



HAL
open science

Installation d'un nouveau dispositif de photoémission résolue en angle et en spin, et étude des propriétés électroniques de matériaux artificiels aux propriétés remarquables

Geoffroy Kremer

► **To cite this version:**

Geoffroy Kremer. Installation d'un nouveau dispositif de photoémission résolue en angle et en spin, et étude des propriétés électroniques de matériaux artificiels aux propriétés remarquables. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0293 . tel-02111626

HAL Id: tel-02111626

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02111626>

Submitted on 26 Apr 2019

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

en Physique

par

Geoffroy KREMER

INSTALLATION D'UN NOUVEAU DISPOSITIF DE
PHOTOÉMISSION RÉVOLUE EN ANGLE ET EN SPIN, ET
ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DE
MATÉRIAUX ARTIFICIELS AUX PROPRIÉTÉS
REMARQUABLES

Soutenue publiquement le 13 décembre 2018
à Nancy, devant le jury composé de :

Rapporteurs :

C. MONNEY	Professeur à l'Université de Fribourg
A. SANTANDER-SYRO	Maître de conférences à l'Université Paris Sud

Examineurs :

J. CORAUX	Chargé de recherche à l'Institut Néel
M. D'ANGELO	Maître de conférences à l'Université de la Sorbonne
A. TALEB-IBRAHIMI	Directrice de recherche au Synchrotron Soleil
Y. FAGOT-REVURAT	Professeur à l'Université de Lorraine (Directeur)
D. MALTERRE	Professeur à l'Université de Lorraine (Co-directeur)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury, son président et rapporteur Claude Monney, son second rapporteur Andrés Santander-Syro, ses trois examinateurs Johann Coraux, Marie D'Angelo et Amina Taleb-Ibrahimi. Merci de m'avoir fait l'honneur d'accepter de lire, d'évaluer et finalement de discuter ce travail de thèse avec moi le jour de la soutenance. Un remerciement particulier à Claude, avec qui j'ai aujourd'hui le plaisir de travailler en PostDoc à Fribourg, me permettant de profiter de sa grande expérience de la photoémission laser.

Je souhaite maintenant remercier très chaleureusement toute l'équipe surfaces et spectroscopies de Nancy, au sein de laquelle j'ai eu un immense plaisir à réaliser ce doctorat. Pour moi, les qualités humaines des personnes avec lesquelles on effectue un travail en général, mais surtout un travail de recherche sont aussi importantes que leurs qualités intellectuelles ou scientifiques. C'est pourquoi au moment de choisir dans quelle équipe j'allais effectuer mon travail de thèse, je n'ai pas hésité. Ces trois ans ne m'ont pas donné tort, puisque je ne suis jamais allé au laboratoire avec un goût amère ou avec un sentiment de frustration, mais toujours avec beaucoup de joie et d'entrain, et je pense que c'est le plus important ! J'espère sincèrement pouvoir continuer à travailler/collaborer avec vous dans le futur.

Merci beaucoup à toi Daniel ! Tu as grandement participé à éveiller ma curiosité scientifique et mon goût pour la physique lors de mon cursus universitaire, en particulier à partir de la licence de physique à l'époque où j'hésitais encore à m'orienter vers un parcours recherche. Je garde d'excellents souvenirs de mon projet sur l'équation de Dirac en M1 (surtout la séance de cours que tu m'avais donné l'occasion d'animer) et de mon stage de M2 avec toi. Tu m'as très bien accueilli et intégré dans l'équipe ; poursuivre en thèse était alors devenu une évidence. Merci de m'avoir donné l'opportunité de le faire ! J'ai beaucoup apprécié travailler et échanger avec toi et Ashish sur les aspects fondamentaux de la photoémission. Finalement merci pour tout ce que tu as dit me concernant le jour de ma soutenance, cela m'a beaucoup touché et rendu fier du travail accompli.

Merci infiniment Yannick, merci d'avoir accepté de prendre en thèse un étudiant qui n'avait jamais touché une expérience sous ultra-vide, dans le but de réaliser l'installation d'un bâti complexe entièrement sous ultra-vide ! Le pari était risqué mais je pense qu'avec un petit peu de recul il a plutôt été réussi. Tout cela a été possible grâce à ton encadrement d'une très grande qualité, à la fois du point de vue scientifique du fait de ta grande connaissance de la photoémission et de la matière condensée en général, mais surtout du point de vue humain. Je garde de super souvenirs de notre excursion à Trieste ou encore des différentes semaines passées à Soleil. Tu as toujours été extrêmement accessible et rassurant ; discuter et travailler avec toi au cours de ces trois années a été un immense plaisir au jour le jour. C'est quelque chose qui m'a permis de garder une grande motivation et de mener à bien ce travail sur la durée. J'ai vraiment apprécié ta capacité à mettre en valeur le travail accompli et à relativiser lorsque les éléments étaient un peu plus capricieux.

Merci à toi Bertrand ! Je me souviens bien de ton cours de physique des surfaces en M2, c'est à ce moment-là que j'ai eu vraiment envie de travailler dans l'ultra-vide et de faire de la physique des surfaces. Cela a toujours été un grand plaisir de pouvoir échanger avec toi. Tu as une grande culture scientifique et générale, on en apprend beaucoup auprès de toi ! Je n'ai malheureusement pas pu profiter de ta grande expertise de la microscopie champ proche, même si tu as su à chaque fois répondre à certaines de mes interrogations concernant cette technique subtile, à laquelle je ne suis que peu averti. Cela constitue une petite frustration pour moi mais il est difficile de tout faire en trois ans !

Merci également à Muriel. Merci pour ton aide et tous tes conseils lors de cette aventure que constituait le projet ANR2D. Je garde de très bons souvenirs de ces moments passés sur Cassiopée. Tu m'as apporté le sens du détail et maintenant je pense faire de bien plus belles figures qu'avant avec Inkscape !

Merci beaucoup Luc, sans toi la nouvelle expérience sur laquelle j'ai eu la chance d'évoluer n'aurait sans doute jamais vu le jour ! J'ai énormément appris à tes côtés tout au long de cette thèse (ultra-vide, cryogénie, instrumentation . . .), merci d'avoir pris le temps de m'expliquer autant de choses, surtout au début. J'ai vraiment pris

goût à la physique expérimentale à tes côtés. C'est un plaisir de travailler avec toi au jour le jour, de travailler avec quelqu'un de rigoureux et méticuleux, qui ne fait pas les choses au hasard, qui aime le travail bien fait et qui ne compte pas ses heures. L'équipe a beaucoup de chance de t'avoir !

Je termine par les doctorants de l'équipe (ordre hiérarchique oblige). Merci beaucoup Thomas ; merci pour la bataille intense menée à mes côtés avec ce monocristal d'Au(111), qui nous aura finalement permis d'avoir des spectres « tip-top » et une mesure résolue en spin ! J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler et discuter avec toi, je pense que l'on forme une pas trop mauvaise équipe. Je te souhaite plein de réussite pour la suite de ta thèse et pour tout ce que tu entreprendras. Merci également à toi Sarah, nous avons passé de bons moments sur Cassiopee et à Trieste. Je te souhaite de pouvoir faire exploser le chiffre d'affaire de Cryoscan dans les mois et années à venir !

Merci à toute l'équipe de la ligne de lumière Cassiopee à Soleil : François, Patrick, Julien et Françoise ; votre grand professionnalisme, votre bonne humeur ainsi que la grande qualité de la ligne assurent toujours de très bonnes semaines de mesures.

Merci à tous les collègues de l'ANR2D avec qui nous avons travaillé, aboutissant à un beau premier papier sur la monocouche de silice sur Ru(0001).

Je souhaite également remercier toutes les personnes de l'Institut Jean Lamour avec qui j'ai eu l'occasion et le plaisir d'échanger. Je pense à toutes les personnes qui travaillent régulièrement dans la salle Tube comme Olivier (avec qui j'ai partagé la salle au tout début), Danielle, Alexandre, Ludovic, Maud, Stéphane, Charles, Jean-Loïs, Julian, Vincent, Olivier C., Yuan, Karine, Gauthier. Merci aux membres de l'équipe 104 ! Merci aux personnes de l'atelier, de l'informatique et de l'administration, en particulier Valérie Madeline que j'ai dû embêter à de nombreuses reprises.

Merci également à tous mes camarades de promotion de master, en particulier à Redha qui poursuit ses aventures au Canada (VSM), Mathieu qui a la chance de travailler sous le soleil de Barcelone, Sébastien qui va bientôt remplir les Zenith de France, Abdelhak qui poursuit sa voie dans l'enseignement, et à tous les autres !

Merci à tous mes amis « roots » avec qui j'ai passé tant de bons moments. Merci Adrien, Mélanie, Ghislain, Alexandre, Loïc, Maxime, Thomas, Antoine, Hugo. Remerciement spécial pour toi Hugo, roi des singes et prince des fourmis, qui t'es déplacé jusque Nancy et depuis Bruxelles pour assister à ma soutenance de thèse. Je ne peux que m'engager à venir assister à la tienne !

Merci à toute ma famille pour son soutien, mes grands-parents, mon frère Eric et mes parents qui m'ont toujours soutenu dans ce que j'ai pu entreprendre. Je suis conscient d'avoir eu la chance de vivre dans un environnement particulièrement propice à la réussite et à mon épanouissement personnel. Je suis heureux de pouvoir vous rendre fier avec l'aboutissement de ce travail.

Ces dernières lignes sont pour toi Roxanne. Merci pour tout le bonheur que tu m'apportes depuis maintenant trois ans. Tu m'as rendu plus fort et plus sur de moi. Merci d'accepter cette passion pour un travail très prenant. Je nous souhaite de vivre heureux, ensemble, et pour longtemps. Je t'aime !

Table des matières

Introduction générale	9
I Installation d'un nouveau bâti de photoémission résolue en angle et en spin : présentation et premiers tests	10
Introduction à la première partie	12
1 Technique expérimentale reine : la photoémission résolue en angle et en spin	13
1.1 Discussion générale de la photoémission	13
1.2 Aspects théoriques de la photoémission résolue en angle	15
1.2.1 Description phénoménologique : modèle à trois étapes	15
1.2.2 Expression de l'intensité de photoémission dans le cadre du modèle à trois étapes	17
1.3 Aspects expérimentaux de la photoémission résolue en angle	19
1.3.1 Analyseur de photoémission	19
1.3.2 Manipulateur de photoémission	22
1.3.3 Environnement ultra-vide	23
1.3.4 Source de photons	24
1.4 Une information supplémentaire : la résolution en spin	26
1.4.1 Principe physique de la diffusion de Mott et section efficace de diffusion	27
1.4.2 Application de la diffusion de Mott à la photoémission résolue en spin	30
1.4.3 Efficacité d'un détecteur de Mott	32
1.4.4 Prise en compte de l'asymétrie expérimentale	34
1.4.5 Réalisation expérimentale : détecteur de spin couplé à l'analyseur hémisphérique	36
1.4.6 Un autre système de détection : la diffusion par interaction d'échange à basse énergie	40
2 Présentation et tests du nouveau bâti expérimental	43
2.1 Présensation du nouveau bâti expérimental	44
2.1.1 Chambre de préparation et d'épitanie	45
2.1.2 Chambre d'analyse des propriétés électroniques : SR-ARPES	49
2.2 Premiers tests du nouveau dispositif expérimental	56
2.2.1 Préparation des surfaces sous ultra-vide	56
2.2.2 Tube X monochromatisé : test de la résolution en énergie	58
2.2.3 Résolution en énergie ultime du bâti et température limite : étude d'un polycristal de cuivre à basse température	61
2.2.4 Résolution en angle : étude de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111)	70
2.2.5 Détection en spin : calibration de la fonction de Sherman	81
2.2.6 Utilisation de la basse énergie : lampe Xe	87
Conclusion de la première partie	98

II Etude des propriétés structurales et électroniques d'un oxyde de silicium ultra-mince bidimensionnel à la surface d'un substrat métallique de Ru(0001)	99
Introduction à la deuxième partie	101
3 Contexte de l'étude : généralités concernant la silice SiO₂	105
3.1 Polymorphisme de la silice tridimensionnelle	105
3.2 La silice bidimensionnelle	107
3.3 Croissance de silice 2D à la surface de substrats métalliques	108
3.3.1 Croissance de silice 2D à la surface du Mo	108
3.3.2 Croissance de silice 2D à la surface du Ni, Pd et Pt	110
3.3.3 Croissance de silice 2D à la surface du Ru	111
4 Croissance et étude des propriétés électroniques d'une monocouche de silice ultra-fine à la surface du Ru(0001)	116
4.1 Etude préliminaire : le substrat et ses phases oxydées	116
4.1.1 Préparation et caractérisation de la surface de Ru(0001)	116
4.1.2 Etude des surstructures d'oxygène à la surface du Ru(0001)	121
4.2 Etude d'une monocouche de silice ultra-fine bidimensionnelle à la surface du Ru(0001)	130
4.2.1 Protocole de préparation	130
4.2.2 Etude des propriétés structurales par LEED, STM et XPS haute résolution	131
4.2.3 Caractérisation de la structure de bandes par ARPES	136
4.3 Conclusion	150
5 Au-delà de la monocouche : étude d'une bicouche de silice ultra-fine à la surface du Ru(0001)	151
5.1 Etude de la croissance depuis la 3O-(2x2)/Ru(0001) jusqu'à une BC de silice 2D par LEED, XPS et ARPES sur la ligne Cassiopée	151
5.2 Etude complémentaire sur le nouveau bâti du Tube : cristallisation de la BC et étude de sa structure de bandes par ARPES	156
5.2.1 Suivi de la croissance de la BC de silice 2D par XPS, LEED et ARPES	156
5.2.2 Optimisation de la procédure de préparation et cristallisation de la BC de silice 2D	158
5.2.3 Analyse de la structure de bandes à la BC	163
5.3 Etude de la robustesse de la BC de silice 2D sur Ru(0001)	166
5.3.1 Passage à l'air et recristallisation sous vide	166
5.3.2 Passage à l'air, sous-oxygénation et recristallisation sous vide	168
Conclusion de la deuxième partie	173
III Répartition du poids spectral dans l'espace réciproque en photoémission : estimation des éléments de matrice à un électron	175
Introduction à la troisième partie	177
6 Présentation du modèle	178
6.1 Expression des éléments de matrice à un électron	179
6.1.1 Eléments de matrice sans la surface	179
6.1.2 Eléments de matrice avec la surface	181
6.2 Terme de polarisation	182
6.2.1 Polarisation linéaire	182
6.2.2 Polarisation circulaire	184
6.3 Terme orbitaire : expression sur la base des états atomiques	185
6.3.1 Partie radiale	186
6.3.2 Partie angulaire	188
6.3.3 Rotation du système	190

6.4	Conclusion	191
7	Applications du modèle à des systèmes réels	192
7.1	Le cas du graphène	192
7.1.1	Hamiltonien et obtention des valeurs propres	193
7.1.2	Vecteurs propres et états de Wannier correspondants	193
7.1.3	Eléments de matrice à un électron	195
7.2	Dichroïsme circulaire sur les états d d'un monocristal de Cu(111)	198
7.2.1	Contexte et objectifs de l'étude	199
7.2.2	Etude et calculs ab initio de la structure de bandes	200
7.2.3	Eléments de matrice à un électron : confrontation entre le modèle et l'expérience	204
7.3	Dichroïsme circulaire sur l'état de Shockley du Cu(111)	205
7.3.1	Contexte et objectifs de l'étude	205
7.3.2	Evolution du dichroïsme circulaire en fonction de l'énergie de photons et comparaison au modèle théorique	208
	Conclusion de la troisième partie	213
	Conclusion générale	215
	Annexe	218
A	Relations de dispersion pour le graphène dans le cadre du modèle des liaisons fortes	219
	Publication	234
	Curriculum Vitæ	272

Introduction générale

Au début du XX^{ème} siècle, les connaissances en physique étaient telles qu'un éminent scientifique de l'époque, Lord Kelvin, affirmait " *Here is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement*". En effet, les théories de la gravitation et de l'électromagnétisme développées au cours des XVII^{ème} et XIX^{ème} siècles par Newton et Maxwell respectivement, expliquaient la quasi-totalité des phénomènes physiques observés à l'époque, avec des succès majeurs en mécanique céleste et en optique notamment. Il persistait cependant certains phénomènes incompris. Parmi ceux là, deux d'entre eux ont historiquement joué un rôle fondamental dans le développement de la physique moderne. Le premier était la catastrophe ultra-violette, correspondant à l'incapacité de la loi de Rayleigh–Jeans à décrire la puissance rayonnée par un corps noir dans le domaine des faibles longueurs d'ondes. D'après cette loi, le rayonnement émis par un tel corps diverge à faible longueur d'onde, ce qui est contraire aux observations expérimentales. La loi de Wien rendait quant à elle compte des variations à basses longueurs d'onde mais elle échouait au contraire à plus grandes valeurs : c'est Planck en 1900 qui construira une loi valide dans les deux régimes (loi de Planck). Il le fera au moyen de l'introduction du concept de quantum d'énergie $h\nu$, concept qui le déroutait profondément. En effet la constante h correspondait à l'initiale de l'expression allemande " *Hilfe!* ", signifiant " *à l'aide!* ". D'autre part, l'expérience de Michelson et Morley remet en cause l'existence de l'éther (milieu supposé supporter le transport des ondes électromagnétiques dans la théorie de Maxwell), en plus de mettre en évidence l'invariance de la vitesse de la lumière. Alors que ces deux problèmes étaient parmi les derniers à ne pas être expliqués dans le cadre des théories dites aujourd'hui classiques, c'est à travers leur explication que deux théories majeures ont émergé, suite à plusieurs publications simultanées par Albert Einstein lors de l'année magique de 1905. La première reprend l'idée de Planck introduite cinq ans plus tôt concernant le concept d'échanges d'énergie quantifiés ou quantas d'énergie $h\nu$. Einstein reprend et comprend brillamment tout ce qui se cache derrière ce concept ; il l'applique avec succès au cas de l'effet photoélectrique (qui constituait le troisième phénomène physique encore incompris à l'époque), ce qui conduira les plus grands physiciens de l'époque à développer les bases du formalisme quantique. De nombreuses années de réflexion conduiront en particulier à la conception de l'équation de Schrödinger en 1925, équation décrivant les objets quantiques par leur fonction d'onde, objet mathématique évoluant dans un espace de Hilbert complexe et n'ayant pas d'équivalent classique. La seconde conduira quant à elle à la genèse des concepts de la relativité restreinte, qui auront des répercussions fondamentales tant dans la description des phénomènes à l'échelle atomique qu'à l'échelle macroscopique. En effet, ces concepts seront dès 1928 incorporés à la théorie quantique par Paul Dirac, donnant alors naissance à l'équation de Dirac qui décrit les particules de spin $\frac{1}{2}$ dans un formalisme à la fois quantique et relativiste (incontournable pour expliquer la structure fine des raies spectrales observées à l'époque). Ils donneront également lieu à l'émergence d'une théorie relativiste de la gravitation : la relativité générale, développée quasiment exclusivement par Einstein lui-même sur une dizaine d'années, aboutissant lors de l'année 1915.

Deux problèmes de physique qui pouvaient sembler insignifiants au début du vingtième siècle ont alors donné naissance aux deux théories fondamentales de la physique moderne (deux théories qu'Einstein essaiera d'unifier de son vivant, que les meilleurs théoriciens essaient encore aujourd'hui d'associer, sans réel succès). Le développement du formalisme quantique a entraîné de nombreux débats, aussi bien scientifiques que conceptuels concernant ses interprétations, tant les concepts nouvellement introduits sont venus bousculer les idées classiques intuitives, propres à chacun d'entre nous. En effet, des concepts tels que la dualité onde–particule (expérience des fentes d'Young avec des électrons [1] ou encore avec des photons uniques [2–4]) ou encore

l'intrication quantique (discussion du paradoxe EPR [5–8] puis expériences d'Aspect concernant la violation des inégalités de Bell [9]) sont autant d'exemples qui mettent en lumière le caractère déroutant des idées quantiques. C'est pourtant sur la base de tels concepts que cette théorie est fondée, théorie qui n'a jusqu'à présent connu aucun échec expérimental. Au delà de ses répercussions épistémologiques, la théorie quantique a eu des conséquences très importantes quant au développement de la technologie moderne telle que nous la connaissons aujourd'hui. En effet, c'est par exemple sur la base de ces concepts que l'électronique moderne s'est fondée. L'application des idées quantiques au cas des solides permet une meilleure compréhension des phénomènes au sein des matériaux. L'avènement de la théorie des bandes permet alors de comprendre pourquoi certains matériaux peuvent conduire un courant électrique (métaux) et pourquoi certains ne le peuvent pas (isolants). Une classe de matériaux intermédiaires, les semi-conducteurs, apparaissent alors à la fin des années 1940 comme la brique de base du développement de l'électronique moderne.

En effet, c'est en 1947 que les physiciens John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain développent le premier transistor, élément semi-conducteur de base pour le contrôle d'un courant électrique. Cette découverte entrainera alors le développement des premiers circuits intégrés dix ans plus tard, puis celui des micro-processeurs regroupant un grand nombre de transistors dans un volume se voulant le plus faible possible (afin d'augmenter leurs capacités). Le premier micro-processeur fut le Intel4004, comptant près de 2300 transistors d'une taille de 10 microns chacun. En 2015, le nombre de transistors est proche de $2 \cdot 10^6$ pour une taille de 14 nm. L'évolution du nombre de transistors par micro-processeur suit une loi empirique appelée loi de Moore [10], qui traduit le fait que ce nombre double tous les deux ans. Cette loi s'est vérifiée jusqu'en 2010 avec une précision tout à fait surprenante, mais elle apparaît aujourd'hui comme désuète, d'après son créateur lui même. En effet, il apparaît de plus en plus difficile de miniaturiser les transistors à base de semi-conducteurs. Il semblerait alors que cette technologie ait atteint ses limites, et que de nouvelles alternatives soient nécessaires pour donner un second souffle à l'électronique du XXI^{ème} siècle. Les micro-processeurs (et donc les transistors) développés jusqu'ici sont, comme nous l'avons mentionné plus haut, composés de matériaux semi-conducteurs à base de silicium, germanium, arsénure de gallium etc, dont les limites de dimensions et donc de miniaturisation semblent avoir été atteintes. Il faut alors imaginer une transition de la microélectronique vers une électronique dont les nouvelles fondations sont les nanotechnologies, répondant ainsi aux besoins croissants de stockage et d'accès rapide à un ensemble de données toujours plus importantes. Dans ce nouveau cadre, il apparaît alors un certain nombre d'alternatives crédibles pouvant amener à une telle révolution.

- **L'électronique moléculaire** repose sur l'idée qu'il est envisageable de réaliser des architectures d'une ou plusieurs molécules pouvant jouer le même rôle qu'un transistor à base de semi-conducteur : on parle alors de transistor moléculaire [11–13]. Cette idée est néanmoins encore très loin d'une utilisation à l'échelle industrielle. Cependant, de nombreux progrès ont été réalisés dans la compréhension des phénomènes de formation d'assemblages moléculaires sur de grandes distances, à la surface de métaux nobles notamment [14, 15]. L'idée est de pouvoir à terme maîtriser la création de tels assemblages, qui seraient à la fois stables et modulables pour une implémentation dans des dispositifs réels.
- Une autre piste est l'utilisation de **matériaux bidimensionnels (2D)** sous forme d'entités uniques ou d'hétérostructures lamellaires complexes, dont les propriétés électroniques dépendent fortement des matériaux utilisés. En effet, du fait de leur nature 2D, certains matériaux exhibent des propriétés électroniques et dans certains cas des propriétés de transport tout à fait exceptionnelles. C'est par exemple le cas du graphène [16–19] : ce plan unique d'atomes de carbone constitue en effet une véritable "autoroute" pour les électrons qui peuvent s'y déplacer environ 150 fois plus vite qu'à travers du silicium, notamment du fait que les interactions interplanaires y soient totalement supprimées au profit d'interactions dans le plan favorisant le transport électronique. Ainsi de nombreuses recherches portent sur l'étude des propriétés électroniques des Xènes, plans uniques de carbone, silicium [20–23], germanium [24, 25], étain [26, 27], phosphore [28], bore [29] etc. D'autres matériaux 2D sont également aujourd'hui largement étudiés pour leur fort potentiel technologique : ce sont des systèmes lamellaires à base d'atomes de métaux de transition et de dichalcogènes [30–46] (dichalcogénures de métaux de transition). Ils peuvent être métalliques, semi-conducteurs ou encore supraconducteurs. L'un des plus étudiés aujourd'hui est sans doute le semi-conducteur MoS_2 , notamment du fait qu'il soit relativement

stable et malléable, que l'on maîtrise sa croissance par épitaxie et qu'il présente des propriétés très intéressantes comme par exemple la transition d'un gap direct vers un gap indirect lors du passage d'une structure unilamellaire à une structure bilamellaire. On peut également imaginer combiner plusieurs de ces matériaux pour former des hétérostructures complexes aux propriétés variées. En plus de présenter des propriétés de transport tout à fait exceptionnelles, la nature 2D de ces matériaux laisse imaginer une miniaturisation beaucoup plus favorable dans l'optique de diminuer la taille des micro-processeurs. Ils représentent alors une alternative sérieuse pour remplacer les transistors actuels. Leur implémentation dans des architectures réelles est déjà en train d'être expérimentée [47–51].

- Il existe une autre alternative basée sur le principe qu'il ne faut plus simplement utiliser la charge des électrons comme vecteur d'information mais un autre degré de liberté de ces derniers : le spin. Cette nouvelle électronique basée sur l'utilisation du degré de liberté de spin des électrons est appelée **électronique de spin**. La naissance de l'électronique de spin s'est faite lors de la découverte de la magnétorésistance géante en 1988 par Albert Fert et ses collaborateurs [52]. Cette découverte est le fruit de l'amélioration constante des techniques d'élaboration des couches minces et de la genèse du concept qu'il est possible de manipuler des courants polarisés en spin, vecteurs d'informations. Depuis, d'autres dispositifs ont vu le jour comme les jonctions tunnels magnétiques [53], conduisant alors à l'effet de magnétorésistance tunnel. Ce nouveau type de jonctions pourrait à terme être utilisé comme l'élément de base de nouveaux composants en spintronique : les MRAM (Magnetic Random Access Memory). Dans ces jonctions, ce sont principalement des matériaux ferromagnétiques et isolants qui sont utilisés (à base de fer, cobalt, oxyde de manganèse etc). Récemment, l'électronique de spin semble vouloir s'orienter vers l'utilisation de matériaux non magnétiques mais dont la structure de bandes est fortement polarisée en spin, notamment proche du niveau de Fermi ce qui est important pour réaliser du transport de courant polarisé en spin. Parmi ces matériaux : les composés à fort couplage Rashba [54, 55] ou encore les isolants topologiques [56], présentant tout deux des états de surface polarisés en spin.

Il apparaît alors que toutes ces alternatives demandent la maîtrise d'objets nanométriques de plus en plus complexes et sophistiqués. Cette maîtrise se fait dans un premier temps dans des laboratoires de recherche fondamentale, au sein d'un environnement particulièrement confiné et contraignant qu'est l'environnement ultra-vide. Une fois cette phase de développement accomplie, on peut imaginer à terme une démocratisation et une implémentation dans des dispositifs réels. Ainsi, afin de synthétiser et d'analyser ces nanomatériaux, seuls des outils de caractérisation et d'analyse eux mêmes de plus en plus pointus sont nécessaires. En particulier, pour étudier les propriétés électroniques de ces matériaux une technique apparaît particulièrement adaptée : la photoémission résolue en angle et en spin ou SR-ARPES (Spin Resolved and Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy) qui permet de comprendre comment les électrons se comportent dans la matière à travers la connaissance de leur énergie, de leur vecteur d'onde et de leur degré de liberté de spin. C'est une technique qui prend tout son sens lorsque l'on souhaite connaître les propriétés des électrons dans les matériaux, gouvernant une grande variété de leurs propriétés physiques. Fort d'une longue tradition en physique des matériaux, l'Institut Jean Lamour (IJL) travaille activement sur les domaines de recherches mentionnés plus haut. Il s'est doté depuis début 2015 d'un nouvel outil permettant la synthèse et la caractérisation de nombreux matériaux à fort potentiels technologiques : le tube Daum entièrement sous ultra-vide. Sur ce tube s'est notamment rattaché un nouveau bâti de SR-ARPES.

Ainsi, dans la première partie de ce manuscrit, nous allons discuter du développement de ce nouveau bâti de photoémission résolue en énergie, en vecteur d'onde et en spin. Après avoir rappelé les principes théoriques et expérimentaux de la photoémission, nous détaillerons les spécificités techniques de ce nouveau dispositif. Nous mettrons en particulier en avant ses hautes performances et sa polyvalence (raies de cœur, structure de bandes polarisée en spin, transition de phase à basse température etc), en faisant un outil de choix pour la caractérisation de matériaux nanostructurés aux propriétés électroniques remarquables synthétisés au moyen du tube. La phase de tests décrite dans cette première partie abordera des exemples de référence de la littérature, ainsi que des mesures plus originales sur des systèmes en cours d'étude dans notre équipe de recherche.

Dans une deuxième partie, nous aborderons l'étude d'un oxyde ultra-mince de silicium appartenant à la famille

des matériaux 2D mentionnée plus haut. Notre étude traitera de la croissance de cet oxyde à la surface d'un monocristal de Ru(0001) oxydé, réalisée *in-situ* sur des bâtis ultra-vide au laboratoire et sur synchrotron. Nous caractériserons dans un premier temps les propriétés électroniques du substrat et de ses phases oxydées, afin d'avoir une référence. Nous réaliserons alors la croissance de l'oxyde ultra-mince en question, mettant notamment en évidence l'existence de deux structures stables : la monocouche et la bicouche. Nous étudierons avec attention l'évolution des propriétés électroniques lors de cette transition monocouche-bicouche, en particulier au moyens de la photoémission X et UV. Nous verrons comment la préparation de cet oxyde influence à la fois sa cristallinité et sa stoechiométrie. La maîtrise de la croissance et la compréhension des propriétés d'un tel oxyde ouvrent de nouvelles perspectives quant à son utilisation et sa fonctionnalisation au sein d'hétérostructures 2D (empilement 2D, jonctions tunnels magnétiques etc), en jouant par exemple le rôle de couche isolante à grand gap (le plus grand pour cette famille de composés : 6,5 eV [57] contre 5,5 eV pour h-BN [58]) fortement cristalline. Cette étude nous conduira également à envisager la synthèse et l'étude d'oxydes parents encore peu étudiés aujourd'hui (oxyde de germanium ultra-mince, oxyde hybride de Janus).

Dans une troisième et dernière partie, nous nous intéresserons plus en détail au processus de photoémission et en particulier à sa description théorique via la règle d'or de Fermi, permettant d'obtenir une expression de l'intensité de photoémission en fonction des paramètres pertinents du problème. Nous verrons en particulier que cette dernière est proportionnelle à ce que l'on appelle les éléments de matrice à un électron, éléments de matrice du Hamiltonien dipolaire électrique (traduisant l'interaction rayonnement matière lors du processus de photoémission) entre l'état initial de l'électron dans la matière et son état final à la sortie du solide sondé. Ce sont ces éléments de matrice qui gouvernent les variations d'intensité observées expérimentalement. Généralement, ces variations sont mal comprises par les expérimentateurs. En effet, alors que la structure de bandes est périodique dans l'espace réciproque, ce n'est pas le cas du poids spectral qui peut présenter des variations tout à fait singulière en fonction de la géométrie expérimentale, de l'énergie des photons utilisée, de leur polarisation, de la symétrie des états excités etc. L'objectif de cette partie sera donc de comprendre ces fluctuations du poids spectral dans le cadre d'un modèle théorique relativement simple, basé sur une description à trois étapes du processus de photoémission. Nous développerons dans un premier temps son formalisme, avant de l'appliquer à des exemples concrets extraits de la littérature et issus de mesures réalisées dans notre équipe. Nous verrons dans quelle mesure ce modèle est capable de reproduire les dispersions expérimentales ; nous mettrons également en lumière ses limitations.

Il est important de noter que chaque partie est totalement indépendante l'une de l'autre, bien que des mesures d'ARPES présentées au cours de la deuxième partie aient été réalisées au moyen du bâti de photoémission installé au début de cette thèse et décrit lors de la première partie.

Première partie

Installation d'un nouveau bâti de photoémission résolue en angle et en spin : présentation et premiers tests

Introduction à la première partie

Au début de l'année 2015, l'IJL a installé au sein de ses nouveaux locaux un instrument unique de synthèse et de caractérisation des matériaux : le tube. Le tube est un outil exceptionnel, permettant de connecter une vingtaine d'expériences sous ultra vide, il ouvre la possibilité de synthétiser des matériaux nanostructurés "à la carte" grâce à l'utilisation de techniques de dépôts (MBE, PLD, PVD) et de les caractériser sans remise à l'air. Ce dernier point est fondamental lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de surface des matériaux, qui une fois sortis de l'environnement ultra-vide, vont se contaminer très rapidement et perdre leurs propriétés originelles. Les outils de caractérisation sur le tube sont nombreux. Il existe en effet plusieurs bâtis de caractérisation structurales dans l'espace direct, notamment via l'utilisation de la microscopie champ proche avec un STM à température ambiante, un STM-AFM à température variable (30-600K) ou encore un MEB sur le dispositif NANO-SCAN. Il est également possible de caractériser les échantillons du point de vue chimique, pour cela deux bâtis de spectroscopie de photoémission X et Auger sont à disposition des utilisateurs. Ces bâtis ont pour objectif une analyse de routine très rapide des échantillons synthétisés, afin notamment de confirmer leur pureté et leur stoechiométrie. L'un des axes majeurs de l'IJL est la synthèse de matériaux nanostructurés pouvant servir dans l'électronique, notamment la spintronique qui est la branche moderne de l'électronique utilisant non plus la charge de l'électron comme vecteur d'information mais son spin, qui est un degré de liberté propre à chaque particule fondamentale en mécanique quantique. Ainsi le tube dispose d'outils de caractérisation magnétique avec notamment un bâti permettant de réaliser de l'effet Kerr sous ultra-vide (connaissance des domaines magnétiques, cycle d'hystérésis ...) directement après sa synthèse. Finalement le tube dispose d'un dispositif permettant l'étude de la structure électronique des matériaux, en particulier dépendant du spin. C'est un bâti de spectroscopie X et UV, haute résolution en énergie, en angle et en spin. L'objectif principal de cette thèse a été d'installer, de rendre opérationnel et de tester les performances ultimes de ce nouveau dispositif. Le but final étant de l'utiliser en profitant pleinement des moyens de tube.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous allons présenter en détail ce nouveau dispositif expérimental. Dans un premier temps, nous discuterons le principe de la photoémission, en particulier la photoémission résolue en angle et en spin qui représente l'une des particularités de ce nouveau bâti. Ensuite, nous mettrons en lumière les hautes performances de ce nouveau dispositif, notamment en illustrant celles-ci par un ensemble de tests expérimentaux allant de systèmes connus faisant référence dans le domaine jusqu'à des exemples sur des systèmes originaux. La haute résolution en énergie ($< 2\text{meV}$) ainsi que la basse température ($< 10\text{K}$) seront illustrées par la mesure du niveau de Fermi d'un métal. De la même manière, nous démontrerons la haute résolution de la photoémission X ($< 300\text{meV}$) accessible grâce à l'utilisation d'un monochromateur couplé au tube X. La haute résolution en angle et en spin sera mise en évidence par l'étude de l'état de Shockley de l'Au(111). L'état de Shockley au sein des métaux nobles (or, argent, cuivre) présente une dispersion pseudo parabolique d'électrons presque libres mesurable par photoémission résolue en angle. De plus une levée de dégénérescence liée au couplage spin-orbite et à la brisure de symétrie à la surface se traduit par un dédoublement en deux paraboles (décalées l'une par rapport à l'autre en énergie et en angle) polarisées en spin, mesurable en photoémission. Ce décalage en angle et la polarisation en spin des deux paraboles représentent des détails fins de la structure électronique, apparaissant alors comme un test idéal pour un nouveau dispositif de photoémission résolue en angle et en spin. Finalement nous démontrerons l'apport de l'utilisation de la basse énergie de photons via l'utilisation d'une lampe au Xe installée sur le dispositif ($h\nu = 8,437\text{eV}$).

Technique expérimentale reine : la photoémission résolue en angle et en spin

L'année 1905 fut une année exceptionnellement fructueuse pour la physique et pour le physicien Albert Einstein. En effet, au cours de cette année ce dernier publia quatre articles majeurs dont l'un traite de l'effet photoélectrique [59] : lorsqu'un métal est éclairé par un flux lumineux, un courant électrique y est induit. Observé pour la première fois en 1887 par Hertz, cet effet ne trouva pourtant pas d'intérêt expérimental avant la fin des années 1950. C'est en 1957 que Kai Siegbahn (lauréat du prix Nobel en 1981 et futur co-fondateur de la société Scienta) va, le premier, travailler sur les niveaux électroniques de cœur dans les solides via une excitation optique. Il parle d'ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis). Cette technique, dont le principe est donc directement inspiré de l'effet photoélectrique, consiste à envoyer des photons sur un matériau et de récupérer via un analyseur les photoélectrons émis. Dans son approche la plus élémentaire cette technique expérimentale permet d'accéder à la structure de bandes d'un solide, c'est à dire à l'ensemble des relations de dispersion reliant l'énergie d'une fonction de Bloch à son vecteur d'onde. Cependant nous verrons que cette technique s'avère beaucoup plus riche ; en effet elle permet également de sonder l'état de spin des électrons, d'extraire de nombreuses informations intéressantes via l'étude du poids spectral ou encore de révéler les effets à N corps dans les solides via la mesure de la fonction spectrale à un électron.

1.1 Discussion générale de la photoémission

L'effet photoélectrique est à la base de la spectroscopie de photoélectrons. Celui-ci ne trouve pas d'explication satisfaisante dans le cadre d'une théorie classique, seul le formalisme de la mécanique quantique peut le décrire de manière pertinente. L'intensité du courant émis n'est pas fonction de l'intensité de la lumière utilisée comme on pourrait le penser de manière intuitive, (c'est-à-dire au nombre de photons envoyés par unité de temps dans une vision plus moderne) mais de sa fréquence. C'est alors qu'Einstein parvient à comprendre ce phénomène en quantifiant les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière. Pour lui, la lumière apporte un quantum d'énergie $h\nu$ au métal ; si cette quantité d'énergie est suffisante pour arracher un électron on observe un courant, si ce n'est pas le cas on n'observe rien. Il faut deux quantas d'énergie pour arracher deux électrons et donc doubler la valeur du courant etc. Un solide exposé à un rayonnement électromagnétique peut alors émettre des électrons dans le vide, ceux-ci étant caractérisés par leur énergie cinétique E_c à la sortie. On peut alors écrire la conservation de l'énergie (voir Figure 1.1 (a)) :

$$h\nu = E_{cin} + \phi_s - E_l \quad (1.1)$$

où ϕ_s est le travail de sortie du matériau sondé, en d'autres termes c'est l'énergie minimale nécessaire à un électron au niveau de Fermi pour aller dans l'état du vide avec une énergie $E_{cin} = 0$. E_l est l'énergie de liaison des électrons au sein du solide. Celle-ci est négative et définie par rapport au niveau de Fermi. La valeur du travail de sortie est en général de quelques eV (4–5 eV). Ainsi si l'on veut sonder les états électroniques d'un solide il faut utiliser des photons d'énergie au moins égale à ϕ_s .

On distingue alors généralement deux régimes distincts pour la spectroscopie de photoélectrons : la spectroscopie des niveaux de cœur au caractère essentiellement atomique ($-E_l < 0.1$ keV), utilisant un rayonnement X et celle des niveaux de valence beaucoup plus délocalisés ($-E_l$ de l'ordre de la dizaine d'eV) utilisant pour sa part un rayonnement UV. On parle d'UPS (Ultra violet Photoemission Spectroscopy) et d'XPS (X ray Photoemission Spectroscopy). L'UPS permet d'étudier la bande de valence d'un solide et donc ses propriétés électroniques proche du niveau de Fermi. La topologie de la structure électronique proche du niveau de Fermi est fondamentale pour comprendre les propriétés physiques des matériaux, par exemple leur caractère métallique, isolant, supraconducteur etc. L'XPS permet quant à elle de faire de la caractérisation chimique d'un matériau. On peut par exemple analyser la stœchiométrie d'un matériau en analysant ses raies de cœurs et leur proportion respective. Ou encore en analysant l'intégrale d'un pic de contaminant, on peut estimer si un échantillon est contaminé en surface. Cependant son utilisation comme simple analyse chimique n'est qu'un aspect de l'XPS. Cette spectroscopie permet également de réaliser une analyse quantitative détaillée des liaisons chimiques au sein d'un matériau (moyennant une haute résolution en énergie, accessible grâce à un tube X monochromatisé ou à l'utilisation du rayonnement synchrotron). On verra la puissance de ce second aspect dans la deuxième partie de cette thèse.

Dans les faits, la simple utilisation de l'effet photoélectrique en collectant les électrons en fonction de leur énergie cinétique ne permet pas d'accéder à la structure de bandes d'un solide. Pour réaliser cela, il faut discriminer les électrons en fonction de l'énergie cinétique E_{cin} mais également en fonction de leur angle d'émission. On peut alors ensuite remonter au vecteur d'onde des photoélectrons comme nous le verrons par la suite. La technique expérimentale qui permet de faire cela est appelée photoémission résolue en angle ou Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy (ARPES). Cette technique permet d'avoir accès aux énergies d'excitations électroniques au sein d'un solide ou de manière approchée d'accéder à l'ensemble des relations de dispersion reliant l'énergie d'une fonction de Bloch à son vecteur d'onde, en d'autres termes à la structure de bandes d'un solide (voir Figure 1.1(b)). Avant de détailler les aspects pratiques de la photoémission résolue en angle, nous allons nous attarder sur sa description théorique.

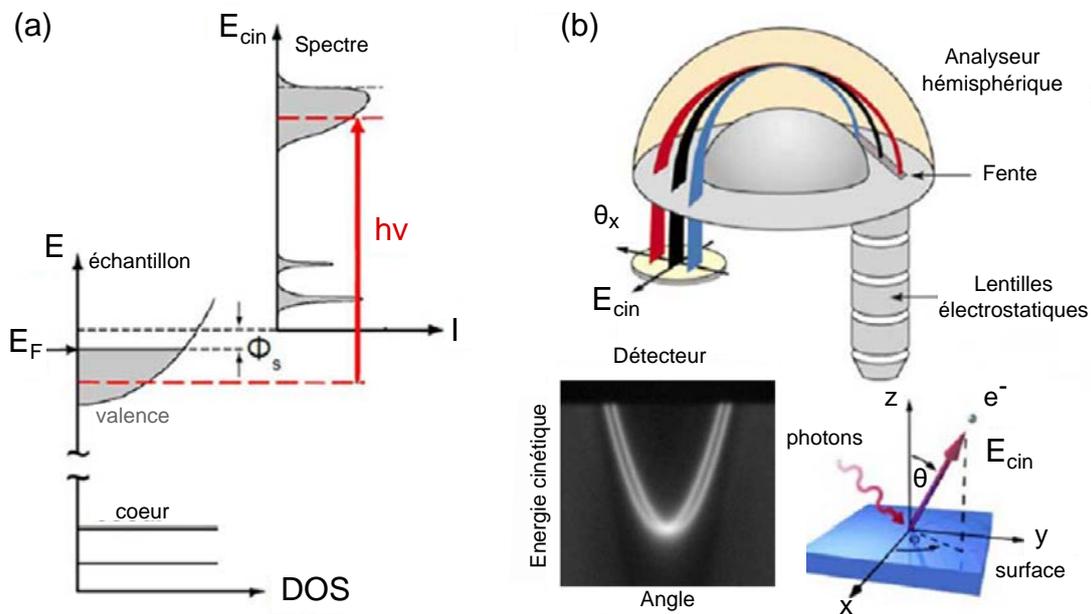


FIGURE 1.1 – Principe de la photoémission. (a) Principe d'excitation d'un électron depuis les niveaux de valence et de cœur d'un solide. (b) Représentation schématique d'un analyseur hémisphérique utilisé pour faire de l'ARPES. La structure de bande présentée correspond à la dispersion de l'état de Shockley à la surface d'un échantillon d'Au(111) proche de l'émission normale. Adapté de [14].

1.2 Aspects théoriques de la photoémission résolue en angle

Il existe plusieurs approches pour décrire le processus de photoémission. L'une d'elles est le modèle à une étape de la photoémission, qui a été de plus en plus développée au cours des années avec maintenant une description complètement relativiste du problème. Cette approche est relativement compliquée car elle impose de décrire correctement l'état final du système, ce qui n'est pas toujours évident quand il faut notamment prendre en compte les effets de la surface. D'autre part, un modèle phénoménologique plus simple a été introduit par Berglund et Spicer [60]. Ce modèle consiste à décomposer le processus de photoémission en trois étapes distinctes : l'excitation optique d'un électron de Bloch vers un état libre excité par un photon, la traversée de cet électron à travers l'échantillon jusqu'à sa surface et enfin le franchissement de la surface. Dans la suite, nous allons expliciter ce modèle à trois étapes et exprimer l'intensité de photoémission associée.

1.2.1 Description phénoménologique : modèle à trois étapes

Comme mentionné ci-dessus, on peut donc décomposer le processus de photoémission en trois étapes (voir Figure 1.2) :

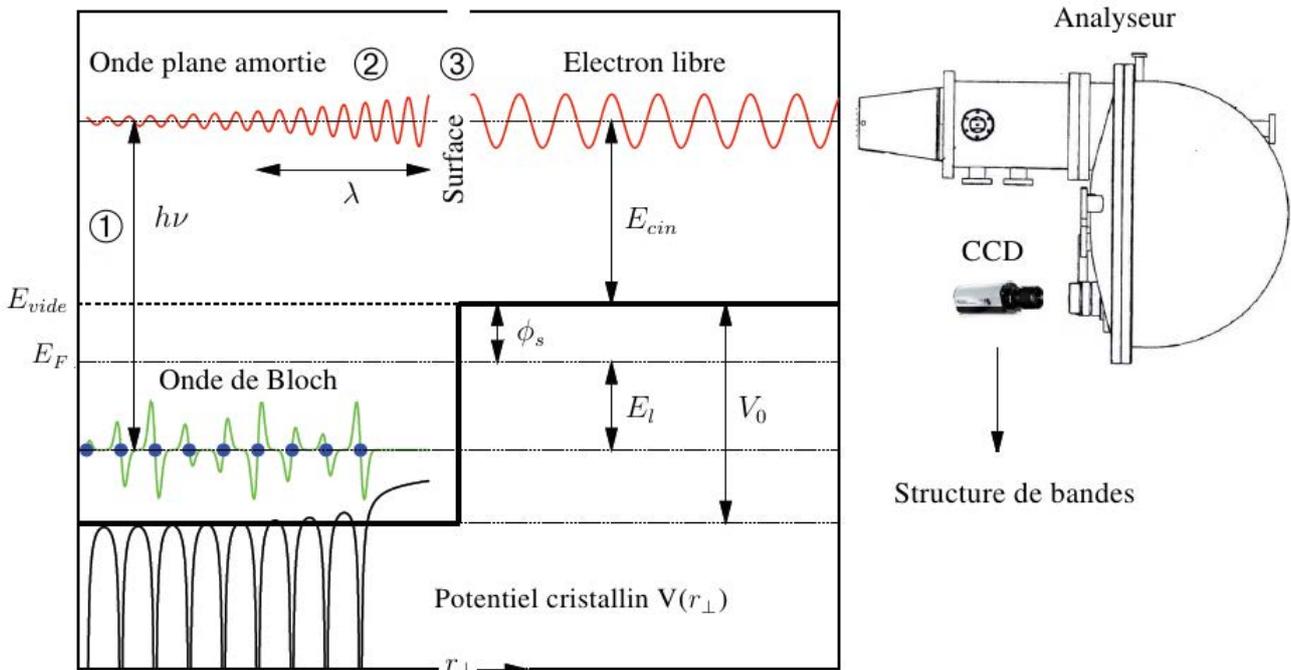


FIGURE 1.2 – Schéma du modèle à trois étapes de la photoémission : ① Excitation optique ② Propagation jusqu'à la surface ③ Traversée de la surface et finalement détection par l'analyseur. Adapté de [61] et [62].

- **Excitation optique** : un électron absorbe un photon d'énergie $h\nu$ et transite d'un état de Bloch dans le solide $|\psi_k^n\rangle$ vers un état de type électron libre $|\vec{k}_f\rangle$. Lors de cette transition dans le domaine UV, la quantité de mouvement du photon peut être négligée (on parle de transitions verticales). Ainsi on peut écrire les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (1.2)$$

$$E_f = E_i + h\nu$$

La loi de conservation du vecteur d'onde, dans un cristal périodique, n'est valable que modulo un vecteur du réseau réciproque tel que $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$.

- **Propagation jusqu'à la surface** : les électrons peuvent subir des collisions inélastiques au cours de leur traversée jusqu'à la surface (électrons contribuant au fond diffus d'un spectre de photoémission, également appelés électrons secondaires). Seuls les électrons n'ayant pas subi cette diffusion conservent de l'information pertinente sur leur état initial. Ces électrons sont dits primaires et ils ont parcouru une distance inférieure à leur libre parcours moyen λ dans le solide. Le libre parcours moyen des électrons suit une courbe universelle, variant fortement en fonction de leur énergie cinétique et donc en fonction de l'énergie des photons utilisée. Celle-ci est représentée en Figure 1.3.

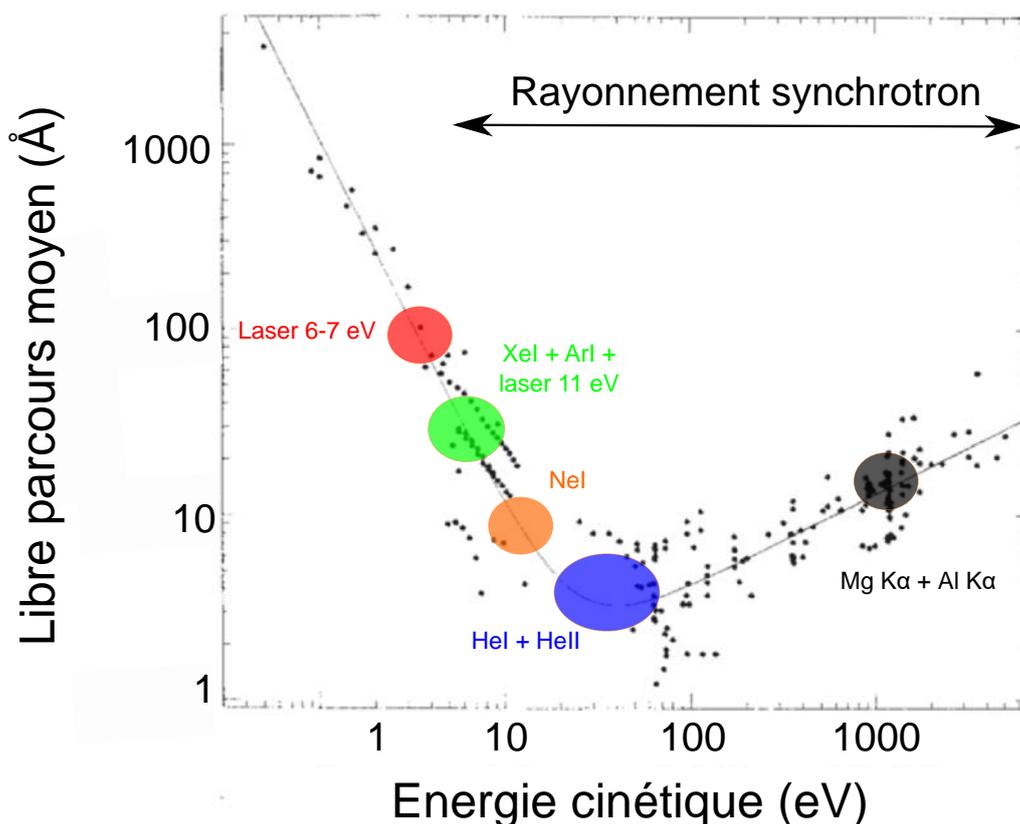


FIGURE 1.3 – Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique. Les régions correspondantes aux sources de photons utilisées de manière courante en photoémission sont mises en évidence. Adapté de [63].

- **Traversée de la surface** : conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde du photoélectron mais pas de sa composante perpendiculaire (du fait qu'il doit vaincre une barrière de potentiel lors du passage du solide au vide).

Lors de sa traversée de la surface, le photoélectron doit vaincre la barrière de potentiel V_0 imposée à l'intérieur du solide. Cela peut se modéliser par un potentiel $V(r_{\perp}, r_{\parallel})$ qui prend la valeur 0 pour $r_{\perp} > 0$ et la valeur $-V_0$ pour $r_{\perp} < 0$ et cela quelle que soit la valeur prise par r_{\parallel} . On peut écrire la conservation de l'énergie de cet électron avant et après son franchissement de la surface :

$$V_0 + \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}_f^2}{2m} \quad (1.3)$$

Cette équation vectorielle, une fois projetée, donne deux équations scalaires faisant intervenir les composantes perpendiculaire et tangentielle à la surface du moment du photoélectron. Dans le plan il y a conservation de la

quantité de mouvement du fait de la symétrie de translation selon la composante tangentielle du rayon vecteur $r_{//}$. Ainsi on peut écrire que :

$$\frac{p_{//}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{f, //}^2}{2m} \quad (1.4)$$

Au contraire, pour la composante perpendiculaire il y a brisure de symétrie à la surface du fait de la barrière de potentiel. Ainsi il y a absorption d'un moment lors de la traversée de la surface :

$$V_0 + \frac{p_{\perp}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{f, \perp}^2}{2m} \quad (1.5)$$

Lors d'une expérience de photoémission on ne mesure pas directement les composantes du moment du photoélectron. On mesure ses angles d'émission (ϕ_k, θ_k) en coordonnées sphériques ainsi que son énergie cinétique E_{cin} (Figure 1.1(b) : un analyseur trie les électrons en fonction de leur énergie et de leurs angles d'émission comme nous le verrons plus bas). Ainsi en écrivant les composantes du vecteur d'onde en fonction des angles d'émission on a :

$$k_x = \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \sin\theta_k \cos\phi_k, \quad k_y = \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \sin\theta_k \sin\phi_k, \quad k_z = \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \cos\theta_k \quad (1.6)$$

On peut alors écrire la conservation de la composante tangentielle et la non-conservation de la composante perpendiculaire lors de la traversée de la surface :

$$k_{f, //}^2 = k_x^2 + k_y^2 = \frac{2m E_{cin}}{\hbar^2} \sin^2\theta_k \quad (1.7)$$

$$k_{f, \perp}^2 = k_z^2 + \frac{2m V_0}{\hbar^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{cin} \cos^2\theta_k + V_0) \quad (1.8)$$

Soit finalement les relations qui relient les composantes du vecteur d'onde du photoélectron à l'angle d'émission mesuré en photoémission (c'est ce type de relation qui est utilisé pour obtenir les relations de dispersion $E(\vec{k})$ qui à la base sont des relations $E(\theta_k, \phi_k)$).

$$k_{f, //} = \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \sin\theta_k, \quad k_{f, \perp} = \frac{\sqrt{2m(E_{cin} \cos^2\theta_k + V_0)}}{\hbar} \quad (1.9)$$

1.2.2 Expression de l'intensité de photoémission dans le cadre du modèle à trois étapes

Une expérience de photoémission mesure l'ensemble des probabilités de transition w_{fi} entre l'état initial avec un photon d'un système à N électrons $|\Psi_i^N\rangle$ (état fondamental) et un des états finals accessibles $|\Psi_f^N\rangle$ (état excité) avec un photoélectron. Cette probabilité de transition peut être convenablement décrite par la règle d'or de Fermi si on considère que l'interaction entre le rayonnement incident et la matière est suffisamment faible. A l'ordre le plus bas en perturbation on peut écrire d'après [64] :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (1.10)$$

où H_{int} est le Hamiltonien d'interaction entre les photons incidents d'énergie $h\nu$ et la matière, E_i^N et E_f^N l'énergie des états initial et final à N électrons.

On peut alors se placer dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. C'est-à-dire que l'on considère que les photons incidents ont une longueur d'onde qui est grande devant l'extension spatiale de l'atome excité (c'est

une approximation qui est valable dans le gamme des UV). Ainsi on peut écrire le Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière sous la forme suivante :

$$H_{int} = -i \frac{\hbar e}{mc} \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} e^{i\vec{k}_{h\nu} \cdot \vec{r}} \simeq -i \frac{\hbar e}{mc} \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} \quad (1.11)$$

où $\vec{\epsilon}$ est le vecteur polarisation des photons incidents et $\vec{k}_{h\nu}$ leur vecteur d'onde. On peut également écrire ce Hamiltonien en seconde quantification avec $\hat{c}_{\vec{k}_f}^\dagger$ l'opérateur qui crée un électron libre dans l'état $|\Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f}\rangle$ et $\hat{c}_{\vec{k}}^-$ qui annihile un électron dans l'état de Bloch $|\Psi_{\kappa, \vec{k}}\rangle$ (κ_f et κ sont les indices de bande) et où $M_{\vec{k}, \vec{k}_f} = -i \frac{\hbar e}{mc} \langle \Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_{\kappa, \vec{k}} \rangle$ tel que :

$$H_{int} = \sum_{\vec{k}_f, \vec{k}} M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \hat{c}_{\vec{k}_f}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}}^- \quad (1.12)$$

De plus pour des photons d'énergie suffisamment importante on peut considérer que le processus de photoionisation est rapide (il a été montré que cette approximation reste valable même dans le cas de photons de plus basse énergie, par exemple lors de l'utilisation d'un rayonnement laser de 6 eV [65, 66]). Ainsi l'état final à N électrons peut se décomposer comme le produit tensoriel de l'état libre du photoélectron $|\vec{k}_f\rangle$ et de l'état final excité du système à $(N - 1)$ électrons $|\Psi_f^{N-1}\rangle$ après émission de ce photoélectron [67]. On peut le faire pour l'état final car les interactions entre le photoélectron et le système sont relativement faibles, ce sont simplement des corrélations de nature purement quantique. Alors que pour l'état initial c'est plus compliqué, en effet il existe de fortes interactions électrostatiques entre l'électron dans l'état de Bloch et le système à $(N - 1)$ électrons : c'est un système à N corps. On ne peut donc pas écrire l'état initial total comme un simple déterminant de Slater. Sous une forme plus formelle cela s'écrit de la façon suivante :

$$|\Psi_f^N\rangle \sim \hat{A} \left(|\vec{k}_f\rangle \otimes |\Psi_f^{N-1}\rangle \right) = \hat{c}_{\vec{k}_f}^\dagger |\Psi_f^{N-1}\rangle \quad (1.13)$$

où l'on a antisymétrisé l'état quantique à N électrons car les électrons sont des fermions. Cet état est donc antisymétrique par la permutation de deux électrons. En utilisant les équations 1.11, 1.12 et 1.13 on peut maintenant réécrire la règle d'or de Fermi 1.10 sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} w_{if}(E_{cin}, \vec{k}_f, h\nu) &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}_f}^- \sum_{\vec{k}'_f, \vec{k}} M_{\vec{k}, \vec{k}'_f} \hat{c}_{\vec{k}'_f}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}}^- | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f^{N-1} + E_{cin} - E_i^N - h\nu) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\vec{k}} M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}}^- | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f^{N-1} + E_{cin} - E_i^N - h\nu) \\ &\simeq \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} \left| M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \right|^2 \left| \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}}^- | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f^{N-1} + E_{cin} - E_i^N - h\nu) \quad (1.14) \end{aligned}$$

où la $\sum_{\vec{k}'_f}$ est égale à 1 uniquement pour $\vec{k}'_f = \vec{k}_f$ et avec E_{cin} l'énergie du photoélectron.

Cela donne la probabilité de transition entre l'état initial du système à N électrons et un des états finals du système à N électrons. Ce que l'on mesure en photoémission c'est le photocourant, c'est-à-dire la somme sur tous les états finals et initiaux accessibles au système. On doit donc sommer sur les deux indices :

$$\begin{aligned}
I(E_{cin}, \vec{k}_f, h\nu) &= \sum_{i,f} \sum_{\vec{k}} \frac{2\pi}{\hbar} \left| M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \right|^2 \left| \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_i^{N-1} + \epsilon_f^{N-1} + E_{cin} - E_i^N - h\nu) \\
&= \sum_{i,f} \sum_{\vec{k}} \frac{2\pi}{\hbar} \left| M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \right|^2 \left| \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_f^{N-1} + E_{cin} - \mu - h\nu) \delta(\hbar\omega + \epsilon_f^{N-1}) \\
&= \sum_i \sum_{\vec{k}} \frac{2\pi}{\hbar} \left| M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \right|^2 A^-(\vec{k}, \omega) \delta(\epsilon_f^{N-1} + E_{cin} - \mu - h\nu)
\end{aligned} \tag{1.15}$$

avec $\mu = E_i^N - E_i^{N-1}$ le potentiel chimique et $\epsilon_f^{N-1} = E_f^{N-1} - E_i^{N-1}$ l'énergie d'excitation du système. La fonction spectrale $A^-(\vec{k}, \omega)$ dépend du Hamiltonien du système et non de la technique (énergie de photon, polarisation, géométrie). C'est un terme à N corps qui dans le cas où on néglige les interactions électroniques se réduit à une simple fonction delta $\delta(\hbar\omega + \epsilon_f^{N-1})$ [67]. La technique (et donc la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque) est contenue dans les éléments de matrice à un électron. Un spectre de photoémission correspond donc à la modulation de ces deux termes :

- $A^-(\vec{k}, \omega) = \sum_f \left| \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_f^{N-1})$: fonction spectrale contenant les effets à N corps.
- $M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \propto \langle \Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_{\kappa, \vec{k}} \rangle$: éléments de matrice à un électron dépendant de la polarisation $\vec{\epsilon}$, de l'énergie de photon $h\nu$, du vecteur d'onde du photoélectron \vec{k}_f et de la géométrie expérimentale.

La répartition du poids spectral dans l'espace réciproque, et donc les variations des éléments de matrice à un électron, est généralement mal comprise par les expérimentateurs qui réalisent des expériences de photoémission. Les variations inexplicables du poids spectral sont généralement justifiées par des arguments liés à des "effets d'éléments de matrice". Il est néanmoins possible de développer des modèles pour exprimer, quantifier, comprendre et donc profiter de l'interprétation de ces éléments de matrice. Cela fera l'objet de la troisième partie de cette thèse où nous expliciterons un modèle pour comprendre la répartition du poids spectral en photoémission. Nous l'illustrerons avec des exemples physiques concrets.

1.3 Aspects expérimentaux de la photoémission résolue en angle

Nous allons maintenant discuter les aspects expérimentaux de la technique de photoémission. Ainsi nous allons détailler les quatre éléments essentiels permettant de mener à bien une expérience de photoémission résolue en angle : un **analyseur** qui permet de détecter les électrons en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission, un **manipulateur** sur lequel se trouve l'échantillon donnant la possibilité d'aligner celui-ci avec la source de photons et l'analyseur. Il permet également d'accéder à des angles d'émission plus important que le cône de détection de l'analyseur comme nous allons le voir. Il est également nécessaire d'avoir une **source de photons** et finalement de travailler dans un **environnement ultra-vide**.

1.3.1 Analyseur de photoémission

L'élément essentiel permettant de réaliser une expérience de photoémission résolue en angle est l'analyseur de photoémission. Historiquement, les premières mesures de photoémission étaient réalisées au moyen d'analyseurs ne permettant de collecter qu'un angle d'émission à la fois. La résolution angulaire était alors obtenue en tournant l'échantillon au moyen d'un manipulateur muni d'un mouvement de rotation ou en tournant l'analyseur de photoémission lui-même. Le milieu des années 90 a vu l'arrivée des détecteurs bidimensionnels. Couplé à un analyseur de photoémission hémisphérique doté d'une lentille d'entrée grand angle permettant de collecter des électrons émis sur une large gamme angulaire suivant une direction, il est alors possible d'effectuer des mesures haute résolution en énergie (< 3 meV) et en angle ($< 0,2^\circ$). C'est la société Scienta qui a été

la première à développer ce type d'analyseur avec le SES200 [68]. Cela a été une avancée considérable dans le domaine car cette innovation technologique a permis un gain de temps et une amélioration des résolutions en énergie et en angle considérable, faisant ainsi de la photoémission résolue en angle un outil de choix pour étudier les propriétés électroniques des matériaux en matière condensée. Un exemple marquant est celui des supraconducteurs [69, 70], la photoémission a été intensivement utilisée pour les caractériser et mettre en évidence leur transition de phase à basse température [71–76] (ouverture du gap supra mesuré en photoémission suivant la théorie BCS). C'est un analyseur hémisphérique avec lequel j'ai travaillé lors de mon travail de thèse. J'ai en particulier utilisé un analyseur hémisphérique dernière génération (la troisième), successeur du SES200, le Scienta DA30-L. En effet, en plus de collecter les électrons en fonction de leur énergie cinétique, de leur angle d'émission suivant une direction, celui-ci est capable de les collecter suivant un cône de détection d'environ $\pm 15^\circ$ via l'utilisation de déflecteurs électrostatiques. Cela représente la dernière évolution des analyseurs hémisphériques modernes, permettant ainsi de cartographier intégralement la structure électronique d'un matériau sans mouvement de rotation du manipulateur : on a accès au $I(E_{cin}, k_x, k_y)$ sans bouger l'échantillon. Cette dernière évolution est tout à fait nouvelle dans notre équipe, qui utilisait jusqu'ici un analyseur SES200. Ainsi nous reviendrons en détail sur le test de ce mode de fonctionnement de l'analyseur, afin de voir s'il est aussi performant que lors de son utilisation standard. Pour cela nous comparerons en particulier des mesures réalisées avec les déflectrices à des mesures réalisées en utilisant la rotation du manipulateur de photoémission.

Le principe de fonctionnement de l'analyseur hémisphérique peut être décomposé en trois étapes (Figure 1.4) :

1. A l'entrée de l'analyseur, une série de lentilles électrostatiques a pour rôle de sélectionner un ensemble d'électrons provenant soit d'un angle solide de détection dans le cas du **mode angulaire** ($\pm 17^\circ$, $\pm 10^\circ$ ou $\pm 8^\circ$ dans notre cas), soit d'une région de l'échantillon (5mm suivant la direction de la fente d'entrée de l'analyseur) dans le cas du **mode spatial**. Ainsi les photoélectrons émis en dehors de ce cône d'émission ou de cette région de l'échantillon ne seront pas détectés. L'utilisation du mode spatial a tout son intérêt pour localiser un petit échantillon ou réaliser une cartographie chimique de l'échantillon en XPS par exemple. De son côté, le mode angulaire sera utilisé pour analyser la structure de bandes d'un échantillon. Les lentilles électrostatiques d'entrée permettent également de focaliser le faisceau de photoélectrons incident dans la fente d'entrée. Avant leur entrée dans l'hémisphère, les électrons sont également accélérés ou décélérés en fonction de leur énergie cinétique initiale et de l'énergie de travail de l'analyseur sélectionnée (cette énergie de travail est appelée pass energy). Cela est réalisé par l'application d'une tension V_0 au niveau de l'"Herzog plate". On verra dans la deuxième étape que seuls les électrons avec une énergie proche de la pass energy pourront être détectés à la fin du processus de détection. Les électrons vont ensuite traverser la fente d'entrée de l'analyseur qui peut être placée soit à l'horizontale soit à la verticale par rapport à l'échantillon (cela dépend de la façon dont est monté l'analyseur) : dans notre cas elle est placée verticalement. Cet élément est très important lors d'une expérience de photoémission, en effet nous verrons dans la troisième partie de ce manuscrit que la géométrie expérimentale est fondamentale dans l'analyse du poids spectral en photoémission, et l'orientation de la fente est un élément important. Ce sont à la fois la taille de la fente d'entrée et la pass energy E_p qui vont déterminer la résolution en énergie de notre mesure. La résolution théorique est $\Delta E \simeq \frac{s E_p}{2 R_0}$ où s est la largeur de la fente (0,1 à 2,5mm) et où R_0 est le rayon moyen de l'analyseur (180 mm pour le DA30-L). Il faut alors jouer sur E_p et s afin d'optimiser la résolution en énergie tout en gardant un signal suffisant : il est important de connaître l'évolution de la résolution en énergie en fonction du couple pass energy/fente d'entrée. Nous nous attarderons sur ce point lors du second chapitre de cette partie.

2. Après avoir été triés en angle et accélérés/décélérés, les électrons vont être déviés par un système d'hémisphères interne (de rayon R_{int}) et externe (R_{ext}), portés à des potentiels électriques (V_{int} et V_{ext} respectivement) ajustés par l'électronique de l'analyseur de telle façon à ce que seuls les électrons avec une énergie égale à la pass energy $\pm 4\%$ atteignent le détecteur d'électrons (cette valeur dépend de la taille des hémisphères et du détecteur 2D en sortie). Les électrons arrivant avec une énergie égale à la pass energy ne seront pas déviés et conserveront une orbite circulaire de rayon R_0 . Au contraire, ceux ayant une énergie plus (moins) élevée auront une orbite circulaire plus (moins) grande. Les électrons ayant une énergie au delà de cet intervalle rentreront en collision avec les parois de l'analyseur et ne seront pas détectés. La pass energy, qui est une fonction du rayon des deux hémisphères ainsi que de leur différence de potentiel respective, est comprise entre 1 et 200 eV dans notre cas (les analyseurs R8000 ou DA80 dédiés à la très haute résolution à basse énergie peuvent être

utilisés en pass energy 0,5 eV [63], valeurs qui trouvent toute leur pertinence dans le cas de l'utilisation d'un rayonnement laser travaillant dans la majorité des cas à $h\nu = 11$ eV au maximum [66, 77]). A la fin de ce processus, les électrons sont triés en angle et en énergie selon des trajectoires bien définies.

3. Les photoélectrons atteignent alors la fente de sortie; une fois celle-ci atteinte deux multiplicateurs d'électrons bidimensionnels (ou Multi-Channel Plates (MCP)) vont permettre d'amplifier le signal d'un facteur 10^7 générant alors un courant électrique qui va créer un ensemble d'impacts sur un écran phosphorescent. Ces impacts sont enregistrés par une caméra CCD connectée à un ordinateur. Chaque impact correspond alors à un électron ayant un angle d'émission (ou provenant d'une région bien définie de l'échantillon) et une énergie cinétique bien particuliers, donnant une image directe de la structure de bandes du solide étudié. On peut néanmoins intégrer le signal en angle pour obtenir un spectre d'intensité en fonction de l'énergie cinétique.

Le détecteur bidimensionnel situé à la fin de ce processus est constitué d'un certain nombre de pixels dans les deux directions. Dans notre cas il est constitué de 800 pixels dans la direction correspondant à la résolution en angle et 800 pour la résolution en énergie. Ces dimensions peuvent varier en fonction du modèle de l'analyseur. En particulier dans le cas où l'on couple un détecteur 2D à un détecteur résolu en spin (c'est le cas du DA30-L), on doit réduire la taille de ce premier afin de faire des ouvertures de part et d'autre (pour le SES200 la fenêtre accessible correspond plutôt à $\pm 5\%$ de la pass energy avec des MCP de 1000×1000 pixels). Ainsi on peut laisser passer les électrons vers le détecteur de spin. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point par la suite, lorsque l'on discutera de la résolution en spin. On comprend alors qu'en fonction du mode angulaire sélectionné et du pass energy, nous allons affecter la résolution en angle et en énergie respectivement. En effet, à nombre de pixels constant, si l'on travaille avec une pass energy de 2 eV l'écart entre deux pixels sera de 0.0002 eV contre 0.001 eV dans le cas d'une pass energy de 10 eV. Le raisonnement est identique si l'on considère un mode angulaire $\pm 17^\circ$ ou $\pm 8^\circ$. Limiter la gamme en énergie sélectionnée en réduisant la pass energy (ou de la même façon la gamme angulaire) augmente donc la résolution mais limite le nombre d'électrons collectés et donc le rapport signal sur bruit. Il est donc important de bien connaître son appareil pour optimiser la résolution en énergie et en angle ainsi que le rapport signal sur bruit en fonction du problème abordé.

Lorsque l'on souhaite mesurer un spectre de photoémission, on choisit une gamme d'énergie cinétique bien spécifique sur laquelle on souhaite connaître l'évolution du nombre d'électrons détectés en fonction des angles d'émission. En d'autres mots on peut ajuster la gamme d'énergie pour laquelle on veut connaître la structure de bandes de l'échantillon étudié. On a vu ci-dessus que le mode de fonctionnement du DA30 ne permet d'avoir accès qu'à une fenêtre en énergie propre à la pass energy sélectionnée ($\pm 4\%$) lors de la mesure. Dans certains cas particuliers, on peut choisir de se limiter à cette gamme en énergie et accumuler un certain temps pour améliorer le rapport signal sur bruit : on travaille alors en **mode fixe**. Ce mode de fonctionnement est très peu utilisé car il présente deux inconvénients majeurs : le premier est donc que la fenêtre en énergie sondée est très limitée et le deuxième est que l'image obtenue sera pixelisée du fait qu'à chaque électron ayant un angle d'émission et une énergie cinétique bien particuliers ne correspondra qu'un seul et même pixel au cours de l'accumulation. On préfère alors utiliser le **mode balayage** qui consiste à balayer la valeur de la tension V_0 d'accélération/de décélération des électrons à l'entrée de l'analyseur (d'autres tensions sont également modifiées, à chaque énergie cinétique correspond une tension bien particulière pour chaque élément de l'analyseur : celles-ci sont regroupées dans des tables ajustées par le constructeur. Il est néanmoins possible de les ajuster pour optimiser au mieux une mesure). Ainsi chaque électron à chaque énergie cinétique de la fenêtre sélectionnée verra chaque pixel du détecteur bidimensionnel en sortie. De cette façon on réalise une moyenne sur tous les pixels, ce qui supprime d'éventuels défauts de conception ou d'utilisation au cours du temps. Si l'on souhaite augmenter le rapport signal sur bruit, on effectue alors plusieurs passages successifs.

L'analyseur hémisphérique est le type de détecteur le plus répandu à travers le monde pour réaliser des mesures de photoémission résolue en angle. Cependant il existe d'autres types de détecteurs, notamment l'analyseur en temps de vol ou ARTOF (Angle Resolved Time Of Flight). Dans ce type d'analyseur, la résolution en énergie est obtenue par une mesure du temps de vol des électrons depuis l'échantillon vers le détecteur [66, 78, 79]. L'énergie cinétique de ces derniers étant proportionnelle au carré de leur vitesse, on est capable de mesurer celle-ci en mesurant le temps qu'ils mettent à parcourir la distance (connue et invariante) entre l'échantillon et l'analyseur. Ainsi, en chaque point du détecteur bidimensionnel nous avons toute l'information sur l'énergie des électrons photoémis. Cela présente de grands avantages en comparaison du détecteur hémisphérique, pour

lequel chaque pixel d'une des directions du détecteur bidimensionnel représente une énergie cinétique comme nous l'avons détaillé plus haut : d'une part un gain en temps car il n'est pas nécessaire de balayer une tension pour accéder à toute une gamme d'énergie donnée (on accumule une grande gamme en énergie en très peu de temps) et d'autre part une résolution plus importante car la résolution en énergie ne sera plus limitée par le nombre de pixels du détecteur mais par la capacité à mesurer des intervalles de temps très faibles. Dans le cas du détecteur en temps de vol, le détecteur bidimensionnel mesure donc directement un cône d'électrons photoémis dans une gamme angulaire de $\pm 18^\circ$ [66]. Sous tous ces aspects, l'analyseur en temps de vol est beaucoup plus efficace que l'analyseur hémisphérique. Cependant son efficacité est à nuancer par sa complexité de mise en œuvre, nécessitant l'utilisation d'une source de photons pulsée, c'est à dire l'utilisation d'une source laser ou d'un synchrotron. En effet il ne faut pas que l'électron le plus lent excité par le premier pulse de photons arrive après l'électron le plus rapide du second pulse. Cette situation créerait des complications liées à un recouvrement des spectres.

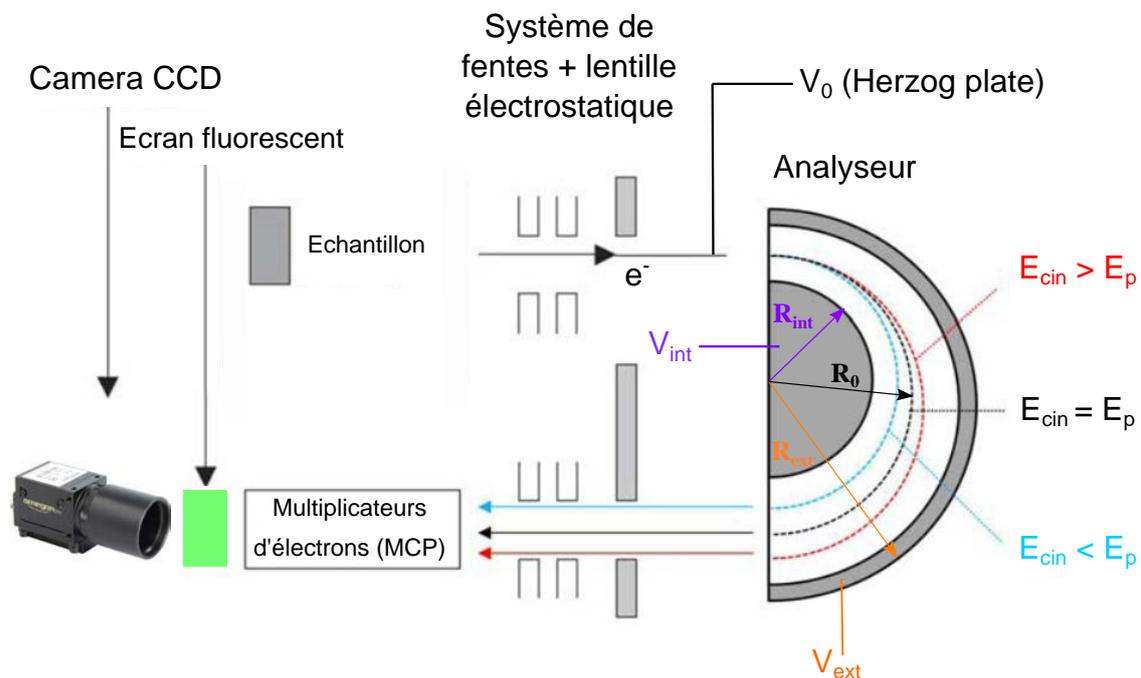


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d'un analyseur hémisphérique de photoémission résolu en énergie et en angle. Adapté de [14].

1.3.2 Manipulateur de photoémission

D'après l'équation (1.9), la conservation de la composante dans le plan du vecteur d'onde implique que si l'on souhaite mesurer la structure électronique à des vecteurs d'onde plus importants, il est nécessaire d'aller analyser les électrons émis avec un angle d'émission écarté de l'émission normale ($(\theta, \phi) = 0$). Pour ce faire, il est nécessaire d'installer l'échantillon que l'on étudie sur un manipulateur de photoémission (généralement doté d'un cryostat permettant de le refroidir/chauffer et ainsi de réaliser des mesures en fonction de la température). Un manipulateur de photoémission peut être doté de plusieurs mouvements : au minimum pour faire de la photoémission résolue en angle il faut les trois mouvements de translation (x, y, z) afin de pouvoir transférer et aligner l'échantillon avec le flux de photons et l'analyseur, ainsi qu'un mouvement de rotation pour aller analyser des angles d'émission écartés de l'émission normale et donc étudier la structure électronique dans tout l'espace réciproque (périodicité de la structure électronique dans un schéma de zone de Brillouin (ZB) étendue, accès aux points de haute symétrie etc). Dans ce cas on parle alors de manipulateur 4 axes (3 translations + 1 rotation), la rotation étant autour de la normale est appelée θ . Néanmoins dans certains cas il peut être

pertinent de disposer d'autres mouvements de rotation. C'est le cas du 5^{ème} axe ou tilt qui permet de mettre l'échantillon à plat par rapport au nez de l'analyseur et ainsi d'être parfaitement à la normale de l'échantillon (ce point est critique dans le cas de l'étude de l'état de Schokley des métaux nobles, pour lequel la dispersion se fait sur quelques degrés). Le dernier et 6^{ème} axe est l'angle ϕ , il permet quant à lui d'orienter convenablement l'échantillon suivant les directions de hautes symétrie. Ce point peut être très important si l'orientation cristallographique de l'échantillon est aléatoire. Une image de la tête d'un manipulateur six axes, développée par l'équipe surfaces et spectroscopies à Nancy, est présentée en Figure 1.5. Toutefois, il est à noter que chaque axe supplémentaire de rotation complexifie la micromécanique sous vide ainsi que les aspects concernant la cryogénie. Cela va en particulier avoir pour conséquence de limiter la température limite atteignable (basse température). C'est pourquoi sur le nouveau dispositif du tube nous verrons que le manipulateur ne dispose que de cinq axes, permettant ainsi d'atteindre une température inférieure à 10 K grâce à un bouclier thermique.

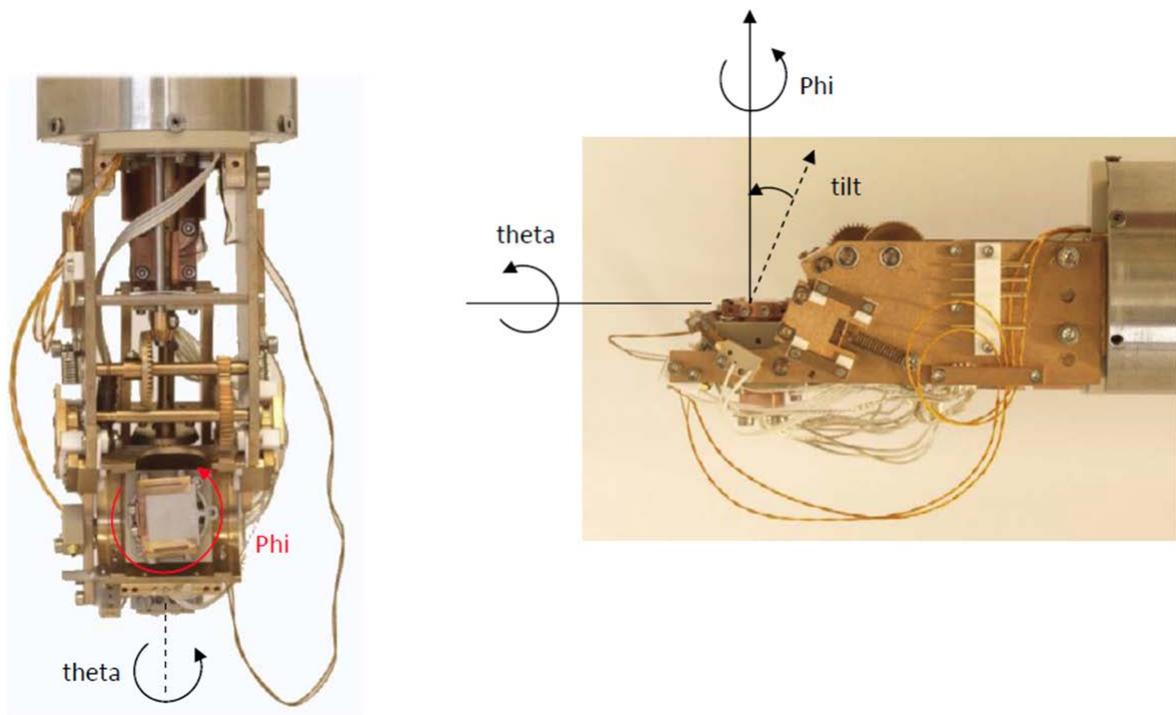


FIGURE 1.5 – Tête d'un manipulateur de photoémission six axes développé à Nancy. Il dispose des trois axes de translations ainsi que des trois rotations (θ autour de la verticale, ϕ autour de la normale à l'échantillon et le basculement tilt).

1.3.3 Environnement ultra-vide

Afin de mener à bien une expérience de photoémission, il est nécessaire de travailler dans un environnement ultra-vide c'est à dire à une **pression** $P \simeq 1.10^{-10}$ **mbar**. Cet environnement très contraignant est incontournable pour réaliser des expériences de photoémission satisfaisantes. D'une part dans cette gamme de pression le temps de dépôt d'une monocouche est de plusieurs heures, ce qui assure une contamination très faible de l'échantillon étudié, en particulier de sa surface car la photoémission est une technique sensible aux premiers nm de l'échantillon étudié (Figure 1.3). D'autre part les photoélectrons émis ne subissent pas de collisions inélastiques entre le moment où ils sont éjectés de l'échantillon et le moment où ils sont détectés par l'analyseur du fait d'un libre parcours moyen supérieur au mètre à ces valeurs de pression. Ainsi ils conservent toute l'information pertinente pour l'étude de la structure électronique du matériau en question. Afin d'atteindre un tel vide, il est nécessaire d'utiliser différents systèmes de pompage. Un étage primaire permet d'atteindre un vide compris entre 10^0 et 10^{-2} mbar. Le pompage secondaire est réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} mbar en fonction de son volume de pompage. Afin d'atteindre le régime des 10^{-10} mbar il est nécessaire d'étuver la chambre de photoémission. Ce processus

entraîne la désorption des parois et le pompage des molécules d'eau résiduelles dans la chambre. D'autres systèmes de pompage secondaire peuvent être utilisés afin d'améliorer la qualité du vide et ainsi atteindre les 10^{-11} mbar : le pompage ionique, la sublimation de titane, le pompage cryogénique etc. Chacune de ces techniques est dédiée au pompage d'espèces chimiques spécifiques résiduelles.

1.3.4 Source de photons

Nous avons déjà mentionné plus haut que plusieurs types de rayonnements électromagnétiques pouvaient être utilisés. Historiquement, les premières sources de photons utilisées pour faire de l'UPS ont été les **lampes à décharge plasma**. Le principe est d'introduire un gaz sous pression (de l'ordre de 10^{-5} mbar) dans une cavité; une décharge électrique de plusieurs kV est alors réalisée ce qui a pour effet de ioniser le gaz et de créer un plasma. Dans le cas de l'He, des électrons peuvent alors transiter d'un état fondamental (1s) vers un état excité (majoritairement des états p). Leur désexcitation et donc leur retour vers un état fondamental conduit alors à la libération d'un photon d'énergie parfaitement définie. La nature chimique du gaz impose les différentes transitions possibles et donc les différentes énergies de photons utilisables. Généralement on utilise les gaz nobles : He, Ne, Ar, Xe pour lesquels les raies d'émission principales sont 21,2 / 16,85 / 11,82 et 8,44 eV respectivement. Cependant il existe d'autres transitions possibles mais moins intenses car moins probables. Ces différentes transitions et donc différentes énergies de photons sont accessibles via l'utilisation d'un monochromateur entre la lampe UV et la chambre de photoémission. Dans mon travail de thèse j'ai utilisé l'He et le Xe dont les principales raies d'émission sont respectivement l'HeI (21,2 eV), l'HeII (40,8 eV), le XeIA (8,44 eV) et le XeIB (9,57 eV). Concernant l'XPS, les sources utilisées en laboratoire sont des tubes X utilisant des anodes en Mg ou en Al généralement. Lors de ce travail de thèse, j'ai utilisé une source de rayons X monochromatisés utilisant une anode en Al, installée sur le nouveau dispositif de photoémission couplée au tube comme nous le verrons par la suite. Le principe de ce type de source est de bombarder une anode en Al avec des électrons de haute énergie émis depuis une cathode (15 kV). Ainsi les électrons incidents vont pouvoir transmettre leur énergie cinétique aux électrons de l'anode dans l'état de plus basse énergie (1s), les faisant transiter vers un état libre excité. Des électrons du matériau dans un état de moins haute énergie (2p) vont alors pouvoir transiter vers le trou laissé dans l'orbitale 1s. La transition $2p \rightarrow 1s$ (également appelée $AlK\alpha$) correspond à une valeur très précise en énergie, caractéristique de l'Al. Cette énergie est convertie sous la forme d'un photon $h\nu = 1486,7$ eV. D'autres transitions émettant des photons à d'autres énergies sont également possibles mais peuvent être limitées par l'utilisation d'un monochromateur, ce qui a pour avantage d'augmenter nettement la résolution des mesures. Outre l'utilisation des lampes UV ou du tube X, il existe d'autres sources de rayonnement. Deux autres principaux types de rayonnement sont utilisés : le rayonnement synchrotron et les sources laser.

Le **rayonnement synchrotron** est obtenu en faisant tourner des électrons dans un anneau à une vitesse ultra-relativiste ($v = 0,999999996 c$ pour l'ESRF à Grenoble) et en leur faisant subir des accélérations via des aimants de courbures et des éléments d'insertion (onduleurs et wigglers). En effet, une particule subissant une accélération rayonne. Plus la vitesse de celle-ci est grande, plus l'angle solide du rayonnement émis sera faible et donc moins le rayonnement sera dispersé : le flux de photons par unité de surface sera alors d'autant plus important ce qui est crucial pour avoir un bon signal en photoémission. Le rayonnement synchrotron est un rayonnement blanc, c'est à dire qu'il peut s'étendre des UV aux X durs (de quelques eV à plusieurs dizaines de keV). Ainsi en monochromatisant le signal brut venant du synchrotron, chaque utilisateur peut sélectionner l'énergie à laquelle il souhaite travailler. Néanmoins il n'est pas possible pour chaque station de travail connectée à l'anneau (ligne de lumière) de travailler sur l'entièreté du spectre du synchrotron. En effet, chaque ligne de lumière, en fonction du type de monochromateur qu'elle utilise et de ses besoins, pourra travailler dans un régime d'énergie bien particulier. Certaines lignes de lumière sont donc dédiées à la basse énergie (c'est le cas des lignes d'ARPES), d'autres aux X mous (pour l'XPS) et d'autres encore à l'utilisation de rayons X durs de plusieurs keV. La ligne CASSIOPEE du synchrotron Soleil dispose par exemple de deux onduleurs basse énergie et haute énergie, lui permettant de travailler respectivement à basse énergie ($8 < h\nu < 155$ eV) et à plus haute énergie ($100 < h\nu < 1500$ eV). Une de ses chambres d'analyses étant dotée d'un analyseur Scienta R4000 il est alors possible de faire à la fois de l'ARPES et de l'XPS sur la même ligne de lumière avec une très haute résolution en énergie, en changeant simplement d'onduleur (ce qui se fait en quelques minutes). Notons également qu'à la sortie de l'anneau, il est possible de polariser le faisceau de photons par l'utilisation

d'éléments optiques particuliers. Ainsi on peut travailler en polarisation linéaire verticale/horizontale ou encore en polarisation circulaire droite/gauche, ce qui n'est pas le cas d'une lampe UV pour laquelle les photons sont non polarisés généralement (on verra que la polarisation des photons est très importante en photoémission et qu'il peut être intéressant de l'exploiter, notamment pour tirer partie des règles de sélection). Le rayonnement synchrotron est largement utilisé aujourd'hui avec le développement des synchrotrons de troisième génération (synchrotron SOLEIL en France, NSRRC à Taïwan...) dont le courant dans l'anneau est extrêmement stable et permet des mesures très performantes sur de longues périodes. C'est un outil incontournable du fait de pouvoir modifier l'énergie de photons ainsi que la polarisation de manière continue sur un large intervalle, ce qui est la principale limitation des sources "conventionnelles" utilisées en laboratoire.

La dernière source de photons est le **rayonnement laser**. Depuis quelques années les lasers se sont démocratisés dans les équipes de recherche réalisant des expériences de photoémission haute résolution en énergie et en angle ainsi que des expériences résolues en temps. Cette source de rayonnement s'est montrée particulièrement performante pour révéler des effets extrêmement fins de la structure électronique des matériaux, et est appelée à devenir une source de rayonnement incontournable dans le futur. Jusque là limitée à quelques énergies (généralement inférieures à 11 eV), cette technologie se développe rapidement et il est maintenant possible d'imaginer des dispositifs à plus haute énergie. Nous ne rentrerons pas dans les détails de la photoémission laser dans ce manuscrit, laissant le lecteur intéressé se référer à des revues spécialisées [63, 66]. Cependant nous résumons ci-dessous les principales caractéristiques, avantages et limitations des laser utilisés en photoémission (non résolue en temps) :

- Un faisceau focalisé sur quelques μm ce qui a pour avantages d'augmenter la densité de photons (flux beaucoup plus important que pour une lampe à décharge ou pour un synchrotron), d'améliorer la résolution en angle et de s'affranchir des inhomogénéités de l'échantillon (en plus de pouvoir travailler sur un échantillon plus petit). En effet la résolution en angle est dégradée lorsque la taille du faisceau est trop grande (on verra que c'est une limitation de notre lampe au Xe pour l'instant). Cela se comprend facilement si l'on considère l'émission d'électrons d'une région de plusieurs millimètres. Si l'on considère l'émission avec un angle positif des électrons depuis l'extrémité basse de la région sondée, on imagine facilement que les électrons émis avec un angle négatif depuis la région haute vont s'y mélanger. Cela induit un mélange des angles d'émission et donc une perte de résolution. Dans le cas d'un faisceau de quelques microns, on élimine complètement ces effets et on tend vers une situation idéale où les électrons sont émis depuis une région quasi ponctuelle de l'échantillon.
- une largeur d'excitation particulièrement étroite, qui couplée à un analyseur très haute résolution et une électronique très stable, permettent des mesures avec une résolution extrêmement faible. Le record de résolution en énergie (à notre connaissance), mesuré sur le niveau de Fermi d'un polycristal d'Au, est de $70 \mu eV$. Celui-ci a été obtenu avec un laser de $6,994 eV$: les différentes contributions étant la résolution de l'analyseur ($\Delta E_{ana} = 62,5 \mu eV$), la largeur d'excitation du laser ($\Delta E_{hv} = 25 \mu eV$) et les perturbations liées à l'électronique ($\Delta E_{etc} = 20 \mu eV$) d'après [63].
- la très basse énergie de photons augmente la résolution en vecteur d'onde. En effet d'après l'équation (1.9), plus l'énergie cinétique des électrons photoémis est faible plus le vecteur d'onde sondé sera petit pour un même angle d'émission. Cela a pour effet de dilater la structure de bandes sondée et donc d'augmenter la résolution en vecteur d'onde de la mesure du fait que pour un nombre de pixels constant, on regarde une gamme en vecteur d'onde plus petite. Néanmoins cela a pour inconvénient de ne sonder qu'une gamme en vecteur d'onde très restreinte.
- une sensibilité au volume de l'échantillon plus importante. En effet le libre parcours moyen des électrons suit une courbe universelle caractéristique comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, mettant en évidence une plus grande sensibilité au volume à très basse énergie cinétique et à haute énergie cinétique. Ce point est détaillé en Figure 1.3 avec la comparaison entre les différentes sources de rayonnement couramment utilisées en photoémission.
- la non pollution de la chambre de photoémission. En effet au contraire d'une lampe He, il n'est pas nécessaire de connecter la chambre de photoémission au laser lui même. Il est donc possible de continuer à travailler sous 10^{-11} mbar (avec plusieurs étages de pompage différentiel, il est tout de même possible de travailler dans les 10^{-10} mbar avec une lampe He). Cela est lié au fait qu'il existe des verres

transparents à basse énergie, par exemple le CaF_2 dans le cas d'un laser de 6 eV [66]. Notons que c'est également le cas pour la lampe au Xe avec une fenêtre en MgF_2 [80]. Il n'y a pas d'équivalent à plus haute énergie de photons.

- le travail de sortie dans les matériaux est de plusieurs eV, ainsi la très basse énergie du rayonnement laser implique une gamme en énergie analysée réduite (avant le fond d'électrons secondaires), ce qui restreint dans la grande majorité des cas son utilisation à une analyse fine de la structure de bandes proche du niveau de Fermi.
- son inconvénient majeur est son prix et sa mise en place, qui est beaucoup plus exigeante qu'une lampe UV standard (ligne optique complexe devant être très stable au cours du temps, coût important du laser en lui-même etc).

En conclusion, l'idéal pour une expérience de laboratoire est de pouvoir se doter d'une source laser (ou Xe focalisée) afin d'analyser les détails les plus fins de la structure électronique proche du niveau de Fermi, tout en gardant une lampe He qui permet d'avoir une vision plus large de la structure électronique (en énergie et en vecteur d'onde). Un tube X monochromatisé est également idéal pour faire une analyse chimique détaillée des raie de cœurs. Toutefois l'usage du synchrotron reste incontournable du fait de la possibilité de modifier à souhait l'énergie des photons incidents, ce qui peut être très important pour optimiser les sections efficaces de certains états électroniques ou encore regarder la dispersion en k_{\perp} d'après l'équation (1.9) (moyennant la connaissance de V_0 , le potentiel interne du matériau sondé).

1.4 Une information supplémentaire : la résolution en spin

Dans la partie précédente, nous avons démontré que la photoémission résolue en angle est la technique reine pour étudier la structure de bandes des matériaux. Ainsi nous avons vu qu'il était possible d'analyser en détail la distribution des électrons émis par un matériau à la fois en énergie cinétique et en angle d'émission. Cependant cette technique ne permet pas d'avoir accès à l'état de spin des électrons dans le solide. Cette information peut pourtant être fondamentale dans l'étude de matériaux présentant une structure de bandes polarisée en spin. Historiquement les premières mesures résolues en spin ont été réalisées sur des matériaux ferromagnétiques. A la rémanence, les populations d'électrons avec un spin suivant l'axe d'aimantation et opposé à l'axe d'aimantation sont différentes dans ces systèmes. Cela se traduit alors par une densité d'état de spin up et down décalées en énergie par rapport au niveau de Fermi : cette différence d'énergie correspond au couplage d'échange dans le matériau Δ_{ech} . Cette propriété est mesurable en photoémission résolution en énergie et en spin, dans la mesure où le processus de photoémission conserve le degré de liberté de spin : on parle alors de SR-PES pour Spin Resolved PhotoEmission Spectroscopy. Le couplage d'échange étant généralement de plusieurs centaines de meV dans le Fe par exemple (et donc facilement mesurable) [81–84], la photoémission résolue en spin est une technique qui s'est développée en même temps que la photoémission "standard", résolue en énergie. Plus récemment, de nouvelles familles de matériaux présentant une structure de bandes fortement dispersive et polarisée en spin (matériaux à fort couplage Rashba [85, 86], isolant topologique [87], délafossites à base de métaux de transition (de formule ABO_2) [88], dichalcogénures de métaux de transition [36] ...) ont provoqué un regain important de cette technique. Afin de mesurer ces systèmes, il est indispensable de disposer à la fois de la résolution en spin et d'une haute résolution en énergie et en angle, ce qui représente un défi technique important. Pour cela on doit donc coupler à l'analyseur de photoémission décrit plus haut un détecteur de spin : on parle alors de SR-ARPES pour Spin Resolved and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy. Ainsi du fait de l'exigence de tels systèmes, les détecteurs de spin n'ont fait qu'évoluer depuis les vingt dernières années, avec des performances de plus en plus importantes. Il existe principalement deux types de détecteur de spin. Le premier est basé sur une diffusion à haute énergie par une cible à haut numéro atomique, appelée **diffusion de Mott**. Historiquement c'est la première technique à avoir été utilisée, et elle reste encore la plus répandue du fait de sa grande stabilité et robustesse. Néanmoins, de plus en plus d'équipes travaillent avec un autre type de détection basé sur une diffusion à très basse énergie par une cible ferromagnétique : appelée Very Low Energy Electron Diffraction ou **VLEED**. Cette technique est beaucoup plus performante mais jusqu'à présent moins éprouvée. C'est pour cette raison que la diffusion de Mott a été choisie sur le nouveau dispositif du tube. Dans

cette section, nous nous concentrerons donc sur la description détaillée de la diffusion de Mott, ne discutant que rapidement le principe de la détection VLEED.

1.4.1 Principe physique de la diffusion de Mott et section efficace de diffusion

La première mesure expérimentale du spin des électrons a été réalisée par Stern et Gerlach en 1922 [89]. Dans l'expérience qui porte maintenant leur nom, un faisceau d'atomes neutres d'Ag traversant un gradient de champ magnétique est envoyé sur un écran. Alors que l'on pourrait s'attendre à n'observer qu'une seule tache, le faisceau est scindé en deux. Ce phénomène est la signature du degré de liberté de spin de l'électron non apparié dans l'orbitale 5s de l'argent (et non pas du moment cinétique orbital car $l = 0$ et $s = \frac{1}{2}$). Cela démontre que le moment magnétique de spin peut prendre deux valeurs discrètes, se couplant différemment avec le champ magnétique environnant et donnant ainsi les deux taches observées. Néanmoins pour un électron seul, le principe d'incertitude rend impossible la mesure du moment magnétique de spin par cette méthode expérimentale. De la même façon, il n'est pas possible d'observer directement le moment magnétique de spin de l'électron à cause du principe d'incertitude sur la position et la vitesse [90].

Afin de remédier à ces problèmes, Mott s'est intéressé à la diffusion des électrons dans un potentiel relativiste. C'est ainsi qu'il mit en évidence le fait que la diffusion d'électrons relativistes par un atome à haut numéro atomique est dépendante du spin de l'électron incident : on parle alors de diffusion de Mott. Afin de comprendre ce phénomène, il faut aller au delà de la diffusion Rutherford (qui ne prend en compte que le potentiel Coulombien de l'atome diffuseur) et prendre en compte les effets relativistes (corrections de spin-orbite). Rappelons les arguments permettant de comprendre l'origine des corrections relativistes et donc la nécessité d'ajouter un potentiel de spin-orbite au potentiel Coulombien créé par l'atome diffuseur.

