conditions tunnels :  $V_{\text{bias}} = +1.25$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.65$  nA. (a)  $90 \times 90$  nm<sup>2</sup>. Le carré noir indique l'endroit du zoom effectué en b. (b)  $22 \times 22$  nm<sup>2</sup>.

Nous concluons donc qu'uniquement la composante principale est pertinente pour la reconstruction. Tous les atomes de Sn doivent donc avoir la même charge.

## 4.2.5 Proposition d'un modèle structural et électronique

### 4.2.5.1 Calcul ab-initio à 0.5 MC

Nous avons collaboré avec Fernando Florés et José Ortega (Universidad Autonoma de Madrid) pour déterminer la structure atomique de la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  de Sn/Si(111) :B. Nous avons donc démarré une série de calculs ab-initio en utilisant le code Fireball, qui a été développé par Sankey et Niklewski dans les années 90 [39]. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) formulée dans le cadre de l'approximation locale de la densité (LDA). Ce code est un programme de dynamique moléculaire ab-initio qui utilise des orbitales localisés pseudo-atomiques et qui réalise trois approximations principales pour gagner en rapidité : il utilise le fonctionnel de Harris-Foulkes qui considère les densités atomiques uniquement à premier ordre, il utilise des orbitales localisés pseudo-atomiques qui éliminent les interactions à très longue portée et enfin, il évalue tous les éléments de matrice du hamiltonian et les stocke avant de réaliser les calculs pour interpoler uniquement pendant le calcul, ce qui épargne du temps du processeur. Dans ce programme, les atomes sont décrits par des pseudo-potentiels et seuls les électrons de valence sont pris en compte. Ce code est donc très adapté pour des nanostructures avec un grand nombre d'atomes ou pour essayer des nombreuses structures afin de trouver la structure optimale, comme c'est notre cas.

Une fois que nous avons déterminé le taux de couverture et avec l'hypothèse de 6 atomes de Sn par maille élémentaire dans la reconstruction  $2\sqrt{3}$ , nous avons testé une dizaine de configurations atomiques ainsi que leurs structures de bandes correspondantes. Nous présentons les deux modèles atomiques les plus stables énergétiquement. La simulation des images STM, la densité électronique totale du système et la structure de bande calculée sont aussi présentées.

Le 1<sup>er</sup> modèle contient trois atomes de Sn qui sont liés à trois adatoms de Si de la maille élémentaire en formant les sommets d'un triangle. Ce triangle contient aussi trois autres atomes de Sn à une hauteur plus proche de la surface (figure 4.31 en haut). Le 2<sup>ème</sup> modèle a une énergie totale de 1.8 eV plus haute que le premier modèle. Sa configuration atomique contient quatre atomes de Sn sont liés aux quatre adatoms de Si avec deux autres atomes de Sn moins écartés qui forment un tétramère avec deux atomes de Sn sans liaison directe avec les adatoms, et ces deux Sn additionnels permettent aussi de relier le tétramère aux Sn liés aux adatoms de Si les plus écartés (figure 4.32 en haut).

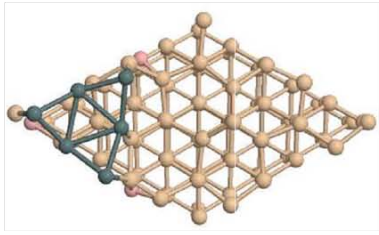
Le modèle 1 est plus favorable énergétiquement que le modèle 2, mais il ne reproduit pas les mesures expérimentales. D'abord, il y a un adatome de Si libre qui est site préférentiel d'adsorption de Sn. Cela n'est pas compatible avec la saturation en Sn observée. Aussi, cet adatome libre de Si devrait créer des défauts sur la surface parce que l'agrégat de Sn pourrait se placer autrement d'une maille élémentaire à une autre ; qui n'est pas observé expérimentalement en STM. De plus, la simulation des images STM de modèle 1 n'est pas complètement satisfaisante. Les états inoccupés sont en tension positive et les états occupés sont en tension négative même pour les images expérimentales. La comparaison entre les images simulées et expérimentales montrent un désaccord entre les deux (figure 4.31). L'ensemble de ces résultats montre que ce modèle ne correspond pas à la réalité, malgré son énergie minimale. La dynamique de croissance peut expliquer pourquoi cette structure n'est jamais atteinte. Avec l'évaporation à chaud, les 4 premiers adatoms de Sn à la surface comblent les 4 adatoms de Si. Ensuite la rupture d'une de ces liaisons sera très défavorable. L'énergie totale du modèle 2 est



plus élevée que celle du modèle 1, mais la dynamique de croissance pourrait empêcher le système d'atteindre la configuration 1, même si les calculs permettent d'optimiser cette structure.

Le modèle 2 compatible avec la saturation en Sn de la surface, qui sature les quatre adatoms. De plus, les images STM simulées reproduisent mieux les images expérimentales (figure 4.32). Du point de vue électronique, les deux modèles sont isolants de bandes d'après leurs densités d'états (figure 4.33-b et e) et leurs structures de bandes calculés (figure 4.33-c et f). Ils présentent par ailleurs des états de surfaces avec des faibles dispersions sensibles aux effets de corrélation s'ils se trouvaient au niveau de Fermi par dopage.

**Simulation: modèle 1**



**Expérience**

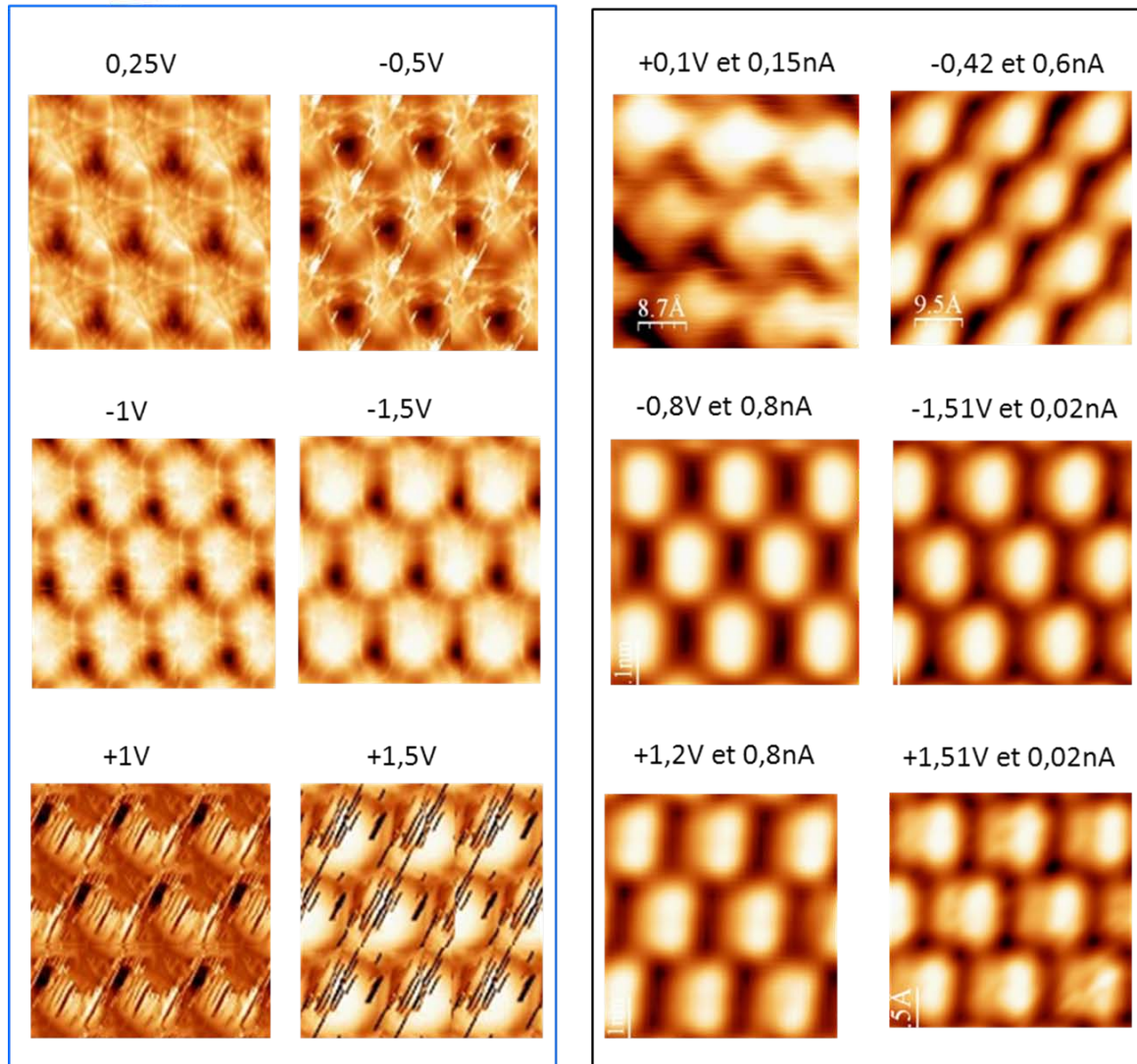
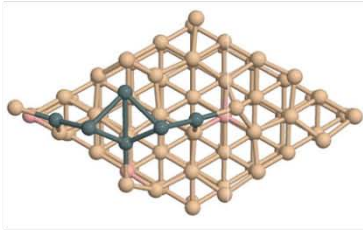


FIG 4.31 – Simulation des images STM pour le modèle 1. Les états inoccupés sont présentés en tension positive et les états inoccupés en tension négative.

**Simulation: modèle 2**



**Expérience**

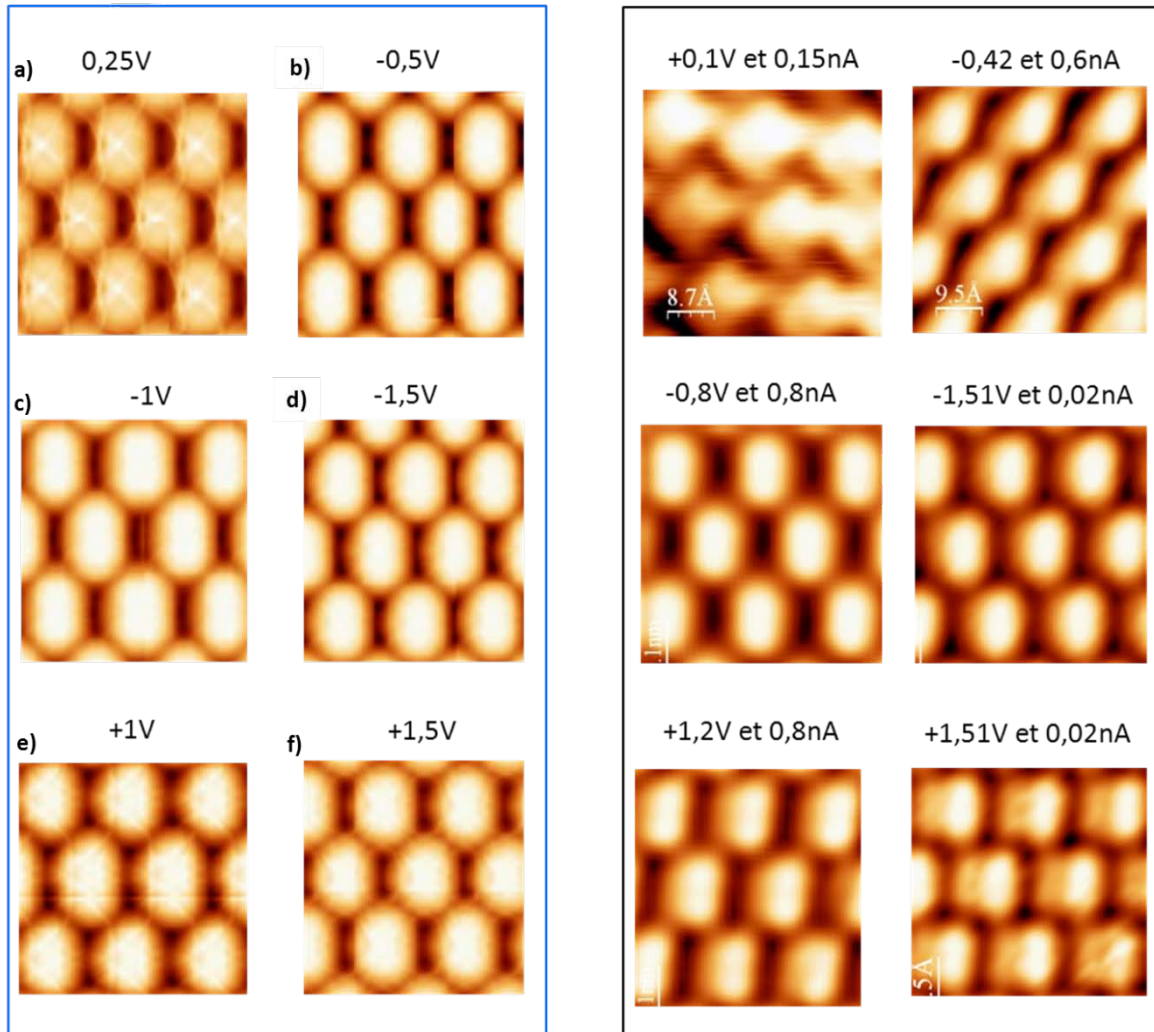


FIG 4.32 – Simulation des images STM pour le modèle 2. Les états inoccupés sont présentés en tension positive et les états inoccupés en tension négative.

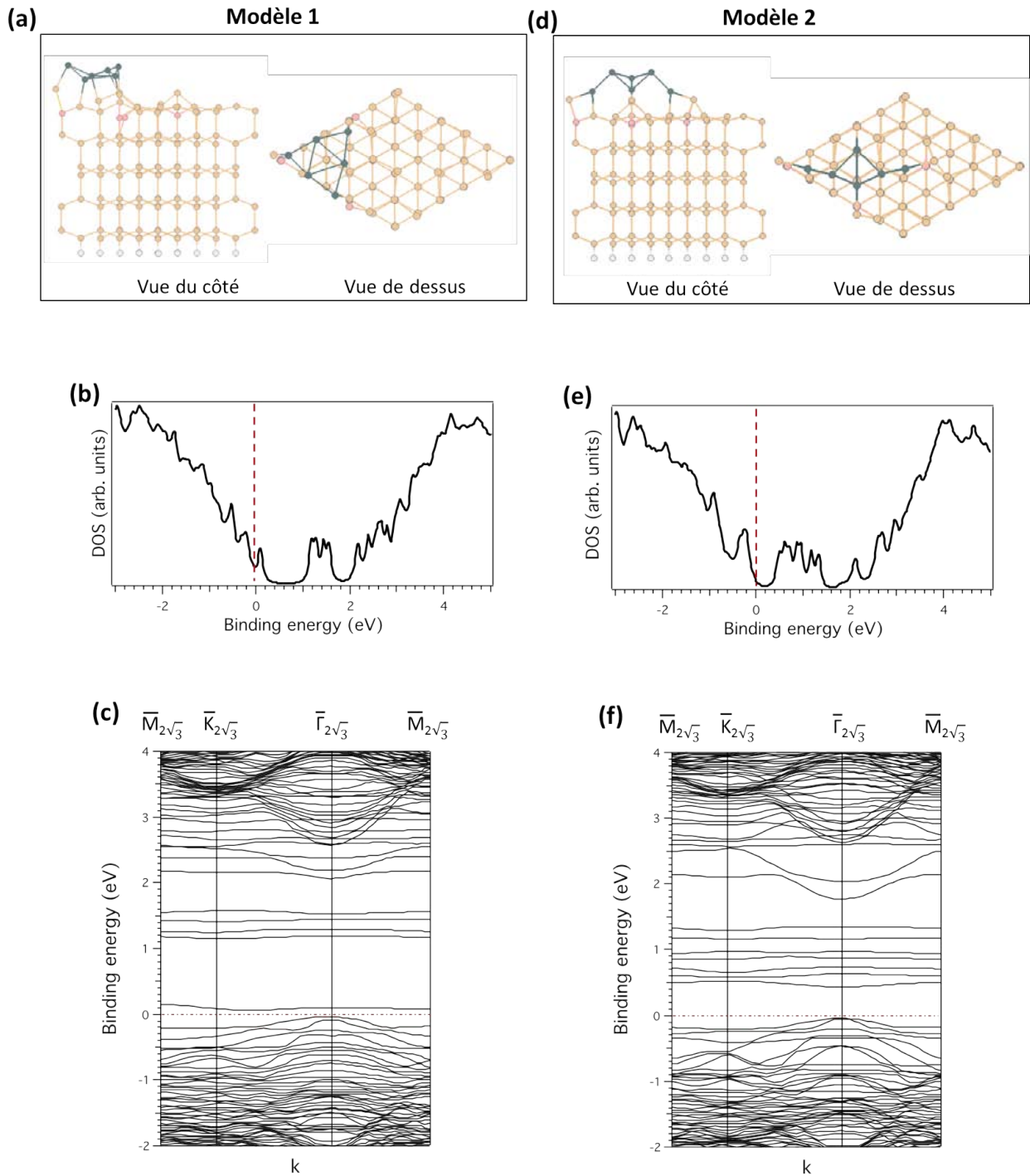


FIG 4.33 – Sn/Si(111) :B. Calculs ab-initio de la reconstruction  $2(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  à 0.5 MC. (a et d) Deux configurations possibles qui sont énergétiquement les plus favorables. Les cercles en bleu, en rose, en brun et en gris désignent les atomes de Sn, B, Si et H respectivement ; (b et e) Densité électronique totale d'états pour chaque configuration. La ligne en pointillé indique le niveau de Fermi ; (c-f) Structure de bandes calculée pour chaque configuration dans le réseau réciproque avec les points d'haute symétrie de la reconstruction  $2\sqrt{3}$  indiqués en haut. La ligne en pointillé indique le niveau de Fermi.