Considérons la diffusion d'un électron ayant une vitesse \vec{v} par un atome diffuseur dont le noyau porte une charge $+Ze$. Lorsqu'on se place dans le référentiel de l'électron, on voit une charge $+Ze$ en mouvement. D'après les principes de la relativité restreinte, cela entraîne la création d'un courant et donc d'un champ magnétique \vec{B} . Ce champ magnétique \vec{B} est donné au premier ordre en $(\frac{v}{c})$ par :

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \wedge \vec{E} \quad (1.16)$$

soit \vec{r} est le rayon vecteur séparant l'électron incident au noyau de l'atome diffuseur, alors $\vec{E} = (Ze/r^3) \vec{r}$ et \vec{B} prend alors la forme suivante :

$$\vec{B} = \frac{Ze}{c^2 r^3} \vec{r} \wedge \vec{v} = \frac{Ze}{mc^2 r^3} \vec{L} \quad (1.17)$$

où $\vec{L} = m \vec{r} \wedge \vec{v}$ est le moment orbital de l'électron diffusé. L'électron possédant un moment magnétique de spin $\vec{M}_S = q\vec{S}/m$, il interagit avec le champ magnétique \vec{B} ; ainsi en plus du potentiel de diffusion Coulombien V_0 intervenant dans la diffusion de Rutherford, un terme de diffusion relativiste lié à l'interaction de spin-orbite s'y ajoute tel que $V = V_0 + V_{SO}$ où :

$$V_{SO} = -\vec{M}_S \cdot \vec{B} \quad (1.18)$$

En utilisant l'expression de \vec{M}_S ainsi que l'expression (1.17), et en ajoutant un facteur $\frac{1}{2}$ tenant compte de la precession de Thomas, on trouve :

$$V_{SO} = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.19)$$

Ainsi, contrairement au cas où on ne prend pas en compte les effets relativistes, le potentiel de spin-orbite induit une dépendance du potentiel de l'atome diffuseur en fonction du spin de l'électron incident à moment cinétique \vec{L} constant. C'est en quoi la diffusion de Mott va permettre de trier les électrons en fonction de leur spin et donc de remonter à l'information concernant la polarisation du faisceau d'électrons incident, et donc des électrons émis depuis le solide. On peut noter également que V_{SO} sera d'autant plus important que Z sera grand et que $\|\vec{v}\|$ sera important. C'est pourquoi pour maximiser les effets de la diffusion de Mott on utilise une cible à haut numéro atomique (généralement de l'or ou du thorium pour lesquels $Z = 79$ et $Z = 90$). Cependant l'or est préférée car inerte et plus facile à manipuler) sur laquelle on projette le faisceau d'électrons incident à très haute vitesse (accélééré par la mise sous haute tension de la cible). En Figure 1.6(a) sont représentés les potentiels au voisinage de l'atome diffuseur dans le cas où l'on prend ou pas en compte les corrections relativistes, mettant en évidence l'asymétrie de diffusion dépendante du spin de l'électron. Pour un électron de spin up ($S = +1$) il est plus favorable d'être diffusé à droite ($L = -1$) afin de minimiser V_{SO} . Au contraire, un électron de spin down ($S = -1$) sera diffusé préférentiellement à gauche ($L = +1$).

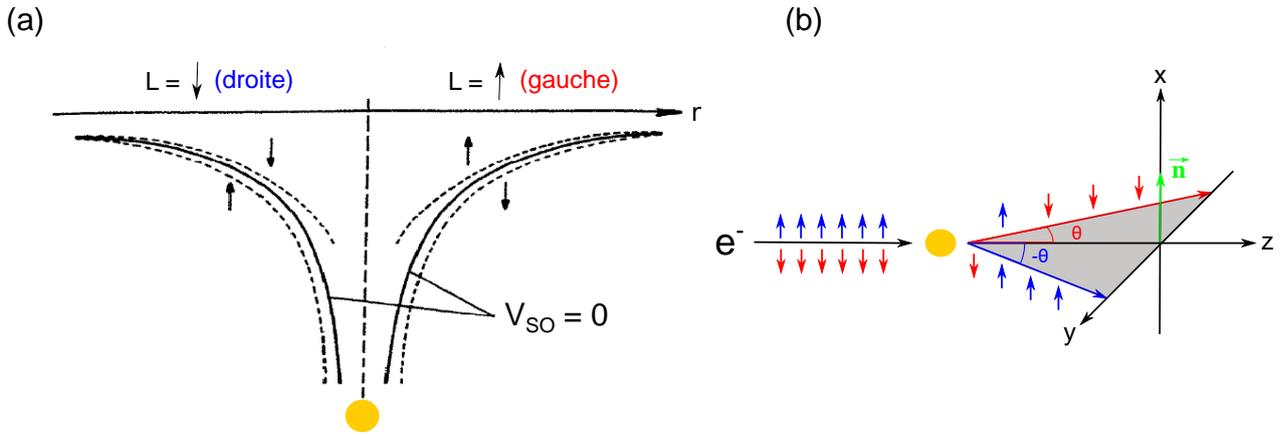


FIGURE 1.6 – (a) Potentiels de diffusion au niveau d'un noyau atomique : en trait plein est représenté le cas de la diffusion Rutherford et en pointillés le cas de la diffusion de Mott prenant en compte les corrections de spin-orbite. (b) Représentation schématique de la diffusion de Mott d'un faisceau d'électrons par un noyau (ayant une fonction de Sherman comprise entre 0 et 1) : les électrons de spin up sont préférentiellement diffusés à droite d'après (a). C'est l'inverse pour les électrons de spin down. Nous avons pris le cas d'un faisceau d'électrons incident non polarisé, composé du même nombre d'électrons de spin up et down. De plus nous avons illustré le fait que la section efficace de diffusion est inférieure à 1, ainsi tous les électrons incidents ne sont pas diffusés élastiquement aux angles θ et $-\theta$. Figure adaptée de [78].

Il est alors possible, bien que très fastidieux, d'utiliser l'équation de Dirac et d'exprimer la section efficace de diffusion des électrons par l'atome diffuseur en fonction de l'angle de diffusion θ [90] tel que :

$$\sigma(\theta) = \sigma_0(\theta) \left(1 + S(\theta) \vec{P} \cdot \vec{n} \right) = \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta) P_n) \quad (1.20)$$

où $\sigma_0(\theta)$ est la section efficace de diffusion pour un faisceau d'électrons non polarisé, \vec{P} est le vecteur polarisation, \vec{n} est le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffusion (défini en Figure 1.6(b)), P_n la composante de \vec{P} selon cette direction et $S(\theta)$ la fonction de Sherman. Ainsi il est clair d'après (1.20) que seule la composante du vecteur polarisation perpendiculaire au plan de diffusion peut contribuer à la section efficace de diffusion dans ce plan. La fonction de Sherman (appelée ainsi pour ses calculs exhaustifs de cette grandeur physique) est une propriété de l'atome diffuseur, elle traduit sa capacité à trier les électrons incidents en fonction de leur spin. Elle varie entre 0 (la section efficace est indépendante du spin de l'électron incident et l'atome est donc incapable de jouer le rôle de détecteur de spin) et 1 (au contraire dans ce cas l'atome est un filtre de spin parfait : l'intégralité des électrons de spin up/down composant le faisceau incident sont diffusés à droite/gauche) et est

fonction de l'angle de diffusion, de la tension à laquelle est portée la cible et de son numéro atomique. Il est possible de calculer théoriquement sa valeur en fonction de ces différents paramètres [91]. En particulier elle admet un maximum pour un angle de diffusion de $\theta = 120^\circ$, qui correspond malheureusement à un minimum des sections efficaces de diffusion pour les spins up et down [90, 91], de l'ordre de 10^{-3} . Cela signifie qu'à $\theta = 120^\circ$ l'asymétrie de diffusion (et donc la polarisation *in fine*) est maximale mais difficile à mesurer car peu d'électrons pourront y être détectés (Figure 1.7 (a,b) dans le cas du Hg à 300 eV). L'utilisation d'une cible à haut numéro atomique ainsi que le fait de porter les électrons incidents à très haute vitesse tend à améliorer ce constat comme l'illustre la Figure 1.7(c,d), en accord avec l'équation (1.19) (une configuration généralement utilisée dans les détecteurs de Mott modernes est l'utilisation d'une cible en or et d'un faisceau d'électrons accéléré à 25 keV). Malgré ces optimisations, la diffusion de Mott reste difficile à mettre en œuvre, d'autant plus lorsque l'on souhaite conserver une résolution en énergie correcte (fente étroite et faible pass energy) ainsi qu'une bonne résolution angulaire.

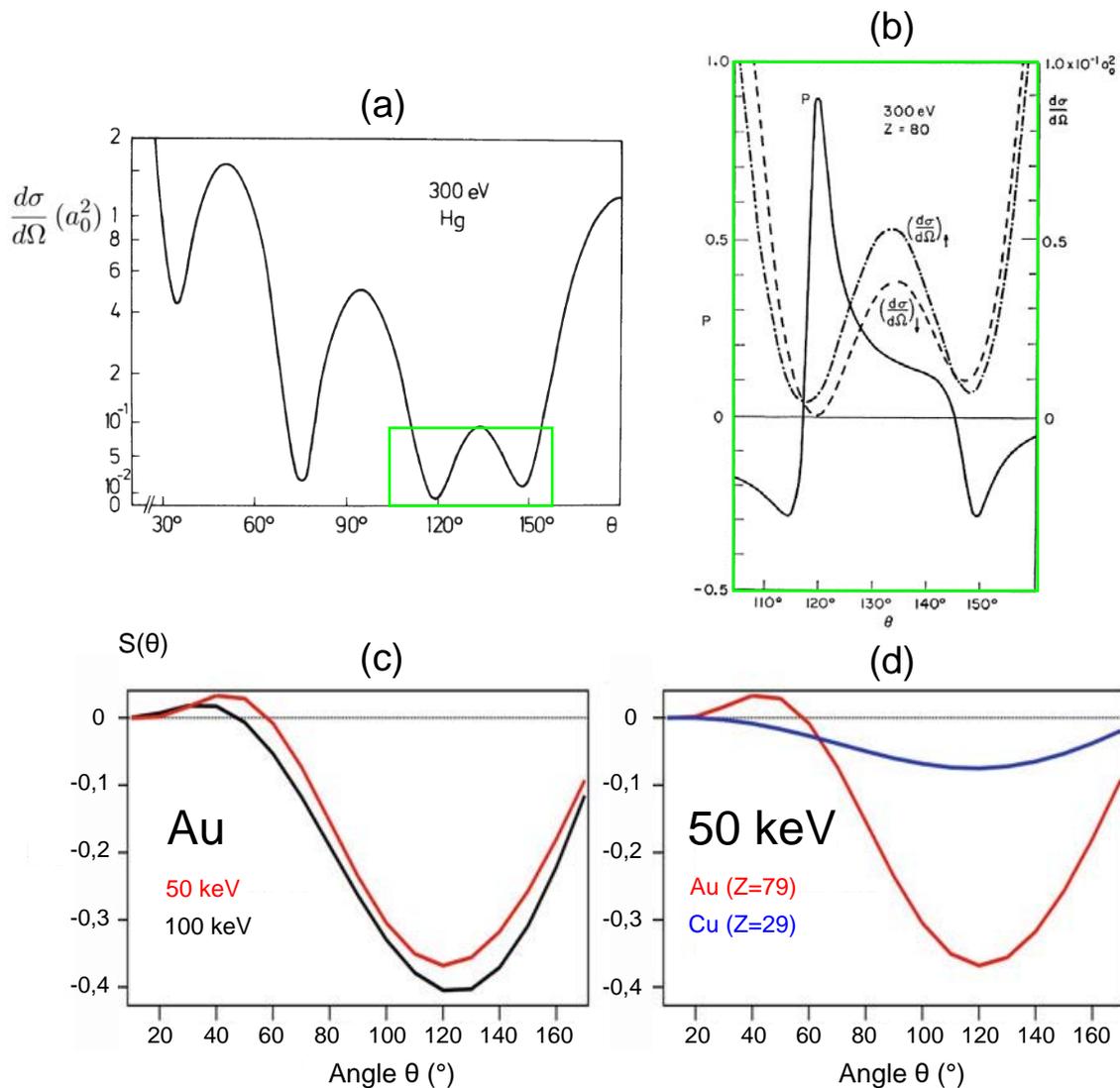


FIGURE 1.7 – (a) Section efficace de diffusion d'électrons non polarisés à 300 eV dans le cas du Hg ($Z=80$) d'après [90]. (b) Comparaison des sections efficaces de diffusion dans le cas d'électrons de spin up et down d'après [92]; leur évolution est mise en vis à vis de l'évolution de la polarisation résultante : l'angle optimal de diffusion est 120° . (c)(d) Variations de la fonction de Sherman en fonction de l'énergie des électrons incidents, du numéro atomique de la cible et de l'angle de diffusion d'après [93].

1.4.2 Application de la diffusion de Mott à la photoémission résolue en spin

Nous venons de voir que la diffusion d'un électron relativiste (porté à très grande vitesse) par un atome diffuseur à haut numéro atomique est dépendante du spin de cet électron. Celle-ci n'est pas parfaite, signifiant que la cible ne joue pas le rôle d'un filtre de spin parfait ($S(\theta) < 1$). C'est ce que traduit la section efficace de ce processus donnée par la relation (1.20). Afin de réaliser la mesure d'une des composantes de la polarisation du faisceau d'électrons incident (perpendiculaire au plan de diffusion), on place un couple de détecteurs (à gauche et à droite) à un angle de diffusion maximisant l'asymétrie de diffusion : ce couple de détecteurs forme ce que l'on appelle un détecteur de Mott. On a vu que l'angle optimal était égal à $\theta = 120^\circ$ d'après la Figure 1.7. Ainsi le détecteur de gauche sera placé à $\theta = +120^\circ$ et celui de droite à $\theta = -120^\circ$ comme représenté en Figure 1.8. D'après ce que l'on a dit plus haut, dans les détecteurs droit et gauche le nombre d'électrons mesurés sera alors respectivement N_D et N_G , donnés par :

$$N_D = N_{\uparrow} \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta)) + N_{\downarrow} \sigma_0(\theta) (1 - S(\theta)) \quad (1.21)$$

$$N_G = N_{\uparrow} \sigma_0(\theta) (1 - S(\theta)) + N_{\downarrow} \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta)) \quad (1.22)$$

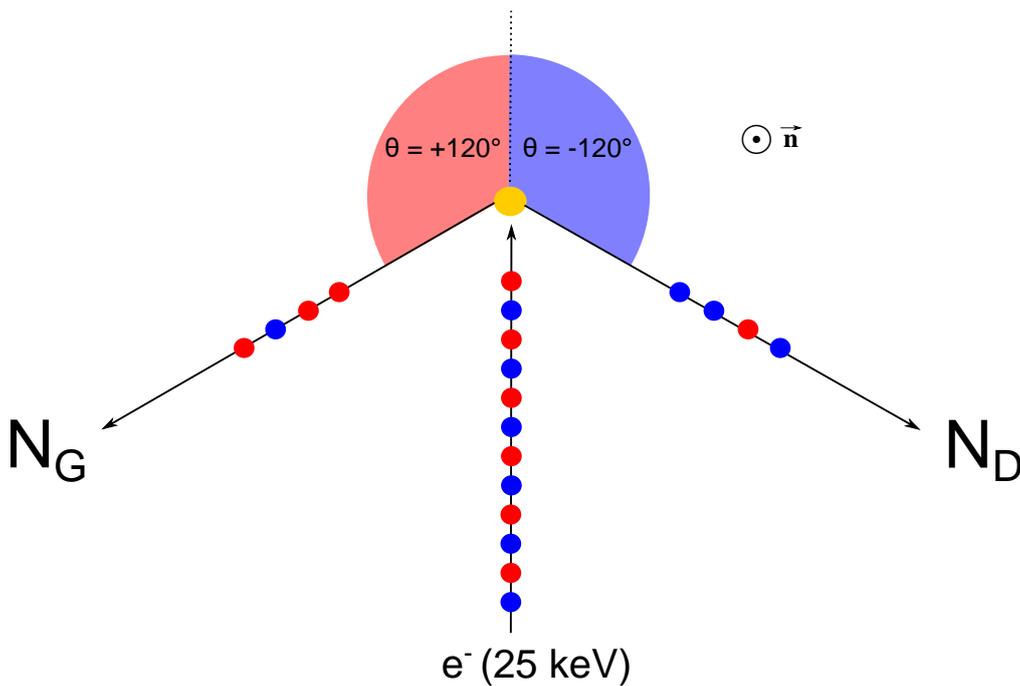


FIGURE 1.8 – Représentation schématique de la diffusion de Mott. Un faisceau d'électrons porté à haute vitesse est diffusé par une cible à haut numéro atomique : on mesure l'asymétrie de diffusion des électrons de spin up (boule bleue) et down (boule rouge) en comptant le nombre d'électrons détectés à gauche et à droite à un angle de diffusion de 120° .

Ainsi si l'on exprime l'asymétrie $A_n(\theta)$, correspondant à une direction de la polarisation des électrons incidents, mesurée entre les détecteurs de droite et de gauche, on obtient :

$$\begin{aligned}
A_n(\theta) &= \frac{N_D - N_G}{N_D + N_G} \\
&= \frac{[N_\uparrow \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta)) + N_\downarrow \sigma_0(\theta) (1 - S(\theta))] - [N_\uparrow \sigma_0(\theta) (1 - S(\theta)) + N_\downarrow \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta))]}{[N_\uparrow \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta)) + N_\downarrow \sigma_0(\theta) (1 - S(\theta))] + [N_\uparrow \sigma_0(\theta) (1 - S(\theta)) + N_\downarrow \sigma_0(\theta) (1 + S(\theta))]} \\
&= S(\theta) \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \\
&= S(\theta) P_n
\end{aligned} \tag{1.23}$$

L'asymétrie mesurée expérimentalement entre les deux détecteurs est donc directement proportionnelle à la composante pertinente de la polarisation du faisceau d'électrons incidents, le facteur de proportionnalité étant la fonction de Sherman $S(\theta)$ du détecteur de Mott. Ainsi si l'on est capable de mesurer l'asymétrie $A_n(\theta)$, connaissant la fonction de Sherman de notre détecteur de Mott, on sera alors capable de déterminer la composante de la polarisation perpendiculaire au plan de diffusion P_n . Au contraire lors des toutes premières mesures sur un nouveau dispositif, il est nécessaire de calibrer la fonction de Sherman en utilisant un échantillon dont la polarisation est parfaitement connue. C'est ce que l'on fera lorsque l'on abordera la phase de tests du nouveau dispositif. Finalement on peut exprimer le nombre d'électrons de spin up N_\uparrow et de spin down N_\downarrow en exploitant l'équation (1.23) :

$$1 + P_n = 1 + \frac{A_n(\theta)}{S(\theta)} = \frac{N_\uparrow + N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} + \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} = \frac{2N_\uparrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \tag{1.24}$$

$$1 - P_n = 1 - \frac{A_n(\theta)}{S(\theta)} = \frac{N_\uparrow + N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} - \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} = \frac{2N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \tag{1.25}$$

et donc :

$$N_\uparrow = \frac{1}{2}(1 + P_n)(N_\uparrow + N_\downarrow) = \frac{N_G + N_D}{4\sigma_0(\theta)}(1 + P_n) \tag{1.26}$$

$$N_\downarrow = \frac{1}{2}(1 - P_n)(N_\uparrow + N_\downarrow) = \frac{N_G + N_D}{4\sigma_0(\theta)}(1 - P_n) \tag{1.27}$$

où nous avons d'après (1.21) et (1.22) utilisé le fait que :

$$N_\uparrow + N_\downarrow = \frac{N_D + N_G}{2\sigma_0(\theta)} \tag{1.28}$$

On peut faire le choix de normaliser $\sigma_0(\theta)$ à 1. Ainsi (1.26) et (1.27) deviennent :

$$N_\uparrow = \frac{N_G + N_D}{4}(1 + P_n) \tag{1.29}$$

$$N_\downarrow = \frac{N_G + N_D}{4}(1 - P_n) \tag{1.30}$$

La procédure consistant à mesurer un spectre de photoémission dans chacun des détecteurs de gauche et droite (équations (1.21) et (1.22)), en déduire l'asymétrie mesurée (équation (1.23)), donc la polarisation connaissant $S(\theta)$ et finalement en déduire le spectre de photoémission résolu en spin (équations (1.29) et (1.30)) est résumée en Figure 1.9. On a pris pour cela une fonction de Sherman hypothétique $S(\theta = 120^\circ) = 0.2$. Avant de conclure sur cette partie, il est important de noter que la fonction de Sherman est une grandeur propre à chaque détecteur de spin. En effet les valeurs théoriques calculées, présentées en Figure 1.7, ne prennent pas en compte tous les paramètres qui sont propres à chaque détecteur de Mott (épaisseur de la cible, phénomène de diffusion inélastique, angle solide de détection $\Delta\theta$ au niveau des détecteurs droit/gauche etc). Ainsi on définit une fonction de Sherman effective S_{eff} propre au détecteur de Mott utilisé. Celle-ci n'étant pas valable pour un angle θ exacte, on ne précise plus la dépendance explicite de la fonction de Sherman en fonction de cet angle. C'est donc cette valeur qu'il est indispensable de connaître afin d'utiliser les expressions explicitées plus haut et donc la polarisation des électrons dans un solide. Finalement, notons que si l'on souhaite connaître plus d'une composante de la polarisation des électrons incidents, il faudra utiliser un second détecteur de Mott tourné de 90° par rapport au premier. Nous reviendrons sur ce point lorsque l'on discutera de la mise en œuvre expérimentale de la détection de Mott.

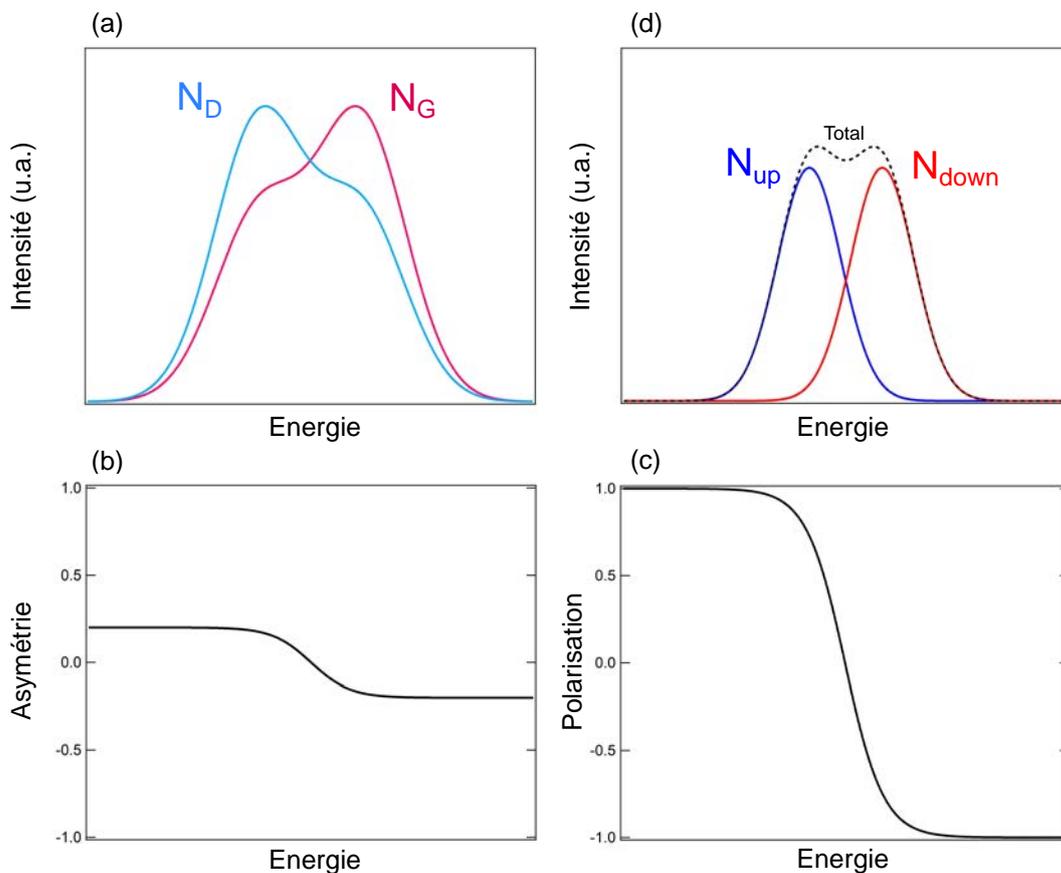


FIGURE 1.9 – Procédure permettant d’extraire les spectres résolus en spin, dans l’ordre (a) Spectres bruts mesurés dans les détecteurs placés à gauche et à droite (b) Asymétrie expérimentale calculée d’après (1.23) (c) Polarisation associée calculée d’après (1.23) en utilisant une fonction de Sherman effective $S_{eff} = 0.2$ (d) Spectres résolus en spin obtenus d’après (1.29) et (1.30).

1.4.3 Efficacité d’un détecteur de Mott

Il paraît important de pouvoir quantifier l’efficacité d’un détecteur de spin et notamment l’erreur réalisée lorsque l’on procède à une mesure de la polarisation. En utilisant l’équation (1.23) et en tenant compte de la nature effective de la fonction de Sherman S_{eff} , on peut exprimer l’incertitude sur la polarisation comme :

$$\Delta P_n = \frac{1}{S_{eff}} \Delta A_n \quad (1.31)$$

L'erreur ΔA_n réalisée sur l'asymétrie mesurée est reliée à l'erreur statistique réalisée sur le nombre de coups total enregistrés dans les détecteurs de droite ΔN_D et de gauche ΔN_G :

$$\begin{aligned} \Delta A_n &= \sqrt{\left(\frac{\partial A_n}{\partial N_D}\right)^2 (\Delta N_D)^2 + \left(\frac{\partial A_n}{\partial N_G}\right)^2 (\Delta N_G)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{2N_G}{(N_D + N_G)^2}\right)^2 (\Delta N_D)^2 + \left(\frac{-2N_D}{(N_D + N_G)^2}\right)^2 (\Delta N_G)^2} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Faisant l'hypothèse que le comptage des électrons dans les détecteurs suit une statistique de Poisson, l'erreur statistique réalisée sur le nombre d'électrons comptés à gauche est telle que : $\Delta N_{D,G} \rightarrow \sqrt{N_{D,G}}$. En utilisant ce fait et en posant $N_{tot} = N_D + N_G$ le nombre total d'électrons détectés par le détecteur de Mott, on a :

$$\Delta A_n = \sqrt{\frac{4(N_G^2 N_D + N_D^2 N_G)}{N_{tot}^4}} = \sqrt{\frac{4N_D N_G}{N_{tot}^3}} \quad (1.33)$$

Or, d'après l'équation (1.23) on a :

$$P_n = \frac{1}{S_{eff}} \frac{N_D - N_G}{N_{tot}} \quad (1.34)$$

Dont il découle :

$$1 - P_n^2 S_{eff}^2 = 1 - \left(\frac{N_D - N_G}{N_{tot}}\right)^2 = \frac{N_{tot}^2 - (N_D - N_G)^2}{N_{tot}^2} = \frac{4N_D N_G}{N_{tot}^2} \quad (1.35)$$

En combinant les équations (1.33) et (1.35), on obtient alors :

$$\Delta A_n = \sqrt{\frac{1 - P_n^2 S_{eff}^2}{N_{tot}}} = S_{eff} \sqrt{\frac{1}{N_{tot}} \left(\frac{1}{S_{eff}^2} - P_n^2\right)} \quad (1.36)$$

On en déduit alors l'incertitude sur la polarisation d'après l'équation (1.31) :

$$\Delta P_n = \sqrt{\frac{1}{N_{tot}} \left(\frac{1}{S_{eff}^2} - P_n^2\right)} \quad (1.37)$$

Malheureusement comme on l'a déjà mentionné plus haut, la fonction de Sherman est généralement faible si bien que $\frac{1}{S_{eff}^2} > P_n^2$. Ce qui permet d'approximer l'équation (1.37) comme :

$$\Delta P_n \simeq \sqrt{\frac{1}{N_{tot}} \left(\frac{1}{S_{eff}^2} \right)} \quad (1.38)$$

Rappelons que N_{tot} correspond au nombre d'électrons collectés après la diffusion de Mott et non pas au nombre d'électrons incidents. Ainsi il peut être pertinent d'exprimer l'incertitude sur la polarisation en fonction du rapport entre le nombre d'électrons incidents $N_0 = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ et le nombre d'électrons effectivement détectés $N_{tot} = N_D + N_G$. On écrit alors :

$$\Delta P_n = \sqrt{\frac{1}{N_0 \left(\frac{N_{tot}}{N_0} \right)} \left(\frac{1}{S_{eff}^2} \right)} = \sqrt{\frac{1}{N_0 \epsilon}} \quad (1.39)$$

où nous avons introduit ϵ , qui est appelée figure de mérite du détecteur de spin. La valeur de la figure de mérite d'un détecteur de spin est une signature de son efficacité à diffuser les électrons (du fait de sa dépendance au rapport du nombre d'électrons incidents et diffusés) ainsi qu'à les trier en fonction de leur état de spin (à travers sa dépendance en S_{eff}).

$$\epsilon = \frac{N_{tot}}{N_0} S_{eff}^2 = \frac{N_D + N_G}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} S_{eff}^2 \quad (1.40)$$

Afin de maximiser la figure de mérite, il faut donc à la fois maximiser la fonction de Sherman du détecteur et augmenter la section efficace de diffusion. **Malheureusement comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'augmentation de la fonction de Sherman se fait au détriment des sections efficaces** : voir Figure 1.7(b). Ainsi les détecteurs de Mott ont une figure de mérite généralement égale à 10^{-4} , expliquant la difficulté à mesurer efficacement le spin des électrons émis depuis un solide. Néanmoins le détecteur de Mott est utilisable du fait du développement de source de photons à haut flux. En particulier la ligne COPHEE du synchrotron suisse SLS utilise deux détecteurs de Mott couplés, permettant la résolution des trois composantes de la polarisation des électrons incidents, en plus d'une résolution en angle et en énergie raisonnable (70 meV et $0,5^\circ$) [94]. Couplé à un laser il est également possible de résoudre des détails fins de la structure électronique résolue en spin [66]. Cependant, pour atteindre des résolutions encore meilleures, il apparaît nécessaire de développer de nouveaux modes de détection. Ainsi d'autres détecteurs de spin plus performants se sont développés, en particulier des détecteurs basés sur la polarimétrie d'échange. Nous discuterons cet autre type de détection dans la dernière partie de ce chapitre.

1.4.4 Prise en compte de l'asymétrie expérimentale

Afin de mesurer la polarisation d'un faisceau d'électrons incident, il est donc nécessaire de mesurer l'asymétrie du nombre d'électrons détectés entre les deux compteurs d'électrons du détecteur de Mott. Ce raisonnement fait l'hypothèse implicite que les détecteurs placés à gauche ($\theta = +120^\circ$) et à droite ($\theta = -120^\circ$) sont parfaitement identiques dans leur construction et lors de leur utilisation, conduisant à une asymétrie nulle lorsque l'on mesure un faisceau d'électrons non polarisés par exemple. Malheureusement ce n'est généralement pas le cas, il faut alors prendre en compte plusieurs sources d'asymétrie expérimentale liées à un mauvais alignement du faisceau incident sur la cible, à un alignement différent de chacun des deux détecteurs par rapport à la cible ou encore à une asymétrie des tensions appliquées par l'électronique entre chaque détecteur (entre autres). Kessler a montré qu'il était possible de s'affranchir de cette asymétrie expérimentale en réalisant deux séries de mesures [90, 95] : la première avec la polarisation du faisceau d'électrons incidents suivant une direction et la seconde avec la polarisation suivant la direction opposée (pour un échantillon ferromagnétique on pourra par exemple aimanter l'échantillon dans un sens puis dans le sens opposé). Cela revient à inverser le rôle des deux détecteurs et on peut alors montrer qu'on supprime l'asymétrie expérimentale. On se propose d'explicitier ce point.

Soit deux séries de mesures réalisées au moyen d'un détecteur de Mott composé d'un détecteur gauche et droit. La première mesure correspond au faisceau d'électrons polarisé suivant une direction (nous la repérons par un indice \oplus) et la seconde correspond au faisceau d'électrons polarisé suivant la direction opposée (notée \ominus). Ainsi pour la première mesure on aura :

$$N_D^\oplus = (n_D + \beta_D) \alpha_D \Delta t^\oplus \quad (1.41)$$

$$N_G^\oplus = (n_G + \beta_G) \alpha_G \Delta t^\oplus \quad (1.42)$$

où n_D et n_G correspondent respectivement au nombre d'électrons détectés par seconde au niveau des détecteurs droit et gauche. β_D et β_G correspondent au bruit de fond pour chacun des deux détecteurs. Chacun de ces termes est proportionnel à la sensibilité de chaque détecteur et donc aux facteurs de sensibilité α_D et α_G . Finalement Δt^\oplus représente la durée de cette première mesure.

De la même manière pour la seconde mesure durant un temps Δt^\ominus on a :

$$N_D^\ominus = (n_G + \beta_D) \alpha_D \Delta t^\ominus \quad (1.43)$$

$$N_G^\ominus = (n_D + \beta_G) \alpha_G \Delta t^\ominus \quad (1.44)$$

Le bruit de fond de chacun des deux détecteurs est facile à supprimer. En effet il suffit expérimentalement de mesurer le nombre d'électrons mesuré au delà du niveau Fermi, ce nombre correspond à un bruit de fond sans origine physique qu'on peut retrancher à l'ensemble du spectre (en supposant que celui-ci ne dépend pas de l'énergie cinétique des électrons détectés). Ainsi $\beta_D = \beta_G = 0$ et donc :

$$N_D^\oplus = n_D \alpha_D \Delta t^\oplus \quad N_G^\oplus = n_G \alpha_G \Delta t^\oplus \quad (1.45)$$

$$N_D^\ominus = n_G \alpha_D \Delta t^\ominus \quad N_G^\ominus = n_D \alpha_G \Delta t^\ominus \quad (1.46)$$

Il est alors possible d'exprimer l'asymétrie croisée A_n^\otimes obtenue par cette série de deux mesures par une moyenne géométrique telle que :

$$\begin{aligned} A_n^\otimes &= \frac{\sqrt{N_D^\oplus N_G^\ominus} - \sqrt{N_D^\ominus N_G^\oplus}}{\sqrt{N_D^\oplus N_G^\ominus} + \sqrt{N_D^\ominus N_G^\oplus}} \\ &= \frac{\sqrt{n_D \alpha_D \Delta t^\oplus n_D \alpha_G \Delta t^\ominus} - \sqrt{n_G \alpha_D \Delta t^\ominus n_G \alpha_G \Delta t^\oplus}}{\sqrt{n_D \alpha_D \Delta t^\oplus n_D \alpha_G \Delta t^\ominus} + \sqrt{n_G \alpha_D \Delta t^\ominus n_G \alpha_G \Delta t^\oplus}} \\ &= \frac{(n_D - n_G) \sqrt{\alpha_D \alpha_G \Delta t^\ominus \Delta t^\oplus}}{(n_D + n_G) \sqrt{\alpha_D \alpha_G \Delta t^\ominus \Delta t^\oplus}} \\ &= \frac{n_D - n_G}{n_D + n_G} \\ &= A_n \end{aligned} \quad (1.47)$$

On voit alors que cette moyenne géométrique croisée permet de s'affranchir de l'asymétrie expérimentale, du fait qu'elle soit indépendante de l'asymétrie de chacun des deux détecteurs gauche et droit. De plus elle ne dépend pas du temps d'acquisition respectif de chacune des deux mesures. Lors d'une mesure de photoémission résolue en spin il faudra donc réaliser deux séries de mesures et estimer l'incertitude croisée A_n^{\otimes} afin de déterminer P_n connaissant la fonction de Sherman effective S_{eff} de notre détecteur de Mott d'après l'équation (1.23). Nous allons maintenant détailler comment cela est réalisé expérimentalement. Nous allons en particulier voir comment il est possible de coupler un détecteur de Mott à un analyseur hémisphérique, afin de trier les électrons en fonction de leur énergie cinétique, de leur angle d'émission et donc de leur spin.

1.4.5 Réalisation expérimentale : détecteur de spin couplé à l'analyseur hémisphérique

Après avoir abordé les aspects théoriques de la diffusion de Mott, nous allons nous intéresser à sa mise en œuvre expérimentale (en particulier dans le cas du DA30-L). Pour trier les électrons en fonction de leur énergie, de leur angle d'émission et finalement de leur degré de liberté de spin, il est possible de coupler à l'analyseur hémisphérique traditionnel décrit plus haut un détecteur de Mott. Pour ce faire, on place le détecteur de spin en sortie de l'analyseur hémisphérique, profitant ainsi de la résolution angulaire et en énergie. On doit en particulier remplacer le détecteur bidimensionnel classique (MCP) par un MCP de dimensions réduites, afin de pouvoir loger une ouverture d'entrée (ou plusieurs) vers le(s) détecteur(s) de spin. Les électrons passant par cette ouverture vont alors être guidés vers le détecteur de Mott par une lentille de transfert (composée de multiples lentilles électrostatiques). Une fois le détecteur de Mott atteint, la diffusion de Mott va pouvoir avoir lieu : comme décrit plus haut on a alors une asymétrie de diffusion dépendante du spin mesurable par l'utilisation de deux détecteurs droit et gauche placés à un angle de $\pm 120^\circ$. On peut alors décomposer en trois étapes distinctes le processus expérimental de détection en spin des électrons (schématisé en Figure 1.10) :

1. Tri en angle et en énergie jusqu'à l'arrivée au trou d'entrée du détecteur de spin
2. Passage à travers la lentille de transfert
3. Diffusion de Mott au sein du détecteur de Mott : résolution en spin

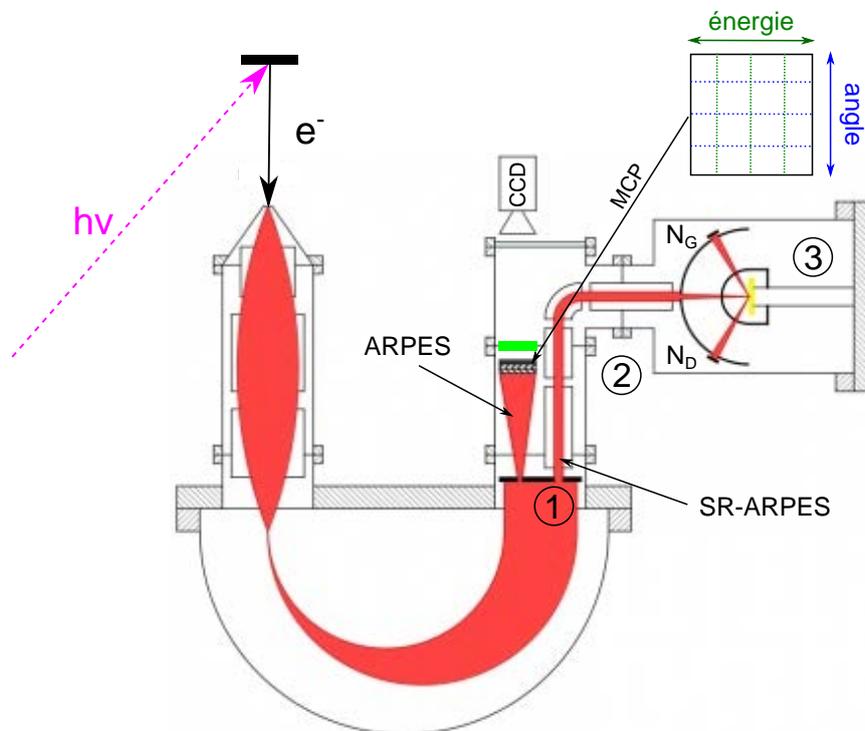


FIGURE 1.10 – Schéma de mise en œuvre expérimentale de la détection en spin, couplée à un analyseur de photoémission hémisphérique permettant de réaliser de l'ARPES "standard" : ici on considère le cas d'un seul détecteur de spin. La numérotation correspond aux trois principales étapes du processus de détection en spin. Schéma adapté d'une figure explicative sur le site web de la ligne Cassiopée du synchrotron Soleil.

Ouverture d'entrée vers le détecteur de spin

Comme nous l'avons déjà discuté dans la section 1.3.1, une fois les électrons triés en angle et en énergie, ils rencontrent un MCP qui va amplifier le signal en cascade et par l'intermédiaire d'un écran phosphorescent donner directement une image $E_{cin}(\theta)$ enregistrée par une caméra CCD. C'est ainsi qu'est structuré un analyseur hémisphérique permettant de faire des mesures ARPES. En particulier, dans le cas du DA30 l'ouverture pour laisser passer les électrons fait 40 mm de diamètre comme illustré en Figure 1.11(a). Lorsque l'on souhaite réaliser des mesures résolues en énergie, en angle et en spin (SR-ARPES), on doit collecter une partie des électrons en sortie de l'analyseur hémisphérique (après le tri en énergie et en angle donc) afin de les envoyer vers le détecteur de spin. Ainsi on remplace l'ouverture traditionnelle vers le MCP par une ouverture réduite et par une ou plusieurs entrées guidant les électrons vers le détecteur de Mott. Dans le cas du DA30-L, l'ouverture vers le MCP de 40 mm est remplacée par une ouverture de 32 mm et par deux ouvertures d'entrée vers le spin de 4 mm chacune, comme illustré en Figure 1.11(b).

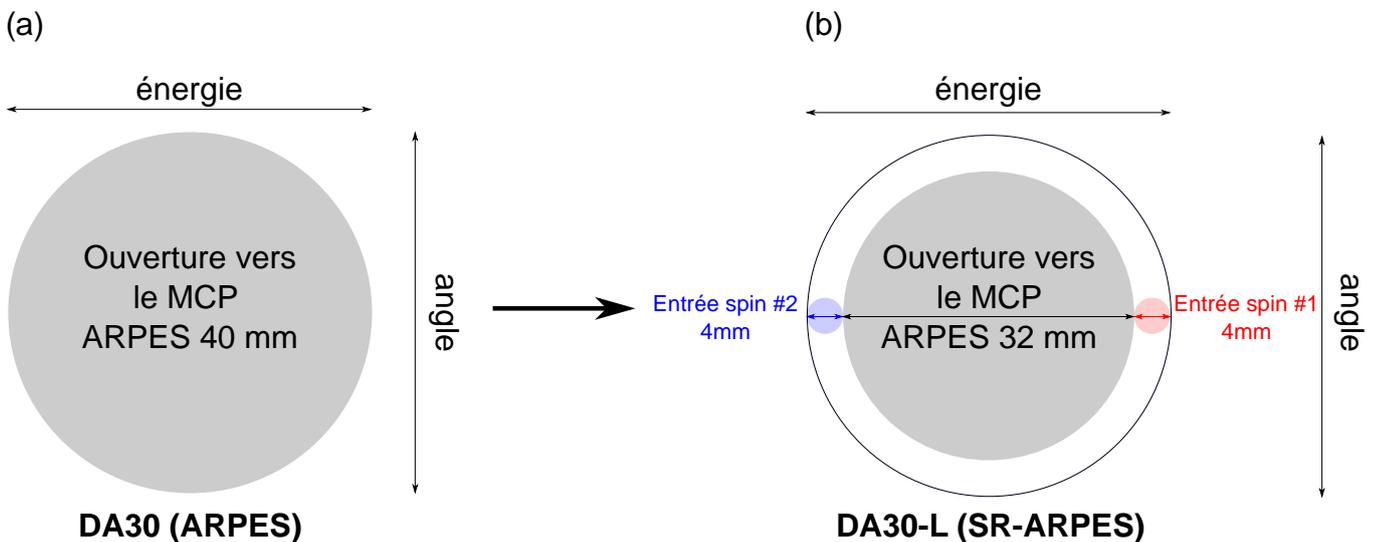


FIGURE 1.11 – Comparaison de la sortie de l'analyseur hémisphérique : (a) cas du DA30 permettant de réaliser uniquement de l'ARPES et (b) évolution vers le DA30-L permettant de faire du SR-ARPES 3D du fait de deux trous d'entrée de part et d'autre de l'ouverture vers le MCP de dimensions réduites.

Ainsi il est possible de coupler deux détecteurs de spin, placés à 90° l'un par rapport à l'autre, à la détection ARPES traditionnelle, permettant ainsi de réaliser une mesure des trois composantes de la polarisation des électrons photoémis (dans la mesure où chaque détecteur de spin est lui-même composé de deux détecteurs de Mott placés à 90° degrés l'un de l'autre). Notons qu'il est également envisageable de n'avoir qu'une seule ouverture mais par la suite de dévier les électrons vers deux détecteurs placés à 90° l'un par rapport à l'autre : c'est cette géométrie qui est utilisée sur la ligne COPHEE au SLS [94]. Il est possible d'ajuster la taille de l'ouverture vers le détecteur de spin afin d'optimiser les résolutions en énergie et en angle. Ainsi dans le cas du DA30-L, il existe quatre tailles pour l'ouverture d'entrée. Une d'entre elles correspond à une position complètement ouverte, i.e. une entrée circulaire de diamètre 4 mm. Les trois autres sont rectangulaires avec des dimensions de (2×3) mm, (1×2) mm et $(0,5 \times 1)$ mm suivant la direction verticale (angle) et horizontale (énergie) respectivement. Bien sur, plus on ouvrira les ouvertures, moins bonnes seront les résolutions en énergie et en angle. Dans le cas de l'ARPES, la résolution en énergie dépend de la pass energy et des dimensions de la fente d'entrée; la résolution en angle est quant à elle fonction du mode angulaire choisi ($\pm 17^\circ$, $\pm 10^\circ$, $\pm 8^\circ$). **Concernant la SR-ARPES, les résolutions en énergie et en angle sont donc en plus fonction des dimensions de cette ouverture d'entrée.** Par exemple, la meilleure résolution angulaire possible est de $0,38^\circ$ en mode angulaire

$\pm 8^\circ$. Concernant la résolution en énergie, il est possible d'après le constructeur d'atteindre une résolution au mieux de 2,3 meV en pass energy 1 eV (en négligeant la contribution de la fente d'entrée de l'analyseur). Afin de tester les performances d'un nouveau dispositif, il est important d'estimer les résolutions en énergie et en angle pour toutes les combinaisons fente/pass energy/mode angulaire/taille de l'ouverture d'entrée vers le spin. Concernant la résolution en énergie, il est par exemple possible de mesurer la largeur du niveau de Fermi d'un polycristal de Cu à basse température, permettant d'estimer la résolution intrinsèque du détecteur de spin.

Passage à travers la lentille de transfert du détecteur de spin

Une fois les électrons collectés par l'ouverture d'entrée, la seconde étape consiste à les guider vers le détecteur de Mott en lui-même. Pour ce faire on utilise une lentille de transfert dont le schéma est donné en Figure 1.12.

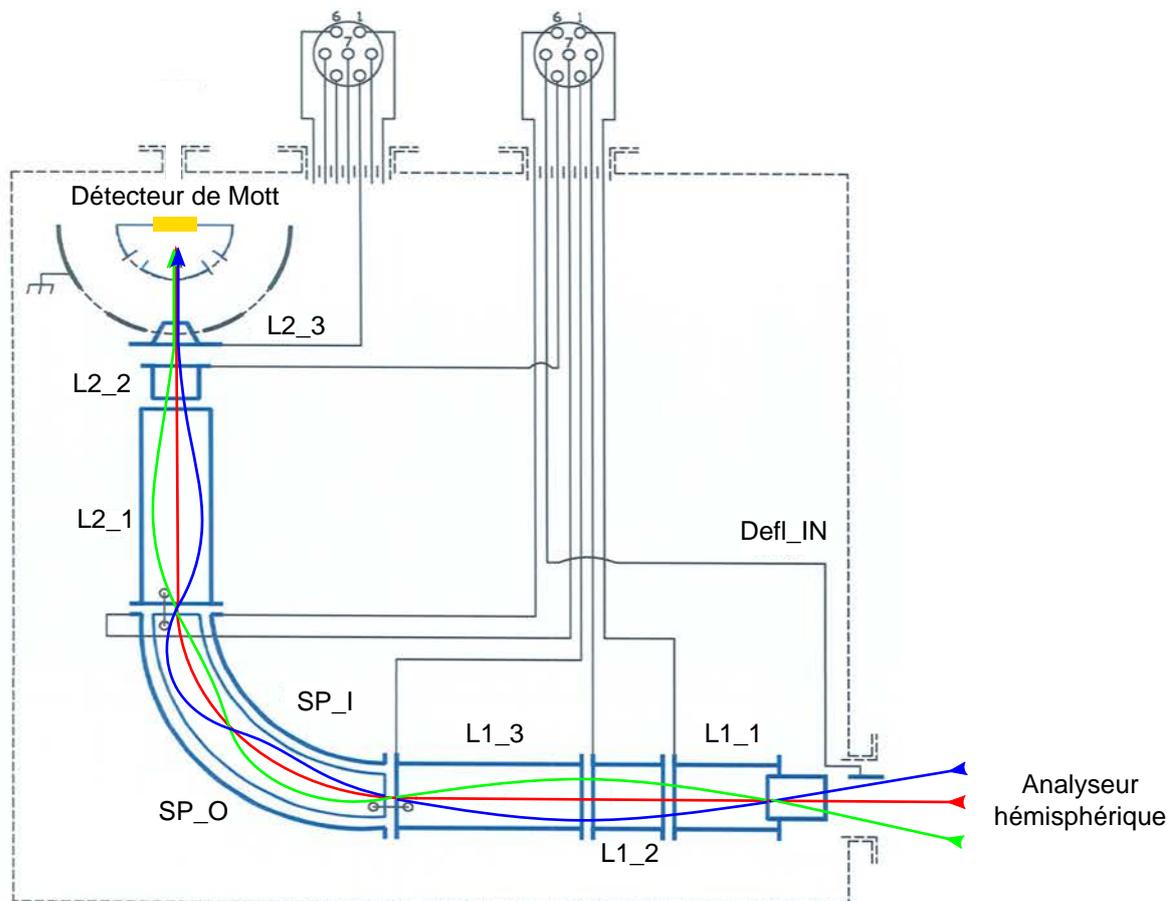


FIGURE 1.12 – Schéma de la lentille de transfert guidant les électrons depuis l'analyseur hémisphérique vers le détecteur de Mott. Les lignes de couleur correspondent aux trajectoires des électrons émis depuis différents angles d'émission et collectés à l'ouverture d'entrée du détecteur de spin. Adapté d'un schéma de la société ScientaOmicron [96].

La lentille de transfert est composée de neuf éléments distincts. Le premier après la sortie de l'analyseur hémisphérique est l'élément Defl_IN, celui-ci a pour effet de focaliser les électrons ayant passé l'ouverture d'entrée mais qui diffèrent de par leur angle d'émission. Les éléments L1_1,2,3 ont pour objectif de focaliser et accélérer le faisceau d'électrons à 500 V. Les électrons atteignent alors la partie de déflexion, qui consiste à dévier leur trajectoire de 90° tout en leur laissant une énergie cinétique constante. Cela est réalisé au moyen de deux éléments SP_O et SP_I, qui à l'image des deux hémisphères dans l'analyseur pour l'ARPES, sont portés à des

potentiels différents ($V_{SP_I} > V_{SP_O}$). Finalement le faisceau d'électrons dévié est porté à 3000 V et focalisé sur la cible en or du détecteur de Mott portée à haute tension via l'utilisation des éléments L2_1,2,3.

Diffusion de Mott au sein du détecteur de Mott : résolution en spin

Une fois la lentille de transfert franchie (généralement cela se fait avec une transmittance proche des 100 %), les électrons pénètrent dans le détecteur de Mott : ils sont alors accélérés à très haute vitesse sur la cible en or (portée autour de 25 kV dans notre cas) afin de maximiser la fonction de Sherman comme nous l'avons vu plus haut. Les électrons sont alors diffusés par la cible en or et collectés par des channeltrons placés à $\pm 120^\circ$ à gauche et à droite. Cela est résumé en Figure 1.13(a) où le nombre d'électrons collectés à gauche et à droite est respectivement noté N_G et N_D . Notons que dans cette figure une seule paire de détecteurs est représentée, dans notre détecteur de spin il y a deux paires de détecteurs placés dans deux plans à 90° l'un par rapport à l'autre (on mesure alors en plus de N_G et N_D , le nombre d'électrons collectés dans les détecteurs up et down notés N_{up} et N_{down} comme illustré en Figure 1.13(b)), permettant ainsi la résolution de deux composantes de la polarisation. En utilisant un second détecteur de spin on peut alors avoir accès à deux autres composantes : la troisième jusqu'ici inconnue et une autre à laquelle nous avons déjà accès avec le premier détecteur (cela permet ainsi de faire une comparaison car on doit retrouver la même valeur). Sur le dispositif que j'ai utilisé, un seul détecteur de spin est couplé au DA30. Ainsi seules deux composantes de la polarisation sont accessibles comme nous le verrons par la suite.

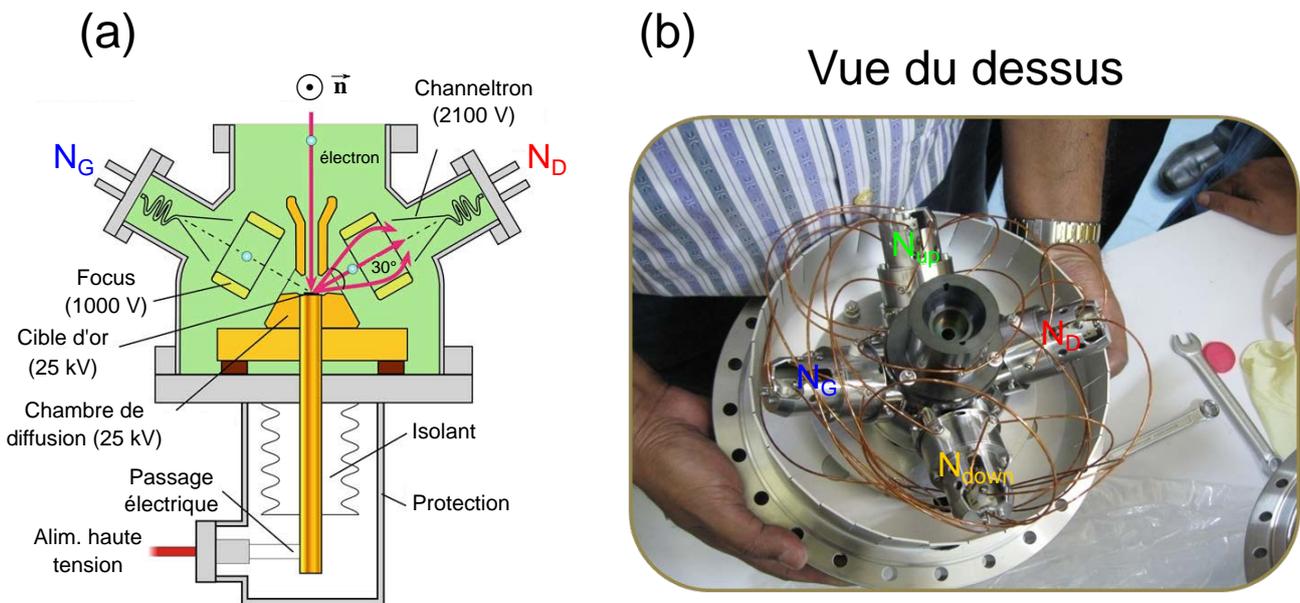


FIGURE 1.13 – (a) Schéma détaillant les différents composants d'un détecteur de Mott. Adapté de [93]. (b) Photo d'un couple de détecteurs de Mott (laboratoire du Prof. Kalobaran Maiti) composés chacun de deux channeltrons placés à $\pm 120^\circ$ de l'axe d'incidence du faisceau d'électrons. Ils permettent la mesure de deux composantes de la polarisation des électrons dans un solide.

En Figure 1.13(a), l'intérieur du détecteur de Mott est détaillé. On y voit en particulier que la cible est portée à un potentiel de 25 kV afin de maximiser l'effet relativiste en jeu. Une fois diffusés, les électrons sont focalisés et ralentis par un élément appelé FOCUS. Cet élément permet de focaliser les électrons sur une gamme angulaire d'environ 30° , maximisant ainsi le nombre d'électrons collectés et le signal (c'est ce qui nous a conduit, en outre, à définir une fonction de Sherman effective S_{eff}). De plus, l'abaissement de la vitesse des électrons permet de s'affranchir des nombreux électrons diffusés inélastiquement par la cible, qui ne portent pas d'information pertinente et peuvent venir au contraire détériorer le signal. Finalement les électrons sont détectés par le biais d'un channeltron porté à une tension de 2100 V. Cette tension peut varier en fonction du temps d'utilisation de l'appareil.

Nous venons donc d'étudier la mise en place expérimentale de la détection de Mott. Nous avons en particulier vu que c'est une technique robuste et bien maîtrisée que nous mettrons en application dans le second chapitre de cette première partie. Néanmoins, la détection de Mott semble montrer des limites du fait d'une efficacité très faible. Ainsi pour mesurer des systèmes plus "fins", demandant une très haute résolution en énergie et en angle, en plus de la résolution en spin, il paraît nécessaire d'utiliser un autre mode de détection plus efficace. Ainsi dans la dernière section de chapitre, nous allons discuter brièvement de la diffusion par interaction d'échange à basse énergie.

1.4.6 Un autre système de détection : la diffusion par interaction d'échange à basse énergie

Jusqu'ici, nous avons discuté de la diffusion de Mott permettant de réaliser des mesures de photoémission résolues en spin. Malheureusement cette technique s'avère être peu efficace ($\epsilon \simeq 10^{-4}$). Ainsi, dans le cas où l'on souhaite réaliser des mesures avec une très haute résolution en énergie, en angle et en spin, on se heurte alors à de grandes difficultés expérimentales liées en particulier à une statistique trop faible pour faire ressortir des résultats pertinents. C'est pourquoi d'autres modes de détection se sont développés. Ici, nous allons rapidement discuter de la détection en spin tirant partie de l'asymétrie de la diffusion d'échange à très basse énergie par une cible ferromagnétique ou VLEED. Le lecteur intéressé pourra se référer à des références traitant du sujet de manière exhaustive [97–103].

Ce mode de détection est basé sur le fait que l'interaction d'échange entre deux électrons donne lieu à une diffusion dépendante du spin de ces électrons. Ainsi on peut introduire un terme supplémentaire à la diffusion Rutherford, comme dans le cas de la diffusion de Mott où nous avons ajouté une contribution de spin-orbite V_{SO} au potentiel de diffusion. Ce nouveau terme d'échange V_{ech} est proportionnel au produit scalaire des spins de chacun des deux électrons tel que :

$$V_{ech} \propto \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.48)$$

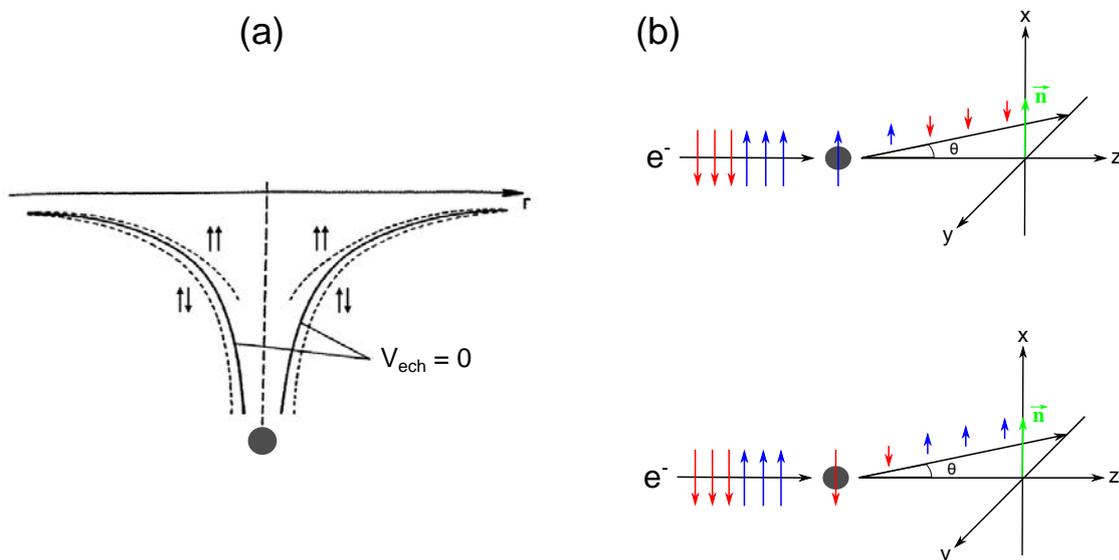


FIGURE 1.14 – (a) Potentiels de diffusion au niveau d'une particule de spin $\frac{1}{2}$: en trait plein est représenté le cas de la où $V_{ech} = 0$ et en pointillés le cas de la diffusion d'échange prenant en compte le potentiel d'échange entre le spin de chacune des deux particules en interactions. (b) Représentation schématique de la diffusion d'échange d'un faisceau d'électrons non polarisé par une cible de spin donnée : les électrons de spin up sont préférentiellement diffusés par rapport à ceux de spin down dans le cas où la cible a un spin down. C'est l'inverse dans le cas des spin down. Un seul détecteur placé à un angle de diffusion θ est nécessaire pour mesurer l'asymétrie de diffusion dans le cas d'une cible polarisée up et down.

De la même façon que dans le cas de la diffusion de Mott (Figure 1.6), il est alors possible d'estimer les variations du potentiel total en fonction de l'orientation relative des spins des électrons. Ce point est illustré en Figure 1.14(a) où l'on compare les cas avec et sans potentiel d'échange. Il est clair, d'après cette figure, que dans un cas on va minimiser le potentiel d'échange alors que dans l'autre on va le maximiser. Cela donne donc lieu à une asymétrie de diffusion dépendante du spin de l'électron incident. De plus on remarque que cette asymétrie existe quel que soit le sens de diffusion (gauche ou droite). Ainsi, au contraire de la diffusion de Mott, il n'est pas nécessaire d'utiliser deux détecteurs gauche/droite mais un seul et unique : Figure 1.14(b).

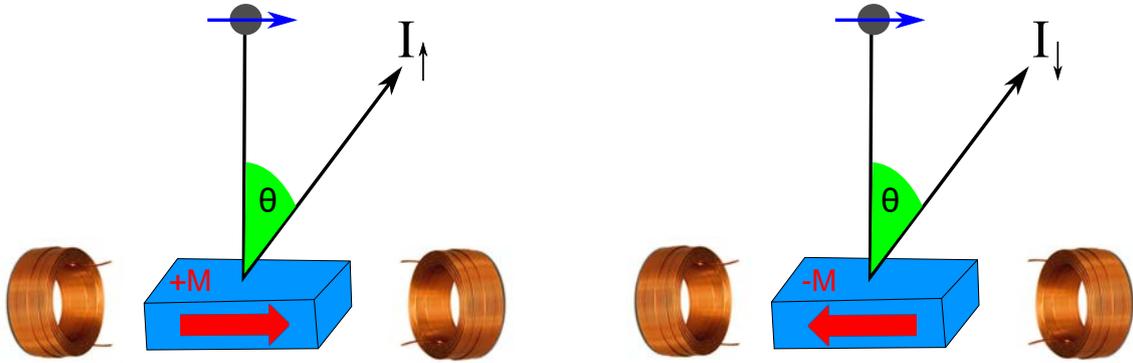


FIGURE 1.15 – Schéma représentant le mode de fonctionnement d'un détecteur de spin basé sur la diffusion d'échange : on mesure l'asymétrie de diffusion via un détecteur placé à un angle de diffusion θ entre les cas où la cible est aimantée $\pm M$ et on peut ainsi en déduire la polarisation du faisceau d'électrons incident, moyennant la connaissance de la fonction de Sherman du détecteur.

Ce mode de détection mettant en jeu l'interaction d'échange entre deux moments magnétiques de spin, il faut en plus du spin des électrons incidents une cible polarisée sur laquelle va se produire le processus physique. Pour ce faire, une cible ferromagnétique avec une aimantation variable (obtenue au moyen de bobines de Helmholtz) est positionnée dans le détecteur. On réalise alors deux mesures (voir Figure 1.15) : la première consiste à réaliser la diffusion des électrons incidents sur la cible polarisée suivant une direction \uparrow et à mesurer le nombre d'électrons en sortie I_{\uparrow} . La seconde mesure consiste à retourner l'aimantation de la cible (direction \downarrow) et à mesurer le nombre d'électrons en sortie I_{\downarrow} . Par analogie avec la diffusion de Mott, on peut alors définir une section efficace de diffusion d'échange [78] :

$$\sigma(\alpha) = \sigma_0(\alpha) \left(1 + S_{eff} \vec{P} \cdot \vec{M} \right) \quad (1.49)$$

avec $\sigma_0(\alpha)$ la section efficace de diffusion en l'absence de couplage d'échange, \vec{P} la polarisation du faisceau d'électrons incidents, \vec{M} la direction d'aimantation de la cible et finalement S_{eff} la fonction de Sherman du détecteur de spin comme dans le cas du détecteur de Mott. On peut également définir une asymétrie de diffusion entre les cas où la cible est polarisée \uparrow et \downarrow :

$$A_{ech} = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} \quad (1.50)$$

Ainsi, en utilisant l'équation (1.49), on montre que de manière analogue à la diffusion de Mott on peut écrire l'asymétrie comme le produit de la fonction Sherman du détecteur avec la polarisation du faisceau d'électrons incidents.

$$A_{ech} = S_{eff} \vec{P} \cdot \vec{M} = S_{eff} P_m \quad (1.51)$$

et donc on trouve l'expression de la polarisation :

$$P_m = \frac{1}{S_{eff}} A_{ech} \quad (1.52)$$

Dans le cas de la détection de Mott, le détecteur n'est sensible qu'à la composante de la polarisation perpendiculaire au plan de diffusion. Dans le cas de la diffusion d'échange, la sensibilité dépend de la direction d'aimantation de la cible. Ainsi pour une même cible, deux jeux de bobines permettent d'aimanter l'échantillon dans les deux directions du plan, à 90° l'une par rapport à l'autre. Afin de réaliser la détection 3D, comme pour le détecteur de Mott, il faut alors dévier le faisceau d'électrons vers une seconde cible, identique à la première, tournée de 90° par rapport à la première.

On peut également définir une figure de mérite $\epsilon = \frac{N_{tot}}{N_0} S_{eff}^2$ caractéristique de l'efficacité du détecteur de spin. Les détecteurs VLEED ont généralement une figure de mérite de l'ordre de 10^{-2} et une fonction de Sherman comprise entre $0,2 < S_{eff} < 0,4$ [100]. Notons qu'une valeur de $\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-2}$ avec pour fonction de Sherman $S_{eff} = 0,5$ a récemment été reportée dans la littérature, permettant de résoudre des structures de bandes polarisées en spin sans compromis entre la résolution en énergie et en angle [103]. De telles valeurs sont atteintes en diffusant des électrons à très basse énergie (6 eV) sur une cible de FeO(1x1)/MgO(001) [103]. Ces valeurs démontrent que le détecteur VLEED est environ deux ordres de grandeur plus efficace que le détecteur de Mott ! Pour conclure, on peut donc dire que la diffusion de Mott reste la technique la plus utilisée pour réaliser des mesures de photoémission résolue en spin du fait de sa grande robustesse (l'or s'oxyde très peu au cours du temps, ainsi la fonction de Sherman de la cible reste stable sur plusieurs mois voire années). Avec de nombreuses améliorations depuis ses débuts, elle permet de réaliser des mesures combinant haute résolution en énergie, en angle et en spin [104]. Néanmoins la diffusion à basse énergie semble être beaucoup plus performante. Jusqu'ici sa plus grande limitation était la stabilité de la cible. En effet, celle-ci étant beaucoup plus réactive que dans le cas de la feuille d'or du détecteur de Mott, il est nécessaire de la régénérer régulièrement (ce qui complexifie également le système et le rend plus coûteux, il faut en particulier être capable d'avoir un système de préparation *in-situ* de la cible à l'intérieur du détecteur). On peut alors légitimement se questionner concernant l'évolution de la fonction de Sherman du détecteur et donc concernant la pertinence des mesures au cours du temps (mesures à l'instant $t = 0$ en comparaison de mesures à l'instant $t = 1$ mois par exemple). Néanmoins ce point semble être de moins en moins une limitation pour la technique. En effet, les détecteurs les plus récents semblent être stables sur une échelle de temps beaucoup plus longue avec une baisse de la performance de seulement $\approx 10\%$ en deux mois [103], les rendant ainsi parfaitement viables. Sous tous ces aspects, la technique VLEED devrait alors devenir la détection en spin la plus plébiscitée pour des expériences de photoémission très haute résolution en énergie, en angle et en spin.

Présentation et tests du nouveau bâti expérimental

L'institut Jean Lamour accueille depuis février 2015 un nouveau dispositif unique au monde : le tube Daum (Dépôt et Analyse sous Ultravide de nano Matériaux). Entièrement sous ultra-vide, cet outil exceptionnel permet maintenant la connexion de près d'une vingtaine d'expériences de dépôts et d'analyses. Le début de mon travail de thèse a été consacré à l'installation d'un nouveau bâti expérimental, connecté au tube. Constituée d'une MBE (Molecular Beam Epitaxy) et d'une chambre de photoémission haute résolution en angle et en spin (SR-ARPES), cette nouvelle expérience permet la synthèse et l'étude de matériaux aux propriétés électroniques remarquables (matériaux nano-structurés, isolants topologiques, graphène et ses dérivés, oxydes de métaux de transition aux propriétés remarquables, supraconducteurs, oxydes à basse dimension etc). Une des particularités et des forces de ce nouveau bâti est la possibilité de réaliser des mesures résolues en spin. Ce type de mesures apporte des informations fondamentales dans la compréhension des propriétés physico-chimiques des matériaux, qui sont gouvernées par le comportement de leurs électrons de valence. En particulier, certaines de leurs propriétés sont sous tendues par le degré de liberté de spin des électrons. Une des conséquences les plus connues du spin est le magnétisme, dont l'origine s'explique par une asymétrie de la densité d'états de spin up et down, séparée en énergie par le couplage d'échange. Comme nous l'avons déjà mentionné, cette propriété est mesurable en photoémission résolue en spin. Au delà de ces considérations, la photoémission résolue en spin peut aujourd'hui apporter des informations vitales en vue de la synthèse de nanostructures utilisées en électronique de spin. Dans la mesure où la polarisation en spin de tels systèmes est fonction de nombreux paramètres (épaisseur des couches, nature chimique etc), la photoémission résolue en spin apparaît comme l'outil idéal pour les caractériser et optimiser leur croissance. L'objectif étant de contrôler précisément la polarisation en spin en vue d'applications technologiques. Par exemple, la présence d'états de surface métalliques polarisés en spin dans les isolants topologiques 3D (prévue par des théories récentes mêlant des concepts mathématiques de topologie à ceux de la structure électronique en matière condensée) a été mise en évidence par des mesures de SR-ARPES. Il a été montré en particulier qu'il est possible de modifier, d'optimiser et donc de contrôler la polarisation en spin de tels matériaux en fonction de leur dopage électronique. Les grandes possibilités de modifications de la structure électronique résolue en spin de ces matériaux leur a ainsi donné une place de choix dans les recherches en électronique de spin. L'idée étant, à terme, de les implémenter dans des architectures réelles.

La possibilité de synthétiser et d'étudier de nouveaux matériaux exotiques dans le tube laisse imaginer de belles perspectives quant à une meilleure compréhension de leurs propriétés physiques fondamentales et quant à leur utilisation dans des dispositifs à fort impact technologique. L'utilisation d'un nouveau dispositif de photoémission haute résolution en énergie, en angle et en spin s'inscrit alors parfaitement dans ce contexte. En effet, historiquement la photoémission est plusieurs fois apparue comme une technique en pointe lors de l'émergence et le développement de nouveaux matériaux : cela avait déjà été le cas lors de l'émergence des supraconducteurs haute Tc (cuprates, pnictures etc ...) et récemment dans le cas des isolants topologiques avec la photoémission résolue en spin donc (entre autres). C'est le nouveau bâti de SR-ARPES connecté au tube que je vais présenter dans la suite de ce chapitre. Je vais tout d'abord le présenter succinctement, avant de démontrer ses performances à travers toute une série de tests expérimentaux. L'idée étant à chaque fois d'illustrer les performances

de ce nouveau dispositif avec des mesures sur des systèmes connus avant de passer à des mesures sur des matériaux plus originaux.

2.1 Présensation du nouveau bâti expérimental

Les six premiers mois de mon doctorat ont été consacrés à l'installation du nouveau bâti expérimental de SR-ARPES, connecté au tube. L'équipe de recherche "surfaces et spectroscopies" au sein de laquelle j'ai effectué mon travail de thèse dispose déjà d'une expérience d'ARPES haute résolution, couplé à un microscope à effet tunnel basse température et à une chambre de préparation [15]. Cependant, le projet tube a été pour elle l'occasion de se doter d'un nouveau dispositif de photoémission plus performant. En particulier ce dispositif permet de réaliser des mesures résolues en spin, à basse énergie et son analyseur de photoémission est de dernière génération. Nous allons maintenant présenter en détail ce nouveau dispositif :

Celui-ci est principalement composé de deux parties distinctes, présentées en Figure 2.1 :

- **Une chambre de préparation** ou MBE, permettant la préparation et la caractérisation de surfaces dans un environnement ultra-vide ($P \simeq 1.10^{-10}$ mbar). Elle dispose d'un canon à ions, d'un dispositif de diffraction d'électrons lents ou LEED (Low Energy Electrons Diffraction), de plusieurs cellules de dépôts par jets moléculaires ainsi que d'un manipulateur composé de deux étages permettant de faire varier la température entre 85 K et 1600 K.
- **Un bâti de photoémission** haute résolution, basse température (8, 7 K), basse énergie, résolu en énergie, en angle et en spin. D'une part ce dispositif permet l'étude des propriétés électroniques des états de valence (structure de bande, topologie de la structure électronique au niveau de Fermi ...) et de cœur (composition chimique, nature des liaisons chimiques ...) via l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique UV et X monochromatisés respectivement. En outre, la résolution en spin permet d'avoir accès à plusieurs composantes de la polarisation des électrons au sein du solide étudié.

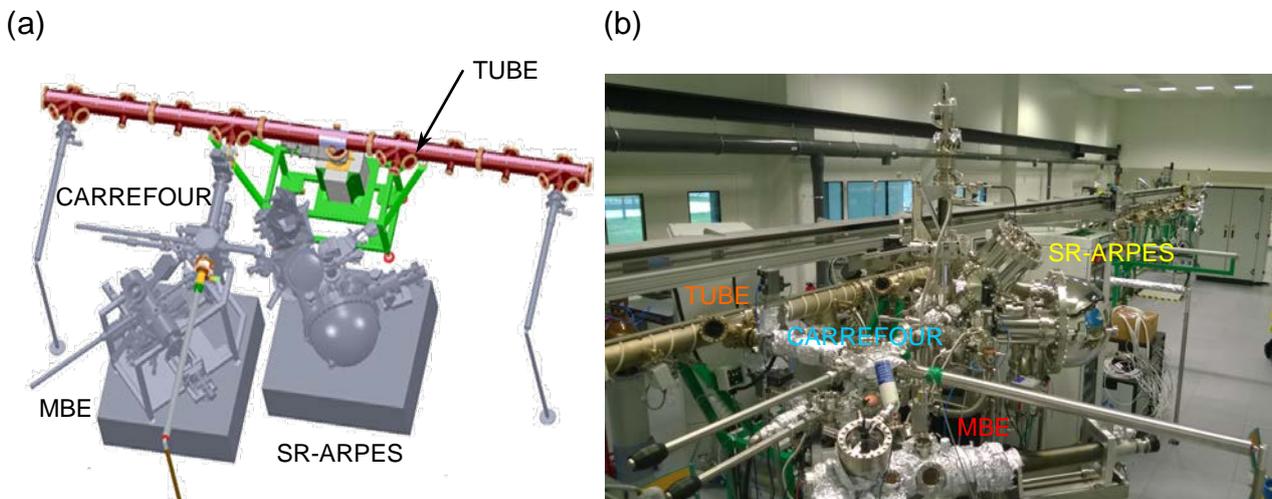


FIGURE 2.1 – Schéma du nouveau dispositif de photoémission haute résolution en énergie, en angle et en spin connecté au tube. (a) Schéma et (b) image réelle.

A noter également qu'un carrefour permet la connexion entre la chambre de préparation et la chambre de photoémission, ainsi que l'introduction d'échantillons via un SAS d'introduction rapide (*ex-situ*) ou via le tube (*in-situ*). Le tout est réalisé sous une pression $P \simeq 1.10^{-10}$ mbar, assurant une non contamination des échantillons lors des différents transferts entre les chambres.

2.1.1 Chambre de préparation et d'épitaxie

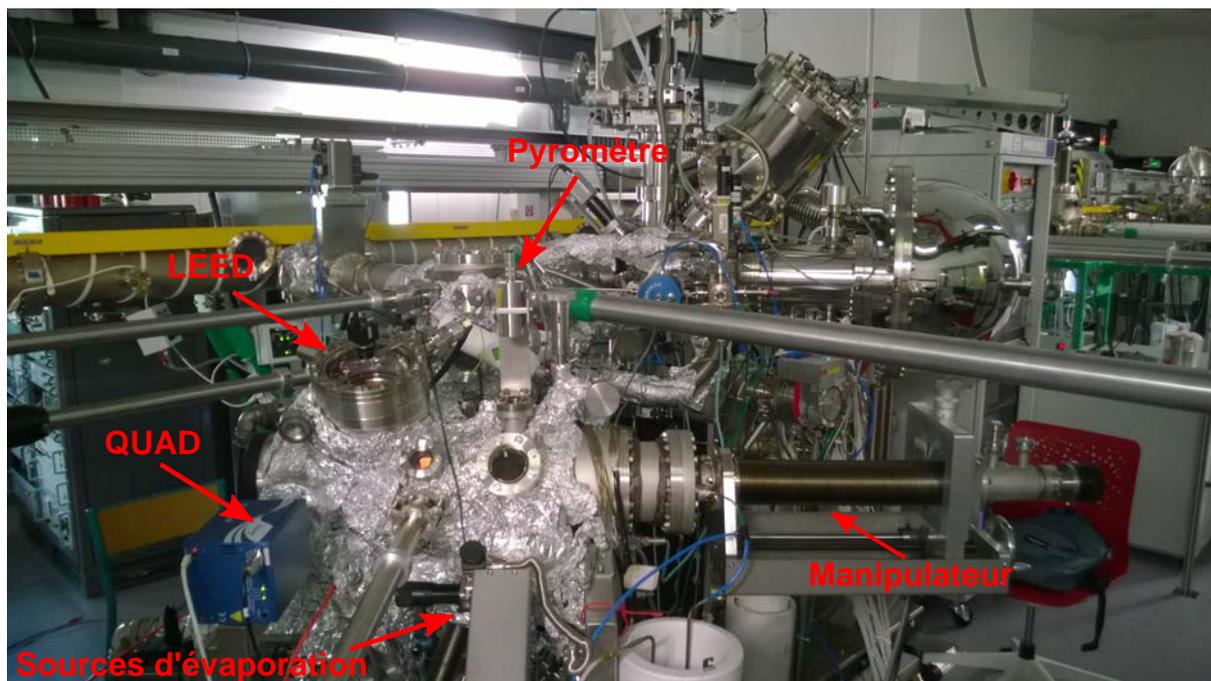


FIGURE 2.2 – Image de la chambre de préparation et d'épitaxie. Le QUAD correspond au spectromètre de masse quadrupolaire permettant de réaliser l'analyse d'espèces chimiques introduites dans la chambre en fonction de leur numéro atomique.

Cette chambre a pour objectif de préparer et de caractériser les échantillons *in-situ*, en particulier leur surface. Une image de cette chambre est présentée en Figure 2.2. Afin de les préparer, les échantillons sont déposés sur un manipulateur amovible disposant de deux étages de réception. Le premier est un étage chaud permettant le recuit des échantillons à haute température (jusqu'à 1350°C), ce qui peut être fondamental lors de la préparation de certains échantillons (c'est le cas du Ru par exemple, dont nous aurons l'occasion de parler dans la seconde partie de ce manuscrit). Le système de chauffage est résistif, c'est à dire que pour atteindre de telles températures, on fait simplement passer un courant à travers un filament placé sous l'échantillon. Ainsi, le rayonnement émis par effet Joule va chauffer l'échantillon. Afin d'atteindre une température de 1350°C (mesuré par l'intermédiaire d'un pyromètre placé à l'émission normale de l'échantillon) il est nécessaire de faire passer près de 10 A à travers ce filament. Malgré ces fortes contraintes, c'est un système très robuste au cours du temps et relativement propre (la pression est inférieure à 10^{-8} mbar dans la chambre à cette température). Le second étage est un étage froid permettant de refroidir les échantillons aux alentours de 85 K. Cela est réalisé au moyen du transfert d'azote liquide à travers une conduite en inox qui vient refroidir un bloc de cuivre placé sous l'échantillon. Il peut être utile de refroidir les surfaces lorsque l'on réalise du LEED par exemple (réduction de l'agitation thermique, transition de phases ...) ou encore lorsque l'on souhaite déposer à froid. Les détails du manipulateur de la chambre de préparation sont donnés en Figure 2.3. Cette chambre dispose également d'un LEED, et de plusieurs cellules d'évaporation permettant la croissance épitaxiée de couches minces, notamment à la surface de monocristaux. Le flux de chacune des sources est contrôlé par une micro-balance à quartz. Il existe une source par bombardement électronique (EFM), des cellules de Knudsen (Kentax et MBE Komponent) ou encore une source d'oxygène atomique (SPECS) : celle-ci permet de créer un plasma d'oxygène qui dans certaines conditions d'utilisation conduit à l'envoi d'une grande majorité d'atomes d'oxygène neutres à la surface de l'échantillon étudié. Il est également possible d'introduire de l'oxygène moléculaire via une bouteille d'O₂ reliée à une vanne de fuite. Un canon de bombardement ionique à cathode froide (ISE5) est également utilisable sur le dispositif, il permet le bombardement des surfaces par des ions argon. Finalement la chambre dispose d'un spectromètre de masse quadrupolaire (QUAD) permettant de réaliser des tests de fuites ainsi que des contrôles réguliers de la qualité des gaz introduits dans la chambre.

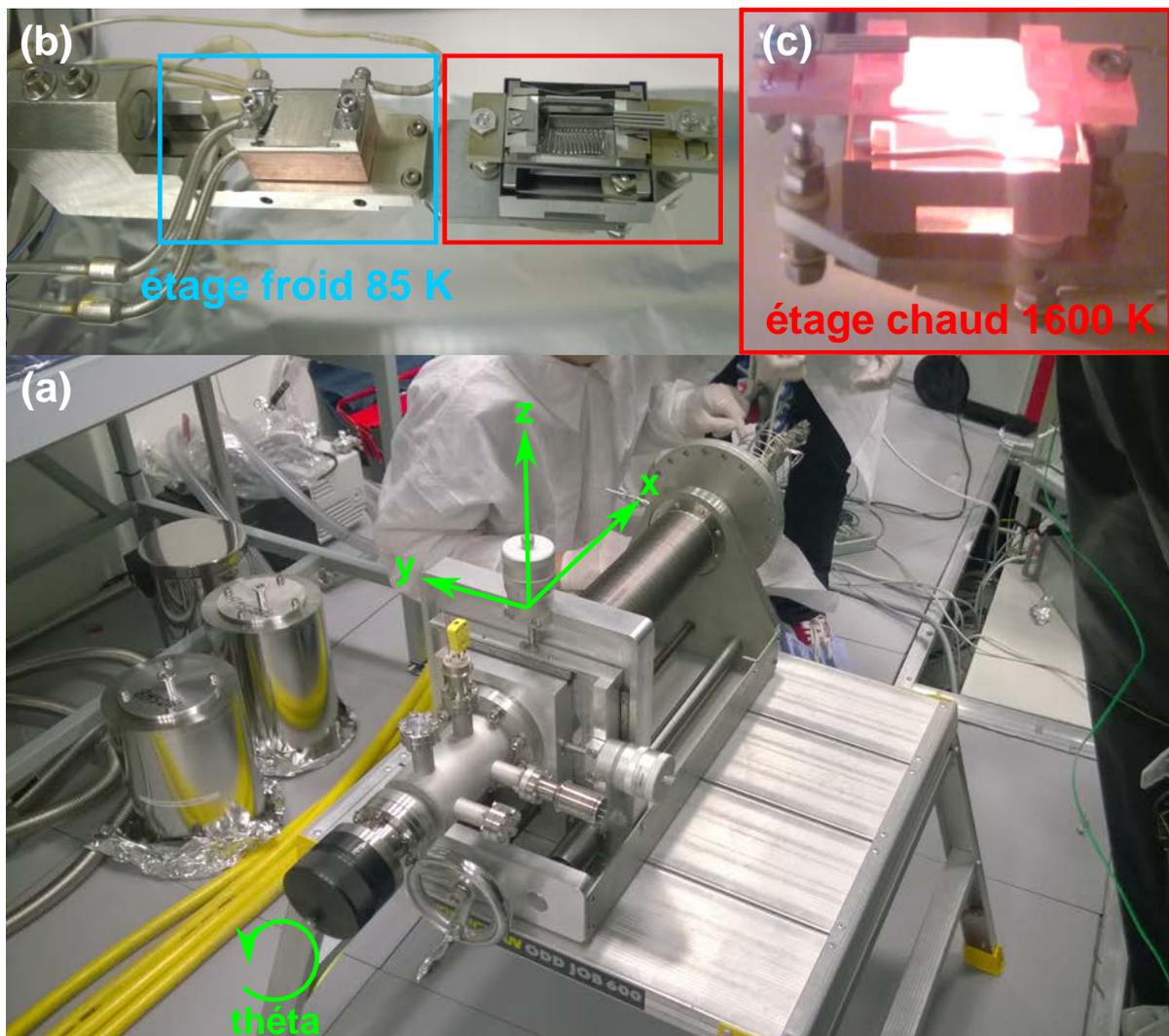


FIGURE 2.3 – Manipulateur de la chambre d'épitaxie. (a) Image d'ensemble du manipulateur, mettant en évidence ces trois axes de translation et son axe de rotation. (b) Photo des deux étages utilisables : à gauche l'étage froid et à droite l'étage chaud. (c) Image de l'étage chaud lors du chauffage à blanc d'un échantillon à 1600 K.

Préparation des échantillons

Afin de préparer les échantillons monocristallins (que cela soit des couches minces de plusieurs dizaines de nm ou des monocristaux de taille macroscopique), on commence par nettoyer leur surface en réalisant un bombardement ionique. Ce bombardement va avoir pour effet de retirer les impuretés en surface de l'échantillon. Le principe de fonctionnement d'un canon de bombardement ionique (ici à cathode froide) est relativement simple. Une cavité remplie de gaz (d'argon dans notre cas) joue le rôle de la cathode alors qu'une anode est portée à haute tension. Cette différence de potentiel va avoir pour effet de ioniser le gaz présent et ainsi de générer un plasma à l'intérieur de la cavité. L'application d'un champ magnétique longitudinal a alors pour effet de dévier fortement les électrons par rapport aux ions en présence (du fait d'une force de Lorentz plus importante). Ainsi, seuls les ions pourront traverser l'ouverture vers les lentilles électrostatiques permettant de les focaliser sur l'échantillon. Cela est détaillé en Figure 2.2. Ce type de bombardement est réalisé sous une pression d'Ar constante de l'ordre de 10^{-6} mbar. Après ce traitement, l'échantillon n'est plus organisé à l'échelle atomique, il est très inhomogène. En d'autres mots il a perdu son caractère monocristallin. Afin de retrouver la cristallinité, il est alors nécessaire de le recuire. Pour cela on utilise donc un chauffage résistif. De cette façon on va homogénéiser/lisser sa surface et ainsi lui permettre de retrouver un ordre à longue distance, tout en ayant éliminé

les impuretés initialement présentes en surface. Dans le cas d'un monocristal de Cu(111) ces deux étapes sont généralement suffisantes pour préparer une surface satisfaisante : on bombarde pendant une dizaine de minutes à 750 eV puis on recuit autour de 550°C pendant quelques minutes. Néanmoins il peut être nécessaire de complexifier les traitements de surfaces dans le cas de cristaux plus complexes (ou qui ont une qualité inférieure dès le départ). Par exemple un monocristal de Ru se contamine beaucoup en carbone par rapport aux métaux nobles comme le Cu, l'Ag ou l'Au. Ainsi une simple préparation décrite ci-dessus ne suffira pas à préparer une surface satisfaisante. Pour ce faire on doit réaliser un bombardement ionique suivi de recuits sous oxygène moléculaire successifs (pour drainer le carbone qui remonte en surface depuis le volume lors du recuit : on peut utiliser de l'oxygène moléculaire ou atomique) avant un recuit final à très haute température, nécessaire pour lisser la surface et ainsi obtenir de grandes terrasses et donc un ordre cristallin à très longue distance (critique pour mesurer des spectres de qualité en photoémission). On verra par la suite que pour obtenir un échantillon de Ru de qualité acceptable, il peut être nécessaire de répéter cette procédure plusieurs centaines de fois !

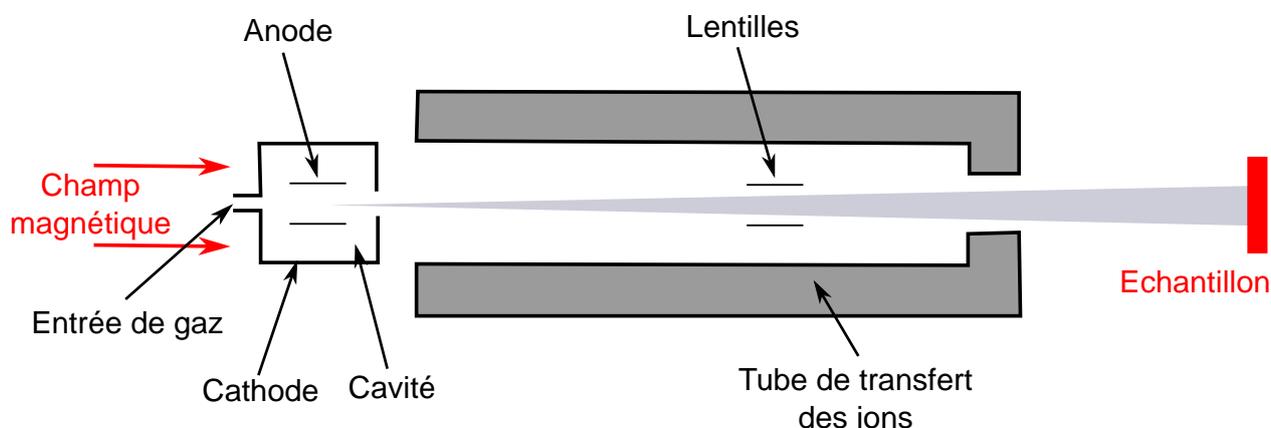


FIGURE 2.4 – Schéma illustrant le principe de fonctionnement du bombardement ionique à cathode froide.

Les monocristaux sont souvent utilisés comme support pour l'épitaxie de couches minces à leur surface. En effet, une fois leur surface préparée, ce sont des substrats de choix du fait de leur ordre à très longue distance, propice à la croissance. Pour réaliser ce type de dépôt on peut soit utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique, soit des cellules de Knusden. Dans les deux cas le principe va être de chauffer un matériau afin de le déplacer le long de son diagramme de phase et donc d'atteindre son point de sublimation. Dans le premier cas on chauffe via le bombardement du matériau par des électrons portés à haute vitesse ; dans l'autre cela est réalisé par effet Joule c'est à dire que l'on fait rayonner un filament à travers duquel on fait passer un courant, ce rayonnement chauffe le matériau à évaporer. On parle d'épitaxie par jet moléculaire car sous ultra-vide, les atomes du matériau évaporé ont un libre parcours moyen plus grand que la distance séparant la cellule de l'échantillon. Ainsi les atomes ont un mouvement rectiligne. Afin de connaître les conditions optimales lors du dépôt, on peut utiliser une micro balance à quartz. C'est une balance composée d'un cristal de quartz oscillant à une fréquence très particulière, toute modification de cette fréquence va pouvoir être convertie en une mesure très précise de la quantité de matière que l'on dépose dans des conditions expérimentales données (paramètres de la source, distance source-échantillon, angle d'évaporation, nature du matériau ...). A noter que pour que cette mesure ait un sens, il est nécessaire de refroidir la balance afin de supprimer les dérives thermiques (pouvant être provoquées par le rayonnement environnant). Néanmoins, cette mesure seule ne permet pas, dans la majorité des cas, une calibration précise du taux de dépôt. Il est alors généralement nécessaire d'y coupler un suivi en temps réel par de la diffraction d'électrons à haute énergie (RHEED), ou encore l'utilisation de techniques sensibles à l'épaisseur déposée (STM, photoémission Auger, XPS quantitatif ...).

Diffraction LEED

Nous venons de voir qu'il est possible de préparer des surfaces *in-situ* sur le nouveau dispositif connecté au tube. Une fois la surface préparée, il est nécessaire d'en vérifier la qualité. Pour cela on peut utiliser différentes techniques de surface sous vide : STM, photoémission Auger, photoémission X, LEED etc. Dans la chambre de préparation, il est possible d'utiliser le LEED. La diffraction d'électrons lents ou LEED est une technique permettant d'avoir accès à des informations concernant l'arrangement atomique en surface.

Son principe de fonctionnement est illustré en Figure 2.5 dans le cas d'un monocristal de Ni(111) : un faisceau d'électrons d'énergie pouvant varier entre 20 et 500 eV est focalisé sur l'échantillon à la normale de celui-ci. A ces énergies, les électrons ont une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux. Ainsi ils vont être diffractés de manière cohérente et donner un cliché de diffraction caractéristique de la symétrie du réseau cristallin de l'échantillon étudié. Ce cliché est visualisé par l'intermédiaire d'un écran phosphorescent sur lequel l'impact des électrons crée des taches lumineuses, enregistrées par une caméra CCD et un système d'acquisition. Lors de ce processus les électrons sont diffractés élastiquement, ainsi ils ont une énergie de quelques dizaines d'eV et donc un libre parcours moyen relativement faible. D'après la Figure 1.3 cela fait du LEED une technique très sensible à la surface de l'échantillon étudié. La sensibilité à la surface du LEED et celle de la photoémission UV étant du même ordre de grandeur, on peut donc avoir une bonne idée de la qualité de l'échantillon que l'on va sonder en photoémission en réalisant un cliché LEED préliminaire. De plus, l'analyse fine d'un cliché LEED peut apporter d'autres renseignements : largeur des pics de diffraction proportionnelle au taux d'impuretés en surface, anneau de diffraction signature d'une multitude de domaines, existence de surstructures de surface liées à des contaminants etc. Une analyse fine peut donc permettre de se renseigner quant à la morphologie en surface de l'échantillon. C'est un point crucial pour obtenir un spectre de qualité en photoémission dans la mesure où la celle-ci moyenne à l'échelle du mm avec une lampe UV "standard", du fait de la taille du spot macroscopique (l'idéal étant de pouvoir coupler LEED et STM avant de réaliser des mesures de photoémission).

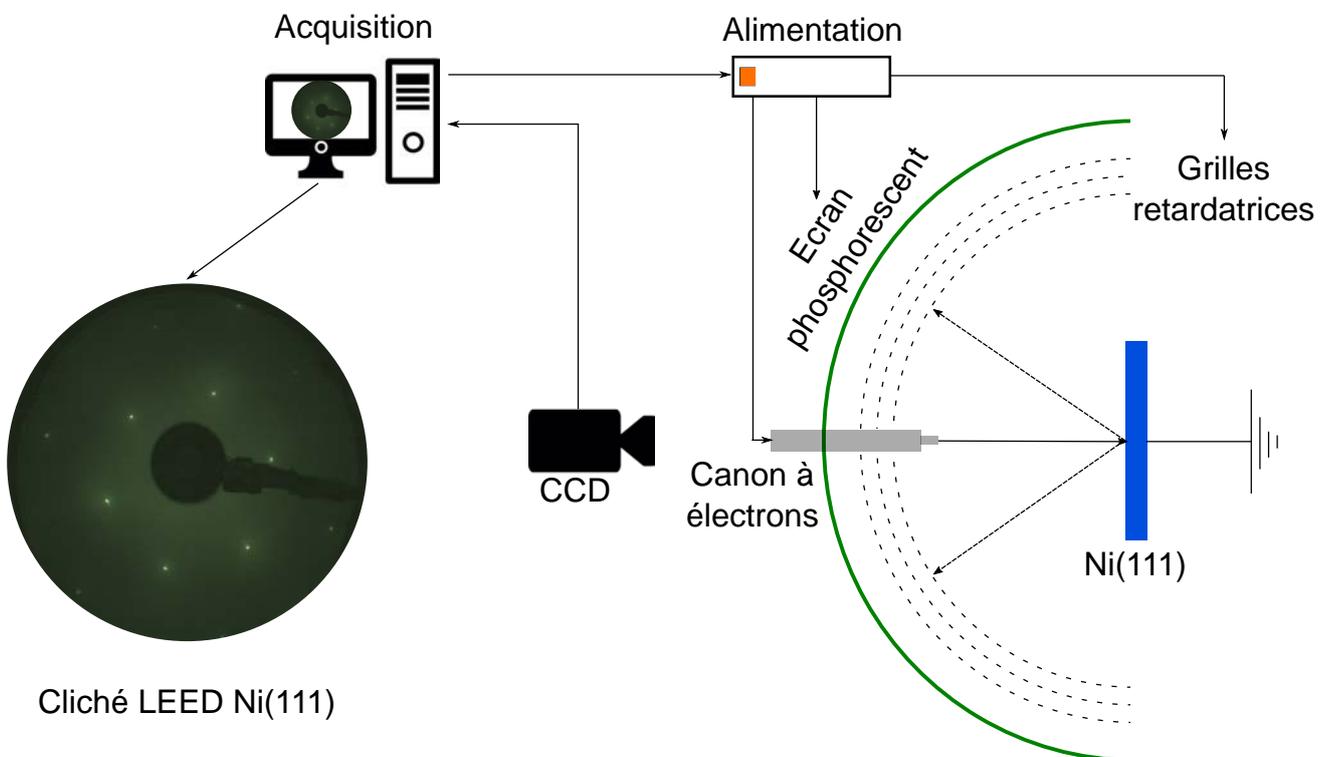


FIGURE 2.5 – Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un dispositif LEED. L'échantillon doit être relié à la masse afin d'éviter qu'il ne se charge au cours de l'expérience.

2.1.2 Chambre d'analyse des propriétés électroniques : SR-ARPES

La chambre de photoémission, présentée en Figure 2.6, est composée d'un analyseur hémisphérique haute résolution en énergie et en angle. Couplé à l'analyseur hémisphérique, le détecteur de spin, composé de deux détecteurs de Mott, permet la réalisation de mesures de photoémission résolues en spin. Ces mesures sont réalisées au moyen de sources UV monochromatisées : la chambre est alors dotée d'une lampe He et d'une lampe Xe ainsi que d'un monochromateur UV. En plus des lampes UV, le dispositif est équipé d'un tube X monochromatisé permettant de réduire la largeur d'excitation et donc de mesurer les raies de cœurs avec une haute résolution en énergie. Finalement, un manipulateur cinq axes permet l'orientation précise de l'échantillon. Ce manipulateur est doté d'un cryostat permettant le refroidissement de l'échantillon (8,7 K) ainsi que son réchauffement (400 K) pour des mesures en fonction de la température. Dans la suite, nous allons détailler chacun de ces éléments, en commençant par l'analyseur de photoémission.

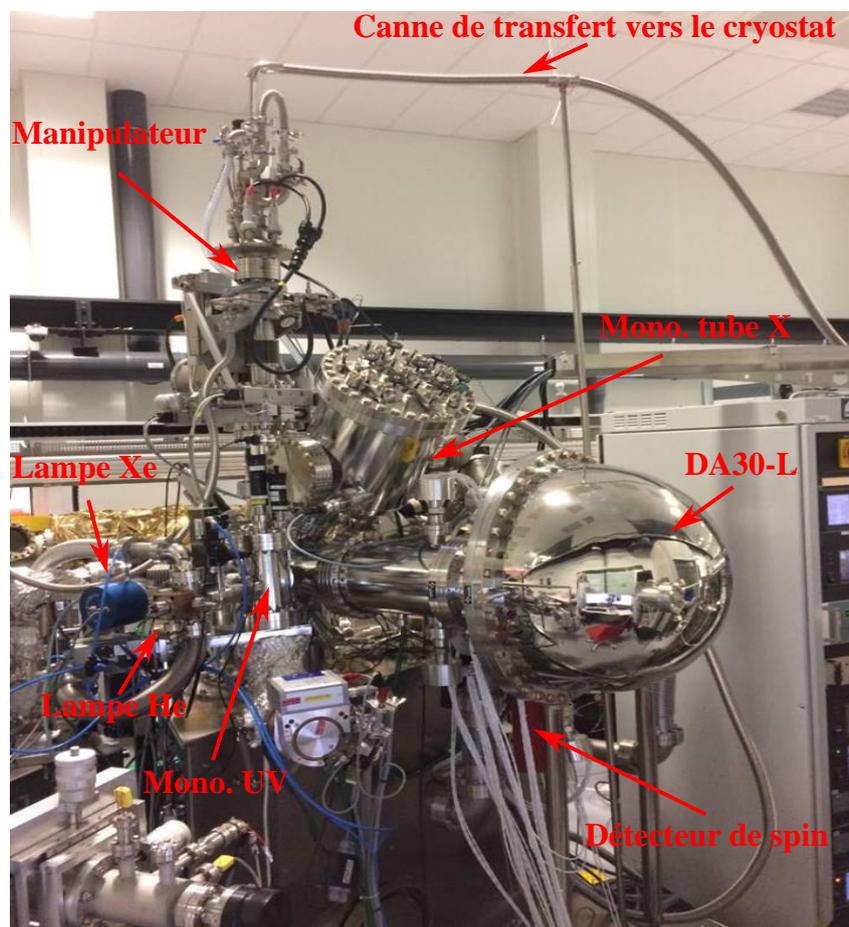


FIGURE 2.6 – Image de la chambre de photoémission haute résolution.

Analyseur de photoémission

L'analyseur de photoémission installé sur le nouveau dispositif est un analyseur hémisphérique dont le principe de fonctionnement a été détaillé en section 1.3.1. C'est un analyseur DA30-L dernière génération permettant d'obtenir une haute résolution en énergie ($< 1\text{meV}$) et en angle ($\Delta\theta < 0,1^\circ$) : nous démontrerons ces hautes performances en section 2.2.3 en étudiant le niveau de Fermi d'un polycristal de Cu à basse température et en section 2.2.4 par l'étude de la dispersion de l'état de Shockley de l'Au(111) respectivement. De plus il

dispose d'un système de défectrices permettant la détection des électrons en fonction de leur angle pas seulement suivant la direction de la fente d'entrée de l'analyseur mais selon un cône de détection d'environ $\pm 15^\circ$. Nous testerons également les performances de ce mode de détection, à nouveau à travers l'étude de la surface d'un monocristal d'Au(111). En outre, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'analyseur possède une configuration particulière permettant de collecter une partie des électrons et de les envoyer au niveau de deux détecteurs de spin distincts. Différentes images de cet analyseur sont données en Figure 2.7.

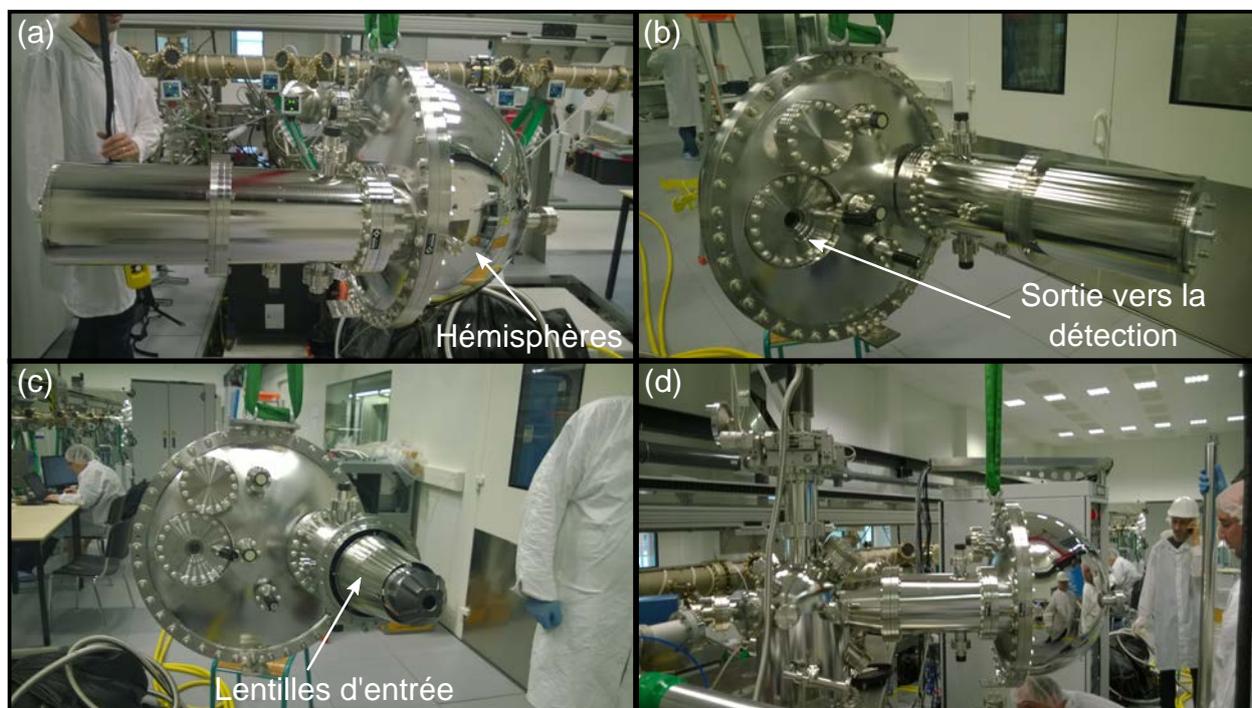


FIGURE 2.7 – Analyseur hémisphérique dernière génération DA30-L. (a)(b) Images de l'analyseur avant sa connexion à la chambre de photoémission, le nez de l'analyseur est protégé par un cache. (c) Sans cache. (d) Connexion de l'analyseur à la chambre de photoémission.

Détecteur de spin

On a vu comment il était possible de coupler à l'analyseur hémisphérique un détecteur de spin en section 1.4. Ainsi, un détecteur de spin contenant un détecteur de Mott 2D est couplé à notre DA30-L. Cela est représenté en Figure 2.8. Le faisceau d'électrons passe par une entrée spécifique (dont la taille est ajustable depuis l'extérieur, mécaniquement) le conduisant vers le détecteur de spin. Les électrons traversent alors la lentille de transfert et atteignent le détecteur de Mott. Notre détecteur de Mott dispose de deux jeux de deux channeltrons placés à 120° de l'axe d'incidence des électrons, ainsi que d'une cible en or portée à 25 kV par la haute tension. Ces différents éléments permettent de maximiser la fonction de Sherman de notre détecteur, comme nous l'avons déjà discuté. On parle de détecteur de Mott 2D car chacun des couples de détecteurs va permettre de mesurer une des trois composantes de la polarisation : dans notre cas une composante dans le plan et une hors plan. Si l'on souhaite avoir accès à la troisième composante il faudrait ajouter un second détecteur de spin au niveau de la bride 200 CF présentée en Figure 2.8, détecteur en tout point similaire au premier. Nous serons amené à tester ce détecteur de spin dans la suite de ce chapitre.

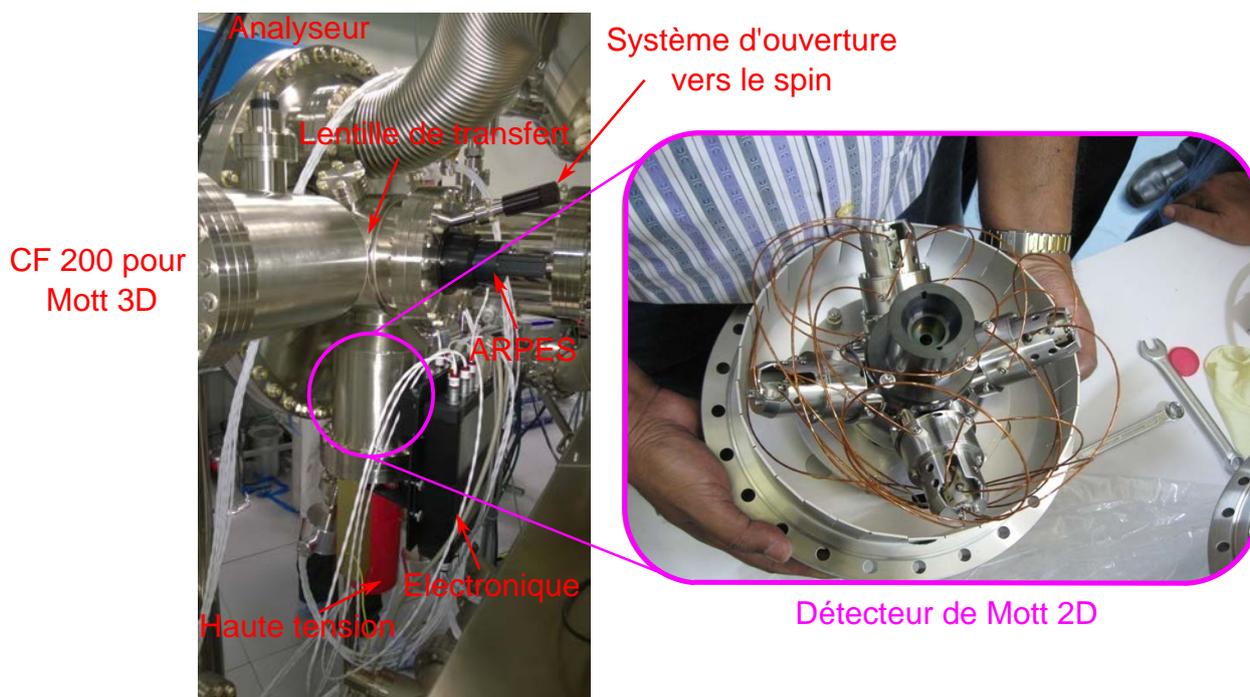


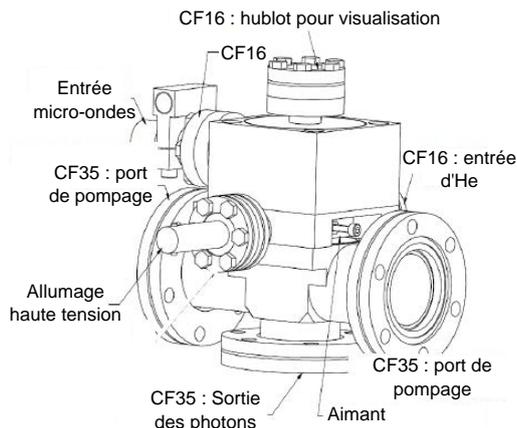
FIGURE 2.8 – A gauche : image du détecteur de spin couplé à l’analyseur de photoémission. A droite : image du détecteur de Mott à l’intérieur du détecteur de spin. On discerne bien les couples de deux channeltrons placés à 120° par rapport à la verticale, correspondant à la direction du faisceau d’électrons incident (image reprise du laboratoire du Prof. Kalobaran Maiti).

Lampes et monochromateur UV

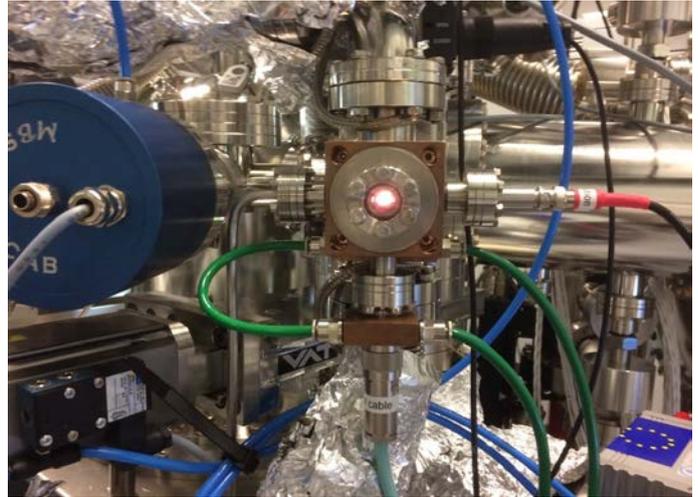
Afin de réaliser des expériences de photoémission résolue en angle au niveau de la bande de valence, on a vu qu’il était nécessaire d’utiliser des sources de photons dans le domaine UV. Ainsi le nouveau dispositif dispose de deux sources UV basées sur la même technologie : le plasma au sein de celles-ci est créé par résonance cyclotron électronique (ou ECR pour Electron Cyclotron Resonance) induite par micro-ondes. L’avantage de ces sources est le fait que le flux de photons en sortie est de plusieurs ordres de grandeurs supérieur à celui d’une lampe à plasma utilisant un filament. Le schéma détaillé ainsi que des images de chacune des deux lampes est donné en Figure 2.9. En Figure 2.9(a)(b) on s’intéresse en particulier à la lampe MBS L1 permettant de travailler avec un plasma d’He. Ce plasma d’He produit plusieurs lignes spectrales dont les deux principales sont l’HeI (21,2 eV) et l’HeII (40,8 eV). Elle dispose d’un pompage différentiel permettant de réduire la pression dans la chambre de photoémission lors de son utilisation : c’est le principal problème de la lampe He car aucun verre n’est transparent aux photons de cette énergie, il est donc impossible d’isoler la lampe de la chambre lors des mesures (une vanne est tout de même présente pour isoler la chambre et la lampe en cas de problème). La deuxième lampe est une lampe MBS T1 qui peut travailler au Xe, représentée en Figure 2.9(c)(d). Le plasma de Xe produit quant à lui des lignes spectrales à 8,44 eV (XeIA) et 9,57 eV (XeIB) : il est dans ce cas possible d’isoler la lampe de la chambre de photoémission par l’utilisation d’un verre en MgF_2 dont la transmittance à 8,44 eV est de l’ordre de 80 % [80]. Afin de sélectionner chacune de ces lignes spectrales, chacune des deux lampes est couplée à un monochromateur UV commun : un modèle MBS TM-1 présenté en Figure 2.10. Celui-ci est composé de deux réseaux amovibles permettant la sélection des énergies pertinentes dans le cas de l’He et du Xe (dans le cas du Xe il y a déjà une première réfraction), avec une transmittance très satisfaisante. On choisit l’un ou l’autre des deux réseaux par l’intermédiaire d’une translation verticale, la sélection des lignes spectrales se fait par la rotation du réseau : deux angles différents pour le réseau de l’He correspondront par exemple à l’HeI et à l’HeII, le changement d’énergie de photons est donc très rapide. Le monochromateur UV est pompé par une pompe turbo moléculaire dédiée, permettant d’abaisser le vide à travers le capillaire laissant passer les photons : cela est important dans le cas de la lampe He qui est directement connectée au monochromateur et à la chambre de photoémission lors des mesures.

L'utilisation combinée de ces deux lampes permet d'étudier à la fois les détails fins de la structure électronique proche du niveau de Fermi et de l'émission normale, via l'utilisation de la basse énergie et donc de la lampe au Xe, et de manière plus large avec la lampe He. Néanmoins dans les deux cas, les largeurs intrinsèques d'excitation restent très faibles : environ 1 meV dans le cas de l'HeI et 0,5 meV dans le cas du XeI. Ce sont ces deux sources de photons que nous avons utilisées dans la suite de ce manuscrit, en plus du rayonnement synchrotron.

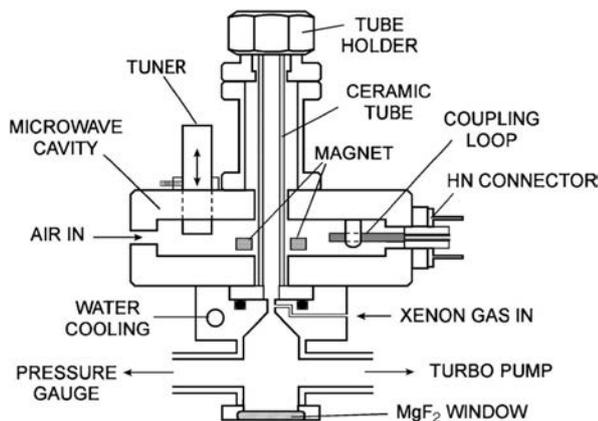
(a) **Lampe à décharge L1**



(b)



(c) **Lampe à décharge T1**



(d)

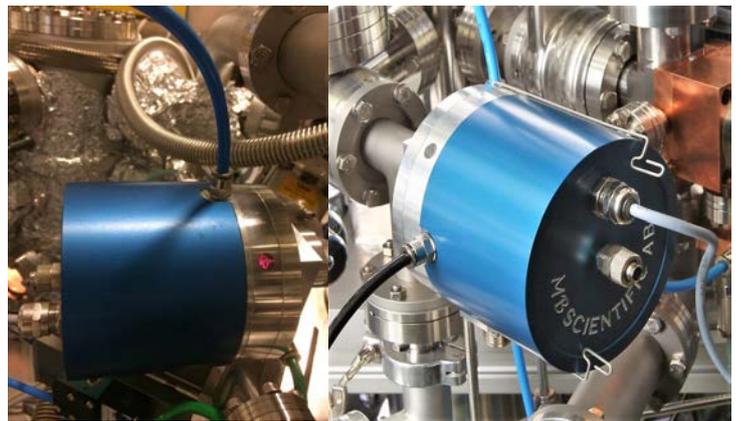


FIGURE 2.9 – Lampes UV disponibles dans la chambre de photoémission. (a) Schéma détaillant la lampe UV modèle L1 de MBS d'après [105]. (b) Image de la lampe en cours de fonctionnement. (c) Schéma détaillant la lampe UV modèle T1 de MBS, dans le cas du Xe, d'après [80].(d) Image de la lampe en cours de fonctionnement (à gauche) et en dehors de son cours de fonctionnement (à droite).

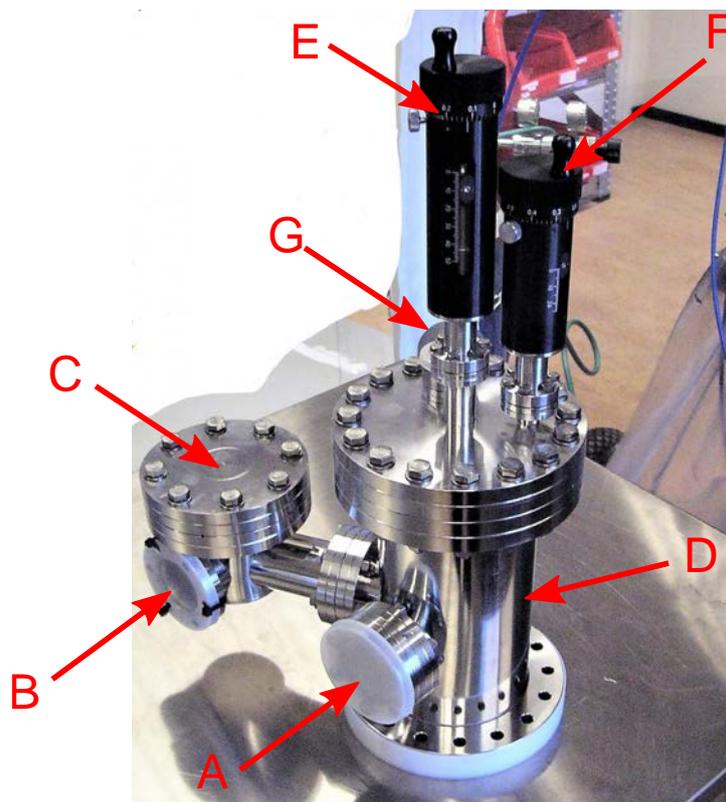


FIGURE 2.10 – Monochromateur UV MBS TM-1 (A) Lampe He MBS L1 (B) Lampe Xe MBS T1 (C) Chambre de première réfraction pour le Xe (D) Chambre de réfraction composée de deux réseaux, un premier pour le Xe et un second pour l'He (E) Translateur vertical des réseaux (F) Rotation des réseaux pour la sélection en énergie (G) Capillaire d'extraction des photons vers la chambre de photoémission.

Tube X monochromatisé

Afin de réaliser de la photoémission X et donc d'étudier les raies de cœurs, la chambre de photoémission est équipée d'un tube X avec une anode en Al, sur laquelle sont projetés des électrons émis depuis une cathode à une énergie de 15 kV. Comme on l'a vu en section 1.3.4, la transition AlK_{α} correspond à une énergie de photons de $h\nu = 1486,7$ eV. C'est cette transition que l'on exploite pour étudier les raies de cœurs des échantillons étudiés. Toutefois la raie d'émission K est large et asymétrique car constituée de plusieurs transitions, notamment la K_{α} et la K_{β} . Dans le but de réduire au maximum la largeur de cette raie spectrale, et donc ne retenir que la transition AlK_{α} à l'énergie qui nous intéresse, on couple au tube X un monochromateur. Le monochromateur est raccordé à la chambre de photoémission par l'intermédiaire d'une bride CF100. Il est composé d'une feuille métallique d'aluminium transparente aux rayons X de cette énergie, qui va permettre de réduire la pression dans la chambre lors de l'utilisation : la pression dans le monochromateur est de l'ordre de 10^{-9} mbar alors que dans la chambre de photoémission on sera dans les bas 10^{-10} permettant ainsi de préserver la surface de l'échantillon au cours des mesures du fait d'une faible contamination : Figure 2.11(a,b). La partie fondamentale se trouve au niveau du "couvercle" du monochromateur. Représenté en Figure 2.11(c,d), celui-ci abrite les sept cristaux de α -quartz permettant de diffracter les rayons X de manière cohérente. La position et la température de ces cristaux sont parfaitement contrôlées. La position des sept cristaux est réglable depuis l'extérieur (celle-ci a été calibrée au départ mais peut demander un léger ajustement après un étuvage par exemple), elle est optimisée pour que les sept cristaux focalisent le rayonnement X en un même point sur l'échantillon : la distance optimale étant de 637 mm et l'angle de réfraction est de $23,2^{\circ}$. De plus leur température est constamment stabilisée à $55^{\circ}C$ par un système de lampes d'étuvage à l'intérieur du monochromateur. L'objectif est de limiter les variations de la distance interréticulaire du réseau diffractant (des cristaux donc) en fonction de la température ambiante du laboratoire, paramètre important dans le cas de la diffraction de Bragg.

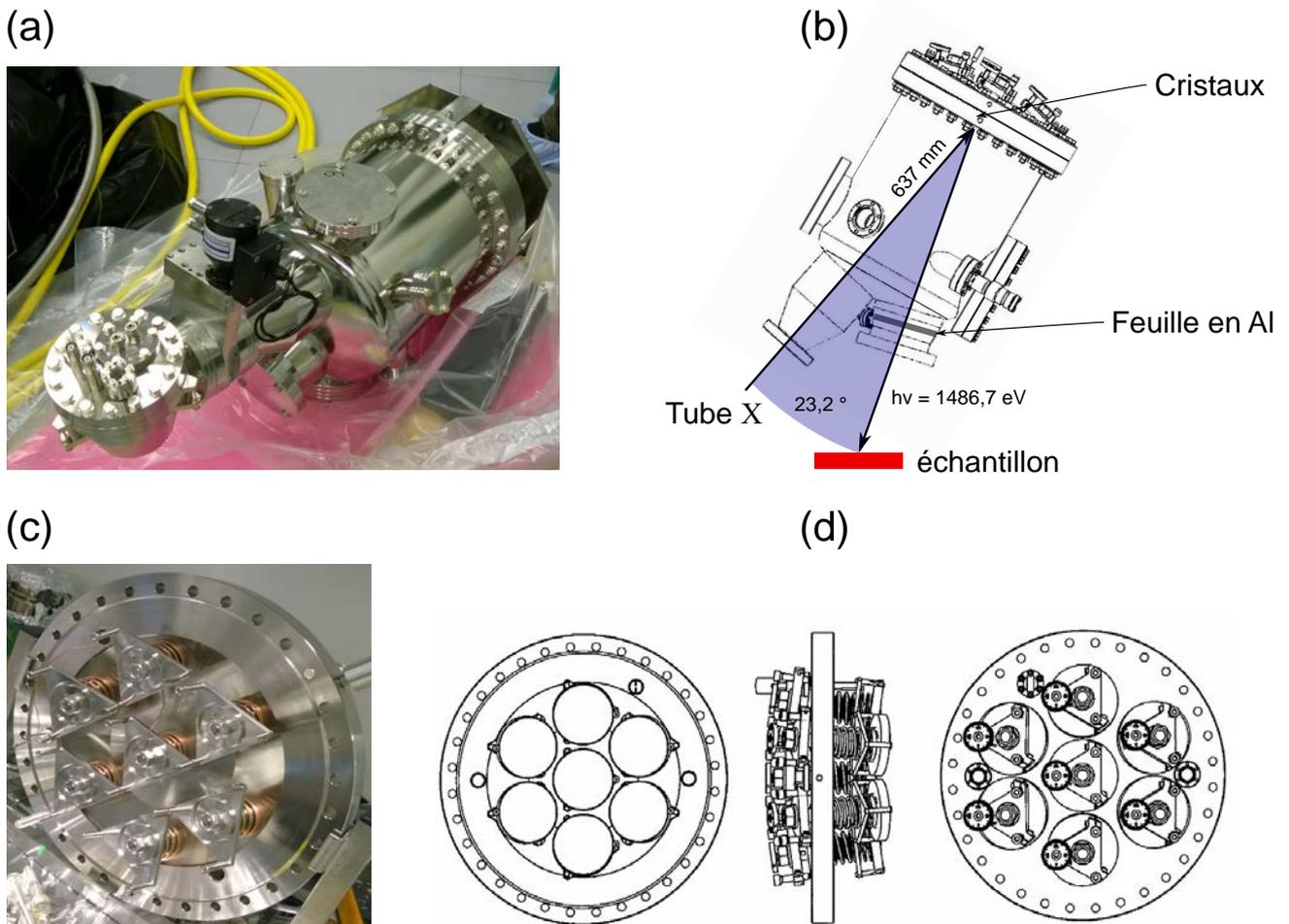


FIGURE 2.11 – (a) Photo du tube X couplé au monochromateur. (b) Schéma détaillant le monochromateur. (c) Image du couvercle supérieur contenant l'ensemble des cristaux côté vide et les vis de réglages ce ces derniers côté atmosphère. Ici la vue est côté vide .(d) Schéma du couvercle côté vide avec les cristaux (à gauche), vue de profile (au centre) et vue des vis de réglages depuis l'extérieur (à droite).

L'ensemble de ce dispositif permet alors des mesures avec une haute résolution en énergie comparé à un tube X non monochromatisé (0,3 eV contre environ 1 eV), sous une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar et avec un flux de photons relativement important du fait de l'addition du signal provenant de chacun des sept cristaux. Nous reviendrons sur les performances du tube X monochromatisé dans la section 2.2.2.

Manipulateur et cryostat porte échantillon

Le manipulateur de la chambre de photoémission est un manipulateur 5 axes : $x = [-12,5; 12,5]$ mm, $y = [-12,5; 12,5]$ mm, $z = [0; 120]$ mm, $\theta = [-360; +360]^\circ$ et tilt = $[-20; +40]^\circ$. Ces différents mouvements permettent une orientation optimale de l'échantillon par rapport au nez de l'analyseur et au flux de photons, ainsi que la possibilité d'explorer une large partie de l'espace réciproque. Chaque mouvement est motorisé et pilotable depuis un ordinateur. Le logiciel de pilotage étant couplé au logiciel d'acquisition des spectres de photoémission, il est alors possible de réaliser des séries de spectres automatisés ! C'est un gain de temps énorme lorsque l'on veut réaliser des surfaces isoénergétiques et explorer l'espace réciproque dans une large gamme de vecteur d'onde.

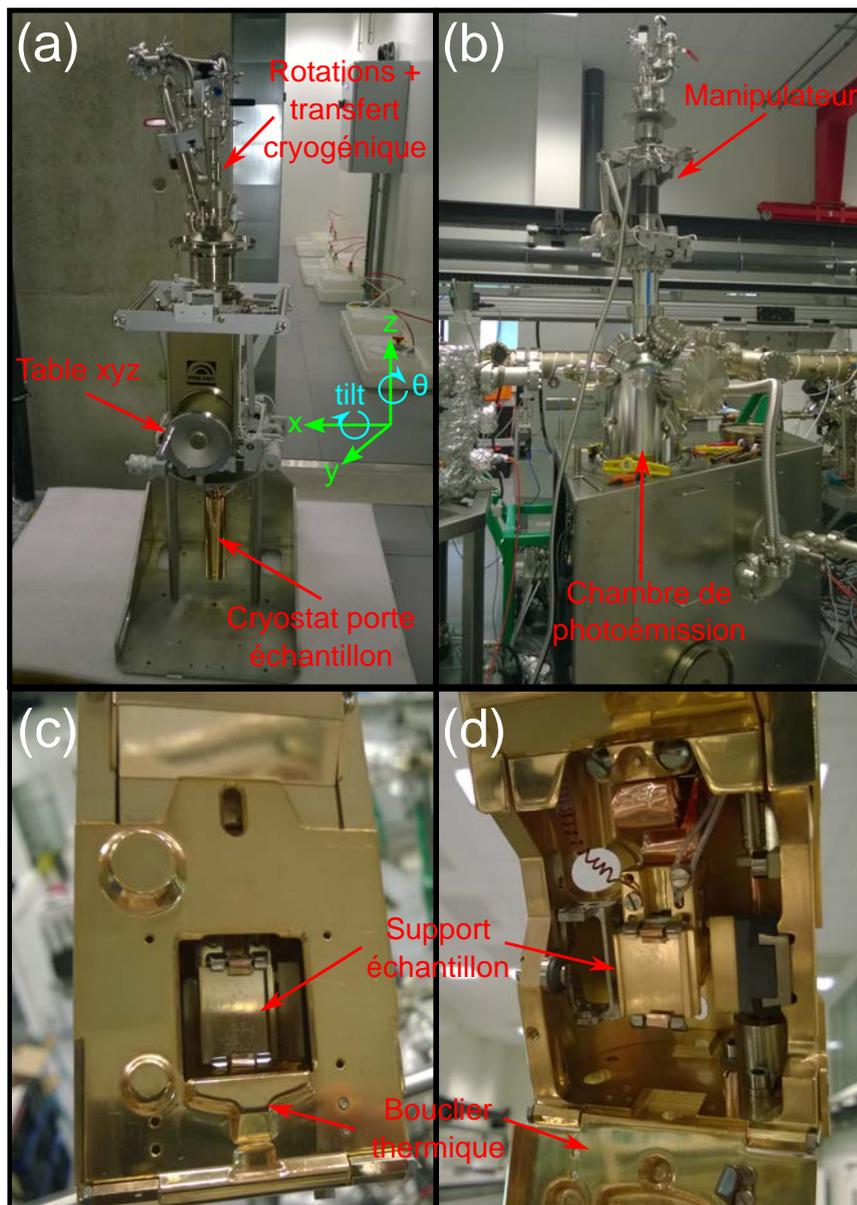


FIGURE 2.12 – Manipulateur cinq axes PREVAC (a) à l’extérieur de la chambre de photoémission avant son montage et (b) une fois connecté à la chambre de photoémission. (c) Porte échantillon avec le bouclier thermique fermé et (d) avec le bouclier thermique ouvert.

De plus le manipulateur est doté d’un cryostat porte échantillon. Celui-ci permet de descendre à une température de 8,7 K au plus bas, via le transfert d’helium liquide au travers d’un échangeur au niveau de l’échantillon. Cette valeur est atteignable dans le cas où le bouclier thermique est utilisé, dans le cas contraire la température est plutôt égale à 10 K. Ces différents aspects sont présentés en Figure 2.12 avec en particulier des images du manipulateur avant et après son installation dans la chambre de photoémission, ainsi que des images du cryostat porte échantillon porte ouverte et fermée. La connaissance de la température réelle de l’échantillon n’est pas possible par une mesure directe : en effet le capteur de température ne peut pas être en contact direct avec la surface de l’échantillon, faussant ainsi la valeur mesurée. Pour connaître une valeur précise, seule un spectre de photoémission pris au niveau de Fermi à très basse température est pertinent : c’est ce que l’on verra en section 2.2.3.

2.2 Premiers tests du nouveau dispositif expérimental

Après avoir présenté en détail le nouveau bâti expérimental, nous allons mettre en évidence ses hautes performances à travers un ensemble de tests expérimentaux. Nous allons tout d'abord mettre en évidence la possibilité de préparer des surfaces de qualité, utilisables pour des mesures de photoémission : LEED et XPS seront utilisés pour valider ce point. Les performances du tube X monochromatisé, et notamment la largeur d'excitation de la transition AlK_{α} , seront mises en lumière par la mesure du niveau de Fermi d'un polycristal de Cu à basse température. Nous testerons ensuite la résolution en énergie du bâti (analyseur + lampe UV + électronique) ainsi que la température limite réelle atteignable lors d'une mesure : cela sera réalisé de la même façon que pour le tube X, c'est à dire que nous étudierons le niveau de Fermi d'un polycristal de Cu à basse température. Ce point particulier sera illustré par l'étude du pic Kondo d'un assemblage moléculaires de H_2Pc sur $Ag(111)$. Afin de tester la résolution en angle de notre analyseur, nous étudierons l'état de Shockley à la surface de l' $Au(111)$. Cet état disperse fortement sur une dizaine de degrés, faisant de la surface d' $Au(111)$ un système test pour la résolution angulaire de l'analyseur et pour la précision de rotation du manipulateur. Nous en profiterons pour comparer l'usage "standard" de notre analyseur de photoémission à l'utilisation du mode de déflexion utilisable sur le DA30-L. Une fois les résolutions en énergie et en angle validées, nous nous concentrerons sur la résolution en spin : pour ce faire nous calibrerons la fonction de Sherman de notre détecteur de spin en poursuivant sur le cas de l' $Au(111)$ qui présente une structure de bandes polarisée en spin : c'est un test très fin car il faut coupler une haute résolution en énergie, en angle et en spin. Nous mentionnerons également le développement d'un dispositif d'aimantation, qui permettra à terme de confirmer ce premier test sur un échantillon de $Fe(110)$ et d'aimanter des couches minces magnétiques synthétisées au moyen du tube. Finalement nous testerons la lampe au Xe et donc la basse énergie. Ce point sera tout d'abord illustré par l'étude d'échantillons de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, dont les particularités de la topologie de la structure électronique entraînent l'émergence d'états de surfaces métalliques localisés autour de l'émission normale. Ces états sont donc bien adaptés pour une mesure à basse énergie de photons. Finalement nous reviendrons sur l'état de Shockley à la surface de l' $Au(111)$, cette fois-ci à basse énergie de photons.

2.2.1 Préparation des surfaces sous ultra-vide

Dans cette section, nous allons illustrer la capacité du nouveau dispositif à préparer des surfaces de qualité. Pour cela nous allons utiliser l'exemple d'un monocristal de $Pt(111)$, qui est un métal connu pour être fortement contaminé en carbone (comme le Ru, dont nous détaillerons la préparation dans la seconde partie de ce manuscrit).

Comme nous l'avons déjà mentionné, la préparation de métaux comme l'Ag, l'Au ou le Cu est relativement aisée. En effet, des simples cycles de bombardement recuit sont suffisants pour préparer une surface de qualité : avec un cliché LEED bien défini et un spectre XPS exempt de contamination en carbone et en oxygène. Néanmoins le LEED et l'XPS ne donnent qu'une indication, il faut alors regarder en STM (taille des terrasses, densité de défauts ...) et en ARPES (temps de vie ...) pour se faire une vraie idée quant à la "vraie" qualité d'un échantillon. On peut alors montrer qu'en STM et en ARPES ce type de préparation suffit pour l'Ag, Au et Cu. Dans le cas de métaux comme le Pt, le Ru ou encore l'Ir, la préparation est beaucoup plus compliquée. En effet, ces matériaux sont fortement contaminés en carbone lors de leur réception i.e. après leur préparation par le constructeur (aujourd'hui la contamination en soufre des monocristaux est devenue marginale du fait de l'amélioration des procédures de préparations). Ainsi, de simples cycles de bombardement recuit ne suffiront pas à préparer une surface de qualité. La difficulté provient du fait que pour obtenir de grandes terrasses à la surface de ces matériaux, il faut recuire à très haute température (1300 - 1600 K), faisant ainsi migrer du carbone en surface depuis le volume sur une grande épaisseur. Il est alors nécessaire de traiter la surface par des recuits sous oxygène, introduit par l'intermédiaire d'une bouteille d'oxygène moléculaire ou par l'utilisation d'une source d'oxygène atomique. On commence alors par réaliser un bombardement ionique, on recuit ensuite la surface à 1300-1600 K pendant un court instant afin de la cristalliser rapidement sans faire remonter trop de carbone. Néanmoins lors de cette dernière étape, du carbone a pu remonter en surface depuis le volume : on va alors le pomper en réalisant un recuit à plus basse température sous atmosphère d'oxygène. Une fois cette

étape réalisée, la surface est reconstruite, appauvrie en carbone mais peut alors s'être enrichie en oxygène. Cela dépend alors du matériau qui peut avoir une affinité plus ou moins importante avec l'oxygène. On verra en particulier dans la seconde partie de ce manuscrit, que le Ru a une affinité importante avec l'oxygène et que ce n'est pas le cas du Pt. Pour retirer l'oxygène en surface on peut alors recuire l'échantillon après avoir coupé l'introduction d'oxygène. Une fois cette étape terminée, la préparation arrive à son terme : on redescend la température.

Cette procédure est illustrée en Figure 2.13. Dans un premier temps on prépare une surface de Pt(111) par un bombardement à 1,5 keV suivi d'un recuit à 1000°C; on la caractérise ensuite en réalisant du LEED et de l'XPS (Figure 2.13(a,c)). Le cliché LEED met en évidence six taches à symétrie hexagonale les plus au centre, caractéristique du Pt(111), ainsi que des taches plus périphériques liées à une contamination de surface en carbone. Cela est confirmé par le spectre XPS, mettant en évidence un pic de carbone (C_{1s}) très intense aux alentours de -285 eV d'énergie de liaison. Afin d'améliorer la qualité de la surface, on réalise alors un traitement sous oxygène. Pour cela on fait un bombardement à 1,5 keV suivi d'un recuit à 1000°C. On abaisse alors la température à 650°C et on introduit 10^{-7} mbar d' O_2 pendant 15 min, avant de recuire à 850°C sans O_2 pendant 1 min (on réalise un flash afin de retirer simplement l'oxygène en excès en évitant de faire remonter de nouveau du carbone). On coupe alors le chauffage et on redescend à température ambiante. LEED et XPS associés sont présentés en Figure 2.13(b,d). Le cliché LEED ne présente alors plus que les taches caractéristiques du Pt(111); l'XPS met quant à lui en évidence une réduction d'environ 75% du pic de carbone, corroborée à une hausse des raies de cœur du Pt : la comparaison entre les deux préparations pour les raies de cœur du C_{1s} et du Pt_{4f} est donnée en Figure 2.13(e,f). Cela démontre que le recuit sous oxygène a drainé une quantité importante de carbone, laissant alors apparente une surface de Pt(111) beaucoup moins contaminée.

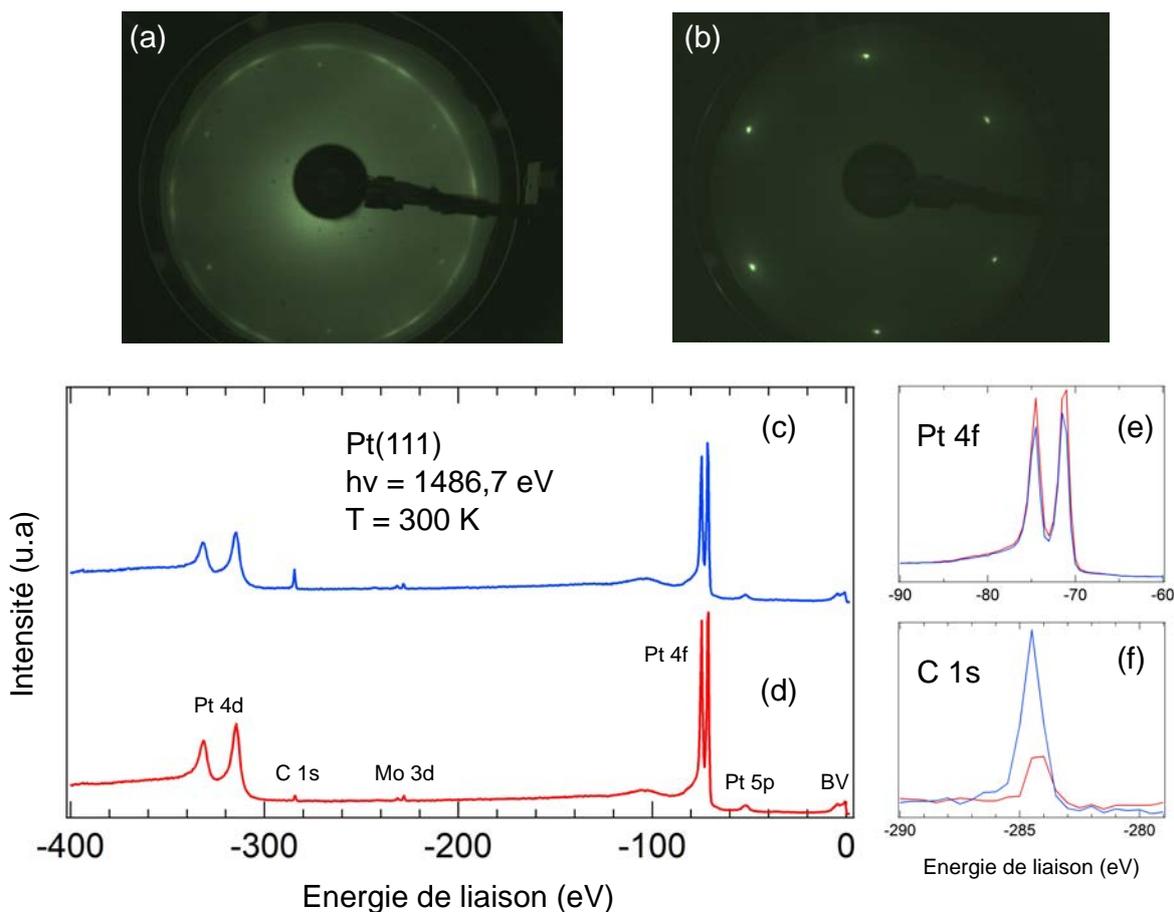


FIGURE 2.13 – Préparation et caractérisation d'une surface de Pt(111) par LEED et XPS. (a)(c) Clichés LEED et spectre XPS d'un échantillon préparé sans traitement oxygène, (b)(d) idem pour un échantillon préparé par recuit sous oxygène. (e)(f) Comparaison des raies de cœurs Pt_{4f} et C_{1s} pour les deux préparations.

Une seule préparation comme celle-ci n'est néanmoins pas suffisante si l'on souhaite avoir une surface de qualité optimale. Il est nécessaire de faire disparaître totalement le pic de carbone en XPS et dans la mesure du possible de réaliser de la microscopie tunnel afin d'avoir une idée de la topographie de la surface. Dans le cas du Ru, il est nécessaire de réaliser plusieurs dizaines voir centaines de préparations de ce type afin de s'affranchir totalement de la contamination en carbone provenant du volume (cela dépend bien évidemment de la qualité initiale de l'échantillon fourni par le constructeur, paramètre indépendant de notre volonté) !

2.2.2 Tube X monochromatisé : test de la résolution en énergie

Dans la section précédente, nous avons utilisé l'XPS comme un outil pour analyser la qualité de la surface de notre échantillon. Pour identifier un pic de contamination (O, C, S ...), il n'est pas nécessaire d'avoir une très haute résolution en énergie. On peut réaliser une mesure relativement rapide pour se faire une idée : on va alors utiliser un pas en énergie important, une grande pass energy ... Néanmoins l'XPS peut également s'avérer être un outil puissant pour l'analyse de l'environnement chimique des atomes au sein d'un matériau, en particulier dans les liaisons chimiques. En effet, les énergies de liaisons dans les matériaux peuvent différer de plusieurs centaines de meV. Ces échelles d'énergie sont difficilement accessibles avec un tube X non monochromatisé. Ce n'est par contre pas le cas pour un tube X monochromatisé ou sur synchrotron, pour lesquels les largeurs d'excitation sont bien moindres. Ici on se propose donc d'estimer la résolution ultime atteignable avec notre tube X monochromatisé. Pour ce faire, nous allons mesurer la largeur du niveau de Fermi d'un polycristal à basse température. D'une part nous utilisons un polycristal car il est très facile de le préparer (un simple bombardement suffit car il n'est pas nécessaire de reconstruire la surface par recuit, du fait de son caractère polycristallin). D'autre part, la densité d'états proche du niveau de Fermi est très monotone ce qui va simplifier la procédure d'extraction des résolutions expérimentales (il suffira de la prendre en compte en multipliant par une fonction affine). Finalement, nous travaillons à basse température afin de limiter l'élargissement de la fonction de Fermi lié aux effets thermiques. En effet, la largeur d'un niveau de Fermi mesurée expérimentalement est le résultat de la convolution de la fonction de Fermi de l'échantillon et de la résolution expérimentale :

- les électrons étant des fermions, ils obéissent à la statistique d'occupation des niveaux d'énergie de Fermi-Dirac dont l'expression est donnée par l'équation 2.1 (on parle de fonction de Fermi) où E_F est le niveau de Fermi et T la température de l'échantillon. Ainsi pour $T = 0$, la fonction de Fermi est une fonction d'Heaviside : 100% des électrons ont une énergie inférieure ou égale à l'énergie de Fermi E_F . Expérimentalement la température de l'échantillon n'est pas nulle, entraînant ainsi un élargissement de la fonction de Fermi. Cet élargissement est de l'ordre de $4k_B T$ (la probabilité de présence d'un électron à une énergie de $E_F + 2k_B T$ est proche de 0), ce qui correspond à 100 meV à $T = 300$ K. C'est en quoi la mesure du niveau de Fermi constitue une mesure réelle de la température à la surface de l'échantillon, contrairement à celle donnée par un capteur de température.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}} \quad (2.1)$$

- le niveau de Fermi mesuré expérimentalement dépend donc de la température. Cependant l'élargissement mesuré est également fonction de la résolution expérimentale de notre appareil de mesure, on peut le prendre en compte par l'intermédiaire d'une gaussienne $R(E)$:

$$R(E) = \frac{1}{\Delta E \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_F)^2}{2\Delta E^2}} \quad (2.2)$$

où ΔE représente la résolution expérimentale de l'appareil de mesure, qui peut se décomposer en plusieurs termes :

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_{ana})^2 + (\Delta E_{hv})^2 + (\Delta E_{etc})^2} \quad (2.3)$$

avec $\Delta E_{ana} \simeq \frac{sE_p}{2R_0}$ la contribution de l'analyseur (pass energy, fente), ΔE_{hv} la largeur d'excitation de la source de photons et finalement ΔE_{etc} qui contient les problèmes de stabilité de l'électronique. Dans la suite, nous confondrons ces différentes contributions sous le seul terme ΔE .

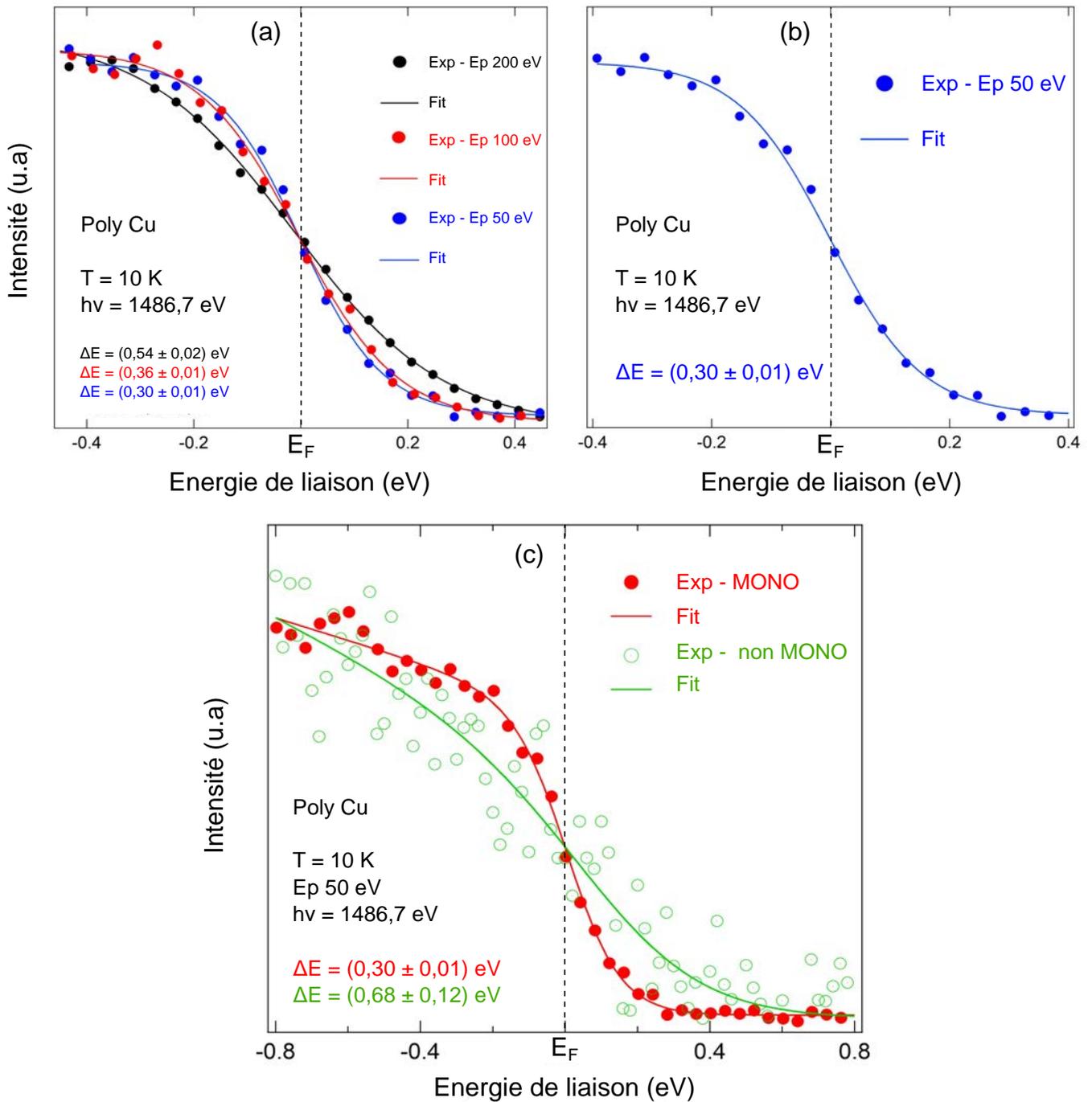


FIGURE 2.14 – Résolution ultime en XPS sur un polycristal de Cu à 10 K. (a) Comparaison de la largeur du niveau de Fermi en fonction de la pass energy de l'analyseur de photoémission à taille de fente constante. (b) Meilleure résolution atteignable avec le tube X monochromatisé. (c) Comparaison entre deux niveaux de Fermi réalisés avec un tube X monochromatisé et avec un tube X non monochromatisé.

Le niveau de Fermi $f_{exp}(E)$ mesuré expérimentalement est donc donné par le produit de convolution de la fonction de Fermi $f(E)$ de l'échantillon avec la gaussienne $R(E)$ prenant en compte la résolution expérimentale :

$$f_{exp}(E) = f(E) \otimes R(E) \quad (2.4)$$

La largeur du niveau de Fermi mesurée expérimentalement dépend donc à la fois de la température réelle à la surface de l'échantillon et de la résolution expérimentale. On peut extraire ce couple de paramètres à partir d'un fit des données expérimentales. Cependant, comme il est impossible de connaître exactement la vraie température de l'échantillon, on a toujours un couple de valeurs possibles et non pas deux valeurs exactes. On peut cependant imaginer que la valeur donnée par la sonde de température n'est pas trop éloignée de la réalité, ainsi on peut fixer la température à une valeur un peu supérieure à celle de la sonde. De plus, on s'attend à avoir une résolution expérimentale de l'ordre du meV dans le cas de l'UPS, du fait d'une résolution inférieure au meV pour l'analyseur, l'électronique et la largeur d'excitation de la lampe UV.

Dans le cas de l'XPS, la situation est plus simple. En effet, à très basse température la contribution liée à la distribution de Fermi-Dirac est négligeable : à $T = 10$ K, $4k_B T \simeq 3$ meV. Cette valeur est négligeable devant la résolution expérimentale attendue, qui du fait de la contribution de la largeur d'excitation est de plusieurs centaines de meV. C'est pourquoi lorsque l'on va fitter le niveau de Fermi mesuré expérimentalement à $T = 10$ K, sa largeur pourra être considérée comme celle de l'élargissement expérimental. Ainsi on aura directement accès à la résolution expérimentale en XPS. En UPS c'est plus compliqué car on doit réaliser un fit en utilisant l'équation 2.4, comme nous le verrons dans la section suivante.

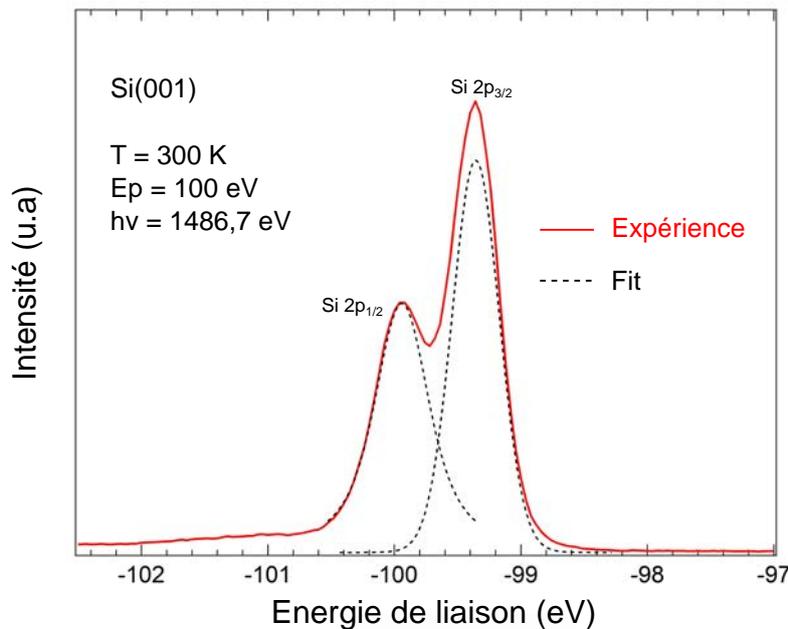


FIGURE 2.15 – Spectre XPS réalisé avec un tube X monochromatisé sur la raie de cœur Si_{2p} d'un échantillon de Si(001) à 300 K. Le couplage spin-orbite est clairement résolu.

Afin de déterminer la résolution expérimentale ultime de notre tube X monochromatisé, nous avons donc réalisé la mesure du niveau de Fermi d'un polycristal de Cu à basse température. Les données sont représentées en Figure 2.14. A chaque fois on montre les données expérimentales ainsi qu'un fit par une fonction de Fermi effective multipliée par une densité d'états du type $ax + b$. La température T_{eff} étant alors proportionnelle à la résolution totale. Dans la mesure où on néglige la contribution de la température de l'échantillon, cette température effective dépend uniquement de la résolution expérimentale. En Figure 2.14(a), on présente une comparaison entre différents spectres pour différentes valeurs de la pass energy et donc différents ΔE_{ana} . L'effet est très clair : plus la pass energy est faible, plus le niveau de Fermi est étroit et donc meilleure est la résolution expérimentale. Ici nous avons sélectionné les spectres avec une taille de fente constante. Nous

avons pris une valeur intermédiaire (0,8 mm) qui permet de garder une très bonne résolution de l'analyseur avec un bon rapport signal sur bruit. Il est possible de montrer l'influence de la taille de la fente sur la largeur du niveau de Fermi à pass energy constante. En Figure 2.14(b), seule la meilleure mesure a été retenue : cela correspond à une mesure en pass energy 50 eV et avec une fente de 0,8 mm de large. La résolution totale (et donc expérimentale) est alors de $\Delta E = (300 \pm 10)$ meV. On peut alors extraire la largeur d'excitation $\Delta E_{h\nu}$ d'après l'équation 2.3, approximant la résolution de l'analyseur à $\Delta E_{ana} \simeq \frac{sE_p}{2R_0} = 110$ meV dans les conditions mentionnées ci-dessus (on peut vérifier qu'en pass energy 100 et 200 eV on trouve quasiment les mêmes valeurs) et en négligeant la contribution de ΔE_{etc} . On trouve alors que $\Delta E_{h\nu} \simeq 280$ meV.

La résolution expérimentale de notre tube X monochromatisé est donc d'environ 300 meV dans des conditions non-extrêmes et exploitables, c'est à dire avec un bon rapport signal sur bruit (on peut d'ailleurs noter qu'en pass energy 100 eV la résolution expérimentale n'est pas beaucoup plus élevée pour un meilleur rapport signal sur bruit, on préférera donc l'utiliser par rapport à la pass energy 50 eV dans la majorité des cas). En d'autres mots il n'est pas nécessaire d'accumuler pendant plusieurs heures pour espérer avoir un spectre correct avec cette résolution. Cela signifie qu'avec cet équipement, il est envisageable d'étudier finement les raies de cœurs des matériaux contrairement au cas où le rayonnement n'est pas monochromatisé. Dans ce dernier cas, la résolution expérimentale est plutôt proche de l'eV. Ce point est illustré en Figure 2.14(c) où une comparaison entre le tube X monochromatisé et non monochromatisé est donnée, dans des conditions expérimentales similaires.

Afin d'illustrer la haute résolution en énergie du tube X monochromatisé, nous avons mesuré la raie de cœur Si 2p d'un échantillon de silicium. La dégénérescence du niveau 2p est levée du fait de l'interaction de spin-orbite. Ainsi il n'est pas uniquement possible de mesurer un niveau Si 2p mais deux niveaux Si 2p_{1/2} et Si 2p_{3/2} dont l'écart en énergie est relativement faible (couplage spin-orbite) : $\Delta E_{SO} = 600$ meV. On peut voir en Figure 2.15 que nous résolvons clairement ces deux pics : avec un tube X non monochromatisé, nous aurions vu une moyenne de ces deux contributions c'est à dire un seul pic avec un épaulement à gauche du fait de la différence d'intensité mesurée.

Ainsi nous venons de démontrer les hautes performances du tube X monochromatisé installé sur la nouvelle expérience de photoémission sur le tube. **Celui-ci permet de réaliser des mesures avec une résolution expérimentale d'environ 300 meV, tout en conservant un très bon rapport signal sur bruit, ce qui permet une analyse fine des raies de cœurs.** Cette résolution reste tout de même un ordre de grandeur au dessus de ce qu'il est possible de faire sur synchrotron (environ 40 meV). Nous allons maintenant faire la même procédure pour le cas de l'UPS en utilisant la lampe He et en particulier l'HeI. Nous allons voir que dans ce cas, les mesures de laboratoires sont tout aussi performantes que sur synchrotron !

2.2.3 Résolution en énergie ultime du bâti et température limite : étude d'un polycristal de cuivre à basse température

Un second test important est la résolution ultime de notre bâti expérimental. Pour tester ce point, il est possible de mesurer le niveau de Fermi d'un polycristal à très basse température. La procédure est la même que pour l'XPS à ceci près que dans ce cas la contribution de la fonction de Fermi de l'échantillon n'est plus négligeable. En effet aux alentours de 10 K, l'élargissement liée à la fonction de Fermi est d'environ 3 meV, ce qui est de l'ordre de grandeur de la résolution expérimentale attendue pour un bâti de photoémission haute résolution en énergie, qui est de l'ordre du meV. On va alors mesurer le niveau de Fermi d'un polycristal de Cu à basse température et estimer le couple température de l'échantillon/résolution expérimentale par un fit des données expérimentales selon le produit de convolution donné par l'équation 2.4.

Pour un ensemble de paramètres expérimentaux, on connaîtra alors la résolution expérimentale de notre bâti. A résolution constante, à un niveau de Fermi plus étroit correspondra donc une température de l'échantillon plus faible. Ce point nous permettra de mettre en évidence la baisse de température induite par la fermeture du bouclier thermique (ou de la porte comme nous l'appellerons par la suite) présent sur le cryostat porte échantillon du manipulateur de photoémission, via la comparaison de mesures réalisées avec et sans bouclier.

Finalement, nous illustrerons la haute résolution en énergie et la basse température du bâti par une mesure sur un assemblage moléculaire à la surface d'un monocristal d'Ag(111).

Résolution ultime et température limite de l'échantillon : étude d'un niveau de Fermi porte fermée

On commence alors par réaliser la mesure du niveau de Fermi d'un polycristal de Cu (une plaquette type Omicron en cuivre) à une énergie $h\nu = 21,2$ eV, porte ouverte, avec une fente de 0,2 mm et en faisant traverser de l'hélium liquide à travers le cryostat afin de le refroidir à la température la plus basse possible. On enregistre un spectre pour des pass energy allant de 10 à 2 eV dans un premier temps, afin d'identifier l'évolution de la résolution et son influence sur la largeur du niveau de Fermi à température constante. Ces données sont représentées en Figure 2.16(a). L'évolution est claire : plus la pass energy est faible, moins le niveau de Fermi est élargi. On veut alors extraire une valeur de la résolution expérimentale (équation 2.3) pour chaque mesure. Pour ce faire on doit réaliser un fit des données expérimentales par la fonction donnée en équation 2.4. Afin d'extraire la résolution expérimentale pour chaque valeur de la pass energy, on doit alors fixer la température de l'échantillon à une valeur raisonnable : la sonde de température indiquant dans ce cas une valeur de 8,7 K, une valeur de 10 K apparaît comme réaliste sachant que le contact thermique ne peut pas être parfait. En fixant la température de l'échantillon à 10 K et en fittant les données expérimentales, on trouve alors trois valeurs de résolution expérimentale pour chaque valeur de pass energy. La résolution minimale atteignable sur le bâti est alors estimée à 1,5 meV ! Cette valeur paraît réaliste dans la mesure où la contribution de l'analyseur et la largeur d'excitation sont de l'ordre du meV et que la valeur de ΔE_{etc} est de quelques centaines de μeV . Cette série de mesures confirme donc la haute résolution en énergie du bâti expérimental.

Connaissant maintenant les résolutions expérimentales associées à chaque valeur de la pass energy, on peut alors fermer la porte du cryostat afin d'abaisser encore plus la température de l'échantillon. En effet, le bouclier thermique va avoir pour effet d'écranter le rayonnement thermique de l'ensemble de la chambre et de ne laisser apparent que l'échantillon sous le flux de photons. On réalise alors la même série de mesures que précédemment : cela est présenté en Figure 2.16(b). De nouveau, on peut fitter les données expérimentales par le produit de convolution entre la fonction de Fermi de l'échantillon et la fonction prenant en compte la résolution expérimentale. Cette fois-ci on fixe la résolution expérimentale et on laisse varier la température. Dans les trois cas, on trouve une valeur égale à $(8,7 \pm 0,5)$ K. Cela signifie que la fermeture de la porte du cryostat engendre une diminution de la température de l'échantillon d'environ 1,3 K. Cette valeur est cohérente dans la mesure où la température mesurée au niveau de la sonde passe de 8,7 à 6,9 K entre les cas où la porte est ouverte et fermée respectivement. Ces mesures démontrent la possibilité de descendre à une température bien inférieure à 10 K sur le porte échantillon du manipulateur ! On peut tout de même noter que cette valeur correspond à la température de la plaquette elle-même. Généralement les échantillons sont contactés mécaniquement à la plaquette porte échantillon, on s'attend donc à une température légèrement supérieure à la surface de l'échantillon lui-même du fait d'un contact thermique imparfait.

Finalement en Figure 2.16(c), nous donnons une comparaison directe de deux mesures réalisées en pass energy 1 eV avec la porte ouverte et fermée. D'une part, la résolution obtenue est identique à celle de la pass energy 2 eV : en effet les incertitudes sur la procédure d'extraction de la résolution expérimentale sont telles qu'une faible variation de ΔE_{ana} entre la pass energy 2 et 1 eV est difficilement perceptible. C'est la largeur d'excitation $\Delta E_{h\nu}$ qui tend à dominer dans ce cas. D'autre part, on discerne clairement la différence entre les cas porte ouverte (10 K) et porte fermée (8,7 K) dans la mesure où le niveau de Fermi pour ce dernier est plus étroit. La largeur du niveau de Fermi dans ce cas est d'environ 10 meV, du même ordre de grandeur de ce qui se fait de mieux à travers le monde avec des sources "conventionnelles" [93] (autres que les sources laser dont la largeur d'excitation est plusieurs ordres de grandeurs plus faible, ce qui conduit à des niveaux de Fermi extrêmement étroits [63, 66]).

Dans cette section, nous avons donc démontré la haute résolution en énergie et la basse température de notre bâti expérimental. **Il est possible d'avoir une résolution de 1,5 meV et une température réelle sur l'échantillon d'environ 8,7 K.** Ces performances ouvrent de nombreuses possibilités quant à l'étude de matériaux dont certaines propriétés physiques se manifestent à des échelles d'énergie de l'ordre du meV (effet Kondo [106], fermions lourds [107–109], isolants topologiques [110] ...) ou encore qui sont dépendantes de la température (transition de phase magnétique [111], transition de phase supraconductrice [75, 76, 112] ...), notamment grâce aux moyens d'élaboration exceptionnels disponibles sur le tube.

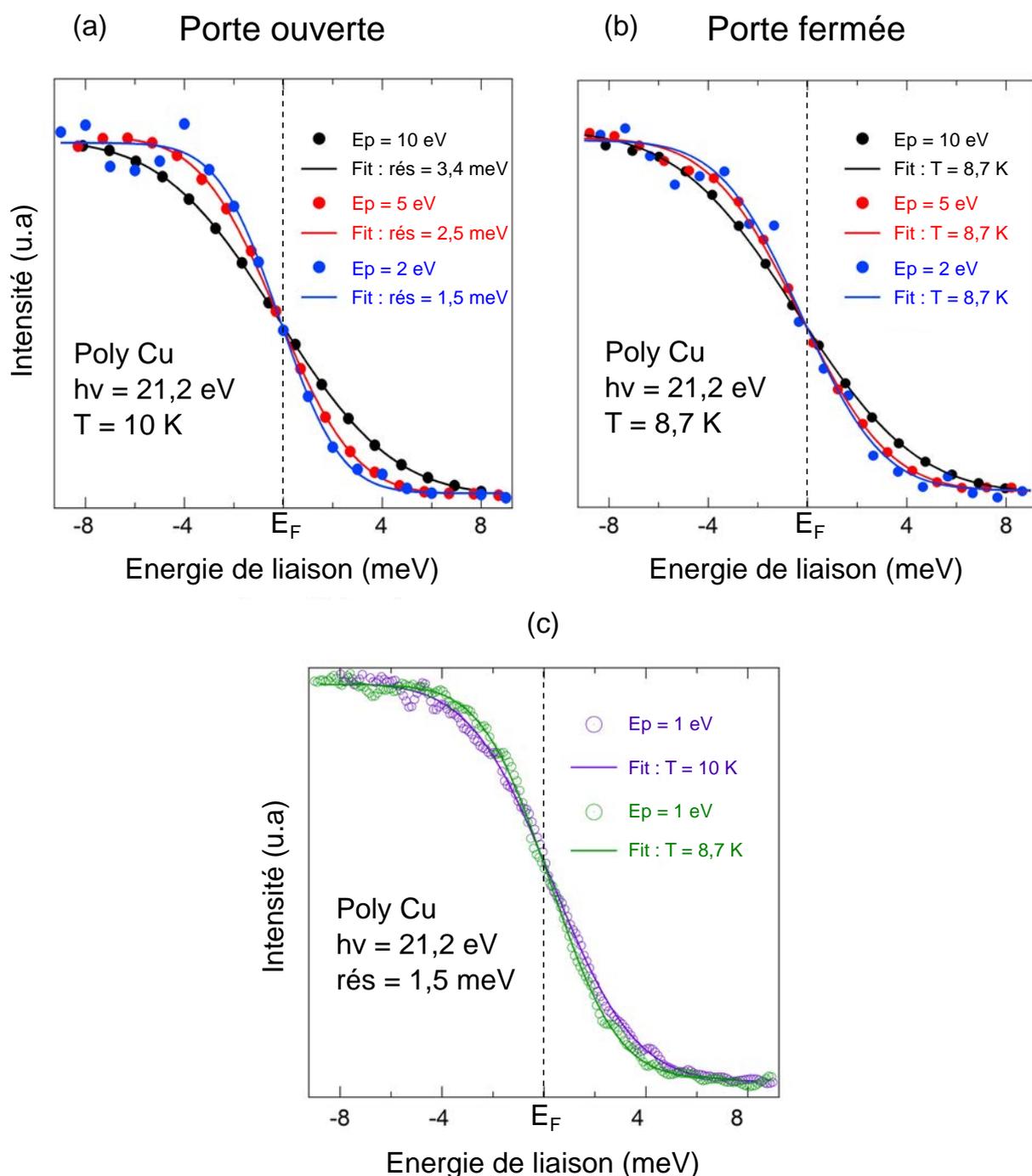


FIGURE 2.16 – Comparaison de la largeur du niveau de Fermi en fonction de la pass energy de l’analyseur de photoémission à taille de fente constante (a) porte du cryostat ouverte : $T = 10\text{ K}$ (b) porte du cryostat fermée : $T = 8,7\text{ K}$. (c) Comparaison directe entre deux spectres réalisés à pass energy constante pour deux températures différentes.

Illustration : étude du pic Kondo d’un assemblage moléculaires de H_2Pc sur $\text{Ag}(111)$

Afin d’illustrer la haute résolution en énergie ainsi que la basse température atteignable sur l’échantillon de notre nouveau dispositif expérimental, nous allons maintenant travailler sur une thématique de recherche actuelle : **l’effet Kondo moléculaire**.

Alors que d’après la loi de Matthiesen la résistance d’un métal pur dépend linéairement de la température et tend vers une constante lors que l’on s’approche de $T = 0\text{ K}$ (du fait de l’existence de défauts), expérimenta-

lement des mesures menées dans les années 1930 sur des métaux comme l’Au ou l’Ag [113] ont montré que cette même résistance admettait un minimum à une température finie et augmentait de nouveau à plus basse température. Ce phénomène physique est appelé effet Kondo ; il traduit l’existence d’impuretés magnétiques résiduelles dans ces métaux, qui ne sont en fait pas purs. Le minimum de résistivité est observé à une température caractéristique du système étudié, appelé température Kondo T_K . Depuis ces premières investigations, l’effet Kondo a été mis en évidence sur de nombreux autres systèmes comme certains alliages composés d’atomes de terres rares (fermions lourds) ou encore dans des systèmes moléculaires. C’est sur ce dernier type de système que nous allons porter notre attention dans la suite.

L’objectif de cette partie n’est pas de rentrer dans les détails de la physique des systèmes Kondo, mais plutôt d’illustrer les hautes performances de notre bâti expérimental à travers ce phénomène physique, qui se traduit par des signatures relativement fines dans la structure électronique.

Rappelons tout de même en quelques mots les ingrédients fondamentaux pour comprendre la notion d’effet Kondo. Comme nous l’avons dit plus haut, ce phénomène se traduit par une augmentation inattendue de la résistance d’un matériau en dessous d’une température caractéristique T_K . Plusieurs modèles ont vu le jour afin de tenter d’expliquer ce problème, on pense en particulier aux travaux de Friedel et Anderson, qui ont permis à Jun Kondo d’expliquer cet effet qui porte aujourd’hui son nom. Kondo explique cet effet de la manière suivante : les impuretés magnétiques présentes dans le métal en question (éléments 3d ou 4f) vont jouer le rôle de moments localisés (porteuses d’un spin 1/2 par exemple) pouvant interagir via un couplage antiferromagnétique avec les électrons de la bande de conduction. En d’autres mots, l’effet Kondo provient de l’interaction d’un moment localisé avec un continuum d’états.

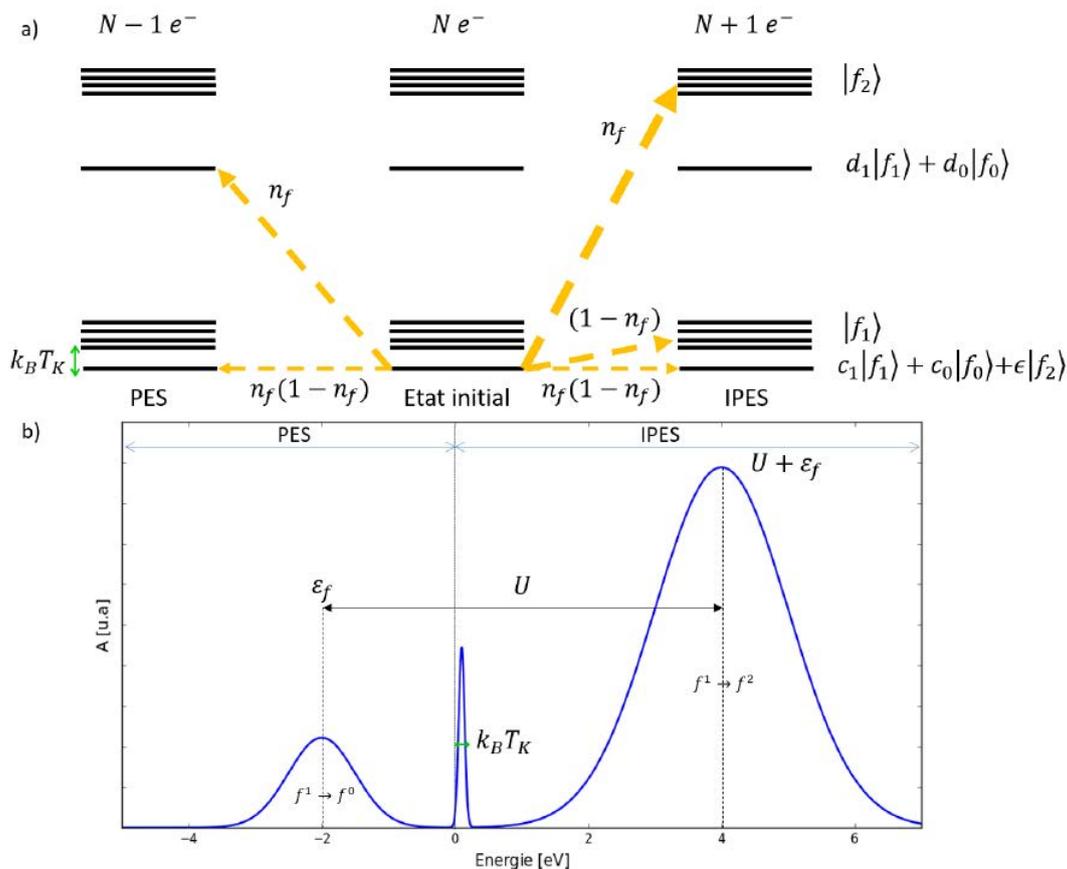


FIGURE 2.17 – (a) Représentation schématique des niveaux d’énergie pour les systèmes à $N-1$, N et $N+1$ électrons ainsi que les probabilités de transition associées, (b) représentation de la fonction spectrale du cérium. Repris de [114].

L'interaction entre le spin de l'impureté et ceux des électrons de la bande de conduction donne lieu à l'émergence d'un état fondamental singulet proche du niveau de Fermi, séparé en énergie par $k_B T_K$ du premier état excité. Cette échelle d'énergie Kondo correspond aux fluctuations de spins. Il existe une autre échelle d'énergie qui correspond aux fluctuations de charges, donnant lieu à d'autres transitions possibles en spectroscopie. Ces différentes signatures spectroscopiques accessibles en photoémission standard et en photoémission inverse sont résumées schématiquement en Figure 2.17.

Une des signatures spectroscopiques de l'effet Kondo est donc l'existence d'un pic très étroit proche du niveau de Fermi (décalé de $k_B T_K$ de ce dernier). Alors qu'à une température inférieure à la température Kondo du système l'état singulet est le seul à être peuplé, à plus haute température il est possible d'avoir une transition vers le premier état excité. Ce peuplement conduit à une diminution de la signature spectroscopique du pic Kondo au profit d'autres transitions probables. Ainsi, une des signatures non ambiguës d'un effet Kondo est l'existence d'une forte dépendance en température du pic Kondo. Par exemple, on doit observer une diminution de l'aire intégrée de ce dernier lorsque l'on transite d'une température inférieure à T_K vers une température très supérieure. Le pic Kondo apparaît visible jusqu'à une température de l'échantillon proche de dix fois la température T_K [115].

Dans cette section, nous nous intéressons à cet effet au sein d'un système moléculaire : des molécules de phthalocyanines sans atome métallique au centre déposées à la surface d'un monocristal d'Ag(111), système que nous appellerons par la suite $H_2Pc/Ag(111)$. En effet, une molécule peut posséder un moment localisé qui va interagir avec les électrons de son substrat. Soit cette molécule porte un tel moment du fait de la présence d'un atome métallique en son centre (FePc, CoPc et CuPc [116]), ce qui n'est donc pas le cas nous concernant. Soit il existe un transfert d'électrons depuis le substrat vers la molécule, ce qui agit comme une impureté de spin $1/2$: c'est un scénario possible pour le système $H_2Pc/Ag(111)$.

Les propriétés structurales, ainsi que les propriétés électroniques de ce système ont été étudiées dans la thèse de Julien Granet [114] par LEED, STM et STS. Dans ce travail, au moins trois phases stables ont été mises en évidence : une phase G à bas taux de couverture correspondant à des molécules individuelles en faible interaction à la surface de l'Ag(111), une phase C commensurable autour de la monocouche correspondant à la surface d'Ag(111) complètement recouverte et finalement une phase I incommensurable à un taux de couverture plus élevé. Alors que des mesures STS ont mis en lumière une signature très piquée proche du niveau de Fermi (voir Figure 2.20(b,c) plus bas), les mesures de photoémission réalisées sur synchrotron n'ont pas été convaincantes (principalement du fait que le faisceau synchrotron détériore très rapidement les molécules en surface). C'est pourquoi notre dispositif a été mis à contribution : **l'objectif est de réaliser des mesures de photoémission confirmant l'existence d'une signature Kondo proche du niveau de Fermi**. C'est une mesure très bien adaptée pour ce dispositif car elle demande à la fois une haute résolution en énergie et l'utilisation de la basse température, à laquelle l'échelle d'énergie de Kondo domine (en effet pour ce système la température de Kondo est faible, de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin).

Le point de départ de notre travail a été de maîtriser la croissance du système et de retrouver les points de repères identifiés dans le travail de Julien Granet concernant les différentes phases observées. La croissance est très simple : elle consiste à évaporer des molécules placées dans un creuset au sein d'une cellule de Knusden. Le substrat est conservé à température ambiante ; le taux de couverture est simplement gouverné par le temps de dépôt qui est de l'ordre de quelques minutes. Sur le dispositif du tube, nous avons utilisé le LEED afin d'identifier chacune des phases obtenues.

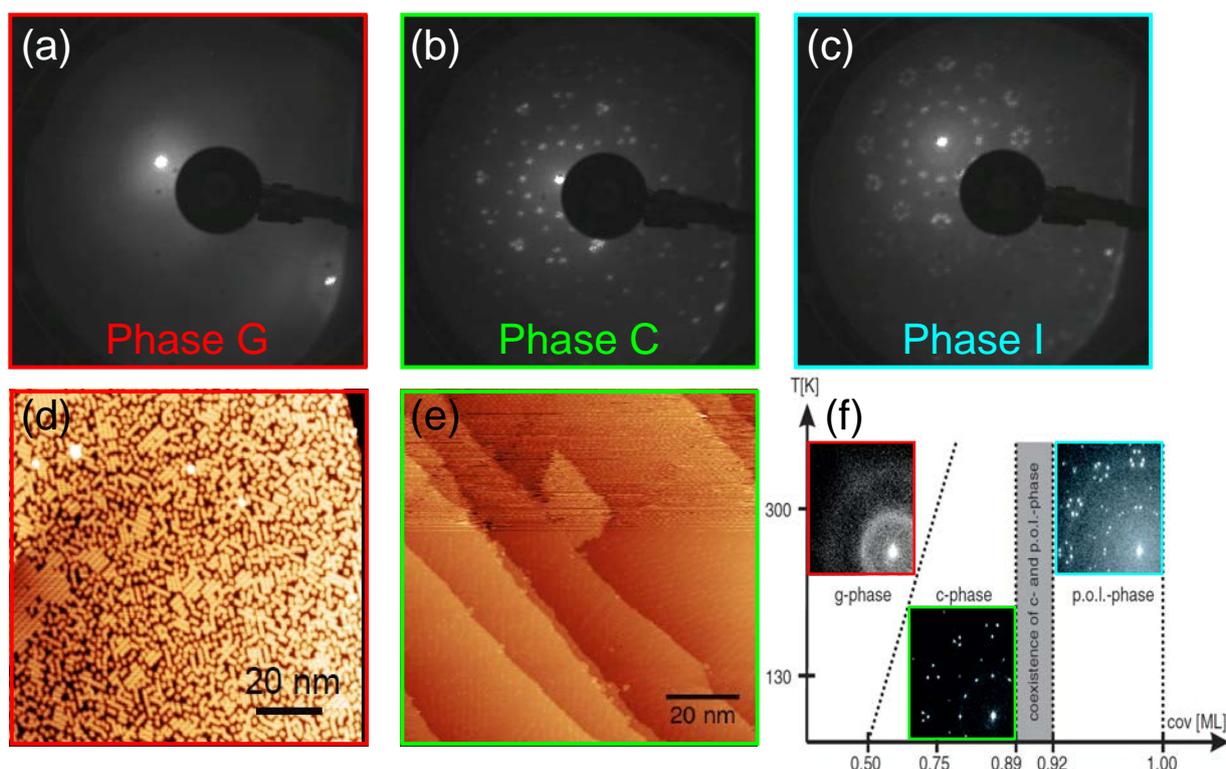


FIGURE 2.18 – Clichés LEED ($E = 27 \text{ eV}$) et images STM ($I = 200 \text{ pA}$, $V = 1 \text{ V}$) réalisés après l’adsorption de H_2Pc sur $\text{Ag}(111)$ pour différents taux de couverture correspondants à différentes phases stables du système : (a,d) phase G (gazeuse) à bas taux de couverture, (b,e) phase C (commensurable) à taux de couverture intermédiaire et (c) phase I (incommensurable) à haut taux de couverture. La partie (e) résume le diagramme de phase complet du système d’après [117]. Les taux de couverture d’après cette publication et les travaux de Julien Granet [114] sont en décalage mais les différentes phases observées sont les mêmes en fonction du taux de couverture.

En Figure 2.18 sont présentés les différents clichés LEED que nous avons obtenus, correspondant aux phases G, C et I. De plus, nous avons mis en vis à vis les images STM associées d’après le travail de thèse de Julien Granet [114]. Comme mentionné précédemment, la phase G correspond à une phase gazeuse où les molécules sont peu ordonnées en surface : le LEED met alors en lumière un anneau de diffraction traduisant le désordre en surface et l’absence de structuration à grande échelle (Figure 2.18(a,d)). Les phases C et I mettent quant à elles en évidence deux clichés LEED bien définis, traduisant la création d’un assemblage moléculaire mieux ordonné en surface (Figure 2.18(b,c,e)). En Figure 2.18(f) est présenté un diagramme de phase de ce système en fonction de la température et du taux de couverture d’après Kröger *et al* [117]. Dans leur travail, les phases observées sont identiques mais elles ne correspondent pas aux mêmes valeurs de taux de couverture d’après le travail réalisé dans notre équipe sur le sujet. Néanmoins, l’évolution en fonction du taux de couverture est la même. Ce décalage s’explique par le fait que dans leur travail ils n’avaient pas accès à la microscopie champ proche en complément de la diffraction d’électrons lents.

Après avoir confirmé l’existence de différentes phases stables, allant d’une phase gazeuse à bas taux de couverture (phase G) à une phase à plus haut taux de couverture incommensurable (phase I), nous allons maintenant nous concentrer sur l’étude de leurs signatures spectroscopiques par photoémission. Expérimentalement, le signal des états moléculaires (états HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital et LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est maximisé loin de l’émission normale : ce point est bien décrit par des approches de la photoémission à une étape [118] ou trois étapes [119]. Ainsi, il faut aller regarder près de 50° décalé par rapport à la normale à $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ pour maximiser le signal de photoémission. Ce point est en très bon accord avec des mesures à la même énergie réalisées sur la molécule CuPc [120].

Une fois cette précaution prise, nous avons alors réalisé des spectres de photoémission pour les trois phases G, C et I à une température de 8,7 K qui est la température la plus basse atteignable sur notre dispositif. Nous sommes allés au plus bas afin qu'une potentielle signature Kondo proche du niveau de Fermi ne nous échappe pas.

Ces spectres sont présentés en Figure 2.19(a). D'une part, ces spectres mettent en évidence deux contributions : un état HOMO à environ -1,3 eV sous le niveau de Fermi (qui semble se décaler à basse énergie de liaison lorsque l'on transite de la phase G vers la phase I) et un état LUMO à environ -0,25 eV sous le niveau de Fermi. Cela est en bon accord avec des données déjà reportées dans la littérature sur ce système à $T = 300$ K [117]. L'état LUMO est en partie observable ici du fait de la forte interaction avec le substrat, qui joue le rôle de donneur d'électrons, peuplant ainsi cet état moléculaire. Ce point a été prédit théoriquement [121]. Globalement, plus on augmente le taux de couverture en passant de la phase G à la phase C puis I, plus le signal total augmente, en particulier les contributions des états HOMO et LUMO.

Outre les états HOMO et LUMO, nous observons également pour chaque phase une contribution additionnelle au niveau de Fermi. Cette dernière apparaît comme étant très étroite pour la phase G et semble s'élargir lorsque le taux de couverture augmente. A priori, cela serait lié au fait que la contribution LUMO vient élargir globalement le spectre dans cette gamme d'énergie. Cette nouvelle contribution pourrait être la confirmation de l'existence d'un effet Kondo moléculaire sur le système $H_2Pc/Ag(111)$ et cela quel que soit le taux de couverture, comme pressenti par les mesures STS mentionnées plus haut. Pour confirmer ce point, nous analyserons dans la suite la dépendance en fonction de la température de cette signature au niveau de Fermi.

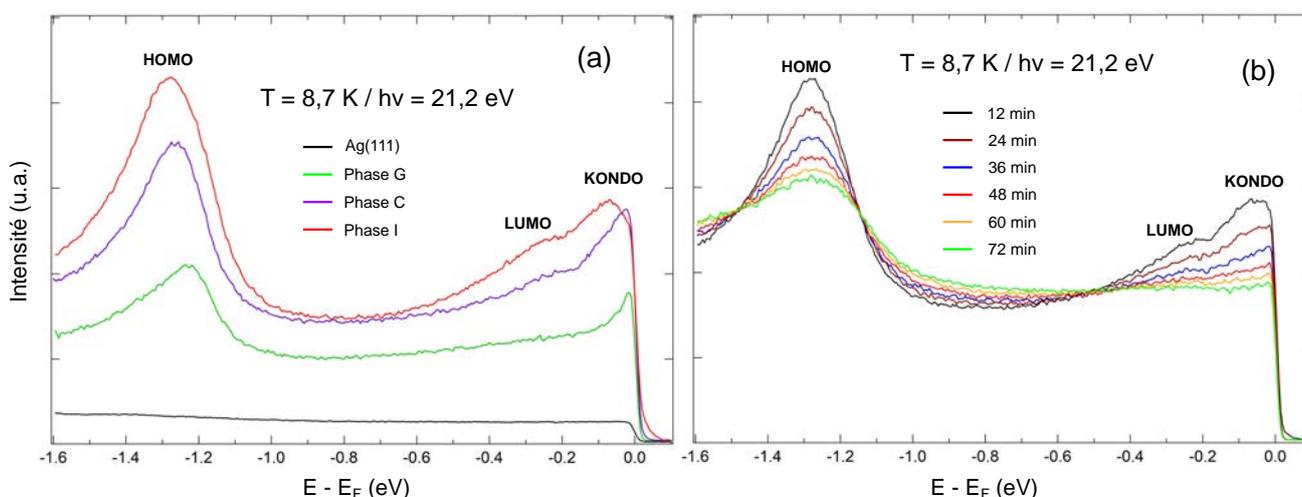


FIGURE 2.19 – Spectres de photoémission réalisés à $h\nu = 21,2$ eV, à $T = 8,7$ K et pour un angle d'émission $\theta = 50^\circ$. (a) Evolution en fonction des différentes phases stables du système $H_2Pc/Ag(111)$. Les spectres mettent en évidence deux états moléculaires HOMO et LUMO ainsi qu'une contribution au niveau de Fermi. (b) Evolution en fonction de l'exposition aux photons UV, mettant en lumière leur effet destructeur sur les molécules de H_2Pc au cours du temps.

Dans le travail de thèse de Julien Granet, les mesures de photoémission réalisées sur synchrotron n'avaient pas été concluantes. En effet, il était apparu que le faisceau synchrotron, dont la densité de photons est très grande devant une lampe UV par décharge plasma, détruisait très rapidement les molécules en surface. Nous avons voulu dans notre travail analyser ce point, qui peut être critique lorsque l'on réalise des mesures sur ce système. En effet, si l'effet des photons UV est important, des mesures sur un intervalle de temps trop important n'ont alors plus de sens.

Pour cela, nous avons donc effectué des mesures successives sur la même partie de l'échantillon et à température constante. Ces mesures sont présentées en Figure 2.19(b) et mettent clairement en lumière l'effet des photons UV sur les molécules en surface : les photons UV ont un effet destructeur sur les molécules de H_2Pc sur $Ag(111)$. On estime à 50% la perte d'intensité sur l'état HOMO après 50 min de mesure sous le flux de photons UV. On imagine alors bien comment le faisceau synchrotron, bien plus intense et focalisé, peut avoir un effet destructeur sur ces molécules. Alors qu'il est possible d'effectuer des mesures avec une lampe UV à l'échelle de l'heure, sur synchrotron la destruction des molécules doit se faire à l'échelle de quelques secondes, rendant impossible leur analyse. Il est également à noter que la destruction des molécules engendre également une diminution de l'état LUMO (et ainsi un niveau de Fermi plus piqué) ainsi que la disparition de la signature au niveau de Fermi.

Outre l'effet néfaste des photons au cours du temps, nous avons donc mis en lumière le fait que **les spectres de photoémission mettent en évidence une signature très marquée au niveau de Fermi**. Celle-ci semble bien correspondre aux mesures STS déjà réalisées sur le système. Comme nous l'avons déjà discuté plus haut, l'échelle d'énergie Kondo est pertinente à une température proche de T_K . D'après les mesures STS, T_K a été estimée aux alentours de 50 K, ce qui laisse penser qu'à très basse température nous devrions parfaitement voir cette signature Kondo alors qu'à plus haute température elle devrait fortement s'atténuer. Nous avons déjà répondu à la première question avec nos mesures en dessous de 10 K mettant en évidence une contribution très piquée au niveau de Fermi. On peut alors se demander qu'en est-il à température ambiante, température plus de cinq fois supérieure à T_K ?

Afin de répondre à cette question, nous avons réalisé trois mesures successives sur la phase C à taux de couverture intermédiaire proche de la monocouche : une première mesure à 8,7 K, puis une à 300 K et finalement une troisième en retournant à basse température. Les spectres sont présentés en Figure 2.20(a) ; ils ont tous été réalisés à la même position sur l'échantillon.

Comme en Figure 2.19(a), le spectre rouge correspondant à la première mesure à basse température met bien en évidence une signature très piquée au niveau de Fermi. A 300 K, le spectre (bleu) met toujours en évidence les contributions HOMO et LUMO mais présente un pic au niveau de Fermi beaucoup moins marqué. Finalement, le dernier spectre (vert) réalisé à 8,7 K, met de nouveau en évidence une contribution très marquée au niveau de Fermi. A noter que la différence entre les spectres rouge et vert (pourtant réalisés à la même température) est liée au temps passé sous le flux de photons UV (il est intéressant de voir que le pic au niveau de Fermi semble être moins affecté que les états HOMO et LUMO).

Afin de dissocier cette baisse d'intensité liée au flux de photons d'une potentielle variation d'intensité caractéristique du pic au niveau de Fermi, il faut faire une analyse attentive. Il est alors possible d'analyser l'évolution de l'aire intégrée du pic HOMO lorsque l'on transite de 300 à 8,7 K (spectre bleu et vert), ainsi que celle du pic au niveau de Fermi en question. On trouve alors que l'abaissement d'intensité au niveau de l'état HOMO à 300 K par rapport au cas à 8,7 K est deux fois plus faible que celui au niveau du pic au niveau de Fermi. Ainsi, la variation d'aire intégrée du pic au niveau de Fermi ne peut pas s'expliquer par un effet du flux de photons, mais semble être directement corrélée à un effet de la température. Comme mentionné plus haut, cela est caractéristique de l'effet Kondo. En outre, nous pouvons noter que ce pic Kondo a quasiment disparu à $T = 300$ K, ce qui laisse penser à une température Kondo de l'ordre de $T_K = 40$ K (dans la barre d'erreur des mesures STS).

Ainsi, nos mesures viennent confirmer l'existence d'une signature très marquée au niveau de Fermi, en accord avec les données STS réalisées dans l'équipe. Cette signature semble posséder une variation en température identique à une signature Kondo [115]. Les données STM et STS correspondantes sont présentées en Figure 2.20(b,c) : on y voit comme dans le cas de nos données de photoémission un pic symétrique marqué proche du niveau de Fermi. Afin de comparer au mieux nos données de photoémission aux mesures STS, il est possible de diviser par la fonction de Fermi. Cette procédure permet d'avoir accès à une gamme d'énergie plus importante, en particulier un peu au delà du niveau de Fermi : plus on travaille à température élevée plus on a accès à une partie importante des états inoccupés. C'est ce que nous avons réalisé en Figure 2.20(d) pour les spectres à 300 K et 8,7 K en bleu et vert respectivement. Dans les deux cas nous voyons clairement un

pic centré proche du niveau de Fermi (légèrement décalé vers les états inoccupés à l'image de la Figure 2.17), présentant un élargissement caractéristique avec la température, en bon accord avec les mesures STS réalisées à basse température en Figure 2.20(c). Afin de confirmer ces mesures préliminaires et extraire une valeur de T_K , il sera nécessaire dans le futur d'effectuer davantage de mesures en fonction de la température. On peut par exemple imaginer extraire cette valeur en mesurant l'évolution de l'aire intégrée du pic Kondo en fonction de la température, qui doit normalement suivre une loi d'échelle caractéristique.

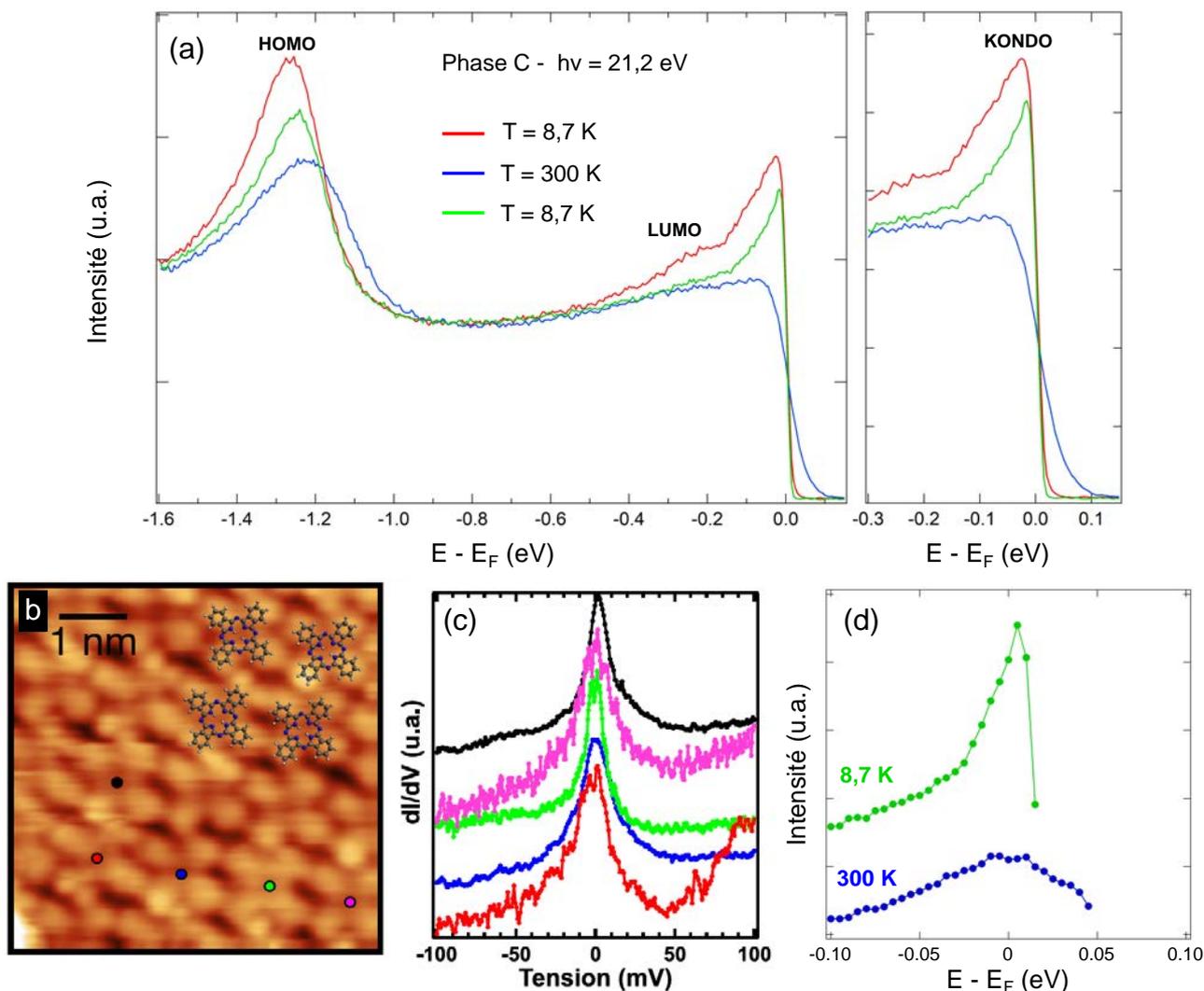


FIGURE 2.20 – (a) Spectres de photoémission réalisés sur la phase C du système H₂Pc/Ag(111) pour $h\nu = 21, 2$ eV et un angle d'émission des électrons $\theta = 50^\circ$. On regarde ici l'évolution en fonction de la température de l'échantillon : on mesure en premier à 8,7 K (rouge), puis à 300 K (bleu) et on revient finalement à 8,7 K (vert). La signature Kondo au niveau de Fermi est très fortement affectée par la modification de température. (b) Image STM d'un auto-assemblage d'une monocouche de H₂Pc/Ag(111) (phase C). (c) Courbes de conductance enregistrées suivant les positions marquées en (b). Paramètres tunnel : 200 pA, -1,8mV. Reproduit de [114]. (d) Spectres de photoémission divisés par la fonction de Fermi pour les spectres vert et bleu en (a).

Finalement, il reste à comprendre le mécanisme de cet effet Kondo moléculaire. Ce dernier pourrait être lié au fait qu'un électron du substrat vient jouer le rôle d'impureté magnétique de spin 1/2 couplé au bain d'électrons du substrat d'Ag(111). Il pourrait également être associé au mouvement d'un atome d'argent du substrat vers le réseau moléculaire, pouvant conduire à la formation de molécules formées de deux molécules de H₂Pc avec au centre un atome d'Ag jouant alors le rôle d'impureté magnétique de spin 1/2.

2.2.4 Résolution en angle : étude de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111)

Généralités sur l'état de Shockley en ARPES

Après avoir mis en évidence la haute résolution en énergie de notre bâti expérimental, nous allons démontrer la haute résolution en angle de notre analyseur de photoémission, c'est à dire sa capacité à trier les électrons en fonction de leur angle d'émission lors du processus de photoémission. Pour cela, nous allons étudier un système particulièrement adapté : un échantillon d'Au(111). En effet, pour les surfaces (111) de l'Ag, de l'Au et du Cu, les conditions sont réunies pour qu'au point L de la ZB ($\bar{\Gamma}$ dans la ZB 2D que l'on appellera Γ par abus de langage dans la suite) de volume, un état de surface particulier appelé état de Shockley soit observé. Les états de surface ont été largement étudiés dans l'équipe surfaces et spectroscopies, en particulier l'état de Shockley à la surface de l'Ag, Au et Cu. Nous ne rentrerons donc pas dans les détails de la description de ces états de surface et faisons référence aux différentes thèses et articles publiés dans l'équipe pour le lecteur intéressé [62, 122–124].

Il est tout de même important de rappeler que ces états de surface sont des solutions particulières de l'équation de Schrödinger, apparaissant notamment du fait de la brisure de symétrie à la surface de l'échantillon. Leur fonction d'onde décroît exponentiellement dans la direction du volume, ce qui fait que ce sont des états confinés à la surface de l'échantillon. En particulier, les états de Shockley se comportent de la même manière que des ondes de Bloch faiblement couplées au cristal. Ainsi ils ont un comportement d'électrons presque libres avec une dispersion parabolique qui s'exprime au voisinage du point Γ par :

$$E(k_{\parallel}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (2.5)$$

où m^* est la masse effective des électrons (elle peut varier en fonction de la surface étudiée [125]) et k_{\parallel} le vecteur d'onde des électrons dans le plan. Il est alors possible de mesurer la dispersion parabolique de l'état de Shockley par des mesures de photoémission résolue en angle.

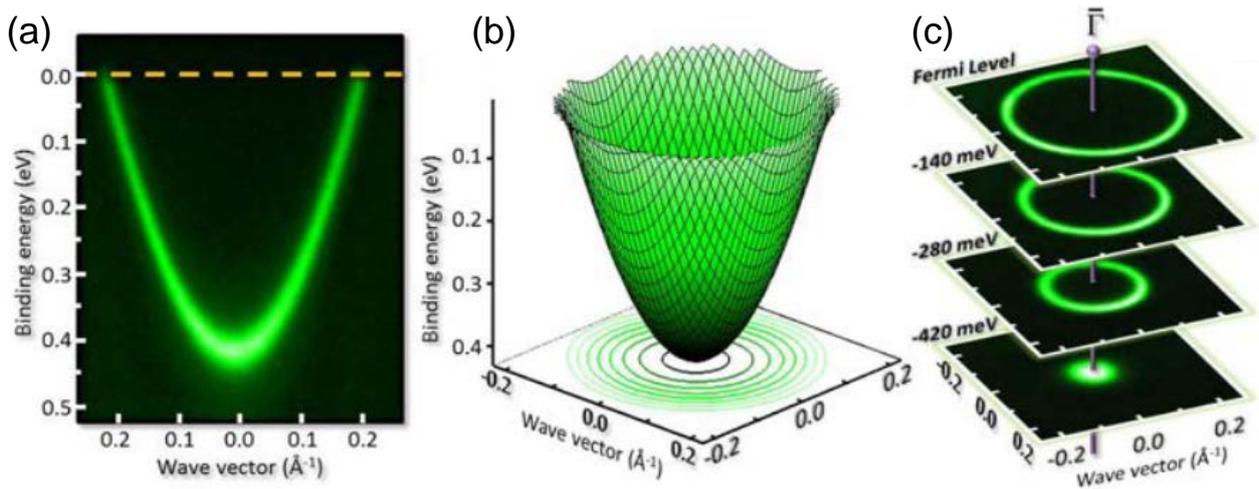


FIGURE 2.21 – (a) Mesures ARPES de l'état de Shockley du Cu(111) dans une direction passant par $\bar{\Gamma}$ et (c) dans le plan (k_x, k_y) à différentes énergies; (b) Dispersion de l'état de Shockley du Cu(111) mesurée dans les deux directions de la surface sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Repris de [14].

La Figure 2.21(a) présente un spectre ARPES réalisé à la surface d'un monocristal de Cu(111) croisant le point Γ . Dans le cas du Cu, la masse effective m^* est égale à $0,41 m_e$ où m_e représente l'unité de masse électro-

nique. L'état de Shockley ayant un caractère isotrope, on peut mettre en évidence le parabololoïde de révolution caractéristique de cet état de surface par des mesures dans toutes les directions (Figure 2.21(b)). On peut alors réaliser des coupes à énergie constante, qui ne sont rien d'autre que des cercles uniformes, mettant également en lumière l'isotropie de la dispersion (Figure 2.21(c)).

Jusqu'ici, nous n'avons pas pris en compte le degré de liberté de spin. Si on prend en compte le spin, alors chaque état caractérisé par un vecteur d'onde k donné est au moins deux fois dégénérés. Nous allons voir comment cette dégénérescence peut être levée, notamment dans le cas où l'interaction de spin-orbite est importante. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le cas de la diffusion de Mott, l'interaction de spin-orbite est un effet d'origine relativiste couplant le degré de liberté de spin au moment orbital. De la même manière que nous l'avons observé dans le cas de la raie de coeur Si 2p du Si, cette correction relativiste peut avoir pour effet de lever la dégénérescence de certaines bandes dans la structure électronique.

Ce point est illustré en Figure 2.22 où un calcul de la structure électronique de volume de l'or par Density Functional Theory (DFT) (le code utilisé est QuantumEspresso [126]) a été réalisé avec (a) un potentiel non relativiste et (b) avec un potentiel complètement relativiste, prenant en compte les corrections de spin-orbite.

Dans le cas non-relativiste, on identifie un total de quatre bandes sous le niveau de Fermi au point L. La plus éloignée du niveau de Fermi correspond à une bande de symétrie s dégénérée une fois, vient ensuite un groupe de deux bandes se croisant au point L. D'après la théorie des groupes (au point L le groupe de symétrie du vecteur d'onde est C^{3v}) ce groupe de deux bandes est composé d'états dont la symétrie relève de la représentation irréductible E dont les états de bases se transforment comme $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} [127]. Un deuxième groupe de deux bandes dégénérées au point L est également visible à plus basse énergie. Celui-ci est composé d'états dont la symétrie relève à nouveau de la représentation irréductible E dont les états de bases se transforment comme d_{xz} et d_{yz} cette fois-ci. Finalement la dernière bande croisant le point L à plus basse énergie relève de la représentation irréductible complètement symétrique A_1 dont les états de bases sont d_{z^2} .