## 4.2.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons cherché l'existence de transitions de phase dans l'interface Sn/Si(111) :B. Le dépôt d'étain sur le substrat induit une nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3}$ . Cette reconstruction a été caractérisée et étudiée en détail par de nombreuses techniques de surface. Premièrement, la  $2\sqrt{3}$  a été observée en LEED. La microscopie tunnel montre qu'elle est de bonne qualité et relativement sensible aux conditions tunnel utilisées. Les mesures de photoémission angulaire de la structure électronique montrent un comportement semiconducteur avec un nouvel état de surface  $S_1$  à 270 meV de  $E_F$ . Cet état est peu dispersif à température ambiante. Par ailleurs, le niveau de cœur de Sn4d peut être ajusté avec deux composantes indépendantes de l'énergie de photons et l'angle de mesure : une première composante majeure associée à la reconstruction et une deuxième mineure associée aux défauts à la surface et/ou l'interdiffusion des atomes de Sn dans le substrat. A basse température, la bande de valence est très similaire à celle mesurée à température ambiante, avec une différence dans l'état de surface  $S_1$  qui devient moins dispersif à 4K. Et nous n'observons aucun changement dans le niveau de cœur mesuré dans le domaine de 300K et 4K. Cette interface ne présente pas de transition structurale ou électronique à basse température. En revanche à haute température, nous avons observé en LEED une transition structurale réversible de  $2\sqrt{3}$  vers  $\sqrt{3}$ .

La reconstruction  $2\sqrt{3}$  observée sur l'interface Sn/Si(111) :B correspond à un taux de couverture de 0.5 MC que nous l'avons déterminé avec précision par des mesures XPS sur un système référence Sn/Si(111) dans une configuration expérimentale où les effets de diffraction des photoélectrons ont été minimisés. Le STM et la photoémission (bandes de valences et niveaux de cœur) confirment ce taux calculé.

La reconstruction  $2\sqrt{3}$  sur Sn/Si(111) :B est différente de celle sur Sn/Si(111) malgré la similitude des images STM de la dernière couche de Sn. La raie de cœur de Sn4d et les propriétés électroniques restent très différentes ainsi que le taux de couverture pour les interfaces.

Après la calibration et la détermination du nombre d'atomes de Sn par maille élémentaire, des calculs ab-initio ont permis de proposer un modèle de la structure atomique et une structure de bandes. Nous avons présentés deux modèles qui sont les plus stables. Le modèle 1 est plus favorable énergétiquement que le modèle 2. Dans le premier, la disposition des atomes de Sn n'est pas compatible avec la saturation en Sn observé, et la simulation des images STM la confirme. La structure de ce modèle ne pourrait jamais s'atteindre à cause de la dynamique de croissance. Par ailleurs, le 2<sup>ème</sup> modèle est compatible avec la saturation en Sn et la simulation des images est mieux reproduite que le modèle 1. Donc, le modèle 2 reproduit mieux l'ensemble des résultats expérimentaux. Dans les deux configurations, la structure de bande calculée est isolante en accord avec l'expérience. Ceci montre que l'interface Sn/Si(111) :B n'est pas un isolant de Mott mais un isolant de bandes avec des états de surfaces à faible dispersion.

Les perspectives de ce travail consistent à étudier la transition de phase  $2\sqrt{3} \leftrightarrow \sqrt{3}$  à 523 K et de déterminer sa nature si elle est induite par un désordre atomique ou par des instabilités électroniques. Une étude de  $I(V)$ -LEED et de diffraction des rayons X reste à faire pour nous aider à comprendre la structure.

## Bibliographie

- [1] Ph. Mathiez, A. Humbert, D. Satti, and F. Salvan, *Surf. Sci.* 211, 148 (1989).
- [2] H. Hirayama, T. Tatsumi, and N. Aizaki, *Surf. Sci.* 193, 47(1988).
- [3] H. Q. Shi, M. W. Randy and P. V. Smith, *Phys. Rev. B* 70, 235325 (2004).
- [4] H. H. Weitering, J. Chen, N. J. DiNardo and E.W. Plummer, *Phys. Rev. B*, 48, 8119 (1993).
- [5] L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, L. Moreau, B. Kierren and D. Malterre, *Phys. Rev. Lett.* 103, 046804 (2009).
- [6] C. Tournier-Colletta, L. Cardenas, Y. Fagot-Revurat, A. Tejada, B. Kierren, D. Malterre, F. Bertran, P. Le Fèvre, and A. Taleb-Ibrahimi, *Phys. Rev. B* 82, 165429 (2010).
- [7] I.-W. Lyo, E. Kaxiras and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1261 (1989).
- [8] E. Kaxiras, K. C. Pandey, F. J. Himpsel, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. B*, 41, 1262 (1990).
- [9] A. B. McLean, L. J. Terminello, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B*, 41, 7694 (1990).
- [10] T. M. Grehk, T. Martensson, and J. M. Nicholls, *Phys. Rev. B*, 46, 2357 (1992).
- [11] M. Berthe, A. Urbieta, 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).
- [12] H. Q. Shi, M. W. Radny and P. V. Smith, *Phys. Rev. B* 66, 085329 (2002).
- [13] K. Higashiyama, S. Yamazaki, H. Ohnuki, H. Fukutani, *Solid State Comm.* 87, 455 (1993).
- [14] P. Baumgartel, J.J Paggel, M. Hasselblatt, K. Horn, V. Fernandez, O. Shaff, J.H. Weaver, A.M. Bradshaw, D. P. Woodruff, E. Rotenberg and J. Denlinger, *Phys. Rev. B* 59, 13014 (1999).
- [15] M. Berthe. Electronic transport in quantum confined systems. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2007.
- [16] R. L. Headrick, I. K. Robinson, E. Vlieg, and L. C. Feldman, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1253 (1989).
- [17] L. Cardenas, Etude des propriétés structurales et spectroscopiques des couches ultraminces d alcalins déposées sur Si(111) :B. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2010.
- [18] H. Huang, S. Y. Tong, J. Quinn, and F. Jona, *Phys. Rev. B* 41, 3276 (1990).
- [19] P. Bedrossian, R. Meade, K. Mortensen, D. Chen, J. Golovchenko and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* 63, 1257 (1989).

- [20] C. Tournier-Colletta, Etude par spectroscopie d'électrons d'interfaces métalliques et semi-conductrices. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, 2011.
- [21] H. H. Weintering, Surf. Sci. 307-309, 978 (1994).
- [22] T. M. Grehk, L. S. O. Johansson, U. O. Karlsson and A. S. Flodstrom, Phys. Rev. B 47, 13887 (1993).
- [23] H. H. Weitering, X. Shi, P. D. Johnson, J. Chen, N. J. DiNardo and K. Kempa, Phys. Rev. Lett. 78, 1331 (1997).
- [24] L. Chaput, C. Tournier-Colletta, L. Cardenas, A. Tejada, B. Kierren, D. Malterre, Y. Fagot-Revurat, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, D. G. Trabada, J. Ortega, and F. Flores, Phys. Rev. Lett. 107, 187603 (2011).
- [25] A. Tejada, and E. G. Michel, J. Phys.: Condens. Matter 16, S3441 (2004).
- [26] C. Törnevik, M. Göthelid, M. Hammar, U. O. Karlsson, N. G. Nilsson, S. A. Flodström, C. Wigren and M. Östling, Surf. Sci. 343, 179-187 (1994).
- [27] A. Charrier, R. Pérez, F. Thibaudau, J.-M. Debever, J. Ortega, F. Flores and J.-M. Themlin, Phys. Rev. B 64, 115407 (2001).
- [28] P. E. J. Eriksson, J. R. Osiecki, Kazuyuki Sakamoto and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B 81, 235410 (2010).
- [29] T. Ichikawa, Surf. Sci. 140, 37-63 (1984).
- [30] J. Lobo, A. Tejada, A. Mugarza and E. G. Michel, Phys. Rev. B 68, 235332 (2003).
- [31] C. L. Griffiths, H. T. Anyle, C. C. Matthai, A. A. Cafolla and R. H. Williams, J. Vac. Sci. Technol. B 11(4), 1559 (1993).
- [32] C. Törnevik, M. Hammar, N. G. Nilsson and S. A. Flodström, Phys. Rev. B 44, 13144 (1991).
- [33] E. L. Bullock, R. Gunnella, C. R. Natoli, H. W. Yeom, S. Kono, L. Patthey, R. I. G. Uhrberg, L. S. O. Johansson, Surf. Sci. 352, 352 (1996).
- [34] L. Ottaviano, G. Profeta, L. Petaccia, C. B. Nacci and S. Santucci, Surf. Sci. 554, 109-118 (2004).
- [35] G. Gweon, J. Allen, J. Clack, Y. Zhang, D. Poirier, P. Benning and C. Olson, Phys. Rev. B 55, R13353 (1997).
- [36] M. -H. Whangbo, E. Canadell, P. Foury and J. -P. Pougier, Science 252, 96 (1991).

- [37] J. E. Gayone, A. Carrera, O. Grizzi, S. Bengi , E. A. Sánchez, J. Martínez-Blanco, E. G. Michel, J. D. Fuhr and H. Ascolani, *Phys. Rev. B* 82, 035420 (2010).
- [38] J. Martínez-Blanco, V. Joco, H. Ascolani, A. Tejada, C. Quir s, G. Panaccione, T. Balasubramanian, P. Segovia and E. G. Michel, *Phys. Rev. B* 72, 041401 (R) (2005).
- [39] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* 40, 3979 (1989).





## Chapitre 5

### Analogie entre intensités en photoémission et en LEED

#### 5.1 Introduction

Dans le processus de la photoémission angulaire, les éléments de matrice peuvent influencer la répartition du poids spectral des états électroniques et empêcher par exemple d'observer la symétrie attendue dans la structure de bande. Dans ce chapitre, nous montrons comment les éléments de matrice peuvent être décrits dans une certaine mesure par une analogie entre la photoémission et la diffraction d'électrons lents. Nous avons testé cette approche sur les systèmes superpériodiques. Dans un premier temps, nous expliquons la distribution d'intensité dans les différentes zones de Brillouin pour un état de surface de la reconstruction 7x7 de Si(111). Ensuite, nous confirmons cette analogie sur les surfaces vicinales Si(557) et Si(553). Introduisons maintenant les propriétés du cristal de Si, qui va nous servir à réaliser ces études sur le processus de photoémission.

#### 5.2 Généralités sur le cristal de silicium

Le silicium est le deuxième élément le plus répandu sur terre après l'oxygène. Il est extrait à partir de sable quartzueux – dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) – qui est présent en quantité quasi-illimitée. Après purification et cristallisation, nous obtenons des monocristaux de silicium ultra pur qui est le matériau le plus utilisé dans la microélectronique.

Le silicium est un semiconducteur à gap indirect de valeur de 1.12 eV à température ambiante. Sa conductivité électrique peut être contrôlée par dopage en introduisant une faible quantité d'impuretés afin de produire un déficit ou un excès d'électrons. Comme le Si se trouve dans la IV<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique, le dopage avec les éléments du III<sup>ème</sup> groupe (B, Al, Ga ou In) augmente le nombre de trous (dopage de type-P). Par contre, le dopage avec les éléments du V<sup>ème</sup> groupe (P, As ou Sb) introduit des électrons additionnels (dopage de type -N).

Le silicium cristallin a une structure diamant avec un paramètre de maille de 3.57 Å. Dans cette structure, les atomes de Si ont donc une coordination tétraédrique et une hybridation électronique  $sp^3$  qui leur permet de former des liaisons covalentes avec les 4 atomes voisins. Cette structure cubique peut être décrite avec 2 structures f.c.c (cubique face centrée) déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale de  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  (figure 5.1). Le clivage d'un

crystal du Si rompt les liaisons entre les atomes voisins et donne naissance à des liaisons pendantes. Les liaisons pendantes sont très réactives et le système essaie de minimiser leur nombre pour atteindre une plus grande stabilité énergétique, cela donne lieu à des reconstructions à la surface. Les différentes reconstructions du Si ont été très étudiées car elles sont utilisées comme un substrat dans un grand nombre d'expériences en physique de surface.

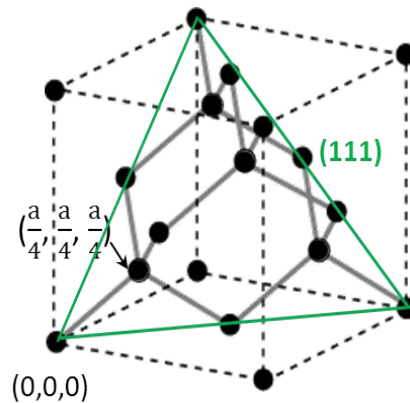


FIG. 5.1 – La structure diamant du cristal du silicium. Le triangle en vert indique le plan (111).

### 5.3 Le poids spectral dans les structures superpériodiques

#### 5.3.1 Justification de l'analogie entre le poids spectral et l'intensité diffractée

L'intensité de la photoémission d'un même état peut changer en fonction de la géométrie expérimentale ou de la polarisation de la lumière [1-4]. De plus, la probabilité de transition et l'intensité photodiffractée dépendent de l'énergie des photons utilisée ou de la zone de Brillouin explorée. Les éléments de matrice qui gouvernent la probabilité de transition entre l'état initial et final peuvent aussi être responsables d'une mauvaise interprétation de la photoémission angulaire, ce qui peut conduire par exemple à une détermination inexacte du vecteur de Fermi [1].

Dans cette section, nous allons justifier d'une manière simple comment l'intensité de la diffraction d'électrons lents (LEED) et de la photoémission évoluent de la même manière dans les systèmes superpériodiques. Commençons par écrire la fonction d'onde d'un état stationnaire au point  $k$  qui a une énergie  $\epsilon_k^{(p)}$ , où  $p$  est l'indice de la bande. Nous pouvons exprimer cet état en fonction d'une base d'ondes planes, bien adaptée à notre problématique. Nous introduirons après un potentiel périodique, que nous développerons en série.

L'utilisation de la base d'ondes planes est équivalente à développer l'état stationnaire en série de Fourier :

$$|\psi_{k^{(p)}}\rangle = \sum_{j=0} C_{k+G_j^{(p)}} |k+G_j\rangle \quad (1)$$

où  $|k+G_j\rangle$  sont les ondes planes de vecteur d'onde  $k$  plus un vecteur réciproque  $G_j = 2\pi/a \times j$ .

Si nous supposons que les électrons éjectés dans le processus de photoémission sont des électrons libres et puisque le processus conserve  $k_{//}$ , l'intensité photoémise à  $k_{//} = k + G_1$  est proportionnelle à  $|C_{k+G_1^{(p)}}|^2$  :

$$I_{\text{PES}}^{(p)}(k_{//} = k + G_1) \propto |C_{k+G_1^{(p)}}|^2 \quad (2)$$

Tout le problème est donc d'évaluer ce coefficient  $C_{k+G_j^{(p)}}$ , ce qui nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H \psi_{k^{(p)}}(x) = \epsilon_{k^{(p)}} \psi_{k^{(p)}}(x) \quad (3)$$

L'hamiltonien  $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$  peut s'exprimer sous forme matricielle dans la base des vecteurs propres de l'opérateur  $P$ . Les éléments de matrice de l'énergie cinétique dans la base des ondes planes sont :

$$\langle k+G_j' | \frac{p^2}{2m} | k+G_j \rangle = E_{k+G_j^{(0)}} \delta_{jj'} \quad (4) ; \text{ avec } E_{k+G_j^{(0)}} = \hbar^2(k+G_j)^2 / 2m.$$

Par ailleurs, l'énergie potentielle peut se développer en série de Fourier :

$$V(x) = \sum_{j=0} V_{G_j} e^{i(k+G_j)x} \quad (5)$$

et en forme matricielle:

$$\langle k+G_j | V(x) | k+G_j \rangle = E_{G_j} - G_j = V_{G_j} \quad (6)$$

Finalement, la matrice de l'hamiltonien s'exprime comme :

$$H = \begin{pmatrix} E_k^{(0)} + V_0 & V_{G_1} & V_{G_2} & \dots & V_{G_n} \\ V_{G_1}^* & E_{k+G_1}^{(0)} + V_0 & V_{G_1} & \dots & V_{G_{n-1}} \\ V_{G_2}^* & V_{G_1}^* & E_{k+G_2}^{(0)} + V_0 & \dots & V_{G_{n-2}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ V_{G_n}^* & V_{G_{n-1}}^* & V_{G_{n-2}}^* & \dots & E_{k+G_n}^{(0)} + V_0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Comme nous voulons étudier l'effet d'une superpériodicité, nous introduisons un potentiel périodique 1D caractérisé par une dimérisation que à un déplacement atomique  $\delta a$  qui change le paramètre de maille de  $a$  à  $2a$  et ouvre une bande interdite aux frontières de la zone de Brillouin à cause de la diffraction de Bragg. A proximité du bord de la zone de Brillouin ( $k \approx G_1/2$ ), les vecteurs propres peuvent être écrits comme une combinaison linéaire de deux ondes planes :

$$| \psi_k^{(\pm)} \rangle = C_k^{(\pm)} | k+G_1 \rangle + C_{k+G_1}^{(\pm)} | k+G_1 \rangle \quad (8)$$

Pour un vecteur d'onde donné, il y a deux solutions de l'équation de Schrödinger : un état  $|\psi_k^{(-)}\rangle$  et un  $|\psi_k^{(+)}\rangle$  qui sont en-dessous et en-dessus du gap d'énergie respectivement. Leurs énergies correspondantes s'écrivent comme :

$$\epsilon_k^{(\pm)} = \frac{1}{2}(E_k^{(0)} + E_{k+G_1}^{(0)}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_k^{(0)} - E_{k+G_1}^{(0)})^2 + 4|V_{G_1}|^2} \quad (9)$$

Avec des coefficients qui obéissent à :

$$\frac{c_k^{(\pm)}}{c_{k+G_1}^{(\pm)}} = \frac{-2V_{G_1}}{(E_k^{(0)} - E_{k+G_1}^{(0)}) \mp \sqrt{(E_k^{(0)} - E_{k+G_1}^{(0)})^2 + 4|V_{G_1}|^2}} \quad (10)$$

La dimérisation a pour effet de doubler le nombre de bandes via le repliement aux bords de la nouvelle zone de Brillouin. Les bandes repliées ont des intensités plus faibles que les intensités des bandes originales. L'intensité photoémise des bandes repliées est proportionnelle au carré de la composante du potentiel de dimérisation:

$$I_{PES} \propto \frac{|V_{G_1}|^2}{(E_k^{(0)} - E_{k+G_1}^{(0)})^2} \quad (11)$$

Donc, pour une faible dimérisation et un faible déplacement  $\delta a$ , la composante de Fourier peut s'écrire comme  $V_{(G_n=2\pi/2a)} = K \delta a/a + O(\delta a)^2$  au premier ordre et alors :

$$I_{PES} \propto (\delta a/a)^2 \quad (12)$$

Maintenant calculons l'intensité de la diffraction et comparons avec l'intensité de la photoémission. L'intensité diffractée dépend du facteur de structure :

$$S_{G_n} = \sum_j f_j \exp(-i G_n \cdot r_j) \quad (13)$$

avec  $f_j$  le facteur atomique du matériau. Dans le cas d'une dimérisation, nous avons deux atomes à  $x = 0$  et  $x = a - \delta a$ . Le facteur de structure est donc proportionnel à :

$$S_{G_n} \propto 1 + \exp[-i G_n (a - 2\delta a)] \quad (14)$$

et alors

$$S_{G_n} \propto 1 + \exp(-i G_n a) \left[ \frac{1}{i} \left( 1 - \frac{2\delta a}{a} \right) \right] \quad (15)$$

Si nous développons au premier ordre l'équation 15, nous obtenons :

$$S_{G_n} \propto (\delta a/a) \quad (16)$$

et l'intensité diffractée est égale à :

$$I_{DIF} = |S|^2 \propto (\delta a/a)^2 \quad (17)$$

Si nous comparons maintenant les équations (12) et (17), nous observons que les deux intensités photoémise et diffractée ont la même dépendance en  $(\delta a/a)^2$ . Nous déduisons donc une analogie entre la photoémission et la diffraction. Nous allons maintenant tester cette analogie sur plusieurs surfaces superpériodiques : Si(111)-7x7, Si(557) et Si(553).