Considérons alors le cas où nous prenons en compte les corrections relativistes. Dans ce cas les représentations évoquées plus haut se transforment comme $\Gamma^{(i)} \rightarrow \Gamma^{(i)} \otimes D^{(1/2)}$ de dimensions $2 \times d_i$ où d_i était la dimension de la représentation $\Gamma^{(i)}$. Ce ne sont alors généralement plus des représentations irréductibles. Il faut alors décomposer ces représentations produits sur le groupe double du vecteur d'onde. Les tables des caractères des groupes doubles sont tabulées [128]. On peut alors montrer que les représentations produits se décomposent comme :

$$E \otimes D^{(1/2)} = \Lambda_4 \oplus \Lambda_5 \quad ; \quad E \otimes D^{(1/2)} = \Lambda_4 \oplus \Lambda_5 \quad ; \quad A_1 \otimes D^{(1/2)} = \Lambda_6 \quad (2.6)$$

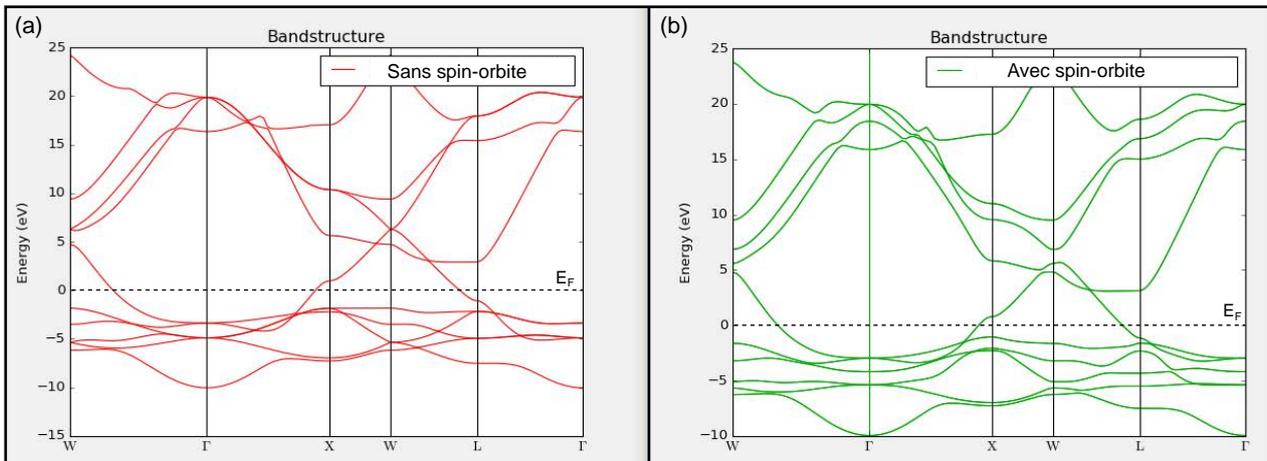


FIGURE 2.22 – Calculs de la structure électronique de volume de l'or par DFT. (a) Cas où le potentiel utilisé est non relativiste et donc pour lequel les corrections de spin-orbite ne sont pas incluses. (b) Cas où on prend en compte les corrections relativistes. On voit en particulier un certain nombre de levée de dégénérescence au point L de la ZB de volume.

L'introduction du spin-orbite conduit alors à une levée de dégénérescence des représentations $E \otimes D^{(1/2)}$ de dimension 4 en deux bandes de symétrie Λ_4 et Λ_5 de dimension 2. D'autre part, la représentation $A_1 \otimes D^{(1/2)}$ reste dégénérée et donc de dimension 2. Concernant la bande de symétrie s la plus éloignée du niveau de Fermi, son moment cinétique orbitale étant égal à zéro, elle n'est pas affectée par les corrections de spin-orbite. Seule sa dégénérescence peut être modifiée, passant de 1 à 2. Nous avons donc cinq bandes de symétrie d et une bande de symétrie s au point L de la ZB de volume.

Chaque bande est alors au moins deux fois dégénérée : cela est la conséquence de la symétrie par renversement du temps et de la symétrie d'inversion (dégénérescence de Kramers pour les spin demi-entier). En présence du couplage spin-orbite, nous allons voir que cette dégénérescence peut être levée dans le cas où le système que l'on considère n'est plus centrosymétrique. La symétrie par renversement du temps implique :

$$\epsilon(\vec{k}, +) = \epsilon(-\vec{k}, -) \quad (2.7)$$

De plus si le système présente une symétrie d'inversion alors on a :

$$\epsilon(\vec{k}, +) = \epsilon(-\vec{k}, +) \quad (2.8)$$

En combinant les équations 2.7 et 2.8 on obtient donc le fait que deux états de Bloch associés à une même valeur du vecteur d'onde mais ayant une aimantation opposée sont dégénérés.

$$\epsilon(\vec{k}, +) = \epsilon(\vec{k}, -) \quad (2.9)$$

Cette dégénérescence peut être levée dans le cas de systèmes non centrosymétriques (GaSb, InGe ...) ou pour la surface de cristaux centrosymétriques. La surface va en effet avoir pour effet de briser la symétrie d'inversion dans la direction perpendiculaire. C'est ce qui se passe pour l'état de Shockley au niveau de la surface (111) des métaux nobles comme l'Ag, le Cu ou encore l'Au. Ainsi, seule la dégénérescence de Kramers 2.7 est conservée (elle peut être à son tour levée par l'application d'un champ magnétique, par exemple). Dans le cas de l'état de Shockley, l'Hamiltonien de spin-orbite prend la forme (modèle Rashba) [129] :

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \frac{\mu_B}{2c^2} (\vec{v} \wedge \vec{E}) \cdot \vec{\sigma} \\ &= \alpha_R \vec{\sigma} \cdot (\vec{k}_{\parallel} \wedge \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (2.10)$$

où le coefficient Rashba α_R est proportionnel au gradient du potentiel de surface ressenti par les électrons. On obtient alors deux dispersions paraboliques décalées d'un terme $\Delta k_{SO} = 2k_0$, venant ainsi modifier l'équation 2.5 ; avec $\hbar^2 k_0 = m^* \alpha$ et $E'_0 = E_0 - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*}$.

$$\begin{aligned} E^{\pm}(k_{\parallel}) &= E_0 + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \pm \alpha_R k_{\parallel} \\ &= E'_0 + \frac{\hbar^2 (k_{\parallel} \pm k_0)^2}{2m^*} \end{aligned}$$

Mesure de l'état de Shockley de l'Au(111) : dispersion étudiée par ARPES

Ce dédoublement de la dispersion est observable en ARPES (ainsi qu'en SR-ARPES car cette levée de dégénérescence conduit à une polarisation de 100% des bandes comme nous le verrons par la suite). En outre, plus le couplage spin-orbite est important, plus le coefficient de Rashba sera grand et ainsi plus les deux paraboles seront écartées en vecteur d'onde. C'est ce que l'on observe expérimentalement : en effet pour la surface de Cu(111), $k_0 = 0,003\text{\AA}^{-1}$ [130] alors que pour les alliages de surface Bi/Cu(111) et Bi/Ag(111) il est respectivement égal à $k_0 = 0,014\text{\AA}^{-1}$ [85] et $k_0 = 0,065\text{\AA}^{-1}$ [131]. Dans ces dernier cas, on parle alors d'effet Rashba géant. Ces alliages possédant un fort couplage Rashba sont activement étudiés aujourd'hui, dans l'optique de manipuler des courants d'électrons polarisés en spin.

On comprend alors que cet effet peut servir de test pour la résolution angulaire d'un dispositif de photoémission résolue en angle. En effet, moins l'effet Rashba sera important dans un matériau, moins l'écart en angle (et donc en vecteur d'onde) entre les deux bandes sera grand et donc plus il sera difficile de le mettre en évidence expérimentalement. **Résoudre ce type de structure apparaît donc comme le juge de paix de la résolution en angle d'un nouveau dispositif. C'est pour cela que dans la suite, nous allons étudier l'état de Shockley à la surface d'un monocristal d'Au(111).**

C'est un cas intermédiaire pour lequel $k_0 = 0,012\text{\AA}^{-1}$: résoudre parfaitement l'effet Rashba sur ce système apparaît déjà comme un très bon test. Dans la très grande majorité des cas, une telle résolution n'est pas nécessaire mais il est important de savoir que notre dispositif est capable d'atteindre de telles performances. Ce système a déjà été largement étudié dans la littérature et notamment dans l'équipe surfaces et spectroscopies. En Figure 2.25(a) est représentée la dispersion de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111). La mesure a été réalisée à une énergie $h\nu = 21,2\text{ eV}$ (HeI) et à $T = 30\text{ K}$ afin de réduire le couplage électron-phonon et ainsi avoir accès au temps de vie propre de cette excitation électronique [125]. On voit très clairement deux bandes ayant une dispersion parabolique, décalées en vecteur d'onde et se croisant à l'émission normale (point Γ de la ZB de surface : en ce point la dégénérescence de Kramers est conservée). Nous reviendrons sur ce spectre qui fait référence dans la littérature afin de le comparer au mieux que nous puissions faire sur le nouveau dispositif.

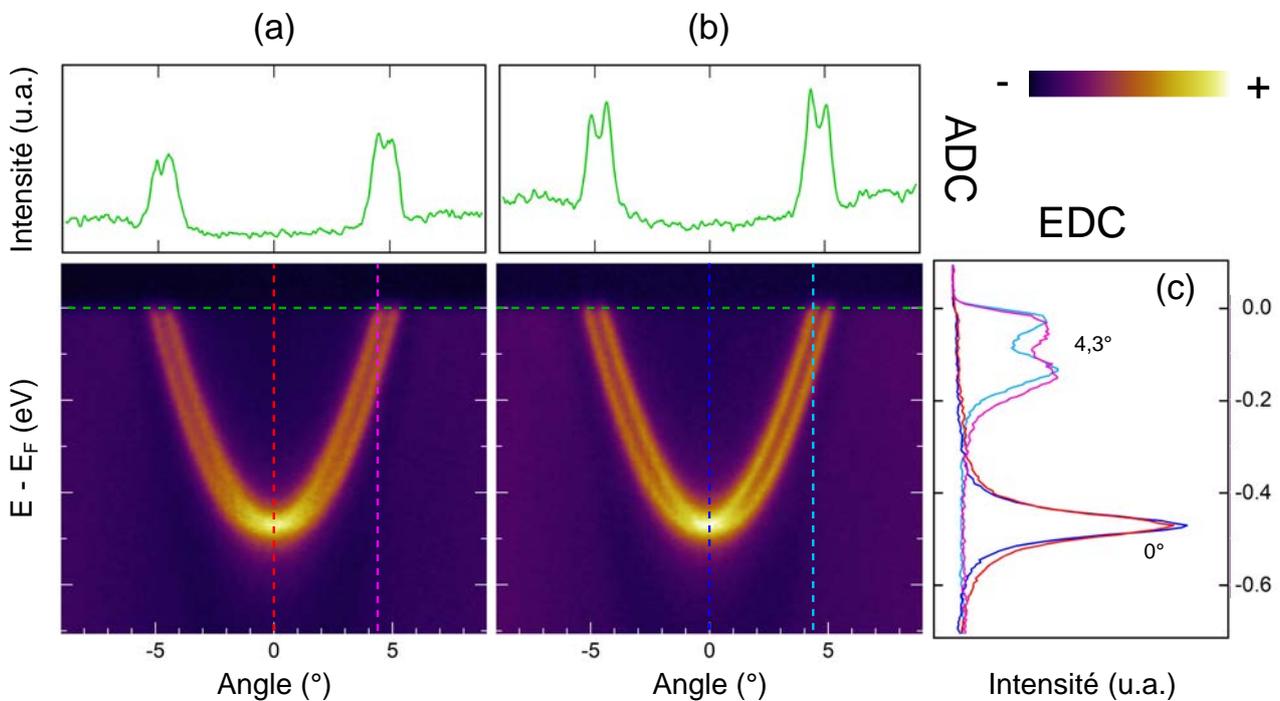


FIGURE 2.23 – Sensibilité de l'état de Shockley à la contamination de surface. (a) Spectre ARPES réalisé sur une surface contaminée (bas) et coupe à $E = E_F$ en fonction de l'angle d'émission (haut). (b) Idem dans le cas d'une surface propre. (c) EDC réalisées à l'émission normale ($\theta = 0^\circ$) et à un angle de $4,3^\circ$. Les deux spectres ont été réalisés à $T = 80\text{ K}$ et $h\nu = 21,2\text{ eV}$, dans le même mode de fonctionnement de l'analyseur.

Différents paramètres paraissent alors pertinents à estimer lors de l'étude de cet état de surface : la masse effective m^* (courbure de bande), le couplage Rashba α_R ou encore k_0 , l'énergie du bas de bande à une température donnée (en effet cette valeur est fonction de la température car la position de l'état de Shockley dépend de la valeur du gap sp inversé des états de volume : ce dernier est fonction de la distance interatomique pouvant varier en fonction de la température, voir Figure 2.24) E_0 et finalement les points de croisement de chacune des deux bandes au niveau de Fermi i.e. k_F . Tous ces paramètres dépendent de la bonne calibration de l'analyseur.

Nous allons donc maintenant essayer de reproduire les données expérimentales de la littérature, d'estimer ces différents paramètres et de les comparer. Ainsi nous pourrions valider la résolution en angle de notre analyseur de photoémission. C'est également un très bon test pour la précision des mouvements de notre manipulateur, ainsi que pour la préparation des échantillons. En effet, cet état provient d'électrons confinés en surface, extrêmement sensibles à la contamination ou à toute modification au niveau de la surface (par exemple la modification du potentiel de surface par le dépôt d'une ou plusieurs monocouches d'Ag sur le Cu(111) [14] ou sur l'Au(111) [122]).

Nous préparons alors une surface d'Au(111). Pour cela, il est suffisant de réaliser plusieurs cycles de bombardement recuit relativement courts. On bombarde la surface à 750 eV pendant 10 minutes sous 10^{-6} mbar d'Ar, on la recuit ensuite à 500-550°C pendant 5 min. Lors de ce dernier recuit, la pression finale est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, ce qui assure une bonne qualité de surface. Pour confirmer cela on a réalisé du LEED et de l'XPS. Cependant, XPS et LEED ne sont pas aussi sensibles à la qualité de la surface que ne l'est l'état de Shockley. En effet la diffusion des électrons confinés en surface par les défauts résiduels va avoir pour effet de réduire le temps de vie intrinsèque de l'excitation électronique, conduisant alors à un élargissement des bandes. Cela peut alors conduire à un recouvrement des deux bandes séparées en vecteur d'onde. Un autre effet est la largeur à mi-hauteur du pic à l'émission normale. Cette largeur à mi-hauteur traduit le temps de vie de l'excitation et comme on vient de le dire va donc être affectée par le nombre de défauts en surface : plus le pic est large, moins bonne est la surface. Ces différents points sont illustrés en Figure 2.23 où nous présentons deux spectres de photoémission résolue en angle, autour de la normale de l'Au(111), dans le cas d'une surface contaminée et dans le cas d'une surface propre. Ces mesures sont réalisées à $T = 80$ K et $h\nu = 21,2$ eV, permettant normalement de résoudre parfaitement le spin-orbite. **C'est en quoi la qualité de l'état de Shockley est une vraie signature de la qualité de la surface d'un échantillon, au delà des informations données par le LEED et l'XPS.**

On voit clairement que dans le cas de la surface propre, les bandes sont beaucoup mieux définies et fines. En particulier, à l'émission normale, la largeur à mi-hauteur du pic au bas de bande ($E_0 = -0,47$ eV) dans le cas de la surface propre est de 58 meV contre 72 meV dans le cas de la surface contaminée. Cela traduit une contamination de surface plus importante dans le second cas. De plus, en réalisant des coupes à énergie constante ou MDC pour Momentum Distribution Curve, en particulier au niveau de Fermi, on observe que pour la surface propre le croisement des deux bandes de part et d'autre de l'émission normale est beaucoup mieux marqué. Finalement l'EDC (pour Energy Distribution Curve) pris à $4,3^\circ$ traduit de la même façon qu'à l'émission normale, un élargissement anormal dans le cas de la surface de qualité médiocre.

Un autre point est la dégradation de la surface au cours du temps à froid. En effet, à 80 K il est possible de montrer que l'état de surface se dégrade fortement après 3-4 h de mesures, ce qui n'est pas le cas à 300 K. Cela est lié au fait que des impuretés se condensent à la surface de l'échantillon (cela fait l'effet d'un pompage cryogénique), provenant de la chambre en elle-même ou encore d'impuretés résiduelles dans l'He de la lampe. La situation est encore pire à très basse température (< 15 K) car l'He commence également à se condenser à la surface de l'échantillon !

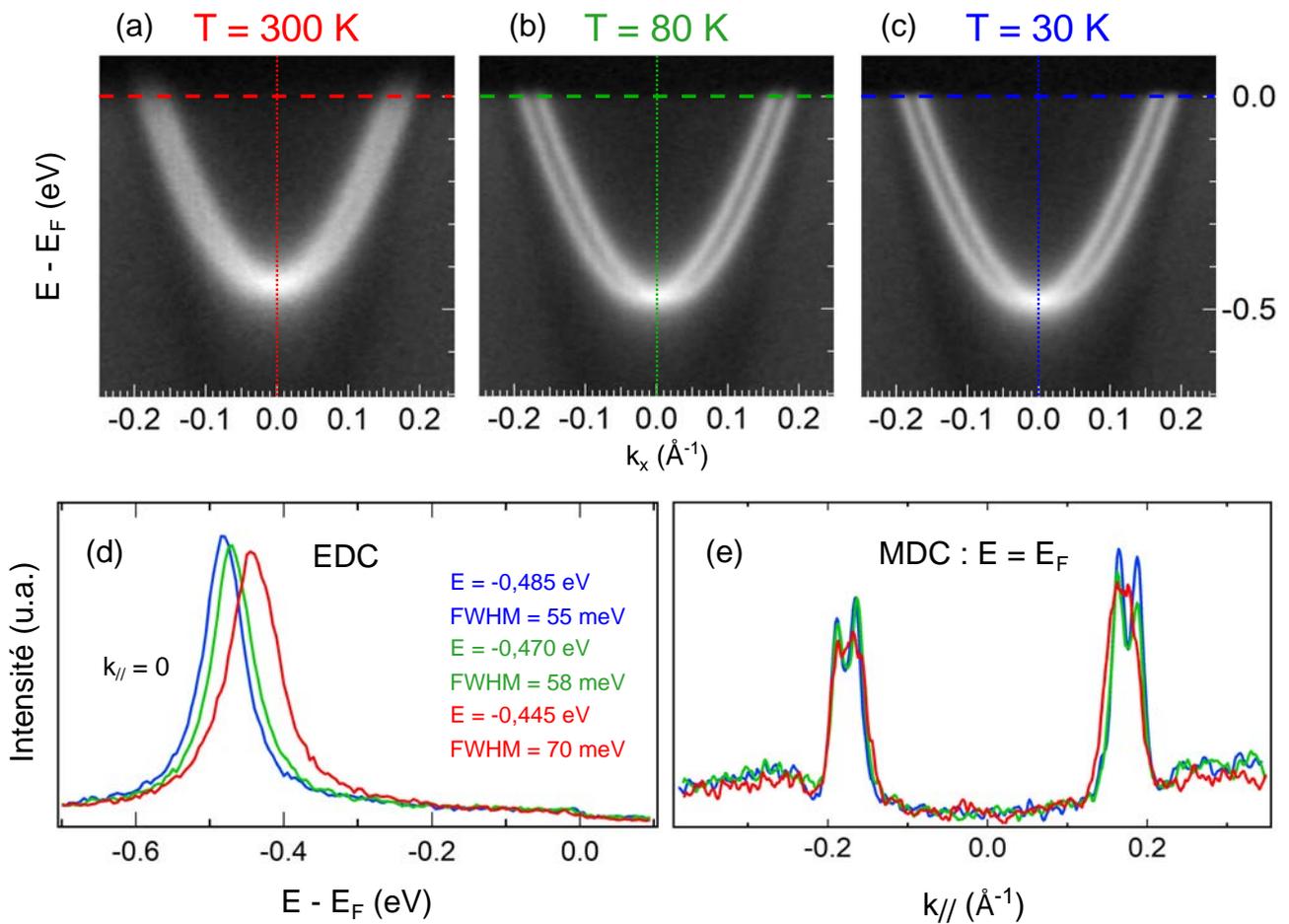


FIGURE 2.24 – Evolution de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) en fonction de la température. (a) Spectre ARPES à $h\nu = 21,2$ eV pour $T = 300$ K, (b) $T = 80$ K et (c) $T = 30$ K. (d) EDC à l'émission normale pour chaque spectre ARPES à chaque température. (e) MDC prise au niveau de Fermi pour chaque température.

Après avoir mis en évidence la sensibilité de l'état de Shockley à la qualité de la surface et sa dépendance en fonction de la température, le but est maintenant de réaliser la meilleure mesure possible afin de la comparer à ce qui se fait de mieux dans la littérature. Pour cela on prépare la surface comme décrit plus haut et on mesure à $T = 30$ K. C'est à cette température que la qualité de l'état de Shockley est la meilleure. En effet, on réduit au maximum le couplage électron-phonon tout en empêchant le phénomène de condensation d'He à la surface de l'échantillon. Ce point est illustré en Figure 2.24 où une comparaison entre des mesures à température ambiante, à l'azote liquide et à l'hélium liquide est donnée. On voit en particulier qu'à température ambiante, le spin-orbite est à peine visible et la largeur au bas de bande est importante. Au contraire, à $T = 30$ K la largeur au bas de bande est minimisée et les bandes sont très bien résolues. Nous allons donc comparer notre mesure à $T = 30$ K avec un spectre de référence de la littérature, également réalisé à cette température.

Notre mesure ARPES est donc présentée en Figure 2.25(b), elle est directement mise en vis à vis d'un spectre de référence de la littérature [132]. Dans notre cas, on discerne parfaitement les deux dispersions paraboliques se croisant à l'émission normale. En particulier, à l'émission normale on peut mesurer la valeur du bas de bande à cette température. On mesure une valeur de 485 meV sous le niveau de Fermi, ce qui est en parfait accord avec la mesure de la littérature. La largeur à mi-hauteur du pic associé est de 55 meV, contre 28 meV dans la Figure 2.25(a). Cette grande différence s'explique par une qualité de préparation moindre. En effet F. Reinert *et al* ont beaucoup travaillé sur la préparation de leurs monocristaux, en recuisant notamment à la limite de la température de fusion (leur objectif était d'avoir accès au temps de vie intrinsèque de l'état de surface, pour cela il faut donc supprimer totalement l'élargissement lié à la diffusion par des impuretés à la surface). Pour atteindre de telles valeurs, il est alors nécessaire d'effectuer une étude approfondie ce qui n'est pas notre objectif ici. La valeur de 55 meV est déjà tout à fait satisfaisante. L'écart en énergie entre les deux branches de la

dispersion pris à $k_{\parallel} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, égal à 85 meV est également en bon accord. Ces différents points sont détaillés en Figure 2.25(d). Un autre point important est la masse effective et les points de croisement de la dispersion avec le niveau de Fermi. Dans notre cas, la masse effective est estimée à $m^* = 0,25 m_e$, en bon accord avec la littérature. Concernant les points de croisement avec le niveau de Fermi, les différentes valeurs sont données en Figure 2.25(c) : à nouveau en très bon accord avec en particulier une valeur de $\Delta k_{SO} = 0,023 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui correspond à une valeur de $k_0 = 0,0115 \text{ \AA}^{-1}$. **Toutes ces considérations tendent à démontrer qu'à cette énergie de photons, notre analyseur de photoémission est parfaitement calibré en angle !**

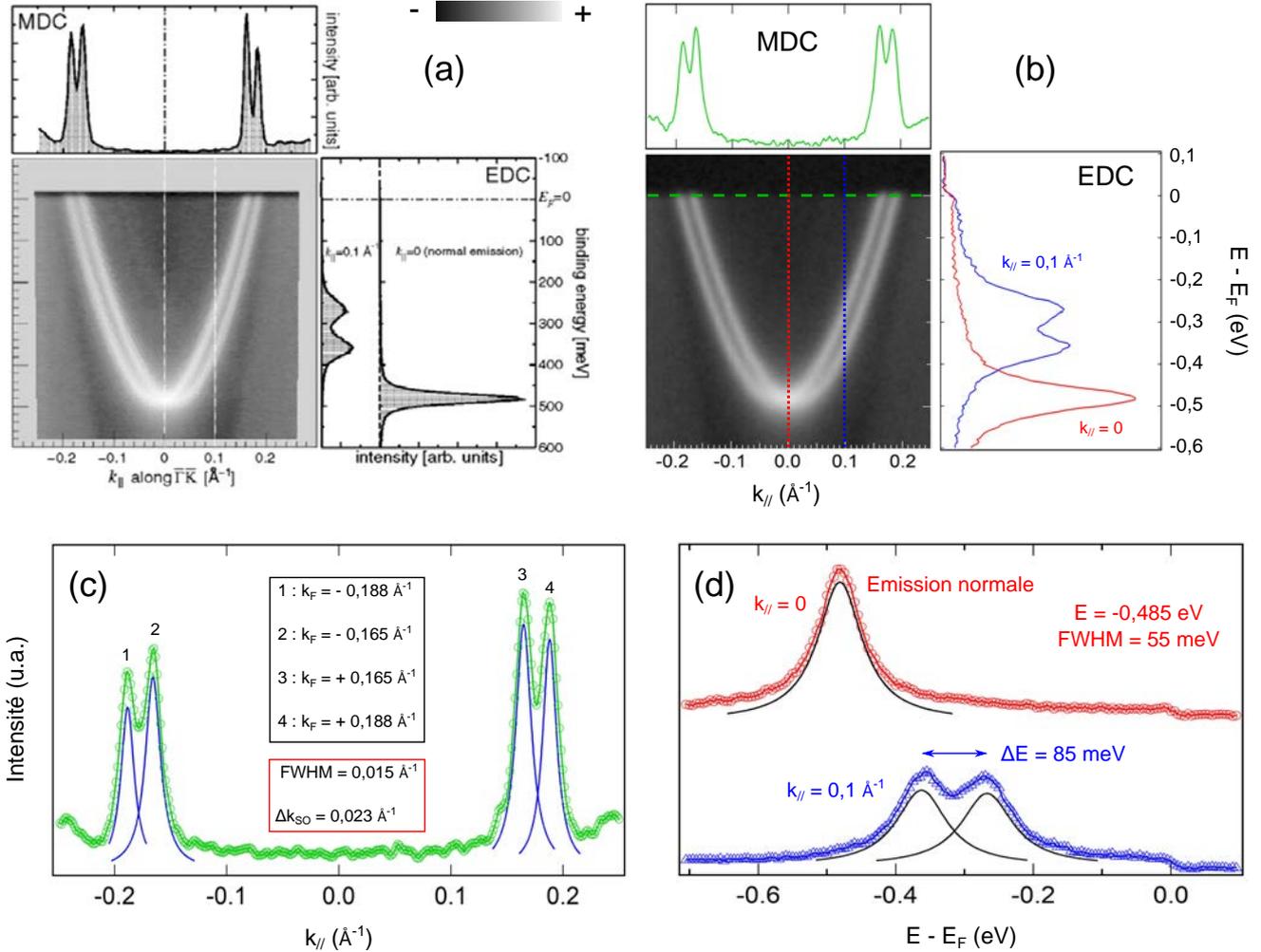


FIGURE 2.25 – (a) Spectre ARPES de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) d'après [132]. (b) Comparaison directe avec le spectre réalisé sur le nouveau dispositif du tube. (c) Fit de la MDC au niveau de Fermi du spectre en (b). (d) EDC prises à l'émission normale et à $k_{\parallel} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$.

Concernant la résolution angulaire, une indication importante est donnée par la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la MDC prise au niveau de Fermi. En réalisant un fit des données expérimentales, on peut estimer la FWHM à $0,015 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à $0,4^\circ$ à cette valeur d'énergie cinétique d'après l'équation 1.9. Le pouvoir de résolution est approximé par la moitié de la FWHM, on obtient alors une résolution de $0,2^\circ$ soit $0,008 \text{ \AA}^{-1}$ environ. Nous pouvons donc affirmer que nous sommes capables de mesurer des détails de la structure électronique avec une résolution de l'ordre de $0,2^\circ$, à cette énergie de photons avec notre lampe He. La limitation principale est la taille du faisceau de photons, ce paramètre est en effet crucial pour la résolution angulaire comme nous l'avons déjà mentionné plus haut. Le constructeur assure une résolution de $0,1^\circ$ pour un faisceau de $0,1 \text{ mm}$ de diamètre et $0,4^\circ$ dans le cas d'un faisceau de 1 mm de diamètre (suivant la direction de la fente d'entrée de l'analyseur). Ainsi dans le cas de notre lampe He, le faisceau doit focaliser sur l'échantillon avec une taille de l'ordre du mm. Ce point est une limitation de notre bâti pour aller voir des détails encore plus

fins, comme le spin-orbite sur l'état de Shockley à la surface du Cu(111) : en effet dans ce cas il est nécessaire d'avoir une résolution meilleure que $0,006 \text{ \AA}^{-1}$ [130], ce qui n'est donc pas notre cas à cette énergie. On verra que cela pose également un problème important dans le cas de l'utilisation de la lampe au Xe, à plus basse énergie de photons.

Notre analyseur de photoémission dispose de plusieurs modes angulaire. Comme pour l'utilisation de différentes pass energy, ces différents modes vont avoir pour effet d'ajuster la fenêtre en angles accessibles mais également d'affecter la résolution angulaire. Jusqu'à présent, nous avons uniquement discuté le mode A14L_08 correspondant à une ouverture angulaire de $\pm 10^\circ$. Dans la plupart des cas, on préférera pourtant utiliser le mode A30L_08 correspondant à une ouverture angulaire d'environ $\pm 18^\circ$. En effet, cette large ouverture angulaire permet d'aller voir plus loin dans l'espace réciproque, ce qui s'avère très utile lorsque l'on veut identifier la périodicité de la structure électronique ou tout simplement avoir une vue globale dans l'espace réciproque sur plusieurs dixièmes d' \AA^{-1} (à 21,2 eV on explore environ $\pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ dans ce mode de détection). On utilisera alors le mode A14L_08 dans le cas de mesures très précises. Pour le même nombre de pixels dans la direction angulaire, on étudie une gamme angulaire plus faible, ainsi la résolution pour le mode A30L_08 est moins bonne. Ce point est illustré en Figure 2.26.

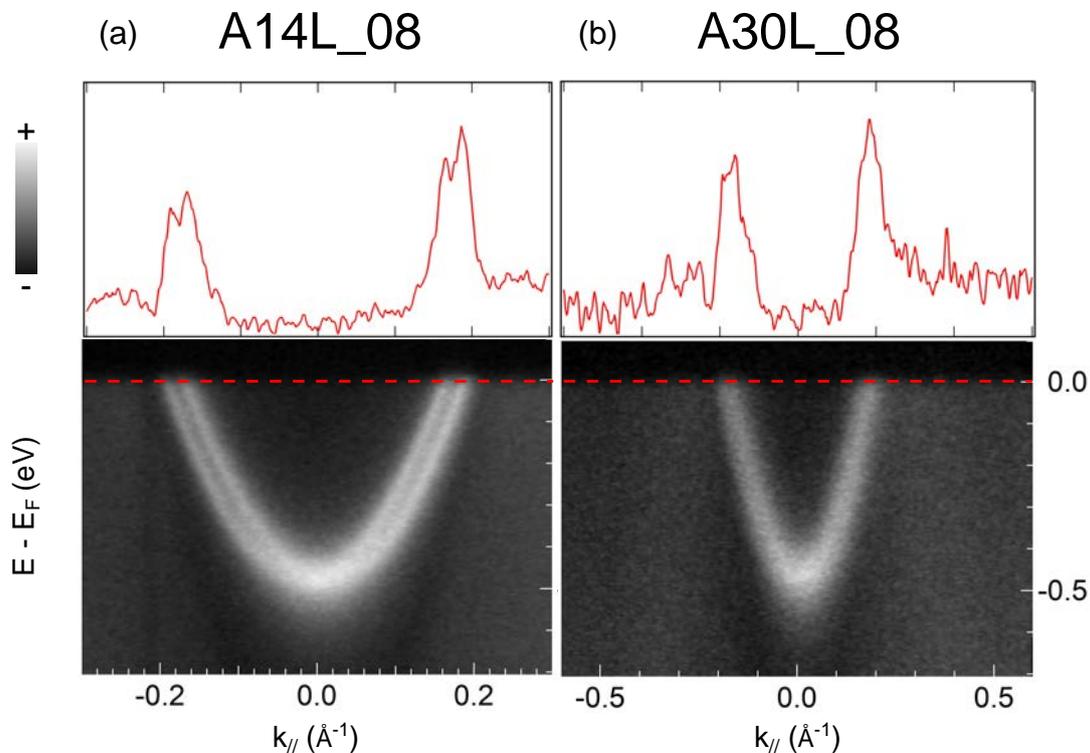


FIGURE 2.26 – Comparaison des modes de détection angulaire de notre analyseur de photoémission. (a) Mode A14L_08 et (b) Mode A30L_08. Dans le premier cas nous résolvons les deux paraboles séparées par l'interaction de spin-orbite, pas dans le second.

Ces mesures ont été réalisées à $T = 80 \text{ K}$. On voit très clairement qu'en utilisant le mode A30L_08 (Figure 2.26(b)), on ne résout plus les deux dispersions caractéristiques de l'état de Shockley de l'Au(111), contrairement au cas du A14L_08 (Figure 2.26(a)). Il est à noter que ces mesures sont de moins bonne qualité du fait d'une surface dégradée.

Surfaces de Fermi : mode standard confronté aux déflectrices

Nous venons donc de démontrer les hautes performances de notre analyseur de photoémission concernant sa capacité à trier les électrons en fonction de leur angle d'émission suivant une direction particulière, celle de la fente d'entrée de l'analyseur. Lorsque l'on souhaite explorer l'espace réciproque dans toutes les directions,

on réalise ce que l'on appelle des surfaces isoénergétiques, surfaces de Fermi par abus de langage ou encore "band mapping". Pour cela deux solutions s'offrent à nous :

- la solution généralement adoptée est **l'utilisation du manipulateur** sur lequel se trouve l'échantillon : on peut en effet accumuler des spectres successifs suivant la direction de la fente pour différents angles de rotation du manipulateur (perpendiculaire à la direction de la fente). Ainsi, en sommant l'ensemble des spectres obtenus on peut reconstruire la dispersion dans toutes les directions de la ZB.
- la deuxième solution consiste à **utiliser les déflectrices** de notre nouvel analyseur. Ces dernières permettent la détection des électrons émis suivant un cône de détection pouvant s'étendre jusqu'à $\pm 15^\circ$, dépendant du mode de détection sélectionné. Ce mode de détection ne nécessite donc pas le déplacement de l'échantillon au cours des mesures, supprimant ainsi de potentiels effets d'éléments de matrice et des problèmes de réalignement de l'échantillon (particulièrement bien adapté pour l'étude de petits échantillons).

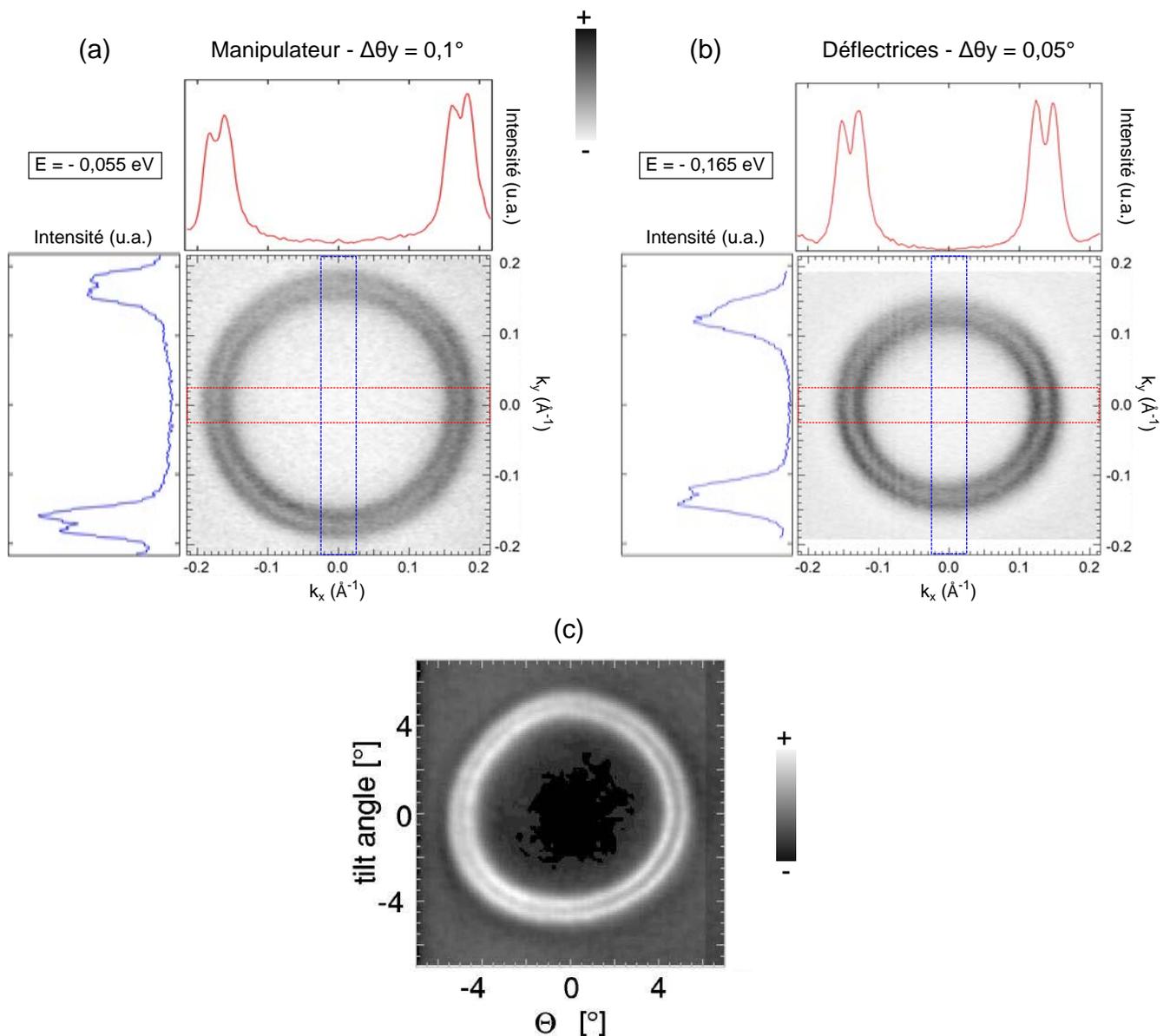


FIGURE 2.27 – Surface isoénergétique de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) réalisée avec (a) la rotation du manipulateur de photoémission et (b) les déflectrices de l'analyseur dernière génération DA30. Dans les deux cas, ces surfaces isoénergétiques ont été réalisées en mode balayage. (c) Spectre de référence dans la littérature d'après [133].

Dans la suite, nous allons comparer ces deux modes de fonctionnement, toujours en étudiant l'état de Shockley à la surface de l'Au(111). L'état de Shockley est en effet un très bon test car il disperse fortement en angle, on peut alors mettre en lumière de potentielles imperfections dans les mouvements de rotation du manipulateur et dans le mode de détection des déflectrices. D'autre part, l'écart en vecteur d'onde entre les deux dispersions étant relativement fin comme nous l'avons vu, cela représente un test intéressant pour le mode déflectrices. On montrera en particulier qu'il est possible de conserver une résolution en vecteur d'onde très satisfaisante.

Dans un premier temps, nous avons mesuré une surface isoénergétique au moyen de la rotation du manipulateur. Cela est réalisé de la manière suivante : le logiciel contrôlant les moteurs du manipulateur est couplé au logiciel d'acquisition de l'analyseur de photoémission. Ainsi pour chaque position (x, y, z, θ , tilt) du manipulateur, on va enregistrer un spectre de photoémission. On peut alors programmer une séquence contenant un ensemble de positions quelconques que l'on aura configurée au préalable. Une fois cette séquence lancée, tout se fait automatiquement et il suffit d'attendre que le manipulateur ait parcouru l'ensemble des positions. On a alors testé ce mode de fonctionnement par une mesure de la surface isoénergétique $E = E_F - 55$ meV de l'état de surface de l'Au(111), à 80 K et $h\nu = 21,2$ eV. Nous avons utilisé des paramètres expérimentaux de telle façon à ce que la mesure dure environ 90 min, au delà l'état de surface commence à se dégrader : un pas en angle $\Delta\theta_y = 0,1^\circ$, une coupe à une énergie bien définie accumulée le plus possible et le mode A14L_08 afin d'avoir une résolution angulaire suffisante. La mesure est présentée en Figure 2.27(a), on y voit en particulier un graphique $I(k_x, k_y)$ pour une énergie particulière ainsi que deux MDC intégrées sur $\pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. La dispersion de l'état de Shockley étant isotrope, on s'attend à observer deux cercles uniformes séparés par l'interaction de spin-orbite : en effet on résout très bien ces deux cercles, ce qui se traduit par deux pics de part et d'autre de l'émission normale lorsque l'on réalise des MDC suivant k_x et k_y . On peut noter une légère dégradation pour les k_y positifs : cela correspond à la fin de la mesure (le manipulateur parcourt des k_y négatifs vers les k_y positifs) et donc à un phénomène lié à un début de contamination de la surface. Un autre point fondamental est la distorsion de la surface isoénergétique. Ici il n'y en a aucune, ce qui prouve la grande précision du manipulateur de photoémission. Cela se traduit par le fait que les valeurs de k_x et k_y pour lesquelles on croise l'état de Shockley sont parfaitement identiques. Ce n'est pas toujours le cas comme nous pouvons le voir en Figure 2.27(c) où l'on a reproduit une surface de Fermi mesurée sur l'état de surface de l'Au(111) par Friedrich Reinert [132]. Celle-ci n'est pas régulière : elle présente une distorsion importante du fait du déplacement de l'axe de rotation du manipulateur lors de la rotation de celui-ci.

Nous réalisons maintenant une expérience similaire en utilisant cette fois les déflectrices de notre analyseur. Le mode de fonctionnement utilisé est le DA14L_08 : c'est un mode qui permet d'utiliser les déflectrices de l'analyseur avec une haute résolution angulaire, à l'image du mode A14L_08 pour un spectre standard. On peut alors sélectionner la gamme angulaire souhaitée sur $\pm 10^\circ$ suivant la direction θ_y (perpendiculaire à la direction de la fente θ_x) avec un pas pouvant aller jusqu'à $0,01^\circ$. Ici, pour les mêmes raisons de contraintes de durée de la mesure, nous avons choisi de prendre une gamme angulaire de $\pm 6^\circ$ et un pas $\Delta\theta_y = 0,05^\circ$. Avec le même temps d'accumulation, on voit déjà que le pas en angle sélectionné est deux fois meilleur dans le cas de l'utilisation de la rotation du manipulateur. Cela est lié au fait qu'avec le manipulateur, on perd du temps lors des mouvements successifs. Ici ce n'est pas le cas avec l'électronique : on passe d'un angle θ_y à un autre instantanément. La mesure de la surface isoénergétique $E = E_F - 165$ meV de l'état de surface de l'Au(111), à 80 K et $h\nu = 21,2$ eV est donnée en Figure 2.27(b). A nouveau, on distingue parfaitement les deux cercles uniformes caractéristiques de l'isotropie de la dispersion de l'état de Shockley. Les MDC réalisées suivant k_x et k_y mettent en évidence la résolution de l'interaction de spin-orbite qui séparent les deux branches : la résolution est légèrement inférieure suivant la direction θ_y avec une valeur de $0,25^\circ$ contre $0,2^\circ$ suivant la direction θ_x comme nous l'avons vu plus haut dans le cas du mode A14L_08. Néanmoins cela démontre la haute résolution en angle atteignable avec les déflectrices de cet analyseur dernière génération. Les MDC mettent également en lumière l'absence de déformation de ces deux cercles, démontrant ainsi une très bonne calibration des tables de tensions permettant de focaliser et guider les électrons au sein de l'analyseur. Nous sommes alors capables de résoudre les détails les plus fins de la structure électronique avec ce mode de fonctionnement, en un temps inférieur à celui nécessaire dans le cas de l'usage du manipulateur de photoémission. De plus on gagne du temps du fait qu'il n'est pas nécessaire de réaligner l'échantillon pour chaque position en angle (ce qu'il est obligatoire de faire lorsque l'on utilise le manipulateur si l'on ne veut pas perdre un grand nombre de coups). Finalement on s'affranchit de potentiels effets d'éléments de matrice lorsque l'on modifie la géométrie expérimentale,

éléments de matrice qui peuvent venir compliquer l'interprétation de la structure électronique.

Dans les deux cas précédents, nous avons utilisé le mode balayage de l'analyseur pour une seule énergie. En effet, si l'on souhaite avoir la dispersion 3D complète $I(E, k_x, k_y)$ avec un bon rapport signal sur bruit dans ce mode de fonctionnement, cela prendrait très longtemps : un temps supérieur au temps de dégradation de l'échantillon à froid. Il est néanmoins possible de le faire en utilisant le mode fixe de l'analyseur. Ainsi pour chaque valeur de θ_y , nous prenons en une seule fois la dispersion $I(E, \theta_x)$, si la valeur de pass energy sélectionnée est suffisante. Si l'on utilise la pass energy 10 eV c'est le cas. En effet, l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) à 80 K disperse sur 500 meV environ ; en pass energy 10 eV on enregistre simultanément une fenêtre de 8% de 10 eV, soit 800 meV. En Figure 2.28 on représente la dispersion 3D mesurée en mode DA14L_08, en mode fixe, avec une pass energy de 10 eV : le pas suivant la direction θ_y est de $0,05^\circ$ sur un intervalle de $\pm 6^\circ$, pour chaque angle θ_y nous avons accumulé trente secondes. Cette façon de faire permet donc d'avoir accès à la dispersion dans toutes les directions, avec une haute résolution, dans une gamme en énergie et en angle raisonnable. Cela peut être très utile pour aller voir des détails fins de la structure électronique dans des zones bien particulières de la ZB, pas seulement à une énergie. Le seul inconvénient est l'utilisation du mode fixe, qui va avoir tendance à pixéliser le spectre mesuré.

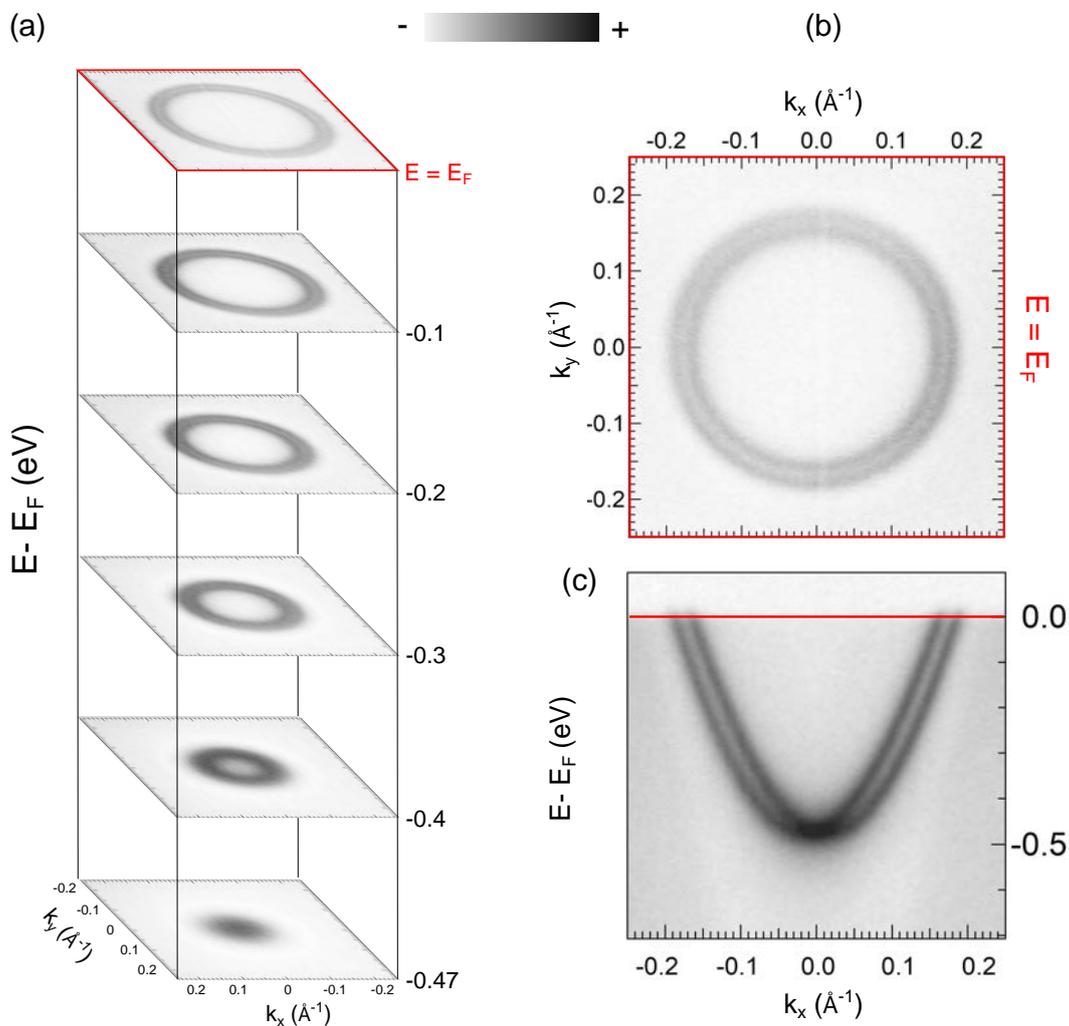


FIGURE 2.28 – (a) Série de surfaces isoénergétiques prises à différentes énergies de liaison en utilisant les déflectrices de l'analyseur en mode fixe. (b) Coupe particulière à $E = E_F$. (c) Spectre ARPES correspondant à une coupe telle que $k_y = 0$.

En Figure 2.28(a) nous avons représenté différentes coupes à différentes énergies de liaison ; celle au niveau de Fermi a été repérée par un carré rouge. Cette coupe particulière est représentée en Figure 2.28(b), l'intensité y est moins importante car à cette énergie là, la probabilité de présence est plus faible. On imagine alors très bien le parabolode de révolution à l'image de la Figure 2.21(b). Une coupe à travers ce parabolode de révolution autour de l'émission normale, pour $k_y = 0$ est donnée en Figure 2.28(c). On retrouve quelque chose de parfaitement similaire à ce que l'on a pu mesurer jusqu'ici avec le mode "standard".

Dans cette partie, nous avons donc démontré les hautes performances du nouveau dispositif de photoémission concernant la résolution angulaire. Nous avons en particulier démontré le fait que notre analyseur de photoémission est capable de résoudre les détails les plus fins de la structure électronique. Que cela soit dans le cas du mode standard, en réalisant une mesure de l'énergie des électrons photoémis en fonction de leur angle d'émission suivant la direction de la fente d'entrée de l'analyseur ; ou encore en utilisant la rotation du manipulateur de photoémission pour réaliser des surfaces isoénergétiques. Finalement nous avons montré que les déflectrices, toute dernière évolution des analyseurs de photoémission hémisphériques modernes, sont parfaitement opérationnelles et utilisables.

2.2.5 Détection en spin : calibration de la fonction de Sherman

Nous allons maintenant aborder la phase de tests et de calibration de notre détecteur de spin. On l'a vu en section 1.4, une grandeur fondamentale pour estimer la polarisation d'un faisceau d'électrons émis depuis un solide est la fonction de Sherman de notre détecteur de spin. Pour estimer la fonction de Sherman, nous allons poursuivre notre travail sur l'état de Shockley à la surface de l'Au(111). Comme nous l'avons discuté plus haut, la brisure de symétrie à la surface lève la dégénérescence de Kramers pour tous les électrons émis hors normale (l'équation 2.9 n'est plus vérifiée). Ainsi les deux dispersions décalées en énergie et en vecteur d'onde sont uniquement composées d'électrons de spin up ou down : en d'autres mots elles sont 100% polarisées en spin. **Cette mesure est l'une des plus exigeantes pour un détecteur de spin car elle demande à la fois une haute résolution en énergie, en angle et en spin.** Nous montrerons que nous sommes capables de résoudre cette structure en utilisant notre détecteur de Mott. Finalement, nous discuterons le développement d'un système d'aimantation maison qui permet d'aimanter des échantillons sous vide suivant n'importe quelle direction. Cela permettra à terme d'étudier des échantillons ferromagnétiques, en particulier leur structure de bandes polarisée en spin du fait de l'interaction d'échange. On mentionnera en particulier le cas du Fe(110), qui représente également un test intéressant, beaucoup moins exigeant que l'état de surface de l'Au(111).

Mesure sur l'état de Shockley de l'Au(111) : mesures résolues en angle et en spin

Afin de déterminer la fonction de Sherman de notre détecteur de spin, nous allons continuer notre travail sur la dispersion de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111). Du fait de la levée de dégénérescence de Kramers, chacune des deux bandes se croisant à l'émission normale est 100% polarisée en spin. Il est alors possible de mesurer la polarisation en spin de chacune de ces deux bandes, montrant en particulier qu'elle se renverse complètement lorsque l'on croise les bandes l'une après l'autre. C'est sur la ligne COPHEE que cette mesure a été réalisée pour la première fois [104]. Depuis, elle apparaît comme étant un test ultime pour tout détecteur de spin : elle valide une haute résolution en énergie, en angle et en spin d'un bâti de photoémission résolu en spin. En Figure 2.29, les mesures réalisées sur la ligne COPHEE du synchrotron suisse SLS sont représentées.

En Figure 2.29(a) est donné le spectre ARPES de l'état de Shockley et en Figure 2.29(b) les EDC résolues en spin à différentes valeurs du vecteur d'onde des photoélectrons. On voit en particulier qu'à l'émission normale, les EDC de spin up et down sont parfaitement confondues, ce qui est lié au fait qu'en Γ la dégénérescence de Kramers est conservée : en ce point de haute symétrie, la polarisation en spin est nulle. Au contraire lorsque l'on s'écarte de la normale, on voit que l'on croise en premier la bande de spin up (down) et ensuite la bande de spin down (up) lorsque l'on réalise l'EDC à une valeur de vecteur d'onde positif (négatif), en accord avec la symétrie par renversement du temps dont la conséquence est la relation 2.7. De plus, il est important de noter que ces spectres correspondent à la composante du spin dans le plan, la composante hors plan étant nulle tout du long de l'état de surface : on dit que le spin est "verrouillé" perpendiculairement au vecteur d'onde dans le plan.

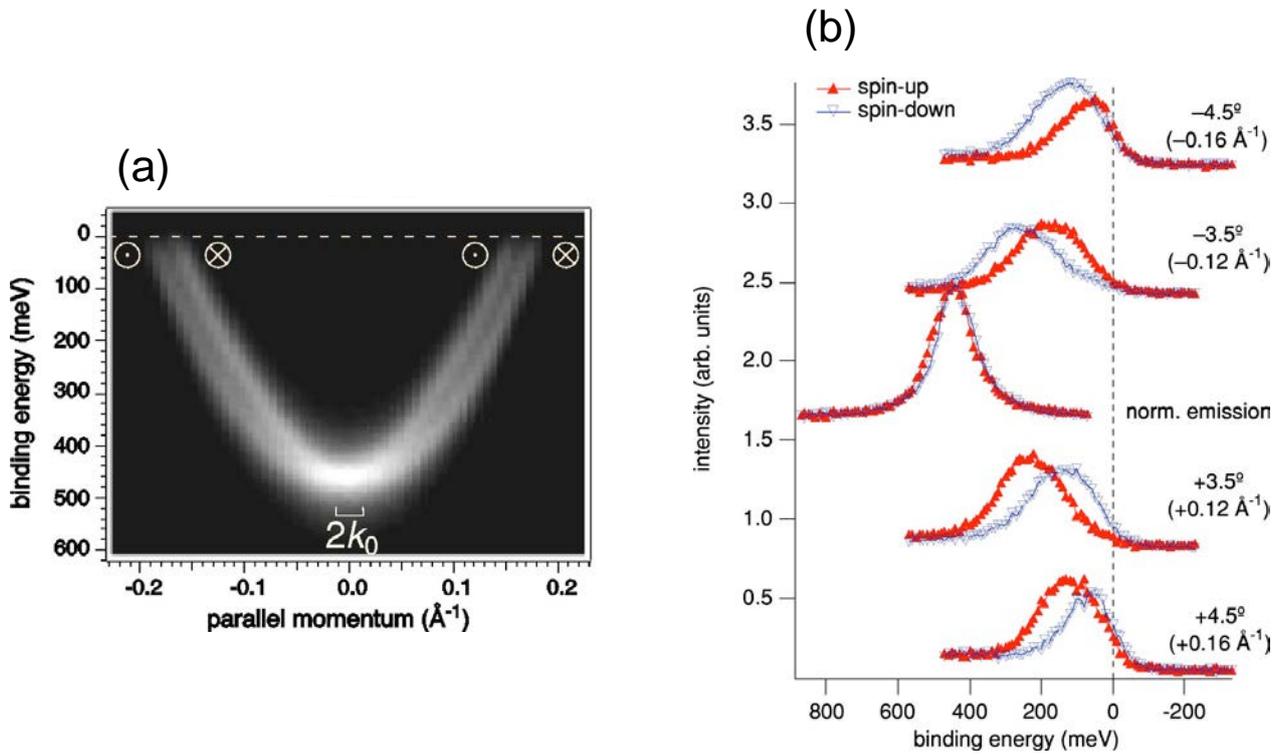


FIGURE 2.29 – Résultats de photoémission résolue en spin réalisés sur la ligne COPHEE du SLS pour $h\nu = 21,1 \text{ eV}$ et $T = 150 \text{ K}$. (a) Dispersion de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) mesurée en ARPES. (b) EDC résolues en spin pour différentes valeurs de vecteur d'onde. Adapté de [104].

Ce point est confirmé par des mesures laser données en Figure 2.30. On y voit en particulier les données brutes (contrairement aux résultats de la Figure 2.29 qui sont les données "traitées" associées aux équations 1.26 et 1.27) directement en sortie des détecteurs gauche et droite du détecteur de spin : équations 1.21 et 1.22. On voit très clairement l'asymétrie dans le couple de détecteurs sensibles à la composante dans le plan (droite et gauche) alors qu'il n'y en a aucune dans le cas de ceux sensibles à la composante hors du plan (haut et bas) en Figure 2.30(d). Ces données traduisent les grandes performances de la photoémission laser, compatibles avec des mesures résolues en spin. Dans notre cas, nous allons voir qu'il est beaucoup moins évident de mettre directement en évidence une asymétrie sur les données brutes.

Dans la suite, c'est cette mesure que nous allons essayer de mener à bien. Le principe de cette mesure est représentée en Figure 2.31(a) : on collecte une partie des électrons provenant d'une certaine gamme angulaire du spectre ARPES. Comme nous l'avons déjà discuté, il est possible d'ajuster cette gamme angulaire en jouant sur la taille du trou d'entrée vers le détecteur de spin. Afin d'avoir une résolution suffisante, nous avons sélectionné ici une gamme angulaire de $0,38^\circ$, représentée par les pointillés rouges, et nous sommes placés en mode A14L_08. Ces électrons sont alors envoyés au niveau du détecteur de Mott et ainsi triés en fonction de leur état de spin. En Figure 2.31(b), à l'image de la Figure 2.30(d), sont représentées les spectres bruts correspondant aux électrons détectés dans les détecteurs droit et gauche associés à la composante de la polarisation dans le plan.

On peut discerner un très léger décalage entre les deux spectres : celui-ci est plus clairement mis en évidence lorsque l'on estime l'évolution de l'asymétrie en fonction de l'énergie de liaison (Figure 2.31(c)) d'après l'équation 1.23. On voit alors clairement une variation de l'asymétrie lorsque l'on croise les deux bandes : la polarisation passe par un maximum égal à $+0,05$, passe par 0, atteint un minimum de $-0,05$ et enfin s'annule à nouveau à plus basse énergie de liaison. Nous avons mis en évidence la zone pertinente avec un fond vert (à partir du niveau de Fermi, la polarisation mesurée n'a plus de sens de physique). On retrouve donc bien la variation attendue pour l'asymétrie dans le plan. On peut alors en déduire la valeur de la fonction de Sherman d'après l'équation 1.23, en considérant le fait que la polarisation attendue est de 100% : $S_{eff} = 0,05$. Finalement, on peut également reconstruire les spectres de photoémission résolus en spin pour la gamme an-

gulaire considérée. Ces spectres sont représentés en Figure 2.31(d). On retrouve bien le fait que nous croisons en premier la bande de spin up puis la bande de spin down, séparées par un écart d'environ 80 meV, comme pour l'EDC non résolue en spin de la Figure 2.31(a). Cette mesure est en très bon accord avec les données de la Figure 2.29. Il est important de noter que le signal dans les deux autres détecteurs (polarisation hors plan) conduit à une polarisation nulle, en accord avec le fait que la polarisation soit "verrouillée" dans le plan pour l'état de Shockley à la surface de l'Au(111).

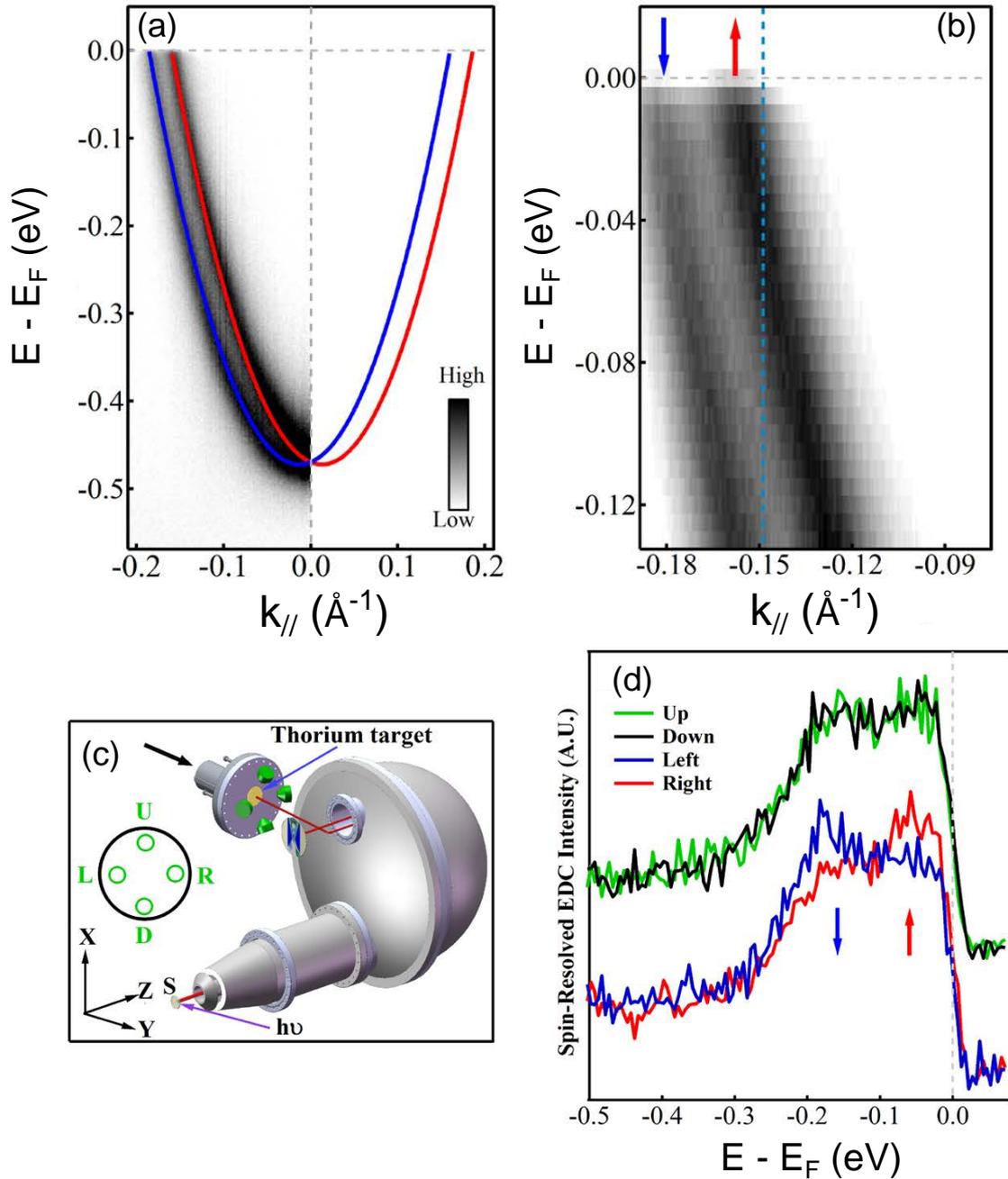


FIGURE 2.30 – Mesures laser de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) pour $h\nu = 6,994$ eV. (a) Dispersion ARPES avec (b) un zoom au niveau de la région pour laquelle ont été réalisées les mesures résolues en spin (en pointillés bleus). (c) Schéma du détecteur de spin. (d) EDCs brutes obtenues au niveau des quatre channeltrons du détecteur de spin. Seuls les deux détecteurs sensibles à la polarisation dans le plan mesurent une asymétrie expérimentale, caractéristique de l'état de surface de l'Au(111). Adapté de [66].

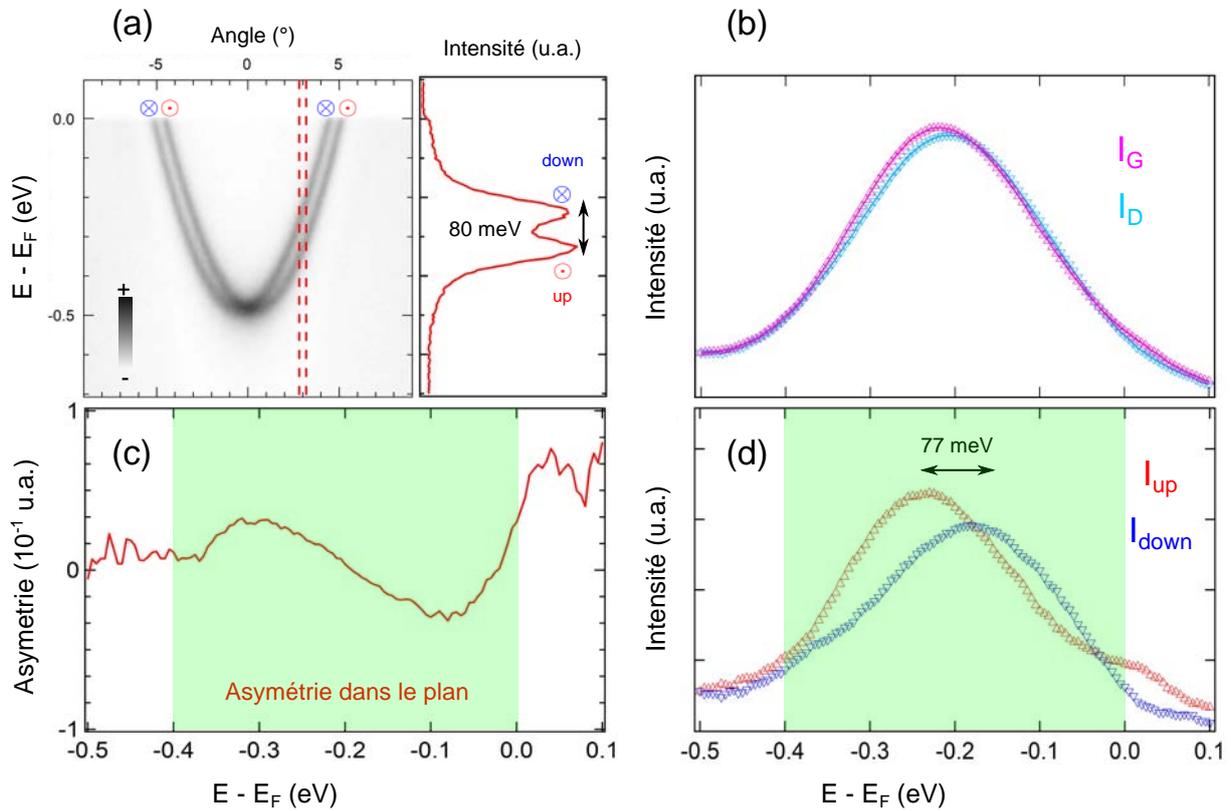


FIGURE 2.31 – Mesure de la polarisation en spin de l'état de Shockley de l'Au(111) au moyen du détecteur de Mott de notre dispositif. Toutes les mesures sont réalisées à $T = 80$ K et $h\nu = 21,2$ eV. (a) Spectre ARPES pour lequel on a précisé en pointillés rouges la gamme angulaire des électrons collectés vers le détecteur de spin. (b) EDC brutes (lissées) mesurées au niveau des deux channeltrons du détecteurs de Mott sensibles à la composante dans le plan de la polarisation. (c) Asymétrie expérimentale correspondante. (d) EDC résolues en spin. On croise en premier la bande de spin up puis la bande de spin down.

Dans cette section, nous avons donc mis en évidence les hautes performances de notre détecteur de spin. Nous avons en particulier déterminé sa fonction de Sherman $S_{eff} = 0,05$, et montré que nous pouvions résoudre les structures les plus fines polarisées en angle, en énergie et en spin. C'est un point fondamental dans l'étude des matériaux modernes, qui présentent une structure électronique dont les détails auxquels il faut s'intéresser sont de plus en plus fins. Le nouveau bâti est alors prêt à étudier des matériaux nouveaux synthétisés au moyen du tube, dont la structure de bandes présente une polarisation en spin intéressante et potentiellement utilisable dans des architectures à fort potentiel technologique (spintronique par exemple).

Dans la suite, nous allons discuter du développement d'un système d'aimantation "maison" permettant d'aimanter des échantillons ferromagnétiques sous vide, étape indispensable avant de réaliser des mesures de photoémission résolue en spin sur de tels systèmes.

Développement d'un système d'aimantation "maison"

Ce nouveau dispositif expérimental sera amené à étudier des échantillons ferromagnétiques et en particulier des couches minces magnétiques synthétisées via les moyens d'élaboration du tube. En effet, la connaissance de leur polarisation en spin est une donnée très intéressante pour savoir si elles peuvent être utilisables pour conduire des courants fortement polarisés en spin et donc être amenées à être fonctionnalisées. Pour ce type de système, la polarisation en spin provient d'une asymétrie de la densité d'états de spin up et down dans le matériau. Néanmoins, au delà de leur température de Curie, ces matériaux perdent leur aimantation permanente, et deviennent alors paramagnétiques. Lorsque l'on prépare un échantillon, c'est ce qui se produit : on détruit l'aimantation de surface après bombardement recuit. Il est alors nécessaire de réaligner les moments des électrons

dans une direction préférentielle afin de réaliser des mesures de photoémission résolue en spin. Dans le cas contraire, nous allons mesurer en moyenne une polarisation nulle. De plus, comme nous l'avons vu plus haut, afin de supprimer l'asymétrie expérimentale de notre détecteur de Mott on doit réaliser deux séries de mesures pour lesquelles l'aimantation de notre échantillon est renversée. Pour toutes ces raisons, il a été nécessaire de développer un système d'aimantation sur notre bâti expérimental.

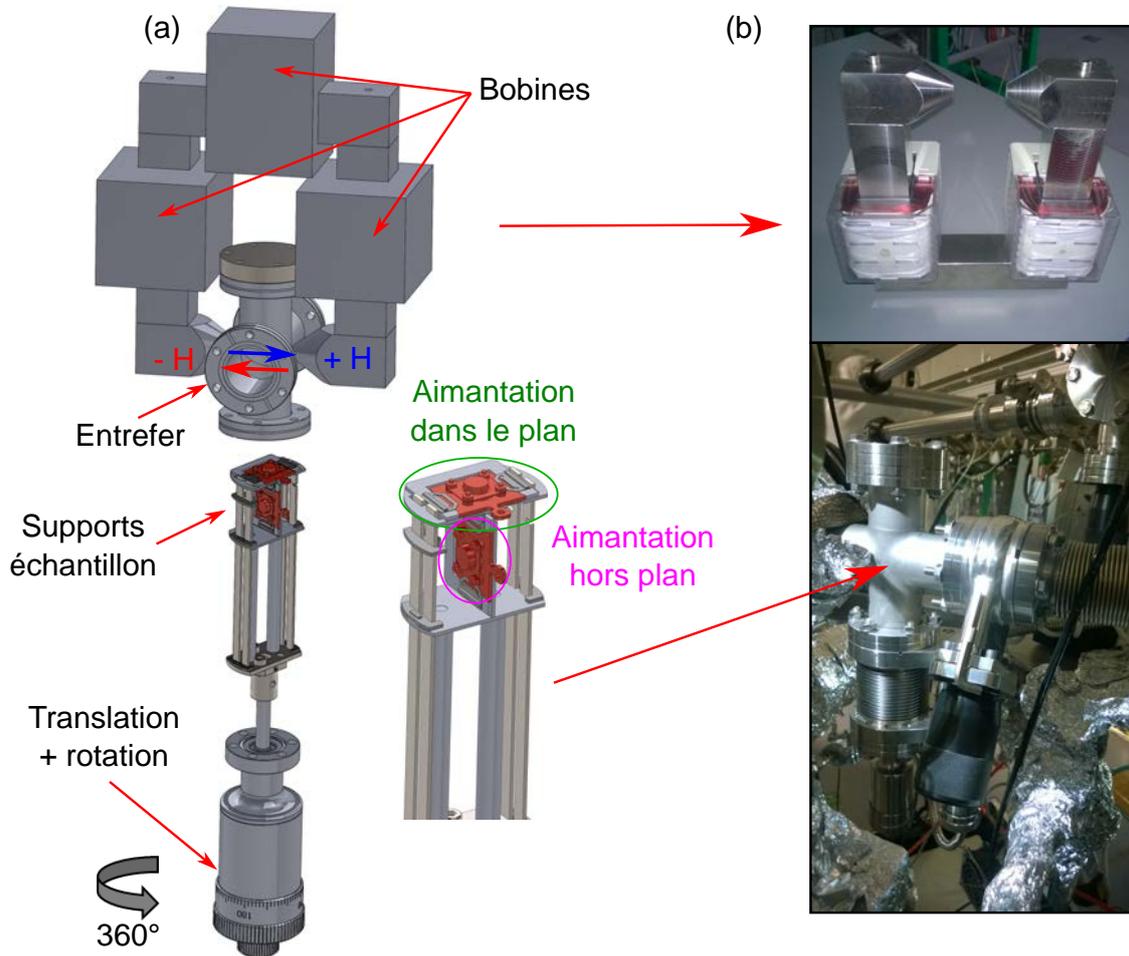


FIGURE 2.32 – Dispositif d'aimantation. A gauche : schéma présentant l'électroaimant permettant l'aimantation des échantillons dans toutes les directions de l'espace. A droite : images réelles du dispositif avec en haut l'électroaimant équipé de ses deux bobines et en bas la croix contenant le support pour les échantillons sous vide, positionnés au centre du champ magnétique appliqué.

Ce système d'aimantation n'a pas été fourni au moment de l'installation du bâti expérimental, il a été développé au cours de cette thèse. Généralement, les équipes de recherches réalisant des mesures de photoémission résolue en spin disposent d'un système d'aimantation *in-situ* dans leur chambre de photoémission ou ailleurs. Par exemple, sur la ligne Cassiopee au synchrotron Soleil, une bobine de Helmholtz est installée dans la chambre de photoémission résolue en spin. Celle-ci permet de générer un champ magnétique de plusieurs centaines d'Oersted par un pulse de courant de plusieurs dizaines d'ampères.

Ce système a plusieurs défauts, en particulier celui de générer un champ magnétique parasite qui peut modifier la trajectoire des électrons et donc dégrader fortement la résolution en angle et en énergie (lorsqu'il est placé dans la chambre de photoémission). Un autre problème est le dégazage du dispositif lors de son utilisation. D'un autre point de vue, son avantage majeur est le fait que l'on peut aimanter l'échantillon directement sur le manipulateur, ce qui supprime toutes les erreurs concernant un repositionnement de l'échantillon entre les deux

séries de mesures avec les deux aimantations opposées.

Nous avons alors choisi de développer une troisième solution, qui est un système d'aimantation *ex-situ* : c'est un électroaimant composé de trois bobines de plusieurs centaines de spires en fil de cuivre, ainsi que d'un noyau en fer doux. Le passage d'un courant de 10 A à travers les trois bobines est capable de générer un champ magnétique de près de 150 mT soit 1500 Oersted au niveau de l'échantillon, depuis l'extérieur de la chambre. Cela a été testé au moyen d'une sonde de Hall à travers un tube en inox à l'air ; cette valeur est encore meilleure lors de l'utilisation d'un tube en titane. Cette valeur est largement suffisante pour aimanter une très grande variété d'échantillons. De plus, le caractère *ex-situ* simplifie grandement la logistique impliquée. Ce dispositif est présenté en Figure 2.32.

Il est important d'appliquer un champ magnétique suffisant mais il faut aussi être capable de l'appliquer suivant n'importe quelle direction. Ce point est important si l'on souhaite mesurer la polarisation en spin d'échantillons ferromagnétiques dans toutes les directions de l'espace. Pour ce faire, nous avons développé un porte échantillon spécifique situé à l'intérieur d'une croix venant se placer entre la chambre de préparation et le carrefour. Celui-ci est présenté en bas des Figure 2.32(a) et Figure 2.32(b).

Ce porte échantillon est composé de deux supports : l'un permettant de positionner l'échantillon à plat et donc de réaliser son aimantation dans le plan, et l'autre pour l'aimantation perpendiculaire ou hors plan. En outre, une rotation manuelle permet de tourner l'échantillon sur 360° et donc de réaliser une aimantation dans le plan dans n'importe quelle direction de l'espace. Ces différentes caractéristiques permettent donc d'aimanter l'échantillon suivant toutes les directions. Afin de limiter les perturbations magnétiques, la croix séparant l'échantillon du système d'aimantation *ex-situ* est en titane (un matériau diamagnétique). C'est également le cas de toutes les pièces composant le support échantillon. En Figure 2.32(b), différentes images du dispositif réel sont présentées. On y voit en particulier le système d'aimantation composé de l'entrefer et des bobines, ainsi que la croix connectée à la chambre de préparation et au carrefour. Avec ce système, nous sommes donc armés pour aimanter presque tous les échantillons ferromagnétiques imaginables, en particulier un échantillon de Fe(110) dont le champ à saturation est inférieur à 200 Oersted. Nous allons rapidement discuter de la pertinence de mesurer un échantillon de Fe(110) pour la suite.

Mesure future : confirmation par l'étude d'un monocristal de Fe(110)

Nous venons de mettre en évidence la capacité de notre détecteur de spin à effectuer une mesure demandant à la fois une haute résolution en énergie et en angle, ainsi que la résolution en spin. L'Au(111) constitue ce que l'on appelle un système Rashba, pour lequel la polarisation en spin des bandes émerge de la brisure de symétrie à la surface du matériau et donc au fait que l'équation 2.8 ne soit plus vérifiée. Pour les échantillons ferromagnétiques, c'est le couplage d'échange qui génère l'existence de populations de spin up et down inéquivalentes et donc d'une polarisation en spin non nulle.

Le couplage d'échange est généralement grand devant l'échelle d'énergie caractéristique de l'état de Shockley au niveau de l'Au(111). Par exemple dans le cas du Fe(110), ce dernier est égal à 500 meV, conduisant à une polarisation en spin proche du niveau de Fermi de 80%, comme illustré en Figure 2.33. Ainsi, la mesure de la polarisation en spin d'un tel système est beaucoup moins exigeante : elle demande une résolution en énergie et en angle très modeste, ce qui permet l'ouverture de la fente d'entrée de l'analyseur, du trou d'entrée vers le détecteur de spin ainsi que l'utilisation d'une pass energy plus grande. Tout cela n'est pas possible dans le cas de l'Au(111), car si l'on dégrade trop la résolution on perd l'information pertinente quant aux deux branches polarisées en spin.

En Figure 2.33 nous illustrons notre propos avec des mesures issues de la littérature [134] concernant la polarisation en spin d'un monocristal de Fe(110), et en particulier son évolution lors d'un dépôt de MgO à sa surface. Ces mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que sur notre bâti expérimental, i.e. avec une lampe hélium. Il est très important de comparer des données de photoémission résolue en spin prises avec la même énergie de photons et avec la même polarisation, car ces deux paramètres ont une influence très importante sur les variations de polarisation en spin [95]. Dans le futur, ce type de mesures devra être menées à bien sur

notre dispositif. Elles permettront d'une part de démontrer la capacité de notre système d'aimantation à aimanter correctement les échantillons étudiés, et d'autre part de confirmer les mesures préliminaires effectuées sur l'état de surface de l'Au(111).

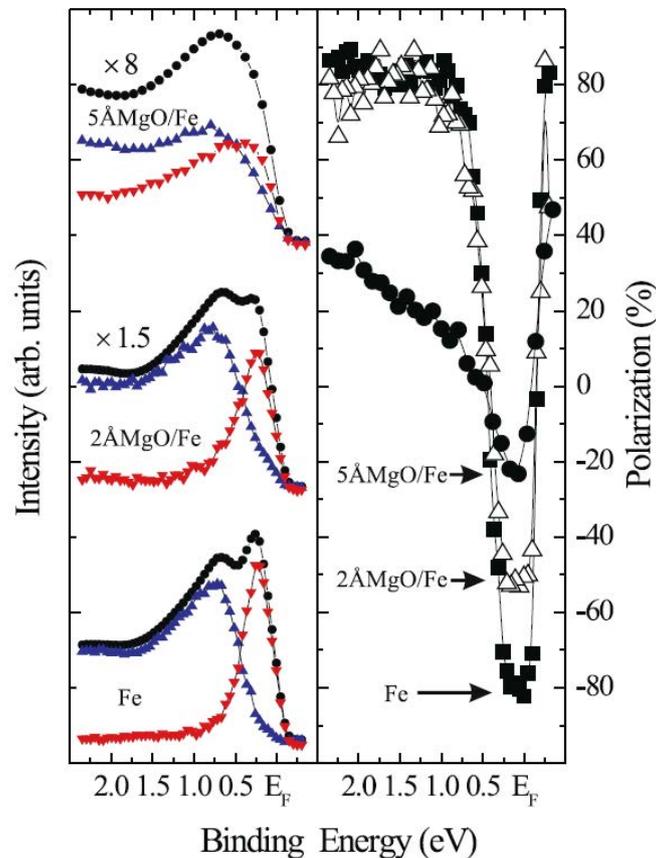


FIGURE 2.33 – Colonne de gauche : mesures de photoémission résolue en spin (en noir est donné le signal intégré, en rouge le signal spin down et en bleu le signal spin up) pour des échantillons de Fe(110), 2 Å MgO/Fe(110), et 5 Å MgO/Fe(110) (de bas en haut). Colonne de droite : polarisation en spin de chacun des échantillons précédents. Toutes les mesures ont été réalisées à $h\nu = 21,2$ eV, $T = 300$ K, avec une résolution de 100 meV et 2° . Repris de [134].

2.2.6 Utilisation de la basse énergie : lampe Xe

Le dernier élément du bâti à tester est la basse énergie de photons. Comme nous l'avons vu, le dispositif dispose d'une lampe au Xe permettant de travailler sous 10 eV d'énergie de photons. Cela permet d'être plus sensible au volume, d'avoir un flux de photons plus important, de modifier les sections efficaces et finalement de "dilater" la structure électronique ou en d'autres termes de "zoomer" autour du centre de la première ZB. Afin d'illustrer l'utilisation de la lampe au Xe, de mettre en avant ses avantages et ses limitations, nous allons directement étudier deux systèmes physiques pertinents :

- un alliage $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ synthétisé par un laboratoire chinois : cet échantillon est envoyé en France avec une couche de Te en surface permettant de protéger la couche pertinente lors du transport. Nous verrons qu'il est possible d'enlever cette couche de protection et de mesurer la structure électronique de l'alliage originel.
- finalement nous reviendrons au cas de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) afin de mettre en évidence la dilatation de la structure électronique en angle du fait de l'usage de la basse énergie.

Etude d'un isolant topologique : $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

Dans un premier temps nous allons donc nous intéresser à un alliage $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Ces composés ont été identifiés il y a maintenant quelques années comme appartenant à une nouvelle classe de matériaux : les isolants topologiques 3D. Nous n'aborderons pas les notions (très ardues) de la topologie de la structure électronique en matière condensée et ferons simplement référence à des revues et articles spécialisés [135–138]. Le point important à noter est que ces matériaux présentent une structure électronique caractéristique d'un isolant en volume (gap dans la structure de bandes de volume) mais des états métalliques en surface. L'apparition de ces états de surface métalliques est liée au raccord entre un matériau avec une topologie non triviale (le matériau en question) et un isolant avec une topologie triviale (le vide). Comme lors de l'émergence des supraconducteurs, la photoémission résolue en angle s'est avérée être la technique reine pour identifier ces états électroniques exotiques.

C'est ainsi qu'à partir de 2008 les premières mesures d'ARPES sur des alliages de Bi, Sb, Te, Se ... ont été menées, donnant lieu à un très grand nombre de publications sur le sujet. Depuis, une grande variété de composés présentant ces propriétés topologiques particulières a été identifiée théoriquement et analysée expérimentalement [139, 140]. En particulier les premiers isolants topologiques 3D prédits théoriquement et mesurés expérimentalement ont été le Bi_2Te_3 [110, 141], Bi_2Se_3 [142, 143], Sb_2Te_3 [144, 145] (composés d'atomes lourds avec un fort spin-orbite, ingrédient essentiel de la physique de ces systèmes). Ces alliages présentent donc des états de volume isolants et des électrons confinés en surface leur donnant un caractère métallique, se traduisant par une dispersion linéaire proche du niveau de Fermi, constituant un cône de Dirac. Les deux branches de ce cône ont la particularité de se croiser au point Γ , en un point appelé point de Dirac à l'image du graphène.

En outre, chacune des deux branches constituant ce cône est polarisée en spin, donnant à cette classe de matériaux un fort potentiel pour du transport d'électrons polarisés en spin. Ces états d'une nouvelle nature ont la particularité d'être "protégés" : i.e. qu'ils ne sont pas sensibles à l'adsorption d'espèces chimiques en surface et donc à la modification du potentiel de surface comme c'est le cas pour les états de Shockley à la surface des métaux nobles [14]. Néanmoins, la symétrie par renversement du temps étant un ingrédient essentiel à l'existence des propriétés topologiques de ces matériaux, si cette dernière est brisée par l'adsorption d'atomes magnétiques (et donc par l'introduction d'un champ magnétique non nul) il y a ouverture d'un gap : dans ce cas nous revenons au cas de l'interface entre deux matériaux ayant une topologie triviale et la condition de raccord n'a plus de raison d'être [146–148].

De nombreuses équipes spécialistes d'ARPES et de SR-ARPES travaillent activement sur cette nouvelle classe de matériaux. En Figure 2.34, l'exemple du Bi_2Te_3 est donné, d'après une publication de Souma *et al* [110]. On y voit en particulier la dispersion caractéristique de l'état de surface métallique proche du niveau de Fermi. Dans le cas de cet alliage, la topologie de la surface de Fermi est très particulière : elle a une forme en "floc de neige". Cette déformation par rapport à une surface de Fermi parfaitement circulaire peut être reliée à l'existence d'une composante hors plan de la polarisation de spin [149], comme illustré en Figure 2.34(e). Au contraire, lorsque la surface de Fermi est parfaitement circulaire, seule la polarisation dans le plan existe : c'est le cas du Bi_2Se_3 (à l'image de l'état de Shockley pour les métaux nobles).

Les mesures données en Figure 2.34 ont été réalisées au moyen d'une lampe au Xe. Ainsi, elle paraît tout à fait adaptée pour étudier ce type de système. C'est pour cela que nous nous proposons dans la suite d'étudier ce matériau et d'illustrer l'utilisation de la lampe au Xe par l'étude de sa structure électronique.

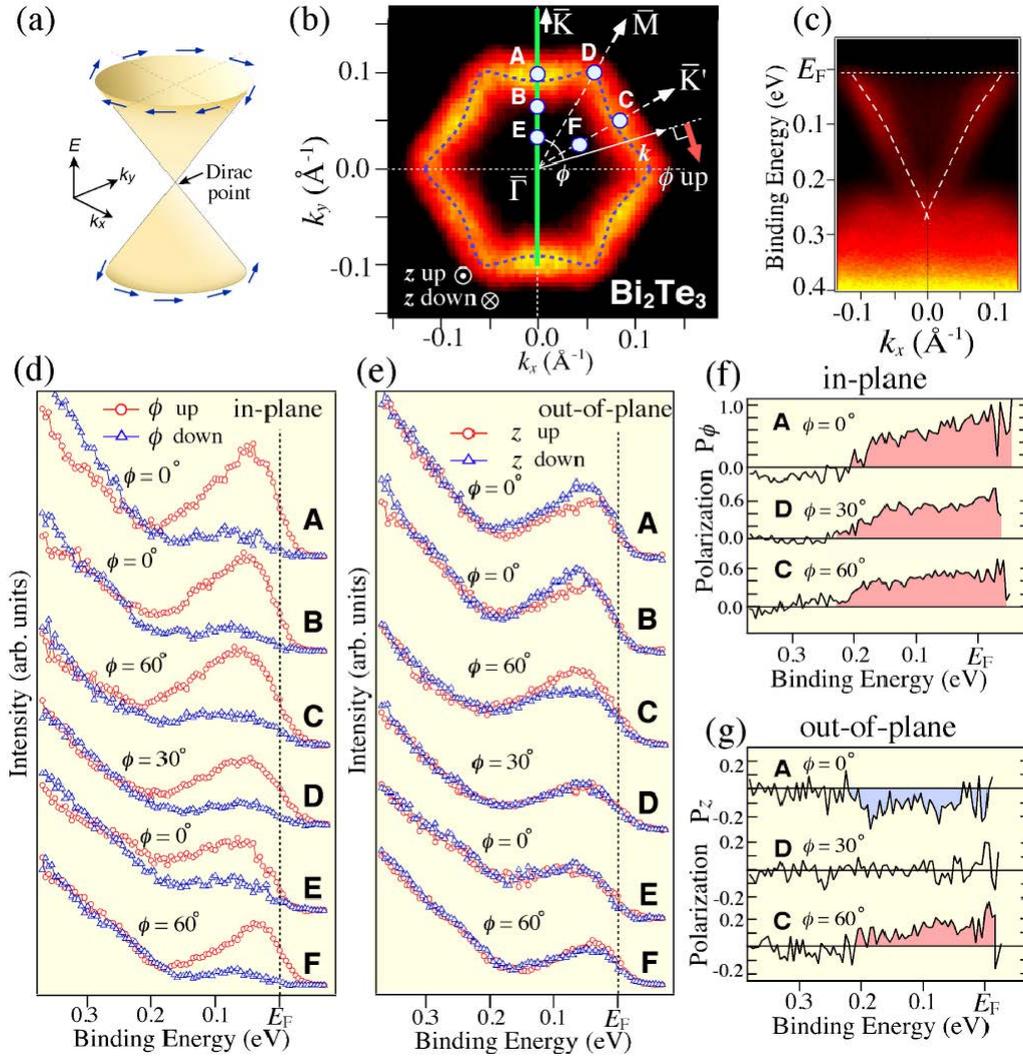


FIGURE 2.34 – Données ARPES obtenues sur un échantillon de Bi_2Te_3 avec $h\nu = 8,437$ eV. (a) Schéma du cône de Dirac de l'état de surface topologique. (b) Surface de Fermi associée mettant en évidence une topologie en forme de "flocon de neige". (c) Spectre ARPES montrant la dispersion de l'état de surface topologique suivant ΓM . EDCs résolues en spin (d) dans le plan et (e) hors plan. (f) Polarisation dans le plan et (g) hors plan. Figure reprise de [110].

Dans notre cas, nous allons étudier un alliage ternaire de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. L'échantillon a été synthétisé dans un bâti sous ultra-vide en Chine, par l'équipe du Pr. Qi-Kun Xue. Lui et son équipe ont notamment étudié la structure électronique de cet alliage par ARPES, ainsi que sa structure atomique par STM. La croissance est réalisée à la surface d'un substrat de SrTiO_3 , sur 10 nm le matériau est parfaitement épitaxié d'après le suivi de la cinétique de croissance par RHEED. Afin de parvenir en France, l'échantillon est transporté dans une valise sous atmosphère contrôlée. Néanmoins, afin de limiter la contamination, l'échantillon est protégé par une couche de Te polycristallin sur environ 20–30 nm. L'objectif principal de cette étude a été de retirer la couche de protection par un recuit à basse température, et ensuite d'analyser la couche pertinente sous-jacente, en particulier sa structure électronique par ARPES. L'existence de l'état de surface métallique est la signature d'un échantillon dont la couche de Te aura été correctement désorbée. Cette étude représente le point de départ d'une collaboration plus globale sur le tube visant à utiliser ce type de matériaux dans des dispositifs pour l'électronique de spin.

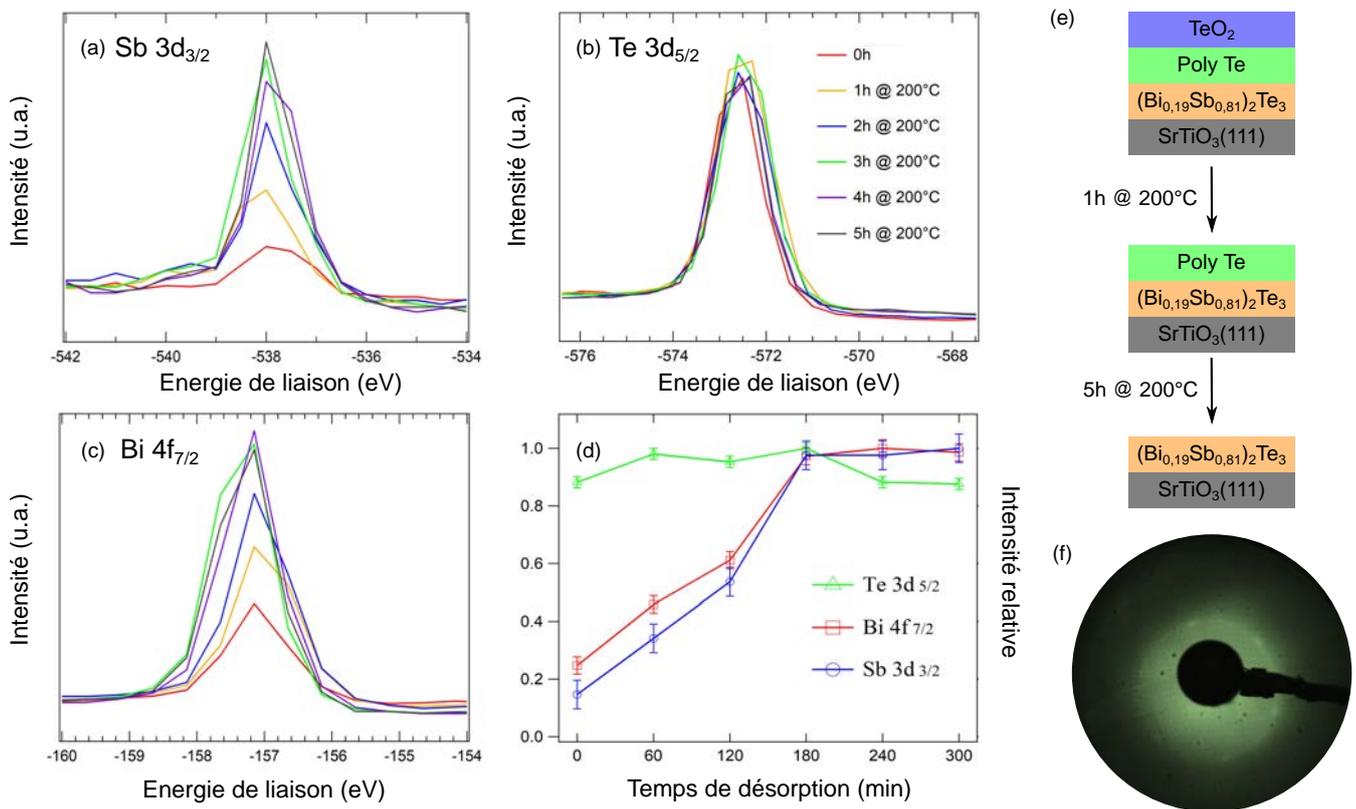


FIGURE 2.35 – Spectres XPS en fonction du temps de désorption. (a,b,c) Représentent respectivement les raies de cœur du $Sb_{3d_{3/2}}$, $Te_{3d_{5/2}}$ et $Bi_{4f_{7/2}}$ durant la désorption à $200^{\circ}C$. (d) Evolution de l'intensité de chaque spectre (normalisé par rapport au spectre du $Te_{3d_{5/2}}$ à $t = 180$ min). Après 6h, nous retrouvons l'échantillon originel. (e) Evolution schématique de l'échantillon au cours des heures de recuit sous ultra-vide. (f) Cliché LEED après 6h de désorption.

Le premier échantillon étudié a pour formule chimique $(Bi_{0,19}Sb_{0,81})_2Te_3$. Afin de réaliser la désorption de la couche de Te en surface, il faut recuire l'échantillon à une température d'environ $200^{\circ}C$. Au delà, la stœchiométrie du matériau sera modifiée de manière critique et irrémédiable. Il est alors essentiel de pouvoir contrôler la procédure de désorption sous ultra-vide. Pour cela, nous avons utilisé l'XPS haute résolution disponible sur notre bâti expérimental. Nous recuons l'échantillon pendant une heure à $200^{\circ}C$ et nous suivons l'évolution des raies de cœur pertinentes. Ici nous étudions l'évolution du Te_{3d} , Sb_{3d} et Bi_{4f} : voir Figure 2.35. Avant la désorption, nous observons très peu, voire aucun signal sur les raies de cœur du Bi et du Sb. Au contraire, la raie de cœur du Te est déjà présente du fait de la couche de protection en surface. Cette couche pouvant être partiellement oxydée du fait du passage à l'air (Figure 2.35(e)), il est possible de montrer que la raie de cœur du Te présente une composante métallique et une composante oxydée : après 1h de recuit la composante oxydée disparaît car la couche d'oxyde est très superficielle.

La disparition de cette fine couche oxydée en surface entraîne une hausse de la composante métallique du Te_{3d} , comme illustré en Figure 2.35(b)(d). Une fois la couche de Te oxydée en surface désorbée, nous retirons la couche de Te polycristallin. Cela se traduit en XPS par une hausse du signal du Bi et du Sb jusqu'à saturation : après 6h de recuit nous avons retiré l'intégralité de la couche de Te en surface. Concernant le Te, la situation est plus complexe car on retire du Te de la couche de protection mais l'alliage est lui-même riche en Te. Cela se traduit par un signal globalement stable lors de la procédure de désorption. Après les 6h de recuit, nous obtenons l'échantillon représenté en bas de la Figure 2.35(e) : seul l'alliage $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ épitaxié sur le substrat de $SrTiO_3(111)$ est encore présent. Ce point est confirmé par le cliché LEED en Figure 2.35(f), qui met en évidence une (1×1) caractéristique de la surface (111). Ce dernier élément est un point important pour réaliser de la photoémission résolue en angle, dans le sens où il semble que **malgré la désorption de la couche de protection en surface, la couche pertinente a gardé sa cristallinité.**

Nous réalisons alors des mesures ARPES au moyen de notre lampe au Xe. Le spectre ARPES ainsi obtenu est représenté en Figure 2.36(c). Il est en vis à vis de mesures réalisées sur l'échantillon originel juste après la croissance, avec $h\nu = 21,2$ eV, $T = 300$ K et pour deux concentrations de Sb différentes. On voit clairement, pour notre mesure, l'existence de l'état de surface topologique (SS pour Surface State) au sein du gap des états de volume (BVB pour Bulk Valence Band). Cet état de surface présente bien une dispersion linéaire avec deux branches se croisant au point de Dirac (DP pour Dirac Point) au point Γ : ces deux branches ont une polarisation opposée. Dans notre cas, la concentration en Sb est intermédiaire, ce qui entraîne une position du point de Dirac intermédiaire par rapport au cas où la concentration est plus grande ($x = 0,88$) ou plus petite ($x = 0,75$).

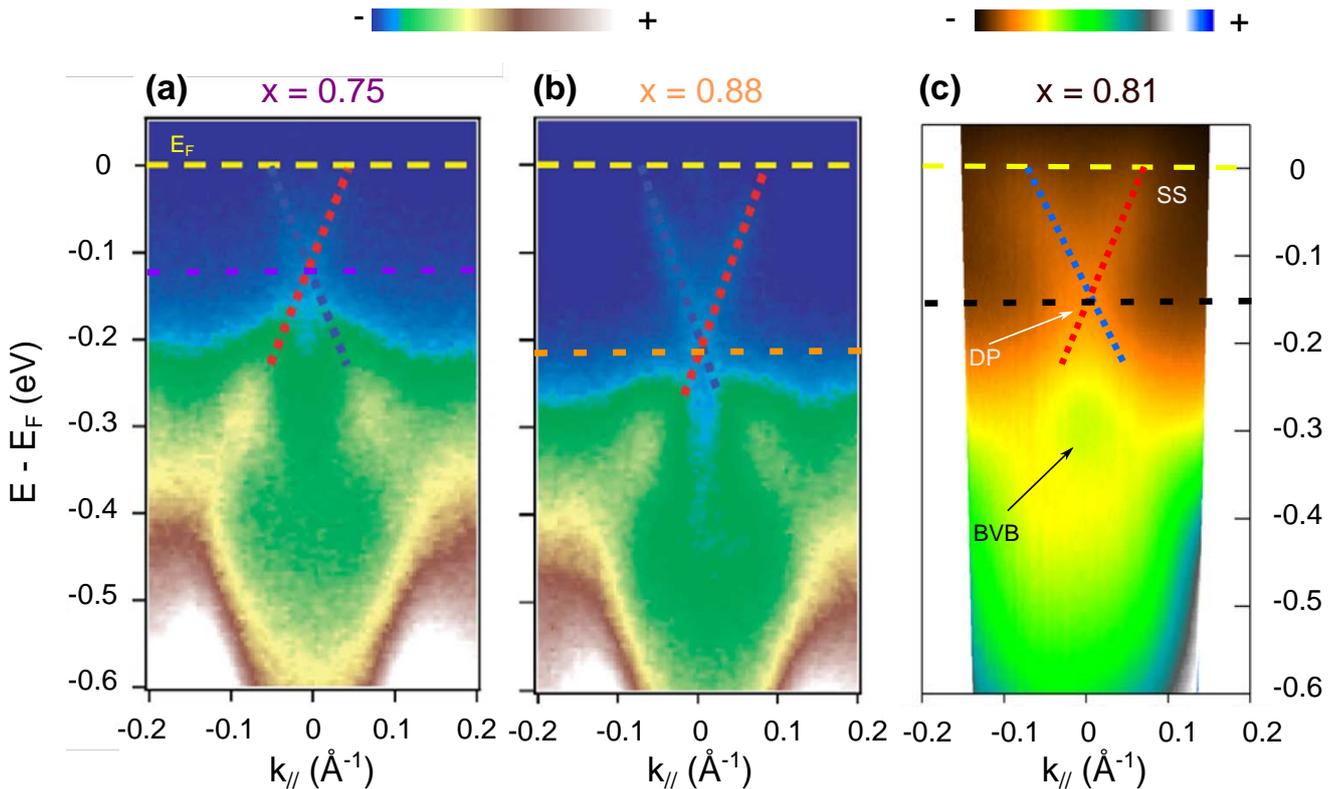


FIGURE 2.36 – Mesures ARPES avant et après désorption : (a,b) représentent les spectres ARPES pris en HeI ($h\nu = 21,2$ eV) et à $T = 300$ K sur l'échantillon originel, pour deux concentrations en Sb différentes, d'après [150]. Le niveau de Fermi est mis en lumière par des pointillés jaune dans les deux cas. Le point de Dirac est quant à lui mis en évidence par des pointillés violet et orange pour les cas où $x = 0,75$ et $x = 0,88$ respectivement. (c) Spectre ARPES pris en XeI ($h\nu = 8,437$ eV) à $T = 300$ K après la désorption de la couche de protection. Les guides à l'oeil en rouge et en bleu mettent en évidence la dispersion des deux branches de l'état de surface (SS) avec des polarisations opposées. La ligne noire met en évidence la position du point de Dirac : sa position est intermédiaire par rapport aux cas (a,b) du fait de la concentration $x = 0,81$ intermédiaire en Sb.

Notre mesure met en évidence un point de Dirac à $E_D = -0,16$ eV contre $-0,12$ eV et $-0,21$ eV pour les deux autres concentrations. Ce point est parfaitement en accord avec [150]. On peut noter la plus grande qualité de nos mesures malgré le processus de désorption précédant celles-ci. En effet, alors que dans le cas de l'HeI on discerne très difficilement la dispersion de l'état de surface, dans le cas de l'utilisation du Xe on voit très bien cet état disperser. Cela vient mettre en lumière les hautes performances de la lampe au Xe, notamment son haut flux de photons permettant de discerner ce type de structure dont le poids spectral est très faible et centré en centre de première ZB.

Nous avons également réalisé des surfaces isoénergétiques sur cet échantillon, au moyen des déflectrices de notre analyseur. Pour cela nous avons à nouveau utilisé la lampe au Xe et le mode DA30L_08, permettant ainsi de mesurer la totalité de la surface de Fermi de l'état de surface autour du centre de ZB. Ces mesures sont représentées en Figure 2.37. En Figure 2.37(a,b) on peut voir la surface de Fermi de l'alliage. Sa forme est quasi circulaire, en accord avec un alliage pauvre en Bi, contrairement au cas du Bi_2Te_3 [110] mentionné plus haut. On discerne clairement le croisement de part et d'autre du cercle uniforme en traçant une MDC suivant la direction k_y . En Figure 2.37(c,d) la même chose est réalisée pour une énergie correspondant à l'énergie du point de Dirac i.e. $E_D = -0,16$ eV. Dans ce cas la surface isoénergétique de l'état de surface est un point centré en Γ . La MDC suivant k_y donne un simple pic centré en $k_y = 0$.

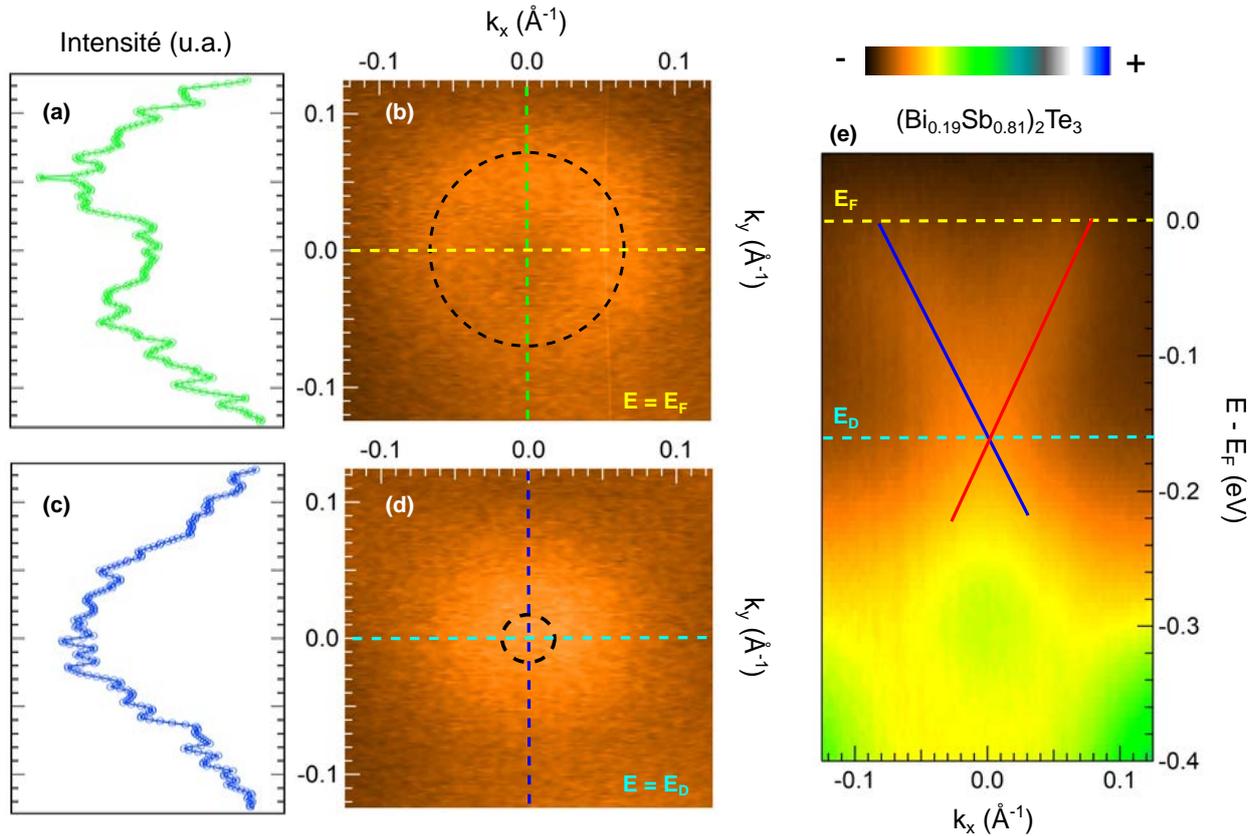


FIGURE 2.37 – Surfaces isoénergétiques pour l'échantillon désorbé de $(\text{Bi}_{0.19}\text{Sb}_{0.81})_2\text{Te}_3$ (b)(d) Surfaces isoénergétiques à l'énergie de Fermi E_F et à l'énergie du point de Dirac E_D . (a)(c) MDC correspondant à des coupes à $k_x = 0$. (e) Spectre ARPES suivant la direction k_x tel que $k_y = 0$. Les coupes réalisées en (b)(d) sont repérées par les lignes jaune et cyan respectivement. La dispersion linéaire de l'état de surface métallique est repérée par des lignes rouge et bleue afin de mettre en lumière la polarisation opposée de chacune des deux branches. Toutes les données ont été prise à $T = 300$ K et $h\nu = 8,437$ eV.

En Figure 2.37(e) on donne à nouveau la dispersion suivant la direction k_x (on pourrait montrer que l'isotropie de l'état de surface conduit à une dispersion similaire suivant k_y). Les MDC aux énergies de Fermi et de Dirac sont représentées en jaune et en cyan respectivement : elles correspondent aux lignes en pointillés (pour lesquelles $k_y = 0$) en Figure 2.37(b)(d). **Le haut flux de photons de la lampe au Xe et la section efficace importante de l'état de surface à cette énergie permettent une mesure non ambiguë et pertinente, validant la désorption et le recouvrement d'une surface de qualité.**

Le même type d'étude a été réalisé dans le cas d'une seconde série d'échantillons. Pour cette seconde série, la stœchiométrie est différente : l'échantillon est plus riche en Bi. En Figure 2.38 sont présentés les spectres XPS avant et après désorption. On voit clairement l'apparition du Bi et du Sb lors de la désorption, ainsi que la disparition de la couche d'oxyde de Te à la surface.

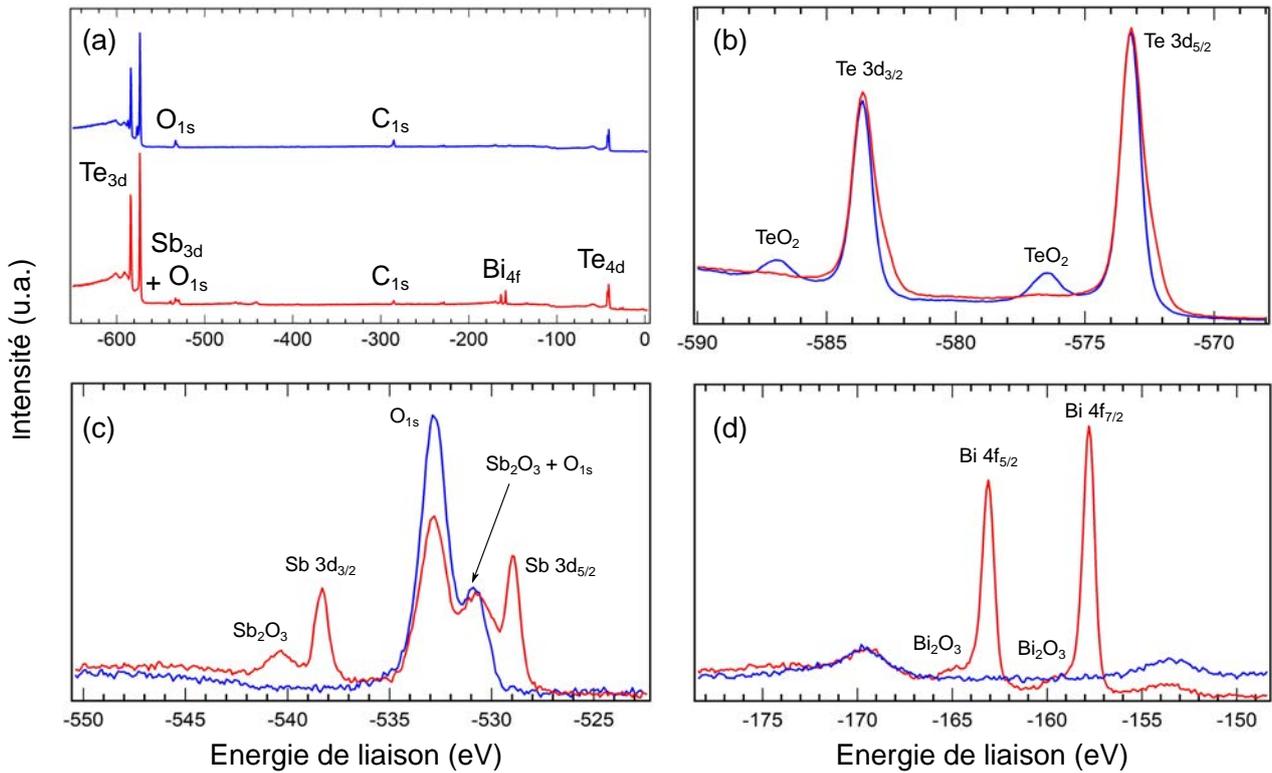


FIGURE 2.38 – (a) Spectre XPS global avant (haut en bleu) et après (bas en rouge) la désorption de la couche de protection pour un échantillon de $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$. En (b,c,d) sont donnés des spectres plus précis pour chacune des raies de cœur pertinente i.e. Te_{3d} , Sb_{3d} et Bi_{4f} .

Les mesures ARPES correspondant à l'échantillon après recuit sont présentées en Figure 2.39, elles ont été réalisées avec la lampe He car la lampe au Xe n'était pas opérationnelle à ce moment là. A nouveau, on voit clairement apparaître l'état de surface topologique dans le gap des états de volume. C'est encore plus clair pour cet échantillon, qui du fait de sa stoechiométrie différente laisse clairement apparaître à la fois la bande de conduction des états de volumes (BCB pour Bulk Conduction Band), dont la signature est une poche d'électrons à l'émission normale au niveau de Fermi, et la bande de valence des états de volume (qui sont très similaires à ce que l'on peut observer dans le cas d'un échantillon de $\text{Bi}(111)$ pur [93]). La dispersion précise de l'état de surface est représentée en Figure 2.39(b).

Différentes MDC mettent en évidence le croisement des branches de l'état de surface au point de Dirac, ainsi que les deux bandes de chiralité opposée (aux valeurs de vecteur d'onde opposées) et la bande de conduction (à l'émission normale). Les EDC mettent également en lumière ces différentes signatures de la structure électronique. L'EDC en pointillés orange croise la bande de valence des états de volume puis l'état de surface métallique. L'EDC en vert est parfaitement symétrique aux valeurs de vecteur d'onde positif. Concernant l'EDC en pointillés rose, elle croise pour sa part les bandes de valence de volume, puis le point de Dirac et enfin la bande de conduction. Ces mesures sont donc en bon accord avec le papier de J. Zhang *et al* [150], qui pour une concentration $x = 0.25$ observe les mêmes propriétés pour l'état de surface. On peut donc conclure que pour cet échantillon, nous avons plutôt affaire à un système dont la stoechiométrie se rapproche de $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$.

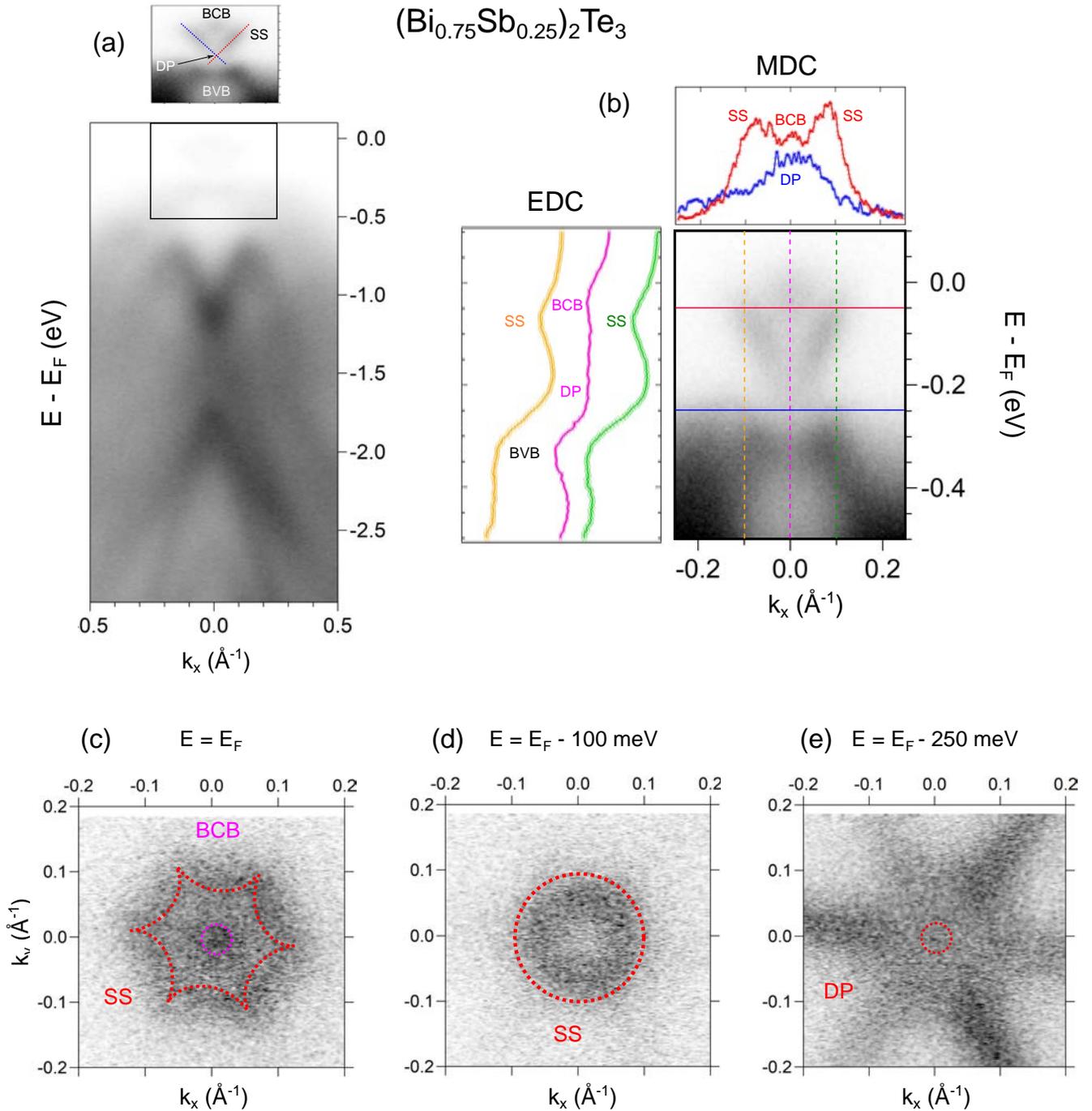


FIGURE 2.39 – Étude de la structure électronique d'un échantillon de $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$ par ARPES à $T = 300 \text{ K}$ et $h\nu = 21, 2 \text{ eV}$. (a) Spectre ARPES global mettant en évidence les états de volume (bas) et l'état de surface topologique (haut en insert). (b) Analyse fine de l'état de surface : on y voit en particulier les deux branches de l'état de surface, le croisement au point de Dirac, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction des états de volume. En (c)(d)(e) sont données les surfaces isoénergétiques à E_F , $E_F - 100 \text{ meV}$ et $E_F - 250 \text{ meV}$ respectivement. La topologie de ces surfaces est en accord avec un échantillon riche en Bi, proche de Bi_2Te_3 .

La stœchiométrie de ce matériau étant différente de celle du premier échantillon que nous avons étudié, on s'attend à une modification de la topologie de la surface de Fermi. C'est en effet ce que l'on observe en Figure 2.39(c,d,e). On voit en particulier la poche d'électrons au centre de ZB ($k_x = k_y = 0$) correspondant à la BCB, ainsi que la déformation de la surface de Fermi de l'état de surface en Figure 2.39(c). Cette dernière n'est plus isotrope comme pour l'alliage précédent, mais se déforme et tend vers la forme typique du "flocon de

neige", comme illustré par les pointillés en rouge. Cela confirme alors le fait que l'alliage étudié est beaucoup plus riche en Bi que celui étudié précédemment. Cette différence modifie fortement la topologie de la structure électronique d'après nos mesures, en très bon accord avec les données de la littérature [149]. La surface de Fermi se rapproche d'un composé type Bi_2Te_3 avec une extension caractéristique de $\pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ [110]. De plus, 100 meV sous le niveau de Fermi, la surface isoénergétique retrouve un caractère plus uniforme, ce qui est caractéristique du système. Finalement, à plus basse énergie de liaison ($E = E_F - 250 \text{ meV}$) la surface isoénergétique de la bande de valence des états de volume observée est caractéristique d'un échantillon de Bi(111) avec cette forme de "fleur" à six branches (Figure 2.39(e)). **Ainsi tout porte à croire que la couche pertinente dans ce cas avait plutôt une formule chimique du type $(\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{0.25})_2\text{Te}_3$, que cela soit du point de vue des rapports d'intensité en XPS ou encore de la topologie de la structure électronique.**

Retour sur l'état de Shockley à la surface de l'Au(111)

D'après l'équation 1.9, l'utilisation de photons d'énergie plus faible (et donc l'émission d'électrons avec une énergie cinétique plus faible) va avoir pour effet de dilater la structure de bandes. En effet, à un angle d'émission constant la valeur du vecteur d'onde dans le plan correspondante sera plus petite. En particulier, entre les cas de l'HeI pour lequel $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ et le XeI pour lequel $h\nu = 8,437 \text{ eV}$ il y a environ un facteur deux. Ainsi si l'on considère l'état de Shockley de l'Au(111), dans le cas de l'HeI le croisement au niveau de Fermi se fait à une valeur en angle d'environ 5° alors que dans le cas du XeI la valeur est d'environ 10° . On s'attend alors à ce que cette dilatation de la structure électronique à basse énergie de photons entraîne une meilleure définition des structures fines, comme l'état de surface de l'Au(111) par exemple. C'est sur ce principe que la photoémission laser s'appuie afin de résoudre les détails les plus fins de la structure électronique, comme l'interaction de spin-orbite au niveau de l'état de Shockley à la surface du Cu(111) [130]. Au moment de mettre en service notre lampe au Xe, c'est donc un point que nous avons voulu tester.

En Figure 2.40(a) est représenté un spectre ARPES réalisé à $h\nu = 8,437 \text{ eV}$ et $T = 80 \text{ K}$. Nous observons bien que la dispersion de l'état de Shockley est dilatée : en effet dans le mode de détection A14L_08 discuté jusqu'ici, nous ne pouvons avoir accès qu'à un seul côté de la dispersion. Malgré ce que nous venons de discuter jusqu'ici, cette dilatation n'a pas pour effet de mieux définir l'écart en vecteur d'onde entre les paraboles. Au contraire, les deux paraboles apparaissent complètement superposées et brouillées entre elles. Ce point est confirmé par la dérivée seconde du spectre ARPES en Figure 2.40(c), ainsi que par les EDC et MDC. C'est donc un bémol important quant à l'utilisation de la lampe au Xe, malgré son très haut flux de photons. Cet effet, bien que peu intuitif a priori, peut se comprendre : nous avons déjà mentionné le fait que la taille du faisceau de photons est cruciale concernant la résolution en angle de l'analyseur de photoémission (en particulier son extension spatiale suivant la direction de la fente de l'analyseur). Nous concernant, son ordre de grandeur est celui du mm pour la lampe He. Vraisemblablement nous sommes dans la même gamme pour la lampe au Xe, si ce n'est un peu plus d'après le constructeur.

Des électrons émis avec un angle d'émission négatif au niveau du bord haut de la zone sondée vont alors pouvoir se mélanger avec des électrons émis avec un angle positif depuis le bas de la zone sondée. Plus la taille du spot sera grande, plus cet effet sera important, ce qui vient dégrader la résolution angulaire. Le fait que l'on double la valeur de l'angle d'émission des électrons à basse énergie ne fait qu'accentuer cet effet néfaste ! On comprend alors pourquoi nous ne pouvons pas avoir une bonne résolution angulaire avec notre lampe au Xe en conservant un faisceau de plusieurs mm de diamètre. Il est impératif de réduire la taille du faisceau si l'on souhaite profiter de la dilatation de la structure électronique à basse énergie. On pourrait alors imaginer réduire la taille du capillaire à la sortie du monochromateur, bien que cela se ferait au détriment d'un flux de photons plus faible sur l'échantillon (ce qui n'est pas un problème majeur sachant qu'il est très important dans le cas de la lampe au Xe). L'astuce la plus pertinente serait d'imaginer une optique spécifique pour refocaliser le faisceau après sa monochromatisation, par exemple avec un verre en MgF_2 qui a pour particularité d'avoir une transmittance très élevée à cette énergie. Ainsi on réduirait la taille du faisceau, tout en gardant un flux global très bon et en augmentant la densité de photons ! Cette solution est cependant beaucoup plus difficile à mettre en œuvre car elle nécessite une optique spécifique sous-vide. La première solution apparaît donc plus raisonnable dans un premier temps et permettrait sans doute d'améliorer grandement la résolution angulaire. Elle est également valable pour le cas de la lampe He (le monochromateur pour les deux lampes étant commun).

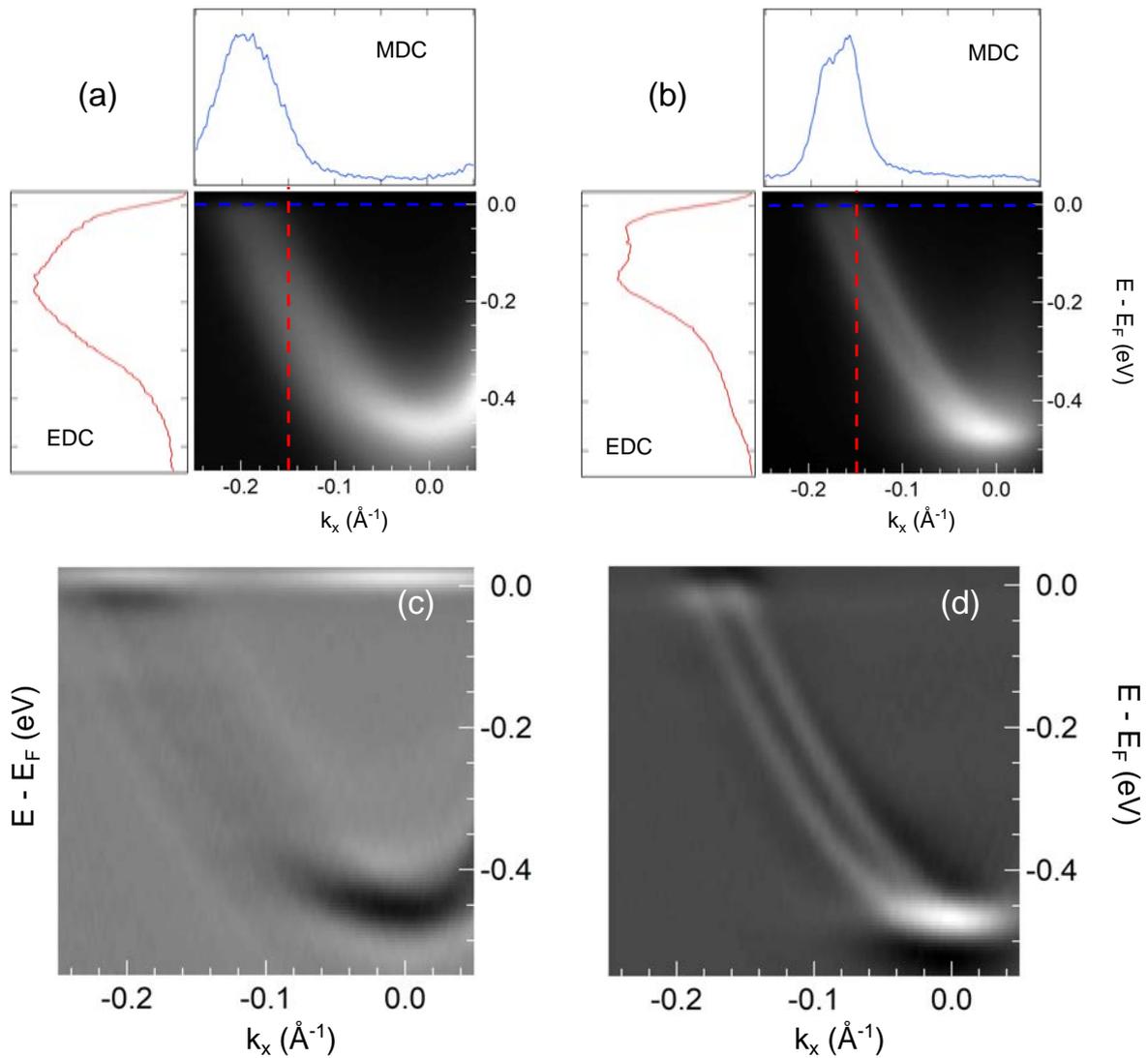


FIGURE 2.40 – Dispersion ARPES de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111) mesuré à $T = 80$ K et $h\nu = 8,437$ eV. (a,c) Spectre brut et dérivée seconde dans le cas où les tables de tension de l'analyseur n'ont pas été modifiées; (b,d) dans le cas où les tables de tension de l'analyseur ont été ajustées à basse énergie cinétique.

Outre le fait de réduire la taille du faisceau de photons, il est possible de modifier les tables de tension de notre analyseur de photoémission à basse énergie cinétique. Ainsi on peut montrer qu'il est possible de retrouver le décalage des paraboles de l'état de Shockley à la surface de l'Au(111). Nous avons travaillé en ce sens, sachant que la réduction de la taille du faisceau était impossible à réaliser à court terme. Ce point est illustré en Figure 2.40(b)(d). Pour ces spectres, nous avons modifié les tensions des lentilles au niveau du nez de l'analyseur (celles qui permettent de focaliser les électrons et de les trier en fonction de leur angle d'émission). En effet, c'est à ce niveau qu'il faut jouer car seule la résolution en angle est dégradée, la résolution en énergie n'est pas affectée (il est possible de le vérifier en mesurant un niveau de Fermi à basse température au moyen de la lampe au Xe). Néanmoins cette tâche est très fastidieuse et nous n'avons pas pu consacrer beaucoup de temps à la calibration précise de ces tensions à basse énergie. On voit tout de même que nous sommes capables de retrouver la bonne dispersion (aux bons angles d'émission, avec les bons décalages en énergie et en angle) mais uniquement pour un côté du détecteur. L'autre partie présentant une aberration importante.

Réduire la taille du faisceau de photons et ajuster au mieux les tables de tensions à basse énergie cinétique permettrait donc de réaliser des mesures très haute résolution en angle avec notre lampe au Xe. C'est un développement qu'il reste à faire sur le dispositif, afin de profiter au maximum de l'apport de cet outil puissant. Cela permettrait également d'améliorer les mesures avec la lampe He.

Conclusion de la première partie

Dans cette première partie, nous avons exposé les détails expérimentaux et théoriques de la photoémission résolue en angle et en spin. Le nouveau dispositif expérimental de l'équipe surface et spectroscopies, raccordé au tube, a été présenté de manière exhaustive. Nous avons en particulier démontré ses hautes performances, concernant sa **haute résolution en énergie en XPS (<300 meV) et en UPS (2 meV), sa basse température (<10 K), sa haute résolution en angle (< 0,2°) et finalement sa capacité à mesurer des détails fins de la structure électronique résolue en spin**. Nous avons illustré chacun de ces points par des mesures sur des systèmes physiques innovants, actuellement étudiés de manière active dans la communauté scientifique. La démonstration de l'existence d'un effet Kondo moléculaire au niveau des molécules de H₂Pc/Ag(111), ainsi que notre travail sur l'échantillon d'isolant topologique synthétisé en Chine (en particulier la possibilité de protéger ce dernier par une couche de Te et de retrouver sa structure électronique initiale une fois recuit) feront l'objet de publications dans le futur. Par l'intermédiaire de ces différents exemples, nous avons pu mettre en avant les points forts ainsi que les points à améliorer sur ce nouveau bâti (on pense en particulier à la basse énergie de photons).

Ce nouveau dispositif de photoémission résolue en angle et en spin apparaît donc comme complètement opérationnel. Couplé aux moyens d'élaboration exceptionnels sur le tube, il va permettre l'étude de matériaux aux propriétés électroniques originales ayant un fort potentiel technologique : matériaux 2D, supraconducteurs, oxydes de métaux de transitions, isolants topologiques, assemblages moléculaires etc.

Nous allons dorénavant mettre à profit les capacités importantes de ce nouveau bâti pour étudier un oxyde de silicium bidimensionnel à la surface d'un monocristal de Ru(0001). Nous profiterons en particulier de la haute résolution en énergie en XPS pour étudier finement les raies de cœur (en particulier celle de de l'O_{1s}), qui comme nous le verrons renferment un grand nombre d'informations concernant la structure, la stoechiométrie et la cristallinité du système en question. Nous serons également amenés à faire de l'ARPES au moyen de l'excitation à $h\nu = 40,8$ eV, accessible facilement grâce au monochromateur UV au niveau de la lampe He. Généralement peu intense sur les lampes à filaments, cette raie se montre tout à fait utilisable (du fait d'une haute intensité avec l'utilisation de la cavité micro-ondes) pour l'étude des états d du Ru, dont la section efficace est maximisée à cette énergie, ainsi que pour les états bidimensionnels émergeant lors de la croissance de l'oxyde de silicium étudié.

Deuxième partie

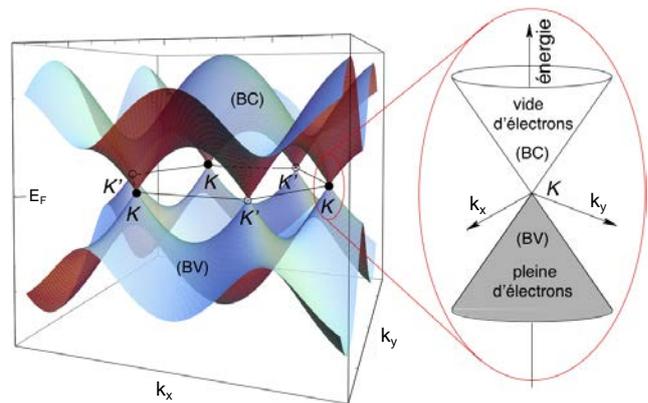
Etude des propriétés structurales et électroniques d'un oxyde de silicium ultra-mince bidimensionnel à la surface d'un substrat métallique de Ru(0001)

Introduction à la deuxième partie

Les matériaux bidimensionnels, également appelés matériaux 2D, sont des composés dont la structure n'est faite que d'un ou plusieurs feuillets atomiques irréductibles. Les interactions dans le plan (covalent) au sein de ces feuillets sont beaucoup plus grandes en comparaison de leurs interactions hors plan (van der Waals). Cela conduit alors à un découplage important entre chacun des feuillets, pouvant ainsi induire des propriétés physiques tout à fait originales par rapport à celles du matériau correspondant tridimensionnel (3D).

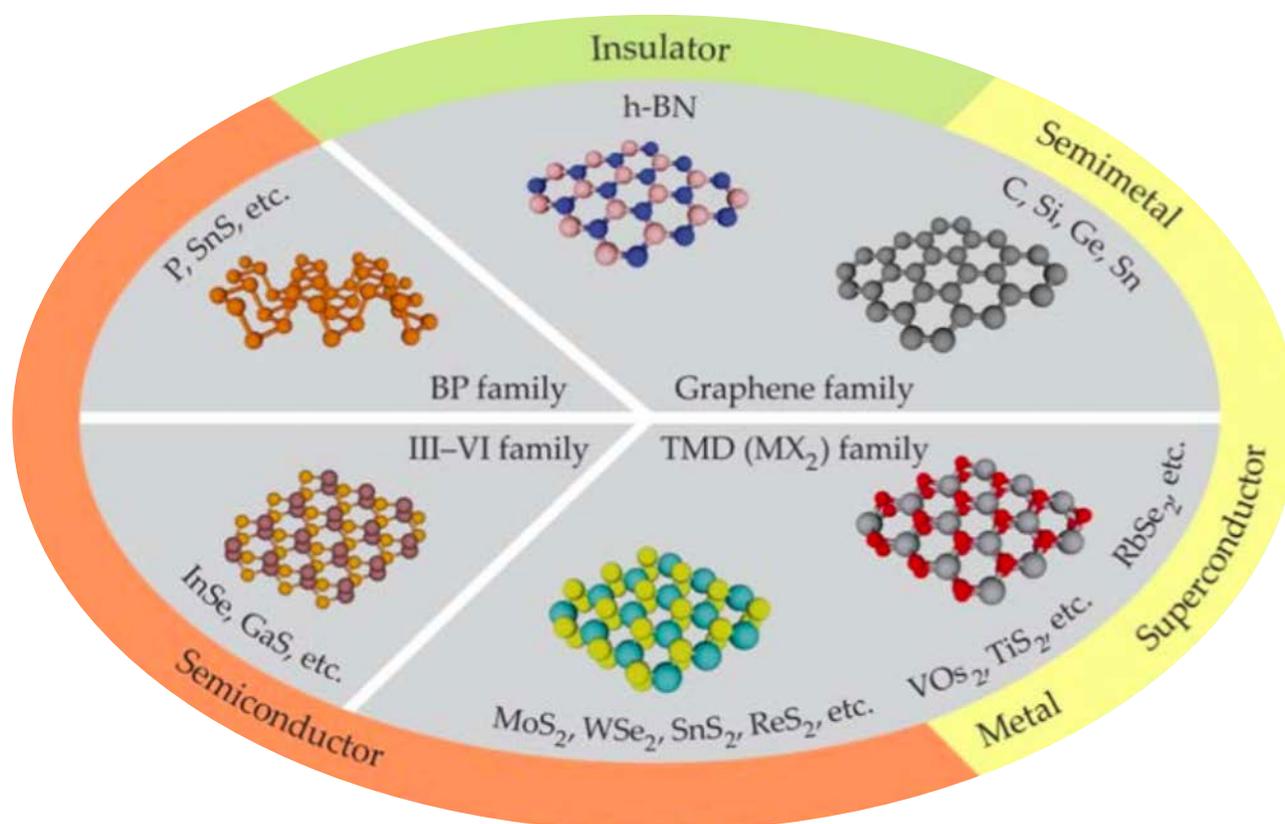
Le matériau 2D le plus emblématique est sans nul doute le graphène [16–19], qui est constitué d'un unique plan d'atomes de carbone ordonnés suivant un réseau en nid d'abeilles. Le graphène est issu du graphite (la mine de nos crayons de papier), qui est un enchainement 3D de feuillets de graphène. La modification de dimensionnalité d'un matériau induit un nombre important de modifications de ses propriétés physico-chimiques, dictées par le comportement des électrons au sein de celui-ci. Ainsi, dans le cas du graphène, il existe une délocalisation très importante des électrons provenant des orbitales du carbone hybridées sp^2 . Celle-ci se fait préférentiellement dans le plan du fait que les interactions interplanaires hors plan soient supprimées. Cela conduit alors à des propriétés de conductivité tout à fait singulières pour le graphène, dont la signature dans la structure électronique est l'existence de cônes de Dirac aux points K de la ZB. Ces cônes de Dirac correspondent aux bandes de valence et de conduction qui se croisent au point K (point de Dirac) et qui ont une dispersion en vecteur d'onde linéaire tel que $E = \hbar k v_F$ au niveau de Fermi. Cette dispersion linéaire au voisinage du point K de la ZB est caractéristique de fermions de Dirac ultra-relativistes de masse nulle. Les électrons au sein du graphène ont une vitesse de Fermi v_F particulièrement importante, leur donnant ainsi une mobilité environ 150 fois plus grande qu'au sein du silicium. Cela donne alors à ce matériau 2D un potentiel immense pour des applications technologiques, en électronique notamment. On a longtemps pensé qu'il ne serait pas possible de synthétiser un tel matériau,

pourtant en 2004 le graphène a été préparé avec succès par exfoliation sur un substrat de graphite puis a été transféré sur du dioxyde de silicium [151]. Depuis il est synthétisé par de nombreuses autres méthodes, notamment sous ultra-vide sur des substrats métalliques comme le Ni(111) [152], Ir(111) [153], Ru(0001) [154], Re(0001) [87], Rh(111) [155] ou encore par chauffage d'un échantillon de SiC [156] sur lequel il est possible de faire croître le graphène sur plusieurs centaines de microns ! Ces propriétés électroniques tout à fait exceptionnelles ont été mises en évidence par l'utilisation de la photoémission résolue en angle [157, 158]. C'est un matériau 2D qui est toujours très largement étudié aujourd'hui du fait de son fort potentiel technologique (propriétés électroniques singulières + possibilité de le faire croître sur de très longues distances). Il est d'ailleurs déjà utilisé dans des applications actuelles.



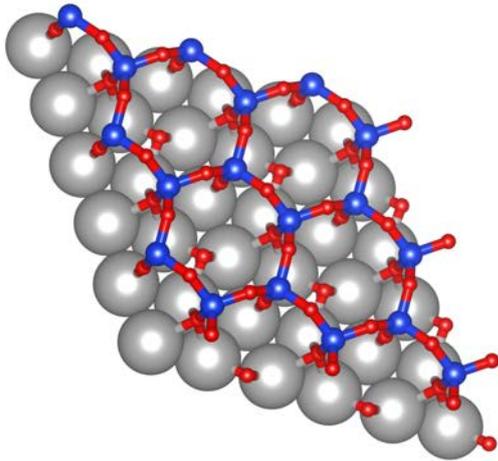
La découverte du graphène a alors créé un engouement très important pour l'étude des matériaux 2D, en particulier les matériaux parents du graphène, appelés Xènes, qui connaissent un intérêt croissant depuis une dizaine d'années. De nombreuses équipes travaillent alors sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de films ultra-minces à base de silicium [20–23], germanium [24, 25], étain [26, 27], phosphore [28] ou encore de bore [29]. Tous ces matériaux présentent des propriétés électroniques particulièrement intéressantes et pourraient être implémentés à terme dans des dispositifs réels, à l'image du graphène.

Les dichalcogénures de métaux de transitions (DMT) sont également une autre classe de matériaux 2D très étudiée aujourd'hui [32–34, 36–38, 40, 44, 46]. Ce sont des films minces dont le feuillet irréductible est constitué cette fois-ci de plusieurs couches atomiques, à l'instar des Xènes constitués d'une seule et unique couche. Ces feuillets irréductibles sont en l'occurrence composés d'atomes de métaux de transition (Mo, W, Pt ...) et d'atomes de dichalcogène (Se, Te ...). Ils peuvent être synthétisés par épitaxie par jets moléculaires ou par exfoliation. Leurs propriétés électroniques (structure de bandes, structure de bandes polarisée en spin ...) dépendent fortement de la nature des éléments chimiques utilisés, du nombre de plans composant le film mince etc. Par exemple, le MoS₂ est un semi-conducteur à gap direct dans le cas d'une structure à une seule lamelle alors que dans le cas de deux lamelles couplées en interactions de van der Waals le gap devient indirect. D'autres composés de ce type peuvent être des métaux ou encore même des supraconducteurs !



Le point très intéressant est la possibilité de changer à souhait les propriétés physiques de ces matériaux par une modification "à la carte" de leur structure à l'échelle atomique. On peut alors imaginer un très grand nombre de composés aux propriétés physiques très différentes pour diverses hétérostructures 2D, avec ainsi un potentiel technologique très important (applications en optoélectronique, spintronique, électronique ...). D'autres familles de matériaux 2D dont le feuillet irréductible s'étend sur plusieurs couches atomiques existent également. Par exemple les alliages des colonnes III-V et les composés de la famille du phosphore noir.

Finalement, les oxydes lamellaires ou les oxydes ultra-mince constituent également une classe de matériaux 2D stimulante. Ces derniers sont généralement synthétisés par le biais de l'approche "bottom-up". Cette approche consiste à créer le matériau depuis la plus petite entité constituant ce dernier : dans le cas d'un oxyde de silicium cela correspond par exemple à l'épitaxie de Si sous atmosphère d'oxygène.



Cela s'oppose à l'approche top-down où l'on part d'un matériau 3D déjà existant et on diminue sa taille pour atteindre sa phase 2D (c'est le cas de l'exfoliation par exemple). Les oxydes ultra-minces peuvent être utilisés comme catalyseurs à la surface de substrats métalliques du fait de leur structure poreuse ou encore comme des couches isolantes dans des dispositifs en électronique. En effet, leur fort caractère isolant (gap jusque 6,5 eV) et leur cristallinité peuvent laisser imaginer leur implémentation dans des hétérostructures 2D en vue d'applications technologiques.

Tous ces matériaux peuvent présenter des phases structurales différentes, que cela soit en fonction de la manière dont ils ont été préparés ou tout simplement de leur nature chimique. Ce polymorphisme donne à ces composés une grande richesse car à chaque phase seront associées des propriétés électroniques et donc des propriétés physiques très différentes. Par exemple, dans le cas des DMT il est possible d'induire une transition de phase métal-semiconducteur. Induire de telles transitions de phase réversibles dans des composés 2D par l'utilisation d'un paramètre extérieur (température, pression, champ électrique ...), en comprendre les mécanismes et les utiliser dans des architectures à fort potentiel technologique est un enjeu important dans les recherches modernes concernant ces systèmes.

C'est dans cette optique que s'inscrit le projet ANR 2DTransformers, dont la deuxième partie de ce manuscrit retranscrit l'implication de l'équipe surfaces et spectroscopies à Nancy. L'objectif de cette ANR est d'étudier les transitions de phases réversibles de matériaux 2D cristallins, en particulier celles à la surface d'un oxyde ultra-mince de silicium synthétisé sur un monocristal de Ru(0001). Nous verrons que cet oxyde peut prendre différentes formes à la surface des substrats métalliques : soit il prend la forme d'une monocouche (MC) connectée par des liaisons covalentes ou bien d'une bicouche (BC) déconnectée en interaction de van der Waals.

Pour mener à bien ce projet, plusieurs étapes sont nécessaires :

- avoir une bonne compréhension du substrat de Ru(0001) afin d'avoir une référence.
- la synthèse contrôlée et l'étude des propriétés structurales et électroniques d'un oxyde de silicium ultra-mince à la surface du Ru(0001) (sous la forme d'une MC et/ou d'une BC).
- le pilotage d'une transition de phase réversible par un paramètre extérieur (température, pression, champ électrique ...).

Ce dernier point constitue le but ultime du projet. Il s'appuie sur le fait qu'une telle transition de phase a déjà été observée dans la littérature pour une MC de silice 2D ultra-fine à la surface du Ru(0001) [159]. Nous reviendrons rapidement sur la nature de cette transition dans la suite.

Dans ce qui suit, nous allons approfondir les deux premières étapes du projet. La connaissance des propriétés structurales et électroniques de cet oxyde 2D ultra-mince est une motivation en soit car peu d'études ont été menées à ce sujet (en particulier concernant les propriétés électroniques). De plus, il apparaît comme crucial d'avoir une vision claire concernant ces aspects pour ensuite imaginer utiliser et fonctionnaliser cet oxyde. En effet, au delà de l'étude de cet oxyde "brut" (qui correspond à un premier jalon) nous pouvons imaginer plusieurs axes de travail pertinents (en plus de l'étude de la transition de phase).

- En premier lieu, une motivation majeure est l'optimisation de la qualité de la BC de silice 2D, qui comme nous le verrons par la suite est découplée de son substrat (interactions de van der Waals) à l'image des autres matériaux 2D mentionnés plus haut. Cela donne un fort intérêt à cet oxyde, sous lequel on pourrait alors imaginer intercaler des espèces chimiques spécifiques dans le gap de van der Waals ainsi créé, laissant envisager la synthèse de multicouches cristallines aux propriétés variées. Par exemple, dans le cas où l'on intercalerait un matériau magnétique, on pourrait former une jonction tunnel magnétique avec la BC de silice 2D jouant le rôle d'isolant à grand gap (on rappelle que c'est le matériau 2D avec le plus grand gap). On peut également imaginer déposer des espèces nanostructurées en surface de cette BC (assemblages moléculaires, nanoparticules ...), qui du fait du fort découplage de cette dernière avec son substrat, seraient comme en suspension. Cela laisse alors envisager l'étude des propriétés "propres" (en "free standing") des espèces déposées en surface, sans interaction avec le substrat. En d'autres mots la BC pourrait jouer un rôle de support découplant du substrat hôte.
- Une autre piste pertinente est l'étude de composés parents comme l'oxyde de germanium ultra-mince correspondant ou encore comme les oxydes hybrides dits de Janus. Il a récemment été montré que la structure de l'oxyde de germanium peut être différente de celle de l'oxyde de silicium [160] (déformée), laissant supposer des modifications de la structure électronique et des interactions entre de potentielles espèces chimiques intercalées/déposées en surface.

Dans cette seconde partie, nous posons donc les briques de bases d'un travail plus large, dont les ambitions initiales seront sans doute atteintes dans des manuscrits de thèses ultérieurs. Dans un premier chapitre, nous rappellerons le contexte de l'étude et des généralités sur la silice. Nous nous intéresserons en particulier à l'état de l'art de la croissance de silice 2D cristalline à la surface de substrats métalliques. Dans un second chapitre nous étudierons alors les propriétés structurales par LEED, STM et XPS haute résolution du substrat de Ru(0001). Nous nous intéresserons également aux différentes phases oxydées stables à la surface de ce substrat. Les propriétés électroniques, en particulier la structure de bandes, seront quant à elles analysées par ARPES. Ce travail constituera notre référence en vue de l'étude d'une monocouche (MC) de silice 2D cristalline à la surface du Ru(0001), étude également réalisée dans ce deuxième chapitre. Finalement dans un troisième et dernier chapitre, nous travaillerons sur la BC de silice 2D à la surface du Ru(0001). Nous nous intéresserons en particulier à l'évolution des propriétés électroniques à l'interface métal-oxyde lors de la transition de la MC vers la BC.

Contexte de l'étude : généralités concernant la silice SiO_2

La silice est un oxyde de silicium de formule chimique SiO_2 . Elle représente environ 60% de la masse de la croûte terrestre continentale, en faisant ainsi l'un des matériaux les plus abondants sur Terre. Par conséquent, son utilisation et sa fonctionnalisation dans de nombreuses applications technologiques ont été mises en œuvre, que cela soit sous forme amorphe ou cristalline. La configuration électronique du Si est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Dans la silice il y a une hybridation sp^3 des orbitales 3s et 3p du Si, expliquant alors l'environnement tétraédrique régulier de chaque atome de Si qui sont alors entourés par quatre atomes d'oxygène. Ces liaisons Si-O ont un caractère mixte covalent et ionique [161].

La silice a une structure poreuse permettant l'adsorption d'espèces chimiques à sa surface, qui conduit à la modification de ses propriétés physico-chimiques, en particulier catalytiques. Cela fait de la silice un matériau de choix comme support pour des réactions chimiques en catalyse. En outre, ses propriétés thermiques intéressantes (par exemple son faible coefficient de dilatation thermique conduisant à une grande stabilité structurale sous les effets de la température) conduisent à son utilisation massive dans la microélectronique moderne, en particulier dans l'industrie des semi-conducteurs. Toujours dans le domaine de l'électronique, la silice est également intéressante du fait de sa bande interdite importante, de l'ordre de 9 eV (dans le cas tridimensionnel). Cette valeur fait de la silice un excellent isolant.

Largement utilisée sous sa forme tridimensionnelle et peu ordonnée (3D), son importance sous sa forme bidimensionnelle (2D) cristalline pourrait être également considérable (elle peut avoir une bande interdite jusqu'à 6,5 eV sous sa forme 2D [57]). En particulier, la compréhension des propriétés structurales et électroniques de films ultra-minces de silice 2D en vue d'applications pour les nouvelles générations de transistors à effet de champ (on pense aux MOSFET pour Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors), paraît fondamentale. Les besoins de plus en plus importants de miniaturisation de ces composants, afin d'augmenter leurs performances, passent en effet par une compréhension des interfaces 2D les constituant, et donc par une analyse profonde du comportement de la silice 2D à l'échelle nanométrique.

3.1 Polymorphisme de la silice tridimensionnelle

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'environnement des atomes de Si dans la silice est tétraédrique. Ainsi les structures de la silice sont relativement simples car toutes constituées d'un ensemble de tétraèdres de SiO_4 . Néanmoins son diagramme de phase est relativement riche, comme illustré en Figure 3.1(a). En particulier, à pression atmosphérique la silice peut exister sous pas moins de quatre phases avant son point de fusion à 1700°C . De la température ambiante jusqu'à $T = 573^\circ\text{C}$, la phase stable est l' α -quartz. Vient ensuite la phase β -quartz stable jusque $T = 870^\circ\text{C}$, puis la phase Tridymite et finalement Cristobalite ($T = 1470^\circ\text{C}$). Sous toutes ses phases, la silice cristalline consiste en un enchainement de matrices SiO_4 formant des feuillets hexagonaux (voir Figure 3.1(b) dans le cas de la Tridymite).

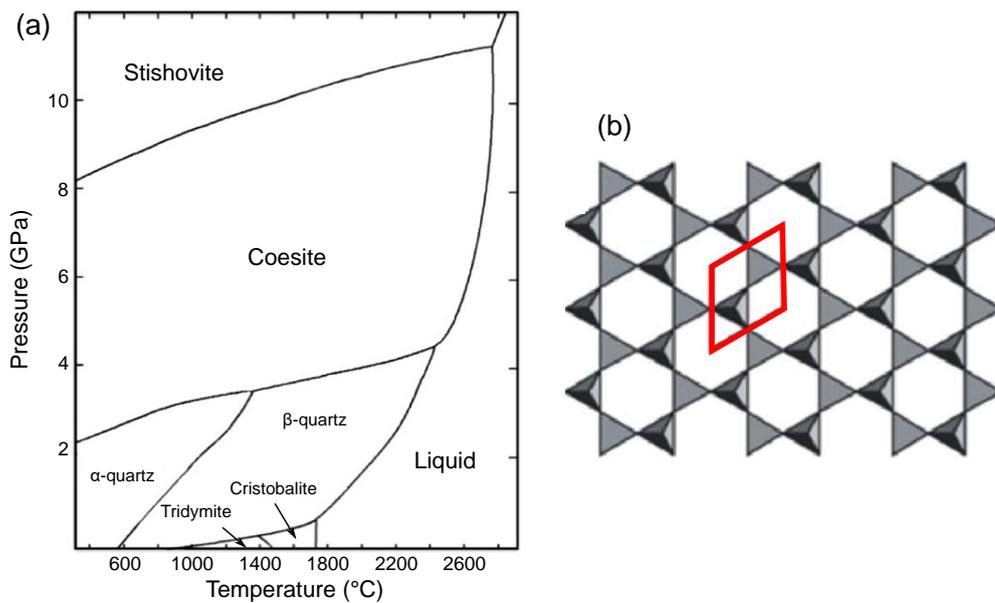


FIGURE 3.1 – (a) Diagramme de phase de la silice SiO_2 . (b) Feuillet de silice composée d'enchaînement de tétraèdres de SiO_4 . La maille élémentaire est représentée en rouge.

D'après un modèle proposé par Zachariasen en 1932, ces tétraèdres de SiO_4 seraient reliés entre eux par leurs sommets respectifs, comme illustré en Figure 3.2. Deux phases pourraient alors exister : la première est cristalline et parfaitement régulière, l'enchaînement des tétraèdres se fait toujours de la même façon, c'est à dire qu'ils sont reliés les uns aux autres et tournés de 60° les uns par rapport aux autres. Ainsi, vu de dessus cette structure apparaît comme un réseau en nid d'abeilles parfaitement régulier, à l'image du graphène. Cependant dans ce cas, les atomes de carbone sont remplacés par les tétraèdres de SiO_4 , comme illustré en Figure 3.2(a). La seconde phase est amorphe, on parle également de "glass" qui veut dire verre en anglais. Cela fait référence au fait que le verre est synthétisé à partir de silice polycristalline ou amorphe. Dans cette phase, l'enchaînement des tétraèdres est au contraire parfaitement aléatoire, il n'y a donc plus d'ordre à longue distance dans la structure. Cette seconde phase amorphe est illustrée en Figure 3.2(b).

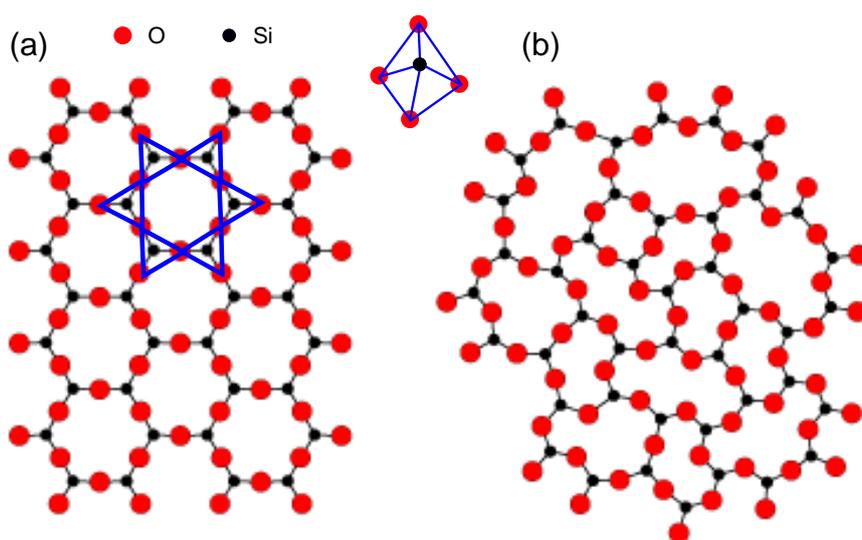


FIGURE 3.2 – Structure de la silice en (a) phase cristalline et (b) phase amorphe. Les atomes d'oxygène et de silicium sont représentés en rouge et noir respectivement.

3.2 La silice bidimensionnelle

La silice 2D a suscité un engouement particulier depuis les vingt dernières années. Elle peut exister sous deux formes stables : la première est une monocouche (MC) composée d'un unique plan de tétraèdres de SiO_4 parfaitement régulier, comme illustré en Figure 3.3(a). La seconde forme est une bicouche (BC), cette fois-ci composée de deux plans identiques superposés et connectés. La connexion se fait via un atome d'oxygène qui est commun à deux atomes de Si appartenant respectivement à la couche supérieure et à la couche inférieure. Cette seconde phase stable pour la silice 2D est illustrée en Figure 3.3(b). Le point commun entre la MC et la BC est leur aspect vue de dessus. Dans les deux cas, si elles sont cristallines, ces phases mettent en évidence un réseau en nid d'abeilles (voir Figure 3.3(c)), de paramètre de maille compris entre 5,2 et 5,4 Å d'après des calculs DFT sur les couches libres (c'est à dire sans substrat). Comme nous le verrons par la suite, il est possible de mettre en évidence ce réseau particulier par des mesures de microscopie tunnel par exemple. C'est une vraie signature de la silice 2D cristalline. Au delà de la MC et de la BC, on retrouve la structure 3D de la silice.

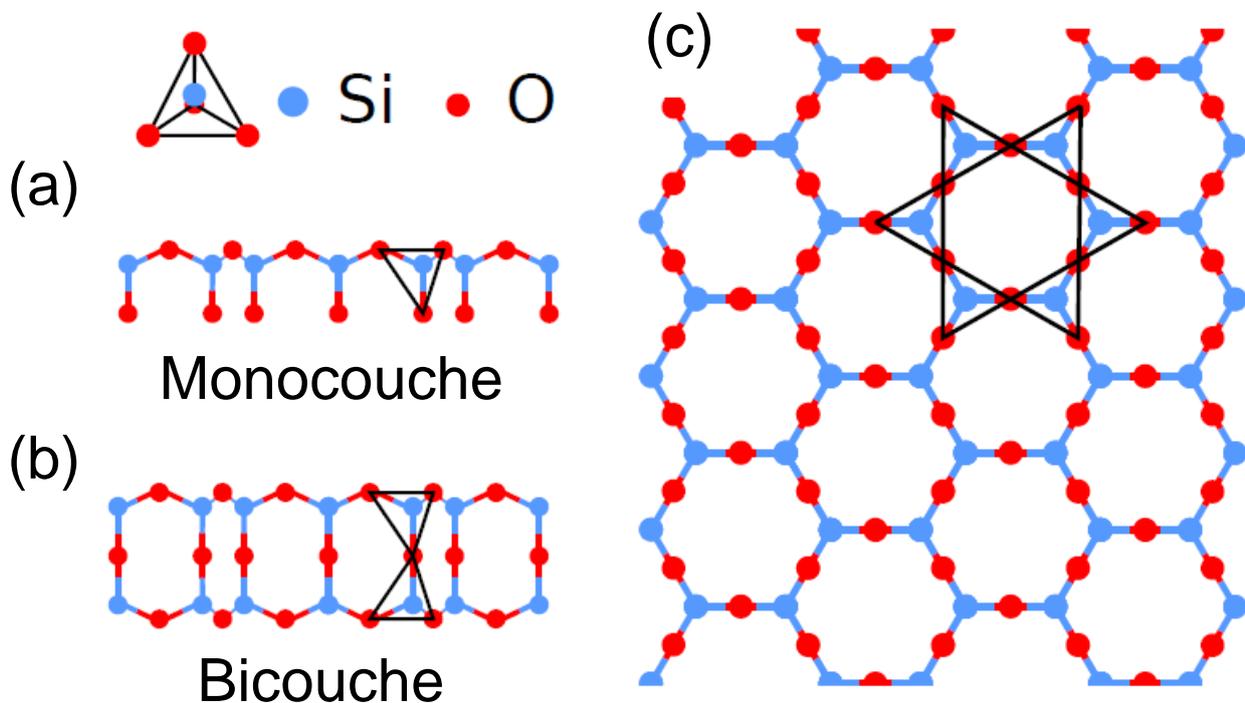


FIGURE 3.3 – Polymorphisme de la silice 2D. (a) MC de silice 2D composée d'un seul plan de SiO_4 . (b) BC de silice 2D composée de deux plans de SiO_4 interconnectés par un atome commun d'oxygène. (c) Vue de dessus de chacune des deux phases, donnant dans les deux cas l'aspect d'un réseau en nid d'abeilles parfaitement ordonné. Le sommet de chaque hexagone est un tétraèdre de SiO_4 . Adapté de [161].

Afin de faire croître la silice 2D, il faut trouver un substrat adapté. D'une part, ce substrat doit être chimiquement compatible avec la silice (on verra que c'est l'affinité du substrat avec l'oxygène qui est le paramètre crucial); d'autre part il doit avoir un paramètre de maille peu écarté de celui de la silice ou d'un multiple de celui de la silice (afin d'avoir une bonne relation d'épitaxie). Nous allons étudier dans la suite les métaux, qui s'avèrent être bien adaptés pour certains d'entre eux.

3.3 Croissance de silice 2D à la surface de substrats métalliques

Historiquement, la formation de silice à la surface des métaux a été observée du fait de la présence d'impuretés résiduelles de Si dans les cristaux métalliques. Ainsi lors de la préparation de ces métaux, il était possible que du Si ségrège en surface et s'oxyde, donnant ainsi naissance à un oxyde de silicium de surface sur une ou plusieurs couches atomiques. C'est par exemple ce qui a été observé à la surface d'un polycristal de Pt avec la formation de PtSiO, dans les conditions expérimentales adéquates [162–164]. Par la suite, l'idée de faire croître de la silice 2D monocristalline à la surface de métaux monocristallins est née. Nous allons voir qu'il est possible de mener à bien cet objectif, en jouant à la fois sur la nature du métal et sur la face cristalline utilisées.

3.3.1 Croissance de silice 2D à la surface du Mo

Le premier substrat métallique à avoir été utilisé pour la croissance de silice 2D ultra-mince a été le Mo. En particulier, Xu et Goodman [165] ont utilisé la surface (110) d'un monocristal de Mo. Ce choix était motivé par le fait que la surface de Mo était possible à préparer dans leur bâti expérimental et qu'il était possible de retirer facilement l'oxyde ainsi formé à la surface. Afin de former la silice, le substrat de Mo est oxydé à une pression de l'ordre de 10^{-5} Pa et exposé à un flux d'atomes de Si à une température de l'ordre de 100°C . Le film mince ainsi formé est amorphe, comme en témoignent les mesures de spectroscopie infrarouge IRAS (InfraRed Absorption Spectroscopy) présentées dans le papier correspondant, avec une contribution très large centrée à 1160 cm^{-1} . Après une oxydation postérieure à la croissance, la silice devient alors beaucoup plus ordonnée, conduisant alors à une contribution beaucoup plus étroite dans le spectre IRAS, centrée à 1252 cm^{-1} . Plus tard, le même groupe utilisa un monocristal de Mo(100) pour faire croître la silice ultra-fine. Comme dans le cas précédent, la silice formée est amorphe mais stoechiométrique d'après les mesures XPS réalisées [166]. Cependant, dans ces deux cas la couche d'oxyde de silicium ainsi formée en surface est très peu ordonnée, présentant ainsi un ordre à longue distance extrêmement limité. Cela est lié au fait que le paramètre de maille des surfaces (100) ($3,14\text{ \AA}$) et (110) ($3,15\text{ \AA}$) du Mo ne sont pas en bon accord avec celui de la silice 2D.

La surface la plus adaptée, car présentant le désaccord paramétrique le plus faible avec la structure hexagonale de la silice 2D, est la surface (112) du Mo. C'est le choix de cette surface qui s'est avéré être le plus fructueux pour le Mo. La préparation initiale de la silice 2D à la surface du Mo(112) a été réalisée par Schroeder *et al* [167]. Elle consiste à déposer du Si sur la surface propre de Mo(112) puis à l'oxyder à 800K sous 5.10^{-5} mbar d' O_2 pendant 6 min. Une oxydation finale à plus haute température est alors réalisée : 1150K pendant 20 min à 5.10^{-6} mbar d' O_2 . Cette préparation conduit à une surface ordonnée, comme le traduisent les clichés LEED associés, mettant en évidence une $c(2\times 2)$ -Mo(112). Plus tard le groupe Berlinoise de H. Freund, experts dans l'étude de la silice 2D sur les substrats métalliques, a utilisé une autre préparation [168] : la surface de Mo(112) est dans un premier temps oxydée par une exposition à 5.10^{-8} mbar d' O_2 à une température $T = 900\text{K}$. Cette première étape résulte en une surstructure de surface $p(2\times 3)\text{O}-\text{Mo}(112)$, riche en oxygène. Dans un deuxième temps, le dépôt d'une ML de Si est réalisé à $T = 900\text{K}$ et sous une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-8} mbar. Finalement, la couche est recuite à haute température (1250K). Cette dernière étape est critique : dans le cas d'une température de recuit trop faible, la couche obtenue présente un ordre à longue distance très limité alors que dans le cas d'une température trop élevée il peut se produire un phénomène de désorption de la couche.

Cette préparation conduit alors à la formation d'une couche de silice 2D ordonnée à la surface du Mo(112), comme le traduisent le LEED, le STM ainsi que les mesures IRAS. En particulier, ce dernier recuit sous une pression partielle d'oxygène modérée donne une phase nommée "O-poor" pour mettre en évidence qu'il n'existe pas d'atome d'oxygène uniquement connecté au substrat de Mo. Le cliché LEED présenté en insert en Figure 3.4(a) met clairement en évidence une $c(2\times 2)$ caractéristique d'un film cristallin en surface, de paramètre de maille deux fois supérieur à celui du substrat. Concernant l'image STM, elle met en évidence un réseau en nid d'abeilles avec un ordre à très longue distance (voir Figure 3.4(a)). Le spectre IRAS met quant à lui en lumière au moins trois contributions : la première à 1050 cm^{-1} caractéristique des liaisons Si–O–Mo, et deux autres à 771 et 675 cm^{-1} caractéristiques des liaisons Si–O–Si (voir Figure 3.4(b)).

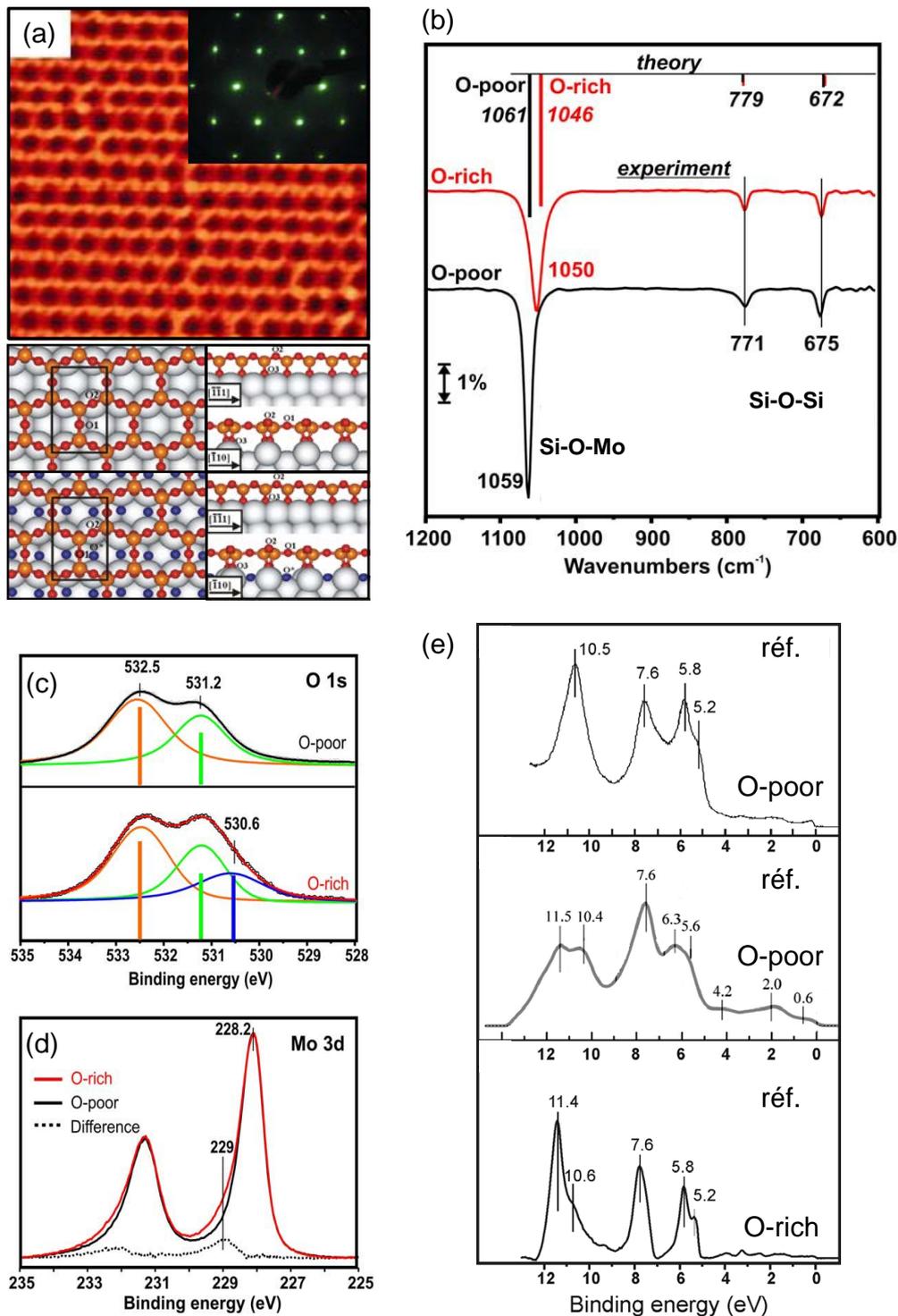


FIGURE 3.4 – (a) Image STM haute résolution et cliché LEED d’une MC de silice bien ordonnée en (2x2) à la surface d’un monocristal de Mo(112) (haut). Modèles structuraux stables à la MC calculés par DFT pour une phase pauvre (au centre) et une phase riche en oxygène (en bas). (b) Mesures IRAS et calculs DFT correspondant à ces deux phases. Raies de cœur mesurées par XPS correspondant à ces deux phases pour (c) l’O_{1s} et (d) le Mo_{3d}. (e) Évolution du spectre UPS réalisé en HeI et à T = 300 K pour les phases pauvres et riches en oxygène. Adapté de [168–170].

Finalement, l’XPS met également en évidence différentes contributions caractéristiques d’un film ultra-mince de silice 2D (voir Figure 3.4(c,d)). En particulier, la raie de cœur Si_{2p} présente une seule contribution à l’énergie de liaison 103,2 eV, caractéristique d’un degré d’oxydation Si⁴⁺ (pas montré ici). Concernant la raie de cœur de l’O_{1s}, elle présente deux contributions caractéristiques des liaisons Si–O–Si (532,5 eV) et Si–O–Mo

(531,3 eV). Le rapport d'intensité entre chacune de ces deux composantes est cohérent avec le nombre d'atomes d'oxygène dans la maille élémentaire du modèle "2D-network", modèle qui est accepté pour la silice 2D à la surface du Mo(112). On compte en effet 6 atomes O_1 et O_2 impliqués dans les liaisons Si–O–Si alors qu'il n'y a que 4 atomes O_3 au sein des liaisons Si–O–Mo, expliquant ainsi le rapport 3 :2 entre les deux composantes mesurées en XPS. Ce modèle stable calculé par DFT est donné au milieu de la Figure 3.4(a).

Dans le cas d'une pression partielle d'oxygène plus élevée lors du recuit final de la couche, typiquement 10^{-6} mbar au lieu des 5.10^{-8} évoqués plus haut, il est possible d'obtenir une phase stable encore plus oxydée, nommée "O-rich". Ainsi, au contraire de la préparation précédente, il existe également des atomes d'oxygène uniquement liés au substrat de Mo. Ce point est parfaitement modélisé par les modèles DFT, comme illustré en bas de la Figure 3.4(a), on voit en particulier la présence d'atomes O^* additionnels en bleu. Cela se traduit alors par un élargissement de la contribution principale à 1060 cm^{-1} en IRAS, ainsi que par la présence d'une contribution supplémentaire dans le spectre XPS de la raie de cœur de l' O_{1s} , située à 530,6 eV d'énergie de liaison. Cette nouvelle composante est associée aux atomes O^* qui sont présents au nombre de 2 dans la maille élémentaire conduisant ainsi à un rapport 3 :2 :1 entre les composantes Si–O–Si, Si–O–Mo et O–Mo respectivement : en très bon accord avec le modèle structural calculé par DFT. En outre le spectre XPS de la raie de cœur du Mo_{3d} met en évidence un élargissement à gauche pour chacune des composantes séparées de l'interaction de spin-orbite : cet élargissement traduit la présence d'une composante oxydée à plus haute énergie de liaison, mettant ainsi en évidence la présence d'oxygènes connectés directement au substrat dans la phase "O-rich". Dans le cas de la phase "O-poor" cet élargissement n'existe pas. Finalement des mesures UPS ont également été réalisées au niveau de cette couche de silice 2D épitaxiée sur Mo(112) [168]. Une série de spectres caractéristiques des phases pauvres et riches en oxygène est donnée en Figure 3.4(e). Ces mesures correspondent à la densité d'états du matériau sondé à la surface du Mo(112). Les contributions entre 0 et -6 eV d'énergie de liaison sont associées aux états hybridés Mo–O. Le massif centré autour de -7,5 eV est quant à lui associé à des états non liants de l'oxygène dans le plan supérieur de la silice 2D. Finalement les pics à plus basse énergie de liaisons auraient pour origine les liaisons Si–O–Si et Si–O–Mo. Notons que le spectre riche en oxygène est réalisé sur synchrotron, expliquant en plus de l'oxydation supplémentaire du substrat, la finesse plus importante de chacune des contributions observées.

Ainsi, la combinaison de nombreuses techniques expérimentales (LEED, IRAS, STM, XPS) et théoriques (DFT) a permis une compréhension profonde des propriétés structurales et électroniques de la silice 2D à la surface du Mo(112), de composition chimique $SiO_{2,5}/Mo(112)$. En effet, après de nombreuses études de ce système sur plusieurs années, un modèle structural stable a été démontré comme étant pertinent et correct : c'est le modèle de silice 2D avec une structure en nid d'abeilles constituée d'un enchainement de tétraèdres de SiO_4 . Dans ce modèle, la MC est connectée à son substrat via des ponts M–O–Si (M le métal en question), c'est à dire par des liaisons covalentes. La nature covalente de ces liaisons explique une cristallinité importante à la MC. Ce modèle s'avèrera également valable et reproductible dans le cas de la croissance de silice 2D sur d'autres substrats métalliques comme nous le verrons par la suite. Il est important de noter que pour le Mo(112), seule la MC a pu être stabilisée. Il n'a jamais été observé jusque maintenant une BC à la surface de ce substrat (tout du moins une BC déconnectée en interactions de van der Waals). Cela est lié à une affinité du Mo avec l'oxygène très importante, conduisant alors à une formation très préférentielle de pont Si–O–Mo et donc à la MC. En effet, pour former la BC déconnectée il faudrait rompre ces liaisons ce qui n'est pas du tout favorable dans le cas du Mo. On verra que c'est possible lorsque l'on change de substrat.

3.3.2 Croissance de silice 2D à la surface du Ni, Pd et Pt

Du fait du large succès de la surface de Mo(112) pour faire croître de la silice 2D cristalline sur de longues distances, d'autres substrats ont alors été testés. Ainsi Kundu et Murata sont les premiers à avoir publié des résultats concernant la croissance de silice 2D sur un substrat de Ni(111) [171], qui présente un bon accord paramétrique avec cette dernière. Leur préparation est la suivante : il dépose tout d'abord le Si sur une surface propre de Ni(111). Cette dernière est alors recuite à 350°C sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de 2.10^{-7} mbar et sous présence d'hydrogène atomique pendant 1h. Finalement, un recuit final à 800°C sous la même pression d'oxygène mais sans hydrogène est réalisé pendant 10 min. Cette préparation conduit alors à la formation de silice 2D cristalline, comme en témoigne les clichés LEED traduisant d'une reconstruction

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ donnés dans leur publication. Le recuit final sous atmosphère d'oxygène apparaît alors comme étant fondamental pour cristalliser la couche, comme dans le cas de la surface de Mo(112). Ils estiment alors l'épaisseur de la couche ainsi formée à 4nm, ce qui ne correspond pas à une simple MC mais plutôt à la superposition de deux plans de MC connectés par un atome d'oxygène en commun, c'est à dire à une BC de silice 2D. Ils démontrent alors qu'il est possible de synthétiser la BC de silice 2D à la surface d'un substrat métallique.

La croissance de silice 2D a également été récemment mise en évidence à la surface d'un monocristal de Pd(100), dans un premier temps par Zhang *et al* [172], puis par Altman *et al* [173] apportant une caractérisation par LEED démontrant l'ordre à longue distance de la couche ainsi formée. Ils ont également démontré par STM qu'ils étaient capables de préparer une BC de silice cristalline. Leur préparation consiste à préparer une surface de Pd(100) propre, à déposer du Si sous 2.10^{-6} mbar d' O_2 à $T = 600K$. Ensuite la couche est recuite à une température supérieure à 975 K sous atmosphère d'oxygène, conduisant alors à un ordre à longue distance, contrairement aux cas où le recuit est trop modéré en température. Encore une fois, la température de recuit et la pression partielle d'oxygène lors du recuit final paraissent être les ingrédients essentiels à la formation d'un film mince cristallin. Cet ordre à longue distance est mis en évidence par des clichés LEED caractéristiques d'une surstructure (2x2) et des images STM traduisant tous deux un paramètre de maille de l'ordre de 0,55 nm, en bon accord avec les valeurs calculées par DFT. Notons que récemment Jhang *et al* ont également démontré la possibilité d'utiliser la face (111) du Pd pour faire croître une BC de silice 2D cristalline, comme en témoignent leurs mesures LEED, STM et AES [174].

Toujours dans la même colonne du tableau périodique que le Ni et le Pd, le Pt(111) a également été utilisé pour faire croître de la silice 2D. D'une part, on forme préférentiellement une BC de silice (illustré par une signature à 1300 cm^{-1} en IRAS contrairement à la signature à 1050 cm^{-1} pour la MC) et d'autre part il a été montré qu'il était très difficile voir impossible de cristalliser la BC ainsi formée, par des mesures STM. Il n'existe par de cliché LEED sur une phase cristalline de BC de silice 2D à la surface du Pt(111). Ce point est lié au fait que la contrainte paramétrique est d'autant plus importante dans le cas du Pt que dans celui du Pd, menant à un désordre structurel important.

Ainsi la croissance de silice 2D est également possible pour des substrats métalliques de la colonne 10 du tableau périodique. La cristallinité de la couche ainsi formée dépend à la fois du bon accord paramétrique avec le substrat et des conditions de préparation (en particulier du recuit final de la couche). Contrairement au cas du Mo, pour lequel la MC était la seule phase stable, seule la BC de silice 2D semble être stable à la surface de ces substrats. Ce point peut être compris par le fait que l'affinité de ces substrats avec l'oxygène est radicalement différente, comme nous le verrons par la suite.

3.3.3 Croissance de silice 2D à la surface du Ru

Il est alors apparu naturel d'utiliser un substrat dont l'affinité avec l'oxygène est intermédiaire, conduisant alors potentiellement à la formation de MC et de BC en fonction de la quantité de Si déposée à la surface. Ce substrat est le Ru : il appartient à la colonne 8, située entre celle du Mo et des métaux de la colonne 10. De plus, il est indispensable d'optimiser l'accord paramétrique entre le substrat utilisé et la silice 2D. Pour cela la surface (0001) du Ru a donc été retenue car elle présente un paramètre de maille de $2,71\text{ \AA}$, égal à la moitié du paramètre de maille de la silice 2D. Ainsi, on s'attend à une épitaxie en surstructure (2x2) de la silice 2D à la surface du Ru(0001).

Il existe différentes préparations possibles pour réaliser la croissance de silice 2D sur le Ru(0001). Néanmoins l'une d'elles paraît être la mieux adaptée pour obtenir un échantillon de qualité optimale [175]. Elle consiste tout d'abord à préparer une surface oxydée de $3O-(2x2)/Ru(0001)$, qui nous le verrons, est l'une des surstructures les plus oxydées stables à la surface du Ru(0001). Pour se faire il suffit de préparer une surface de Ru(0001) propre et de l'oxyder sous ultra-vide par l'introduction d'une pression partielle d'oxygène moléculaire par exemple. On dépose alors l'équivalent d'une MC de Si sur la $3O-(2x2)/Ru(0001)$ à $T = 100K$ (la basse température réduit la diffusion des atomes de Si en surface et conduit à une couche de meilleure qualité) sous une pression partielle d' O_2 d'environ 10^{-7} mbar. Finalement l'échantillon subit un recuit à 1200 K sous 10^{-6}

mbar d'oxygène, à l'image de ce qui a été fait sur les autres métaux décrits plus haut.

Cette préparation conduit à la formation d'une couche de silice 2D cristalline, comme en témoignent les clichés LEED reportés dans la littérature, mettant en évidence une surstructure (2x2) parfaitement définie. De plus le spectre IRAS mesuré sur l'échantillon ainsi synthétisé met en évidence plusieurs composantes (Figure 3.5(a)) : une principale à 1134 cm^{-1} et des mineures à 1074 , 790 et 687 cm^{-1} . Cette ligne spectrale ressemble beaucoup à ce que l'on avait observé dans le cas de la MC de silice $\text{SiO}_{2,5}/\text{Mo}(112)$, en Figure 3.4(b). L'XPS est également très similaire, notamment concernant la raie de cœur de l' O_{1s} qui met en évidence deux composantes centrées à 531.3 et 529.8 eV , séparées donc par $1,5\text{ eV}$ comme dans le cas de la surface de $\text{Mo}(112)$. Finalement l'image STM haute résolution reproduite du papier de Shashank *et al* [176] en Figure 3.4(c), enregistrée sur la surface correspondante à une préparation similaire, met en évidence une structure en nid d'abeilles avec un paramètre de maille deux fois supérieur à celui du substrat de Ru.

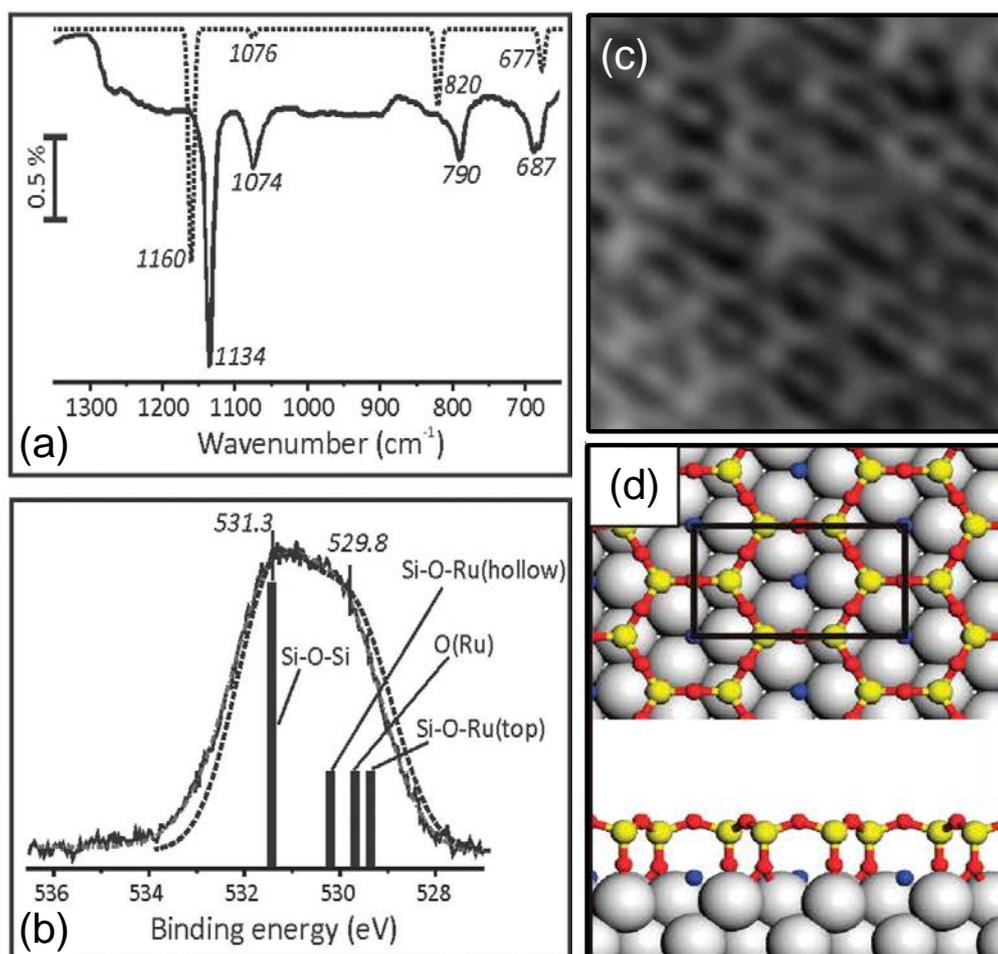


FIGURE 3.5 – Spectres expérimentaux (trait plein) et calculés par DFT (pointillés) : (a) IRAS, (b) raie de cœur de l' O_{1s} par XPS pour une MC de silice 2D à la surface d'un substrat de $\text{Ru}(0001)$. (c) Image STM haute résolution correspondante. (d) Modèle structural stable utilisé pour simuler les spectres en (a,b). Les atomes d'oxygène sont représentés en bleu et en rouge. Les atomes de silicium et de ruthénium sont symbolisés en jaune et en gris respectivement. Adapté de [177] et [176].

Etant donné les grandes similitudes des données STM, LEED, XPS et IRAS avec celles enregistrées sur la MC de silice 2D sur $\text{Mo}(112)$, on peut légitimement reprendre un modèle structural similaire à celui donné précédemment. Ce modèle est représenté en Figure 3.5(d). Il met en évidence un réseau en nid d'abeilles de paramètre de maille $5,4\text{ \AA}$ correspondant à une stœchiométrie $\text{SiO}_{2,5}-2\text{O}/\text{Ru}(0001)$, avec en particulier des atomes d'oxygène connectés au substrat (comme pour la phase riche en oxygène sur le $\text{Mo}(112)$). Les calculs

DFT confirment la stabilité de ce modèle. En outre, seule la phase avec les atomes d'oxygène connectés au substrat est stable, contrairement au cas du Mo(112) pour lequel il peut exister la phase riche et pauvre en oxygène. Notons qu'il est tout de même possible d'obtenir la phase pauvre en oxygène, mais celle-ci est associée à un changement structural important : c'est une transition de phase 2D s'accompagnant d'une modification du paramètre de maille ($5,23 \text{ \AA}$ au lieu de $5,5 \text{ \AA}$) et d'une rotation de 30° de la structure. Cette dernière a été observée dans la littérature par B. Yang *et al* [159]; elle a été justifiée par un appauvrissement en oxygène et donc à une déstabilisation de la structure globale (de quelques % en XPS). On peut observer cette transition de phase par LEED du fait de l'apparition d'un Moiré, en STM, IRAS et plus difficilement en XPS.

La reproduction des spectres IRAS et XPS théoriques en utilisant le modèle structural de la Figure 3.5(d) met en évidence un très bon accord avec les données expérimentales (les calculs sont donnés en pointillés dans les Figures 3.5(a,b)). En particulier dans le cas de l'IRAS, on retrouve bien une contribution très intense à 1160 cm^{-1} (Si–O–Ru) ainsi que des contributions plus faibles à 1076 cm^{-1} (O–Si–O), 820 cm^{-1} (Si–O–Ru) et finalement 677 cm^{-1} (O–Si–O). Concernant le spectre XPS, on s'attend à observer quatre composantes dans un rapport 3 : 1 : 1 : 1 pour les liaisons Si–O–Si, Si–O–Ru (hollow), O–Ru et finalement Si–O–Ru (top) respectivement (il existe en effet deux atomes inéquivalents connectés à la fois au Si et au Ru dans la structure, contrairement au cas du Mo(112)). Cependant, du fait d'une résolution expérimentale insuffisante, le spectre expérimental est incapable de résoudre toutes ces composantes (nous apporterons cette information supplémentaire à travers nos travaux présentés dans la suite du manuscrit), seules deux contributions très élargies semblent ressortir.

Souhaitant alors vérifier qu'il est également possible de synthétiser une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001), il est possible de doubler la quantité de Si déposée lors de la procédure de préparation. Cela conduit alors à une structure de même symétrie, avec notamment une reconstruction de surface (2x2) visible en LEED, comme illustré en Figure 3.6(a). Ce point, appuyé par les mesures STM données dans la même figure, mettent en lumière une haute cristallinité de la couche mince de silice 2D ainsi formée. L'anneau de diffraction visible sur le cliché LEED met cependant en lumière l'existence de certains domaines amorphes, laissant penser que la BC est plus difficile à cristalliser que la MC sur de longues distances (nous rencontrerons les mêmes difficultés lors de notre étude de la BC au Chapitre 5). Concernant les mesures IRAS présentées en Figure 3.6(b), elles mettent en évidence une signature très piquée et très intense à 1300 cm^{-1} , ainsi qu'une composante plus faible à 692 cm^{-1} . Ces deux composantes apparaissent en même temps que les signatures de la MC disparaissent.

Cela met alors en évidence que nous nous écartons de la MC et transitons vers une phase plus épaisse et plus riche en Si. En particulier la composante à 1300 cm^{-1} était déjà présente dans le cas de la BC de silice à la surface du Pt(111), elle correspond à un degré de vibration hors plan qui peut être associé aux ponts formés par les atomes d'oxygène entre les deux plans formant la BC de silice. Cela est confirmé par les modèles stables calculés par DFT, à l'image de ceux construits dans le cas de la MC. Cependant dans le cas de la BC c'est plus compliqué, en effet il existe un grand nombre de variétés de phases plus ou moins riches en oxygène. En Figure 3.6(c) est donnée la phase la plus pauvre en oxygène de formule $\text{Si}_8\text{O}_{16}/\text{Ru}(0001)$. Il a été montré qu'en fonction des conditions de préparation, il est possible d'obtenir des phases plus oxydées : $2\text{O}-\text{Si}_8\text{O}_{16}/\text{Ru}(0001)$, $4\text{O}-\text{Si}_8\text{O}_{16}/\text{Ru}(0001)$, $6\text{O}-\text{Si}_8\text{O}_{16}/\text{Ru}(0001)$ et $8\text{O}-\text{Si}_8\text{O}_{16}/\text{Ru}(0001)$. Le seul changement est le nombre d'atomes d'oxygène sous-jacent connectés au substrat de Ru par des liaisons Ru–O. La transformation de la MC vers la BC se manifeste donc par la rupture des liaisons Si–O–Ru au profit de la formation de ponts Si–O–Si connectant les deux plans composant la BC. Ce processus semble être possible dans le cas du Ru(0001) alors qu'il paraît thermodynamiquement inaccessible pour le Mo(112), dans la mesure où la BC n'a jamais été observée expérimentalement. La modélisation du spectres IRAS utilisant le modèle donné en Figure 3.6(c) reproduit alors très bien les données expérimentales. Deux modes de vibrations apparaissent : le mode le plus intense à 1296 cm^{-1} correspondant aux liaisons Si–O–Si hors plan connectant les deux plans de la BC et le second mode à 642 cm^{-1} est associé aux vibrations des liaisons Si–O–Si dans le plan. A la fois les positions et les intensités relatives de ces deux contributions sont en très bon accord avec les mesures.

Des mesures XPS ont également été réalisées sur le système : elles mettent en évidence uniquement deux contributions qui traduisent la persistance des liaisons Si–O–Si et des liaisons O–Ru (dans le cas d'une phase riche en oxygène). Au contraire les liaisons Si–O–Ru semblent disparaître, en bon accord avec la disparition

des modes de vibrations caractéristiques de ces liaisons perpendiculaires au plan en IRAS. De plus des mesures UPS ont été menées ; elles sont cohérentes avec ce qui a été observées dans le cas du Mo(112). Il est possible de modifier à la fois les spectres XPS et UPS en oxydant plus ou moins le substrat de Ru, de manière totalement réversible (passage de "O-rich" vers "O-poor" et inversement). Ce n'est pas le cas pour le Mo(112), du fait que l'oxygène semble être beaucoup plus fortement lié à ce substrat.

Ainsi à la surface du substrat de Ru(0001), il est possible de faire croître à la fois de la silice 2D sous forme de MC et de BC cristalline. La structure de chacune de ces phases est relativement similaire, elle prend la forme d'un réseau en nid d'abeilles avec un paramètre de maille deux fois plus important que celui de son substrat hôte. Dans le cas de la MC, on a une connexion sous la forme de liaisons covalentes Si–O–Ru alors que dans le cas de la BC il y a déconnexion et donc des interactions plus faibles de type van der Waals. Il a été montré qu'il est possible d'intercaler certains matériaux (carbone [178], fer [179] etc) entre le substrat de Ru et cette BC, donnant à ce matériau une place de choix dans la thématique des hétérostructures et empilement 2D.

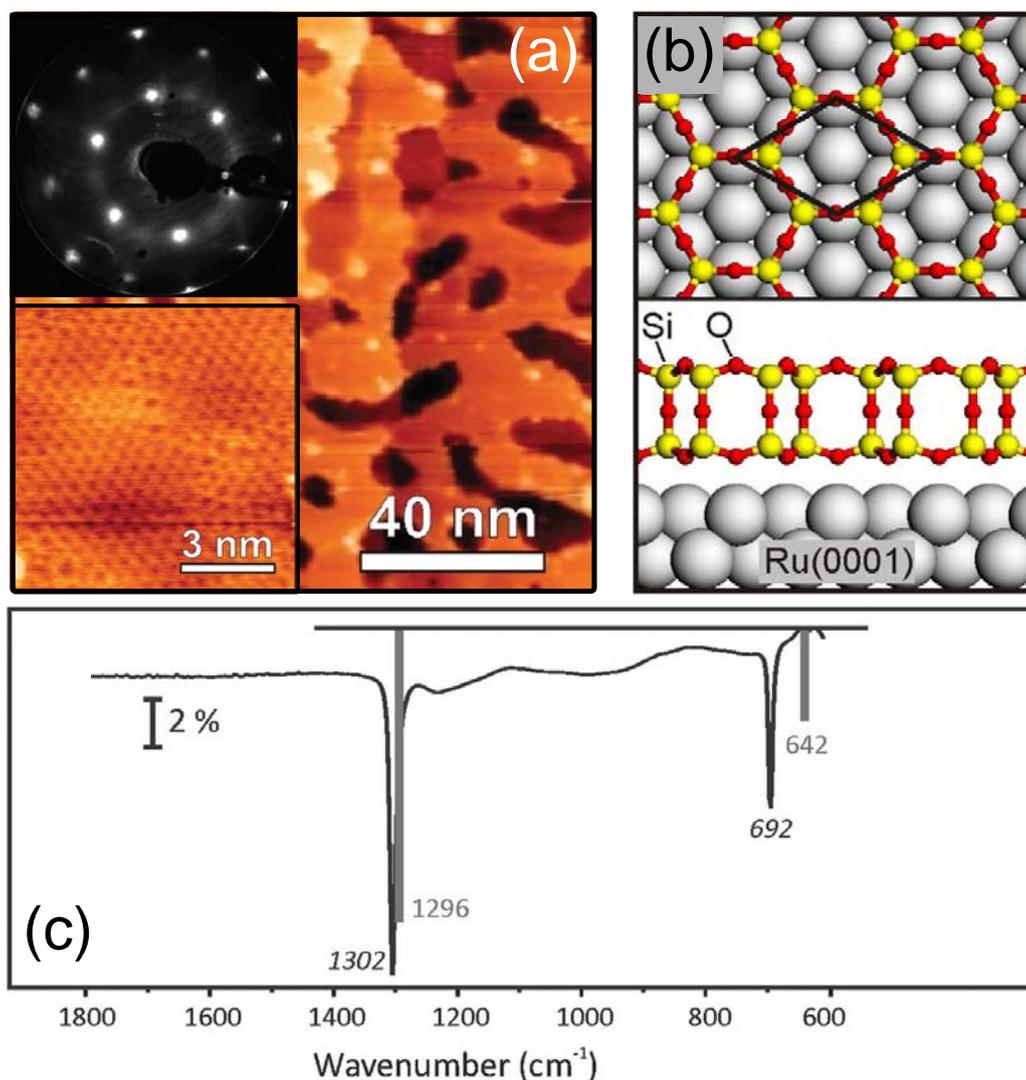


FIGURE 3.6 – (a) Image STM à grande échelle d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001). En haut à gauche est présenté le cliché LEED correspondant ($E = 60$ eV) et en bas à gauche une image STM haute résolution mettant en évidence le réseau en nid d'abeilles caractéristique de la silice 2D cristalline. (b) Modèle stable pour la BC dans une phase pauvre en oxygène (sans oxygène connectés au substrat). (c) Spectres IRAS expérimental et calculé par DFT en utilisant le modèle structural de (b). Adapté de [175] et [177].

La stabilité de la MC et de la BC, sous forme cristalline, à la surface du Ru(0001) s'explique par le caractère hybride de ce substrat par rapport à ceux discutés jusqu'ici. D'une part la cristallinité de la silice 2D formée semble être dominée par le désaccord paramétrique entre celle-ci et le substrat utilisé. Dans les cas du Mo(112) et du Ru(0001), ce désaccord est très faible, conduisant alors à une silice 2D très bien ordonnée à longue distance. Au contraire dans les cas du Pd(100) et du Pt(111), la silice 2D est plutôt amorphe du fait d'un désaccord plus grand. D'autre part, nous avons vu qu'il n'était pas toujours possible de faire croître à la fois la MC et la BC sur un même substrat. Dans le cas du Mo il n'est possible de synthétiser que la MC, dans le cas du Ni/Pd/Pt uniquement la BC et pour le Ru il est possible de faire croître les deux phases. Ce constat trouve une explication dans l'affinité de chacun de ces substrats avec l'oxygène : en effet le Mo a une très grande affinité avec l'oxygène, ce qui fait que lorsqu'une liaison Mo–O est formée, il est très défavorable de la rompre. Ainsi, cela explique l'impossibilité de transiter de la MC vers la BC, transition impliquant la rupture de ces liaisons. En outre, il n'est pas possible de transiter de manière réversible de la phase riche vers la phase pauvre en oxygène que nous avons mentionnée plus haut, pour la même raison. Concernant les métaux de la colonne 10 (Ni/Pd/Pt), ils sont au contraire beaucoup plus "oxygénophobes", favorisant la formation de la BC aux dépens de la MC (rendant même impossible la formation de MC cristalline). Le Ru est donc un cas intermédiaire. Situé dans la colonne 8, entre la 6 du Mo et la 10 des autres métaux mentionnées, il présente une affinité avec l'oxygène intermédiaire rendant alors possible la formation de liaisons Si–O–Ru tout comme leur rupture dans des conditions bien particulières.

Dans le cadre de l'ANR 2DTransformers, notre objectif est d'étudier des transitions de phase réversibles sur des matériaux 2D. C'est pourquoi à la fois la transition de la MC vers une phase tournée de 30° au niveau de la surface de Ru(0001), ainsi que la transition MC vers BC sur ce même substrat sont très intéressantes. En particulier, l'évolution des propriétés électroniques et notamment de la structure de bandes au cours de ces transformations est l'objectif principal de notre équipe dans le cadre de ce projet. Cependant, cet objectif n'est pas réalisable si nous n'avons pas une connaissance préalable importante du système étudié. Ainsi nous allons reprendre l'étude complète du substrat de Ru(0001), de ses phases oxydées, de la MC et de la BC de silice 2D. D'une part nous essaierons de retrouver les données de la littérature concernant les propriétés structurales, en combinant LEED, STM et DFT. D'autre part nous irons plus loin en analysant en détail les raies de cœur par l'utilisation de l'XPS haute résolution sur la ligne Cassiopée du synchrotron SOLEIL, données manquantes pour identifier clairement les sites d'oxygène inéquivalents dans la structure. **Finalement nous étudierons à chaque étape la structure de bandes par ARPES, aspect qui n'a absolument pas été abordé sur tous ces systèmes jusque maintenant (que cela soit sur le Mo, Ni, Pt, Pd et donc Ru). En effet, seules des données UPS intégrées en angle existent à notre connaissance.**

Le Chapitre 4 du présent manuscrit traitera donc du substrat de Ru(0001), de ses phases oxydées, ainsi que de la croissance et de l'étude des propriétés structurales et électroniques d'une MC de silice 2D cristalline épitaxiée à la surface du Ru(0001). Dans le Chapitre 5, nous étudierons la BC de silice 2D à la surface du Ru(0001). Nous mettrons notamment en évidence l'évolution des propriétés électroniques lors de la transition MC vers BC, que cela soit en XPS ou en ARPES.

Croissance et étude des propriétés électroniques d'une monocouche de silice ultra-fine à la surface du Ru(0001)

La croissance de silice bidimensionnelle paraît alors parfaitement adaptée à la surface d'un monocristal de Ru(0001). En effet, comme nous l'avons mentionné plus haut, le bon accord paramétrique de la face (0001) du Ru avec celle de la silice 2D ainsi qu'une affinité avec l'oxygène intermédiaire de ce substrat, permettent d'obtenir une haute cristallinité du film ainsi formé. C'est donc sur ce substrat que nous allons travailler dans la suite.

L'objectif de ce premier chapitre est de réaliser la croissance d'une MC de silice 2D à la surface du Ru(0001) et d'étudier ses propriétés électroniques, notamment sa structure de bandes par ARPES, qui reste jusqu'ici inconnue. Pour se faire, nous allons contrôler chacun des stades de la croissance par LEED, XPS haute résolution et ARPES (sur le dispositif du tube et la ligne Cassiopée du synchrotron Soleil). Des mesures STM seront également réalisées mais dans une moindre mesure (sur un bâti indépendant des deux précédents, doté d'un STM basse température et d'une chambre de préparation entres autres). Avant de débiter la croissance de la silice 2D en tant que telle, il paraît fondamental de bien connaître le substrat de Ru(0001) ainsi que ses phases oxydées. En effet, le point de départ de la croissance sera une surstructure d'oxygène à la surface du ruthénium. On pourra alors directement comparer nos résultats sur le substrat nu et oxydé avec nos mesures sur la MC de silice 2D. Cette comparaison nous donnera alors un aperçu des modifications des propriétés structurales et électroniques lors de la genèse de ce matériau 2D.