### 5.3.1.1 La reconstruction 7x7 de Si(111)

La surface Si(111) idéale est obtenue en coupant un cristal de Si selon le plan (111) (figure 5.1). Les atomes de la surface ont une maille hexagonale avec un paramètre de maille de 3,84 Å. Les principales reconstructions de cette surface sont la 2x1 et la 7x7. La 2x1 se forme sous ultra-vide lors du clivage de Si(111) à température ambiante [5]. A haute température, elle transite de manière irréversible vers la 7x7 car elle est métastable [6,7].

La reconstruction 7x7 peut s'obtenir directement par recuit. Une des méthodes les plus simples pour préparer la 7x7 est d'effectuer plusieurs cycles de chauffage à haute température (700-850°C) suivis d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante. Cette reconstruction peut subir une transition réversible vers une 1x1 à plus de 850°C [8-10], et la 1x1 peut demeurer à basse température si le refroidissement est rapide [11,12]. Sinon, la 7x7 est la reconstruction la plus stable.

La reconstruction 7x7 a été étudiée longtemps en STM [13]. Il a fallu cependant attendre longtemps avant pouvoir élaborer un modèle atomique. Dans les années 1984 et à l'aide d'une expérience de diffraction à haute énergie d'électrons en transmission, Takayanagi et al. ont réussi à proposer le bon modèle [14,15], en accord avec les premières images STM de la 7x7 [13]. Ce modèle est connu sous le nom DAS (Dimer-atom-Stacking-fault) et il fait intervenir 102 atomes : 48 atomes au-dessus de la 1x1 du Si(111) (disposés en dimères), 42 atomes sur ceux-ci (rest-atomes compris) et enfin 12 adatoms.

La reconstruction est surtout caractérisée par ces 12 adatoms (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche), qui se trouvent en deux demi-cellules avec une symétrie locale 2x2. D'autres éléments caractéristiques sont les 6 rest-atomes (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et 1 corner-hole (lacune). De cette manière, le nombre de liaisons pendantes se réduit de 49 à 19 (12 liaisons pendantes sur les adatoms, 6 sur les rest-atomes et 1 sur le corner-hole) ce qui minimise fortement l'énergie libre (figure 5.2).

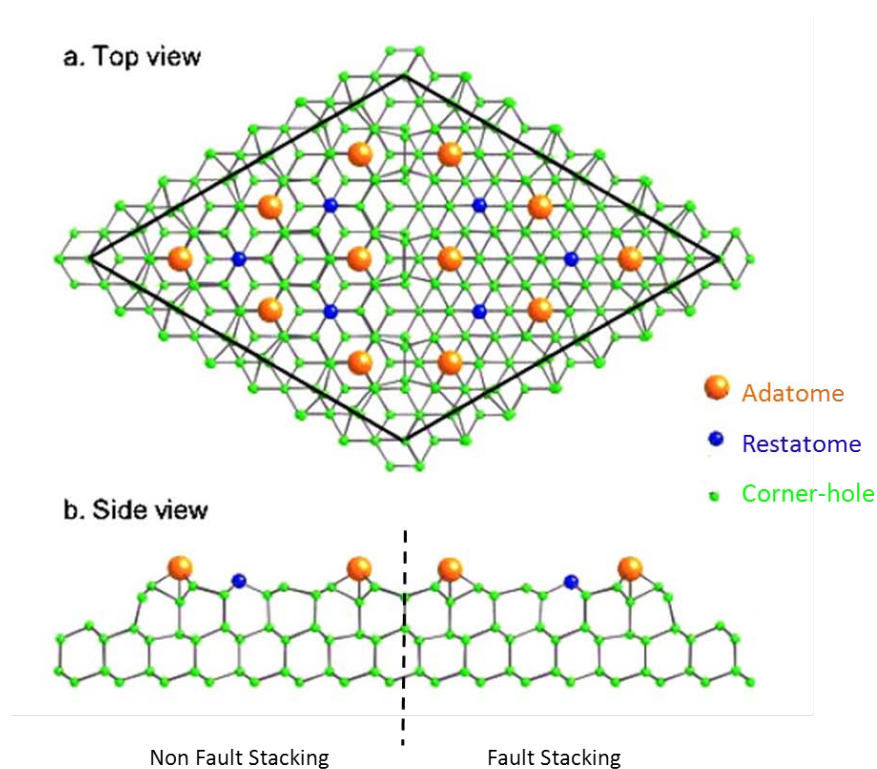


FIG. 5.2 – Le modèle DAS (Dimer-Adatom-Stacking-fault) de la reconstruction 7x7. (a) Vue par-dessus montrant les dispositions des adatoms, restatoms et tous les autres atomes dans la maille élémentaire. Le losange noir indique la maille de la 7x7 et (b) Vue de la 7x7 de côté. La ligne noire en pointillés indique la séparation entre les régions fautées et les régions non fautées [16].

La figure 5.3 montre nos images STM de la Si(111)-7x7. Elles dépendent beaucoup de la valeur de voltage et du courant appliqués. Dans les états occupés (polarité négative), les 12 adatoms apparaissent en deux demi-cellules avec une symétrie locale 2x2 et différents contrastes (figure 5.3-a). En revanche, tous les adatoms apparaissent avec la même intensité dans les états inoccupés (polarité positive) (figure 5.3-b).

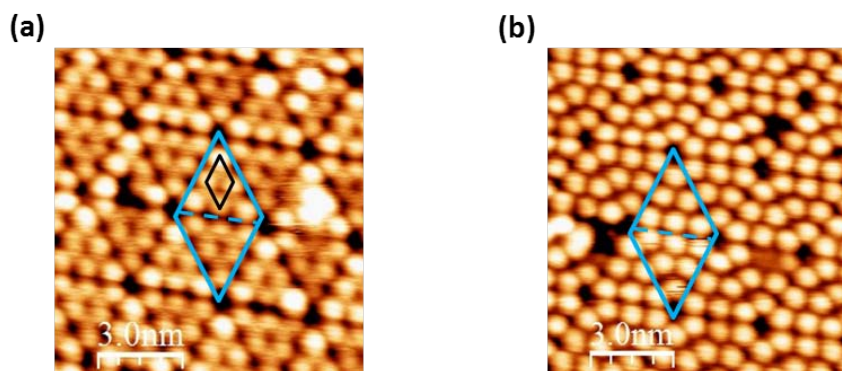


FIG. 5.3 – Images STM de la 7x7. (a) Etats occupés ( $V_{\text{bias}} = -1.4 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.06 \text{ nA}$ ) et (b) Etats inoccupés ( $V_{\text{bias}} = +0.8 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.06 \text{ nA}$ ). Le losange bleu indique la maille élémentaire de la 7x7 et celui en noir celle de la 2x2.



La 7x7 comporte trois états de surface :  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ . L'état  $S_3$  se trouve à une énergie de liaison de  $\sim 1.8$  eV et il est associé aux liaisons arrières des adatoms.  $S_2$  et  $S_1$  sont très peu dispersifs.  $S_2$  se trouve à  $\sim 0.8$  eV et il est associé aux liaisons pendantes des rests-atomes.  $S_1$  se trouve à une énergie de liaison de  $\sim 50$  meV de  $E_F$  et il est attribué aux liaisons pendantes des adatoms (figure 5.4) [17-23].

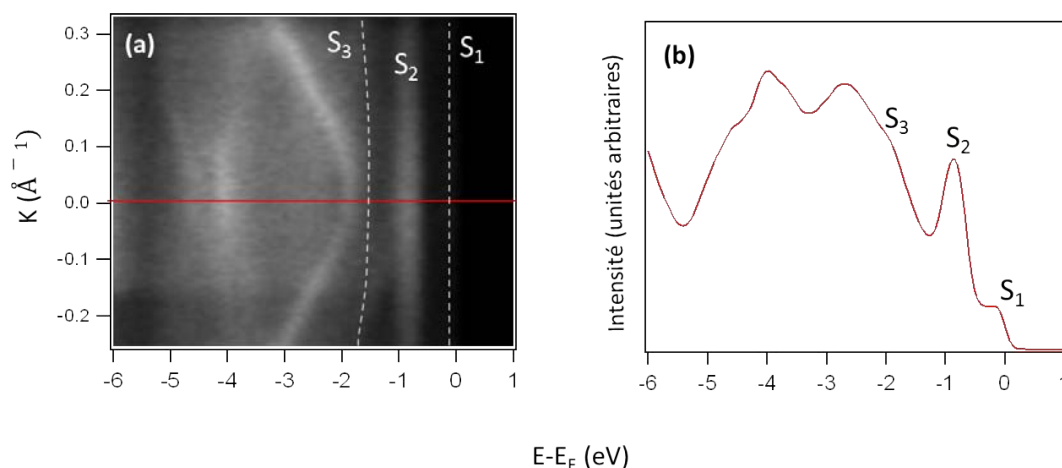


FIG. 5.4 – (a) Structure de bande de Si(111)-7x7 mesurée à une énergie de photon de 21 eV et à  $T = 300$ K dans la direction  $\Gamma\bar{K}$ . La ligne rouge indique le profil en b. (b) Profil de l'image a (spectre à émission normale) avec les différents états de surface.

Avant de faire la cartographie d'intensité, nous avons remarqué qu'en fonction de l'angle de mesure la bande de valence et le niveau de cœur se décalent à cause des effets de charge qui se produisent à la surface quand l'échantillon est irradié. Cet effet dépend du flux de photons, du dopage des échantillons et de la température. Nous présentons une méthode pour corriger le décalage en énergie dû à l'effet de photovoltage lors de la mesure d'une coupe isoénergétique dans le réseau réciproque. Pour ce faire, nous mesurons avec le même flux de photon un niveau de cœur et la bande de valence, cela est possible en utilisant une énergie qui permet d'explorer le niveau de cœur avec des ordres supérieurs du monochromateur. La figure 5.5 montre une bande de valence et un niveau de cœur avec une énergie de photon de 35 eV sur la surface Si-7x7. Nous constatons que l'état de surface métallique  $S_1$  apparaît à des énergies cinétiques différentes. Or, il devrait être au niveau de Fermi et à énergie de liaison constante. A cause de l'effet de photovoltage, son énergie cinétique varie en fonction de l'angle (qui fait varier le flux de photon). Pour corriger cet effet, nous avons développé une méthode originale qui consiste à mesurer les variations d'énergie du Si2p excité par le 5<sup>ème</sup> ordre du monochromateur lors de la mesure de la bande de valence. Comme Si2p est exactement mesuré avec le même flux de photon que la bande de valence, il suffit de corriger le décalage de la bande de valence à partir du niveau de cœur (figure 5.5).

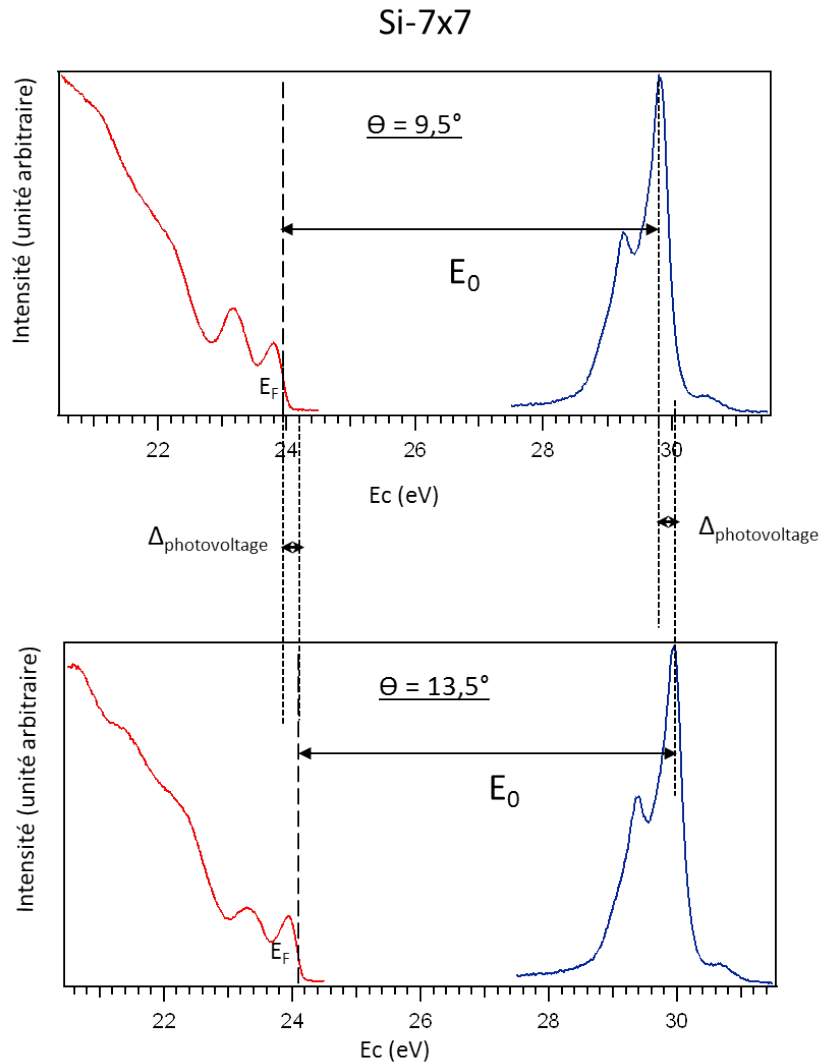


FIG 5.5 – Correction du décalage en énergie dû au photovoltage de surface. Nous observons la bande de valence avec une énergie de photon de 35 eV et avec le 5<sup>ème</sup> ordre du monochromateur pour le niveau de cœur. La bande de valence et le niveau de cœur du Si2p sont indiqués par les lignes rouges et bleues respectivement.

La figure 5.6 montre la cartographie d'intensité de l'état de surface  $S_1$  (à -100 meV de  $E_F$ ). Premièrement, nous observons que l'émission des deux côtés de l'émission normale n'est pas la même à cause de la différente projection de la polarisation sur les liaisons pendantes. Plus intéressant encore, dans chaque zone de Brillouin de la 7x7, la structure électronique doit être la même mais l'intensité photoémise n'a pas une telle périodicité. C'est cette dépendance particulière dont nous avons besoin pour étudier la dépendance de l'intensité photoémise en fonction du vecteur d'onde. Nous observons une concentration d'intensité sous forme d'un anneau vers la 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> zone de Brillouin de la 7x7. L'intensité n'a pas une symétrie d'ordre 6 mais 3 car les photoélectrons provenant de  $S_1$  ressentent le potentiel des couches profondes, i.e la symétrie  $C_3$  de l'axe [111] (figure 5.6-a).

Le diagramme LEED sur la même reconstruction montre que les taches liées à la  $7\times 7$  ont aussi des intensités différentes (figure 5.6-b-e). Nous avons ensuite comparé plus précisément l'intensité diffractée avec l'intensité photoémise. Si nous regardons les taches du diagramme LEED à l'intérieur de ces six zones de Brillouin choisies de la symétrie  $7\times 7$  (hexagones rouges avec des traits épais), elles ne sont pas équivalentes partout et leurs intensités changent d'une zone de Brillouin à l'autre (figure 5.6-b-e). Ce phénomène est aussi observé dans la cartographie d'intensité de l'état de surface  $S_1$  (figure 5.6-a). De plus, une information complémentaire tirée du LEED montre que cette intensité peut varier selon l'énergie des électrons sortants (figure 5.8). Cet accord qualitatif a mis en évidence l'analogie entre la photoémission et la diffraction.