4.1 Etude préliminaire : le substrat et ses phases oxydées

4.1.1 Préparation et caractérisation de la surface de Ru(0001)

Le Ru est un métal de transition, de numéro atomique 44 et de composition électronique $Kr 4d^7 5s^1$. Il adopte une structure hexagonal compact dont la surface (0001) possède une symétrie hexagonale. C'est un substrat qui a été déjà utilisé en physique des surfaces, notamment dans le cadre de la croissance de graphène cristallin du fait qu'il est facile de faire migrer du carbone en surface de ce matériau d'une part, et d'autre part du fait de leur bon accord paramétrique respectif : 2,71 Å dans le cas du Ru et 2,46 Å dans le cas du graphène [154]. La silice 2D ayant un paramètre de maille calculé d'environ 5,4 Å, **c'est un substrat qui est adapté à la réalisation d'une croissance épitaxiée avec une surstructure de surface (2x2), cristalline sur de longues distances.**

Le point de départ de notre étude est donc la préparation de la surface (0001) d'un monocristal de Ru, ainsi que la caractérisation de ses propriétés structurales et électroniques. L'objectif est d'avoir une référence pour la suite ainsi que de pouvoir utiliser un substrat de qualité afin de faire croître le film de meilleure facture possible. Contrairement aux cas de l'Au, de l'Ag ou encore du Cu, la surface de Ru est très compliquée à

préparer. Au même titre qu'une surface de Pt, dont nous avons déjà discuté en section 2.2.1, il est nécessaire de préparer la surface par des recuits successifs sous atmosphère d'oxygène, à haute température. En particulier, pour le Ru, on commence par bombarder la surface à haute énergie (1,5 keV) par des ions Ar^+ à $P = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar. On recuit ensuite la surface à 1350°C pendant 30 secs (au delà on commence à former du graphène en surface par remontée de carbone depuis le volume), pour d'une part reconstruire la surface avec de grandes terrasses et d'autre part enlever les atomes d'argon qui peuvent rester incrustés au niveau des premiers plans atomiques après le bombardement. On redescend ensuite à 350°C et on oxyde la surface pendant une dizaine de minutes sous $P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. A ce stade, nous obtenons une surface de Ru oxydée (en particulier avec cette préparation une $3\text{O}-(2 \times 2)/\text{Ru}(0001)$ comme nous aurons l'occasion d'y revenir par la suite). Nous devons alors recuire très rapidement l'échantillon pour enlever la couche superficielle d'oxygène, sans faire remonter à nouveau du carbone du volume. Cette procédure est nécessaire lorsque l'échantillon étudié est nouveau, c'est à dire juste après l'envoi par le constructeur. En effet, l'échantillon est au départ très fortement contaminé en volume par du carbone, qui après plusieurs centaines de recuits sous oxygène est peu à peu drainé. Une fois cette très fastidieuse procédure réalisée, un simple bombardement recuit à haute énergie et à haute température suffit à préparer une surface de qualité. La préparation idéale consiste à procéder à un recuit final sous atmosphère d'hydrogène afin de retirer tout l'oxygène en surface, sans faire remonter de carbone [154, 180]. Cette dernière étape n'a pas pu être réalisée du fait de l'absence de source d'hydrogène dans les chambres utilisées.

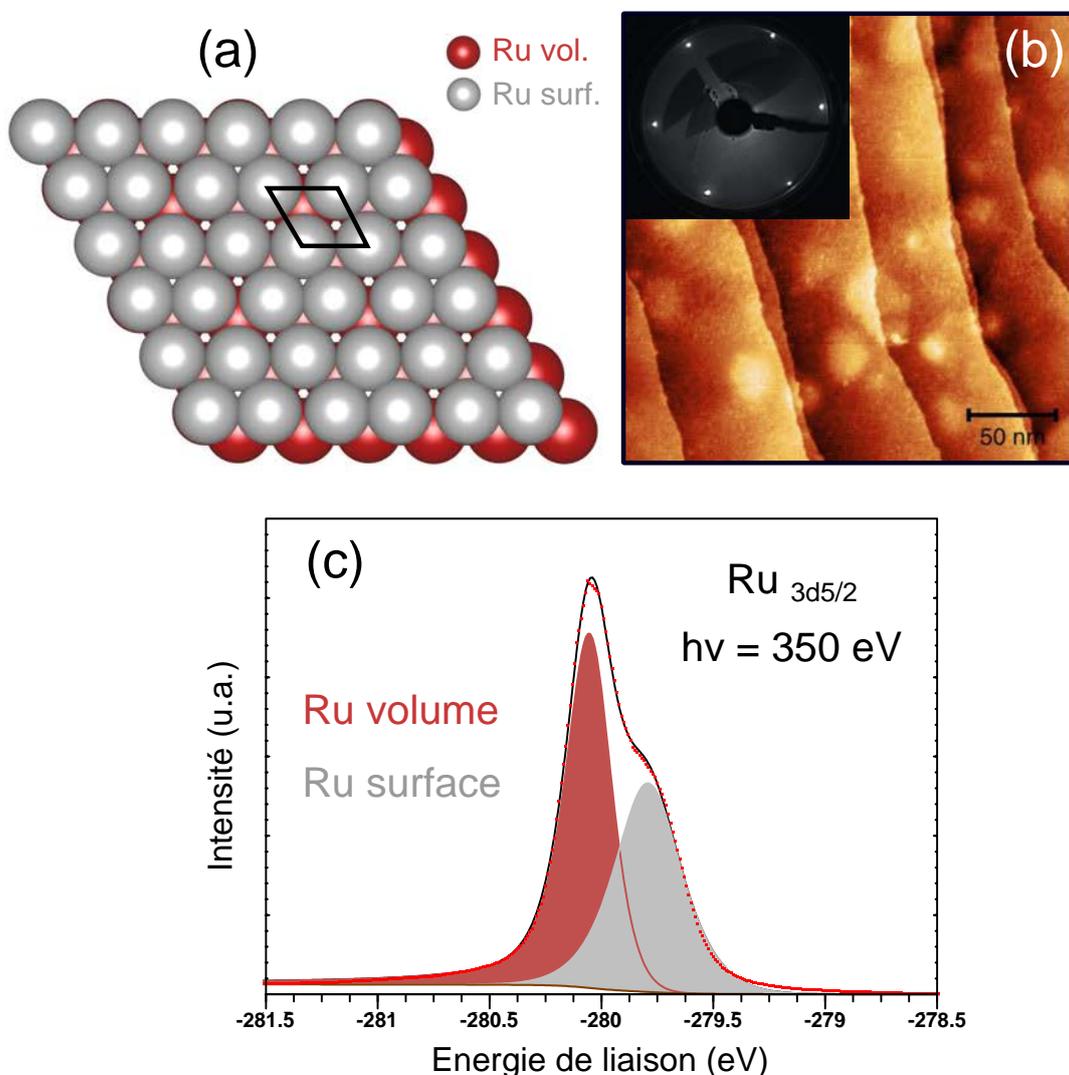


FIGURE 4.1 – (a) Modèle de boules symbolisant la surface du Ru(0001) avec les atomes de surface en gris et les atomes de volume en rouge. La maille élémentaire est représentée en noire. (b) Topographie STM à $T = 77$ K ($1,5$ V / 2 nA) et cliché LEED correspondant pris à une énergie $E = 60$ eV. (c) XPS haute résolution pris sur la raie de cœur $\text{Ru}_{3d5/2}$: $h\nu = 350$ eV et $T = 300$ K.

En Figure 4.1 est présentée la maille élémentaire du Ru(0001) ainsi qu'un ensemble de mesures permettant de nous assurer de la qualité de la surface de notre monocristal. En particulier, en Figure 4.1(b) sont données une image STM et un cliché LEED. Le cliché LEED met en évidence six taches de diffraction caractéristiques de la surface (0001) du Ru : elles traduisent un ordre à longue distance à l'échelle atomique de notre échantillon. L'image STM met en évidence de grandes terrasses de plusieurs dizaines de nm de large. Néanmoins cette image a été réalisée au début de "vie" du cristal et sur un bâti expérimental ne pouvant pas recuire suffisamment haut en température ($< 1050^{\circ}\text{C}$). Ainsi on observe des "bulles" d'argon au sein des marches dont les dimensions sont de l'ordre du nm. Ces bulles peuvent être retirées à plus haute température de recuit ($> 1100^{\circ}\text{C}$).

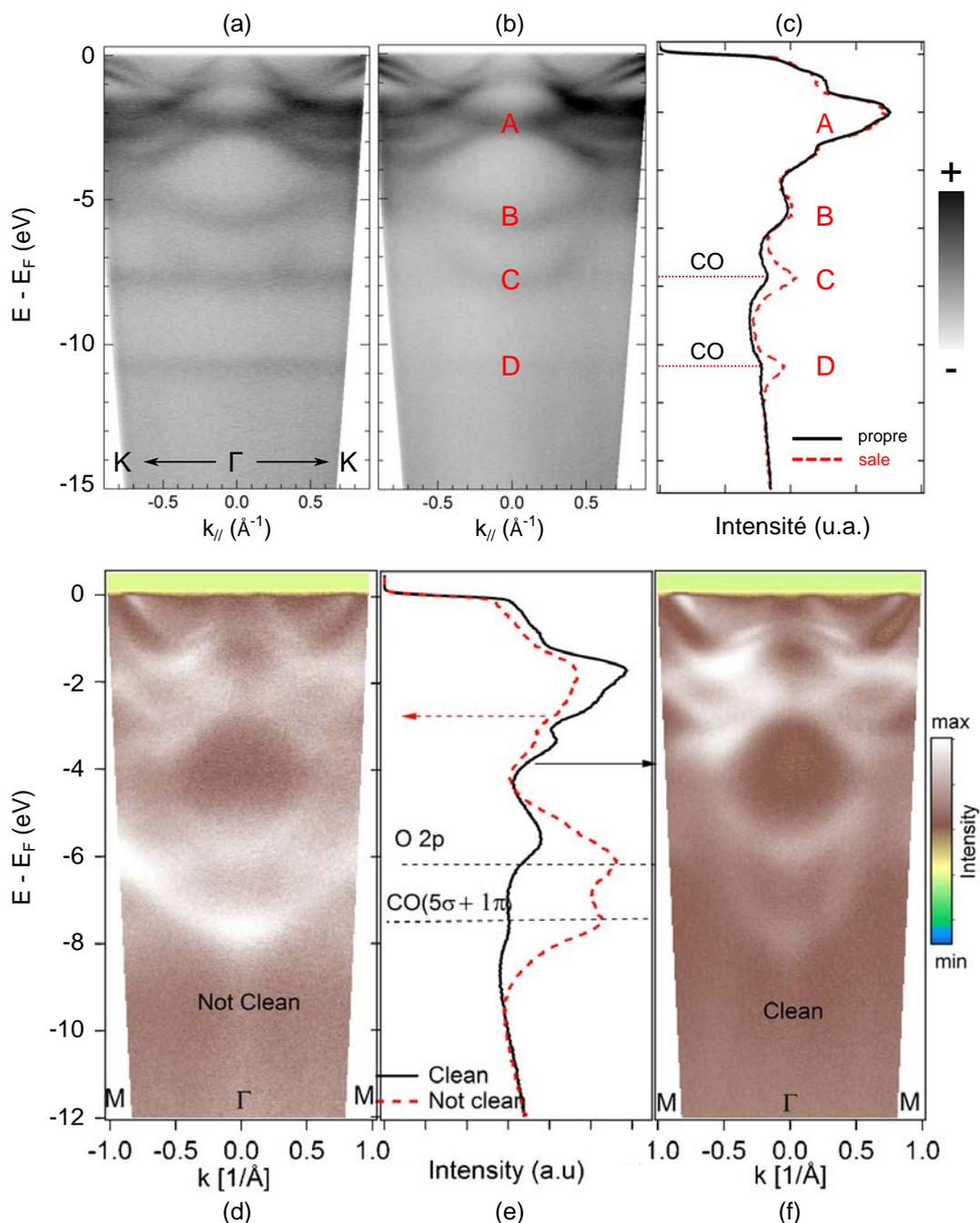


FIGURE 4.2 – Spectres ARPES suivant la direction $\Gamma - K$ pour $T = 300$ K et $h\nu = 40,8$ eV sur (a) une surface de Ru(0001) contaminée et (b) une surface propre. (c) Densités d'états intégrées correspondantes. (d,e,f) Mesures similaires extraites de la littérature suivant la direction $\Gamma - M$ d'après [181].

Finalement, nous avons réalisé de l’XPS haute résolution sur notre surface de Ru(0001), au moyen de la ligne Cassiopee du synchrotron Soleil. Le spectre correspondant à la raie de cœur du $Ru_{3d5/2}$ est présenté en Figure 4.1(c). Celui-ci met en évidence deux composantes caractéristiques d’atomes de Ru inéquivalents à la surface et dans le volume de l’échantillon à $-279,7$ eV et -280 eV d’énergie de liaison respectivement. **La composante surface traduit une haute qualité d’échantillon** : dans le cas d’une surface contaminée on observera un déplacement chimique de cette contribution. Cette contribution de surface est uniquement possible à résoudre à basse énergie de photons (ici $h\nu = 350$ eV) car, comme nous l’avons déjà mentionné, à plus haute énergie nous sommes plus sensible au volume de l’échantillon étudié du fait d’un effet de libre parcours moyen des électrons. On peut par exemple montrer qu’à $1486,7$ eV d’énergie de photons, la composante de surface est masquée par la composante de volume qui domine largement.

Outre le LEED et l’XPS, l’ARPES est également fortement affecté par la qualité de la surface. En effet, en bon accord avec la littérature sur ce système [181], nous retrouvons le fait que lorsque la surface est fortement contaminée, des états non dispersifs caractéristiques de liaisons C–O sont présents dans le spectre ARPES. Ce point est mis en évidence en Figure 4.2 où l’on présente une comparaison entre des spectres ARPES réalisés sur une surface contaminée et sur une surface propre, en Figure 4.2(a) et Figure 4.2(b) respectivement. La contamination se traduit par la présence de bandes plates à $-7,5$ eV et $-10,5$ eV, clairement visibles lorsque l’on compare la densité d’état intégrée de chacune des deux surfaces (Figure 4.2(c)). Lorsque l’on obtient une surface propre, ces signatures disparaissent et laissent place à une structure de bandes caractéristique de la surface (0001) du Ru. Nos mesures sont en bon accord avec la littérature, où de telles empreintes de la contamination de surface ont déjà été mises en évidence. En Figure 4.2(d,f,g) nous donnons une comparaison directe de données de la littérature sur le même système [181]. Dans le cas de la surface propre, nous observons plusieurs bandes dispersives dans la gamme $[0, -8]$ eV sous le niveau de Fermi. Ces bandes sont de caractère d - et sp -. Un premier groupe de bandes disperse dans une gamme d’énergie $[0, -4]$ eV : elles sont associées à un massif relativement large dans la densité d’état intégrée, repéré par la lettre "A". Deux autres bandes "B" et "C", caractéristiques du Ru(0001), dispersent dans la gamme d’énergie $[-5, -8]$ eV. La bande "C" émerge clairement lorsque la bande non dispersive associée à la contamination disparaît à la même énergie. Finalement une dernière bande plate est visible : elle traduit une contamination en carbone résiduelle à plus basse énergie de liaison, repérée par la lettre "D".

Finalement, afin de confronter nos mesures à celles de la littérature, nous avons réalisé des surfaces isoénergétiques sur notre surface de Ru(0001). En particulier, en Figure 4.3(b) est présentée la surface de Fermi réalisée à $h\nu = 40$ eV sur synchrotron en comparaison directe avec une surface de Fermi réalisée en HeII ($h\nu = 40,8$ eV) dans le papier de Nguyen *et al* [181], en Figure 4.3(a) (la couleur correspond à l’expérience et les traits pleins aux calculs). Dans ce papier, des calculs de structures électroniques sont réalisés dans le but d’estimer le potentiel interne à la surface du Ru(0001) ainsi que la valeur de k_z sondée à cette énergie de photons. Nos expériences viennent conforter les mesures de la littérature, avec une surface de Fermi très similaire, mettant notamment en évidence une structure en forme de "fleur" de symétrie six dont les branches (β) pointent vers les point K de la ZB. Au contraire, aux points M on croise des poches d’électrons (α). Nous résolvons également le croisement des structures γ , τ et β dans la direction ΓM au point $(k_x, k_y) = (0,8; 0)$. Celles-ci ne devraient pas se croiser en ce point d’après le calcul, on peut imaginer que cela est lié à un élargissement intrinsèque de chaque structure (dans notre cas $T = 300$ K) qui n’est pas pris en compte dans le calcul. On observe également une structure circulaire au point Γ , qui d’après le calcul devrait être présente à une valeur différente de k_z (également visible en HeII). Finalement, nous sommes capables de discerner le début de la deuxième ZB pour les valeurs de k_x négatives, mettant en évidence une périodicité de la structure électronique d’environ $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ (on peut l’estimer en considérant le fait que cette distance est égale à deux fois $||\Gamma M||$). Cela est en très bon accord avec la valeur attendue, $||\Gamma_1 \Gamma_2|| = 2,68 \text{ \AA}^{-1}$, pour une (1×1) dont le paramètre de maille dans l’espace réciproque est égal à $a_{BZ} = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$, comme illustré en Figure 4.3(c).

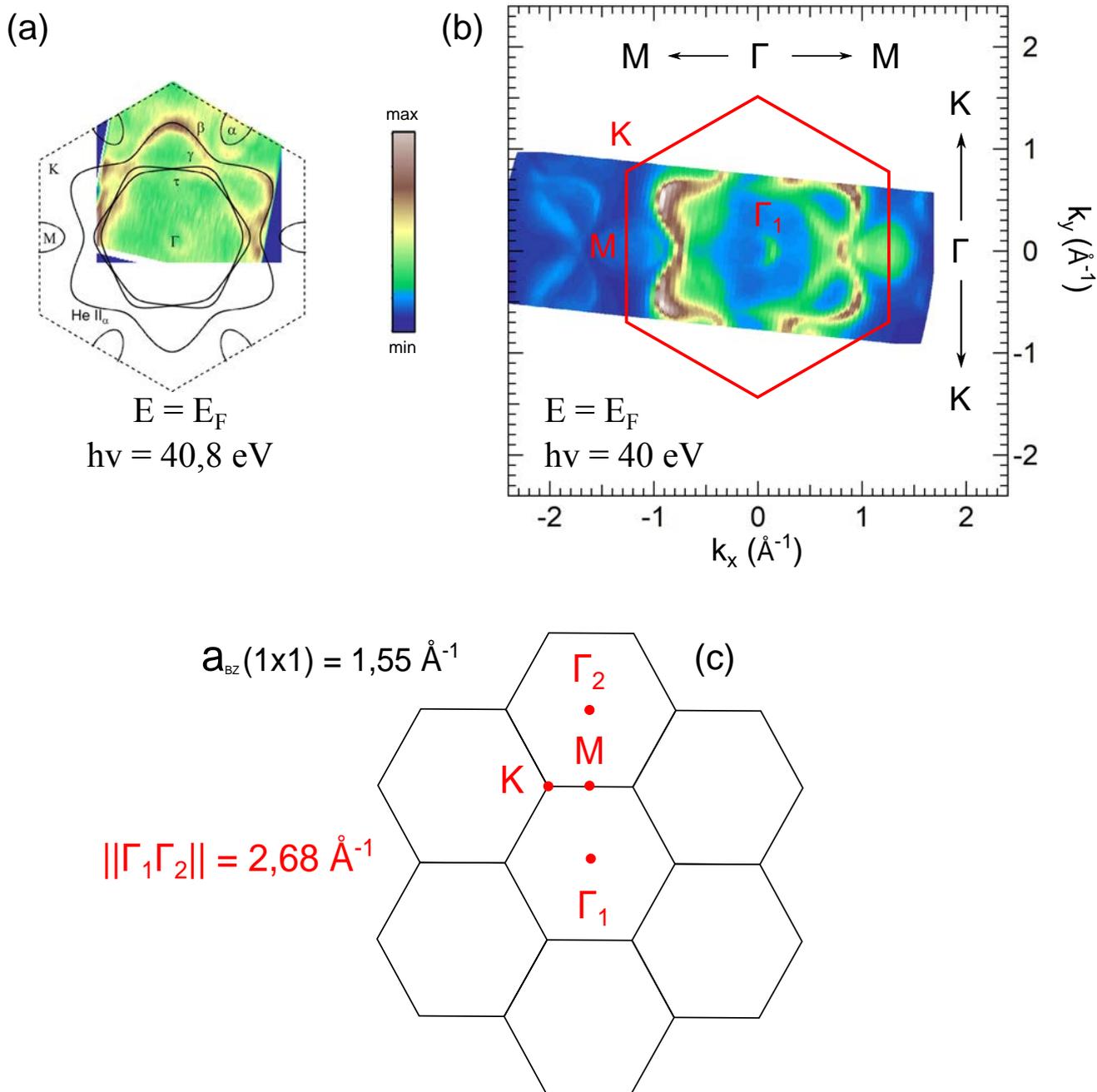


FIGURE 4.3 – (a) Surface de Fermi du Ru(0001) d'après la littérature [181] : en couleur est donnée la mesure expérimentale et en trait plein noir les calculs de structure électronique correspondants. (b) Mesure identique sur notre échantillon de Ru(0001) pour $h\nu = 40 \text{ eV}$ et $T = 300 \text{ K}$. (c) ZB de la surface de Ru(0001) correspondant aux mesures données en (a,b). Les points de haute symétrie sont données en rouge.

Après avoir préparé et étudié un substrat "nu" de qualité, nous allons maintenant nous intéresser aux différences surstructures d'oxygène stables à la surface du Ru(0001). Elles représentent le point de départ pour notre étude de la silice 2D.

4.1.2 Etude des surstructures d'oxygène à la surface du Ru(0001)

A la surface du Ru(0001), il existe une grande variété de surstructures d'oxygène [161, 180, 182]. La plus pauvre en oxygène est la reconstruction de surface O(3x3) alors que la plus riche est la O(1x1), dont tous les sites de surface du substrat de Ru sont occupés par des atomes d'oxygène. Afin de faire croître la silice bidimensionnelle à la surface du Ru(0001), il est nécessaire de préalablement l'oxyder. Dans le cas contraire, l'oxyde de silicium formé ne sera pas stoechiométrique et ne pourra pas se cristalliser de manière satisfaisante. Ainsi, lors des premiers travaux concernant la croissance de silice 2D à la surface du Ru(0001), il a été montré qu'il était possible de partir d'une surstructure O(2x1) [183]. Puis, la 3O-(2x2) est apparue comme étant mieux adaptée et donnant une cristallinité supérieure. **Dans la suite, nous ferons donc le choix de faire croître la silice 2D sur la phase 3O-(2x2).** Néanmoins, nous allons étudier trois types de surstructures d'oxygène sur Ru(0001) accessibles : la O(2x2), la O(2x1) et donc en particulier la 3O-(2x2)/Ru(0001). Cela constituera notre point de départ et notre référence en vue de l'étude de la MC de silice 2D.

Afin d'observer ces différentes surstructures, nous avons oxydé le substrat de Ru(0001) par exposition de la surface à de l'oxygène. Nous utilisons de l'oxygène moléculaire, introduit par le biais d'une vanne de fuite : nous travaillons à une pression inférieure à 10^{-5} mbar. En fonction de la température et du temps d'exposition, il est possible de faire varier la quantité d'oxygène en surface. Dans notre cas, nous avons pu observer les surstructures O(2x2), O(2x1) ou encore 3O-(2x2). La O(1x1), qui pourrait être la surstructure la plus adaptée pour faire croître la silice 2D, n'a pas pu être obtenue car cette phase demande l'utilisation de NO₂ ou d'oxygène atomique beaucoup plus réactifs (la source d'oxygène atomique n'a pas été utilisée lors de cette thèse).

Etude de la O(2x2)/Ru(0001)

La surstructure O(2x2)/Ru(0001) correspond à une phase pauvre en oxygène. Cette phase est obtenue par oxydation de la surface de Ru(0001) à une température de 900°C pendant 15 min sous une pression de PO₂ = 1.10^{-6} mbar. Plus la température de recuit est importante, plus l'oxygène de surface a une probabilité importante d'être désorbé. Ainsi si on veut obtenir une surface plus riche en oxygène, il faudra oxyder sous la même pression partielle d'oxygène, mais à une température plus faible (le temps d'exposition est également important).

La maille élémentaire de la O(2x2)/Ru(0001) est donnée en Figure 4.4(a). A un atome d'oxygène correspond quatre atomes de ruthénium. De plus, dans cette maille élémentaire il existe deux types d'atomes de ruthénium de surface : les atomes de Ru voyant un seul atome d'oxygène que nous appellerons Ru(1O) et ceux n'en voyant aucun appelés Ru surface. Pour cette surstructure, il y a trois atomes Ru(1O) pour un atome Ru surface. En Figure 4.4(b) sont présentés un cliché LEED et des images STM de la O(2x2)/Ru(0001). Le cliché LEED met en évidence l'apparition de pics de surstructure, caractéristiques d'une périodicité deux fois inférieure par rapport au cliché LEED de la Figure 4.1(b) à la surface du Ru(0001). Cela traduit le fait que dans l'espace direct, la périodicité est doublée. Cela est en accord avec les images STM qui mettent en lumière l'arrangement périodique en (2x2) des atomes d'oxygène en surface, par rapport aux atomes de Ru. En particulier, sur l'image STM haute résolution en bas à gauche, on discerne parfaitement deux régions : une où l'on voit simplement le substrat et une autre où l'on distingue un arrangement périodique d'atomes dont la maille élémentaire correspond à une (2x2). Cette dernière est précisée en vert.

Nous avons également réalisé de l'XPS sur cette surface. Contrairement au cas de la surface de Ru(0001) nue, il n'y a plus simplement deux contributions mais trois : une contribution associée aux atomes de Ru en volume en rouge (-280 eV), une contribution des atomes de Ru surface (-279,7 eV) en gris et finalement une contribution des atomes de Ru(1O) en bleu (-280,15 eV). Comme nous l'avons mentionné plus haut, ces différentes contributions correspondent à des atomes de Ru de surface inéquivalents dans la maille élémentaire de la O(2x2). En outre, le rapport d'intensité entre les composantes Ru(1O) et Ru surface est de 3 : 1, en très bon accord avec le nombre de chacun de ces atomes dans la maille élémentaire. De plus, ces données sont en très bon accord avec un papier de référence de S. Lizzit *et al* [180] concernant ces phases oxydées.

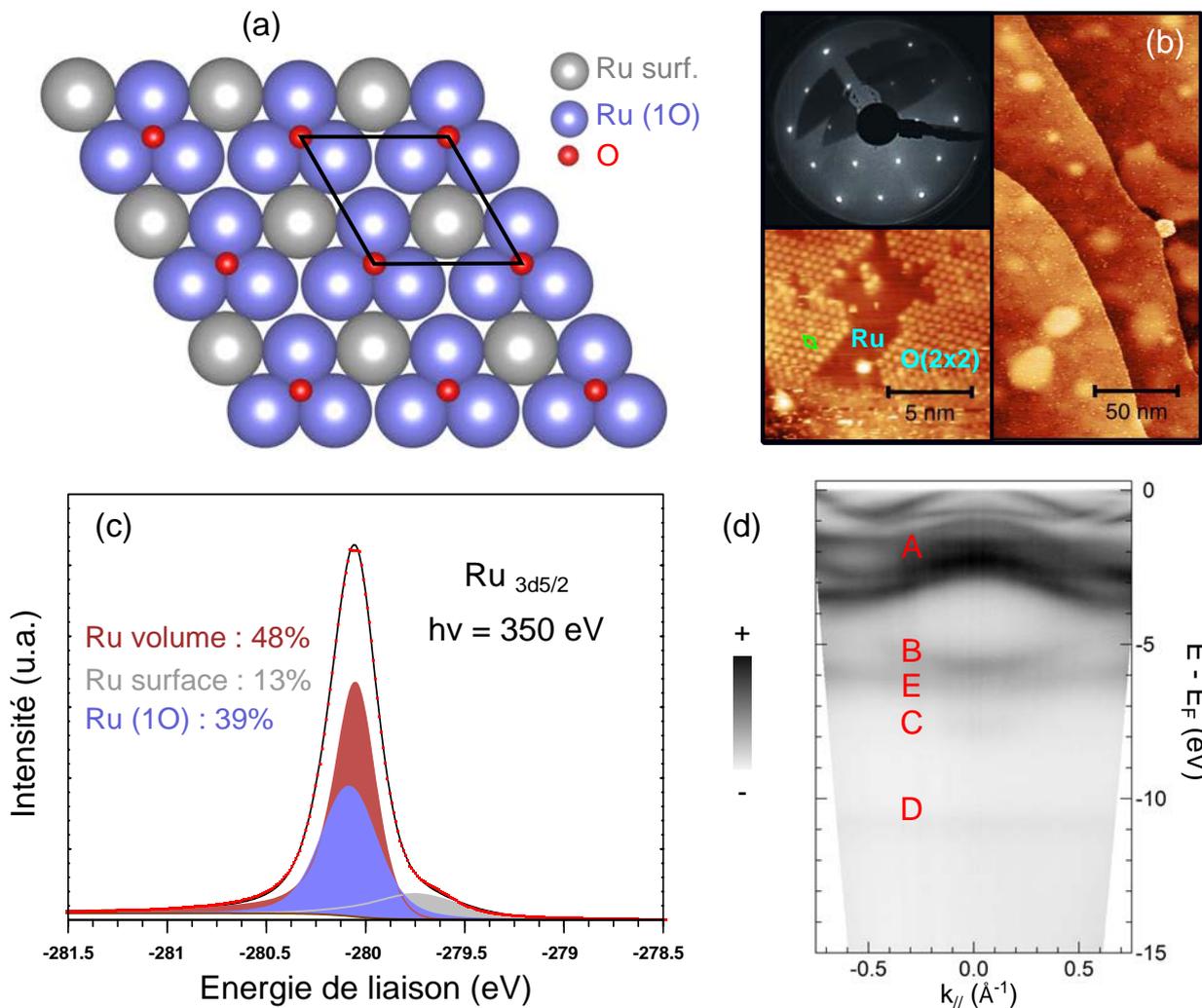


FIGURE 4.4 – (a) Modèle de boules symbolisant la surstructure de surface O(2x2)/Ru(0001). Les atomes de Ru inéquivalents en surface sont de couleurs différentes. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge. (b) Topographie STM à $T = 77$ K ($2,4$ V / 120 pA pour les deux images) et cliché LEED correspondant pris à une énergie $E = 80$ eV. (c) XPS haute résolution pris sur la raie de cœur $Ru_{3d5/2}$: $h\nu = 350$ eV et $T = 300$ K. (d) Spectre ARPES correspondant réalisé à $T = 300$ K et $h\nu = 40$ eV.

Finalement, nous avons caractérisé la O(2x2)/Ru(0001) par ARPES. La mesure, présentée en Figure 4.4(d) a été réalisée sur la ligne Cassiopee du synchrotron Soleil, avec des photons d'énergie $h\nu = 40$ eV en polarisation linéaire horizontale (LH) et à $T = 300$ K. La structure de bandes est très similaire à celle de la surface de Ru(0001). Il y a cependant quelques différences : en particulier, la bande plate "D" caractéristique de la contamination en carbone semble s'atténuer. Cela se comprend car l'oxygène vient drainer le carbone résiduel, cette contribution provient sans doute des atomes de Ru de surface encore vierge d'oxygène. D'autre part, la bande "C" propre au Ru semble s'atténuer au profit d'une nouvelle bande dispersive appelée "E". Finalement on observe l'apparition de poids spectral supplémentaire au niveau du groupe de bandes "A", en particulier à l'émission normale, i.e. à $k_{\parallel} = 0$. Ces nouveaux états sont issus d'une hybridation des orbitales du ruthénium avec les orbitales de l'oxygène en surface.

Etude de la O(2x1)/Ru(0001)

En recuisant la surface de Ru(0001) sous atmosphère d'oxygène à une température plus basse, il est possible d'obtenir une surstructure davantage saturée en oxygène : la O(2x1)/Ru(0001). Pour ce faire, on recuit notre échantillon à une température de 600°C pendant 15 min sous une pression de $PO_2 = 1.10^{-6}$ mbar.

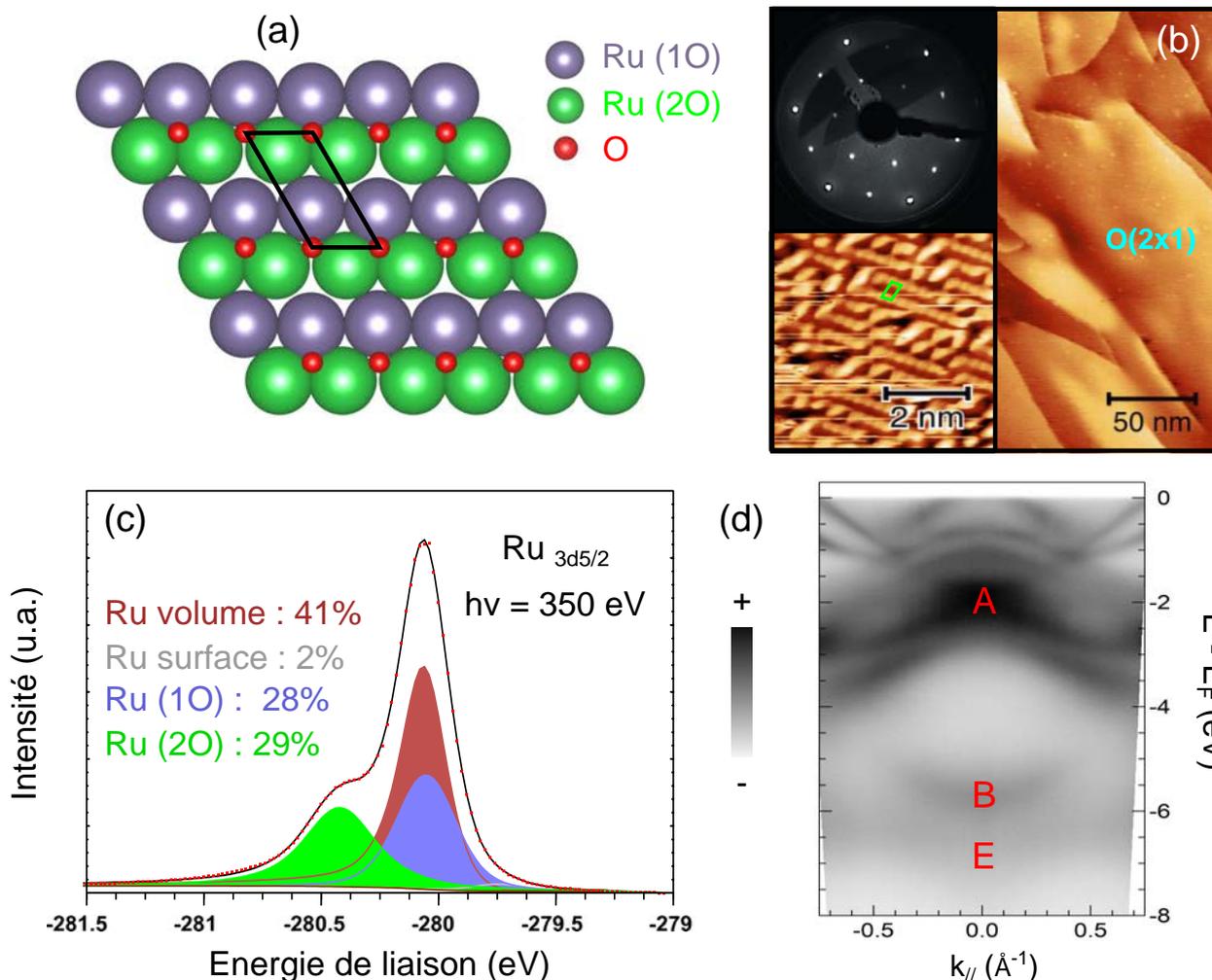


FIGURE 4.5 – (a) Modèle de boules symbolisant la surstructure de surface O(2x1)/Ru(0001). (b) Topographie STM à $T = 77$ K (2,4 V / 120 pA pour les deux images) et cliché LEED correspondant pris à une énergie $E = 80$ eV. (c) XPS haute résolution pris sur la raie de cœur $Ru_{3d_{5/2}}$: $h\nu = 350$ eV et $T = 300$ K. (d) Spectre ARPES correspondant réalisé à $T = 300$ K et $h\nu = 40$ eV.

La maille élémentaire de la O(2x1) est donnée en Figure 4.5(a). Contrairement au cas de la O(2x2), cette fois-ci tous les atomes de Ru en surface voient un ou plusieurs atomes d'oxygène. En particulier, pour la O(2x1), il existe deux types d'atomes de Ru : les Ru(10) et Ru(20) dont l'environnement chimique comprend respectivement un et deux atomes d'oxygène. Lorsque la O(2x1) est complète, ces atomes de Ru inéquivalents sont présents en proportion égale. En Figure 4.5(b) sont donnés un cliché LEED et des images STM correspondantes. Le cliché LEED met à nouveau en évidence une surstructure de surface (2x2), en tout point similaire à celle que nous avons observée dans le cas de la O(2x2). Ceci s'explique par le fait qu'il existe au moins trois domaines de O(2x1) tournés les uns par rapport aux autres de 120° , ce qui conduit à un cliché LEED similaire à une (2x2). Ce point est observé en STM. Toutefois, il est possible de discriminer les clichés LEED de la O(2x2) et de la O(2x1) en réalisant de l'I(V) LEED. Cette technique consiste à analyser l'intensité de chacun des pics de

diffraction en fonction de l'énergie des électrons diffusés élastiquement à la surface de l'échantillon. Il est possible de montrer que les variations ne sont pas les mêmes dans le cas des différentes surstructures d'oxygène : on peut en particulier différencier $O(2 \times 2)$, $O(2 \times 1)$ et $3O-(2 \times 2)$.

Disposant de l'XPS lors de nos mesures, nous n'avons pas eu besoin d'utiliser ce type d'analyse. Nous avons également réalisé du STM sur cette surface. Cette fois-ci, on discerne bien un arrangement en (2×1) des atomes d'oxygène en surface sur l'image haute résolution en bas à gauche de la Figure 4.5(b). La maille élémentaire est repérée en vert.

Ainsi, nous avons réalisé une mesure XPS haute résolution sur la $O(2 \times 1)/Ru(0001)$. Le spectre correspondant à la raie de coeur $Ru_{3d5/2}$ est présenté en Figure 4.4(c) ; il est possible de reproduire les données expérimentales au moyen de quatre contributions. La première en rouge correspond aux atomes de Ru dans le volume, elle est robuste et toujours positionnée à -280 eV d'énergie de liaison. Deux autres correspondent aux atomes Ru(1O) en bleu (-280,15 eV comme pour la $O(2 \times 2)$) et Ru(2O) en vert (-280,4 eV) dans un rapport d'intensité de quasiment 1 : 1, en très bon accord avec la valeur attendue pour une $O(2 \times 1)$ complète. Il reste néanmoins une composante de surface résiduelle, correspondant à des atomes de Ru non oxydés. Elle reste tout à fait marginale (<2 %), ce qui nous permet de conclure que nous sommes en présence d'une $O(2 \times 1)$ complète. De nouveau, ces données XPS sont en très bon accord avec la littérature, nous confortant dans notre analyse [180].

Finalement, comme pour la $O(2 \times 2)$, nous avons réalisé de l'ARPES dans les mêmes conditions que précédemment. Le spectre correspondant est présenté en Figure 4.5(d). Il apparaît comme étant tout à fait similaire à celui de la $O(2 \times 2)$, mettant en évidence un groupe de bandes "A" et des bandes dispersives "B" et "E". Quant à la bande "D" de contamination, elle disparaît complètement du fait que la surface soit davantage saturée en oxygène (pas visible sur le spectre ici). La transition $O(2 \times 2)$ vers $O(2 \times 1)$ ne conduit donc pas à l'apparition de nouvelles bandes, mais simplement à un renforcement du poids spectral des bandes liées à l'hybridation entre les orbitales du ruthénium et de l'oxygène.

Etude de la $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$: point de départ pour la croissance de la silice 2D

Nous abordons maintenant l'étude de la surstructure $3O-(2 \times 2)$, point de départ pour réaliser la croissance de silice bidimensionnelle. Afin de préparer cette phase, il est nécessaire d'exposer la surface de $Ru(0001)$ à $PO_2 = 1.10^{-6}$ mbar d'oxygène moléculaire, pendant 15 min à $T = 350^\circ C$. De cette manière, on oxyde encore davantage la surface.

Idéalement, nous devons être capable d'oxyder au maximum la surface et d'atteindre cette phase particulière dont la maille élémentaire est représentée en Figure 4.7(a). Néanmoins, il apparaît que plus on souhaite oxyder la surface, moins l'utilisation de l'oxygène moléculaire est efficace. Il est alors nécessaire d'utiliser du NO_2 ou une source d'oxygène atomique, ce qui n'était pas possible dans notre cas. Ainsi, avec ces conditions de préparation, nous n'avons pas été capables d'obtenir une $3O-(2 \times 2)$ complète mais un mélange de $3O-(2 \times 2)$ et de $O(2 \times 1)$. La maille élémentaire correspondante est donnée en Figure 4.6(a). Elle est alors composée d'un atome de Ru entouré de trois atomes d'O, dont le site sera nommé Ru(3O), de cinq atomes en environnement Ru(2O) et finalement de deux atomes en positions Ru(1O).

Cette affirmation est appuyée par plusieurs faits expérimentaux. D'une part l'image STM présentée en Figure 4.6(b) : en plus de mettre en évidence des taches lumineuses signatures des atomes d'O et des taches noires mettant en évidence l'absence d'atome d'O, celle-ci présente également des zones où plusieurs taches noires sont regroupées les unes à côté des autres (le long de la maille élémentaire en vert sur l'image STM haute résolution). Cette succession de taches correspond à trois sites d'oxygène vacants, comme illustré dans la Figure 4.6(a) et donc à la présence résiduelle de $O(2 \times 1)$. Bien que sur l'image il n'existe qu'une seule région avec ce type de zone, il est imaginable qu'à plus grande échelle il y en ait davantage. Le cliché LEED est quant à lui inchangé, pour les mêmes raisons que pour la $O(2 \times 1)$.

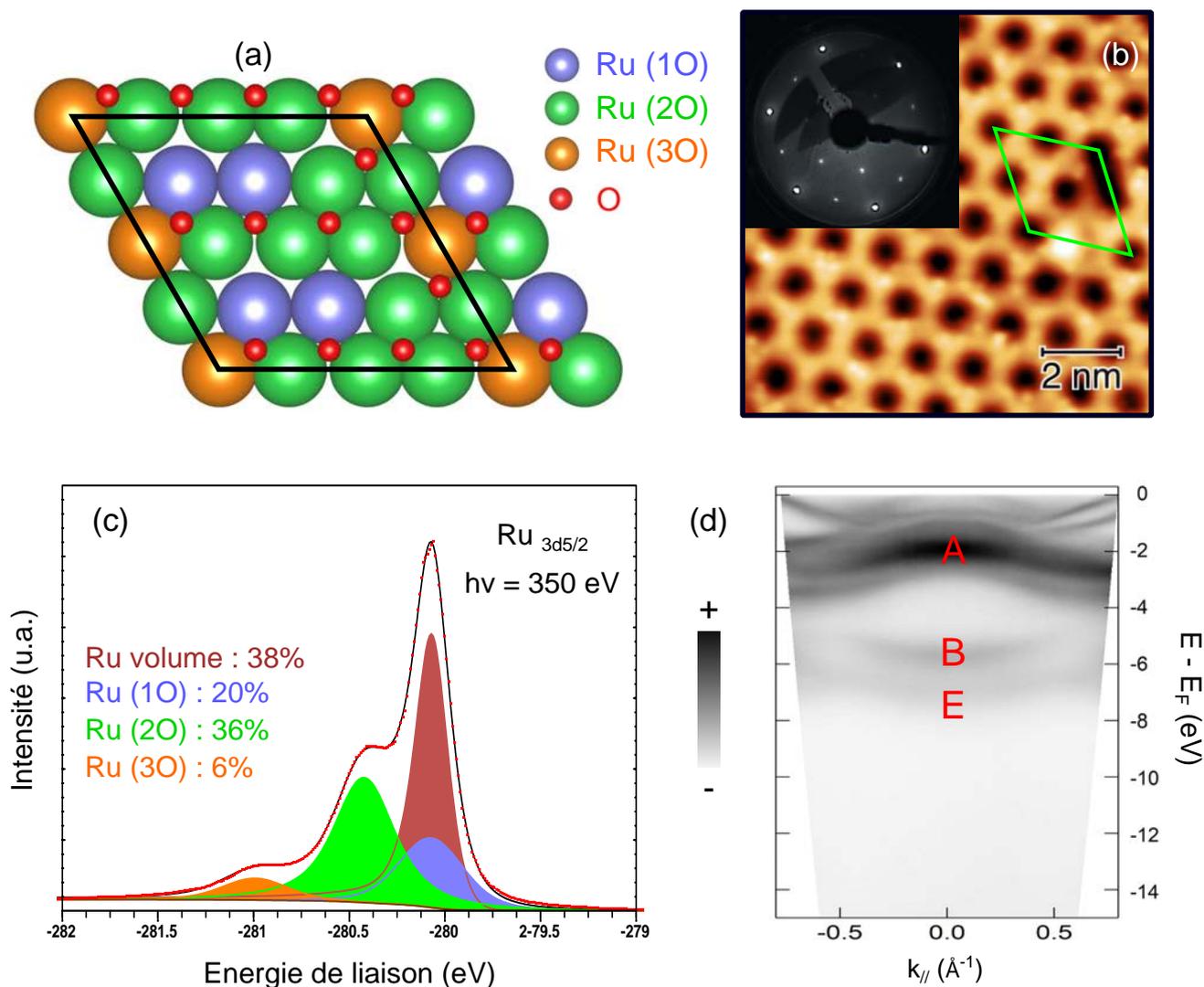


FIGURE 4.6 – (a) Modèle de boules symbolisant une surstructure de surface hybride entre une $O(2 \times 1)/Ru(0001)$ et une $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$. (b) Topographie STM à $T = 77$ K (2 V / 310 pA) et cliché LEED correspondant pris à une énergie $E = 80$ eV. (c) XPS haute résolution pris sur la raie de cœur $Ru_{3d_{5/2}}$: $h\nu = 350$ eV et $T = 300$ K. (d) Spectre ARPES correspondant réalisé à $T = 300$ K et $h\nu = 40$ eV.

Le scénario d'une phase hybride, mélange de $3O-(2 \times 2)$ et de $O(2 \times 1)$ est confirmé par l'XPS haute résolution. En effet, le spectre présenté en Figure 4.6(c) peut être décomposé en quatre composantes. La première est comme pour les autres surstructures la composante de volume, toujours positionnée à -280 eV d'énergie de liaison. Les trois autres correspondent aux atomes de ruthénium inéquivalents à la surface : Ru(10) en bleu à $-280,15$ eV, Ru(20) en vert à $-280,4$ eV et finalement Ru(30) en orange positionnée à -281 eV. Le rapport d'intensité intégrée entre ces trois dernières composantes est d'environ $3 : 6 : 1$, proche du scénario évoqué plus haut dans le cas d'une phase hybride sous-oxydée par rapport à la $3O-(2 \times 2)$.

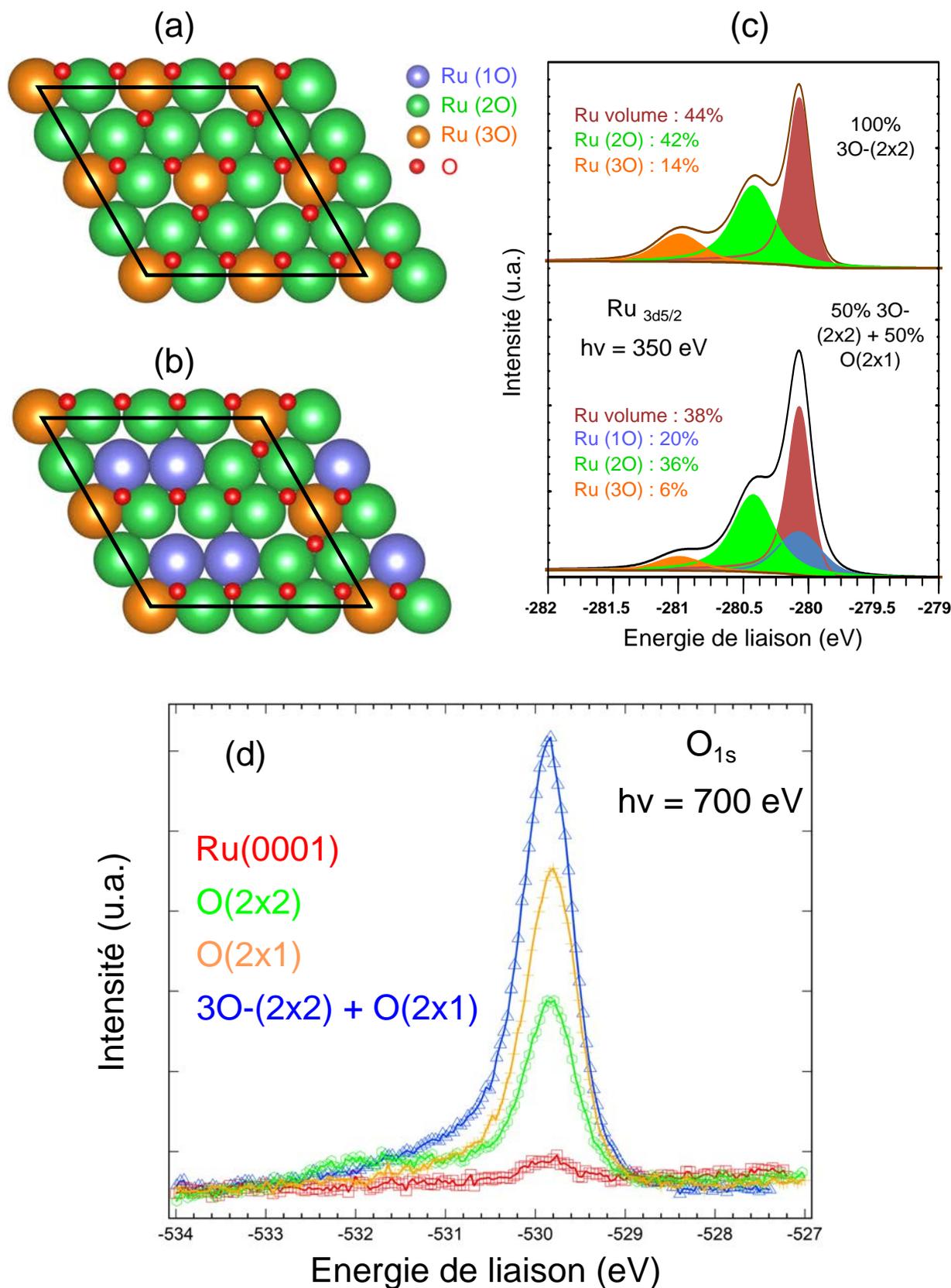


FIGURE 4.7 – Modèles de boules symbolisant (a) une surstructure de surface 3O-(2x2) et (b) une surstructure de surface hybride entre une O(2x1) et une 3O-(2x2)/Ru(0001). (c) XPS haute résolution correspondant sur la raie de cœur $Ru_{3d_{5/2}}$: $h\nu = 350$ eV et $T = 300$ K. En haut : spectre simulé pour une 3O-(2x2) parfaite. En bas : spectre mesuré pour une phase hybride. (d) Évolution de la raie de cœur de l' O_{1s} au cours de l'oxydation du substrat de Ru(0001).

Dans le cas d'une $3O-(2 \times 2)$ complète, seuls des atomes en environnement Ru(3O) et Ru(2O) devraient être observés en proportion 1 : 3 comme illustré par la maille de la Figure 4.7(a) (qui n'est pas la maille élémentaire mais celle de la phase hybride en Figure 4.7(b) pour avoir un point de comparaison). On peut alors simuler le spectre XPS attendu dans cette configuration : celui-ci est donné en haut de la Figure 4.7(c), en comparaison direct avec celui mesuré expérimentalement en bas de cette même figure. Finalement, le dernier argument est la quantité d'oxygène en surface mesurée par XPS au niveau de la raie de cœur de l' O_{1s} . Les spectres mesurés à $h\nu = 700$ eV, correspondant au substrat nu, à la $O(2 \times 2)$, la $O(2 \times 1)$ et finalement la phase que nous pensons hybride sont représentés en Figure 4.7(d). Dans le cas du Ru(0001), il n'y a pas ou très peu d'oxygène. Pour la $O(2 \times 2)$ nous voyons que la quantité d'oxygène augmente de manière significative, avec une unique composante centrée à -529,8 eV d'énergie de liaison. Cette quantité est doublée lors de la transition vers la $O(2 \times 1)$, en accord avec la multiplication par deux du nombre d'atomes d'oxygène entre ces deux superstructures. Concernant la dernière mesure en bleue, on s'attend à avoir trois fois plus de signal pour la $3O-(2 \times 2)$ par rapport à la $O(2 \times 2)$. Ce n'est pas le cas : en effet le signal est simplement multiplié par 2,5 environ, ce qui conduit à conclure à un mélange équitable de $O(2 \times 1)$ et de $3O-(2 \times 2)$. L'hypothèse d'un mélange avec de la $O(2 \times 2)$ peut être écarté du fait qu'il n'y ait pas de composante Ru surface observable. **Pour conclure, le scénario d'une phase hybride de $O(2 \times 1)$ et de $3O-(2 \times 2)$ à la suite de cette préparation paraît alors tout à fait cohérente, que cela soit aux regards du STM ou de l'XPS.**

N'étant pas capables d'oxyder davantage le substrat, nous mesurons la structure de bandes par ARPES de cette phase hybride que nous appellerons par la suite $3O-(2 \times 2)$, et qui sera notre point de départ pour faire croître la silice 2D. Le spectre ARPES est présenté en Figure 4.6(d). Ce dernier est tout à fait similaire à celui de la $O(2 \times 1)$: cette fois-ci on voit clairement la bande de contamination "D" disparaître sous l'effet de l'oxydation de la surface. De plus on conserve les bandes "A", "B" et "E".

En Figure 4.8(a,b,c), nous présentons une comparaison directe entre les structures de bandes mesurées par ARPES sur la surface du Ru(0001) et sur la $3O-(2 \times 2)$. Comme nous l'avons mentionné au cours des analyses données plus haut, dans les deux cas les bandes pertinentes se situent dans la gamme d'énergie [0, -8] eV. La bande "E" émerge lors de l'oxydation de la surface alors que la bande "B" apparaît comme étant robuste et peu affectée. Concernant l'ensemble de bandes "A", il apparaît clairement une augmentation du point spectral au point Γ à -2 eV sous le niveau de Fermi. La bande "E" et la nouvelle bande dans le massif "A" sont liées à une hybridation des orbitales du Ru avec l'O. Ces observations expérimentales sont confirmées par des calculs DFT présentés en Figure 4.8(d,e).

Ces calculs *ab initio* ont été réalisés par Yannick Dappe et Pascal Pochet, avec qui nous avons collaboré sur cette thématique. Ils ont utilisé le code de simulation Fireball [184] qui est une approche DFT en bases d'états localisés, les bases utilisées étant optimisées pour être minimales [185]. La fonctionnelle utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA) selon la méthodologie McWEDA [186]. En ce sens, une base spd pour les atomes de ruthénium et sp pour les atomes d'oxygène et de silicium ont été considérées. Une maille hexagonale (2×2) a été utilisée dans tous les calculs, en considérant trois plans superposés d'atomes de ruthénium pour modéliser le substrat. La relaxation de la structure a été réalisée au moyen de 32 points k dans la ZB, jusqu'à ce que les forces atteignent une valeur inférieure à 0,1 eV /Å. La structure de bandes a été obtenue en utilisant 400 points k le long du chemin -K - Γ -K.

On voit nettement les bandes "B" (qui apparaissent comme étant une seule bande expérimentalement) dans le cas du substrat nu et de la superstructure $3O-(2 \times 2)$. On identifie également une remontée des bandes "C" qui deviennent les bandes "E". Dans le calcul, on observe un groupe de bandes très denses à -8 eV dans le cas de la surface propre donnant la contribution "C" centrée à -8 eV, alors que dans le cas de la $3O-(2 \times 2)$ les bandes sont plus dispersées en énergie (entre -6 et -8 eV) donnant alors une contribution "E" centrée plutôt autour de -7 eV. Finalement, à -2 eV sous le niveau de Fermi on observe un groupe de bandes additionnel autour du point Γ en bon accord avec nos mesures.

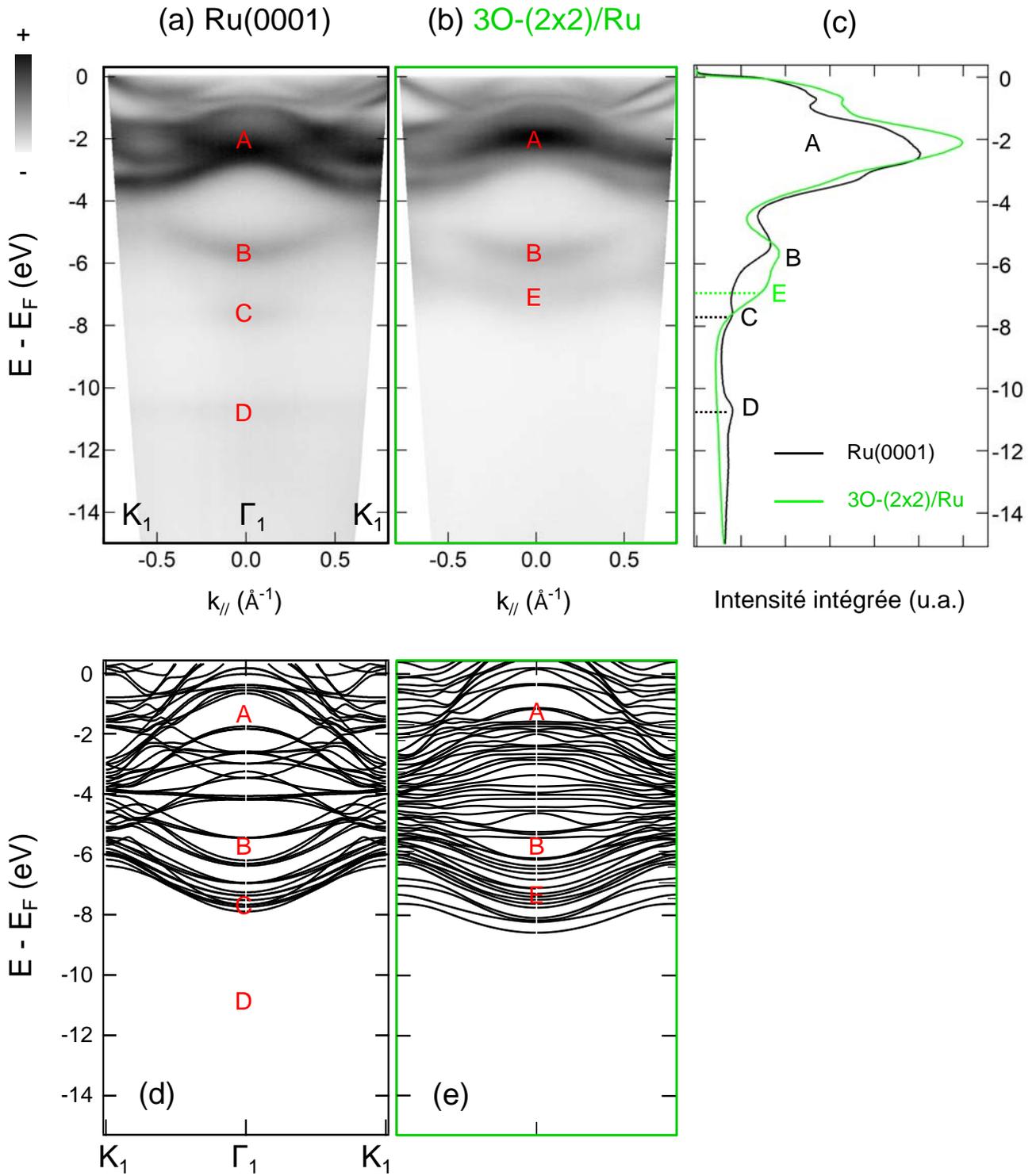


FIGURE 4.8 – Spectres ARPES suivant la direction $K_1 - \Gamma_1 - K_1$ pour $T = 300$ K et $h\nu = 40$ eV dans le cas de (a) la surface de Ru(0001) et (b) la 3O-(2x2)/Ru(0001). (c) Densités d'états intégrée pour (a,b). (d,e) Calculs DFT correspondant aux mesures expérimentales.

Il est alors possible de mettre en évidence la périodicité de ces nouvelles bandes, issues de l'oxydation de la surface. En effet, sachant que la périodicité dans l'espace direct de cette surstructure de surface est doublée, nous nous attendons à une périodicité deux fois inférieure dans l'espace réciproque. Pour mettre en évidence cette superpériodicité, nous réalisons alors des mesures selon la direction ΓM : ces données sont représentées en Figure 4.9. En Figure 4.9(a) est donné le spectre ARPES dans la direction ΓM de la ZB. On voit alors clairement apparaître la périodicité de la bande à -2 eV sous le niveau de Fermi présentant un maximum au point Γ_1 . Cette périodicité est clairement visible en Figure 4.9(b) où l'on présente un zoom dans la gamme d'énergie [-1

, -4] eV. En outre, nous utilisons la dérivée seconde, permettant de mettre en relief les dispersions de manière plus évidente : on identifie alors la périodicité de la bande en question, égale à $1,37 \text{ \AA}^{-1}$. **Cette valeur correspond parfaitement à celle attendue pour la distance entre les points Γ_1 et Γ_2 , centres de la première et deuxième ZB de la surstructure de surface (2x2) dans l'espace réciproque respectivement.** La périodicité de ces états hybridés avec l'oxygène est deux fois inférieure par rapport aux états du Ru, comme illustré en Figure 4.9(c,d) où deux coupes isoénergétiques à $E = E_F - 1,5 \text{ eV}$ (pointillés roses en (a)) et à $E = E_F$ (pointillés bleus en (a)) sont données. La première met en évidence la ZB de la (2x2) ainsi que la périodicité de la structure électronique : on voit en particulier le poids spectral aux différents points Γ de la première et des deuxièmes ZB, avec une symétrie six. Concernant la coupe au niveau de Fermi, on retrouve la topologie de la structure électronique caractéristique de la surface (0001) du Ru (voir Figure 4.3) : aux points M de la (1x1) du Ru correspondent les points Γ de la (2x2).

En conclusion de cette section, nous avons réalisé la croissance ainsi que l'analyse des propriétés structurales et électroniques de différentes surstructures d'oxygène à la surface du Ru(0001). En particulier, nous avons mis en évidence l'apparition de nouveaux états dispersifs caractéristiques de l'hybridation des atomes de Ru avec les atomes d'O de surface : ces états ont la périodicité (2x2) attendue et sont localisés dans une gamme d'énergie de [0, -8] eV sous le niveau de Fermi. Ainsi nous avons le point de départ pour notre étude de la silice 2D à la surface du Ru(0001), que cela soit en STM, LEED, XPS ou encore ARPES.

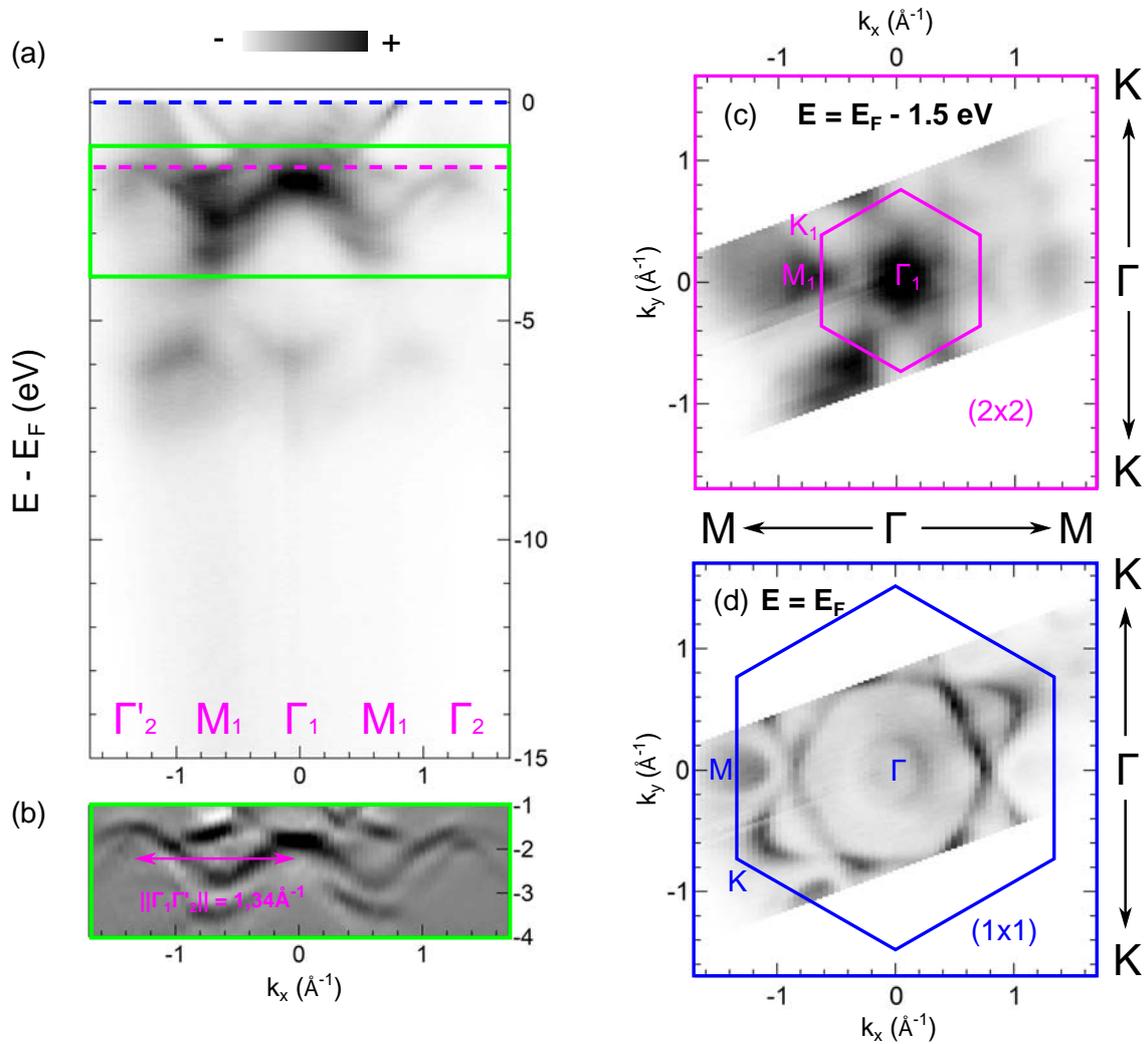


FIGURE 4.9 – (a) Spectre ARPES suivant la direction $\Gamma'_2 - M_1 - \Gamma_1 - M_1 - \Gamma_2$ pour la 3O-(2x2)/Ru(0001). (b) Zoom et dérivée seconde dans la gamme d'énergie [-1, -4] eV du spectre (a). (c,d) Surfaces isoénergétiques correspondant aux pointillés roses et bleus en (a) respectivement. Les ZB de la (2x2) et de la (1x1) sont mises en évidence.

4.2 Etude d'une monocouche de silice ultra-fine bidimensionnelle à la surface du Ru(0001)

Après avoir étudié les surstructures d'oxygène à la surface de notre substrat de Ru(0001), nous allons maintenant étudier la croissance d'une MC de silice bidimensionnelle. Nous allons dans un premier temps exposer les différentes étapes nécessaires à l'obtention de sa croissance cristalline. Ensuite, nous étudierons ses propriétés structurales par LEED et STM. En outre, nous confirmerons le modèle de structure accepté jusqu'ici par la communauté scientifique, au moyen de mesures XPS haute résolution sur le système, inédites jusqu'ici. Finalement nous nous intéresserons aux propriétés électroniques de ce matériau 2D, en particulier à sa structure de bandes mesurée par ARPES, qui reste étonnamment inconnue à ce jour. Nous couplerons en particulier des mesures dépendantes de la polarisation à des calculs de structure électronique par DFT, nous permettant de résoudre la chimie des bandes observées. Nous ferons alors la démonstration que la combinaison de toutes ces techniques expérimentales et théoriques permet une compréhension profonde des propriétés structurales et électroniques de ce système.

4.2.1 Protocole de préparation

Afin de faire croître une MC de silice 2D à la surface du Ru(0001), nous avons utilisé le protocole expérimental de l'équipe de l'Institut Néel avec laquelle nous collaborons sur cette thématique. Celui-ci est détaillé dans la thèse de Shashank Mathur [161] ainsi que dans le papier de Mathur *et al* de 2015 [176]. Nous détaillons ce protocole en Figure 4.10.

- (a) le point de départ est l'obtention préalable d'une surstructure $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$, obtenue par recuit à $350^\circ C$ et oxydation à $PO_2 = 1.10^{-6}$ mbar de la surface de ruthénium.
- (b) la $3O-(2 \times 2)$ est alors exposée à un jet moléculaire d'atomes de Si, généré au moyen d'une source d'évaporation par bombardement électronique EFM de la société Omicron. On peut estimer le flux nécessaire à la formation d'une MC par le biais d'une micro balance à quartz ou bien par une calibration du dépôt sur un monocristal de Cu(100). En effet, à la surface du Cu(100), le Si adopte un mode de croissance couche par couche sur au moins les cinq premiers plans atomiques [187]. Ainsi, bien que le coefficient de collage soit différent entre le Ru(0001) et le Cu(100), on peut avoir une estimation grossière du temps de dépôt nécessaire pour une MC dans des conditions expérimentales données. Néanmoins, en plus de ces deux possibilités, c'est l'XPS haute résolution au niveau de la raie de cœur de l' O_{1s} qui nous permet de nous calibrer au mieux. En effet, la forme de cette raie de cœur est particulièrement affectée lors des premiers stades de croissance, nous permettant de nous calibrer précisément. Le dépôt de Si est réalisé à température ambiante et sous pression d'oxygène ($PO_2 = 1.10^{-7}$ mbar) afin d'oxyder au maximum le Si et ainsi atteindre la stœchiométrie attendue (Si_4O_{10-2O}).
- (c) à ce stade la couche est amorphe. Il est alors nécessaire de procéder à un recuit à $850^\circ C$ pour la cristalliser. Ce recuit dure 15 minutes, il est réalisé sous une pression d'oxygène $PO_2 = 3.10^{-6}$ mbar. En effet, à cette température on désorbe une grande quantité d'oxygène. Sans pression partielle d'oxygène, on risquerait alors de sous-oxyder la couche, conduisant alors à l'impossibilité de la rendre cristalline.
- (d) la dernière étape est la réalisation d'une descente lente en température (environ $10^\circ C/min$) jusqu'à environ $250^\circ C$, température à laquelle l'oxygène ne risque plus de se désorber. Une fois cette température limite atteinte, on peut alors arrêter d'introduire de l'oxygène dans la chambre. De plus, une descente trop rapide en température peut avoir comme conséquence la création de défauts de surface, conduisant alors à un état vitreux non cristallin [175].

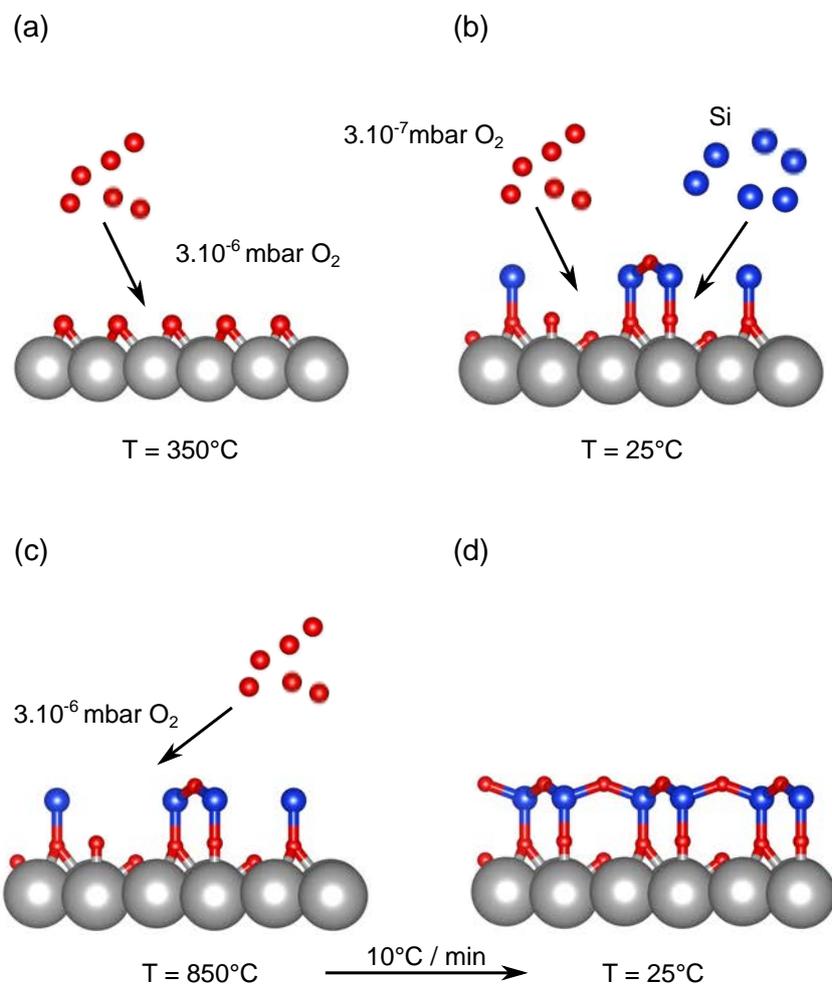


FIGURE 4.10 – Différentes étapes du protocole expérimental permettant la croissance d’une MC de silice 2D à la surface du Ru(0001). (a) $3\text{O}-(2 \times 2)$. (b) Dépôt de Si sous atmosphère d’ O_2 . (c) Recuit à haute température sous atmosphère d’ O_2 . (d) Cristallisation de la surface.

4.2.2 Etude des propriétés structurales par LEED, STM et XPS haute résolution

LEED et STM basse température

Les propriétés structurales de la MC de silice 2D à la surface du Ru(0001) ont déjà été étudiées dans la littérature [159, 175, 176]. La combinaison de mesures vibrationnelles par IRAS et de calculs DFT a conduit à la détermination d’un modèle de structure stable pour la MC. Ce modèle, que nous avons reproduit par des calculs DFT, est représenté en Figure 4.11(a,b). La couche est constituée de tétraèdres de SiO_4 arrangés suivant un réseau en nid d’abeilles, dont les bords en forme de zig-zag sont alignés suivant la direction $[10\bar{1}0]$ de la surface de Ru(0001). La MC est connectée au substrat par des liaisons covalentes correspondant à des ponts Si–O–Ru perpendiculaires à la surface de Ru(0001). Au contraire, dans le cas de la BC (représentée en Figure 4.11(c)) ces ponts n’existent plus : celle-ci est déconnectée du substrat n’interagissant alors que très peu avec celui-ci par des liaisons de van der Waals. Nous nous proposons alors d’étudier les propriétés structurales de la MC au moyen du LEED et du STM d’une part. D’autre part, nous allons plus loin en réalisant de l’XPS haute résolution, permettant de résoudre l’ensemble des sites possibles pour les atomes d’oxygène dans la structure. Tous ces éléments nous permettront de conforter ou de remettre en cause le modèle de structure accepté jusqu’ici dans la littérature.

Un échantillon constitué de 1,15 MC / Ru(0001) a donc été synthétisé sous ultra-vide en suivant le protocole donné en section 4.2.1. Le cliché LEED correspondant, présenté en Figure 4.11(d), met en évidence une (2x2) un peu plus diffuse que dans le cas de la 3O-(2x2)/Ru(0001), traduisant néanmoins une haute cristallinité du matériau. La maille élémentaire est donc double par rapport à celle du substrat, comme attendu d'après les calculs DFT donnant un paramètre de maille de 5,42 Å pour la silice 2D (contre 2,71 Å pour le Ru). L'image STM donnée en Figure 4.11(e), met quant à elle en évidence un réseau hexagonal ordonné en nid d'abeilles. La périodicité de cet arrangement correspond bien à celui d'une (2x2), comme observé en LEED. Cet arrangement hexagonal est constitué d'atomes de Si et d'O : dans les conditions expérimentales de cette image, nous sommes plutôt sensibles à la densité d'état de l'oxygène. Ainsi, les atomes d'oxygène apparaissent sous forme de taches brillantes alors que les atomes de Si sont plus foncés. Néanmoins, la délocalisation des électrons le long de cet arrangement périodique ne permet pas d'obtenir la résolution atomique sur chaque atome, à l'image de ce que l'on peut observer sur un cycle benzénique par exemple. Cependant, nous sommes tout de même capables de discerner des atomes au centre des hexagones, apparaissant sous la forme de tache blanche. Ces atomes correspondent aux atomes d'oxygène directement connectés au substrat, comme attendu d'après les calculs DFT en Figure 4.11(a,b). Ces atomes à l'interface avec la surface de Ru(0001) sont ce qu'il reste de la surstructure d'oxygène 3O-(2x2) de départ. Leur présence a déjà été mise en évidence par le passé par nos collaborateurs de l'Institut Néel, via des mesures STM haute résolution [176]. Ils traduisent le fait que **nous avons réalisé une MC de silice 2D stœchiométrique dans une phase "O-rich" de formule chimique Si₄O_{10-2O}**.

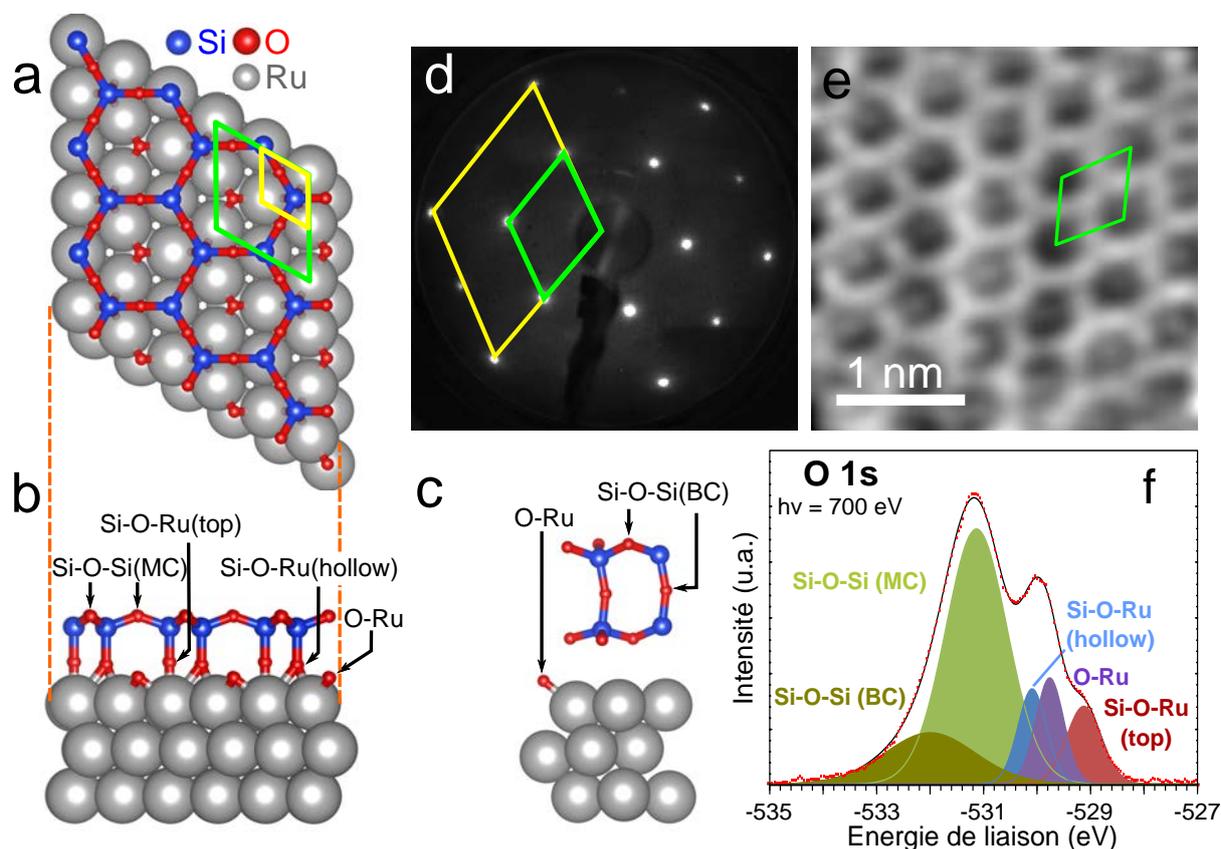


FIGURE 4.11 – (a,b) Structure stable de la MC de silice 2D (vue du dessus et de côté, respectivement) et (c) de la BC relaxées par DFT à la surface du Ru(0001). (d) Cliché LEED de la MC de silice enregistré à une énergie $E = 80$ eV, (e) image STM correspondante (10 mV et 600 pA). (f) XPS haute résolution de la raie de cœur de l' O_{1s} pour un échantillon de 1,15 MC, enregistré à $T = 300$ K et $h\nu = 700$ eV. Les mailles élémentaires de la silice 2D et du Ru sont représentées en vert et en jaune respectivement.

C'est la seule phase stable avec ce paramètre de maille pour la silice 2D à la surface du Ru(0001), contrairement au cas de la MC sur Mo(112) où deux phases respectivement "O-rich" et "O-poor" sont observables,

en fonction de la préparation, sans modification du paramètre de maille du matériau ainsi formé. En effet, il a été montré dans un papier de B. Yang *et al* [159], que lorsque ces atomes d'O sous jacent à la MC de silice 2D sur Ru(0001) sont partiellement désorbés, la structure devient instable et transite vers une phase tournée de 30°, dont le paramètre de maille est réduit d'environ 3,5% (on passe de 5,42 Å à 5,25 Å). La signature de cette transition de phase est alors visible en STM et en LEED (possiblement en XPS haute résolution également), notamment par la présence d'un Moiré du fait que ce nouveau paramètre de maille coexiste avec celui de la phase non tournée. L'un des objectifs de l'ANR 2D dans lequel s'inscrit ce projet, en plus de l'étude de la MC et de la BC, est l'étude de cette transition de phase potentiellement réversible par un paramètre extérieur (température, pression partielle d'oxygène etc). Nous l'avons observée mais nous n'avons pas pu consacrer suffisamment de temps à son étude.

Ainsi, nos mesures correspondent parfaitement à ce qui a déjà été observé dans la littérature. Nous pouvons donc d'ores et déjà affirmer que nous sommes bien en présence d'une MC de silice 2D dans une phase "O-rich", sur un substrat de Ru(0001). D'après la Figure 4.11(b), il existe quatre atomes d'oxygène inéquivalents dans cette structure à la MC : le premier correspond à l'atome d'oxygène uniquement connecté au substrat (O–Ru). Deux autres jouent le rôle de pont entre la couche supérieure de la silice 2D et le substrat (Si–O–Ru) dans deux configurations différentes : Si–O–Ru(top) et Si–O–Ru(hollow). Finalement le dernier type d'oxygène correspond à un site dans la couche supérieure de la silice 2D (Si–O–Si(MC)) : dans ce cas l'oxygène est connecté à deux atomes de Si.

XPS haute résolution

Afin de vérifier l'existence de ces différents sites, qui sont donc prévus par le calcul et qui ont déjà été mis en évidence par des mesures STM haute résolution [176], nous avons réalisé de l'XPS haute résolution sur la raie de cœur de l'O_{1s} : le spectre est donné en Figure 4.11(f). Nous avons choisi de décomposer le spectre expérimental avec cinq composantes. Quatre sont associées à la MC, comme attendue d'après le nombre d'atomes d'oxygène inéquivalents dans la structure. A -529,8 eV d'énergie de liaison, nous pouvons identifier la contribution O–Ru du fait que celle-ci est robuste tout au long de la croissance. En effet cette contribution correspond aux atomes d'oxygène uniquement connectés au substrat, ces atomes occupent le même site que dans le cas des surstructures d'oxygène en Figure 4.7(d). C'est pourquoi cette contribution peut être étiquetée sans ambiguïté (elle est robuste dans notre procédure de fit du spectre expérimental). D'autre part, la contribution à -531,1 eV peut être associée à la liaison Si–O–Si(MC). En effet, cette contribution a déjà été mise en évidence dans le cas de la croissance de silice 2D à la surface du Mo(112) [168] et du Ru(0001) [175]. Finalement, les deux autres composantes peuvent être étiquetées Si–O–Ru (top) et Si–O–Ru(hollow). Jusqu'à présent, seules des mesures XPS basse résolution ont été réalisées sur le système, ne permettant pas de résoudre finement la raie de cœur de l'O_{1s}. Ainsi, la discrimination entre ces deux dernières composantes est simplement basée sur un travail théorique réalisé dans le papier de B. Yang *et al*, Figure 10(b). La composante à plus basse énergie de liaison (-530 eV) est associée à la liaison Si–O–Ru(hollow) alors que la seconde à plus haute énergie de liaison (-529,1 eV) est associée à la liaison Si–O–Ru(top). Concernant le positionnement en énergie relatif de chacune des contributions, l'accord entre ce travail théorique et nos mesures expérimentales est très bon.

Cependant il est impossible de décomposer le spectre XPS expérimental avec seulement quatre composantes. Il est nécessaire d'ajouter une cinquième composante à plus basse énergie de liaison, reproduisant correctement l'élargissement à gauche. Cette cinquième composante est liée au fait que nous avons réalisé la croissance d'une couche de 1,15 MC. En d'autres mots, nous avons à la fois de la MC et de la BC à la surface de notre substrat de Ru(0001) (BC qui, a priori, n'est pas encore déconnectée du substrat à ce stade). Ainsi, certains atomes d'oxygène ont un environnement chimique encore différent des quatre autres dans le cas de la MC : ce sont les atomes d'oxygène des liaisons Si–O–Si(BC), visibles dans la couche supérieure de la Figure 4.11(c). Dans cette configuration, la signature XPS de l'orbitale 1s de ces atomes est décalée à plus basse énergie de liaison : on passe de -531,1 eV à -532 eV entre les liaisons Si–O–Si(MC) et Si–O–Si(BC) respectivement. Cette interprétation est en bon accord avec des mesures XPS réalisées sur la BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) [183], où cette composante a été mesurée à -532,0 eV (la position de cette contribution dépend fortement de l'oxydation du système : nous y reviendrons lors de l'étude de la BC au Chapitre 5).

Il est important de noter qu'il est impossible de décomposer le spectre expérimental avec seulement trois contributions pour la MC, i.e. Si-O-Si(MC), O-Ru et Si-O-Ru, et donc en considérant un seul site pour les atomes d'oxygène en liaison Si-O-Ru. En effet, dans ce cas, le rapport d'intensité entre les contributions O-Ru et Si-O-Ru est de 2 :1 contre un rapport de 1 :2 attendu en tenant compte de la stœchiométrie de la MC. Au contraire, l'interprétation mettant en jeu quatre contributions discutées ci-dessus et donc deux sites inéquivalents pour les atomes d'oxygène en liaison Si-O-Ru du spectre XPS concorde parfaitement avec le modèle de structure discuté jusqu'ici.

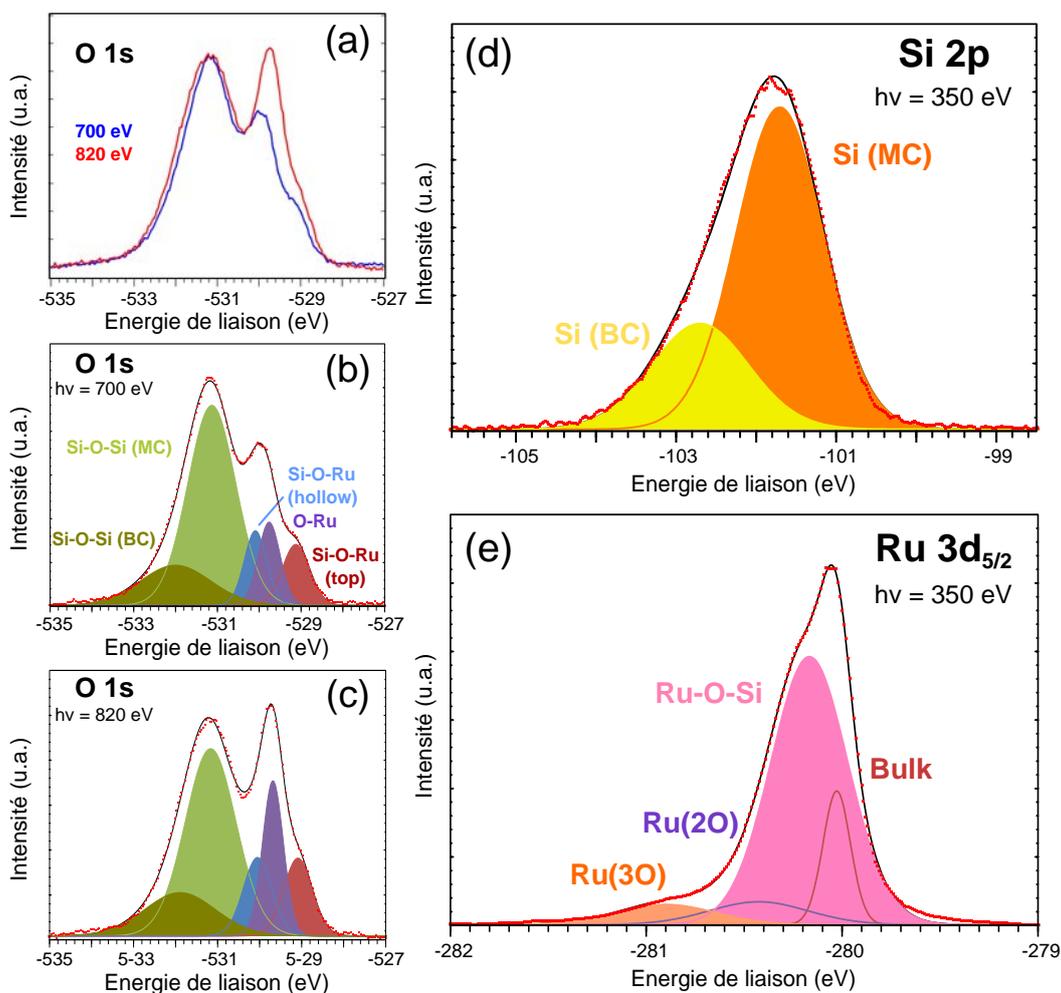


FIGURE 4.12 – XPS haute résolution pour un échantillon de 1,15 MC/Ru(0001). (a) Raies de cœur de l' O_{1s} enregistrées avec une énergie de photon de 700 (rouge) et 820 eV (bleu) respectivement. (b,c) Ajustement des données expérimentales correspondantes. (d) Niveau de cœur Si_{2p} et (e) $Ru_{3d_{5/2}}$ enregistrés avec une énergie de photon $h\nu = 350$ eV.

En effet, dans ce cas les rapports d'intensité entre chaque contribution est beaucoup plus cohérent. Dans le cas d'une MC de silice 2D complète, le nombre d'atomes d'oxygène dans les liaisons Si-O-Si (MC), Si-O-Ru(top), Si-O-Ru(hollow) et O-Ru est égal à 6 : 2 : 2 : 2 respectivement, ou encore 3 : 1 : 1 : 1. Ainsi pour le spectre XPS, on s'attend à un rapport d'intensité entre chaque composante de 3 : 1 : 1 : 1, comme illustré par le calcul théorique mentionné plus haut. Expérimentalement, on voit que ce n'est pas le cas : à une énergie de photon $h\nu = 700$ eV le rapport d'intensité est de 5,8 : 1 : 1 : 1,1 d'après notre procédure de "fit". Pour cette procédure, nous avons fixé la position de la contribution O-Ru à sa position pour les surstructures d'oxygène, sans fixer son rapport d'intensité avec les autres composantes car nous avons vu d'après le STM que le nombre d'atomes connecté au substrat peut légèrement fluctuer. Par contre, nous avons fixé le rapport d'intensité entre les composantes Si-O-Ru(top) et Si-O-Ru(hollow), qui doivent être présentes dans les mêmes proportions au

sein de la structure. Finalement nous avons utilisé des fonctions de Voigt pour chacune des contributions. La fonction de Voigt est une convolution entre une Gaussienne et une Lorentzienne prenant en compte l'élargissement spectral lié à la résolution expérimentale et au temps de vie de l'excitation respectivement.

Ainsi, notre mesure s'écarte du rapport d'intensité théorique attendu entre chaque composante. Deux arguments peuvent l'expliquer :

- **d'une part la composante Si–O–Si (MC) a un caractère de surface plus important que les trois autres car elle correspond aux liaisons dans le plan supérieur de la silice 2D.** Ainsi, son intensité est maximisée pour des raisons de libre parcours moyens des électrons. Il est possible de vérifier cet argument en utilisant une valeur plus élevée de $h\nu$; c'est ce qui a été fait en Figure 4.12(a-c) où l'on compare le spectre expérimental de la raie de cœur de l' O_{1s} pour différentes valeurs de $h\nu$ allant de 700 à 820 eV. Plus on augmente l'énergie de photon, plus nous sommes sensibles au volume et donc plus le rapport d'intensité entre chaque composante tend vers celui attendu d'après la stoechiométrie de la structure. Ainsi à $h\nu = 820$ eV, nous obtenons un ratio de 4.3 : 1 : 1 : 1.45 traduisant le fait que nous sommes plus sensibles aux atomes d'oxygène "enfouis", que cela soit ceux directement connectés au substrat ou ceux en liaison Si–O–Ru. On retrouve cette tendance lorsque l'on utilise un tube X, à plus haute énergie de photons encore [175]. Le "caractère surface" de la liaison Si–O–Si a déjà été mis en évidence dans le cas de la BC, par le biais de mesures en fonction de l'angle d'émission des électrons [188], qui sont complémentaires des mesures en fonction de l'énergie de photons.
- **d'autre part, l'échantillon mesuré n'est pas composé uniquement de MC mais d'environ 85% de MC et 15% de BC.** La BC peut exister sous différentes phases stables, où le substrat sous jacent est plus ou moins oxydé [175, 188]. Ainsi, les zones constituées de BC contribuent à la composante O–Ru de manière plus ou moins intense en fonction de la phase en présence. Le rapport d'intensité 1 : 1 : 1 entre les composantes Si–O–Ru et O–Ru n'est donc plus respecté dans le cas des phases riches en oxygène pour la BC. On doit compter plus de liaisons O–Ru. C'est pourquoi le spectre XPS de 1,15 MC ne présente pas un rapport d'intensité 1 : 1 : 1 entre les contributions Si–O–Ru (top et hollow) et O–Ru. Néanmoins la grande différence de rapport d'intensité entre ces différentes composantes pour $h\nu = 820$ eV (1,45 contre 1) pourrait également provenir d'effet de photodiffraction du fait que les atomes d'oxygène impliqués ne sont pas équivalents de ce point de vue. Ces effets rendent l'analyse détaillée des rapports d'intensité en XPS compliquée. Nous pouvons donc conclure que l'accord global entre les ratios mesurés en XPS et ceux attendus d'après la stoechiométrie de l'échantillon est très satisfaisant moyennant les remarques formulées ci-dessus.

Nous avons également réalisé de l'XPS au niveau des raies de cœur du Si_{2p} et du $Ru_{3d5/2}$ (Figure 4.12(d,e)). La raie de cœur du Si_{2p} est composée de deux contributions : une contribution principale à -101,7 eV et une seconde à -102,7 eV (la position de la contribution associée à la BC est très dépendante de la préparation expérimentale et notamment de l'oxydation du substrat comme nous le verrons dans le Chapitre 5, au même titre que la composante Si–O–Si(BC) pour la raie de cœur de l' O_{1s}). Elles sont associées aux atomes de Si composant la MC (Si(MC)) et la BC (Si(BC)) respectivement, en bon accord avec la littérature [175]. Le décalage à plus basse énergie de liaison dans le cas de la BC s'explique par le fait que le Si est plus oxydé que dans sa configuration MC. Finalement, le rapport des aires de chacune de ces deux composantes (en tenant compte du nombre d'atomes de Si dans la maille élémentaire de la MC et de la BC : 2 et 4 respectivement) conduit à une estimation de 15% de BC pour 85 % de MC, en bon accord avec l'estimation donnée par le spectre de l' O_{1s} et par notre calibration du flux de Si.

La raie de cœur du $Ru_{3d5/2}$ peut être interprétée à l'aide des spectres déjà discutés sur les surstructures d'oxygène à la surface du Ru(0001) en section 4.1.2. On a vu que ces spectres pouvaient être décomposés au moyen de cinq composantes associées aux atomes de Ru en volume, en surface, entourés d'un atome d'oxygène (Ru(1O)), deux atomes d'oxygène (Ru(2O)) ou encore trois atomes d'oxygène (Ru(3O)). Lorsque l'on fait croître 1,15 MC de silice 2D à la surface du Ru(0001), au moins deux de ces composantes sont présentes. Néanmoins, une nouvelle semble apparaître à une énergie de liaison intermédiaire entre la composante Ru(2O) et Ru(1O) : elle est associée aux atomes de Ru en surface impliqués dans les liaisons Ru–O–Si. Cette composante étant

relativement large on pourrait facilement imaginer la fitter avec deux contributions en réalité, contributions qui traduisent l'existence de deux atomes de Ru inéquivalents en surface (top et hollow avec un rapport 1 pour 3 respectivement). Dans le cas d'une MC parfaite, on s'attendrait à n'observer que deux composantes : Ru-O-Si et Ru volume. Cependant, la présence d'une quantité non négligeable de BC, et donc d'atomes de Ru dans un environnement chimique similaire aux différentes surstructures d'oxygène possibles sur le Ru(0001), conduit à l'émergence d'autres composantes Ru(2O) et Ru(3O), traduisant alors l'existence d'atomes d'oxygène uniquement connectés au substrat de Ru via des liaisons O-Ru.

En conclusion, la combinaison du LEED, du STM, de l'XPS et des calculs DFT nous a permis de résoudre parfaitement la structure de la MC de silice 2D à la surface du Ru(0001). Nos mesures XPS haute résolution sont inédites. En effet, jusque maintenant seules des mesures XPS basse résolution avaient été réalisées, ne permettant pas de résoudre tous les sites d'atomes d'oxygène dans la structure. **Ainsi, ces mesures complémentaires apportent une cohérence globale à la compréhension du système. Elles viennent en particulier confirmer le modèle accepté jusqu'ici dans la littérature, mettant en évidence l'existence de deux types de sites différents pour les atomes d'oxygène en liaison Si-O-Ru.**

4.2.3 Caractérisation de la structure de bandes par ARPES

Nous allons maintenant étudier la structure de bandes de notre échantillon de 1,15 MC / Ru(0001) par photoémission résolue en angle, aux regards de calculs DFT effectués en utilisant la structure discutée dans la partie précédente. Nous avons étudié plusieurs séries d'échantillons, à chaque fois la structure de bandes observée était très similaire, avec en particulier une signature négligeable de l'apparition de BC à ce taux de couverture. Notre qualité d'échantillon est alors apparue comme étant très reproductible.

Emergence de nouveaux états dispersifs caractéristiques de la MC de silice 2D

En Figure4.13(a-c) sont donnés les spectres ARPES suivant la direction de haute symétrie $K_1-\Gamma_1-K_1$ de la ZB reconstruite (2x2) de la silice 2D (voir Figure4.13(i) pour les détails concernant les ZB de la (1x1) et de la (2x2)), pour le substrat nu, la 3O-(2x2)/Ru(0001) et après la formation de la silice 2D respectivement. Les densités d'états totales associées, i.e. la densité d'états intégrée selon tous les vecteurs d'onde, sont données en Figure4.13(d). Les calculs de structures de bandes correspondants aux spectres ARPES sont données en Figure4.13(e-g).

Concernant la surface de Ru(0001), nous avons déjà discuté les caractéristiques de sa structure de bandes en section4.1.1. Nous avons notamment mis en évidence trois groupes de bandes "A-B-C" ainsi qu'une bande de contamination "D". L'oxydation de la surface conduit alors à l'obtention d'une 3O-(2x2)/Ru(0001), se traduisant par l'apparition d'une nouvelle bande "E", la non modification de la bande "B", la disparition de la bande de contamination "D" et l'apparition d'une bande dispersive dans le bloc "A". Cette dernière a la périodicité de la (2x2), signature non ambiguë de la surstructure d'oxygène à la surface du Ru(0001). Les calculs DFT réalisés sur la surface de Ru(0001) et la 3O-(2x2) sont donnés en Figure4.13(e,f), ils sont en bon accord avec les données expérimentales, avec en particulier aucune nouvelle bande -8 eV sous le niveau de Fermi.

Considérons alors le spectre ARPES de la silice 2D à la surface du Ru(0001), présenté en Figure4.13(c). **Il apparaît alors clairement de nouvelles bandes en comparaison de la 3O-(2x2).** En effet, dans la région [-8, -14] eV, au moins quatre nouvelles bandes "1-2-3-4" apparaissent. La bande "1" est relativement plate, elle disperse très peu autour de $E - E_F = -8$ eV. Les bandes "2-3" ont une dispersion quasi linéaire autour du point Γ_1 . De plus, elles se croisent en Γ_1 à $E - E_F = -9,5$ eV. Il existe également une bande "4", qui disperse avec une courbure positive : elle admet un minimum au point Γ_1 à $E - E_F = -13$ eV. Cette dernière bande n'est pas visible dans la première ZB du fait d'un effet d'éléments de matrice. Il faut alors aller dans la seconde ZB pour récupérer du poids spectral le long de cette bande. Ce point est illustré en Figure4.14 (également visible en Figure4.15(a)) où l'on compare la structure de bandes mesurée dans la première ZB avec celle mesurée dans la seconde ZB : on voit alors clairement apparaître cette bande "4".