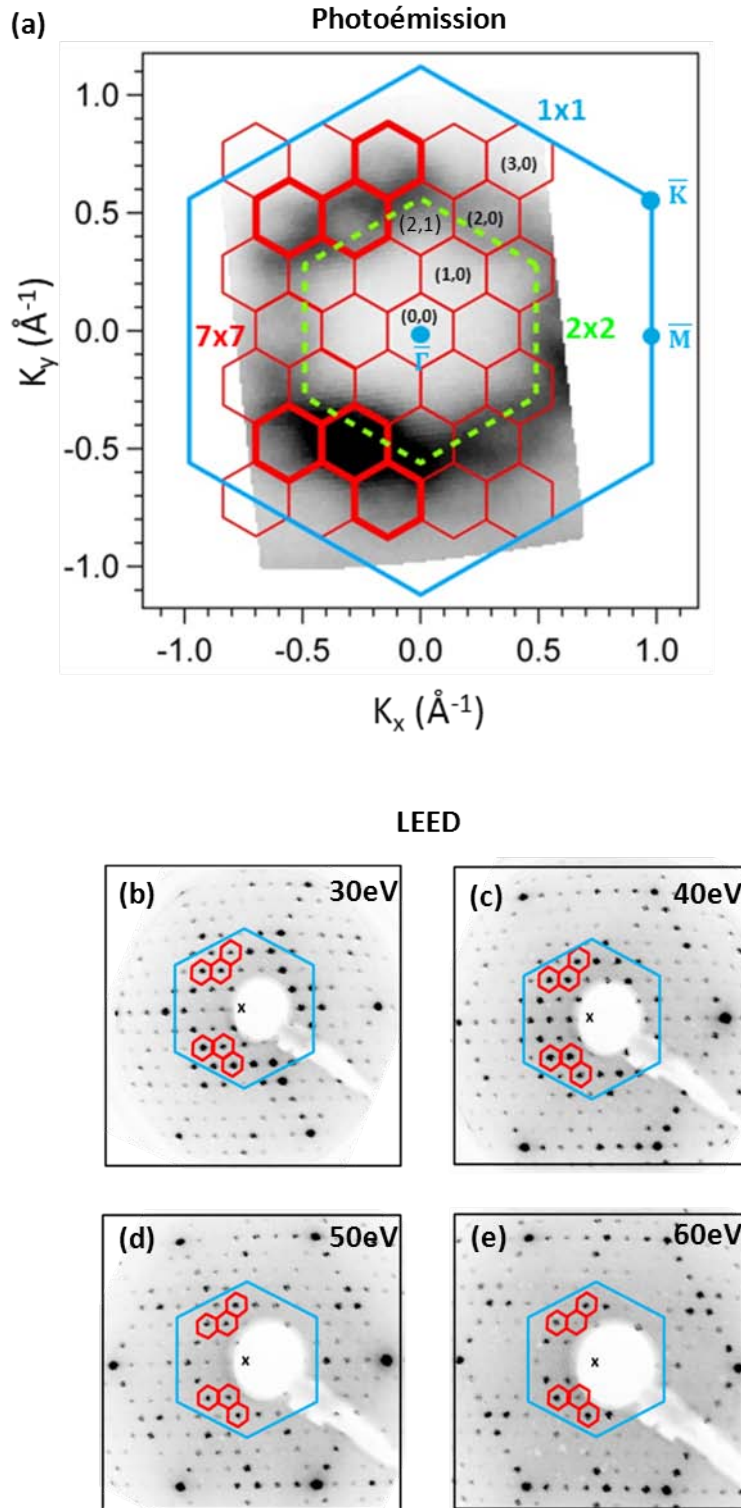


FIG. 5.6 – (a) Photoémission sur Si(111)-7x7 mesurée à  $h\nu = 34$  eV à  $T = 5$  K. Cartographie de l'état de surface  $S_1$  avec une coupe à énergie constante de -100 meV. Les hexagones continus en bleu et rouge montrent les zones de Brillouin des symétries (1x1) et (7x7) respectivement. L'hexagone en pointillés vert indique la zone de Brillouin de symétrie (2x2). Les zones de Brillouin de symétrie (7x7) avec les traits plus épais sont comparées avec le LEED. Les différents points indiquent les points de haute symétrie de la (1x1). (b-e) Diagrammes LEED de la recons-

truction (7x7) mesurés avec différentes énergies d'électrons. Les hexagones bleus et rouges indiquent les zones de Brillouin de la (1x1) et (7x7) respectivement.

### 5.3.1.2 Facteur de structure de $S_1$ et poids spectral

Pour essayer d'expliquer l'intensité observée dans l'état de surface  $S_1$  en photoémission, nous calculons le facteur de structure de la surface Si(111)-7x7.

$$S = \sum_{j=1}^{12} f_{Si} \exp(-i2\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j) \quad (18)$$

où  $f_{Si}$  est le facteur de forme du silicium,  $\mathbf{G}$  est le vecteur du réseau réciproque et  $\mathbf{r}_j$  est le vecteur du réseau réel qui explore les positions des 12 adatoms de la maille élémentaire  $((a/7, a/7), (3a/7, a/7), (5a/7, a/7), (a/7, 3a/7), (3a/7, 3a/7), (a/7, 5a/7), (2a/7, 6a/7), (4a/7, 6a/7), (6a/7, 6a/7), (4a/7, 4a/7), (6a/7, 4a/7)$  et  $(6a/7, 2a/7)$ ) (figure 5.7-a).

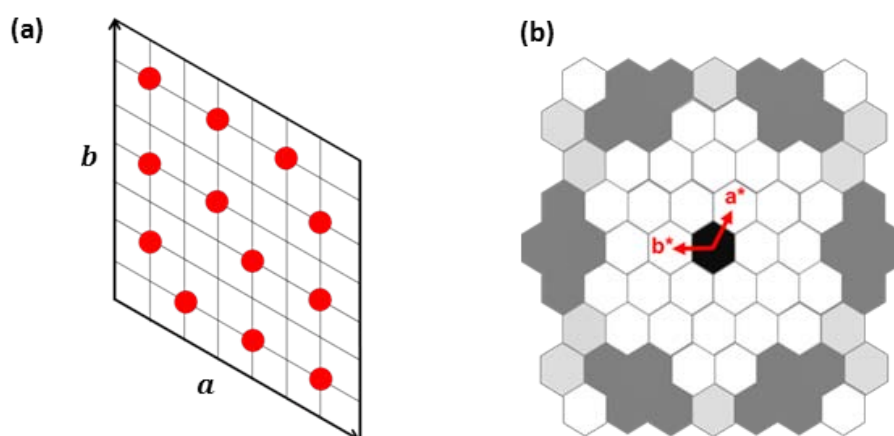


FIG. 5.7 – Calcul du facteur de structure de la surface Si(111)-7x7. (a) Modèle atomique des adatoms et (b) Distribution des intensités en différentes zones de Brillouin de la (7x7) selon le facteur de structure. Une plus grande intensité correspond aux couleurs plus foncées.

En faisant varier les valeurs de  $h$  et  $k$  et puisque l'intensité diffractée est proportionnelle à  $|S|^2$  (équation 17), nous obtenons la distribution des intensités sur les différentes zones de Brillouin de la (7x7) (figure 5.7-b).

Ce modèle montre une intensité distribuée sous forme d'un anneau centré au point  $\bar{\Gamma}_{00}$ . Ce modèle extrêmement simple explique qualitativement l'intensité présentée dans la mesure de photoémission à l'exception du point  $\bar{\Gamma}_{00}$  où l'intensité modélisée est maximale et cela ne s'observe pas expérimentalement (figure 5.5-a). Ce désaccord n'est pas surprenant, car le modèle ne prend pas en compte la valeur de l'énergie des électrons émis et l'intensité dépend fortement de l'énergie choisie. Cette constatation est validée par le LEED sur l'évolution de l'intensité des taches  $\bar{\Gamma}_{20}$  et  $\bar{\Gamma}_{30}$  qui montre que les deux intensités dépendent fortement de l'énergie d'électrons émis (figure 5.8).

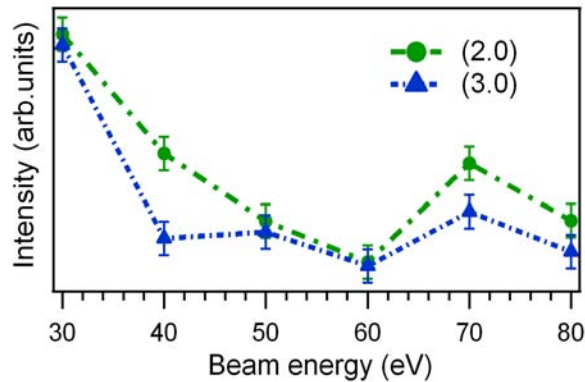


FIG. 5.8 – Evolution de l’intensité expérimentale des taches  $\bar{\Gamma}_{20}$  et  $\bar{\Gamma}_{30}$  mesurées en LEED en fonction de l’énergie d’électrons.

Ce modèle simple reproduit déjà un grand nombre d’éléments de l’intensité photoémise et il illustre l’analogie expérimentale entre la photoémission et la diffraction.

### 5.3.2 Les surfaces vicinales

Les surfaces vicinales sont celles qui résultent après coupe d’un cristal suivant une direction proche (voisine) d’une orientation de haute symétrie. Les surfaces vicinales sont formées par une succession périodique de marches séparées par des terraces dont la largeur dépend de l’angle de désorientation  $\theta$ . Ces surfaces sont un substrat idéal pour la croissance de nano-objets [24-31].

#### 5.3.2.1 Propriétés structurales des Si(553) et Si(557)

Pendant mes travaux de thèse, je me suis focalisé sur les surfaces vicinales Si(553) et Si(557) qui sont obtenues avec des désorientations de  $12.27^\circ$  et  $9.45^\circ$  par rapport à la direction [111] respectivement et qui introduisent une superpériodicité qui permet d’étudier l’analogie entre la photoémission et la diffraction.

J’ai préparé ces deux surfaces dans une chambre d’ultravide dans une pression de base de  $3.10^{-10}$  mbar. Elles sont dégazées pendant 12 heures à  $600^\circ\text{C}$  ensuite flashées à  $1200^\circ\text{C}$  puis sont maintenues à  $850^\circ\text{C}$  pour plusieurs minutes et sont finalement refroidies lentement jusqu’à température ambiante.

La figure 5.8 montre les images STM. Les surfaces montrent des terrasses régulières et périodiques. La surface vicinale (553) a une périodicité de  $\sim 3.4$  nm par répétition de deux facettes adjacentes (111) et (331) [32] (figure 5.9-a et b). Tandis que la surface Si(557) a une périodicité de  $\sim 6.2$  nm par une répétition de deux facettes adjacentes (111) et (113) [33-35] (figure 5.9-c et d).

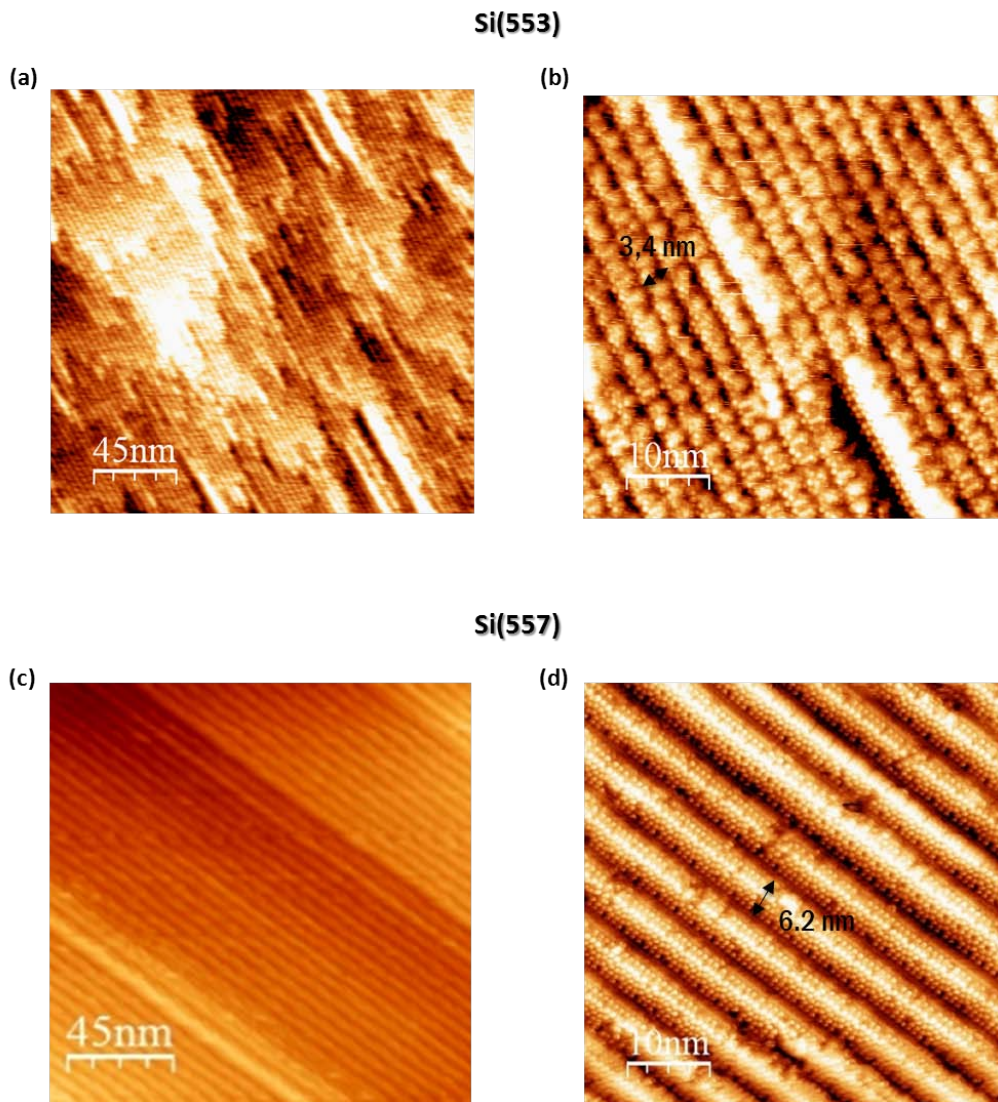


FIG. 5.9 – Images STM sur les surfaces vicinales. Si(553) : (a)  $225 \times 225$  nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}} = +1.2$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.5$  nA) et (b)  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}} = -1.2$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.5$  nA). Si(557) : (c)  $225 \times 225$  nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}} = +1.4$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.6$  nA) et (d)  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup> ( $V_{\text{bias}} = +1.4$  V et  $I_{\text{tunnel}} = 0.6$  nA). Les flèches indiquent la largeur de la terrasse de chaque surface vicinale.

### 5.3.2.2 Répliques des bandes et comparaison avec le LEED

D'autres systèmes qui permettent de tester l'analogie entre la photoémission et le LEED sont les surfaces vicinales. Commençons par la surface Si(557). Le facettage superpériodique de cette surface vicinale se traduit par des satellites dans le digramme LEED (figure 5.10-c) et par des répliques des bandes dans la structure électronique (figure 5.10-a et b).

La figure 5.10 montre la structure de bande de Si(557) selon la direction de  $\overline{\Gamma M}$  mesurée à une énergie de photon de 24 eV (figure 5.10-b) et la coupe isoénergétique dans la bande de valence à une énergie de 3 eV dans tout le réseau réciproque (figure 5.10-a). Nous observons une bande de volume principale  $\sim -0.4$  et  $-0.2 \text{ \AA}^{-1}$  avec plusieurs répliques (umklappps) autour d'elle (figure 5.10-b). Ces répliques ont une périodicité bien définie bien qu'elles soient associées à des bandes de volume (figure 5.10-a). Pour de bandes de surface, les répliques apparaissent car le potentiel ressenti par les électrons dans leurs états initiaux replie la structure de bandes [36]. Ce n'est pas le cas ici pour les bandes de volume. En effet, la diffraction de photoélectrons se produit lors de la photoexcitation, l'électron dans son état final ressent la périodicité à la surface et donne lieu à des répliques.

Par photoémission, nous voyons que les répliques sont équidistantes de  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$  (figure 5.10-a et b), ce qui est confirmé par LEED (figure 5.10-c). Cette valeur ne correspond pas à la périodicité globale curieusement (figure 5.10-d). C'est plutôt la distance entre les discontinuités du potentiel de la surface [37].



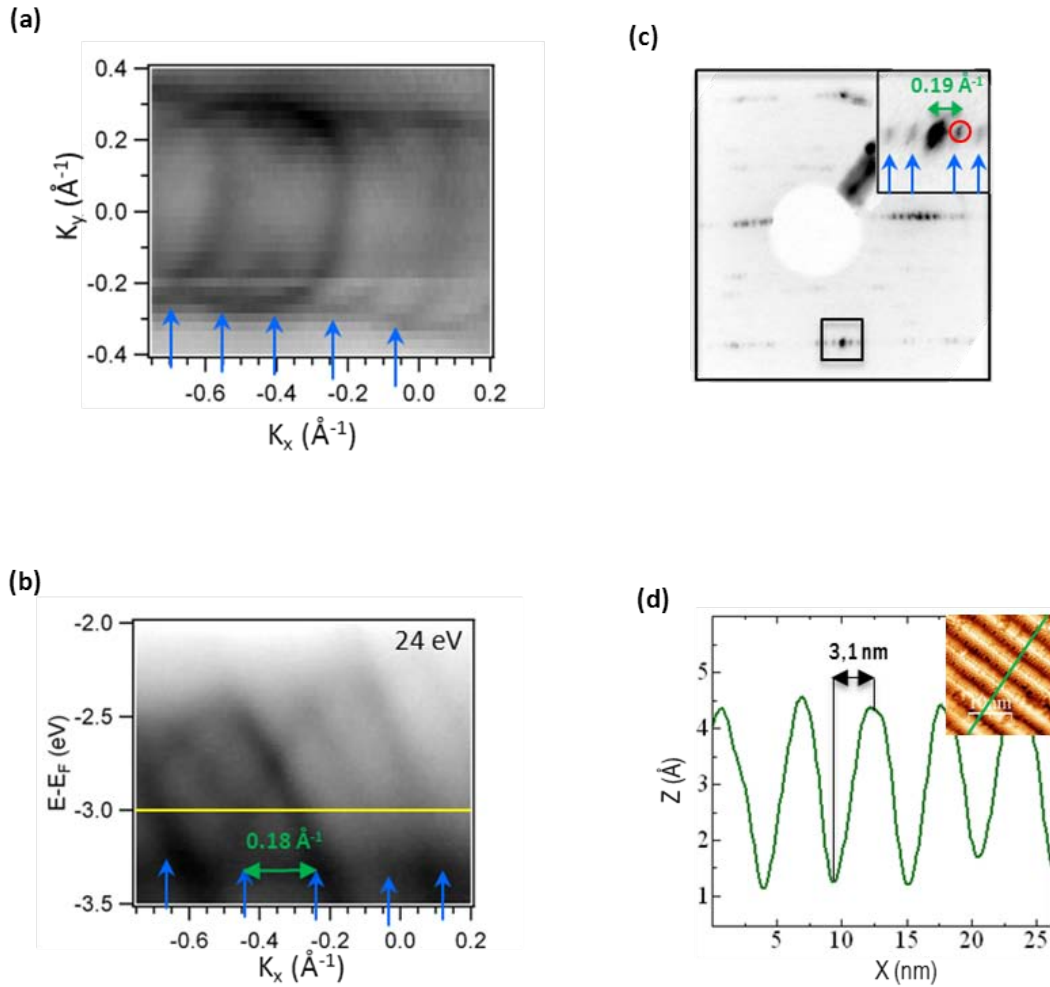


FIG. 5.10 – Résultats de photoémission, LEED et STM sur la surface vicinale Si(557). (a) Coupe à énergie constante pour les bandes de volume à 3000 meV mesurée à  $T = 300\text{K}$  qui montre des répliques « umklapps » associées à la superpériodicité de la surface vicinale. (b) Structure électronique mesurée à une énergie de photon de 24 eV à  $T = 300\text{K}$  dans la direction  $\Gamma\bar{M}$ . Les flèches indiquent les différentes répliques. La ligne continue en jaune désigne la coupe effectuée en a. (c) Diagramme LEED à une énergie d'électrons de 58 eV. En insert, zoom autour la tâche. Le cercle indique la tâche associée à la superpériodicité vicinale où nous avons fait la mesure pour la comparer avec l'intensité photoémise. (d) Profil de l'image STM en insert.