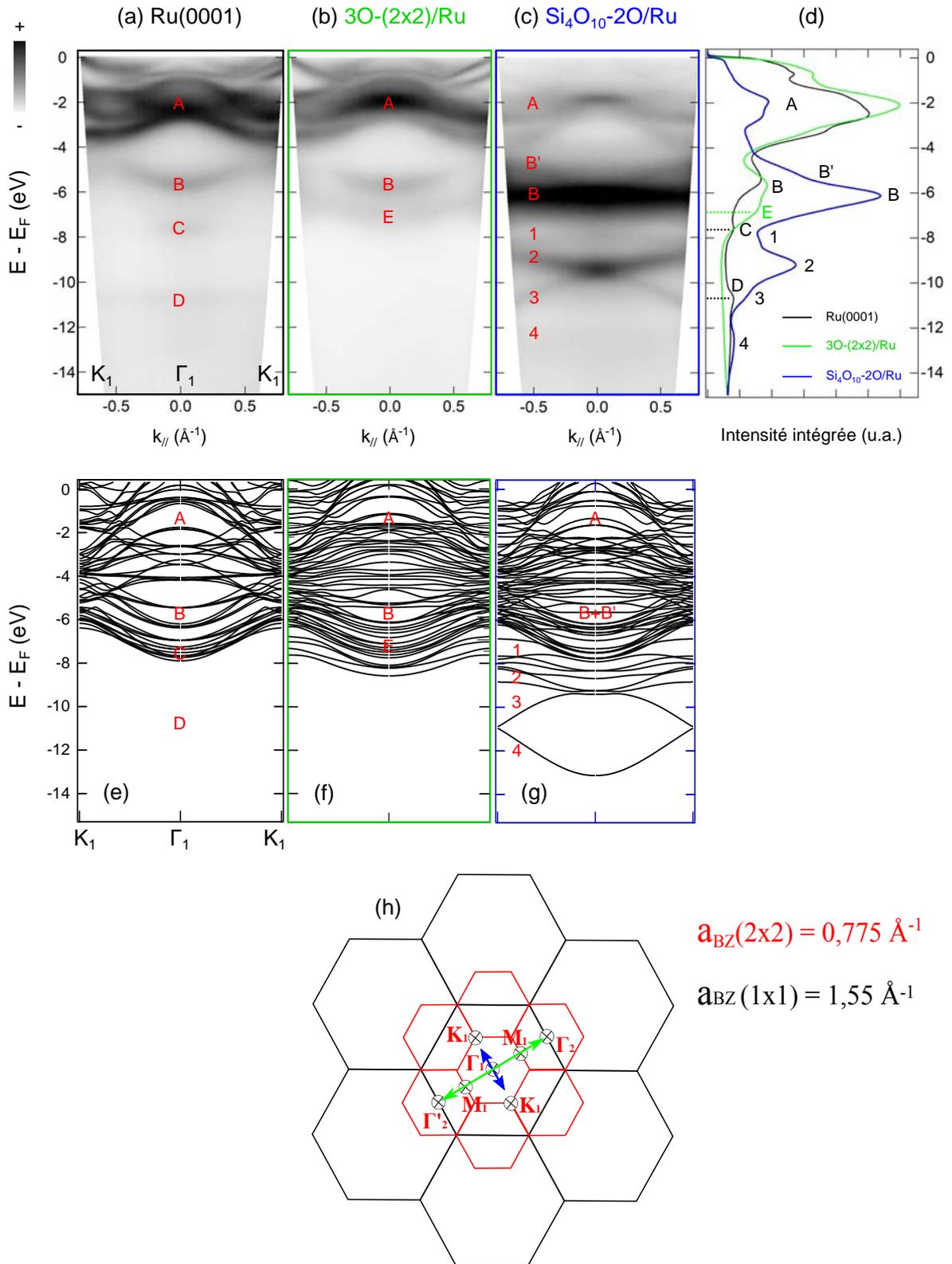


FIGURE 4.13 – Spectres ARPES suivant la direction de haute symétrie $K_1 - \Gamma_1 - K_1$ en polarisation LH, avec $T = 300 \text{ K}$ et $h\nu = 40 \text{ eV}$ (a) Ru(0001), (b) 3O-(2x2)/Ru(0001), (c) MC de silice 2D, (d) densités d'états intégrées correspondantes. Les calculs de structure de bandes par DFT sont également présentés pour (e) le Ru(0001), (f) la 3O-(2x2)/Ru(0001), (g) la MC de silice 2D. (h) ZB de la (1x1) du Ru(0001) (noir) et de la surstructure (2x2) correspondante (rouge).

Il y a également du point spectral additionnel dans la région $[-5, -7]$ eV, en plus des deux bandes "B" et "E" présentes dans le cas de la 3O-(2x2) : on distingue donc maintenant la bande "B'" provenant des états hybridés Ru-O et les nouvelles bandes plates "B" (au sein desquelles est incluse l'ancienne bande "E"). Cela conduit à un élargissement important au niveau de la densité d'états à cette énergie, visible en Figure 4.13(d) : on arrive tout de même à résoudre un épaulement à basse énergie de liaisons caractéristique de la bande "B" donc. Cette hausse de signal global semble provenir de bandes relativement plates centrées autour de $E - E_F = -6$ eV. Finalement, une baisse notable du poids spectral au niveau du groupe de bandes "A" est à signaler. A priori, il n'y a pas de nouvelles bandes dans cette région (nous sommes au sein du gap de ce matériau 2D), ainsi la diminution du signal s'explique par un effet de sensibilité de surface de la photoémission : la croissance en surface de la silice 2D masque les bandes du Ru et de la 3O-(2x2).

A nouveau, l'émergence de ces nouveaux états est correctement reproduite par les calculs DFT : en particulier on identifie les états "1-2-3-4" aux bonnes positions et avec la bonne courbure (à noter que ces derniers sont mélangés avec d'autres bandes liés aux états Ru-O dans ce calcul, du fait que les atomes d'oxygènes connectés au ruthénium ne soient pas bien relaxés au contraire des calculs présentés plus haut. Nous reviendrons sur ce point en fin de section). Dans ce cas, nous avons considéré un ensemble d'états de base *spd* pour les atomes de ruthénium et *sp* pour les atomes d'oxygène et de silicium. Nous avons utilisé une maille élémentaire hexagonale (2x2), avec une MC de stœchiométrie Si_2O_6 par dessus le substrat de Ru. Les autres détails de calculs sont les mêmes que ceux mentionnés pour la surface propre et la 3O-(2x2). **L'origine de ces états sera discutée par la suite au moyen de mesures ARPES dépendantes de la polarisation et de calculs de densités d'états partielles.** Finalement, notons que la dispersion de chacune de ces nouvelles bandes est indépendante de l'énergie de photons utilisée (non présenté ici). Cela est une signature d'états électroniques bidimensionnels localisés en surface, n'ayant pas de dispersion en k_z .

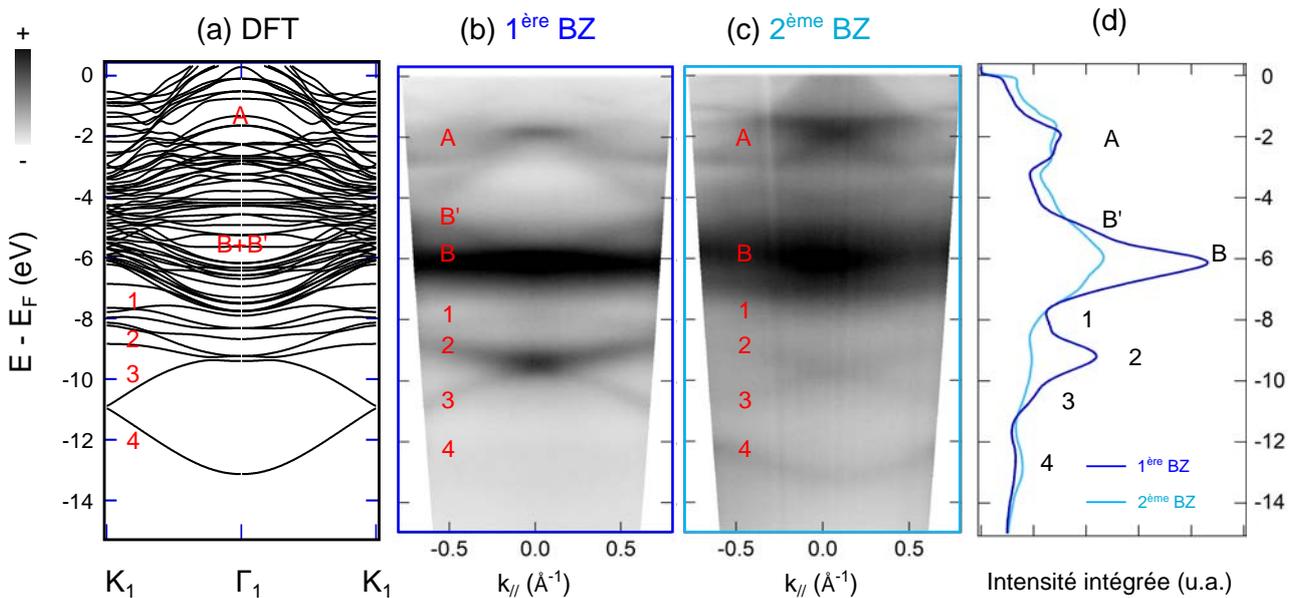


FIGURE 4.14 – (a) Structure de bandes calculée pour une MC de silice 2D sur un substrat de Ru(0001), selon la direction $K_1-\Gamma_1-K_1$. (b) spectre ARPES correspondant réalisé dans la première ZB avec $h\nu = 40$ eV et $T = 300$ K (c) dans la seconde ZB. (d) Densités d'états correspondant aux spectres en (b,c).

Mise en évidence de la périodicité (2x2) de ces nouveaux états

La dispersion des bandes de la silice 2D a été également mesurée suivant les directions $\Gamma'_2 - M_1 - \Gamma_1 - M_1 - \Gamma_2$ et $\Gamma_2 - K_1 - M_1$. Les données sont présentées en Figure 4.15(a,c). Le bloc de bandes "A" est toujours bien visible : en particulier la bande dispersive issue de l'hybridation entre les atomes de Ru et d'O (avec la

périodicité de la (2x2) dans la région [-1,5 , -3] eV sous le niveau de Fermi. Cette bande avait déjà été identifiée dans le cas de la O(2x2)/Ru(0001). On peut alors imaginer qu'elle persiste du fait qu'il existe encore des atomes d'oxygène uniquement connectés au substrat de Ru(0001), formant une surstructure d'oxygène sous-jacente à la couche de silice.

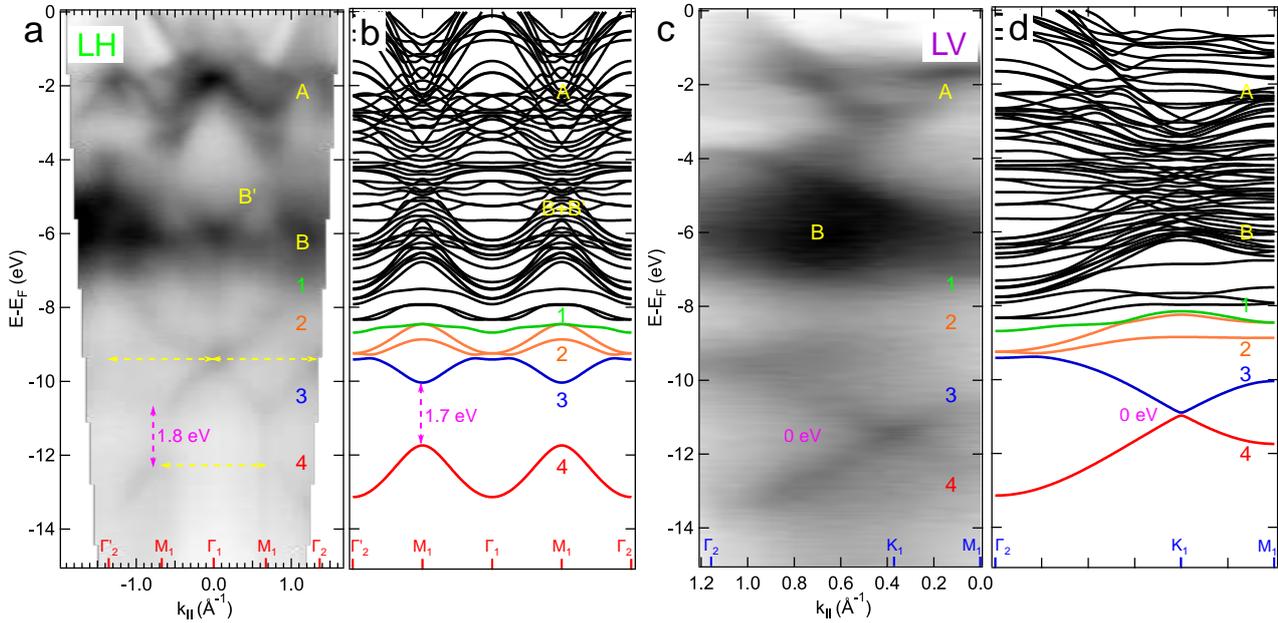


FIGURE 4.15 – (a) Structure de bandes mesurée par ARPES suivant la direction $\Gamma_2' - M_1 - \Gamma_1 - M_1 - \Gamma_2$, en polarisation LH et avec $h\nu = 40$ eV. (b) Structure de bandes correspondante calculée par DFT. L'ouverture d'un gap au point M est mis en évidence en rose, ainsi que la périodicité (2x2) des bandes de la silice 2D en jaune. (c) Mesure ARPES en polarisation LV selon la direction $\Gamma_1 - K_1 - M_1$ et (d) calcul DFT correspondant.

D'autre part, les bandes "1-2-3-4", la bande "B'" et le groupe de bandes "B" sont à nouveau identifiables. Concernant les bandes additionnelles dans le bloc "B", la conclusion est identique à la discussion précédente : ces bandes dispersent très peu à travers l'espace réciproque, confirmant leur caractère non-liant. Quant aux bandes "1-2-3-4", elles dispersent dans les deux directions de haute symétrie. L'accumulation de données suivant une gamme de vecteur d'onde plus importante nous permet d'avoir accès aux points de haute symétrie dans des ZB plus éloignées.

Ainsi, en gardant en tête que la périodicité dans l'espace direct de la silice 2D est double par rapport à celle du substrat de Ru(0001), on s'attend à une périodicité de la structure électronique deux fois inférieure comme dans le cas de la bande hybridée du bloc "A". La périodicité des nouvelles bandes associées à la silice 2D, en particulier les bandes "2-3-4", est repérée par des flèches jaunes en Figure 4.15(a). Elles mettent en lumière la distance entre la première et la seconde ZB de la silice 2D, c'est à dire la distance $||\Gamma_1\Gamma_2||$ ou encore $||M_1M_1||$ entre deux points M de la même ZB (bande "4"). D'après nos mesures, cette distance est égale à $(1,36 \pm 0,05) \text{ \AA}^{-1}$, en très bon accord avec la valeur attendue pour une surstructure de surface (2x2) avec un paramètre de maille dans l'espace réciproque $a_{BZ} (2x2) = 0,775 \text{ \AA}^{-1}$, comme illustré en Figure 4.13(i). En effet, la distance théorique est $||\Gamma_1\Gamma_2|| = \sqrt{3} \times 0,775 \text{ \AA}^{-1} \simeq 1,34 \text{ \AA}^{-1}$. Finalement, en Figure 4.15(c), la distance $||\Gamma_2 - K_1 - M_1||$ mesurée est égale à $(1,13 \pm 0,05) \text{ \AA}^{-1}$, encore une fois en très bon accord avec la valeur attendue pour cette direction particulière. **Les mesures ARPES viennent donc confirmer la superpériodicité de surface de la silice 2D par rapport au substrat de Ru(0001), en bon accord avec nos mesures STM et LEED de la Figure 4.11.**

En outre, nous avons réalisé des calculs de structure électronique par DFT, dans la même optique que dans le cas de la Figure 4.13. Les résultats sont donnés en vis à vis des mesures expérimentales, en Figure 4.15(b,d). A nouveau, ces calculs sont en bon accord avec nos données expérimentales. En effet, la série de bandes "1-2-3-4" est bien reproduite par le calcul, que cela soit concernant la position en énergie, la courbure locale

des bandes ou leur périodicité. Encore une fois, il n'y a pas de place au doute quant à l'identification de ces bandes qui sont absentes dans le cas du Ru(0001) et de la $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$, comme illustré en Figure 4.16. Cette figure présente les calculs de structure de bandes pour le Ru(0001), la $3O-(2 \times 2)$ et finalement la MC de silice 2D sur Ru(0001) suivant la direction $\Gamma - M$. Concernant les bandes additionnelles au dessus de -8 eV d'énergie de liaison, l'identification de leur origine par le calcul n'est pas évidente. Seuls des calculs de densités d'états partielles nous permettront dans la suite d'étiqueter précisément la symétrie et l'origine de chacune des bandes observées, couplés à des mesures dépendantes de la polarisation. **Encore une fois, le fait de retrouver les mesures expérimentales au moyen de calculs DFT réalisés en utilisant la structure de la MC (Figure 4.11(a,b)) est un argument supplémentaire quant à son exactitude.**

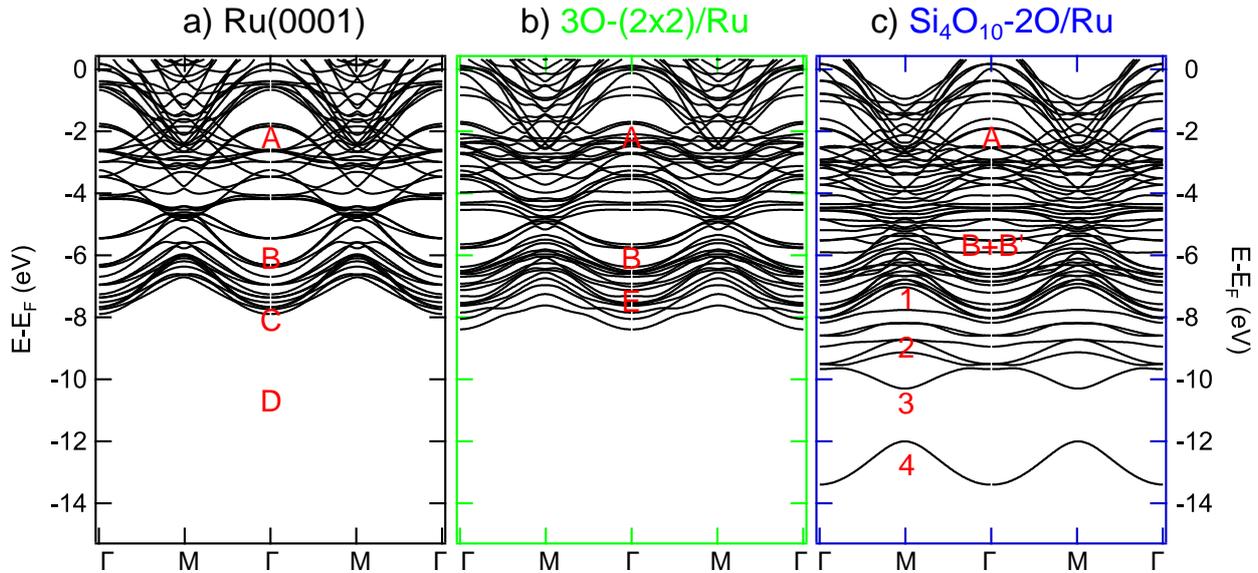


FIGURE 4.16 – Structures de bandes calculées suivant la direction de haute symétrie $\Gamma - M - \Gamma - M - \Gamma$ pour (a) Ru(0001) (b) $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$ et (c) silice 2D à la surface du Ru0001.

L'analyse fine de la structure de bandes de la silice 2D conduit à la mise en évidence d'ouverture et de fermeture de gap en bord de ZB. En particulier, on identifie clairement l'ouverture d'un gap entre les bandes "3" et "4" au point M_1 de la ZB de la (2×2) . Celle-ci est mise en évidence expérimentalement et repérée par une double flèche rose en Figure 4.15(a). La valeur du gap est estimée par l'extraction de l'EDC à la valeur de vecteur d'onde correspondante au point M_1 : on trouve $E_{gap, M_1}^{3-4} = (1,8 \pm 0,1)$ eV. Cette valeur est en très bon accord avec les calculs DFT (Figure 4.15(b)). Au contraire, les bandes "1-2" sont dégénérées au point M_1 .

Considérons alors le point K_1 de la ZB. Nous avons réalisé des mesures suivant la direction $\Gamma_2 - K_1 - M_1$ de la ZB de la (2×2) , en polarisation linéaire verticale (LV) afin de maximiser le poids spectral des bandes "1-2-3-4" dans cette partie de l'espace réciproque (Figure 4.15(c)). Les bandes "1-2" sont toujours dégénérées en ce point de haute symétrie. Concernant les bandes "3-4", elles le deviennent, conduisant ainsi à la fermeture du gap tel que $E_{gap, K_1}^{3-4} = 0$ eV. Ces propriétés de la structure électronique sont encore une fois bien reproduites par le calcul, comme illustré en Figure 4.15(d).

Le comportement des bandes "3-4" fait penser au cas du graphène avec, d'une part un gap nul au point K et une dispersion linéaire en son voisinage, et d'autre part l'ouverture de ce gap au point M. Cela est caractéristique d'états découplés du substrat avec un recouvrement dans le plan pour un réseau à symétrie hexagonale. Au contraire les bandes "1-2" ne semblent pas mettre en évidence un tel comportement, laissant alors penser à une nature différente les concernant. Nous allons discuter l'origine de ces différentes bandes dans la suite de notre propos.

Origine des nouvelles bandes observées : mesures ARPES fonction de la polarisation en comparaison de calculs de densités d'états partielles par DFT

Après avoir mis en évidence l'émergence de nouvelles bandes de la silice 2D en ARPES et démontré le fait qu'elles ont la périodicité (2x2) attendue, nous allons maintenant nous concentrer sur l'analyse détaillée de l'origine de chacune de ces bandes. D'une part, nous avons réalisé des mesures de photoémission résolue en angle dépendantes de la polarisation. Celles-ci sont présentées en Figure4.17 (première ZB) et Figure4.19 (deuxième ZB). En effet, la variation de la polarisation est un outil puissant pour identifier la symétrie des états électroniques sondés. Les mesures ont été réalisées sur la ligne Cassiopee du synchrotron Soleil où il est possible (entre autres) de choisir entre la polarisation linéaire horizontale (LH) et la polarisation linéaire verticale (LV). La géométrie expérimentale de mesure est présentée en Figure4.17(f). **D'autre part, des calculs de densité d'états partielles ont été mis en œuvre. Ces derniers permettent de connaître la contribution de chaque orbitale de chaque atome à la densité d'état totale.** Ainsi, il est possible de connaître l'origine des bandes et donc de remonter *in fine* à la chimie de celles-ci. Dans notre discussion, nous nous concentrerons sur les contributions des huit atomes au sein de la maille élémentaire de la MC de silice 2D : six atomes d'oxygène et deux atomes de silicium. Tous les détails concernant ces calculs sont donnés en Figure4.18.

En Figure4.17(a-d) sont présentées les données ARPES pour la MC de silice 2D à la surface du Ru(0001), dans le cas de la polarisation LH et LV. La dérivée seconde est utilisée afin de rendre plus lisible la gamme d'énergie pertinente pour laquelle les bandes caractéristiques de la silice 2D dispersent, c'est à dire dans la gamme [-7 , -14] eV sous le niveau de Fermi. En outre, en Figure4.17(e) sont tracées les densités d'états totales intégrées : en rouge et en bleu dans le cas des polarisations LH et LV respectivement.

Au sein du groupe de bandes "A", il existe de nombreuses bandes liées aux atomes de Ru de volume. Néanmoins, comme nous l'avons déjà discuté précédemment, l'hybridation entre les atomes de Ru de surface et les atomes d'oxygène conduit à l'apparition d'une bande dispersive avec la périodicité (2x2). Cette bande contribue à la densité d'états à -2 eV sous le niveau de Fermi. Ce point est confirmé par une contribution de l'atome d'oxygène 8, impliqué dans la liaison Ru-O, d'après nos calculs en Figure4.18(g). Au sommet du groupe de bandes "B", dont la contribution à la densité d'états totale est un pic très élargi après la croissance de silice 2D, il existe une autre bande ("B" pour la phase oxydée puis "B'" dans le cas de la silice 2D) caractéristique des liaisons Ru-O. Elle avait déjà été identifiée dans le cas du substrat propre et elle présentait une très faible modification de sa position et de sa courbure suite à l'hybridation avec l'oxygène. Elle est également présente dans le cas de la MC de silice 2D, conduisant à un épaulement à -5 eV sous le niveau de Fermi pour la densité d'états mesurée. **Cette épaulement correspond à de la densité d'états partielle de symétrie p_z pour l'atome 8 d'oxygène, au sein des liaisons Ru-O.** Il est important de noter que d'après la Figure4.18(g), nous devrions également avoir une contribution des états Ru-O à -8 eV. Ce point vient du fait que contrairement au cas des calculs présentés plus haut pour la 3O-(2x2), les atomes d'oxygènes connectés au substrat de ruthénium dans la structure utilisée ici n'ont pas été relaxés. Nous reviendront en détail sur ce point plus bas, en détaillant la nature des calculs DFT effectués ici.

En comparaison avec la 3O-(2x2), une importante augmentation du poids spectral dans la gamme d'énergie [-5 , -7] eV sous le niveau de Fermi est à noter (au sein du groupe de bandes "B"). Cette observation a déjà été mise en évidence dans la littérature, notamment à travers des travaux sur des phases amorphes de SiO₂ et GeO₂ [189]. **Elle a été attribuée à des états O_{2p} non liants des atomes d'oxygène impliqués dans les liaisons Si-O-Si au niveau de la couche supérieure de la MC de silice 2D.** C'est tout à fait cohérent avec nos calculs : en effet les atomes d'oxygène 1 à 3 (ceux du plan supérieur) présentent une contribution très importante dans cette gamme d'énergie, sans équivalent pour les atomes de silicium 4 et 5 : confirmant le scénario d'états non liant. De plus, les bandes observées en ARPES sont très peu dispersives. Cependant les atomes 6 et 7 impliqués pour leur part dans les liaisons Si-O-Ru (hollow et top respectivement) semblent également présenter une contribution non négligeable (de symétrie p_x and p_y) à cette énergie d'après nos calculs, et pourraient donc également participer à la densité d'états mesurée expérimentalement. A noter que la contribution de l'atome 6 apparaît étonnamment proche du Fermi d'après le calcul, contrairement à l'expérience.

La bande plate de la silice 2D, repérée par le numéro "1", est identifiée comme étant une bande issue de l'hybridation des orbitales p_z des atomes 4 et 6 au sein des liaisons Si-O-Ru (hollow). Cela est appuyé par nos calculs, avec une importante contribution de cette orbitale pour l'atome d'oxygène 6 et l'atome de silicium 4 à -7,5 eV sous le niveau de Fermi. De plus, cette bande est dramatiquement affectée par la modification de la polarisation. En effet elle disparaît complètement en polarisation LV (Figure 4.17(a)) alors qu'elle est bien visible en polarisation LH (Figure 4.17(b)). Cela est encore plus apparent lors de l'utilisation de la dérivée seconde des spectres bruts (Figure 4.17(c,d)).

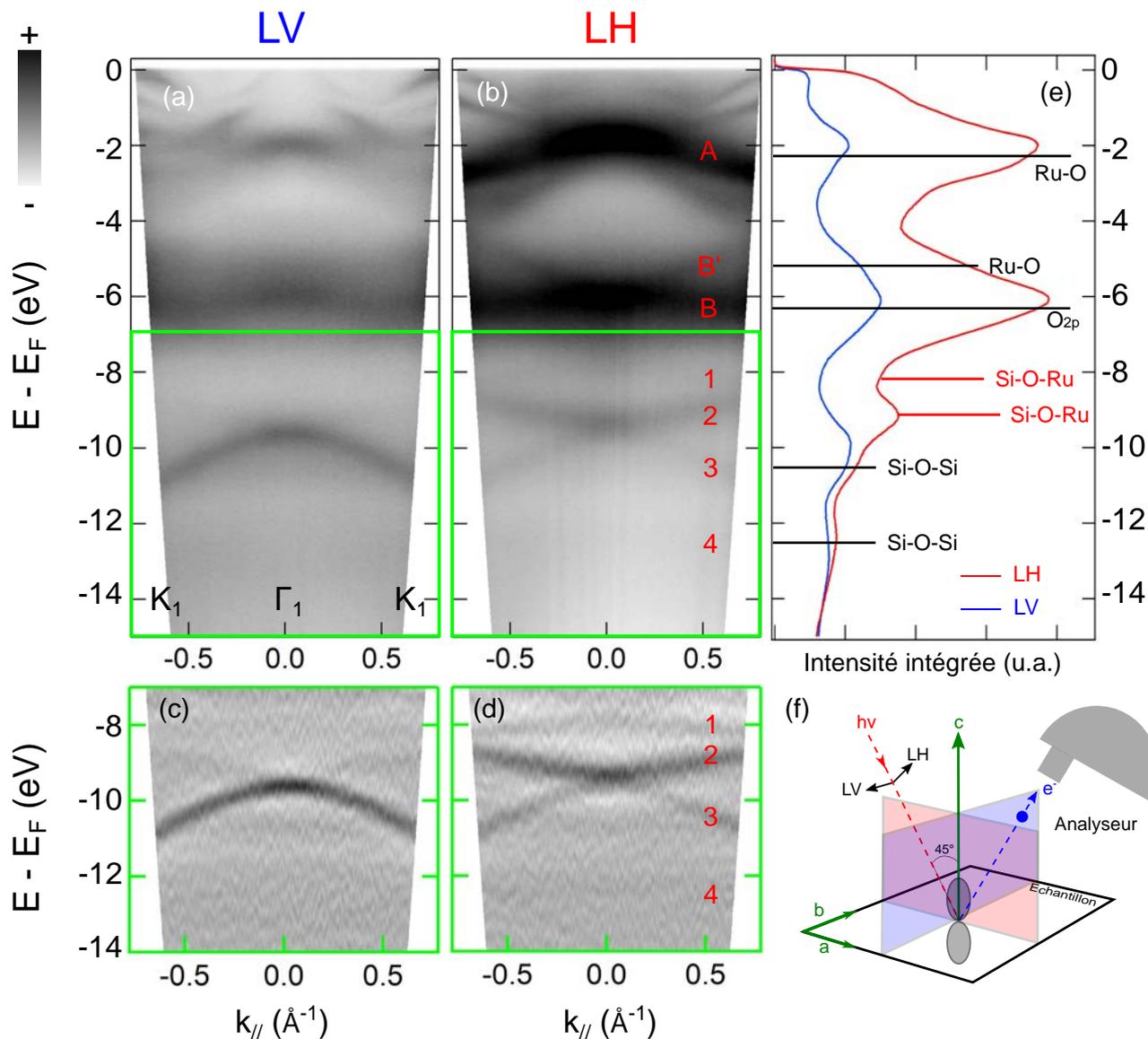


FIGURE 4.17 – Spectres ARPES mesurés à la MC dans la première ZB suivant la direction $K_1 - \Gamma_1 - K_1$ en (a) polarisation LV et (b) LH pour $h\nu = 40$ eV et $T = 300$ K. (c,d) Dérivées secondes des spectres donnés en (a,b) dans la région [-7,-14] eV. (e) Densités d'états intégrées des spectres (a,b) suivant $k_{||}$. Les mesures en bleu et en rouge correspondent respectivement au cas LV et LH. L'origine de chaque bande est repérée par une ligne horizontale. (f) Géométrie expérimentale de mesure sur la ligne Cassiopée du synchrotron Soleil.

Cette fluctuation très significative du poids spectral en fonction de la polarisation peut se comprendre par l'analyse de l'expression de l'intensité de photoémission. Celle-ci est proportionnelle à trois termes : (i) la fonction spectrale à un électron qui contient les effets d'interactions électroniques à N corps (ii) les éléments de matrice à un électron dépendant à la fois de la géométrie expérimentale et de la symétrie de l'état électronique excité (iii) la distribution de Fermi-Dirac du fait que les électrons soient des fermions. Nous avons vu que dans une

approche en trois étapes de la photoémission, les éléments de matrice à un électron sont proportionnels aux éléments de matrice de l'Hamiltonien dipolaire électrique entre l'état initial (état de Bloch) et l'état final (électron libre). Il existe des modèles pour estimer de manière quantitative ces éléments de matrice et ainsi essayer de comprendre la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque en photoémission. Nous en verrons un en particulier au cours de la troisième partie de ce manuscrit. Néanmoins, par des arguments de symétrie il est possible de mettre en évidence des règles de sélection en fonction de la symétrie de l'état initial (nature des orbitales impliquées dans les liaisons) et de la polarisation utilisée (linéaire, circulaire ...) lors de l'expérience. Ces considérations ne permettent pas de faire du quantitatif quant au poids spectral dans les différentes ZB mais simplement de remonter à la symétrie de l'état initial excité. On va alors pouvoir en déduire la nature d'une bande en fonction qu'elle présente ou non de l'intensité dans une polarisation donnée, par exemple.

Détaillons rapidement ces arguments de symétrie concernant les éléments de matrice de l'Hamiltonien dipolaire électrique. Tout d'abord, l'état final doit être pair par rapport au plan de détection (plan bleu en Figure 4.17(f)). En effet, si celui-ci est impair, la fonction d'onde de l'état final présente alors un nœud dans le plan de détection conduisant alors à la détection d'aucun électron. Sous cette condition, le produit de l'état initial et de l'Hamiltonien dipolaire électrique (ou du vecteur polarisation) doit être également pair par rapport au plan de diffusion des photons (plan rouge en Figure 4.17(f), considéré comme étant un plan de symétrie du cristal). Dans le cas contraire, l'élément de matrice à un électron sera égal à zéro et l'intensité de photoémission sera nulle tout le temps. Pour ce faire, **l'état initial et le vecteur polarisation doivent donc être simultanément pairs ou impairs.**

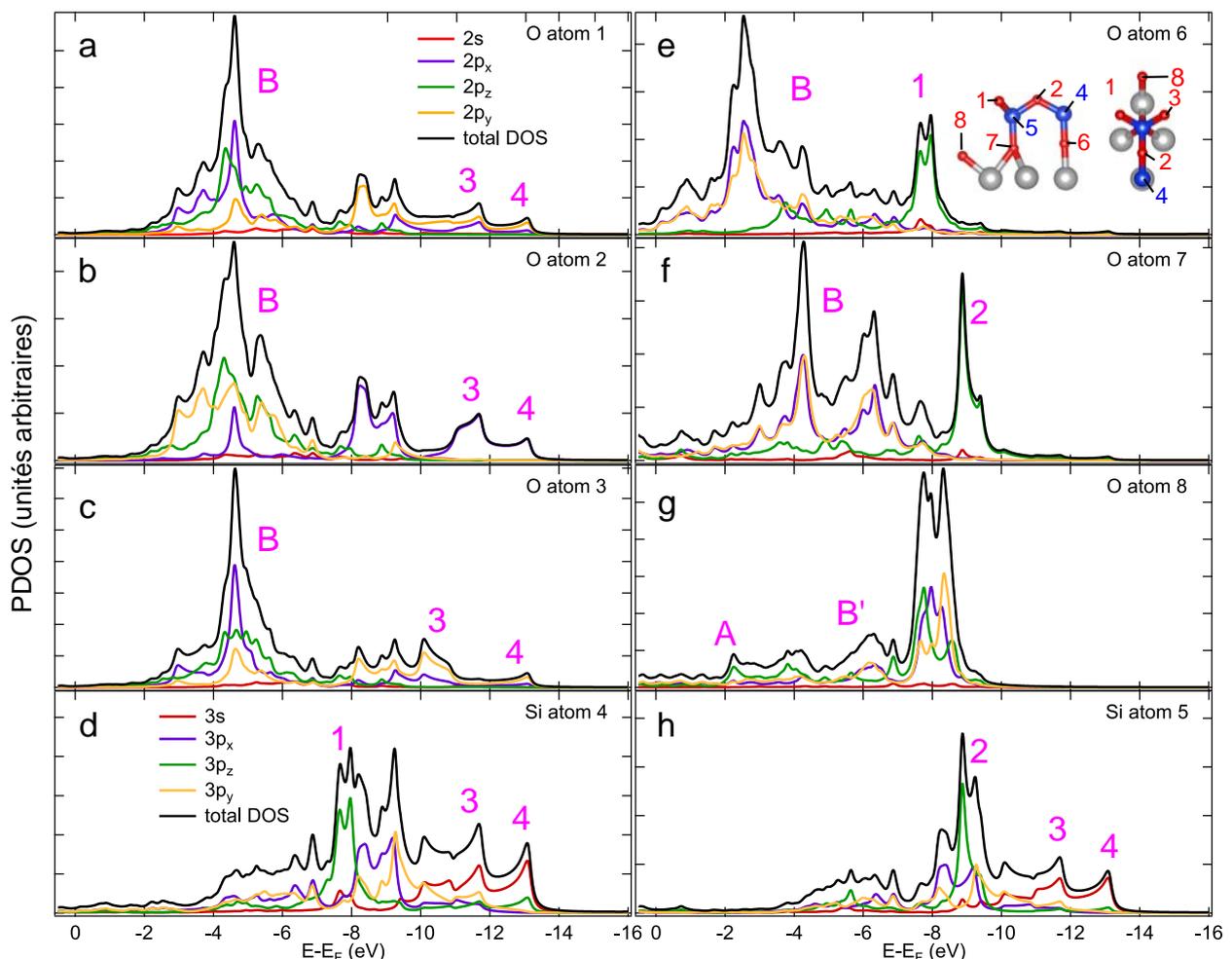


FIGURE 4.18 – Densités d'états partielles calculées par DFT pour chaque orbitale de chaque atome dans la structure de la MC de silice 2D. Les atomes sont étiquetés suivant le schéma donné à droite de (e).

Revenons alors à la discussion des bandes de la MC de silice 2D. Les orbitales en jeu sont des orbitales de symétrie p. Les orbitales p_z et p_x sont paires par rapport au plan de diffusion : ainsi le processus de photoémission ne donnera de l'intensité que dans le cas d'un vecteur polarisation pair par rapport à ce même plan, c'est à dire dans le cas de la polarisation LH. Concernant une orbitale de symétrie p_y , qui est impaire, seule la polarisation LV (impaire par rapport au plan de diffusion) donnera du poids spectral. **Ainsi la polarisation LV n'est pas sensible aux liaisons hors plan (p_z) mais uniquement à celles dans le plan. La polarisation LH est quant à elle sensible aux deux types de liaisons.** Ayant en tête ces arguments, nous comprenons alors pourquoi la bande "1" de symétrie p_z , d'après nos calculs de densité d'états partielle, ne présente pas de poids spectral en polarisation LV, contrairement au cas LH. On peut alors conclure que la bande "1" est liée à l'hybridation des orbitales p_z au sein de la liaison Si–O–Ru (hollow) hors plan.

La bande "2" est, pour les mêmes raisons, assignée à une hybridation des orbitales p_z de l'atome d'oxygène 5 et de l'atome de silicium 7, au sein de la liaison Si–O–Ru (top). En effet, chacune de ces deux orbitales présente un poids spectral important à une énergie centrée à -9 eV sous le niveau de Fermi, d'après nos calculs (4.18(f,h)). De plus, comme pour la bande "1", l'effet de la polarisation est très important : en polarisation LV il y a extinction alors qu'en LH il y a du signal, confirmant la nature hors plan de cette bande.

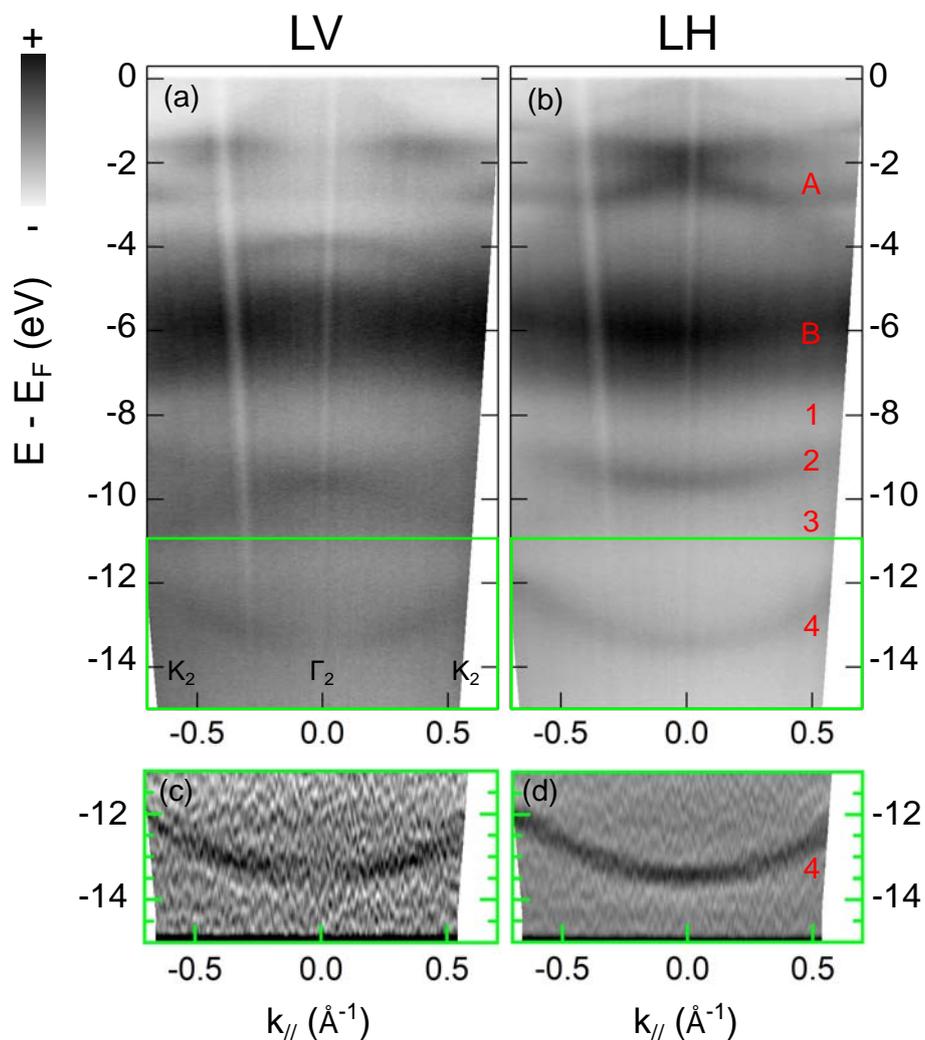


FIGURE 4.19 – Spectres ARPES mesurés à la MC dans la seconde ZB suivant la direction $K_2 - \Gamma_2 - K_2$ en (a) polarisation LV et (b) LH pour $h\nu = 40$ eV et $T = 300$ K. (c,d) Dérivées secondes des spectres donnés en (a,b) dans la région $[-11, -15]$ eV.

Dans le cas de la bande "3", nous observons de l'intensité à la fois en polarisation LH et en polarisation LV (maximum dans le cas LV). Cela traduit le fait que cette bande est associée à une liaison dans le plan, d'après notre discussion ci-dessus. Ce point est confirmé par nos calculs de densité d'états partielle. En effet, à -10 eV sous le niveau de Fermi, il y a de l'intensité à la fois pour les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ des atomes d'oxygène 1-2-3 et pour les orbitales 3s et 3p des atomes de silicium 4 et 5. Concernant les atomes d'oxygène 6-7-8, la densité d'état à cette énergie est nulle. **Cela conduit alors à interpréter l'origine de la bande "3" à une liaison Si–O–Si au sein du plan supérieur de la MC de silice 2D.**

La dernière bande numérotée "4", visible dans la deuxième ZB (Figure4.14(c)), est également identifiée comme étant une bande associée aux liaisons Si–O–Si dans le plan supérieur de la silice 2D. D'une part, cette bande est visible à la fois en polarisation LH et LV. Ce point est mis en évidence en Figure4.19 où l'on présente des mesures ARPES réalisées en polarisation LH et LV dans la seconde ZB, afin de rendre visible la bande pertinente. D'autre part, nos calculs de densité d'états partielle vont également dans ce sens : les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ des atomes d'oxygène 1-2-3 ainsi que les orbitales 3s des atomes de silicium 4-5 ont toutes une contribution non négligeable dans la gamme d'énergie [-12 , -13] eV correspondant à la dispersion de la bande "4" (sans équivalent pour les atomes d'oxygène 6-7-8). Cette dernière bande est donc associée à une hybridation des orbitales O_{2p} / Si_{3s} au niveau de la couche supérieur de la silice 2D.

La nature chimique de chacune des bandes, de chaque groupe de bandes de la MC de silice 2D a donc pu être identifiée. Cela est rendu possible grâce à la combinaison de mesures ARPES dépendantes de la polarisation, permettant de distinguer les liaisons dans le plan et hors plan, et de calculs de densité d'états partielle conduisant à une connaissance précise de la contribution de chaque orbitale de chaque atome à la structure de bandes. En particulier, nous avons mis en évidence quatre bandes dispersives dans la région [-8 , -14] eV sous le niveau de Fermi. **Elles sont étiquetées de manière non ambiguë à des liaisons Si–O–Ru et Si–O–Si au sein du matériau. Les bandes "1-2" correspondent aux liaisons Si–O–Ru hors plan connectant la couche de silice au substrat de Ru alors que les bandes "3-4" sont associées aux liaisons Si–O–Si planaire dans le plan supérieur de la silice 2D.**

Dans le cas de la BC déconnectée du substrat de Ru(0001), on s'attend à une rupture des liaisons Si–O–Ru et donc à une disparition des bandes "1-2". Au contraire les bandes "3-4" devraient persister, et peut être être multipliées du fait de l'existence de deux plans superposés, connectés entre eux (Figure4.11(c)). Nous reviendrons sur ce point précis lors de l'étude de la BC de silice 2D sur Ru(0001) au cours du Chapitre 5 de ce manuscrit. Cela viendra alors confirmer ou contredire notre analyse concernant la nature chimique des bandes au sein de la MC de silice.

Remarques générales concernant les calculs DFT

Les calculs de structure électronique présentés plus haut ont été réalisés sur un modèle atomique non-relaxé pour lequel l'angle Si–O–Si du Si_2O_6 a été ajusté afin de reproduire dans les calculs au mieux la structure de bandes expérimentale. Ce sont ces résultats que nous avons présentés pour la monocouche. Bien que cette approche semble avoir relativement bien fonctionné, on a noté un problème concernant le groupe de bandes dans la région [-7 , -9] eV sous le niveau de Fermi. Alors qu'expérimentalement nous n'observons que quatre bandes "1-2-3-4", de nombreuses autres bandes sont visibles dans le calcul.

Ce point trouve une explication dans le fait que les atomes d'oxygène connectés au ruthénium dans le cas de la MC n'ont pas la position adéquate, au contraire du cas de la $3O-(2 \times 2)$ (voir Figure4.8(b)). On peut alors imaginer que si nous utilisons les positions des atomes d'oxygènes de la $3O-(2 \times 2)$ en plus de la structure de la silice, nous n'aurions plus ce problème. Ce point est illustré en Figure4.20. Dans cette figure, nous représentons en (a) la structure de bandes de la $3O-(2 \times 2)$ et en (b) la structure de bande de la MC de silice 2D connectée au Ru(0001) sans oxygène en liaisons Ru–O. On imagine alors facilement qu'en "combinant" ces deux structures, nous n'obtiendrions que les quatre bandes mesurées expérimentalement (voir Figure4.20(c)) confirmant ainsi le fait que les bandes à plus basse énergie de liaisons sont uniquement liées aux liaisons Si–O–Si et Si–O–Ru. Cela n'a pas pu être fait dans les calculs présentés plus haut, expliquant en particulier l'existence d'état Ru–O

supplémentaires dans la région $[-7, -9]$ eV sous le niveau de Fermi. Notons également que la bande "2" semble en réalité être composée de deux bandes d'après le calcul, demandant des investigations expérimentales plus fines.

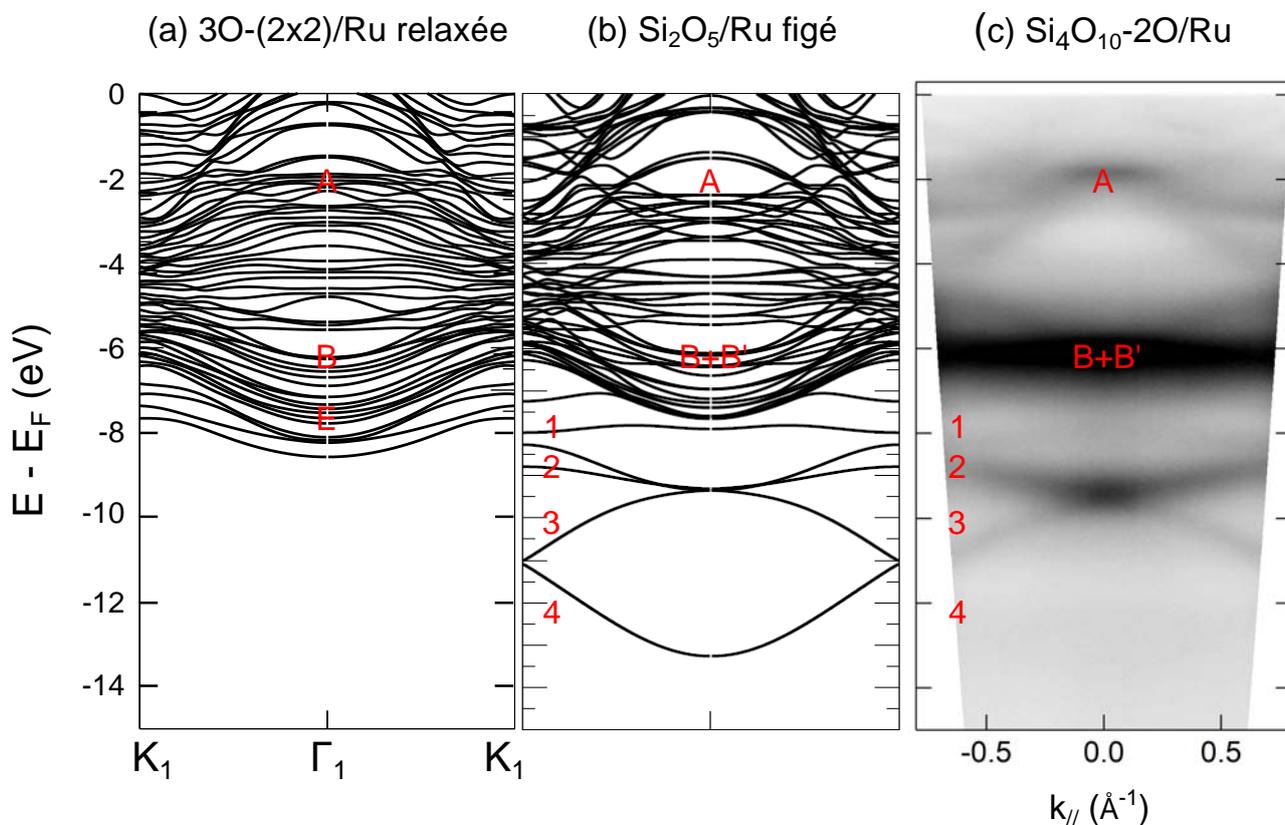


FIGURE 4.20 – Structures de bandes calculées par DFT suivant la direction $K_1-\Gamma_1-K_1$ pour la (a) $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$ relaxée avec FIREBALL et (b) la MC de silice 2D figée à la surface du $Ru(0001)$ sans atome d'oxygène connecté au substrat. (c) Spectre ARPES suivant la direction de haute symétrie $K_1-\Gamma_1-K_1$ en polarisation LH, avec $T = 300$ K et $h\nu = 40$ eV pour la MC de silice 2D. Les bandes sous -8 eV sont des états bidimensionnels de surface, associés à la silice 2D.

De nouveaux calculs sont actuellement en cours pour essayer de converger vers un nouveau modèle atomique moins contraint. Ces calculs préliminaires (réalisés avec le code VASP) semblent converger vers des résultats similaires, ne modifiant pas l'interprétation globale donnée plus haut. En particulier, on semble retrouver l'apparition d'au moins quatre bandes à haute énergie de liaison dont deux sont attribuées aux liaisons Si—O—Si comme dans le cas des calculs FIREBALL. En outre, nous retrouvons également des bandes Si—O—Ru mais dont la position en énergie est différente par rapport au modèle discuté jusqu'ici (et donc pas en parfait accord avec l'ARPES). Cela fait l'objet d'un travail théorique conséquent visant à comprendre pourquoi le positionnement de ces bandes n'est pas forcément aussi bien reproduit avec un modèle moins contraint; une explication possible serait la difficulté à bien reproduire la hauteur de la couche par rapport au substrat de ruthenium, affectant ainsi directement les bandes associées aux liaisons Si—O—Ru et non les bandes type Si—O—Si. **Ainsi, on peut dire que notre premier modèle nous a permis de saisir la physique du système et comprendre tout du moins partiellement l'origine des bandes observées expérimentalement, mais que des investigations supplémentaires sont nécessaires (et actuellement en cours) pour déterminer un modèle pleinement satisfaisant.**

Recuit sous ultra-vide de la MC et régénération sous atmosphère d'O₂

Dans le but de générer la transition de phase à la MC que nous avons mentionnée plus haut, nous avons décidé de recuire notre échantillon sans atmosphère d'oxygène. En effet, **dans le papier de B. Yang et al [159], une transition de phase à la MC a été mise en évidence après un recuit sans atmosphère d'oxygène à une température de 800°C**. Ce recuit induirait alors la désorption partielle des atomes d'oxygène connectés directement au substrat de Ru, se traduisant par une diminution de 9 % de la composante O–Ru en XPS. De plus les composantes des raies de cœur Si_{2p} et O_{1s} associées aux liaisons Si–O–Si sont décalées en énergie de près de 0,5 eV d'après leurs mesures (du fait de la sous-oxydation du substrat de Ru : nous observerons le même phénomène dans le cas de la BC). Au delà de ces changements de stœchiométrie, cette transition de phase semble se manifester par une modification dramatique de la structure de la MC. En effet, dans la même publication, une phase tournée de 30° a été observée en LEED. En outre, cette rotation de la structure s'accompagnerait par une contraction du paramètre de maille (et donc à une dilatation du cliché LEED dans l'espace réciproque), passant alors de 5,42 Å à 5,23 Å. Les deux phases étant en coexistence, le cliché LEED met en évidence deux clichés tournés l'un par rapport à l'autre avec en plus un Moiré, caractéristique d'un faible désaccord paramétrique entre les deux phases en présence. Des modifications dans les modes de vibrations de chacune des liaisons impliquées, visibles à travers les spectres IRAS, sont également observées lors de cette transition. Néanmoins, au delà de toutes ces différences entre la phase non tournée et la phase tournée à la MC, la nature des liaisons chimiques ne semble pas être affectée laissant ainsi existants les liens Si–O–Ru, Si–O–Si et O–Ru.

Cette transition de phase devrait alors induire des modifications de la structure électronique et notamment de la structure de bandes. En effet, une rotation de la structure dans l'espace direct induit également une rotation de la ZB. En particulier, une rotation de 30° transforme les points M en points K et inversement. On peut alors s'attendre à des modifications importantes de la structure électronique : fermeture du gap observé précédemment au point M qui devient un point K et ouverture d'un gap au point K qui devient un point M. En outre, la contraction du paramètre de maille dans l'espace direct dilate la ZB dans l'espace réciproque. Ainsi, les points de haute symétrie devraient être visibles à des valeurs de vecteur d'onde différentes et donc à des angles d'émission différents (pour une valeur d'énergie de photon égale) en ARPES. Finalement, on peut s'attendre à ce que les liaisons chimiques soient plus ou moins modifiées, en particulier les angles entre les atomes au sein de ces liaisons. On peut donc imaginer une modification de la courbure de chacune des bandes, leur position en énergie etc. De plus, si cette transition de phase n'engendre pas la rupture de liaisons chimiques, on devrait alors conserver le nombre de bandes. On pourra alors valider ou au contraire invalider le scénario évoqué dans le papier de B. Yang et al [159].

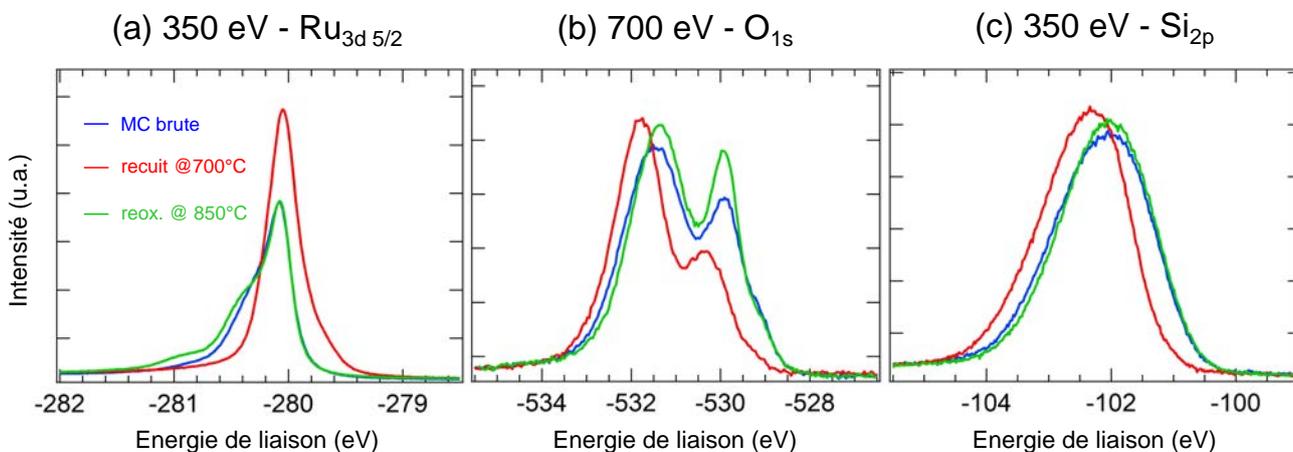


FIGURE 4.21 – Spectres XPS pour une MC de silice 2D brute (bleu), après recuit sans oxygène (rouge) et après réoxydation sous ultra-vide (vert). (a) Raie de cœur du Ru_{3d5/2}, (b) de l'O_{1s} et (c) du Si_{2p}.

Ainsi nous sommes partis d'un échantillon d'environ 1,15 MC de silice 2D à la surface du Ru(0001), comme en témoignent les spectre XPS présentés en Figure 4.21 (spectres bleus), le cliché LEED et le spectre ARPES en Figure 4.22(a). Ces mesures expérimentales ont été réalisées sur un échantillon différent de ce que nous avons étudié jusqu'ici, elles sont néanmoins tout à fait similaires prouvant la grande reproductibilité de notre processus de synthèse. Seul le nombre d'oxygènes connectés au substrat peut varier légèrement entre différentes préparations, car ce nombre dépend à la fois de la saturation de la 3O-(2x2) initialement préparée et de la quantité d'oxygène introduit dans la chambre au cours de tout le processus.

L'échantillon est alors recuit à une température de 700°C pendant 10 min, sans pression partielle d'oxygène, dans le but de reproduire la transition de phase observée dans la littérature. Les spectres XPS obtenus après recuit sont présentés en Figure 4.21 (spectres rouges). La raie de cœur Ru_{3d_{5/2}} transite d'une forme caractéristique de la MC (en bleu) vers un spectre qui ressemble fortement au spectre relevé à la surface de la O(2x2)/Ru(0001) (voir Figure 4.4(c)). En effet, les composantes Ru(3O), Ru(2O) et Ru-O-Si semblent avoir disparu au profit de la composante Ru(bulk), Ru(1O) et Ru(surface), traduisant d'une part une sous-oxydation importante de la couche ainsi formée et d'autre part la désorganisation de la structure par rupture des liaisons Ru-O-Si. Concernant la raie de cœur de l'O_{1s}, la composante Si-O-Si ne perd pas de poids spectral mais est décalée à basse énergie de liaison d'environ -0,4 eV. Au contraire les composantes Si-O-Ru et O-Ru sont dramatiquement affectées. Il semblerait que toutes ces dernières perdent en intensité, traduisant le fait qu'à la fois de l'oxygène connecté uniquement au substrat de Ru et des oxygènes au sein des liaisons Si-O-Ru ont disparu. Finalement la raie de cœur du Si_{2p} est, à l'image de la composante Si-O-Si pour l'O_{1s}, décalée de -0,4 eV et d'intensité constante. La sous-oxygénation de la couche se traduit alors en XPS par un décalage à basse énergie de liaison des raies de cœur, que cela soit pour le silicium ou pour l'oxygène. Nous verrons que nous retrouverons cette propriété dans le cas de la BC de silice 2D, ce qui a déjà été observé dans la littérature. Au contraire, plus la couche est oxydée, plus les raies de cœur sont décalées à haute énergie de liaison.

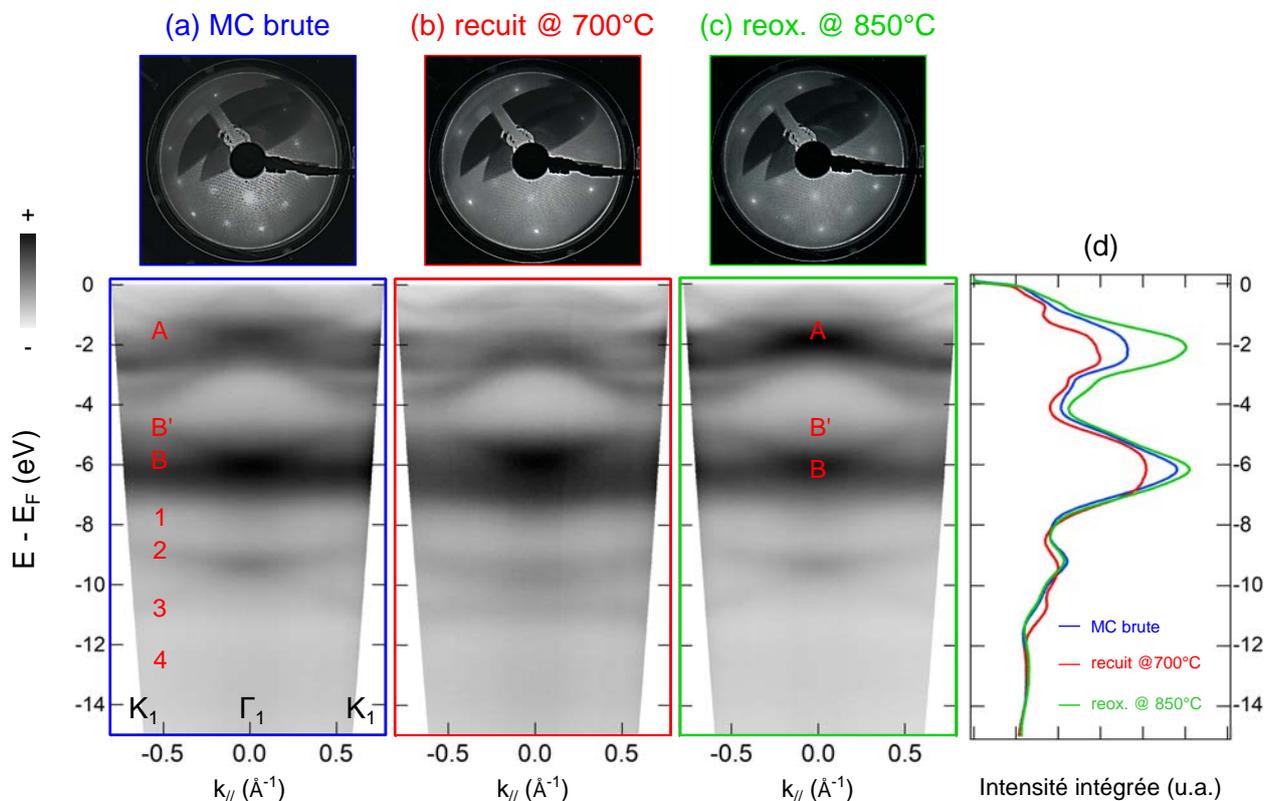


FIGURE 4.22 – Spectres ARPES ($T = 300$ K et $h\nu = 40$ eV) et clichés LEED ($E = 80$ eV) pour une MC de silice 2D (a) brute, (b) après recuit sans oxygène et (c) après réoxydation sous ultra-vide. (d) Densités d'états intégrées pour chacun des spectres ARPES en (a-c).

Toutes ces observations en XPS nous conduisent à conclure que le recuit a dramatiquement affecté la couche de silice 2D. **Il semblerait que l'échantillon obtenu soit sous-oxydé et que seul un oxyde de silicium peu ordonné soit conservé en surface.** Cette perte de structuration semble être liée à la fois à la rupture des ponts Si–O–Ru et à la diminution du nombre d'oxygènes connectés au substrat de Ru. Les liaisons Si–O–Si sont quant à elles peu affectées. On peut alors imaginer que si l'on recuisait encore à plus haute température, on pourrait franchir la barrière énergétique nécessaire à la rupture de ces liaisons et ainsi totalement décomposer la couche en question, jusqu'à son démouillage total.

Ce scénario est conforté par les mesures LEED et ARPES (Figure 4.22(b)). D'une part le cliché LEED met en évidence une atténuation importante du signal de la (2x2) caractéristique de l'ordre à longue distance de la MC de silice 2D. Cette atténuation est corroborée par l'augmentation du signal de la (1x1) du Ru, qui est facilement mise en évidence du fait que les pics de diffraction associés au substrat sont beaucoup plus fins. D'autre part, le spectre ARPES met en lumière une atténuation importante du groupe de bandes "A", dont le signal provient majoritairement des liaisons Ru–O en au sein des reconstructions de surface d'oxygène. En particulier, le maximum d'intensité à -2 eV à l'émission normale est fortement atténué. Cela met donc en évidence une sous-oxygénation importante de la couche analysée. Le groupe de bandes "B" est quant à lui peu affecté, ce qui est cohérent avec le fait qu'en XPS il y a peu de modification au niveau des liaisons Si–O–Si (on rappelle que le groupe de bandes "B" est associé aux états non liants des oxygènes au sein de ces liaisons).

Les bandes "1-2-3-4" sont au contraire fortement modifiées par le recuit. D'une part ces bandes dispersives dans le cas d'une MC de silice 2D cristalline tendent vers des bandes plates caractéristiques d'une phase amorphe dans le cas de la MC recuite. D'autre part, la densité d'états intégrée présentée en rouge en Figure 4.22(d), semble traduire un transfert de poids spectral du massif caractéristique des états "1-2" vers celui des états "3-4", mettant ainsi en évidence une possible redistribution des électrons dans les différentes liaisons chimiques : la rupture des liaisons Si–O–Ru profite aux liaisons Si–O–Si.

En conclusion, le recuit que nous avons réalisé sur la MC de silice 2D n'a pas eu l'effet escompté. La transition de phase caractéristique n'a pas été observée dans notre cas, sans doute du fait d'un recuit trop long qui a eu pour effet de retirer un trop grand nombre d'atomes d'oxygène dans la structure, la déstabilisant et la rendant amorphe. La couche obtenue est sans doute composée d'îlots 3D amorphes et de surface de Ru nue sous-oxydée.

La couche obtenue apparaissant ainsi fortement sous-oxygénée, nous avons décidé de la recuire de nouveau mais cette fois-ci sous atmosphère d'oxygène. On recuit alors l'échantillon à 850°C sous 3.10^{-6} mbar d'oxygène. **L'objectif de cette expérience est de régénérer la silice 2D et de potentiellement la recristalliser.** Les spectres XPS obtenus après recuit sont représentés en Figure 4.21 en couleur verte. On retrouve alors parfaitement les spectres initiaux sur la MC de silice 2D originelle. En particulier, la raie de cœur du Si_{2p} retrouve sa position et son aire est parfaitement identique (au positionnement de l'échantillon et autres incertitudes de mesures près). Les raies de cœur du $Ru_{3d5/2}$ et de O_{1s} sont néanmoins légèrement différentes. En effet, le spectre du $Ru_{3d5/2}$ présente une forme parfaitement similaire à haute énergie de liaison, c'est à dire que les composantes bulk et Ru–O–Si sont parfaitement similaires dans les deux cas. Par contre à basse énergie de liaison, on voit une contribution plus importante des composantes Ru(3O) et Ru(2O) ce qui met en évidence le fait que **d'une part nous avons réoxydé la surface mais que nous l'avons réoxydée davantage qu'elle ne l'était avant le premier recuit.** D'autre part le spectre de O_{1s} met en évidence une contribution beaucoup plus importante à -529,8 eV d'énergie de liaison. Considérant le fait que la composante à plus basse énergie de liaison Si–O–Ru (top) n'est pas affectée, on en déduit que c'est également le cas pour la composante Si–O–Ru (hollow), et donc on peut conclure que la hausse de poids spectral de la contribution à -529,8 eV est uniquement liée à une hausse de la composante O–Ru. Ce point est tout à fait cohérent avec le spectre du Ru_{3d} , mettant en évidence un échantillon (en particulier le substrat en lui même) réoxydé davantage par rapport au départ. La contribution Si–O–Si est quant à elle identique, au même titre que la composante Si_{2p} (encore une fois au positionnement de l'échantillon près).

Nous avons alors réalisé du LEED et de l'ARPES sur cet échantillon réoxydé. Le cliché LEED présenté en haut de la Figure 4.22(c) apparaît comme étant très similaire à celui de la Figure 4.22(a). On retrouve en particulier

une (2x2) diffuse, caractéristique d'une MC de silice 2D cristalline. Les spots de la (1x1) sont élargis car masqués par ceux de la surstructure de surface. Le spectre ARPES retrouve également une structure très similaire. En particulier, on retrouve des dispersions quasi identiques dans la région [-8 , -15] eV à travers les bandes "1-2-3-4" comme confirmé par les densités d'états en Figure 4.22(d). Cependant des différences apparaissent plus proche du niveau de Fermi. En effet, les bandes "B" et "A" retrouvent leur dispersion tout en étant maximisées par rapport à l'échantillon avant les recuits successifs (très marqué pour le bloc de bandes "A"). **Cette hausse est associée à une oxydation supplémentaire du substrat et donc à un renforcement des états hybridés Ru-O. Cela est tout à fait cohérent avec nos observations en XPS démontrant une oxydation supérieure par rapport à l'échantillon initial.**

D'autre part la hausse de poids spectral dans le bloc "B" est associée à la maximisation de la bande "E" caractéristique d'états hybridés Ru-O. Cette hausse est faible car ces états sont mélangés avec un poids spectral conséquent issu des états non liants des oxygènes dans le plan supérieur de la silice.

Nous n'avons donc pas été capable de mettre en évidence la transition de phase à la MC lors de cette expérience. Cependant nous avons réussi à montrer qu'il était possible d'amorphiser la MC en réduisant sa stoechiométrie en oxygène tout en conservant celle en atomes de silicium, par un recuit à 700°C. **D'autre part il est possible de totalement la régénérer par un recuit sous oxygène, comme lors de sa préparation initiale.** En fonction des conditions de ce recuit il est possible de plus ou moins oxyder la couche. Cette différence d'oxydation entre le film initial et le film réoxydé a été clairement mise en évidence par l'XPS et l'ARPES, permettant de confirmer notre étiquetage des différentes contributions en XPS et des différentes bandes caractéristiques des liaisons Ru-O en ARPES.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, une MC de silice 2D à la surface d'un monocristal de Ru(0001) a été synthétisée. Ses propriétés structurales ont été étudiées, en bon accord avec la littérature. Des mesures XPS haute résolution ont permis de résoudre tous les sites des atomes d'oxygène dans la structure, information jusqu'ici manquante. Cela vient conforter le modèle de structure accepté jusqu'ici pour ce système. Finalement, les propriétés électroniques et en particulier la structure de bandes ont été mesurées par ARPES. La MC de silice 2D met en évidence des états dispersifs 2D caractéristiques des liaisons Si-O-Ru, Si-O-Si et O-Ru dans la structure. Les calculs DFT utilisant le modèle structural confirmé par STM et XPS sont en très bon accord avec les mesures ARPES. Bien que ces calculs soient issus d'une structure qui a été artificiellement figée, ils capturent bien la physique du système. Néanmoins, des calculs mieux optimisés sont en cours avec le code de calculs VASP, dans le but d'obtenir l'ensemble des propriétés électroniques à partir d'un modèle de structure relaxé dans son entièreté et non partiellement contraint.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre introductif de cette partie, la silice 2D peut également être stable sous la forme d'une BC à la surface du Ru(0001). L'étude de cette BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) fera l'objet de notre prochain chapitre. L'objectif est d'étudier précisément la transition MC vers BC, en particulier du point de vue des propriétés électroniques par XPS haute résolution et par ARPES.

Au-delà de la monocouche : étude d'une bicouche de silice ultra-fine à la surface du Ru(0001)

Dans ce troisième et dernier chapitre, nous nous intéressons maintenant à la croissance d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001). En effet, à l'instar du Mo(112), le Ru peut être a priori l'hôte d'une telle phase pour la silice 2D, en plus de la MC [190]. On rappelle que la structure de la BC a déjà été étudiée dans la littérature [183, 191]. Elle consiste en deux plans superposés de tétraèdres de SiO_4 ayant un atome d'oxygène en commun (voir Figure 3.6(b)). **Le point important est qu'il a été montré que cette BC est déconnectée de son substrat, l'interaction entre les deux n'étant plus des liaisons covalentes mais des liaisons type van der Waals.**

D'une part notre objectif est de réaliser la synthèse d'une BC cristalline sur notre substrat de Ru(0001), ainsi que d'en étudier les propriétés structurales. D'autre part, nous avons pour but d'étudier ses propriétés électroniques. Nous recherchons en particulier à mettre en évidence les modifications de la structure électronique de ce matériau 2D lors de la transition de la MC vers la BC, avec peut être des signatures non ambiguës liées à la déconnexion de la couche de son substrat.

5.1 Etude de la croissance depuis la $3\text{O}-(2 \times 2)/\text{Ru}(0001)$ jusqu'à une BC de silice 2D par LEED, XPS et ARPES sur la ligne Cassiopée

Dans cette première section, nous allons nous intéresser à la croissance d'une BC de silice 2D à la surface de notre monocristal de Ru(0001). Pour ce faire, nous allons naturellement suivre la même procédure que lors de l'étude de la MC. Ainsi, nous allons procéder à la même préparation, à la différence que nous allons déposer deux fois plus de silicium par rapport au cas de la MC. On rappelle que la procédure utilisée est donnée en Figure 4.10. Néanmoins afin de comprendre au mieux le processus de croissance, nous allons faire plusieurs points en taux de couverture. De cette façon, nous pourrons voir l'évolution des clichés LEED, des spectres XPS haute résolution ainsi que des spectres ARPES. Cette première étude a été réalisée au cours d'une semaine synchrotron sur la ligne Cassiopée à Soleil.

Le point de départ de cette étude est à nouveau la **surstructure d'oxygène $3\text{O}-(2 \times 2)$** à la surface de notre monocristal de Ru(0001). Comme pour le cas de la MC, nous partons de cette surface afin d'avoir une oxydation la plus importante possible de la couche ainsi formée (nous avons vu dans la dernière section du chapitre 4 que c'était fondamental pour avoir une MC cristalline et stœchiométrique). Celle-ci est obtenue après l'étape (a) donnée en Figure 4.10. Nous retrouvons des raies de cœur tout à fait similaires à ce que l'on avait déjà observé sur cette surface (voir Figure 5.1 (a-c)). En effet, l' O_{1s} ne met en évidence qu'une seule composante caractéristique d'un seul site de surface O-Ru. Concernant le $\text{Ru}_{3d5/2}$, quatre composantes sont identifiables correspondant aux atomes de Ru inéquivalents dans la structure : Ru bulk, Ru(10), Ru(20) et finalement Ru(30).

Finalement, la raie de cœur du Si_{2p} est parfaitement monotone est égale à zéro. Cela est logique car nous n'avons pas encore déposé de Si à la surface. En outre, nous avons réalisé du LEED et de l'ARPES sur la surface comme illustré en Figure 5.2(a). Le cliché LEED met en évidence une reconstruction de surface (2x2) caractéristique et l'ARPES est en bon accord avec ce que nous avons observé précédemment : un groupe de bandes "A" proche du niveau de Fermi et des bandes "B" et "E" à plus basse énergie de liaison.

Le premier point en **taux de couverture correspond à 0,35 MC**. A noter que chaque taux de couverture est indicatif et ne correspond pas à une valeur précise extraite de mesures STM, c'est une estimation correspondant à la fois à l'analyse de la forme des raies de cœur en XPS et de la quantité de Si déposée. Pour un tel taux de couverture, on peut imaginer que la surface est partiellement recouverte de $3\text{O}-(2 \times 2)$ et d'un oxyde de silicium SiO_2 peu ou pas organisé. On peut penser à des îlots de SiO_2 en surface, qui du fait d'un taux de couverture trop peu élevé ne peuvent pas s'organiser sous la forme de silice 2D cristalline. Cela se traduit en XPS par l'apparition d'une composante à -102,7 eV au niveau de la raie de cœur du Si_{2p} , caractéristique d'atomes de Si fortement oxydés. De plus la raie de cœur de l' O_{1s} met en évidence deux composantes : la plus à droite correspond aux liaisons O-Ru, signature de la $3\text{O}-(2 \times 2)$ et la seconde à plus basse énergie de liaison à des liaisons Si-O-Si au sein de la silice amorphe. Finalement la raie de cœur du $\text{Ru}_{3d5/2}$ présente quelques modifications par rapport au cas de la $3\text{O}-(2 \times 2)$. Les composantes Ru(3O) et Ru(2O) ne sont pas ou très peu affectées, alors qu'il semblerait au contraire qu'il y est une diminution des composantes Ru(1O) et Ru(bulk). D'après ces différentes raies de cœur, on peut alors imaginer qu'on a des régions de l'échantillon avec une $3\text{O}-(2 \times 2)$ plus saturée que précédemment (réduisant ainsi la contribution Ru(1O) au profit des deux autres) et des régions avec de la silice amorphe, réduisant ainsi la composantes bulk. Le cliché LEED et l'ARPES présentés en Figure 5.2(b) mettent en évidence une surstructure (2x2) plus diffuse et une structure de bandes très peu modifiée par rapport à la $3\text{O}-(2 \times 2)$ car dominée par la contribution de cette dernière.

Nous arrivons alors à un **taux de couverture de 0,9 MC**. A ce stade, nous commençons à former sur une très grande majorité de l'échantillon de la silice 2D cristalline sous la forme d'une MC. Cela se traduit alors par l'apparition dans le spectre XPS de l' O_{1s} de liaisons Si-O-Ru (top/hollow) caractéristiques de la connexion de la MC au substrat de Ru, à -529,8 et -529,1 eV d'énergie de liaison respectivement. Il y a également la présence de la composante Si-O-Si à une énergie de liaison plus faible que dans le cas de la phase amorphe observée à 0,35 MC. Cela s'explique par le fait que dans la structure de la MC cristalline, les atomes de Si sont moins oxydés. On retrouve également cela dans le cas de la raie de cœur du Si_{2p} avec d'une part une augmentation de l'aire intégrée (du fait d'une plus grande quantité de silicium déposée en surface) et d'autre part un décalage à faible énergie de liaison du fait d'une oxydation plus faible des atomes de Si dans la MC : -102 eV dans le cas du taux de couverture de 0,90 MC. Cependant la raie de cœur du Si_{2p} peut être décomposée en deux contributions : la première est à la même position que pour le cas du taux de couverture de 0,35 MC (-102,7 eV) et la deuxième est à une position égale à -101,7 eV comme dans le cas du taux de couverture de 1,15 MC discuté lors de l'étude de la MC précédemment. Ainsi on peut imaginer que nous avons 0,90 MC de silice 2D en surface dont une partie reste amorphe (et donc plus oxydée) conduisant alors à cette élargissement à gauche en XPS (élargissement également présent dans le cas de l' O_{1s}). Finalement concernant la raie de cœur du $\text{Ru}_{3d5/2}$, on retrouve quelque chose de similaire à ce que l'on avait observé pour 1,15 MC (les spectres à 1,15 MC pour les différentes raies de cœur sont présentés de nouveau en Figure 5.1 pour la comparaison) avec cependant des contributions Ru(xO) et Ru bulk plus marquées du fait de la présence résiduelle de $3\text{O}-(2 \times 2)$ en surface en plus des 0,90 MC. Le cliché LEED (Figure 5.2(c)) met en évidence une surstructure de surface (2x2) encore plus diffuse que dans le cas du taux de couverture précédent, démontrant le fait que l'échantillon est composé en grande majorité d'une MC cristalline (qui reste moins ordonnée qu'une surstructure d'oxygène donc avec un LEED un peu moins bon). Cela est confirmé en ARPES par l'apparition de la série de bandes "1-2-3-4" caractéristiques de la formation de la MC de silice 2D. On retrouve un spectre ARPES très similaire à ce que l'on avait observé en Figure 4.13(c). En effet, dans les deux cas les échantillons sont principalement composés de MC cristalline.

Nous avons alors réalisé la synthèse d'un échantillon avec un **taux de couverture supérieur, égal à environ 1,3 MC**. La raie de cœur de l' O_{1s} met à nouveau en évidence plusieurs composantes. Comme dans le cas de l'échantillon de 1,15 MC, on peut montrer que quatre composantes sont associées à la MC et une dernière est

associée au début de la formation de la BC, dont la structure est donnée en Figure 5.1(f). Ce point est confirmé par le fait que le pic à plus basse énergie de liaison est davantage décalé à gauche du fait que la proportion de BC de silice 2D soit plus importante dans le cas du taux de couverture de 1,30 par rapport au cas 1,15. En effet, la contribution Si–O–Si(BC) est positionnée à -532,0 eV (position qui peut varier en fonction de la préparation et notamment en fonction de l'oxydation de la surface, comme on le verra par la suite) alors que la Si–O–Si (MC) est centrée à -531,1 eV. Ainsi plus la composante BC va dominer, plus la contribution globale sera décalée à gauche, c'est bien ce que l'on observe. Le raisonnement est identique pour la raie de cœur du Si_{2p}. Plus le taux de couverture augmente, plus la proportion de BC est importante et donc plus la raie de cœur sera décalée à basse énergie de liaison. Ce dernier point est lié au fait que deux contributions à la raie de cœur existe : Si(MC) centrée à -101,7 eV et Si(BC) à -102,7 eV. La raie de cœur du Ru_{3d5/2} est quant à elle peu modifiée par rapport au cas 1,15 MC : les composantes bulk et Ru–O–Si augmentent aux dépens des composantes Ru(xO) par rapport au cas 0,90 MC. En Figure 5.2(d) sont présentés le cliché LEED et le spectre ARPES correspondant. Ces derniers sont très similaires aux cas 0,90 MC et 1,15 MC. La seule différence réside dans l'atténuation de plus en plus notable du groupe de bandes "A" et de la bande "B" associées aux liaisons Ru–O. Cette atténuation est liée au fait que la photoémission est une technique de surface ; ainsi plus le taux de couverture est important, moins la sensibilité aux atomes d'oxygène uniquement connectés au substrat sera grande.

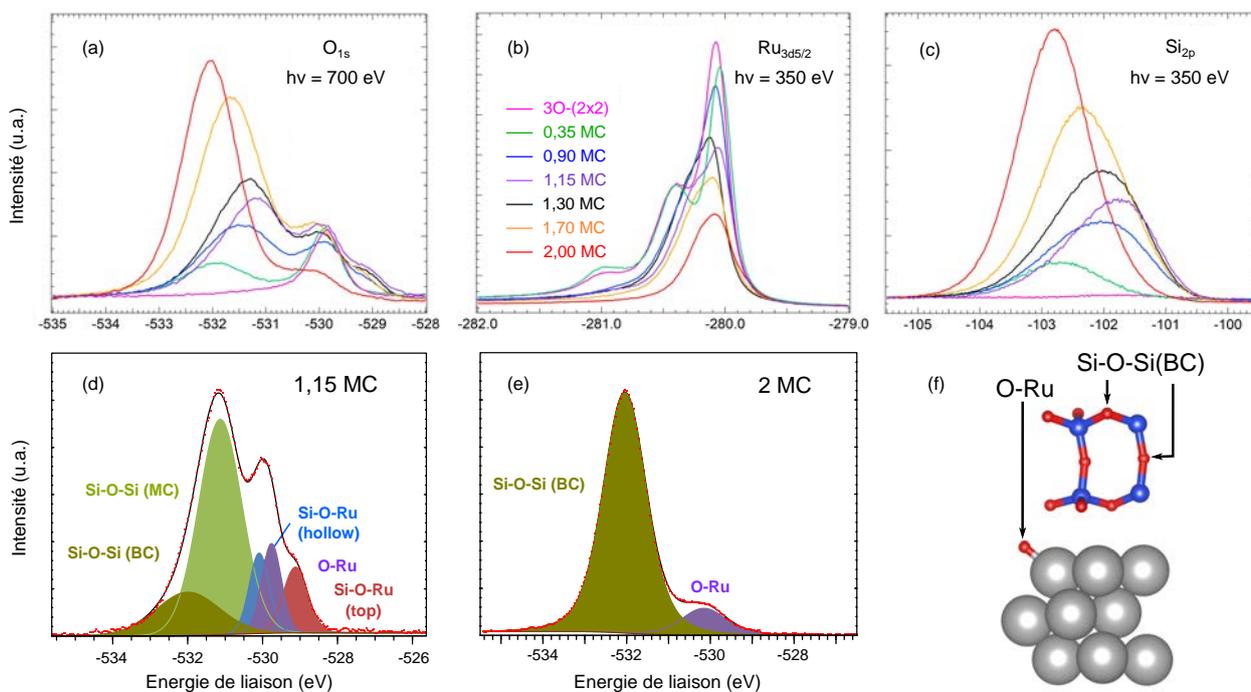


FIGURE 5.1 – Evolution des raies de cœur au cours de la croissance d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) pour (a) l'O_{1s} à 700 eV (b) le Ru_{3d5/2} à 350 eV et (c) le Si_{2p} à 350 eV. Déconvolution de la raie de cœur de l'O_{1s} pour différents taux de couverture (d) 1,15 MC et (e) 2MC. (f) Structure stable calculée par DFT à la BC dans le cas d'une stœchiométrie Si₈O₁₆-2O.

Le prochain **taux de couverture est 1,7 MC**. Dans la continuité de l'échantillon à 1,3 MC, la contribution à basse énergie de liaison Si–O–Si (BC) concernant la raie de cœur de l'O_{1s} augmente. Au contraire celle associée à la MC diminue, ce qui entraîne un décalage global à basse énergie de liaison du pic le plus à gauche dans le spectre XPS. Les contributions Si–O–Ru et O–Ru sont quant à elles peu modifiées. Ainsi, malgré un taux de couverture bien supérieur à la MC, il semblerait que la BC déconnectée de son substrat comme attendue ne se soit pas encore formée ! La raie de cœur du Si_{2p} évolue dans le même sens : la balance Si(MC) et Si(BC) s'inverse au profit d'une composante Si(BC) plus importante. La raie de cœur du Ru_{3d5/2} ressemble fortement au taux de couverture précédent avec simplement une réduction d'intensité. Le cliché LEED et ARPES correspondant à ce taux de couverture sont présentés en Figure 5.2(e). Le cliché LEED met toujours en évidence une surstructure (2x2) mais beaucoup moins bien définie, traduisant l'amorphisation de la silice en surface. Cela

est confirmé par le spectre ARPES : les bandes caractéristiques de la MC cristalline sont beaucoup moins bien marquées et tendent à disparaître au profit d'un ou plusieurs états non dispersifs situés à -10,5 eV sous le niveau de Fermi.

Finalement le dernier point correspond à un **taux de couverture de 2 MC soit à 1 BC**, dans le sens où la stoechiométrie de la BC est deux fois plus importante que celle de la MC concernant les atomes de Si. Cette fois-ci, des modifications importantes sont à noter dans les différents spectres XPS associés. En effet, la raie de cœur de l'O_{1s} ne présente plus que deux composantes : la première à -532 eV correspond aux liaisons Si-O-Si (BC) et la seconde aux liaisons O-Ru (cette dernière est robuste tout au long du processus de croissance). **Les liaisons Si-O-Ru ont complètement disparu, traduisant ainsi la déconnexion de la BC du substrat de Ru comme démontré dans la littérature par des mesures IRAS d'une part et prédits par des calculs DFT d'autre part [177]**. Nos mesures XPS mettent ainsi parfaitement en évidence la transition d'une phase connectée au substrat de Ru vers une phase complètement déconnectée (transition MC vers BC). La raie de cœur du Si_{2p}, de la même façon, ne présente plus qu'une seule composante Si(BC) comme le traduit son profil parfaitement symétrique centré à -102,7 eV, mettant ainsi en évidence un degré d'oxydation plus important, se rapprochant de celui de la silice 3D. Ces mesures sont en très bon accord avec ce qui a déjà été mesuré dans la littérature à la BC [188]. La raie de cœur du Ru_{3d5/2} met quant à elle en évidence un profil centré à -280 eV très élargi et décalé par rapport au cas de la MC. On peut imaginer que ce décalage traduit la disparition de la contribution Ru-O-Si (-280,2 eV) au profit des contributions Ru(1O) et Ru bulk. Les contributions Ru(2O) et Ru(3O) ne semblent pas être présentes, traduisant une BC dont le substrat sous jacent est peu oxydé. Cela est confirmé par un élargissement à droite par rapport aux spectres précédent, élargissement qui met en évidence la réapparition d'une composante de surface (voir Figure 4.1(c)). Pour la BC, il existe différentes phases stables pour lesquelles le substrat de Ru sous jacent est plus ou moins oxydé [175] (on verra qu'on peut passer de l'une à l'autre par une préparation adaptée dans la suite, et que cela joue un rôle important concernant la cristallinité de la BC ainsi obtenue). La transition d'une phase peu oxydée vers une phase fortement oxydée devrait se traduire par une augmentation de la composante O-Ru sur la raie de cœur de l'O_{1s} d'une part, et par l'émergence des composantes Ru(3O) et Ru(2O) au profit des composantes Ru(1O) et Ru surface sur la raie de cœur du Ru_{3d5/2}. Ici nous avons donc une BC peu oxydée d'après ces arguments.

Le cliché LEED et le spectre ARPES correspondant sont présentés en Figure 5.2(f). Comme pour le taux de couverture de 1,7 MC, il semblerait que nous ayons une phase amorphe pour la BC d'après le LEED qui ne présente plus de taches de diffractions bien définies. Le constat est le même pour le spectre ARPES qui met en évidence la disparition des bandes dispersives caractéristiques de la MC cristalline au profit d'une bande plate à -10,5 eV sous le niveau de Fermi. De plus, les bandes associées aux liaisons Ru-O ont quasiment totalement disparu, traduisant une oxydation très faible du substrat de Ru. **Aucune nouvelle bande dispersive ne semble apparaître lors de la formation de la BC déconnectée.**

Nous avons dédié cette première section à l'étude de l'évolution des signatures en XPS, LEED et ARPES lors de la croissance d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001). Nous avons mis en évidence le fait qu'à bas taux de couverture, la silice est amorphe et c'est la contribution de la 3O-(2x2) qui domine. Autour de la MC, le cliché LEED met en évidence une surstructure de surface (2x2) diffuse ainsi que des bandes dispersives caractéristiques d'une MC cristalline connectée au substrat. La connexion est également mise en évidence d'après les spectres XPS sur l'O_{1s}. A l'approche de la BC, LEED et ARPES mettent en lumière une amorphisation de la silice en surface. Celle-ci semble être reliée à une sous-oxydation de la couche en question, traduite par l'absence des bandes hybridées Ru-O et des signatures XPS sur la raie de cœur du Ru_{3d5/2}. Finalement, à la BC il y a déconnexion entre le substrat et la silice 2D, mise en lumière par la rupture des ponts Si-O-Ru et donc par la disparition des deux contributions au niveau de la raie de cœur de l'O_{1s} en XPS ainsi que des bandes dispersives "1-2" en ARPES (les bandes "3-4" tendent à être remplacées par des bandes plates). La phase que nous avons synthétisée étant amorphe, aucune nouvelle bande dispersive n'apparaît. Cette première étude nous a permis de mettre en évidence la transition MC vers BC en XPS. **Néanmoins il faut aller plus loin pour cristalliser correctement la BC et mesurer sa structure de bandes. A priori ce dernier point est plus compliqué que dans le cas de la MC et dépend des conditions de préparation, notamment de l'oxydation de la surface de Ru(0001) et du film mince en question.**

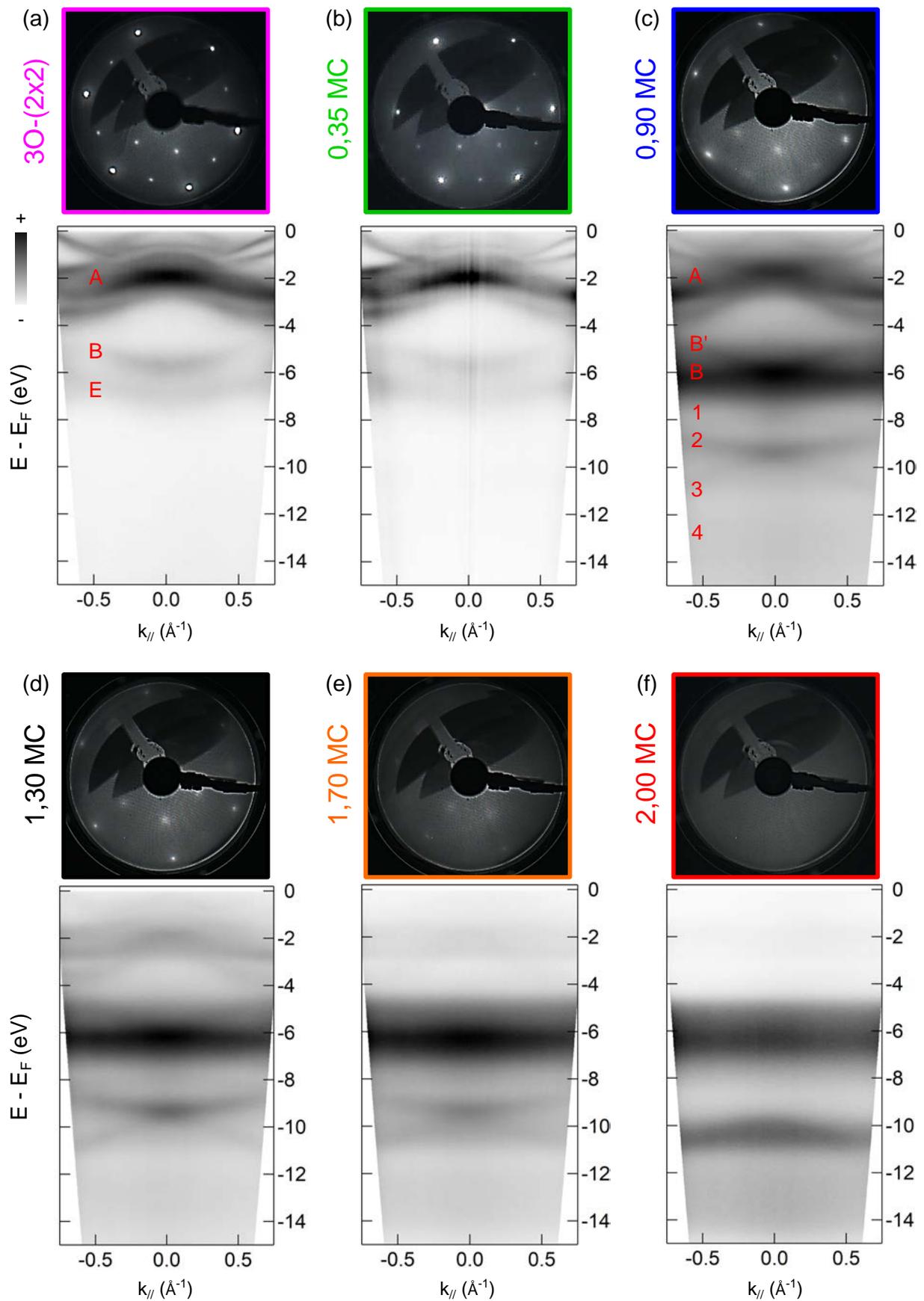


FIGURE 5.2 – Evolution des clichés LEED (haut) ($E = 80$ eV) et des spectres ARPES (bas) réalisés à $h\nu = 40$ eV et $T = 300$ K au cours de la croissance d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) : (a) 30-(2x2) (b) 0,35 MC (c) 0,90 MC (d) 1,30 MC (e) 1,70 MC et (f) 1BC.

Dans la prochaine section nous reprendrons l'étude de la BC avec pour objectif de mesurer la structure de bandes de cette dernière, cette fois-ci dans sa phase cristalline. Cette étude complémentaire sera réalisée sur le nouveau dispositif du tube. Nous suivrons de nouveau la croissance par XPS (avec le tube X monochromatisé à $h\nu = 1486,7$ eV), LEED et ARPES en HeII ($h\nu = 40,8$ eV) afin d'être comparable avec les mesures réalisées sur synchrotron à $h\nu = 40$ eV.

5.2 Etude complémentaire sur le nouveau bâti du Tube : cristallisation de la BC et étude de sa structure de bandes par ARPES

Nous venons d'effectuer une étude préliminaire sur synchrotron démontrant qu'il était possible de produire une BC de silice 2D déconnectée de son substrat. Cependant cette couche n'est pas cristalline. Nous poursuivons alors nos travaux avec plusieurs objectifs :

- reproduire un suivi de la croissance en partant du substrat de Ru(0001) jusqu'à la BC de silice 2D, sur le bâti de photoémission du tube par XPS, LEED et ARPES.
- optimiser la préparation afin d'atteindre une BC cristallisée et non pas amorphe.
- réaliser une étude détaillée de la structure de bandes de la BC de silice 2D, en couplant des mesures de photoémission résolue en angle et des calculs de structure électroniques par DFT.

5.2.1 Suivi de la croissance de la BC de silice 2D par XPS, LEED et ARPES

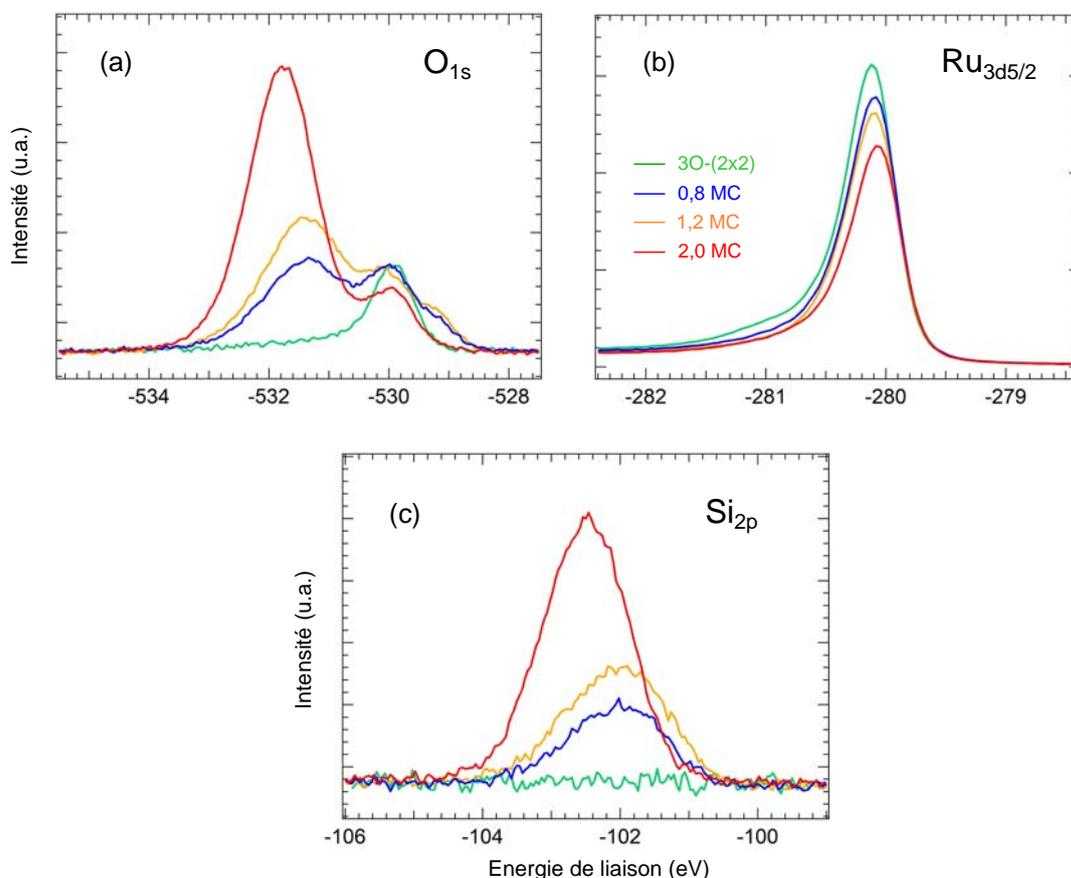


FIGURE 5.3 – Evolution des raies de cœur en XPS ($h\nu = 1486,7$ eV et $T = 300$ K) au cours de la croissance d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) pour (a) l'O_{1s} (b) le Ru_{3d5/2} et (c) le Si_{2p}.

A l'image de ce que nous avons réalisé sur la ligne Cassiopée, nous allons essayer de le reproduire sur notre bâti de photoémission au tube. Cela nous permettra entre autres de démontrer la reproductibilité de nos mesures sur un autre dispositif expérimental.