Nous avons étudié l'intensité des répliques de bandes en fonction de leurs énergies de photon et l'intensité d'une tâche de diffraction (figure 5.11-c) en fonction de l'énergie primaire des électrons en faisant des courbes de I-V LEED (figure 5.11). Au-delà de 34 eV d'énergie de photon, nous ne pouvons plus effectuer de comparaison parce que la section efficace de photoémission est très faible et nous n'observons plus les bandes. Les deux intensités ont la même dépendance avec un décalage de 4 eV entre les deux courbes (figure 5.11).

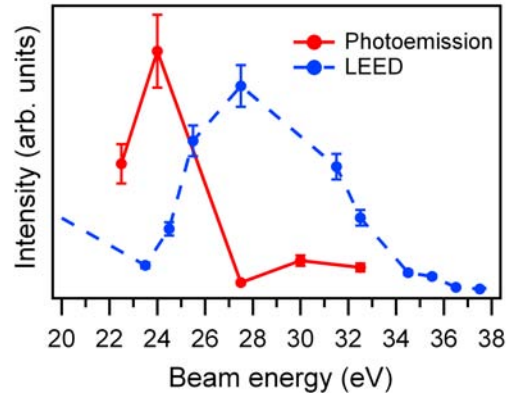


FIG. 5.11 – Si(557). Comparaison de l'intensité des umklapps en photoémission en fonction de l'énergie de photon (ligne continue en rouge) et l'intensité de courbes I-V LEED en fonction de l'énergie primaire des électrons. La tâche choisie est montrée dans la figure 5.10-c.

La surface Si(111)-7x7 suit aussi le même comportement : nous avons comparé l'intensité de l'état de surface  $S_1$  avec le spot (2,1) du diagramme LEED. Un comportement similaire des évolutions des intensités photoémises et diffractées est observé (figure 5.12).

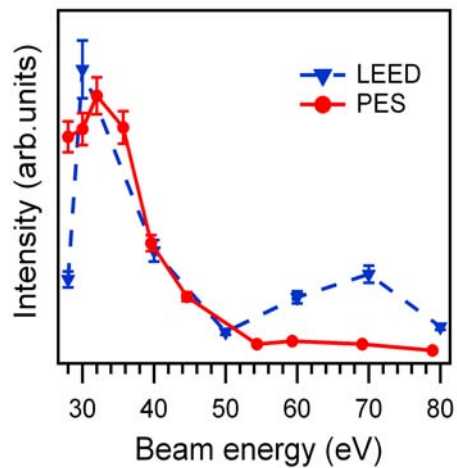


FIG. 5.12 – Si(111)-7x7. Comparaison de l'intensité de l'état de surface  $S_1$  en photoémission en fonction de l'énergie de photon (ligne continue en rouge) et l'intensité LEED de la tâche (2,1) en fonction de l'énergie primaire des électrons.

Afin de vérifier le résultat surprenant que la périodicité observée correspond aux discontinuités de potentiel de surface et non pas à la périodicité globale, nous avons étudié la surface vicinale Si(553).

Cette surface a une périodicité de  $\sim 3.4$  nm (figure 5.9-b), aussi avec des umklapps de bandes de volume (figure 5.13-a et b). La périodicité est différente de celle de Si(557) et donc la distance entre deux répliques consécutives est de  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$  (figure 5.13-a et b). A nouveau, la périodicité observée en photoémission correspond à la discontinuité du potentiel de surface et non pas la périodicité de la surface (figure 5.13-c) [37].

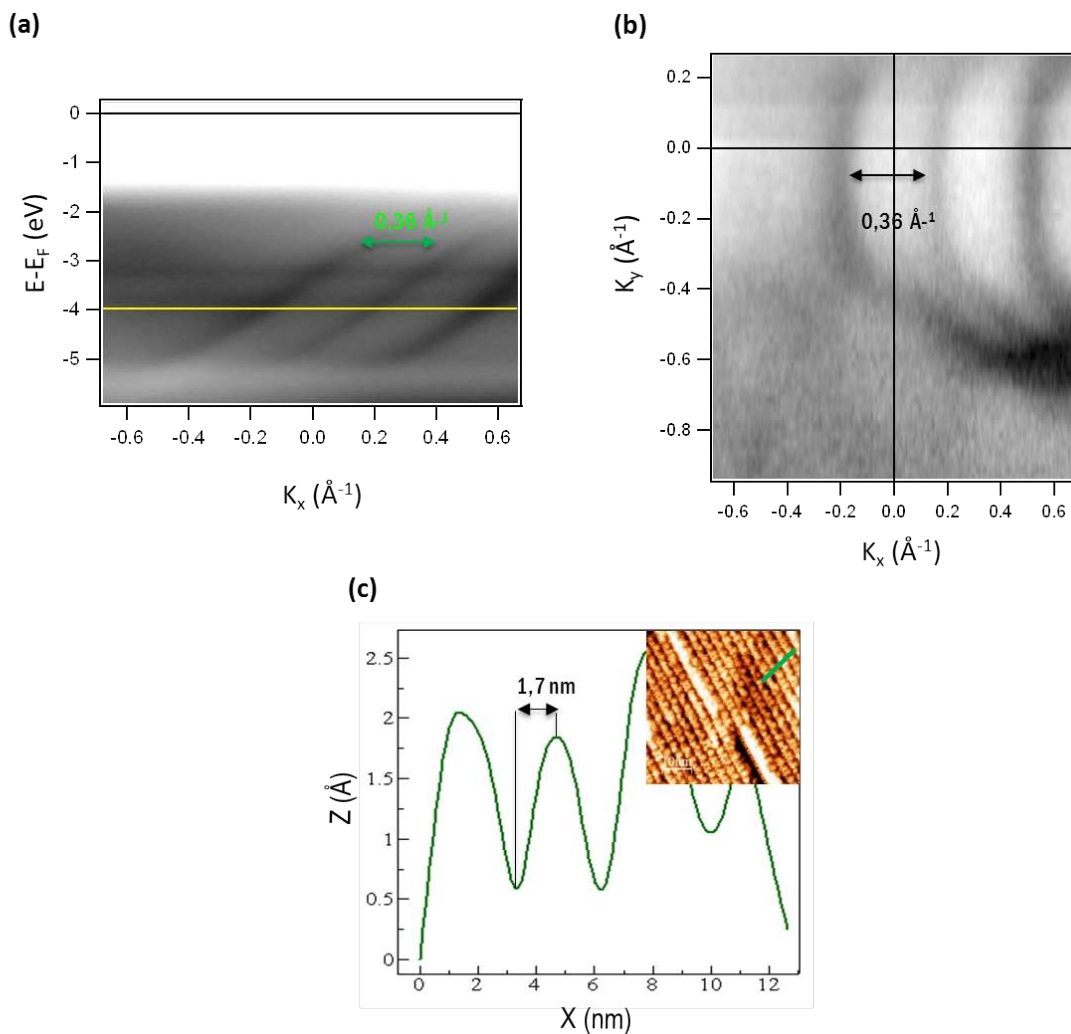


FIG. 5.13 – Résultats de photoémission et STM sur la surface vicinale Si(553). (a) Structure électronique mesurée à une énergie de photon de 24 eV à  $T = 300\text{K}$  dans la direction  $\bar{\Gamma}\text{M}$ . La ligne en jaune désigne l'endroit de la coupe effectuée en b. (b) Coupe à une énergie constante de 4000 meV qui montre des répliques « Umklapps » associées à la superpériodicité de la surface vicinale. (c) Profil de l'image STM en insert. La ligne verte indique l'endroit du profil.

## 5.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié le poids spectral en photoémission et nous l'avons comparé à la répartition de l'intensité diffractée en LEED sur les surfaces superpériodiques pour établir une analogie entre les deux processus physiques.

Sur la surface Si(111)-7x7, nous nous sommes intéressés à l'état de surface  $S_1$  avec une intensité distribuée sur la coupe isoénergétique sous forme d'un anneau qui ne suit pas la symétrie (7x7). Ensuite, nous avons calculé le facteur de structure avec les positions de 12 adatoms dans le modèle DAS. Avec ce modèle de diffraction, nous arrivons à expliquer d'une manière qualitative l'intensité présentée dans la coupe isoénergétique de  $S_1$ .

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la structure de bande et la diffraction sur les surfaces vicinales Si(557) et Si(553). La structure électronique montre des répliques de bandes de volume qui n'ont pas la périodicité globale de la surface mais la périodicité entre des discontinuités du potentiel de surface. Puis nous avons testé l'analogie entre la photoémission et la diffraction sur ces surfaces vicinales superpériodiques, car l'intensité du LEED et l'intensité des répliques de photoémission évoluent de la même manière avec l'énergie des électrons.

## Bibliographie

- [1] H. Fretwell, A. Kaminski, J. Mesot, J. Campuzano, M. Norman, M. Randeria, T. Sato, R. Gatt, T. Takahashi and K. Kadowaki, Phys. Rev. Lett. 84, 4449 (2000).
- [2] M. Asensio, J. Avila, L. Roca, A. Tejada, G. Gu, M. Lindroos, R. Markiewicz, and A. Bansil, Phys. Rev. B 67, 014519 (2003).
- [3] A. Bansil and M. Lindroos, Phys. Rev. Lett. 83, 5154 (1999).
- [4] J. Gadzuk, Phys. Rev. B 12, 5608 (1975).
- [5] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein, Phys. Rev. Lett. 57, 2579 (1986).
- [6] R. I. G. Uhrberg, E. Landemark and L. S. O. Johansson, Phys. Rev. B 39, 13525 (1989).
- [7] R. M. Feenstra and M. A. Lutz, Phys. Rev. B 42, 5391 (1990).
- [8] J. J. Lander, Surf. Sci. 1, 125 (1964).
- [9] Y. Tanishiro, K. Takayanagi and K. Yagi, Ultramicroscopy 11, 95 (1983).
- [10] K. Hricovini, G. Le Lay, M. Abraham and J. E. Bonnet, Phys. Rev. B 41; 1258 (1990).
- [11] H. D. Hagstrum and G. E. Becker, Phys. Rev. B 8, 1580 (1973).
- [12] W. S. Yang and F. Jona, Phys. Rev. B 28, 891 (1983).
- [13] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerger and E. Wiebel, Phys. Rev. Lett. 50, 120 (1983).
- [14] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi, Surf. Sci. 164, 367 (1985).
- [15] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi, J. Vac. Sci. Technol. A. 3, 1502 (1985).
- [16] Y. L. Wang, H. -J. Gao, H. M. Guo and H. W. Liu, Phys. Rev. B 70, 073312 (2004).
- [17] H. Neddermyer, U. Misse and P. Rupieper, Surf. Sci. 117, 405 (1982).
- [18] G. LeLay, M. Göthelid, T. M. Grehk, M. Björkquist, U. O. Karlsson and V. Yu. Aristov, Phys. Rev. B 50, 14277 (1994).
- [19] C. J. Karlsson, E. Landemark, Y. -C. Chao and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B 50, 5767 (1994).

- [20]. R. I. G. Uhrberg, T. Kaurila and Y. -C. Chao, Phys. Rev. B 58, R1730 (1998).
- [21] A. L. Wachs, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shapiro and T.-C. Chiang, Phys. Rev. B 32, 2326 (1985).
- [22] R. Losio, N. Altmann, and F. Himpsel, Phys. Rev. B 61, 10845 (2000).
- [23] R. Hamers, R. Tromp and J. Demuth, Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986).
- [24] P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger, Y. Baer, Nature 402, 504 (1999).
- [25] R. Losio, K.N. Altmann, A. Kirakosian, J.-L. Lin, D.Y. Petrovykh, F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. 86, 4632 (2001).
- [26] I.K. Robinson, P.A. Bennett, F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. 88, 096104 (2002).
- [27] J.R. Ahn, H.W. Yeom, H.S. Yoon, I.-W. Lyo, Phys. Rev. Lett. 91, 196403 (2003).
- [28] J.N. Crain, A. Kirakosian, K.N. Altmann, C. Bromberger, S.C. Erwin, J.L. McChesney, J.-L. Lin, F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. 90, 176805 (2003).
- [29] S.K. Ghose, I.K. Robinson, P.A. Bennett, F.J. Himpsel, Surf. Sci. 581, 199 (2005).
- [30] J.R. Ahn, P.G. Kang, K.D. Ryang, H.W. Yeom, Phys. Rev. Lett. 95, 196402 (2005).
- [31] J. A. Lipton-Duffin, A. G. Mark, J. M. Macleod and A. B. Mclean, Phys. Rev. B 77, 125419 (2008).
- [32] S. Hara, M. Yoshimura and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 6102 (2008).
- [33] D. Lükermann, H. Pfnür and C. Tegenkamp, Phys. Rev. B 82, 045401 (2010).
- [34] M. Henzler and R. Zhachuk, Thin solid films 428, 129 (2003).
- [35] M. Czubanowski, A. Schuster, H. Pfnür and C. Tegenkamp, Phys. Rev. B 77, 174108 (2008).
- [36] C. Didiot, A. Tejada, Y. Fagot-Révurat, V. Repain, B. Kierren, S. Rousset and D. Malterre, Phys. Rev. B 76, 081404(R) (2007).
- [37] W. Srour, A. Tejada, A. Nicolaou, P. Le Fevre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi and D. Malterre, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. (accepté).



## Chapitre 6

# Hydrogénation : vers le découplage électronique des surfaces vicinales

### 6.1 Introduction

La chimisorption de H sur les surfaces semiconductrices peut être considérée comme un prototype de système idéal qui modifie fortement les propriétés électroniques (conductivité électrique) et chimiques (réactivité) de ces surfaces. Les surfaces hydrogénées sont passivées, ce qui signifie qu'elles sont moins réactives par rapport aux surfaces propres. D'autre part, du point de vue technologique, les surfaces hydrogénées font l'objet de nombreuses applications industrielles. En effet, l'hydrogène élimine des défauts et améliore les qualités d'interfaces semiconductrices d'une manière significative ; les propriétés électriques dans les dispositifs microélectroniques sont améliorées.

La manipulation de l'atome d'hydrogène (extraction ou dépôt) par excitation électronique à l'aide d'une pointe STM a ouvert des possibilités fascinantes pour la chimie sélective à l'échelle nanométrique. La combinaison de la microscopie tunnel avec d'autres techniques de surface sensibles aux changements électroniques a permis une caractérisation plus complète des surfaces hydrogénées. De plus, si les zones non hydrogénées et les zones hydrogénées de la surface peuvent être contrôlées, ces surfaces seront appropriées pour développer des contacts électroniques sur les surfaces passivées. Ce développement est un succès pour des vastes applications nanotechnologiques, électroniques moléculaire et la biologie comme par exemple le contact avec un milieu liquide contenant des espèces biologiques.

Plus de détails se trouvent dans les articles sur les surfaces semiconductrices hydrogénées qui discutent la cinétique d'adsorption et les propriétés structurales [1], les études vibrationnelles, la géométrie atomique et la structure électronique [2], la préparation et la caractérisation par STM [3-5] et la réactivité de surface [6].

Dans le cadre de faire croître des chaînes métalliques découplées du substrat, la procédure d'hydrogénation par la voie physique et chimique que je vais donc introduire est une voie à explorer. La voie physique consiste à exposer la surface à l'hydrogène atomique dans une chambre ultravide (in-situ) à l'aide d'un filament chauffé. Et la voie chimique, c'est un traitement ex-situ dans des solutions aqueuses de HF ou NH<sub>4</sub>F. En effet dans les deux cas, l'hydrogénation élimine les éventuels états de surface métalliques des surfaces semiconductrices en saturant les liaisons



pendantes. Et la croissance de nanofils métalliques sur ces surfaces découplées est une perspective naturelle.

## 6.2 Méthodes de préparation

### 6.2.1 Hydrogénation par voie chimique ex-situ

Une première méthode pour hydrogéner des surfaces semiconductrices est la voie chimique. Nous avons utilisé le protocole avec une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Cette procédure a été développée depuis les débuts de la microélectronique. Dans ce traitement, l'eau est l'espèce active et les ions de  $\text{F}^-$  servent de catalyseurs. L'hydrogénation par la voie chimique se déroule en deux réactions : une réaction chimique et une réaction électrochimique.

Dans la réaction chimique et avec la présence de l'eau dans la solution  $\text{NH}_4\text{F}$ , une liaison Si-H (figure 6.1-a) est hydrolysée suivant la réaction suivante :  $\text{Si-H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{H}_2$  et est substituée par une nouvelle liaison Si-OH (figure 6.1-b). Ensuite, les ions de  $\text{F}^-$  qui se trouvent dans la solution remplacent cette dernière liaison (Si-OH) par une liaison Si-F (figure 6.1-c). Etant donné que, cette liaison est ionique (Si-F), elle polarise la liaison Si-Si, et la rend plus fragile [7,8]. De nouveau quand une molécule d'eau est présente, elle va réagir avec Si-Si en cassant la liaison Si-Si (figure 6.1-d) et donnant lieu à une liaison Si-H avec un composé  $\text{HSiF}(\text{OH})_2$  (figure 6.1-e) lorsque le pH de la solution est correct <sup>1</sup>. Ce mécanisme se répète et la surface se trouve hydrogénée [9].

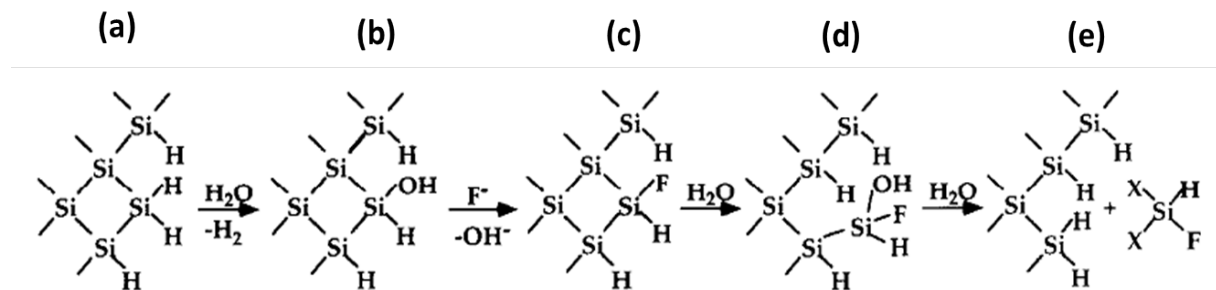


FIG. 6.1 – Modèle de la réaction chimique d'hydrogénation du Si dans une solution  $\text{NH}_4\text{F}$  de pH 8 d'après [9].

<sup>2</sup> Le pH de la solution contrôle le type d'hydrure : mono-, di- ou trihydrure qui se lie au Si [10-14]. Les travaux d'Allongue et al. ont montré qu'un pH de 8 garantit du monohydrure [9].

Ensuite, il y a lieu une réaction électrochimique avec une dissociation réversible de la liaison Si-H (figure 6.2-a et b). En présence d'une molécule de H<sub>2</sub>O, l'ion Si<sup>-</sup> forme une liaison Si-OH et libère un deuxième proton (H<sup>+</sup>) (figure 6.2-c). Ces deux protons libérés rentrent en réaction avec l'excès de 2 e<sup>-</sup> pour créer du H<sub>2</sub>. Les liaisons Si-OH se remplacent par Si-F (figure 6.2-d) et au final la surface se termine par des liaisons Si-H [9].

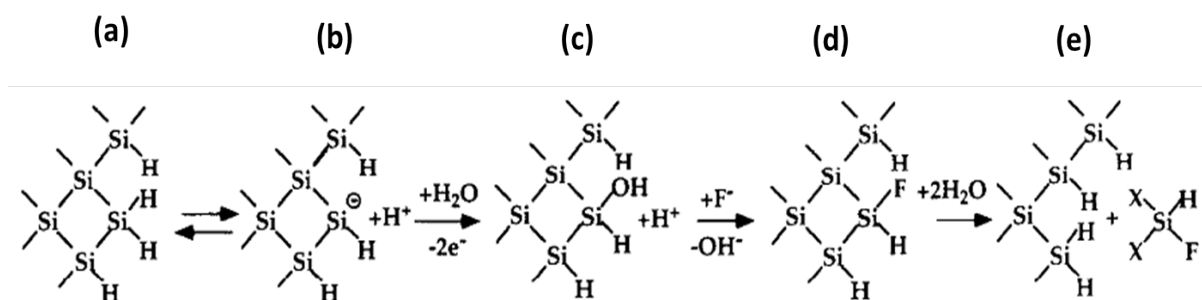


FIG. 6.2 – Modèle de la réaction électrochimique d'hydrogénation du Si dans une solution NH<sub>4</sub>F de pH 8 d'après [9].

Dans les deux réactions, l'atome de Si attaqué est choisi aléatoirement et avec la présence de la molécule d'eau, la gravure se fait sur tous les sites de la surface. Lors de l'attaque, la vitesse de la réaction chimique n'est pas la même sur toute la surface. Elle plus grande sur un site de cran qui sera attaqué en premier, puis les marches en deuxième temps et enfin les terrasses, ce qui favorisent des plans (111) sur la surface. La planéité de la surface pendant le mécanisme de gravure du Si dans NH<sub>4</sub>F a été élucidé pendant les travaux effectués par Allongue et al. [15,16] et Hines et al. [17-20].

Par ailleurs, ce traitement chimique garantit l'absence de fluor et la présence de liaisons Si-H sur des échantillons de Si hydrogénés. Ceci est confirmé par des mesures XPS et en spectroscopie infrarouge [21-25].

#### Protocole expérimental de la voie chimique

Regardons maintenant la manière pratique de réaliser les réactions que nous venons de décrire. Il faut d'abord découper un rectangle assez grand de Si pour que l'échantillon tienne à l'oblique dans le bécher pendant l'hydrogénation. Une fois découpé et nettoyé avec de l'éthanol, le Si est introduit avec la face polie vers le fond dans un bécher en téflon rempli avec un mélange de piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)) en proportion 2V/1V. Le mélange élimine les contaminants organiques de l'échantillon. Puis, l'échantillon est rincé avec de l'eau ultra pure. Le bécher est nettoyé avec le même mélange du piranha. Une fois propre, il faut mélanger dans ce bécher une petite quantité de sulfite d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) pour qu'elle absorbe l'oxygène [26] avec

quelques gouttes d'eau ultra pure. Nous ajoutons ensuite une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  et nous introduisons l'échantillon de Si nettoyé auparavant. L'hydrogénation de Si dans  $\text{NH}_4\text{F}$  a lieu pendant 15 minutes. Cette solution a un pH autour de 8 ce qui garantit les monohydrures sur la surface de Si. A la fin, le Si est rincé avec de l'eau ultra pure plusieurs fois et il peut se stocker dans une atmosphère inerte d'Ar,  $\text{N}_2$  ou dans une enceinte sous ultra vide.

### 6.2.2 Hydrogénation par voie physique in-situ

Une méthode alternative de préparation de silicium hydrogéné est l'exposition in-situ de surfaces propres à l'hydrogène atomique. Cette méthode permet de caractériser l'échantillon par des techniques de surface (LEED, STM, PES...) sans que l'échantillon voie l'air.

La température du substrat de Si et la dose d'hydrogène ont une forte influence sur la qualité de la surface et sur la formation des : mono-, di- ou trihydrures [27]. Pour de faibles taux de recouvrement d'hydrogène exposés (inférieure à 0.3 MC), il y a uniquement formation des monohydrures et l' $\text{H}_2$  se désorbe à  $\sim 500$  °C [28,29]. Pour des taux plus importants (supérieure à une monocouche), des dihydrures et des trihydrures se forment mais ils se désorbent à  $\sim 400$  °C [28].

Lors du processus d'hydrogénation, les atomes d'hydrogène atomiques se lient aux liaisons pendantes des adatoms de la reconstruction  $7\times 7$  [30,31]. L'adsorption de l'hydrogène provoque la destruction de la reconstruction  $7\times 7$  et la surface fait apparaître une symétrie  $(1\times 1)$ .

#### Protocole expérimental de la voie physique

Nous nous intéressons à déposer une 1 MC sur la surface Si(111). Nous avons changé plusieurs paramètres comme la pression de l'hydrogène introduit dans la chambre de préparation, la température de l'échantillon et le temps d'hydrogénation. Ces paramètres ont pour but d'optimiser la procédure d'hydrogénation. Nous avons donc exploré différentes pressions dans une plage comprise entre :  $1.10^{-5}$  –  $5.10^{-6}$  mbar et une large gamme de température entre : 250 – 450 °C. Pour commencer l'hydrogénation, nous préparons tout d'abord la reconstruction  $7\times 7$  sur un substrat de Si(111) dopé-n. La méthode utilisée pour préparer la reconstruction  $7\times 7$  est la même que celle décrite dans le troisième chapitre. Ensuite, la qualité de la surface ainsi préparée est contrôlée par LEED et STM. Après l'obtention d'une reconstruction  $7\times 7$ , l'échantillon est maintenu à chaud pendant la procédure d'hydrogénation (figure 6.3-a). Un filament en tungstène à  $\sim 1600$ °C (figure 6.3-b), sert à dissocier l'hydrogène moléculaire introduit par une vanne de fuites à 7 cm de l'échantillon (figure 6.3-a).

La dissociation moléculaire avec le filament est fondamental comme le montre la figure 6.4. En effet, avec le filament allumé, la concentration d'hydrogène augmente en fonction de l'exposition. Par contre, avec le filament éteint, la surface ne s'hydrogène pas.

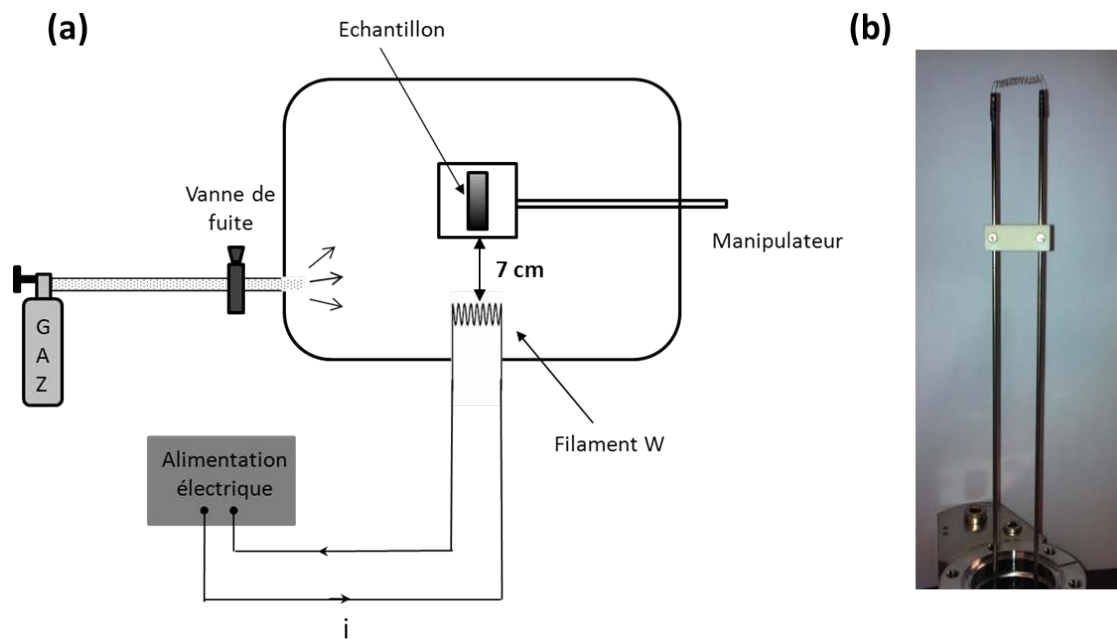


FIG. 6.3 – (a) Schéma de la procédure d'hydrogénation et (b) Filament en tungstène pour dissocier l'hydrogène.

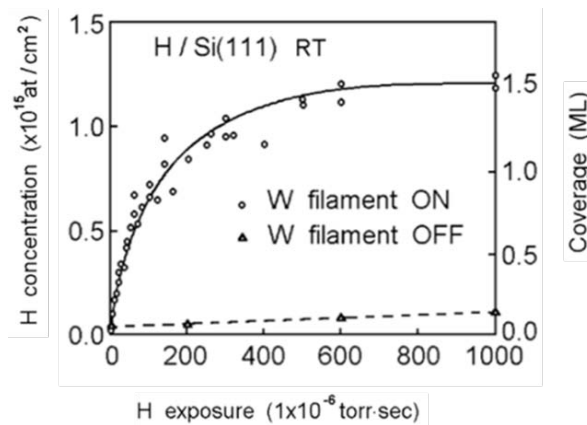


FIG. 6.4 – Taux de recouvrement d'hydrogène sur la surface Si(111) à température ambiante en fonction de l'exposition à l'hydrogène [32]. Les cercles et les triangles indiquent des mesures expérimentales dans le cas où le filament est allumé et éteint respectivement. Les lignes continue et pointillée montrent les tendances des résultats expérimentales.

### 6.3 Caractérisation structurale

Une fois la surface hydrogénée, nous avons réalisé une caractérisation structurale. La figure 6.5 montre le diagramme LEED mesuré à 50 eV avant et après hydrogénation. Avant hydrogénation, le diagramme LEED montre clairement la symétrie (7x7) indiquée par des cercles bleus (figure 6.5-a). Après hydrogénation, indépendamment de la voie utilisée (physique ou chimique), seules les taches (1x1) sont visibles (figure 6.5-b).

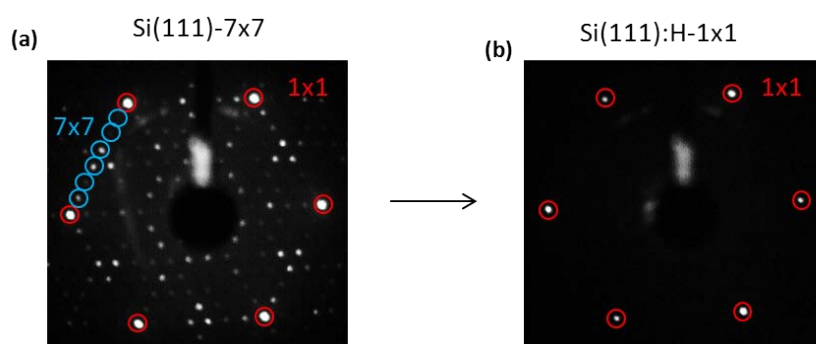
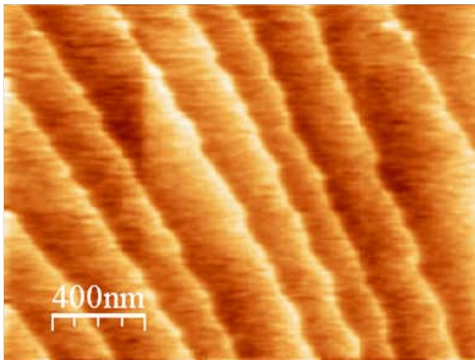


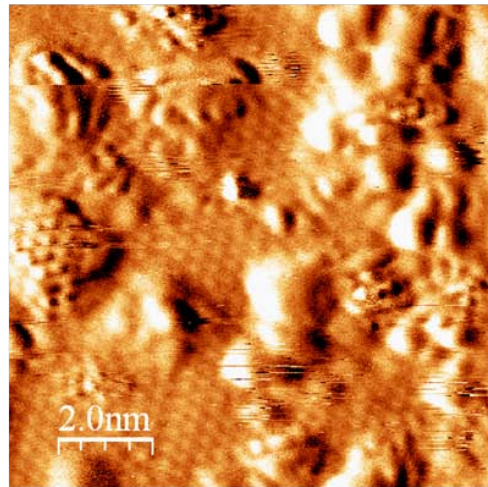
FIG. 6.5 – Diagramme LEED mesuré à une énergie d'électrons de 50 eV. (a) Avant hydrogénation et (b) Après hydrogénation.

Nous avons aussi caractérisé les surfaces hydrogénées par la voie physique et la voie chimique par microscopie tunnel. Par contre, il est connu qu'il est difficile d'imager la surface Si(111) hydrogénée. Cela est dû à l'interaction de l'hydrogène avec la pointe STM [33]. La figure 6.6 montre nos images STM de la surface de Si(111) hydrogénée (figure 6.6-a et c) et les images de la même surface obtenues par AFM et STM existantes dans la littérature [16,34] (figure 6.6-b et d). La surface de Si(111) hydrogénée par la voie chimique dans une solution  $\text{NH}_4\text{F}$  a des terrasses de 200-250 nm (figure 6.6-a), en bon accord avec l'image de la littérature (figure 6.6-b). Nous avons aussi caractérisé le résultat de notre hydrogénation par la voie physique. Elle est similaire (figure 6.6-c) à celle obtenue par Owman et al. (figure 6.6-d) mais avec plus des îlots à la surface. Ces îlots formés par de clusters d'adatoms de Si ayant des terminaisons en hydrogène qui résultent de la réaction des atomes d'hydrogène avec les adatoms de la reconstruction 7x7 de Si [34]. Ils apparaissent lorsque la dose d'hydrogène est élevée.

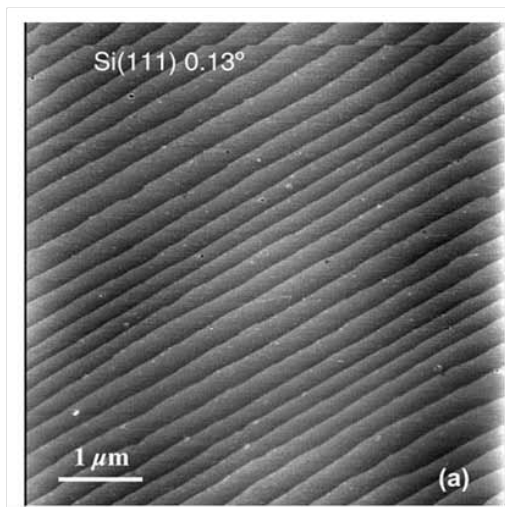
(a)



(c)



(b)



(d)

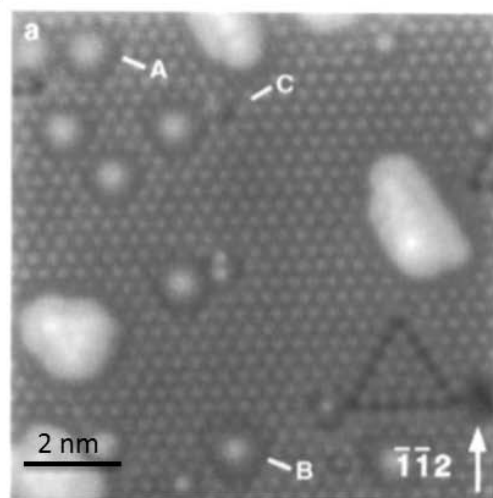


FIG. 6.6 – Comparaison des images obtenues sur la surface Si(111) hydrogénée par nous et celles existantes dans la littérature. (a et c) Nos images et (b et d) Images de la littérature. (a) Image STM : Hydrogénation chimiquement dans une solution  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $V_{\text{bias}} = 2 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$ ) ; (b) Image AFM : Hydrogénation chimiquement dans une solution  $\text{NH}_4\text{F}$ . Image prise de [16] ; (c) Image STM : Hydrogénation par la voie physique à  $310 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une dose de  $1400 \text{ L}$  ( $V_{\text{bias}} = -1.4 \text{ V}$  et  $I_{\text{tunnel}} = 0.04 \text{ nA}$ ) et (d) Image STM : Hydrogénation par la voie physique à  $370^\circ\text{C}$  pour une dose de  $5000 \text{ L}$ . Image prise de [34].

Nous avons étudié dans un deuxième temps le système avec la spectroscopie de niveaux de cœur. La figure 6.7 montre le niveau de cœur Si2p à une énergie de photon de 130 eV mesuré à différents angles de mesure.

A émission normale, la décomposition consiste en une composante de volume (B) et cinq composantes de surface dont trois composantes majeures :  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  et deux composantes mineures associées aux vibrations des liaisons Si-H [35].  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  se trouvent à des énergies de liaison relatives à la composante de volume de -140, -260 et +100 meV respectivement.  $S_1$  est associé aux adatoms de Si liés aux liaisons H, mais  $S_2$  et  $S_3$  ne sont pas encore clairement identifiés théoriquement (figure 6.7-a) [35,36]. A incidence rasante, nous sommes plus sensibles à la surface donc  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  deviennent plus intenses (figure 6.7-b). Notre exposition de 1000 L a un spectre de Si2p à émission normale très similaire à celui de Karlsson (figure 6.7-a et c). A une sensibilité de surface plus grande, les composantes de surface sont moins intenses que la composante de volume (figure 6.7-b et d), car la surface pouvait admettre encore plus d'hydrogène.

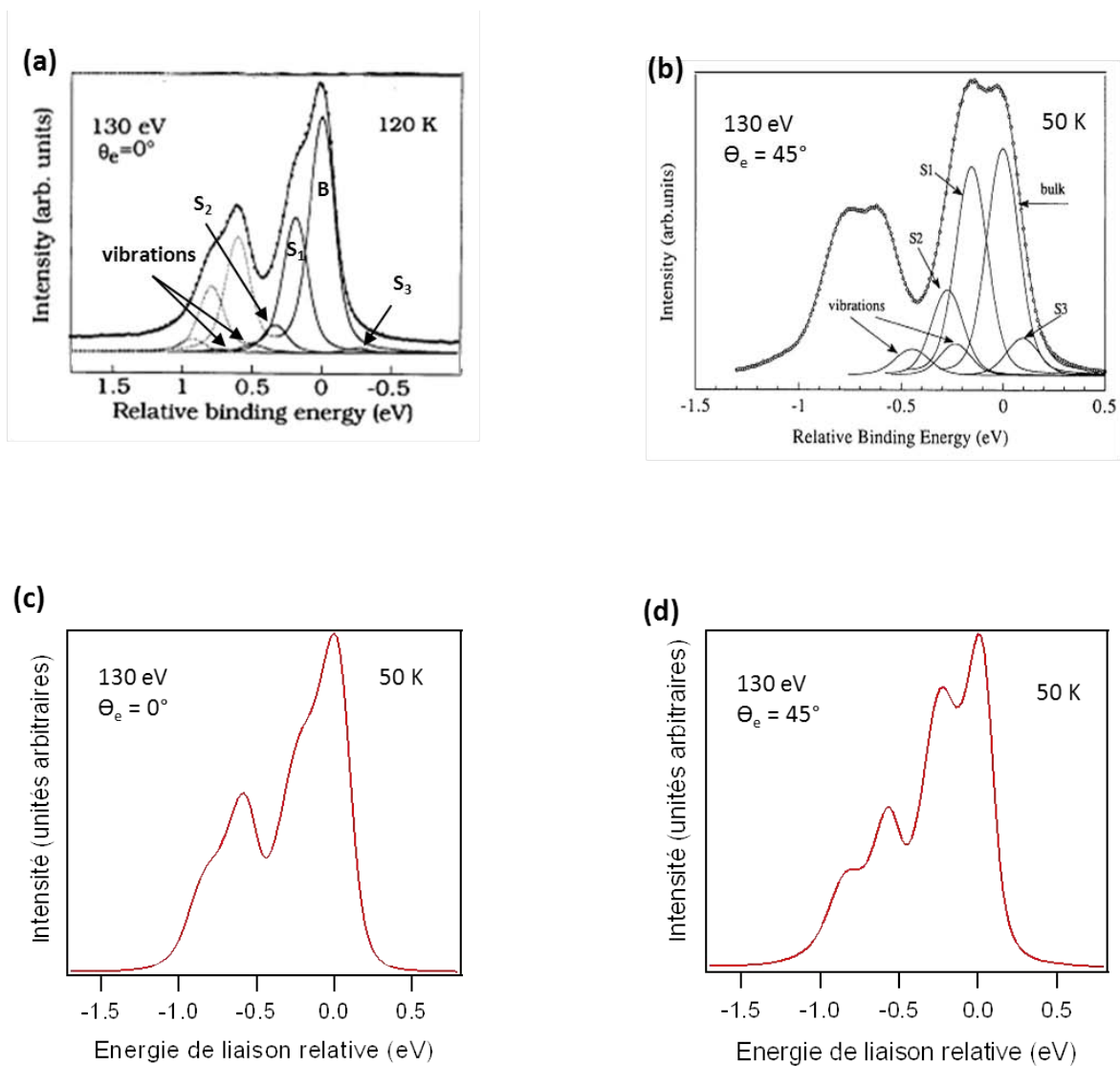


FIG. 6.7 – Si :H(111)-1x1 : Niveaux de cœur de Si2p mesurés à  $h\nu = 130$  eV à différents angles. (a) Spectre obtenu à émission normale par Karlsson et al. [36] et (b) Spectre obtenu à  $45^\circ$  par rapport à la normale par Hricovini et al. [35]. La lettre B désigne une composante de volume et les  $S_i$  ( $i = 1,2,3$ ) désignent les composantes de surface. (c) et (d) Nos spectres obtenus à  $T = 50$  K à émission normale et à  $45^\circ$  par rapport à la normale pour une exposition de 1000 L.



## 6.4 Etats de surface

Nous avons analysé les propriétés électroniques de nos surfaces hydrogénées. La figure 6.8 montre la bande de valence mesurée à une énergie de photons de 21 eV selon la direction  $\overline{\Gamma M}$  avant et après hydrogénation. Du point de vue électronique, la reconstruction  $7 \times 7$  de Si(111) est métallique et comporte plusieurs états de surface qui se situent entre le niveau de Fermi et 2 eV d'énergie de liaison (figure 6.8-a). A émission normale, nous observons uniquement que deux états de surface :  $S_1$  et  $S_2$ . Par contre l'état de surface  $S_3$  s'observe loin de l'émission normale. Ils sont dus aux liaisons pendantes des adatoms ( $S_1$ ) et aux liaisons pendantes de rest-atomes ( $S_2$ ). En plus, un nouvel état  $S^*$  se situe à une énergie de liaison de - 4 eV de  $E_F$ , il est probablement associé à une résonance de surface car il apparaît à plusieurs énergies de photons à la même énergie dans la région du continuum d'états du volume. Après l'hydrogénation, toutes les liaisons pendantes se saturent en hydrogène, et la reconstruction ( $7 \times 7$ ) se détruit, ce qui conduit à la suppression des états de surface de la  $7 \times 7$  avec l'ouverture d'une bande interdite et la passivation de la surface (figure 6.8-b).

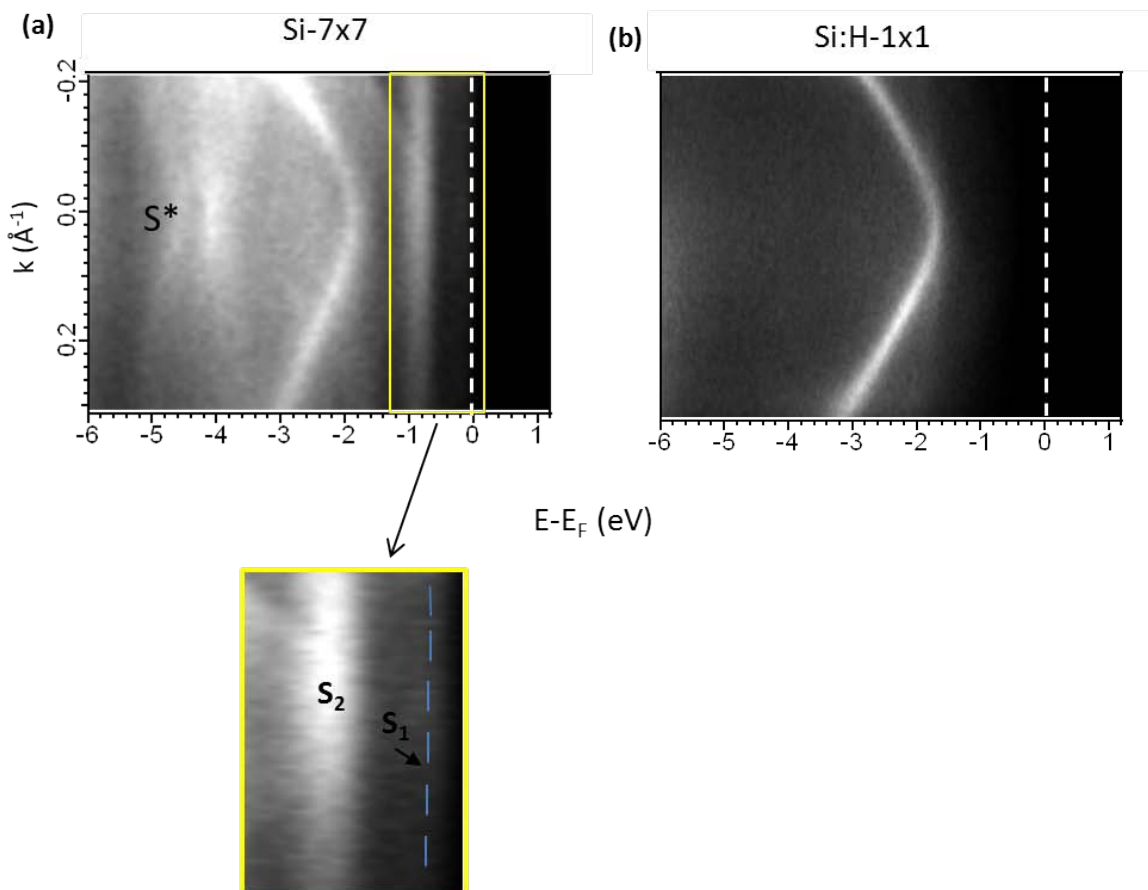


FIG. 6.8 – Structure de bandes mesurée à  $h\nu = 21$  eV à  $T = 300$ K selon la direction  $\overline{\Gamma M}$  à émission normale avant et après hydrogénation. (a) Si(111)- $7 \times 7$ . Le rectangle jaune indique l'endroit du zoom effectué pour montrer les états de surface  $S_1$  et  $S_2$  et (b) Si :H- $1 \times 1$  après hydrogénation par voie physique (1400 L). La ligne continue indique le niveau de Fermi.

Simultanément à la disparition des états de surface de la reconstruction (7x7), d'autres états de surface propres à la surface hydrogénée apparaissent. La figure 6.9-a montre une série de 5 spectres de photoémission mesurés à une énergie de photon de 17.5 eV selon la direction  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ . Le spectre mesuré à 45° correspond au point  $\bar{K}$  de la zone de Brillouin 1x1. Ils mettent en évidence deux états de surface  $a$  et  $a'$  d'une largeur de 280 et 330 meV respectivement. Le premier état  $a$  se trouve à une énergie de liaison de 4.8 eV, il est associé aux liaisons Si-Si. Le deuxième état  $a'$  se situe à une énergie de 5.8 eV et il est attribué aux liaisons Si-H [35]. La figure 6.9-b montre une comparaison entre l'expérience (carrés noirs), les calculs LDA (lignes continues) et GW (cercles ouverts) de la structure électronique de Si:H(111)-1x1. Selon la méthode GW un bon accord avec les résultats de la photoémission ainsi que leurs dispersions. Dans la figure 6.9-c, nous montrons nos spectres de photoémission de Si:H(111)-1x1 mesurés à  $h\nu = 37$  eV autour du point  $\bar{K}$ . A cette énergie de photon, le point  $\bar{K}$  correspond à un angle de mesure de 23°. Le choix de cette énergie de photon est due à l'accessibilité du point  $\bar{K}$  dans notre système expérimentalement contrairement à  $h\nu = 17.5$  eV où il se trouve à un angle de 45°. Nous observons les deux états de surface  $a$  et  $a'$ . Comme  $a'$  est associé aux liaisons Si-H, nous avons donc réussi à hydrogéner la surface Si(111).

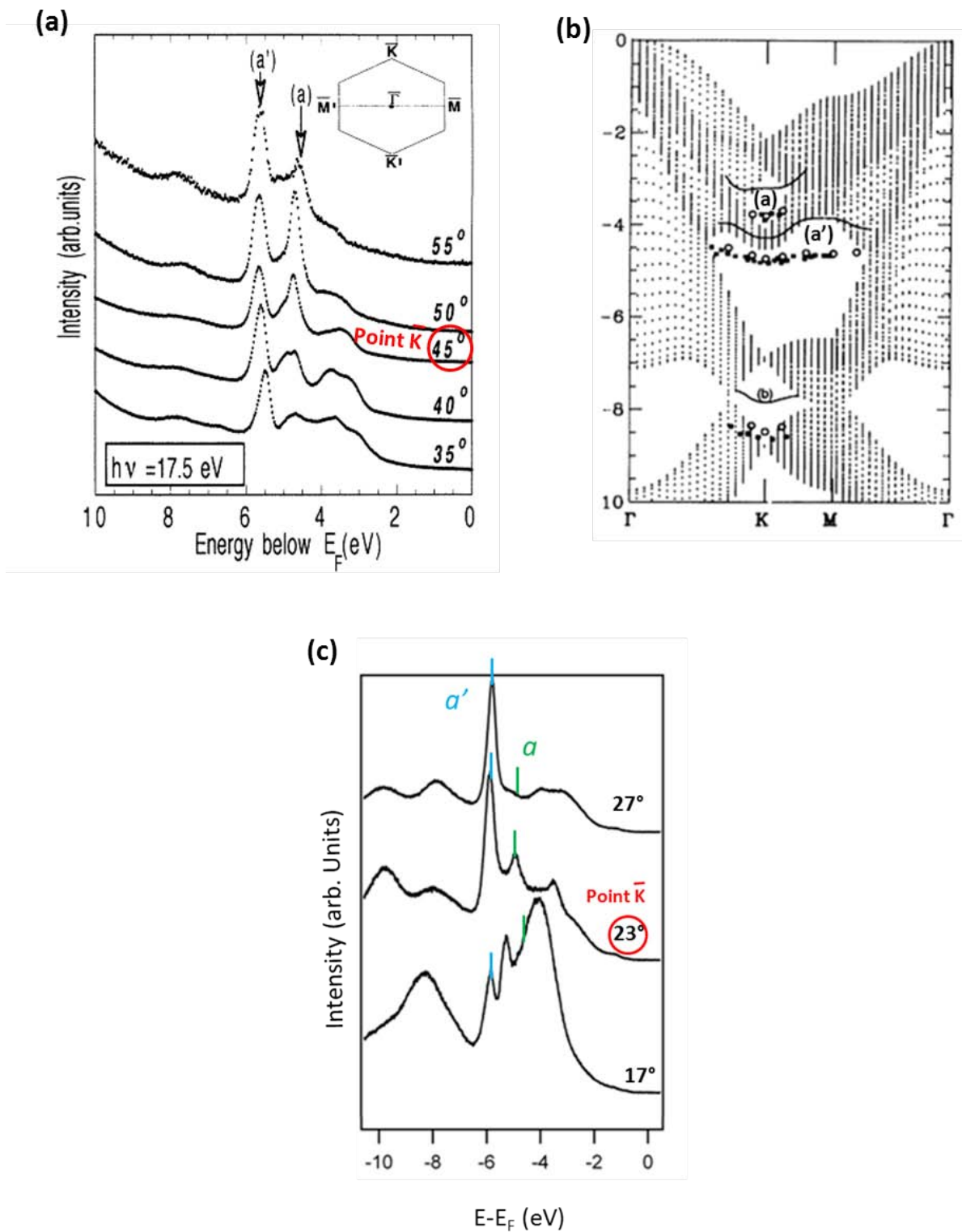


FIG. 6.9 – Structure de bande de Si:H(111)-1x1. (a) Spectres de photoémission angulaire à  $h\nu = 17.5$  eV autour du point  $\bar{K}$  montrant deux états de surfaces  $a$  et  $a'$  qui sont associés aux liaisons Si-Si et Si-H respectivement et (b) Structure de bandes obtenue par des calculs LDA (lignes continues) et GW (cercles ouverts). Les traits verticaux représentent la projection de la structure de bande de volume. Les carrés noirs indiquent les résultats expérimentaux [35] et (c) Nos spectres de photoémission mesurés à  $h\nu = 37$  eV autour du point  $\bar{K}$  ( $\theta = 23^\circ$ ).

Enfin, la figure 6.10 montre les bandes de valence mesurées à  $h\nu = 37$  eV aux angles de  $-14^\circ$ ,  $-20.5^\circ$  et  $-27^\circ$  par rapport à la normale selon la direction  $\overline{\Gamma\bar{K}}$  ainsi que les profils effectués dans la structure des bandes et les coupes isoénergétiques. Elles servent à identifier les états de surface  $a$  et  $a'$  qui sont associés aux liaisons Si-Si et Si-H respectivement. La bande de valence à  $-14^\circ$  (figure 6.10-a) correspond à une valeur de  $k_y \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  dans la cartographie d'intensité pour la coupe isoénergétique de l'état de surface  $a$  (figure 6.10-c). La structure de bande à cet angle ( $-14^\circ$ ) montre les états de surface  $a$  et  $a'$  qui se trouvent à une énergie de liaison de 4.8 et 5.8 eV de  $E_F$  où ils sont attendus. L'état  $a$  est repéré à l'aide du profil effectué dans la figure 6.10-b qui montre un épaulement à cette énergie de liaison. Ainsi que, elle montre deux bandes de volume : une bande  $V$  très peu dispersive à une énergie relative de 5.4 eV et une bande intense  $V'$  très dispersive. Dans la coupe isoénergétique à 4800 meV, l'état de surface  $a$  se manifeste par deux anneaux d'intensité mélangés avec la bande de volume  $V'$  entre 0.4 et 0.8  $\text{\AA}^{-1}$  (figure 6.10-c). Il est observable autour du point  $\bar{K}$  comme d'après le calcul de la structure de bande (figure 6.8-b). Tous les autres anneaux d'intensité qui apparaissent dans la coupe à énergie constante correspondent à d'autres bandes de volume qui sont observables à différents angles de mesures (figure 6.10-c). De la même manière, la bande de valence à  $-20.5^\circ$  correspond à une valeur de  $k_y \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  très proche de la direction  $\overline{\Gamma\bar{K}}$  montre l'état  $a'$  à une énergie de liaison de 5.8 eV et deux bandes de volume dispersives  $V''$  et  $V'''$  (figure 6.10-d et e). L'état  $a$  se croise probablement avec  $V''$ . L'état  $a'$  se manifeste comme deux intensités à  $k_x \sim \pm 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  qui sont très proche du point  $\bar{K}$  et selon la direction  $\overline{K\bar{M}}$  (figure 6.10-f). La structure de bande à  $-20.5^\circ$  ( $k_y \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) et à  $-27^\circ$  ( $k_y \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) ont servi pour identifier précisément  $a'$  (figure 6.10-d et g). Par ailleurs, l'anneau centré au point  $\bar{\Gamma}$  est une bande de volume, il apparaît aussi dans la coupe de 4800 meV.

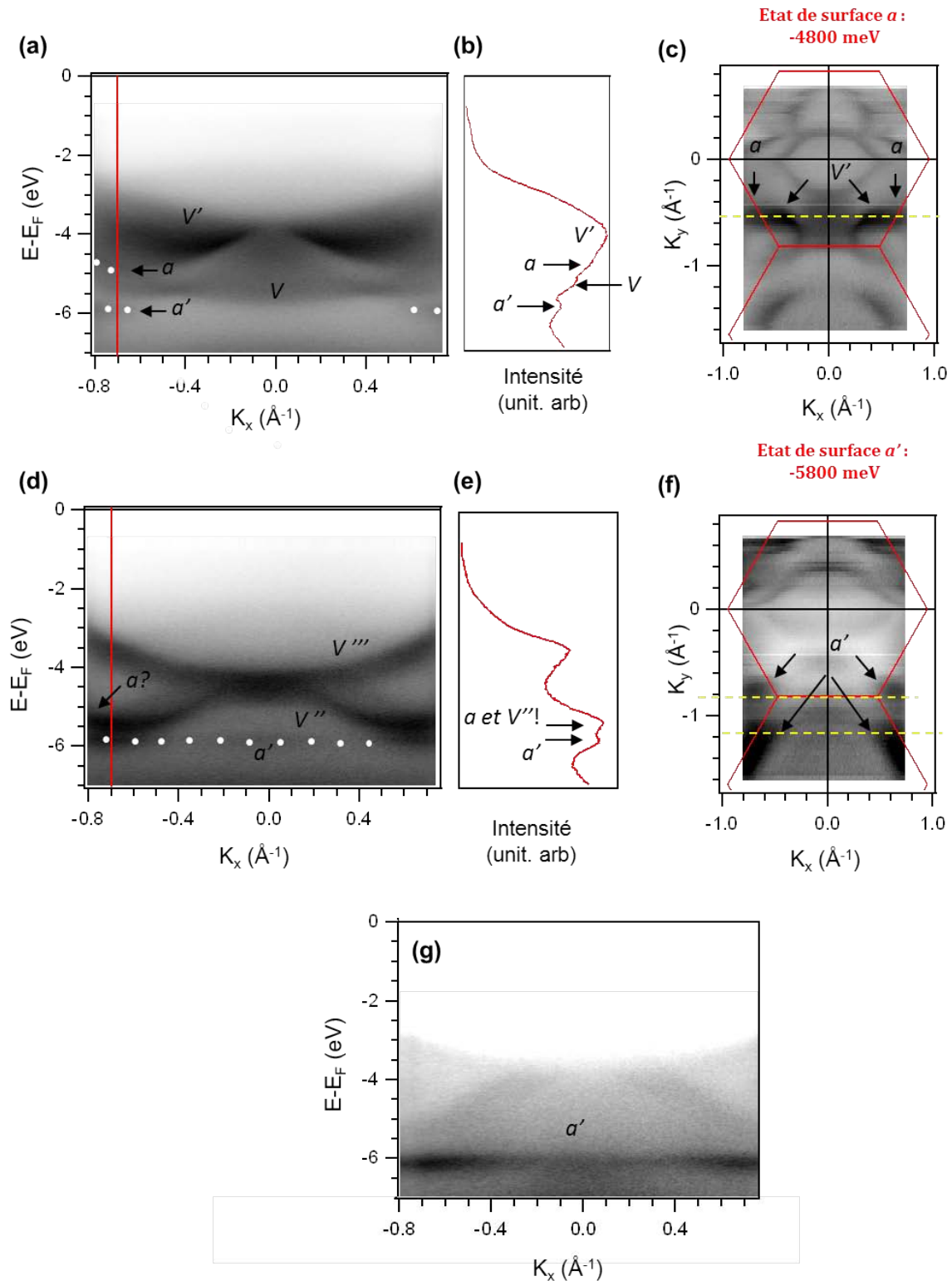


FIG. 6.10 – Si:H-1x1 mesurée à  $h\nu = 37$  eV. (a, d et g) Bandes de valence à  $-14^\circ$ ,  $-20.5^\circ$  et  $-27^\circ$  par rapport à la normale respectivement. La ligne continue en rouge dans a et d désigne l'endroit du profil effectué dans b et e; (b et e) Profils de l'image a et d respectivement; (c et f) Coupes à une énergie constante de 4800 meV et 5800 meV pour l'état de surface  $a$  et  $a'$  respectivement. L'hexagone rouge indique la zone de Brillouin 1x1. La ligne jaune en pointillés correspond à l'angle de mesure en b et g.

## 6.5 Conclusion et perspectives

Nous avons hydrogéné la surface Si(111)-7x7 par voie chimique dans une solution aqueuse  $\text{NH}_4\text{F}$  et par voie physique in-situ par exposition à l'hydrogène. Nos images STM à grande échelle montrent des surfaces planes en accord avec la littérature. Elles montrent des îlots de différentes tailles qui résultent de la réaction des atomes d'hydrogène avec les adatoms de la reconstruction 7x7, en accord avec la littérature. Du point de vue électronique, l'hydrogénation supprime les états de surface de la reconstruction (7x7) au niveau de Fermi. Autour du point  $\bar{K}$  de la zone de Brillouin (1x1), la signature d'hydrogénation se manifeste par l'existence de deux états de surfaces  $a$  et  $a'$ . L'état de surface  $a$  se situe à une énergie de liaison relative de 4.8 eV et il est attribué aux liaisons Si-Si et l'état  $a'$  se trouve à une énergie de liaison relative de 5.8 eV et il est associé aux liaisons Si-H. Nous avons cartographié la dispersion de ces états de surface dans toute la zone de Brillouin. Nos résultats d'XPS sur les niveaux de cœur montrent la même forme mais avec un rapport d'intensité des composantes de surface qui est légèrement plus petit par rapport à celui trouvé dans la littérature.

Donc, nous arrivons à reproduire les résultats de la littérature avec notre hydrogénation mais il reste à optimiser encore les conditions de préparation. Et par ailleurs, nous avons apporté un résultat de plus sur la dispersion des états de surface dans une large plage du réseau réciproque qui est un nouveau résultat.

La perspective logique à ces études et d'hydrogéner ensuite les surfaces vicinales et faire croître des chaînes métalliques unidimensionnelles.

## Bibliographie

- [1] K. Christmann, Surf. Sci. Rep. 9, 1 (1988).
- [2] J. A. Schaeffer, Physica B 170, 45 (1991).
- [3] J. J. Boland, Adv. Phys. 42, 129 (1993).
- [4] A. J. Mayne, D. Riedel, G. Comtet and G. Dujardin, Prog. Surf. Sci. 81, 1 (2006).
- [5] V. G. Lifshits, A. A. Saranin and A. V. Zotov, Surface Phases on Silicon, Wiley, Chichester, 1994.
- [6] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, Surf. Sci. Rep. 35, 1 (1999).
- [7] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi and Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. 65, 504 (1990).
- [8] F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry (Wiley, New York, 1980), 5<sup>th</sup> ed.
- [9] P. Allongue, V. Kielsing and H. Gerischer, Electrochimia Acta 40, 1353 (1995).
- [10] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990).
- [11] P. Jakob and Y. J. Chabal, J. Chem. Phys. 95, 2897 (1991).
- [12] P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, R. S. Becker and A. J. Becker, Surf. Sci. 275, 407 (1992).
- [13] K. Raghavachari, P. Jakob and Y. J. Chabal, Chem. Phys. Lett. 206, 156 (1993).
- [14] P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Kuhnke and S. B. Christman, Surf. Sci. 302, 49 (1994).
- [15] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, D. Wayner, Electrochimia Acta 45, 4591 (2000).
- [16] M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortès, P. Allongue and A. A. Pasa, Surf. Sci. 537, 95 (2003).
- [17] Y. -C. Huang, J. Flidr, T. A. Newton and M. A. Hines, Phys. Rev. Lett. 80, 4462 (1998).
- [18] Y. -C. Huang, J. Flidr, T. A. Newton and M. A. Hines, J. Chem. Phys. 109, 5025 (1998).
- [19] J. Flidr, Y. -C. Huang, T. A. Newton and M. A. Hines, J. Chem. Phys. 108, 5542 (1998).
- [20] J. Flidr, Y. -C. Huang and M. A. Hines, J. Chem. Phys. 111, 6970 (1999).
- [21] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter and T. B. Bright, Phys. Rev. Lett. 57, 249 (1986).
- [22] A. Tardella and J. -N. Chazalviel, Appl. Phys. Lett. 47, 334 (1985).

- [23] Y. J. Chabal, Surf. Sci. Rep. 8, 211 (1988).
- [24] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari and V. A. Burrows, J. Vac. Sci. Technol A 7, 2104 (1989).
- [25] H. Ubara, T. Imura and A. Hiraki, Solid State Commun. 50, 673 (1984).
- [26] H. Fukidome and M. Matsumura, Appl. Surf. Sci. 130, 146 (1998).
- [27] J. Boland, Surf. Sci. 244, 1 (1991).
- [28] G. Schultze and M. Henzler, Surf. Sci. 1242, 336 (1983).
- [29] M. Flowers, N. Jonathan, Y. Liu and A. Morris, J. Chem. Phys. 102, 1034 (1995).
- [30] C. Beitia, W. Preyss, R. D. Sole and Y. Borensztein, Phys. Rev. B 56, R4371 (1997).
- [31] H. Lim, K. Cho, I. Park, J. Joannopoulos and E. Kaxiras, Phys. Rev. B 52, 17231 (1995).
- [32] K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa and T. Hanawa, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 45, 199 (1990).
- [33] L. Soukiasian, A. J. Mayne, M. Carbone and G. Dujardin, Phys. Rev. B 68, 035303 (2003).
- [34] F. Owman and P. Martensson, Surf. Sci. Lett. 303, L367 (1994).
- [35] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J. E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, Xuejun Zhu, Steven G. Louie, Y. J. Chabal and P. A. Thiry, Phys. Rev. Lett. 70, 1992 (1993).
- [36] C. J. Karlsson, F. Owman, E. Landemark, Y. -C. Chao, P. Martensson and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. 72, 4145 (1994).



## Conclusion générale

Au cours de cette thèse, je me suis intéressé aux systèmes à basse dimension sur les surfaces semiconductrices, ainsi que à l'influence des superpériodicités sur les éléments de matrice de la photoémission.

La première partie de mes travaux est consacrée à la problématique de la corrélation électronique forte où j'ai proposé d'étudier les propriétés structurales et électroniques de deux nouvelles interfaces : Sn/Ge/Si(111) et Sn/Si(111) :B par microscopie à effet tunnel et par photoémission. J'ai d'abord étudié le système artificiel Sn/Ge/Si(111) pour déterminer la cause de la transition de Mott présente dans Sn/Ge(111) et Sn/Si(111) où la transition métal-isolant pourrait être due à un écrantage électronique à basse température ou à l'énergie élastique. J'ai donc voulu faire un système hybride entre les propriétés élastiques de Sn/Si et les propriétés électroniques de Sn/Ge. Cela est possible lorsque le Sn se reconstruit sur le Ge qui a épousé le paramètre de maille de Si. Dans un premier temps, j'ai réussi à obtenir des couches de Ge contraintes sur du Si de grande qualité. Ensuite, j'ai cherché une reconstruction de Sn. Après avoir exploré le diagramme de phases température-taux de couverture, j'ai réussi à obtenir une nouvelle reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , similaire à celles existantes sur Sn/Si et Sn/Ge avec des domaines de  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  d'environ. La photoémission ne montre pas de poids spectral près de  $E_F$ . Le système est donc un isolant de bande et il ne peut pas être comparé aux isolants de Mott observés sur Sn/Ge et Sn/Si. Par ailleurs, j'ai observé que le dépôt de Sn induit des signatures spectrales que nous avons interprétées à un puits de potentiel créée par les forces élastiques sur les bords de facettes. Dans un deuxième temps, j'ai cherché des effets de corrélation électronique sur des systèmes nouveaux. Sn/Si(111) :B est un système hybride entre K/Si(111) :B et Sn/Si(111), deux systèmes qui présentent des phases de Mott. J'ai d'abord maîtrisé la préparation optimisée d'une nouvelle reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  induite par l'étain. Les images STM montrent une interface homogène avec très peu de défauts et un ordre à longue portée. Cette structure a un taux de recouvrement de 0.5 MC d'après ma détermination par spectroscopie des niveaux de cœur. Les mesures de la photoémission à température ambiante montrent une structure de bandes semiconductrice avec un état de surface à 270 meV d'énergie de liaison. La dispersion de cet état est moins importante à basse température. A  $\sim 520\text{K}$ , ce système a la symétrie  $\sqrt{3}$  de Sn/Ge et Sn/Si. Avec nos dispositifs expérimentaux, nous ne pouvons pas mesurer la structure électronique de ce système. Cependant, les mesures de structure de bandes montrent un caractère isolant jusqu'à 4K ce qui est compatible avec une augmentation des effets de corrélation à basse température. En effet, les calculs de la structure de bandes pour différents modèles montrent la présence de bandes non dispersives. Parmi ces modèles, deux configurations sont les plus stables énergétiquement avec une structure de bandes caractéristique d'un isolant dans les deux cas. Cependant, le modèle le plus stable n'est pas compatible avec la saturation en Sn observé expérimentalement, et la simulation des images STM n'est pas en accord avec l'expérience. En revanche, le deuxième modèle est compatible avec la saturation en Sn observée et les images STM. Cela laisse penser que la structure atomique du 2<sup>ème</sup> modèle est la plus proche de la réalité.

Tant que la structure n'est pas résolue définitivement, la surface pourrait être un isolant de Mott. Des études de  $I(V)$ -LEED ou de diffraction des rayons X seraient souhaitables.

La deuxième partie de mes travaux est consacrée aux surfaces superpériodiques et les éléments de matrice de la photoémission, ce qui m'a permis d'établir une analogie entre le poids spectral en photoémission et l'intensité diffractée en LEED. J'ai observé cela sur les périodicités établies par la reconstruction  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  et par des surfaces facettées de Si. Pour une surface  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ , l'intensité de l'état de surface  $S_1$  est distribuée d'une manière incompatible avec la symétrie  $(7\times 7)$ . J'ai comparé cette intensité avec le facteur de structure calculé à partir de la diffraction, ce qui permet d'expliquer le poids spectral de  $S_1$  qualitativement. Puis, j'ai étudié des périodicités induites par les surfaces vicinales  $\text{Si}(557)$  et  $\text{Si}(553)$ . En photoémission, leur structure de bande montre des répliques de bandes (umklapps) avec une périodicité identique à celle observée par le diagramme LEED. Cette périodicité correspond aux discontinuités du potentiel de surface et non pas à la périodicité globale de la surface observée en STM. A nouveau, l'intensité photoémise et l'intensité diffractée évoluent de la même manière. Enfin, un modèle qualitatif m'a permis de comprendre cette analogie entre la photoémission et le LEED. Finalement, je me suis intéressé à l'hydrogénation afin de découpler les états électroniques de ceux du substrat. Pour ce faire, j'ai hydrogéné la surface  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$  par la voie chimique (dans  $\text{NH}_4\text{F}$ ) et par la voie physique (à l'aide d'un filament). La caractérisation des surfaces  $\text{Si}(111)$  hydrogénées est contrôlée par microscopie tunnel et par photoémission. J'ai réussi à obtenir des images STM en accord avec la littérature. Par ailleurs, la photoémission angulaire montre la suppression des états de surface de la reconstruction  $(7\times 7)$  au niveau de Fermi et j'ai observé les états de surfaces  $a$  et  $a'$  autour du point  $\bar{K}$ . De même, la spectroscopie des niveaux de cœur montre la même forme de ligne de littérature. J'ai ensuite cartographié la structure électronique dans toute la zone de Brillouin. La poursuite logique de cette étude serait d'hydrogéner des surfaces vicinales ( $\text{Si}(553)$  et  $\text{Si}(557)$ ) afin d'obtenir des nanofils métalliques par épitaxie (par exemple Au, Ag...). La combinaison d'étude de la structure atomique par STM et d'étude de la structure électronique par ARPES permettrait d'avancer dans la problématique des systèmes unidimensionnels.