Nous commençons donc par oxyder notre substrat de Ru(0001) afin d'obtenir une **surstructure d'oxygène 3O-(2x2)**. Pour cela, nous exposons notre monocristal à 3.10^{-6} mbar d'oxygène moléculaire à une température de 350°C pendant 15 min. Les spectres XPS obtenus sur cette surface sont présentés en Figure 5.3(a-c). La raie de cœur de l'O_{1s} met en évidence une seule composante centrée à -529,9 eV, caractéristique d'un seul site pour les atomes d'oxygène en surface. La raie de cœur du Ru_{3d5/2} est quant à elle bien moins bien résolue que sur synchrotron. Cela est lié au fait que la résolution expérimentale sur synchrotron est quatre à cinq fois meilleure par rapport à notre tube X monochromatisé. Néanmoins, nous arrivons tout de même à discerner la composante bulk centrée à -280 eV (c'est celle qui ressort le mieux du fait de l'énergie de photons importante dans notre cas, en comparaison avec nos mesures précédentes à 350 eV) ainsi que la contribution Ru(3O) à -281 eV. De plus, la composante bulk semble être élargie à basse énergie de liaison, traduisant la présence des composantes Ru(2O) et Ru(1O) caractéristiques des phases oxydées sur le Ru. Dans le cas du tube X c'est un élargissement qui est visible alors que sur synchrotron ce sont des pics très bien marqués (voir Figure 4.6(c)). Finalement la raie de cœur du Si_{2p} traduit le fait que nous n'avons pas encore déposé de silicium en surface. Le cliché LEED ainsi que le spectre ARPES correspondant sont présentés en Figure 5.4(a) : **on retrouve quelque chose de tout à fait similaire à ce que l'on a observé jusqu'ici.**

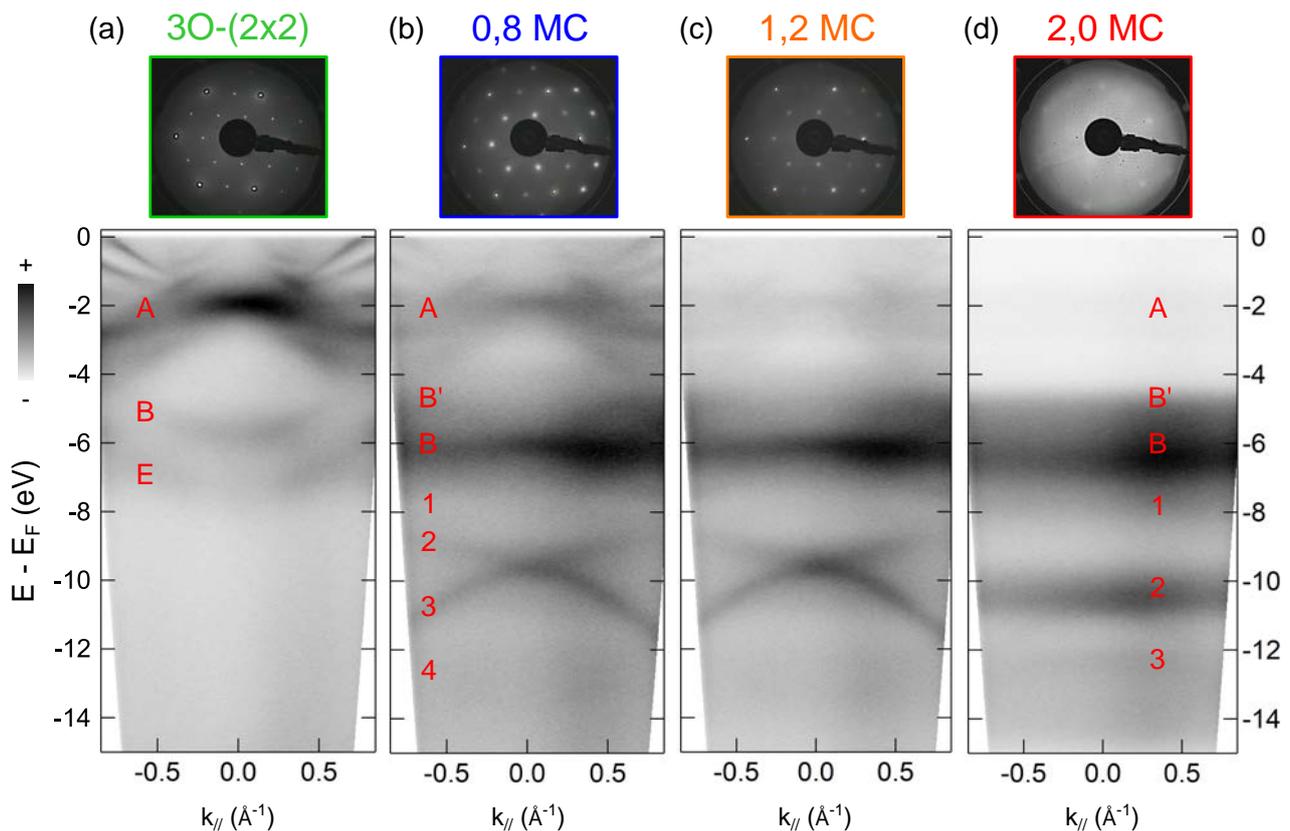


FIGURE 5.4 – Evolution des clichés LEED (haut) ($E = 80$ eV) et des spectres ARPES (bas) réalisés à $h\nu = 40, 8$ eV et $T = 300$ K au cours de la croissance d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001). (a) 3O-(2x2) (b) 0,8 MC (c) 1,2 MC (d) 1 BC.

Nous avons alors réalisé deux échantillons à des **taux de couverture de 0,8 et 1,2 MC environ**. Comme lors de nos mesures sur synchrotron, l'évolution de la raie de cœur de l'O_{1s} met en évidence l'apparition de plusieurs contributions. La première à -531,1 eV correspondant aux liaisons Si-O-Si (MC). L'élargissement à gauche

de cette dernière est liée à l'apparition de la composante Si–O–Si(BC) lors de l'augmentation du taux de couverture. Les deux contributions Si–O–Ru (top/hollow) sont également résolues du fait de la haute résolution de notre tube X. On retrouve en particulier une contribution à -529,1 eV et une seconde à -529,8 eV. Celles-ci augmentent légèrement entre les deux taux de couvertures (en particulier on peut noter l'élargissement du pic central traduisant l'augmentation de la contribution à -529,8 eV), mettant en évidence le fait que l'on complète la MC entre ces deux mesures. Les raies de cœur du Si_{2p} sont quant à elles relativement similaires avec simplement une aire intégrée plus grande pour le taux de couverture supérieur. De la même manière la raie de cœur du Ru_{3d5/2} est peu différente dans les deux cas, seule une baisse d'intensité globale est à noter pour le taux de couverture de 1,2 MC. LEED et ARPES sont présentés en Figure 5.4(b,c). Les clichés LEED mettent tous les deux en évidence une surstructure (2x2) bien définie mais légèrement plus diffuse dans le cas de 1,2 MC. Concernant l'ARPES, on retrouve bien les bandes caractéristiques de la MC de silice 2D cristalline, en particulier celles à partir de -8 eV sous le niveau de Fermi. L'évolution entre 0,8 MC et 1,2 MC est remarquable par l'atténuation du signal des états hybridés Ru–O caractéristiques des oxygènes connectés au substrat (bandes "A" et "B"). De plus il semblerait que du poids spectral additionnel à -10,5 eV apparaisse, à l'image de la Figure 5.2(e). **LEED et ARPES traduisent, comme dans le cas de nos mesures dans la partie précédente, une amorphisation progressive lors de l'augmentation du taux de couverture.**

Cela est conforté par nos mesures à un taux de couverture égal à environ 2 MC ou encore 1 BC. A nouveau, la raie de cœur de l'O_{1s} met en évidence la déconnexion de la couche de son substrat. Cela se traduit par une rupture des ponts Si–O–Ru et donc par une disparition des contributions associées en XPS. Seules les composantes Si–O–Si (BC) et O–Ru sont conservées à -532 eV et -529,9 eV respectivement. Il n'y a plus de trace de MC comme le montre le profil parfaitement symétrique de la contribution Si–O–Si(BC). De la même manière, une seule composante Si(BC) persiste. Elle a un profil parfaitement symétrique centré à -102,7 eV, caractéristique d'un degré d'oxydation important, se rapprochant comme dans le cas du spectre rouge en Figure 5.1(c) de la silice 3D. Concernant la raie de cœur du Ru_{3d5/2}, il est difficile de tirer des conclusions comme sur synchrotron. En effet, la haute énergie de photons et la résolution limitée sur ces échelles d'énergie ne nous permettent pas de mettre en évidence une composante de surface. On peut simplement dire que le signal diminue globalement et qu'a priori les composantes Ru(3O) et Ru(2O) ne sont pas présentes. LEED et ARPES sont présentés en Figure 5.4(d). Comme en section 5.1, le cliché LEED est fortement dégradé et ne laisse plus apparaître de taches de diffraction bien définies. Le spectre ARPES met quant à lui en évidence des bandes non dispersives caractéristiques d'une phase amorphe, en particulier à -6/-8/-10/-12,5 eV sous le niveau de Fermi. Nous décidons de numéroter ces bandes "B" (en référence au groupe de bandes pour la MC) et "1–2–3" respectivement.

Ainsi, nous retrouvons exactement la même systématique que lors de nos mesures sur synchrotron. Cela traduit d'une part notre capacité à synthétiser une BC de silice 2D de manière reproductible, mais d'autre part cela met en évidence notre incapacité à la cristalliser de manière satisfaisante d'après nos mesures LEED et ARPES.

5.2.2 Optimisation de la procédure de préparation et cristallisation de la BC de silice 2D

Suivi par XPS en fonction de la température de recuit

Comme nous l'avons vu plus haut, notre préparation de la BC ne semble pas être optimale. En effet, nous n'arrivons pas à obtenir une BC cristalline mais uniquement sa forme amorphe a priori. Il est donc impératif de modifier un ou plusieurs paramètres expérimentaux afin d'optimiser la cristallinité de cette dernière.

Il a été montré dans la littérature [191] que la variation de température du recuit sous atmosphère d'oxygène, qui correspond à la troisième étape (voir Figure 4.10) du processus de synthèse, peut grandement affecter la qualité du film mince obtenu. En particulier, il a été mis en lumière qu'en fonction de cette température il est possible de plus ou moins oxyder la surface de ruthénium sous jacente à la BC. En outre, dans le cas de la MC nous avons montré qu'une sous-oxydation importante (du substrat et de la couche en elle même) entraînait une détérioration de la structure de bandes, du cliché LEED et donc de la cristallinité du film mince ainsi obtenu. Ainsi il semblerait que l'oxydation joue un rôle important concernant la cristallinité de la silice

2D, en particulier dans le cas de la BC que nous n'avons pas réussi à obtenir dans des conditions expérimentales similaires.

Dans la suite, nous allons donc porter notre attention sur l'optimisation de la préparation de la BC, en essayant en particulier d'oxyder au maximum la surface de ruthénium. Pour ce faire, nous allons donc modifier la température du recuit final, qui semble être le paramètre important pour cristalliser la BC. Le suivi des spectres XPS, LEED et ARPES est donné en Figure 5.5 et 5.6(a-e) respectivement. Une comparaison des densités d'états pour chacune des températures de recuit est donnée en Figure 5.6(f). Le point de référence correspond à une température de recuit de 850°C, que nous avons utilisée jusqu'ici. Les données XPS, LEED et ARPES correspondantes à cette température sont rappelées afin d'avoir un point de comparaison.

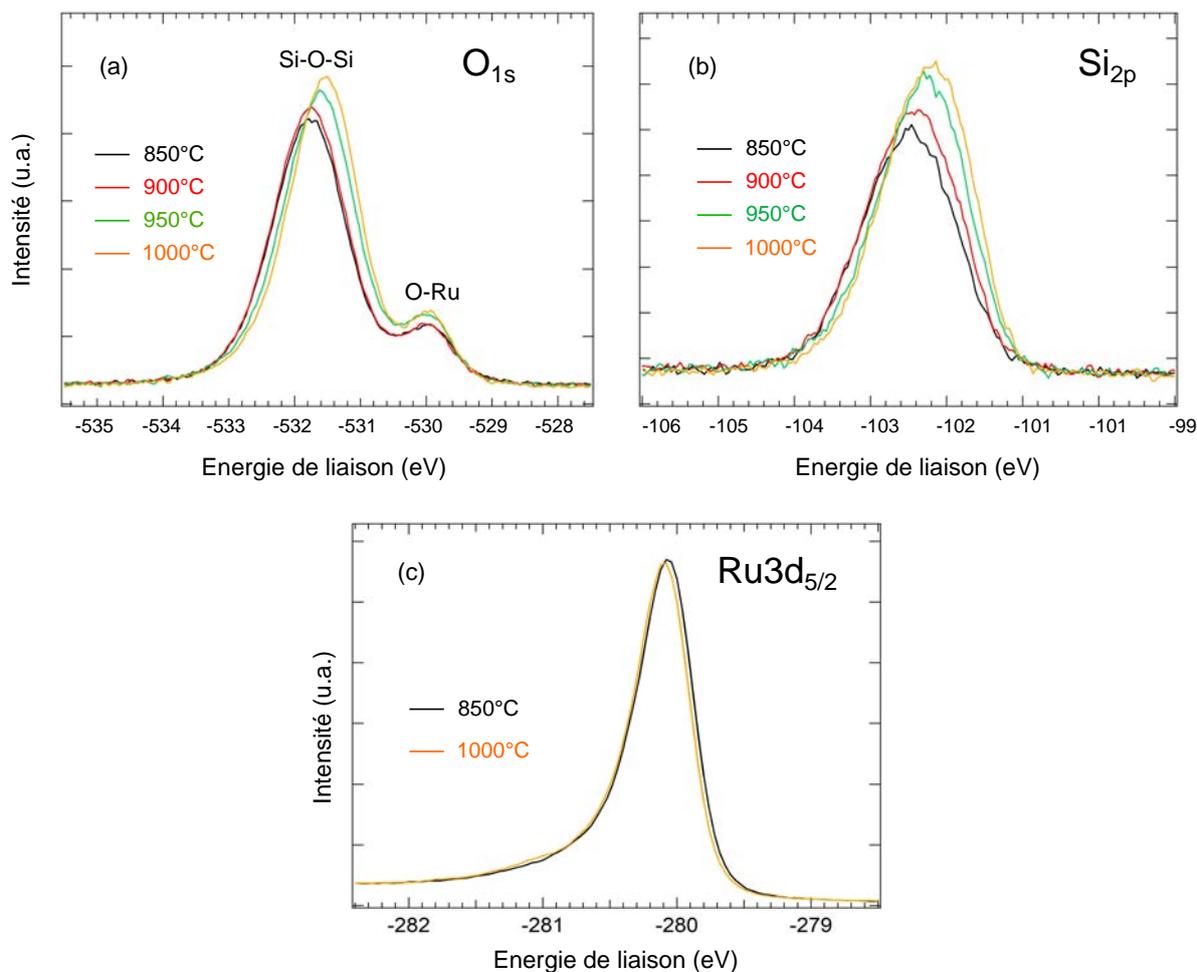


FIGURE 5.5 – Dépendance des spectres XPS en fonction de la température de recuit final de la BC de silice 2D sur Ru(0001), pour (a) l' O_{1s} (b) le Si_{2p} et (c) le $Ru_{3d_{5/2}}$

Nous décidons alors d'augmenter la température de recuit final, tout en conservant la même pression partielle d'oxygène ($PO_2 = 3.10^{-6}$ mbar), par pas de 50°C. Nous repartons de l'échantillon précédent, procédons au recuit à 900°C cette fois-ci, et faisons une descente lente en température. La raie de cœur de l' O_{1s} met toujours en évidence deux contributions caractéristiques des liaisons Si-O-Si(BC) et O-Ru. A cette température, il n'apparaît pas de différence fondamentale, bien qu'on peut noter une très légère augmentation de l'aire intégrée de chacun des deux pics. Néanmoins leur position respective reste la même par rapport au recuit à 850°C. De la même manière, la raie de cœur du Si_{2p} est très peu affectée par ce recuit à plus haute température. Sa position est la même et son aire intégrée est légèrement modifiée. Les spectres XPS sont donc peu modifiés par ce recuit à plus haute température. Les différences sont plus importantes concernant le LEED et l'ARPES. En effet, le cliché LEED présenté en haut de la Figure 5.6(b), met cette fois-ci clairement en évidence des taches de

diffraction caractéristiques d'une (2x2). Cette reconstruction de surface est attendue, car comme dans le cas de la MC, la BC a un paramètre de maille deux fois supérieur au substrat de Ru(0001). En plus de cela, un anneau de diffraction est visible. Celui-ci traduit la présence d'une phase amorphe. Ainsi on peut conclure qu'à plus haute température, nous avons coexistence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La conséquence de l'amélioration du cliché LEED se traduit en ARPES par l'apparition d'une bande faiblement dispersive "3", à -12 eV sous le niveau de Fermi. Du poids spectral additionnel est également identifié à -8 eV et à -10.5 eV (bandes "1" et "2") mais sans dispersion claire.

Après avoir mis en évidence une amélioration notable du cliché LEED et de la structure de bandes mesurée en photoémission, nous avons alors décidé de chauffer le même échantillon davantage. Ainsi nous avons recuit à 950 puis 1000°C sous $PO_2 = 3.10^{-6}$ mbar. Des différences notables apparaissent alors en XPS. Concernant la raie de cœur de l' O_{1s} , on observe d'une part un décalage à haute énergie de liaison de la composante Si-O-Si(BC) : 120 meV et 240 meV pour les recuits à 950 et 1000°C respectivement. Cette contribution présente également une légère augmentation de son aire intégrée. D'autre part, la composante O-Ru reste centrée à -529,8 eV et son aire intégrée augmente. L'évolution de ces deux contributions traduit une oxydation plus importante de la BC de silice 2D après un recuit à 1000°C par rapport au recuit à 850°C. De la même façon, la raie de cœur du Si_{2p} Si(BC) est décalée à plus haute énergie de liaison. On peut également noter une hausse de l'aire intégrée de cette dernière, pourtant aucun atome de Si n'a été déposé en plus par rapport au recuit à plus basse température. Nous ne retiendrons donc que le décalage en énergie comme donnée pertinente.

A la fois le décalage à basse énergie des liaisons Si-O-Si(BC) et Si(BC), la stabilité de la position de la composante O-Ru et l'augmentation de l'aire intégrée de cette dernière ont été simulés par des calculs DFT [188]. Cette évolution des spectres XPS de l' O_{1s} et du Si_{2p} traduit d'après ces calculs une oxydation plus importante du substrat de Ru(0001), transitant d'une stoechiométrie pauvre en oxygène Si_8O_{16}/Ru (substrat pas du tout oxydé) vers une phase fortement oxydée $Si_8O_{16}-8O/Ru$. Ces calculs mettent en évidence le fait que plus le substrat est oxydé, plus la distance d_z entre la BC et ce dernier est importante ; d_z peut varier de 2,75 à 3,85 Å entre la phases Si_8O_{16} et $Si_8O_{16}-8O$. Néanmoins d'après ces mêmes calculs, ce ne serait pas cette variation de distance qui serait à l'origine d'un tel déplacement chimique mais plutôt une redistribution de charges liée à la variation du nombre d'atomes d'oxygène connectés au substrat. Cette dernière modifierait alors fortement les interactions électroniques entre la BC et son substrat (plus ou moins oxydé), induisant ainsi un décalage en énergie des états de cœur propre à la BC : à la fois pour les raies de cœur de l' O_{1s} et du Si_{2p} . Ces calculs mettent également en lumière la stabilité de la composante O-Ru lors de la transition entre ces différentes phases oxydées : sa position reste inchangée et seule son intensité varie.

On peut alors imaginer que dans le cas du recuit à 850°C, nous étions dans le cas d'une BC pauvre en oxygène de stoechiométrie Si_8O_{16} ou $Si_8O_{16}-2O$; c'est ce que nous avons déjà pressenti avec l'identification d'une composante de surface au niveau de la raie de cœur du $Ru_{3d5/2}$ (en rouge en Figure 5.1(b)). Au contraire, lorsque l'on recuit à plus haute température et notamment à 1000°C, on obtient une phase beaucoup plus riche en oxygène de stoechiométrie $Si_8O_{16}-6O$ ou $Si_8O_{16}-8O$. Dans le cas de nos mesures sur le tube, nous n'avons pas la résolution suffisante (l'énergie de photons est également trop élevée) pour résoudre la composante de surface de la raie de cœur du $Ru_{3d5/2}$ à 850°C. Néanmoins, en comparant les raies de cœur prises à 850 et 1000°C, on met en évidence un décalage à gauche de la composante à plus basse énergie de liaison, ce qui peut indirectement traduire la disparition de la composante de surface. En outre, à 1000°C on observe l'apparition de la contribution Ru(3O) caractéristique d'une phase riche en oxygène (non présente à 850°C). Cela va donc dans le sens de l'hypothèse d'une **oxydation plus importante de la BC de silice 2D après un recuit à haute température (en particulier du substrat de Ru).**

Quel mécanisme entraîne cette oxydation plus importante du substrat à haute température ? Une hypothèse envisageable est qu'une fois la BC formée, il est difficile d'oxyder le substrat de Ru comme on peut le faire lors des premiers stades de croissance. En effet, il paraît peu probable que des atomes d'oxygène viennent se glisser sous la BC déjà en place. La seule solution est alors de rompre des liaisons Si-O-Si, laissant alors libres des atomes d'oxygène de la BC qui vont venir enrichir le substrat en oxygène. Pour cela, une barrière d'activation doit être franchie : cela se fait au moyen de la température de recuit, qui est donc a priori aux alentours

de 1000°C pour notre système. Le fait de travailler constamment sous atmosphère d'oxygène permet alors de régénérer en continue la BC ainsi appauvrie en oxygène. Dans ce scénario, on a un équilibre qui fait que l'on enrichit à la fois le substrat en oxygène tout en conservant la BC intacte. On peut imaginer qu'un recuit à trop haute température peut alors créer un déséquilibre, conduisant à une détérioration trop rapide de la BC et à un démouillage de cette dernière (cela a été observé dans la littérature [191]).

Le recuit à 900°C ayant conduit à une amélioration du cliché LEED, de l'ARPES et donc de la BC ainsi obtenue, on se propose alors d'étudier la systématique lors de l'augmentation de la température de recuit dans la suite. Notre objectif est toujours d'obtenir une BC cristalline avec une structure de bandes bien définie et interprétable.

Evolution de la cristallinité de la BC de silice 2D en fonction de la température de recuit

On peut alors maintenant se poser la question de la cristallinité des films minces ainsi obtenus. Pour ce faire, nous avons enregistré LEED et ARPES sur les échantillons après recuit à 950/1000/1050°C. Les données sont présentées en Figure 5.6(c-e). **Les clichés LEED mettent en évidence une amélioration significative de la cristallinité de la BC lors de l'augmentation de la température de recuit.** En effet, à 950°C nous observons une (2x2) (bien mieux définie qu'à 900°C) mais qui reste dominée par un anneau de diffraction. A 1000°C, c'est la (2x2) qui tend à dominer devant l'anneau de diffraction. Finalement, à 1050°C l'anneau de diffraction a complètement disparu laissant seulement apparaître une (2x2) caractéristique d'un ordre à longue distance pour la BC de silice 2D sur notre substrat de Ru(0001).

Les spectres de photoémission résolue en angle vont dans le même sens que les clichés LEED. A partir de 950°C, les bandes plates "1-2-3" déjà visibles à une température de recuit de 850°C, apparaissent cette fois-ci comme des bandes dispersives. En particulier, à 1050°C on discerne bien la bande "1" ayant une courbure de bande négative proche de Γ et présentant un maximum à -7 eV sous le niveau de Fermi. De la même façon, les bandes "2-3" possèdent une courbure négative avec un maximum au point Γ . Ces deux bandes semblent avoir une dispersion relativement similaire, à la différence que la bande "2" disperse davantage. Il est cependant important de noter que ces états dispersifs coexistent avec des bandes plates, signature de la coexistence des phases amorphe et cristalline à la surface de l'échantillon. En effet, bien que le cliché LEED exposé en Figure 5.6(e) ne mette plus en lumière d'anneau de diffraction, certaines régions montrent encore cette caractéristique. Que cela soit en LEED ou en photoémission, les surfaces obtenues ne sont pas parfaitement homogènes. Il apparaît comme très difficile voir impossible d'obtenir une BC complètement cristalline, sûrement du fait d'un couplage avec le substrat plus faible que dans le cas de la MC : van der Waals contre covalent. **Contrairement au cas de la MC, la BC possède une surface mettant en évidence la coexistence de phase cristalline et amorphe riche en défauts, ce qui a déjà été observé dans la littérature [57].**

En Figure 5.6(f) sont tracées les densités d'états totales intégrées pour chaque température de recuit de la BC. On retrouve le groupe de bandes "B" peu ou pas dispersives à -6,2 eV, déjà observé dans le cas de la MC. Rappelons que ce groupe de bandes avait été attribué à des états de O_{2p} non liants au sein des liaisons Si-O-Si dans la MC de silice. Nous avons tracé en haut à droite de la Figure 5.6(f) l'évolution de la position en énergie de ce groupe de bandes. Plus la température de recuit est élevée (et donc plus le substrat est oxydé), plus ce groupe de bandes se décale au niveau de Fermi, à l'image des mesures XPS mentionnées plus haut (contribution Si-O-Si). Ces données UPS sont en très bon accord avec des spectres de la littérature sur le système (Figure 2 de Włodarczyk *et al* [188]), qui tendent également à démontrer un décalage vers le niveau de Fermi lors d'une oxydation plus importante du substrat. En outre, à l'image de l'augmentation de la contribution O-Ru en XPS sur la raie de cœur de l' O_{1s} : on observe une augmentation de l'épaule à -4,8 eV et de la contribution à -2 eV sous le niveau de Fermi lors de l'augmentation de la température de recuit. On rappelle que ces deux contributions correspondent aux bandes "B'" et "A" de la surstructure d'oxygène en surface, signature des états hybridés Ru-O. Ces deux contributions sont d'autre part, à l'image de la composante O-Ru en XPS, stables concernant leur positionnement en énergie. **XPS et ARPES sont donc en bon accord, démontrant que le recuit à plus haute température conduit à une oxydation plus importante du substrat de Ru.**

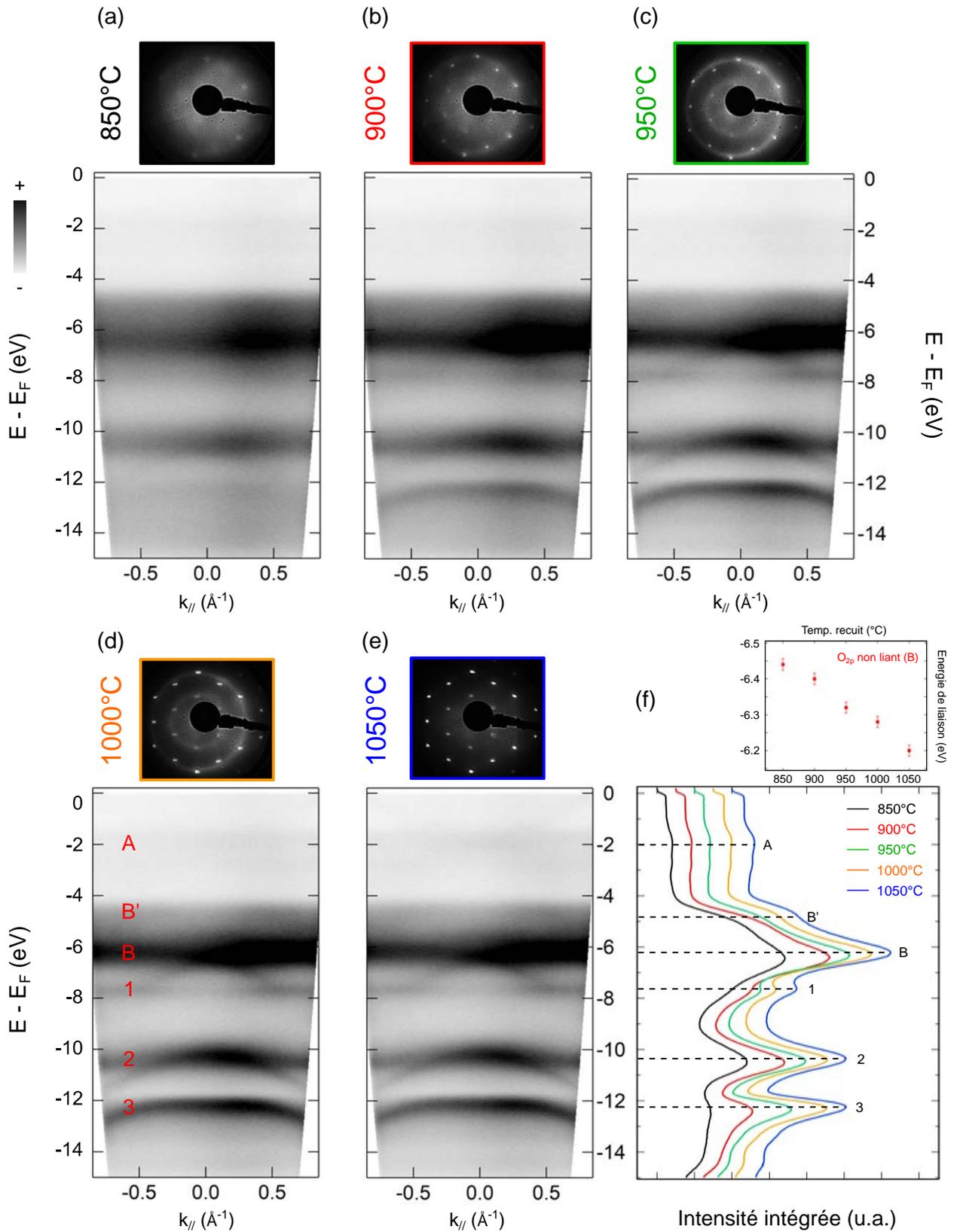


FIGURE 5.6 – Evolution des clichés LEED (haut) ($E = 80$ eV) et des spectres ARPES (bas) réalisés à $h\nu = 40, 8$ eV et $T = 300$ K en fonction de la température de recuit final d'une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) : (a) 850°C (b) 900°C (c) 950°C (d) 1000°C (e) 1050°C. (f) Densité d'états intégrée suivant k_{\parallel} pour chaque spectre ARPES (a-e) (bas) et évolution de la position en énergie du groupe de bandes "B" en fonction de la température de recuit (en haut à droite).

Lors de l'augmentation de la température de recuit, on identifie également l'émergence de nouveaux états "1-2-3" à travers les pics centrés à -7,7/-10,4/-12,4 eV sous le niveau de Fermi respectivement. Ces différentes contributions correspondent aux bandes identifiées dans les spectres ARPES. Ces états n'étaient pas présents dans le cas de la MC et semblent être une signature non ambiguë de la BC de silice 2D cristalline. Encore une fois, ces mesures sont en bon accord avec les mesures UPS de la littérature où deux contributions à -8 et -10,6 eV avaient été mises en évidence [188]. Nous mettons en lumière ici l'émergence d'une troisième contribution à plus basse énergie de liaison. Nous porterons notre attention sur la dispersion et l'origine détaillées de ces nouvelles bandes dispersives dans la prochaine section.

Dans cette section, nous avons donc démontré qu'un recuit à haute température était nécessaire afin de cristalliser la BC de silice 2D sur Ru(0001). Dans le cas d'un recuit à trop basse température on forme une phase déconnectée mais amorphe, et finalement à trop haute température on démouille l'échantillon et on perd la structure de bandes (comme mentionné plus haut). **Ainsi il semblerait qu'un recuit entre 1000 et 1100°C soit idéal pour oxyder au maximum la BC et obtenir ainsi une cristallinité optimale.** Dans cette gamme de température, on observe l'émergence de nouvelles bandes dispersives caractéristiques de la BC, en plus de la disparition des bandes caractéristiques de la MC. Dans la suite, on se propose donc d'analyser la structure de bandes à la BC.

Avant d'aborder en détail la structure électronique de la BC, on peut légitimement se demander pourquoi celle-ci est fortement stabilisée/cristallisée lorsque l'oxydation de son substrat (en l'occurrence ici le Ru(0001)) est maximisée? Nous avons déjà mentionné le fait que plus l'oxydation du substrat est importante, plus la distance entre celui-ci et la BC est grande. Cela peut se comprendre avec de simples arguments de répulsion Coulombienne. En effet, les atomes d'oxygène riches en électrons connectés au substrat de Ru et dans la couche inférieure de la BC vont avoir tendance à se repousser et donc à faire augmenter la distance substrat-BC. Plus leur nombre sera important, plus cette répulsion sera grande, au contraire du cas où le substrat n'est pas du tout oxydé. De cette façon, on peut imaginer que l'organisation périodique des atomes d'oxygène connectés au substrat en surface va créer un potentiel électrostatique de surface relativement contraignant et frustrant pour la BC. Cette dernière va alors trouver une position d'équilibre minimisant les répulsions électrostatiques. Plus le nombre d'oxygène à la surface du substrat sera grand, plus cette position sera contrainte. On comprend alors dans ce scénario que plus le substrat de Ru est oxydé, moins la BC aura de liberté pour se déformer et aura ainsi tendance à se stabiliser/cristalliser dans une configuration minimisant les interactions électroniques.

5.2.3 Analyse de la structure de bandes à la BC

Nous avons vu lors de la partie précédente qu'un recuit à 1050°C était optimal pour cristalliser la BC de silice 2D et obtenir une structure de bandes satisfaisante. Nous allons maintenant porter notre attention sur l'analyse de cette nouvelle structure de bandes, en mettant en particulier en lumière les différences lors de la transition entre la MC (dont nous connaissons maintenant bien la structure de bandes) et la BC.

Ainsi, nous avons ainsi réalisé une mesure de la structure électronique suivant la direction $\Gamma_1 - M_1 - \Gamma_2$. Pour ce faire, nous avons orienté la fente de notre analyseur suivant cette direction de haute symétrie. De plus, l'acceptance angulaire de ce dernier n'étant pas suffisante pour aller aussi loin dans l'espace réciproque, nous avons du tilter l'échantillon dans un premier temps vers le bas puis vers le haut afin d'atteindre des valeurs de vecteurs d'onde plus élevées. Une fois ces différentes mesures réalisées, nous les avons réunies au sein d'un seul et même spectre. Celui-ci est présenté en Figure 5.7(a) et en Figure 5.7(c) pour la dérivée seconde correspondante. On aperçoit alors clairement la dispersion et la périodicité de plusieurs bandes que nous avons déjà identifiées plus haut.

D'une part nous identifions les bandes A et B', que nous pouvons assigner à des états associés aux liaisons O-Ru entre le substrat et les atomes d'oxygène en surface. Alors que la périodicité de la bande B' est clairement visible sur les données brutes en Figure 5.7(a), avec en particulier des maxima à -4,5 eV d'énergie de liaison au niveau des points Γ de la ZB (à noter que cette bande ne présente pas de poids spectral dans la première ZB, en particulier autour du point Γ_1), la bande A est par contre indiscernable sur les données brutes, ne mettant en évidence qu'une très faible signature en dérivée seconde (repérée par la flèche rouge en Figure 5.7(c)). C'est la

même bande que nous avons déjà mise en lumière en Figure 4.9, avec en particulier des maxima au niveau des points Γ successifs au voisinage de -1,5 eV sous le niveau de Fermi.

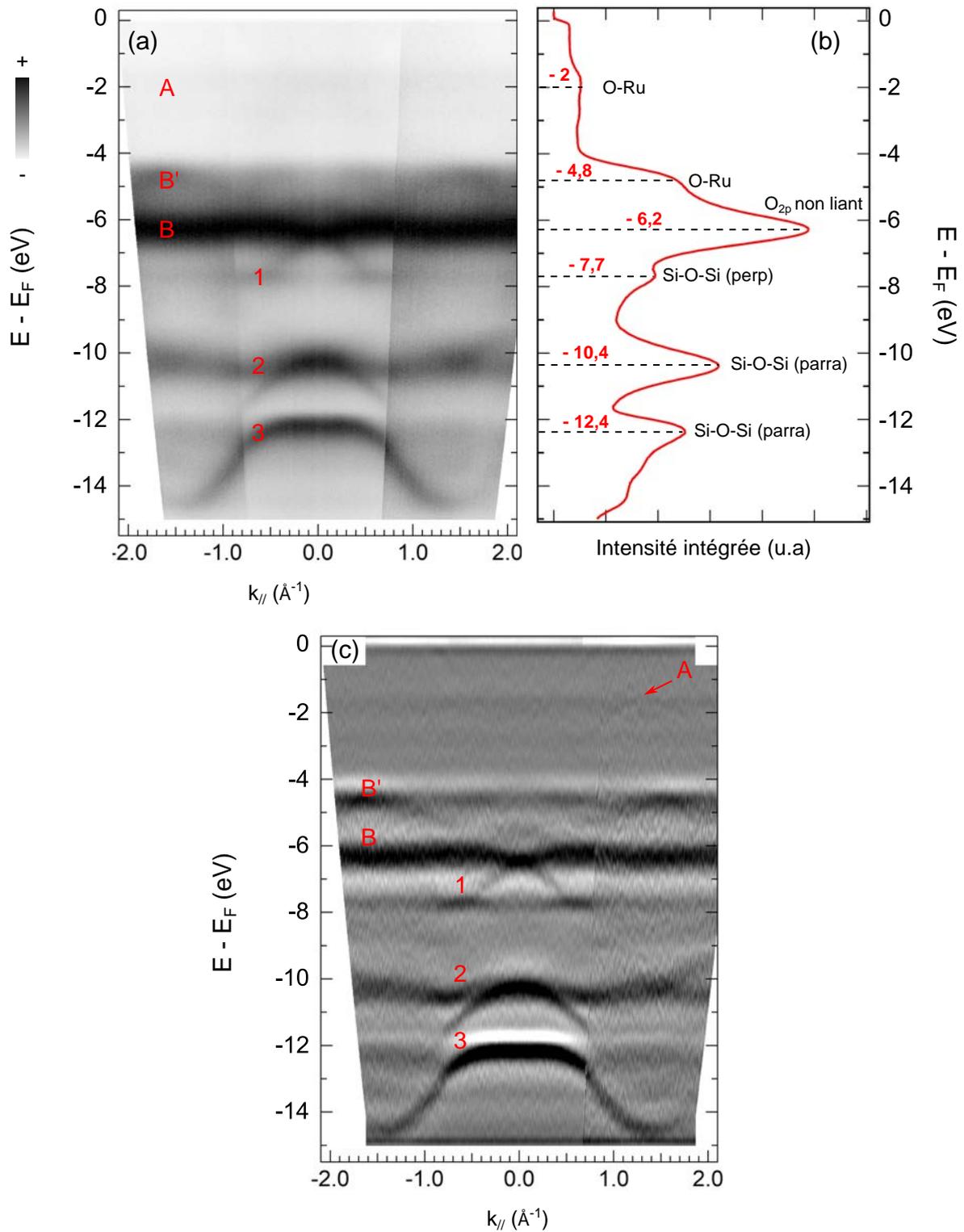


FIGURE 5.7 – (a) Structure de bandes d’une BC de silice 2D à la surface du Ru(0001) mesurée par ARPES suivant la direction $\Gamma - M$. $T = 300$ K et $h\nu = 40,8$ eV. (b) Densité d’états totale intégrée sur toute la gamme de vecteur d’ondes en (a). On précise l’origine supposée de chaque pic par des pointillés noirs. (c) Dérivée seconde du spectre (a) mettant en clairement en évidence l’émergence de nouvelles bandes à la BC. On note en particulièrement la persistance de la bande A, signature de liaisons Ru–O.

Concernant les états propres à la BC de silice 2D, nous retrouvons la bande B associée aux états non liants des atomes d'oxygène composant les deux plans superposés. Notre scan à travers une grande partie de la ZB met bien en évidence le fait que ces états sont très peu dispersifs, quelle que soit la valeur de vecteur d'onde considérée.

Discutons maintenant des nouvelles bandes qui sont apparues ou dont les propriétés ont été modifiées lors de la transition de la MC vers la BC de silice 2D : nous parlons des bandes que nous avons annotées "1–2–3". La bande "1" est une bande qui est apparue dans une région tout à fait différente de celles observées à la MC. En effet, celle-ci conduit à un pic au niveau de la densité totale intégrée (voir Figure 5.7(b)) à -7,7 eV sous le niveau de Fermi, sans équivalent avec ce que nous avons observé dans le cas de la MC (voir Figure 4.13(d)). L'émergence de cette signature dans la densité d'états est en bon accord avec ce qui a déjà été observé dans la littérature [188]. Alors que cette bande semble avoir un poids spectral important autour de l'émission normale, et donc dans la première ZB, elle n'en présente que très peu lorsque l'on s'en écarte. Ainsi il apparaît difficile de mettre en lumière une quelconque périodicité de cette nouvelle bande. Ce point est peut être lié au fait que ces mesures ont été réalisées en HeII et que le signal loin de la normale est relativement faible. Il serait alors intéressant de regarder la dispersion de cette bande sur synchrotron, pour lequel le signal à 40 eV est très important (sur la ligne Cassiopée en particulier). **Sans équivalent en comparaison avec la MC, nous pouvons légitimement faire l'hypothèse que cette nouvelle bande est liée au recouvrement hors plan entre les deux plans composant la BC i.e. qu'elle correspondrait aux liaisons Si–O–Si perpendiculaires à la surface de Ru(0001).** Un bon moyen de s'en convaincre serait par exemple de réaliser des mesures fonction de la polarisation. En effet, si cette bande présente bien un caractère hors-plan, elle devrait s'éteindre complètement en polarisation LV et être maximisée en LH. En HeII, nous avons un mélange des deux polarisations conduisant à la présence de signal pour chacun des types de liaisons, i.e. dans le plan et hors plan.

Concernant les nouvelles bandes "2–3", leur courbure est relativement similaire à la bande "3" observée dans le cas de la MC (voir Figure 4.13(c)). On rappelle que cette dernière avait été assignée aux liaisons Si–O–Si dans le plan de silice 2D supérieur. **Partant de ce point, on peut alors imaginer que ces deux nouvelles bandes dans le cas de la BC ont une nature relativement similaire, i.e. qu'elles pourraient être associées aux liaisons Si–O–Si dans les deux plans superposés composant la BC.** Ainsi cela expliquerait le doublement du nombre de bandes par rapport au cas de la MC, comme cela a déjà été mis en évidence pour une double lamelle de MoSe₂ [192] ou encore une bicouche de graphène [193]. Suivant ce raisonnement, on devrait alors également avoir deux nouvelles bandes associées à la seconde signature que nous avons mis en lumière pour la MC, i.e. la bande "4" (voir Figure 4.14(c)). D'après nos mesures, nous n'observons pas de telles bandes. Néanmoins, nous avons vu que dans le cas de la MC la bande "4" n'avait pas de poids spectral dans la première ZB : cela pourrait expliquer l'absence de bandes fictives "4–5" avec une courbure positive dans le cas de la BC.

Un dernier élément fondamental est le fait que nous n'observons pas de bandes équivalentes aux bandes "1–2" observées dans le cas de la MC. Cela est tout à fait cohérent car celles-ci avaient été reliées aux liaisons Si–O–Ru connectant la silice à son substrat de Ru(0001). Or, ces liaisons ont été rompues lors de la transition MC vers BC comme en témoignent nos spectres XPS et les mesures d'absorption infrarouge de la littérature [183]. **Ainsi, nos mesures ARPES apportent un nouvel argument quant à la déconnexion de la BC de son substrat avec la rupture des liaisons Si–O–Ru.**

Ainsi suivant notre analyse, nous observons trois nouvelles bandes "1" et "2–3" respectivement associées aux liaisons hors plan Si–O–Si connectant les deux plans de silice et aux liaisons planaires au sein de ces deux couches. On peut légitimement s'attendre à observer deux autres bandes "4–5" qui auraient une courbure positive et qui représenteraient l'équivalent de la bande "4" dans le cas de la MC. Cependant, il semblerait que ces bandes ne soient pas non plus clairement visibles dans la deuxième ZB, venant troubler notre propos.

Une explication envisageable serait qu'à l'émission normale (ou encore au point Γ_1 de la ZB) au niveau des Figures 5.7(a,c), nous n'observons que les bandes "2–3" alors que les potentielles bandes "4–5" sont masquées par des effets d'éléments de matrice (à l'image de la MC). Au vecteur d'onde correspondant au point point M_1 de la (2x2) de la BC (i.e. à environ $0,775 \text{ \AA}^{-1}$), nous récupérons du poids spectral pour les bandes "4–5" (la

bande numéro "5" serait dans notre cas la plus visible), alors que l'intensité des bandes "2-3" repliées est nulle. Cette hypothèse permet également d'avoir une périodicité cohérente pour ces nouvelles bandes. Au contraire si l'on imagine qu'il n'existe qu'une seule bande "3", sa périodicité mesurée d'après la Figure 5.7(a) est d'environ $2,8 \text{ \AA}^{-1}$: valeur qui correspond à une (1x1) et non pas à une reconstruction de surface (2x2) !

Il apparaît alors fondamental de compléter ce jeu de données par des mesures sur synchrotron, permettant d'une part de maximiser le signal (nécessaire pour faire des surfaces de Fermi de qualité et donc des coupes dans les directions de haute symétrie mettant en lumière toutes les bandes pertinentes) et d'autre part de jouer avec la polarisation afin d'identifier la nature des états mis en jeu. Des calculs de structure électronique, à l'image de ceux réalisés à la surface de la MC de silice 2D, sont également en cours de réalisation. Ils nous permettront sans nul doute de clarifier la situation.

5.3 Etude de la robustesse de la BC de silice 2D sur Ru(0001)

A la fin de notre première série d'expériences sur la BC de silice 2D au synchrotron Soleil, nous avons conservé l'échantillon présenté en Figure 5.2(f) tel quel. Il a alors été sorti à l'air, transporté jusque Nancy et remis sous ultra-vide dans notre bâti expérimental sur le tube après plusieurs heures. Non content du cliché LEED et de la structure de bandes que nous avons obtenus sur cet échantillon, qui présentait pourtant un spectre XPS en accord avec la littérature pour une BC déconnectée, nous avons décidé de recuire de nouveau cet échantillon sous atmosphère d'oxygène à une température de 850°C .

Ce recuit entraîna alors l'apparition d'un cliché LEED et d'une structure de bandes (non présentés ici), à l'image de ce que nous avons observé en Figure 5.6(c). Bien que cette température ne soit pas apparue comme étant la plus pertinente pour obtenir une phase cristalline (section 5.2.2), il semblerait qu'ici ce fut le cas (l'échantillon ayant été préparé sur un autre bâti au départ, il est difficile de tirer des conclusions).

La conclusion de cette expérience est le fait que notre oxyde de silicium à la surface du Ru(0001) semble être relativement robuste à une sortie à l'air, et qu'il paraît envisageable de le régénérer par un recuit sous vide. Cela laisse alors imaginer des opportunités intéressantes pour réaliser des mesures sur d'autres bâtis expérimentaux, sur lesquels il ne serait pas possible de réaliser la croissance d'un tel oxyde.

Dans la suite, nous nous donnons alors pour objectif de confirmer cette expérience qui était peut être simplement le fruit du hasard. Dans un premier temps nous allons étudier une sortie à l'air suivi d'un recuit sous oxygène de la BC de silice 2D, et dans un deuxième temps une sortie suivi d'un recuit sans atmosphère d'oxygène.

5.3.1 Passage à l'air et recristallisation sous vide

On se propose donc de réaliser la série d'expériences suivante : dans un premier temps nous réalisons la croissance maintenant maîtrisée d'une BC de silice 2D cristalline. Cette BC sera alors sortie à l'air pendant plusieurs heures avant d'être réintroduite sous ultra-vide et oxydée de nouveau sous atmosphère d'oxygène comme lors de sa synthèse. A chaque étape, un suivi des propriétés électroniques et structurales sera assuré par XPS (Figure 5.8), LEED et ARPES (Figure 5.9).

On réalise alors la synthèse d'une BC de silice 2D cristalline en suivant la procédure donnée en section 5.2.2, en particulier en réalisant un recuit final à 1050°C qui donne la meilleure cristallinité possible sans phénomène de démouillage de la couche d'après ce que l'on a démontré plus haut. Les raies de cœur correspondantes pour l' O_{1s} et le Si_{2p} sont présentées en Figure 5.8(a,b) respectivement, en bleu. Nous retrouvons alors quelque chose de tout à fait similaire à ce que l'on a mesuré jusqu'ici avec en particulier deux contributions pour l' O_{1s} à $-531,5 \text{ eV}$ et $-529,8 \text{ eV}$ pour les liaisons Si-O-Si et O-Ru respectivement, et une seule contribution parfaitement symétrique centrée à $-102,1 \text{ eV}$ pour le Si_{2p} . Ces signatures sont caractéristiques d'une BC fortement oxydée comme nous l'avons déjà discuté. Le cliché LEED et le spectre ARPES, présentés en Figure 5.9(a), mettent quant à eux en évidence une cristallinité importante.

L'échantillon est alors sorti à l'air durant trois heures, afin de reproduire au mieux l'expérience réalisée au retour de Soleil. Il est alors introduit de nouveau sous ultra-vide et mesuré tel quel afin de mettre en évidence l'effet du passage à l'air sur l'XPS, le LEED et l'ARPES. L'XPS correspondant est présenté en Figure 5.8(a,b), en vert cette fois. On observe alors des modifications importantes : d'une part la composante Si–O–Si est décalée à plus basse énergie de liaison et semble perdre en intensité. D'autre part, la composante O–Ru reste à la même position en énergie mais perd également légèrement du poids spectral. Ce comportement de la raie de cœur de l'O_{1s} fait penser à ce que l'on a déjà observé lors de la cristallisation de la BC, i.e. qu'il semblerait que le passage à l'air ait entraîné une sous-oxydation de la BC. Cette sous-oxydation est peut-être liée à une réactivité importante des atomes d'oxygène connectés au substrat de Ru avec du carbone présent dans l'atmosphère. De plus la réduction du poids spectral global est peut-être liée à l'adsorption en surface de contaminant, conduisant alors à une atténuation de la signature de la BC. Concernant la raie de cœur du Si_{2p}, un comportement relativement similaire est observé : la contribution est décalée à basse énergie de liaison (de l'ordre de 500 meV) et une réduction d'intensité est observée.

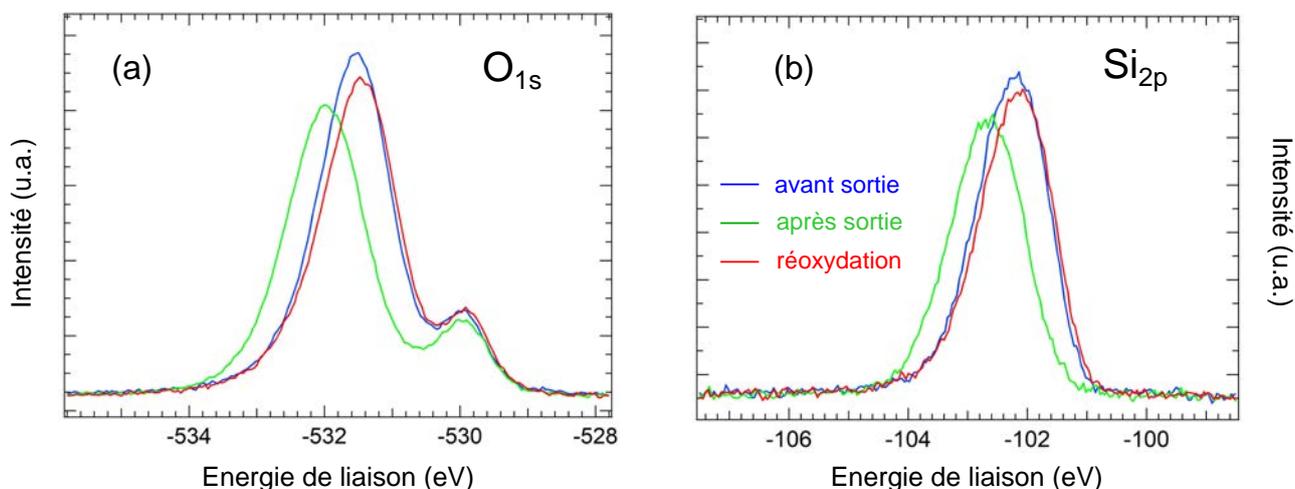


FIGURE 5.8 – Evolution des raies de cœur en XPS ($h\nu$ 1486,7 eV et $T = 300$ K) après formation de la BC de silice 2D cristalline sur Ru(0001), après sa sortie à l'air et après sa réoxydation par recuit à haute température sous oxygène pour (a) l'O_{1s} et (b) le Si_{2p}.

Qu'en est-il du LEED et de l'ARPES, présentés en Figure 5.9(b)? Le LEED met toujours en évidence une (2x2) bien définie mais plus diffuse qu'auparavant traduisant l'adsorption de contaminants en surface. Quant au spectre ARPES, il met en évidence une diminution globale du poids spectral et une moins bonne définition des bandes mettant en lumière le même phénomène. De plus, on observe un décalage global vers les basses énergies de liaison (notamment de la contribution des états O_{2p} non liant autour de -6 eV) au niveau de la densité d'états intégrée (Figure 5.9(d)), mettant en évidence comme nous l'avons déjà vu plus haut une sous-oxydation de la BC de silice 2D. Cela est corroboré par une diminution notable du poids spectral des bandes "A" caractéristiques des états hybridés Ru–O proche du niveau de Fermi.

On décide alors de réoxyder la BC de silice 2D par un recuit à 1050°C sous 3.10^{-6} mbar d'oxygène moléculaire. L'effet de ce recuit est notable sur les spectres XPS. **On retrouve en effet quasiment à l'identique les raies de cœur de l'O_{1s} et du Si_{2p}, mettant en évidence une réoxydation de la BC ainsi que la disparition des contaminants en surface** (aux variations liées au positionnement sur l'échantillon près). De la même manière, le cliché LEED retrouve son aspect de départ, i.e. une (2x2) bien définie et non diffuse caractéristique d'une phase cristalline sans contaminant en surface. Finalement le spectre ARPES retrouve également sa forme de départ, avec l'ensemble des bandes caractéristiques de la BC de silice 2D bien marquées. La densité d'état intégrée est quant à elle quasiment parfaitement superposable au cas avant le passage à l'air.

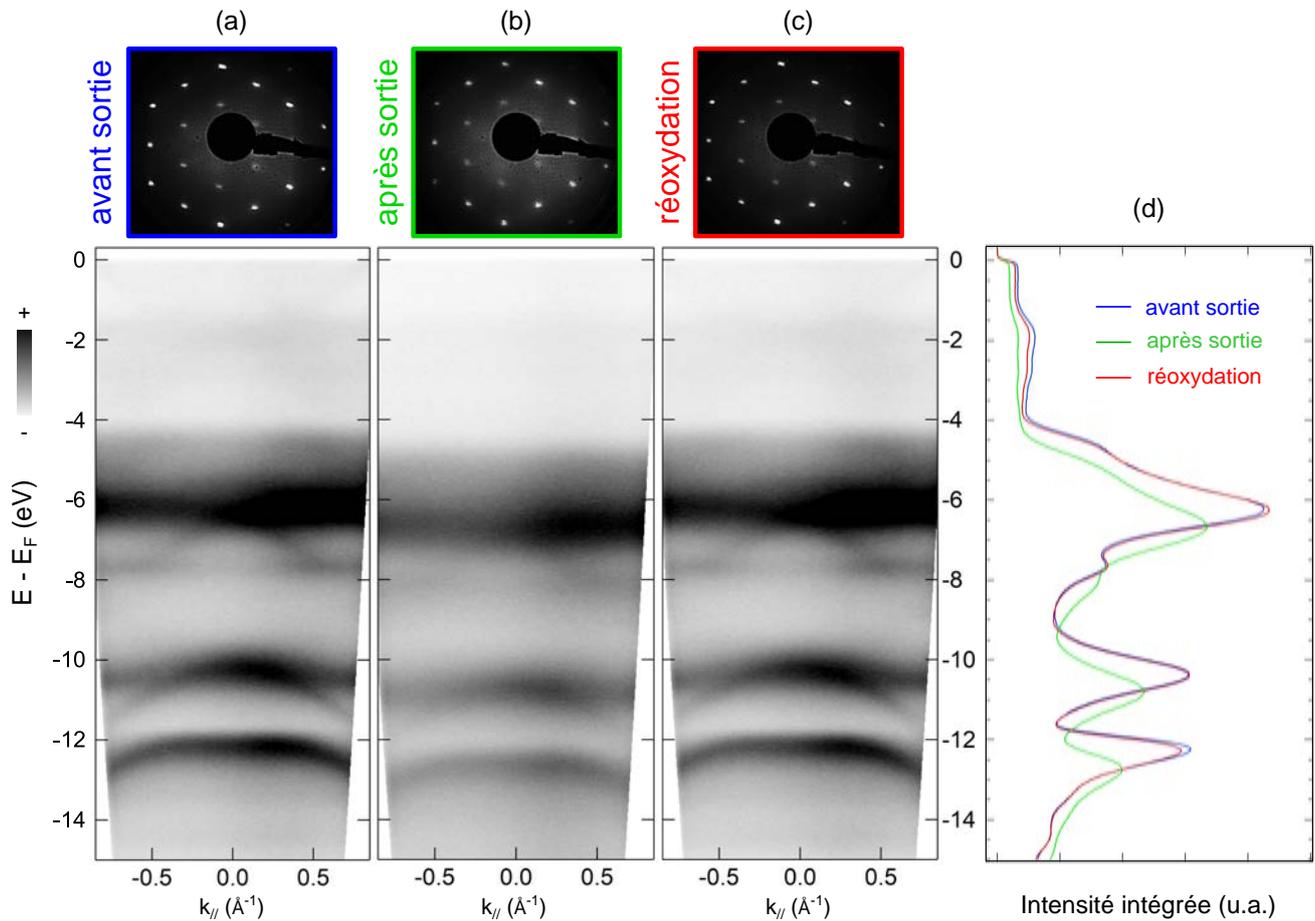


FIGURE 5.9 – Evolution des clichés LEED (haut) ($E = 80$ eV) et des spectres ARPES (bas) réalisés à $h\nu = 40,8$ eV et $T = 300$ K (a) après formation de la BC de silice 2D cristalline sur Ru(0001), (b) après sa sortie à l’air et (c) après sa réoxydation par recuit à haute température sous atmosphère d’oxygène. (d) Densité d’états intégrée suivant k_{\parallel} pour chaque spectre ARPES (a-c).

Tous ces éléments mettent en lumière le fait qu’un recuit à haute température sous atmosphère d’oxygène permet de régénérer à l’identique la BC de silice 2D après un passage à l’air. De plus il apparaît que le passage à l’air n’affecte que très peu ses propriétés structurales et électroniques. Bien que sous-oxydée, elle conserve une cristallinité relativement satisfaisante : une fois cristallisée, la sous-oxydation de la BC n’entraîne pas une perte totale de sa cristallinité. Cela permet alors d’envisager une fonctionnalisation importante de la BC de silice 2D, notamment au sein de dispositifs réels à l’atmosphère.

On a vu que la BC était à la fois sous-oxydée et sans doute contaminée en surface. On peut alors se demander si un recuit modéré sans oxygène pourrait également permettre de retrouver une BC de qualité après passage à l’air. Tous les bâtis expérimentaux n’étant pas doté d’oxygène moléculaire et de la possibilité de recuire à haute température, il est intéressant d’analyser cet aspect. Dans la suite on se propose alors de répondre à cette question.

5.3.2 Passage à l’air, sous-oxygénation et recristallisation sous vide

On réalise alors de nouveau un échantillon de BC de silice cristalline à la surface du Ru(0001). Les raies de cœur de l’ O_{1s} et du Si_{2p} sont présentées en Figure 5.10, en bleu. On retrouve des profils tout à fait similaires à ce que l’on a déjà étudié plus haut, pour une BC cristallisée à 1050°C . De la même façon, le spectre ARPES présenté en Figure 5.11(a) met en lumière des dispersions caractéristiques d’une BC cristallisée. Le LEED met en lumière une (2×2) , de moins bonne qualité que plus haut sûrement du fait d’une qualité d’échantillon moindre.

L'échantillon est alors remis à l'air pendant plusieurs heures. On retrouve des signatures en XPS et en ARPES de nouveau tout à fait similaires à ce que l'on a observé dans la partie précédente : la remise à l'air semble avoir sous-oxydé la couche, en plus de l'avoir légèrement contaminée en surface. Cela se traduit d'une part par un décalage à gauche de la composante Si–O–Si et par une stabilité de la composante O–Ru, ainsi que par une baisse globale de l'intensité liée à la contamination de surface (plus marquée en proportion pour la composante O–Ru car on sous-oxyde en plus la couche) pour le spectre de l'O_{1s}. Le LEED met quant à lui en évidence un cliché de diffraction moins marqué, comme brouillé par la contamination de surface.

On effectue alors des recuits à 450°C puis 700°C sans atmosphère d'oxygène, avec pour but de retirer la contamination de surface de la BC de silice 2D. Les spectres XPS correspondant à ces recuits sont donnés en Figure 5.10(a,b), en vert et rouge respectivement. Concernant la raie de cœur de l'O_{1s}, on observe un décalage important à basse énergie de liaison pour la composante Si–O–Si, d'autant plus important que le recuit est effectué à haute température. En outre, celle-ci semble reprendre de l'intensité par rapport à après la mise à l'air : elle retrouve la même intensité que juste après la préparation initiale mettant en évidence le fait que l'on a sûrement retiré l'ensemble des contaminants de surface. D'autre part, la contribution O–Ru est quant à elle fortement diminuée et stable en position. **Ces deux éléments mettent en évidence le fait que le recuit sans oxygène sous-oxyde encore davantage la BC de silice 2D, tout en retirant les contaminants adsorbés en surface.** Cela est confirmé par les mesures ARPES après ces recuits (Figure 5.11(c,d)) successifs. En effet, plus on recuit haut en température, plus le décalage à basse énergie de liaison est important et plus le poids spectral global augmente traduisant une sous-oxygénation du substrat de ruthénium et une disparition des contaminants en surface. Toutefois, il semblerait à nouveau que la cristallinité de la couche ne soit pas tant affectée malgré sa sous-oxygénation comme en témoigne le cliché LEED pris après le recuit à 450°C : il met en évidence une (2x2) mieux marquée qu'après la sortie à l'air. De plus, on conserve une structure de bandes relativement bien définie. Cet ensemble de données est en parfait accord avec ce qui a déjà été observé pour ce système, que cela soit pour l'XPS ou l'ARPES.

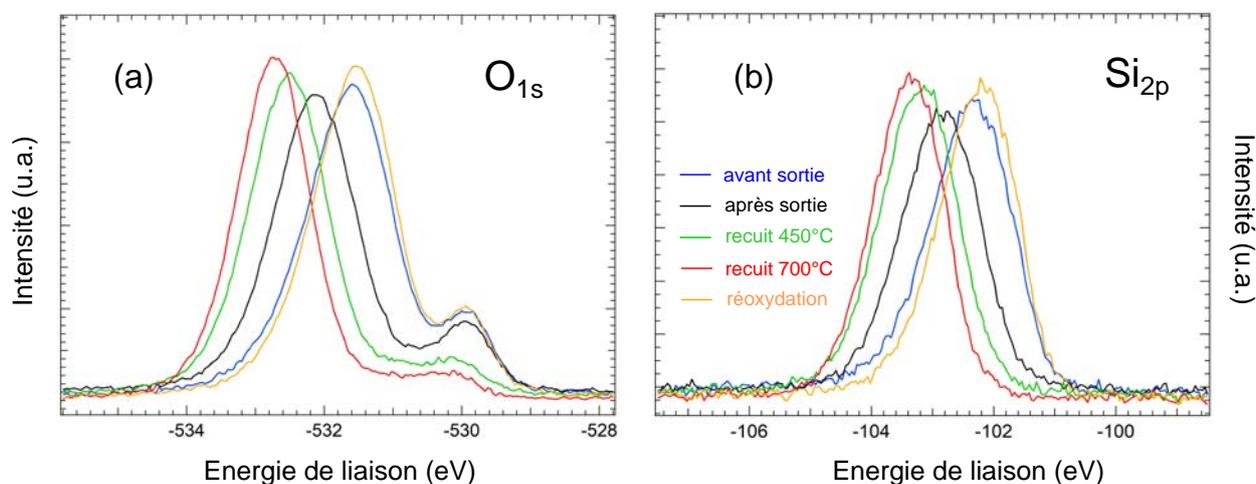


FIGURE 5.10 – Evolution des raies de cœur en XPS ($h\nu = 1486,7$ eV et $T = 300$ K) après formation de la BC de silice 2D cristalline sur Ru(0001), après sa sortie à l'air, après recuits sans oxygène et finalement après sa réoxydation par recuit à haute température sous oxygène pour (a) l'O_{1s} et (b) le Si_{2p}.

On décide alors de recuire de nouveau la BC de silice mais cette fois-ci à haute température et sous atmosphère d'oxygène. Cela est réalisé exactement de la même manière que précédemment. On retrouve alors des spectres XPS tout à fait identiques à ce que l'on avait sur la couche originelle (spectres bleus en comparaison avec les spectres oranges), aux erreurs de positionnement sur l'échantillon près. D'une part les contributions Si–O–Si et O–Ru pour la raie de cœur de l'O_{1s} retrouvent respectivement leur position et leur intensité, traduisant une réoxydation totale de la BC.

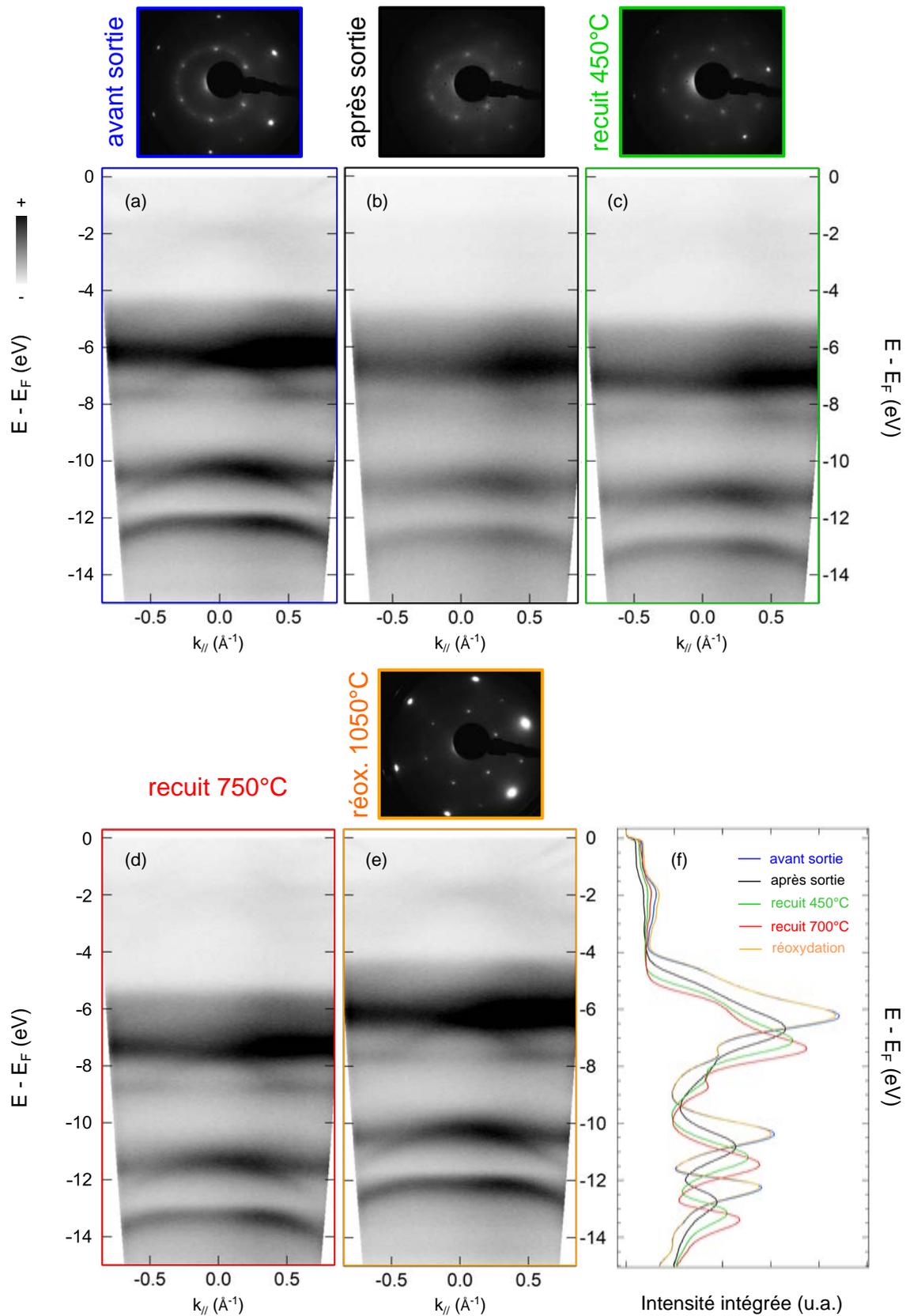


FIGURE 5.11 – Evolution de la structure de bandes par ARPES obtenue à $h\nu = 40,8$ eV et $T = 300$ K, ainsi que des clichés LEED ($E = 60$ eV) (a) après formation de la BC de silice 2D cristalline sur Ru(0001), (b) après sa sortie à l'air, (c) après recuit à 450°C , (d) après recuit à 750°C et (e) après sa réoxydation par recuit à haute température sous atmosphère d'oxygène. (f) Densité d'états intégrée suivant $k_{||}$ pour chaque spectre ARPES (a-e).

D'autre part, la structure de bandes est de nouveau très bien définie et la densité d'états associée est parfaitement superposable à celle de la couche de départ. Finalement, le cliché LEED retrouve le même aspect qu'au départ, avec même un anneau de diffraction moins marqué traduisant une meilleure qualité d'échantillon. **Ainsi, comme démontré lors de la partie précédente, on peut régénérer à l'identique le film mince de départ par un recuit sous atmosphère d'oxygène.**

Pour conclure, la BC de silice 2D sur Ru(0001) apparaît comme étant robuste à un passage à l'air. En effet, ce dernier n'affecte que peu ses propriétés structurales et électroniques. Un recuit sans atmosphère d'oxygène permet quant à lui de retirer les contaminants de surface mais semble sous-oxygéner encore davantage la BC comme le montre les signatures en XPS et en ARPES. Cela pourrait à terme lui faire perdre sa cristallinité bien qu'a priori celle-ci ne semble pas particulièrement affectée, comme en témoigne les clichés LEED et les spectres ARPES discutés plus haut. Peut être qu'un recuit plus bas en température (200-300°C) suffirait et entraînerait une sous-oxydation moins importante. **Néanmoins un recuit à haute température, dans les mêmes conditions que lors de la croissance de départ, semble être indispensable pour retrouver le film originel.**

Ces différentes mesures mettent en évidence la robustesse de ce système et ainsi sa potentielle fonctionnalisation au sein d'architectures plus complexes qui pourraient être réalisées dans un environnement moins contraignant que l'ultra-vide. De plus, elles mettent en lumière notre maîtrise de la croissance de la BC de silice 2D sur le Ru(0001). En effet, par des recuits contrôlés on peut imaginer transiter sur le diagramme de phase de cette dernière, passant ainsi de phases fortement oxydées à des phases très pauvres en oxygène, toutes cristallines. **Cela semble possible du fait que la cristallisation demande une forte oxydation du substrat au départ, mais que cette dernière n'est pas indispensable une fois la couche cristallisée.** En d'autres mots : une fois la BC formée par la méthode mentionnée plus haut, on peut sous-oxyder son substrat sans perdre sa cristallinité. En effet, on comprend bien qu'une fois la BC constituée on va pouvoir rompre des liaisons O-Ru tout en conservant un ordre structural important au niveau de la BC. On ne peut rompre les liaisons Si-O-Si et perdre la cristallinité qu'à plus haute température (>1050°C).

Un certain nombre d'éléments restent tout de même à optimiser et pourraient être enrichissant en vue d'une fonctionnalisation et d'une utilisation de la BC de silice 2D :

- afin de cristalliser de manière optimale la BC, on a vu qu'il était nécessaire d'oxyder au maximum le substrat au cours de la phase de croissance. Ainsi, on peut imaginer qu'en partant dès le départ d'un substrat plus oxydé, on améliora ce point. Pour ce faire, on pourrait alors imaginer partir non plus de la 3O-(2x2)/Ru(0001) mais de la O(1x1)/Ru(0001). Cela peut être envisageable en utilisant la nouvelle source d'oxygène atomique disponible sur le dispositif du tube. En effet, les atomes d'oxygène sont beaucoup plus réactifs en surface que l'oxygène moléculaire que nous avons utilisé lors de cette étude.
- partant de la BC cristalline, on a vu qu'un recuit sans oxygène permettait de sous-oxyder la couche sans perte de cristallinité. Ainsi, un recuit aux alentours de 300°C pourrait permettre d'obtenir une BC cristalline dont le substrat est vierge de liaisons O-Ru et donc d'oxygène. Il serait alors imaginable de transiter de n'importe quelle phase riche en oxygène de la BC vers les phases les plus pauvres en oxygène. Etudier en détail cette dynamique de sous-oxydation par XPS, STM, LEED et ARPES pourrait être très pertinent.
- l'obtention d'une BC de silice 2D déconnectée de son substrat, lui même vierge de toute espèce adsorbée, laisse envisager la possibilité d'intercalation. On peut en effet imaginer intercaler des atomes de nature variable dans le gap de van der Waals, afin de modifier à souhait les propriétés électroniques du système. Ce type d'expérience est déjà en cours [178, 179, 194, 195].
- on peut également imaginer profiter du découplage de la BC de son substrat pour y déposer des espèces chimiques dont l'analyse des propriétés physiques se ferait alors quasiment en "free standing", c'est à dire qu'on aurait dans ce cas accès aux propriétés intrinsèques du système étudié. Cela est envisageable du fait de l'existence d'un gap de van der Waals entre la BC et son substrat, limitant très

fortement les interactions métal–oxyde. Par exemple, on pourrait déposer des molécules à la surface de la BC. Contrairement au cas des $H_2Pc/Ag(111)$, le couplage avec le substrat serait alors très limité, ce qui laisse envisager l'étude des propriétés des molécules elles mêmes, sans hybridation avec le substrat. En d'autres mots, la BC peut jouer le rôle d'isolant entre un substrat et un matériau cible. Cela est d'autant plus pertinent que la structure électronique de la BC est vierge dans une région de plusieurs eV sous et au-dessus du niveau de Fermi.

Conclusion de la deuxième partie

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons travaillé sur la croissance *in-situ*, ainsi que l'étude des propriétés structurales et électroniques d'un oxyde de silicium ultra-mince à la surface d'un monocristal de Ru(0001). Après une étude des propriétés électroniques de la surface de Ru(0001) et de ses phases oxydées, notre travail s'est porté dans un premier temps sur la MC puis sur la BC, qui sont les deux phases stables de ce matériau 2D.

D'une part, nos travaux sur la MC ont consolidé les études publiées dans la littérature concernant le modèle structural de cet oxyde 2D. En effet, nos mesures d'XPS haute résolution jusqu'ici inédites, ont confirmé l'existence de deux types de liaisons covalentes hors plan Si–O–Ru, connectant le film ultra-mince à son substrat de Ru(0001). **D'autre part, nous avons complètement résolu la structure de bandes de ce matériau par des mesures de photoémission résolue en angle.** Ces mesures ont révélé l'émergence de plusieurs états bidimensionnels fortement dispersifs, ayant la périodicité attendue pour une reconstruction de surface (2x2) par rapport au substrat hôte. Des calculs de structures électroniques par DFT ont été menés en utilisant le modèle confirmé plus tôt par XPS haute résolution, nous conduisant à un très bon accord avec l'expérience. Au moyen de mesures fonction de la polarisation et de calculs DFT nous donnant accès aux densités d'états projetées sur chaque atome composant la maille élémentaire de la silice 2D, nous avons pu résoudre la nature "chimique" de ces nouvelles bandes. En particulier, deux bandes relativement plates ont été associées aux liaisons hors plan Si–O–Ru, alors que les deux bandes les plus dispersives à plus basse énergie de liaison sont apparues comme correspondant aux liaisons Si–O–Si dans le plan. Ces dernières présentent des similitudes avec les dispersions observées dans le cas du graphène : dispersion quasi linéaire au voisinage du point K et gap au point M de la ZB (peu étonnant tant la symétrie de ces deux réseaux présente des similitudes). **L'étude de la MC a constitué le point de départ incontournable pour aller plus loin et étudier la BC,** matériau 2D avec un plus fort potentiel de fonctionnalisation, que cela soit du point de vue fondamental ou technologique.

Ainsi, nous nous sommes naturellement tournés vers l'étude de la BC de silice 2D. La croissance de cette dernière est apparue comme étant plus compliquée. En effet, nous avons dû optimiser notre procédure de croissance, avec en particulier une élévation significative de la température de recuit. Cette augmentation de la température de recuit de la couche est incontournable si l'on souhaite obtenir une BC cristalline : la valeur de 1050°C semble alors être optimale. En outre, **nous avons mis en évidence que la cristallinité de la couche est intimement liée à l'oxydation du substrat sous-jacent, qui par le fait est donc augmentée lorsque la température de recuit est de 1050°C. Augmenter l'oxydation du substrat est alors apparu comme étant le meilleur moyen de cristalliser la BC de silice 2D,** nous laissant penser que partir d'une reconstruction de surface O(1x1)/Ru(0001) serait idéal pour obtenir le meilleur échantillon possible dans le futur.

Une fois cette BC de silice 2D cristallisée, nous avons étudié sa structure de bandes. Alors que sous sa forme amorphe, seules des bandes plates sont visibles, la phase cristallisée laisse apparaître des états dispersifs sans comparaison avec la MC. **Nos mesures mettent donc clairement en évidence un bouleversement de la structure de bandes lors de la transition de la MC vers la BC.** Nous avons tout d'abord mis en lumière la présence d'états caractéristiques de l'hybridation entre le Ru et des atomes d'oxygène, traduisant le fait qu'il persiste des atomes d'oxygène adsorbés en surface sous la BC de silice 2D. Ce point est en bon accord avec nos mesures XPS et avec les calculs DFT de la littérature mettant en évidence l'existence d'une grande variété

de phases stables à la BC, plus ou moins oxydées [188]. Comme en XPS, nous sommes capables de maximiser l'intensité de ces états en oxydant plus ou moins le substrat de Ru(0001).

Par rapport au cas de la MC, plusieurs modifications sont alors apparues. Nous avons en particulier identifié deux bandes, dont la courbure et la potentielle sensibilité aux effets de polarisation nous laissent penser qu'elles correspondent à des liaisons planaires au sein des plans superposés composant la BC (états "3-4"). En outre, ces bandes apparaissent comme étant très similaires à celle observée dans le cas de la MC pour ce même type de liaison. On peut légitimement imaginer que ce dédoublement est lié au dédoublement du nombre de plans, comme cela a pu être observé dans les cas du MoSe₂ [192] (lorsque l'on passe d'une structure uni lamellaire à une structure multi lamellaire, le nombre de bandes est multiplié par deux) ou encore du graphène [193]. Une autre bande est quant à elle apparue à une autre position, tout à fait différente du cas de la MC : nous l'avons identifiée comme pouvant être associée aux liaisons Si-O-Si hors plan connectant les deux plans superposés. Ce point pourra facilement être vérifié par des mesures dépendantes de la polarisation, en particulier en utilisant une lumière avec une polarisation LV. Finalement, d'après nos mesures, les états caractéristiques des liaisons Si-O-Ru dans le cas de la MC disparaissent lors de la transition vers la BC. Cela vient confirmer la **déconnexion de la BC de son substrat**, ce que nous avons également mis en évidence par le biais de mesures XPS haute résolution, en bon accord avec les mesures de spectroscopie infrarouge [183] soulignant la disparition de certains modes de vibration caractéristiques de ces liaisons Si-O-Ru. Des mesures fonction de la polarisation et des calculs de structures électroniques par DFT, dans le même esprit que ceux réalisés à la MC, sont donc en cours pour confirmer (ou potentiellement contredire) toutes ces hypothèses concernant la structure de bandes.

Cette étude permet donc une meilleure compréhension des propriétés électroniques de cet oxyde ultra-mince, étape indispensable dans l'optique de son utilisation et de sa fonctionnalisation : comme couche isolante dans des hétérostructures 2D de van der Waals complexes, comme support pour la croissance de systèmes en "free standing" ou encore comme couche protectrice isolante au dessus de matériaux intercalés par exemples. En outre, la mise en évidence de la grande robustesse de cette couche ultra-mince par passage à l'air, ainsi que la possibilité de la régénérer, lui donne un grand intérêt. Cette étude ouvre également la voie vers l'étude des propriétés structurales et électroniques d'autres oxydes parents. On pense par exemple à la MC d'oxyde de germanium ultra-mince 2D, qui a été récemment mise en évidence par STM et LEED [160]. Actuellement, nous menons des travaux sur cet oxyde dans l'équipe, avec déjà plusieurs résultats préliminaires concluants qui seront publiés. Ces résultats confirment la faisabilité de ce système, avec en particulier une très bonne cristallinité à la MC et ainsi l'obtention d'une structure de bandes très bien définie apparaissant comme relativement similaire à celle de la MC de silice 2D. Néanmoins certaines différences semblent apparaître, notamment du fait d'une structure moins régulière (le réseau en nid d'abeilles pourrait être déformé pour la structure stable [160]) à l'échelle atomique dans le cas de cet oxyde. L'objectif futur est de pouvoir synthétiser la BC correspondante, bien que cela semble déjà apparaître (d'après nos premières investigations) comme étant plus compliqué du fait que la température de désorption du germanium soit inférieure à la température de cristallisation de cette dernière (problème que nous n'avons par rencontré dans le cas du silicium). Finalement, une autre piste de recherche pourrait être de synthétiser un oxyde 2D ultra-mince hybride (oxyde de Janus) à base de germanium et de silicium. Ce type de système a déjà été mis en évidence dans le cas des dichalcogénures de métaux de transitions [196].

Troisième partie

Répartition du poids spectral dans l'espace réciproque en photoémission : estimation des éléments de matrice à un électron

Introduction à la troisième partie

Dans la troisième et dernière partie de ce manuscrit, nous revenons à la description théorique du processus de photoémission. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'intensité de photoémission est proportionnelle à trois termes : la distribution de Fermi–Dirac, la fonction spectrale et les éléments de matrice à un électron. C'est ce dernier terme qui gouverne la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque et qui permet de comprendre les variations d'intensité mesurées dans une expérience de photoémission résolue en angle. Il est par exemple courant d'observer des modifications importantes de poids spectral entre des mesures en polarisation horizontale et des mesures en polarisation verticale ; ou encore d'observer la présence de poids spectral dans la première ZB et pas dans la seconde (ou l'inverse). Généralement, ces variations d'intensité de photoémission ne sont pas bien comprises par les expérimentateurs : on parle alors d'effets d'éléments de matrice sans réellement comprendre leurs origines.

Bien qu'il soit possible de comprendre l'extinction de certaines bandes en fonction de la polarisation utilisée, par l'intermédiaire d'arguments de symétrie conduisant à des règles de sélection dans le solide (à l'image des règles de sélection en physique atomique), les variations quantitatives de poids spectral requièrent une analyse détaillée de l'expression de l'intensité de photoémission et donc en particulier des éléments de matrice à un électron. Pour ce faire, il est possible de décrire le processus de photoémission en utilisant le modèle à une étape de la photoémission. Ce dernier est sans doute le plus efficace pour reproduire les données expérimentales mais il apparaît comme obscur et peu intuitif car l'état quantique décrivant le photoélectron au cours du processus de photoémission peut être compliqué. Généralement c'est donc un modèle phénoménologique plus intuitif que l'on utilise : le modèle à trois étapes.

Dans un premier chapitre, nous allons développer un modèle basé sur cette approche à trois étapes de la photoémission permettant d'obtenir une expression des éléments de matrice à un électron. Largement inspiré par les travaux de S. K. Moser [61, 119], cette approche consiste à exprimer ces éléments de matrice entre un état final sous la forme d'une onde plane et un état de Bloch initial à un électron développé sur une base d'états localisés dans l'espace direct : les états de Wannier. Moyennant l'hypothèse d'un état final type électron libre et l'utilisation de la base des états de Wannier, il est alors possible d'obtenir une expression concise des éléments de matrice à un électron. Cette expression met explicitement en évidence la dépendance des éléments de matrice en fonction de deux ingrédients fondamentaux dans une expérience de photoémission : la géométrie expérimentale et la symétrie des états électroniques sondés.

Après avoir développé ce modèle, nous l'utiliserons dans un second chapitre afin d'essayer de comprendre des expériences de photoémission résolue en angle. Dans un premier temps nous étudierons des données de la littérature concernant la dispersion des états p_z du graphène au voisinage du point K de la ZB. Nous verrons que la description du système par un modèle de liaisons fortes permet l'obtention des états de Wannier du système, et donc la simulation de la distribution angulaire de l'intensité de photoémission par le modèle développé plus tôt. Ensuite, nous analyserons des données que nous avons obtenues par ARPES sur un échantillon de Cu(111). Ces données correspondent à des mesures de dichroïsme circulaire au niveau des états d et de l'état de Shockley à la surface du Cu(111). Nous verrons que ces deux familles d'états électroniques (volume et surface) présentent des variations remarquables de dichroïsme, variations que nous essaierons de comprendre et de reproduire au moyen du modèle théorique discuté plus tôt.

Présentation du modèle

Nous rappelons que l'expression de l'intensité de photoémission dans le cadre du modèle à trois étapes de la photoémission est donnée par l'équation 1.15 :

$$I(E_{cin}, \vec{k}_f, h\nu) = \sum_i \sum_{\vec{k}} \frac{2\pi}{h} \left| M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \right|^2 A^-(\vec{k}, \omega) \delta(\epsilon_f^{N-1} + E_{cin} - \mu - h\nu) \quad (6.1)$$

avec $\mu = E_i^N - E_i^{N-1}$ le potentiel chimique (différence d'énergie entre le système à N et N-1 électrons dans son état initial) et $\epsilon_f^{N-1} = E_f^{N-1} - E_i^{N-1}$ l'énergie d'excitation du système. La fonction spectrale $A^-(\vec{k}, \omega)$ dépend du Hamiltonien du système et non de la technique (énergie de photon, polarisation, géométrie). C'est un terme à N corps qui dans le cas où on néglige les interactions électroniques se réduit à une simple fonction delta $\delta(\hbar\omega + \epsilon_f^{N-1})$ [67]. La technique (et donc la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque) est contenue dans les éléments de matrice à un électron. Un spectre de photoémission correspond donc à la modulation de ces deux termes :

- $A^-(\vec{k}, \omega) = \sum_f \left| \langle \Psi_f^{N-1} | \hat{c}_{\vec{k}} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + \epsilon_f^{N-1})$: fonction spectrale contenant les effets à N corps.
- $M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \propto \langle \Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_{\kappa, \vec{k}} \rangle$: éléments de matrice à un électron dépendant de la polarisation $\vec{\epsilon}$, de l'énergie de photon $h\nu$, du vecteur d'onde du photoélectron \vec{k}_f et de la géométrie expérimentale

Ainsi toutes les informations concernant la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque en fonction à la fois de la géométrie expérimentale et de la nature des états excités sont contenues dans ce dernier terme appelé éléments de matrices à un électron. C'est ce terme qu'il faut alors essayer d'estimer pour comprendre les variations d'intensité en photoémission.

Dans la suite, nous nous proposons d'étudier un modèle théorique permettant de calculer ces éléments de matrice à un électron. Celui-ci s'inspire largement des travaux de S.K Moser [61, 119]. Dans sa thèse de doctorat il a en effet développé un modèle tout à fait général, permettant d'estimer ces éléments de matrice à un électron et donc de calculer l'intensité de photoémission observée quelle que soit la symétrie des états excités et de la géométrie expérimentale.

Dans son approche, l'état final est approximé par une onde plane amortie traduisant son caractère évanescent lors de la traversée des électrons au sein du solide. D'autre part, l'état initial de l'électron (état de Bloch) est exprimé sur une base d'états localisés (états de Wannier) pouvant eux même s'exprimer comme une combinaison linéaire d'états atomiques reflétant la symétrie locale des orbitales sondées.

In-fine, les éléments de matrice à un électron et donc l'intensité de photoémission sont, comme nous le montrerons plus bas, principalement proportionnels à la transformée de Fourier des états de Wannier impliqués, multipliés par un terme de polarisation faisant intervenir la géométrie expérimentale de mesure.

Dans la suite, on se propose donc de détailler la façon dont est obtenue cette expression des éléments de matrice à un électron. On analysera alors en détail leurs variations en fonction de la symétrie de l'état initial et de la géométrie expérimentale. On appliquera alors ce modèle dans le prochain chapitre à des systèmes physiques réels, mettant ainsi en évidence ses atouts et ses limitations.

6.1 Expression des éléments de matrice à un électron

Dans ce modèle, nous avons mentionné plus haut que le photoélectron est traité comme un électron libre. Dans un premier temps nous allons développer l'expression des éléments de matrice sans considérer la traversée jusqu'à la surface. Ensuite, en tenant compte de cette traversée, nous ajouterons un terme évanescent à l'état $|\Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f}\rangle$ décrivant l'état du photoélectron qui modifiera l'expression de l'intensité de photoémission.

6.1.1 Eléments de matrice sans la surface

Les éléments de matrice à un électron correspondent aux éléments de matrice de l'Hamiltonien dipolaire électrique entre l'état initial de l'électron et son état final. Nous considérons ici que l'état initial est un état de Bloch $|\Psi_{\kappa, \vec{k}}\rangle$, que l'on peut développer sur une base d'états localisés appelés états de Wannier, tel que :

$$|\vec{R}, \kappa\rangle = \frac{V}{2\pi^3} \int_{BZ} d^3\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\Psi_{\kappa, \vec{k}}\rangle \quad (6.2)$$

où \vec{R} est un vecteur de l'espace direct et V le volume de la cellule primitive dans ce même espace. Les états de Wannier et de Bloch sont reliés les uns aux autres par une transformée de Fourier. On peut également écrire :

$$|\Psi_{\kappa, \vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}, \kappa\rangle \quad (6.3)$$

Concernant l'état final du photoélectron, il peut être relativement bien approximé par une onde plane (non amortie dans le cas où l'on ne prend pas en compte la traversée de la surface) dans le cas où l'énergie cinétique de ce dernier est suffisamment grande. Ainsi, les interactions avec les atomes environnants sont relativement limitées. En considérant une seule onde plane pour décrire cet état final, on peut écrire :

$$|\Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f}\rangle = |\vec{k}_f\rangle \quad (6.4)$$

où l'onde plane est donnée par $e^{i\vec{k}_f\cdot\vec{r}} = \langle \vec{r} | \vec{k}_f \rangle$ en représentation position.

Ainsi, en considérant la forme de l'état final et de l'état initial, les éléments de matrice à un électron peuvent s'écrire comme :

$$\begin{aligned}
M_{\vec{k}, \vec{k}_f} &\propto \langle \Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_{\kappa, \vec{k}} \rangle \\
&= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{k}_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \vec{R}, \kappa \rangle \\
&= i\vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{k}_f | \vec{\epsilon} | \vec{R}, \kappa \rangle \\
&= i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{k}_f | \vec{R}, \kappa \rangle
\end{aligned} \tag{6.5}$$

où nous avons utilisé le fait que $\vec{\nabla}^\dagger = -\vec{\nabla}$. De plus, en utilisant la relation de fermeture, on peut développer l'expression ci-dessus comme :

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f} = i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_{\vec{r}} \langle \vec{k}_f | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{R}, \kappa \rangle \tag{6.6}$$

En passant à la limite intégrale et en utilisant l'expression des états de Wannier en représentation position tel que $\langle \vec{r} | \vec{R}, \kappa \rangle = \phi_\kappa(\vec{r} - \vec{R})$ (état de Wannier centré en \vec{R}) on a :

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f} = i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \phi_\kappa(\vec{r} - \vec{R}) d^3 \vec{r} \tag{6.7}$$

On effectue alors le changement de variable : $\vec{X} = \vec{r} - \vec{R}$ et donc $d^3 \vec{X} = d^3 \vec{r}$ conduisant ainsi à :

$$\begin{aligned}
M_{\vec{k}, \vec{k}_f} &= i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot (\vec{X} + \vec{R})} \phi_\kappa(\vec{X}) d^3 \vec{X} \\
&= i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_f) \cdot \vec{R}} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{X}} \phi_\kappa(\vec{X}) d^3 \vec{X} \\
&= i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}_f) \cdot \vec{R}} \langle \vec{k}_f | \vec{0}, \kappa \rangle
\end{aligned} \tag{6.8}$$

De nouveau, en passant à la limite intégrale pour la somme sur \vec{R} nous obtenons :

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f} = i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \underbrace{\int e^{i(\vec{k} - \vec{k}_f) \cdot \vec{R}} d^3 \vec{R}}_{\delta(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}_f)} \langle \vec{k}_f | \vec{0}, \kappa \rangle \tag{6.9}$$

Ainsi dans le cas de la propagation du photoélectron sans surface, les éléments de matrice à un électron prennent la forme ci-dessous. Ils sont proportionnels à la transformée de Fourier de l'état de Wannier localisé du système multiplié par un terme contenant les effets liés à la géométrie expérimentale. Finalement le dernier terme correspond à la conservation du vecteur d'onde total du fait qu'il n'y a pas de traversée de la surface.

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f} = i\vec{\epsilon} \cdot \vec{k}_f \times \langle \vec{k}_f | \vec{0}, \kappa \rangle \times \delta(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}_f) \quad (6.10)$$

6.1.2 Eléments de matrice avec la surface

Prenons maintenant en compte le fait que la photoémission est une technique de surface. Les électrons, lors de leur traversée du matériau, sont sensibles à leur environnement proche. Ils vont interagir avec le solide au sein duquel ils se propagent via des interactions type électron-électron, électron-phonon ... Une manière empirique pour prendre en compte ces interactions est de multiplier par un terme évanescent l'état final, c'est à dire l'onde plane décrivant les photoélectrons émis lors du processus de photoémission. L'état final s'écrit alors :

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\kappa_f, \vec{k}_f} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{k}_f + \frac{i}{\lambda} \vec{e}_\perp \rangle = e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} e^{-r_\perp / \lambda} \quad (6.11)$$

On peut alors de la même manière que précédemment exprimer les éléments de matrice à un électron.

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f} \propto \underbrace{\vec{\epsilon} \cdot (i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_\perp}{\lambda})}_{\textcircled{1}} \times \underbrace{\langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle}_{\textcircled{2}} \times \underbrace{\delta(k_\parallel + G_\parallel - k_{f,\parallel})}_{\textcircled{3}} \times \underbrace{\frac{1}{i(k_\perp + G_\perp - k_{f,\perp}) + \frac{1}{\lambda}}}_{\textcircled{4}} \quad (6.12)$$

Cette relation constitue le résultat important pour la suite de cette troisième partie. Elle met en évidence le fait que les éléments de matrice à un électron et donc l'intensité de photoémission est proportionnelle à quatre termes.

- le premier correspond au produit scalaire entre le vecteur polarisation des photons incidents et le vecteur d'onde des photoélectrons émis (moyennant un terme correctif provenant de l'introduction du libre parcours moyen des électrons). Il contient toutes les informations concernant la géométrie expérimentale et son influence sur l'intensité de photoémission.
- le second terme correspond à la distribution angulaire liée à la symétrie locale de l'état électronique sondé. En particulier, il correspond à la transformée de Fourier de l'état de Wannier localisé du système considéré.
- le troisième terme correspond à la conservation de la composante dans le plan du vecteur d'onde, à un vecteur du réseau réciproque près.
- finalement le quatrième terme correspond quant à lui à la pseudo conservation du vecteur d'onde hors plan, de nouveau à un vecteur du réseau réciproque près. Celui-ci est directement relié à la prise en compte de la surface à travers l'introduction du libre parcours moyen dans le modèle. Dans le cas où $\lambda \rightarrow +\infty$, on retrouve l'expression donnée en équation 6.10.

Maintenant que nous avons démontré l'expression des éléments de matrice à un électron dans le cadre du modèle de S. K. Moser, on se propose d'analyser en détail les deux termes les plus fondamentaux i.e. le terme de polarisation et le terme correspondant à la transformée de Fourier de l'état de Wannier du système.

6.2 Terme de polarisation

Ce premier terme traduit l'importance de la géométrie expérimentale dans une expérience de photoémission (orientation de la fente de l'analyseur de photoémission par rapport au plan d'incidence des photons), à travers la projection du vecteur polarisation sur l'état final des photoélectrons. Nous allons maintenant nous intéresser aux variations de ce terme en fonction de la nature de la polarisation utilisée. En particulier, nous allons étudier les cas de la polarisation linéaire et circulaire.

6.2.1 Polarisation linéaire

Considérons une géométrie de mesure tout à fait générale pour une expérience de photoémission, comme représenté en Figure 6.1. Le plan d'incidence des photons est le plan (yOz) et le vecteur polarisation est défini relativement à ce plan par un angle ξ . L'angle d'incidence des photons correspond quant à lui à l'angle α défini par rapport à la normale à l'échantillon. Les électrons sont alors collectés au niveau de la fente de l'analyseur (en bleue) à des angles d'émission (θ_k, ϕ_k) . C'est l'ensemble de ces paramètres qui définit la géométrie expérimentale de mesure.

Dans le cas de la polarisation linéaire des photons incidents, le vecteur polarisation peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\vec{\epsilon} = \epsilon \begin{pmatrix} \cos\xi \\ \cos\alpha \sin\xi \\ \sin\alpha \sin\xi \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

On distingue alors deux cas : le cas de la polarisation linéaire sigma pour laquelle le vecteur polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence des photons ($\xi = 0$) et le cas de la polarisation linéaire pi pour laquelle ce vecteur est contenu dans le plan d'incidence des photons ($\xi = \frac{\pi}{2}$). Dans le cas de la polarisation sigma, nous obtenons donc :

$$\vec{\epsilon}_\sigma = \epsilon \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

conduisant ainsi à la simplification du terme 1 de l'expression 6.12 :

$$\vec{\epsilon}_\sigma \cdot \left(i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_\perp}{\lambda} \right) = \epsilon \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} ik_{f,x} \\ ik_{f,y} \\ ik_{f,z} - \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} = i\epsilon k_{f,x} \quad (6.15)$$

Nous pouvons alors réécrire les éléments de matrice à un électron de l'expression 6.12 en polarisation sigma (nous omettons volontairement les termes 3 et 4 qui ne sont pas fondamentaux dans la compréhension de la distribution du poids spectral).

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^\sigma \propto i\epsilon k_{f,x} \times \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \quad (6.16)$$

On voit alors qu'en polarisation sigma le terme de polarisation conduit à une extinction systématique du poids spectral pour $k_{f,x} = 0$. Cette composante du vecteur d'onde étant conservée lors de la traversée de la surface, cela signifie qu'en polarisation sigma aucun électron ne sera détecté tel que $k_x = 0$ i.e. dans le plan (xOy). Cette suppression est particulièrement restrictive dans ce cas. Lorsque l'on tient compte de plus d'une onde plane dans l'état final, cette condition est plus douce et on a simplement une diminution importante dans ce

plan d'émission et non plus une suppression totale [119]. Cela se traduit expérimentalement par une perte de signal au voisinage de l'émission normale en polarisation sigma. Cet effet est communément observé : c'est le cas pour la silice 2D en Figure 4.17 par exemple.

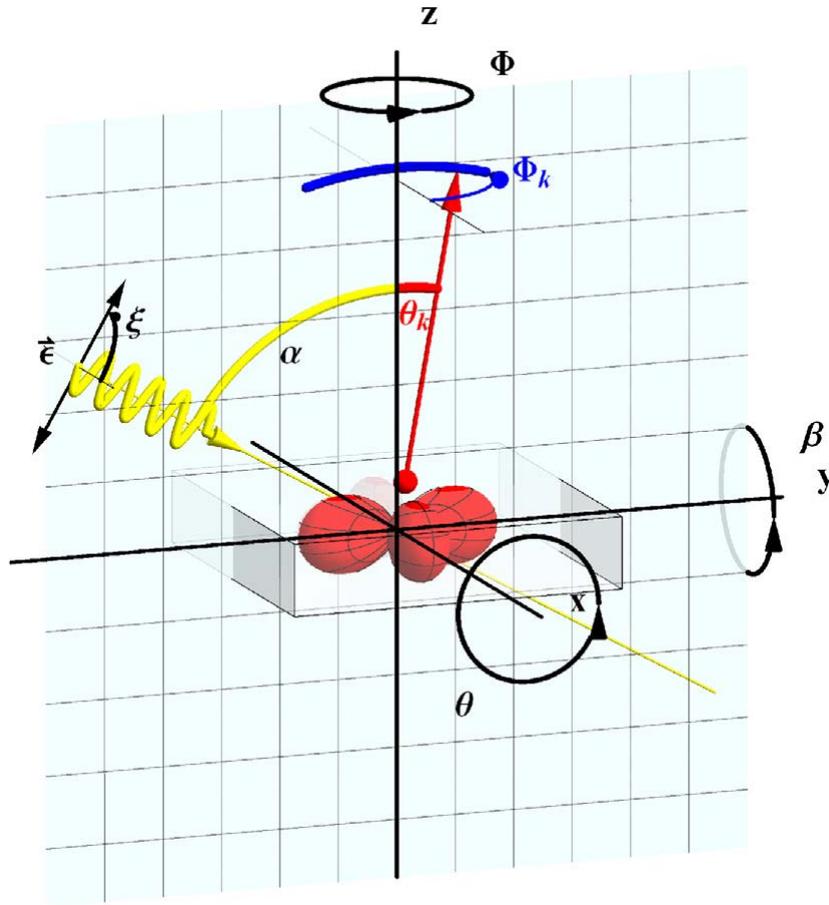


FIGURE 6.1 – Géométrie expérimentale de mesure typique pour une expérience de photoémission résolue en angle. Ici, les photons incidents sous un angle α ont une polarisation linéaire pi (en jaune, $\xi = \frac{\pi}{2}$). La fente de l'analyseur est horizontale et contenue dans le plan d'incidence des photons (en bleue, $\phi_k = \frac{\pi}{2}$). On verra que dans les expériences réalisées plus bas elle sera en position verticale ($\phi_k = 0$). Dans les expériences modernes de photoémission, l'analyseur qui collecte les électrons avec une acceptation angulaire de plusieurs dizaines de degrés ($\pm\theta_k$ en rouge ici) est fixe ; c'est l'échantillon fixé sur le cryostat qui tourne pour explorer la structure de bandes dans tout l'espace réciproque. Cette figure a été reprise de [119].

Considérons alors le cas de la polarisation pi pour laquelle $\xi = \frac{\pi}{2}$, le vecteur polarisation prend la forme suivante :

$$\vec{e}_\pi = \epsilon \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\alpha \\ \sin\alpha \end{pmatrix} \quad (6.17)$$

Conduisant ainsi à la simplification du terme 1 de l'expression 6.12 :

$$\vec{e}_\pi \cdot \left(i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_\perp}{\lambda} \right) = \epsilon \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\alpha \\ \sin\alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} ik_{f,x} \\ ik_{f,y} \\ ik_{f,z} - \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} = i\epsilon \left(\cos\alpha k_{f,y} + \sin\alpha \left(k_{f,z} + \frac{i}{\lambda} \right) \right) \quad (6.18)$$

Conduisant ainsi à l'expression des éléments de matrice à un électron en polarisation pi :

$$M_{\vec{k},\vec{k}_f}^\pi \propto i \epsilon \left(\cos\alpha k_{f,y} + \sin\alpha \left(k_{f,z} + \frac{i}{\lambda} \right) \right) \times \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \quad (6.19)$$

6.2.2 Polarisation circulaire

Considérons alors maintenant le cas de photons incidents polarisés circulairement. On peut exprimer dans ce cas le vecteur polarisation comme une combinaison complexe des polarisations linéaire sigma et pi, les signes + et - correspondant respectivement aux polarisations circulaire droite et gauche :

$$\vec{e}_\pm = \vec{e}_\sigma \pm i \vec{e}_\pi = \epsilon \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \cos\alpha \\ \pm i \sin\alpha \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

On peut alors exprimer le terme de polarisation comme :

$$\vec{e}_\pm \cdot \left(i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_\perp}{\lambda} \right) = \epsilon \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \cos\alpha \\ \pm i \sin\alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} ik_{f,x} \\ ik_{f,y} \\ ik_{f,z} - \frac{1}{\lambda} \end{pmatrix} = \epsilon \left(ik_{f,x} \mp \cos\alpha k_{f,y} \mp \sin\alpha \left(k_{f,z} + \frac{i}{\lambda} \right) \right) \quad (6.21)$$

Conduisant ainsi à l'expression des éléments de matrice à un électron en polarisation circulaire droite et gauche :

$$M_{\vec{k},\vec{k}_f}^\pm \propto \epsilon \left(ik_{f,x} \mp \cos\alpha k_{f,y} \mp \sin\alpha \left(k_{f,z} + \frac{i}{\lambda} \right) \right) \times \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \quad (6.22)$$

On peut alors définir le dichroïsme circulaire $DC_{\vec{k},\vec{k}_f} = |M_{\vec{k},\vec{k}_f}^+|^2 - |M_{\vec{k},\vec{k}_f}^-|^2$, correspondant à la différence de signal entre les cas où l'on utilise de la polarisation circulaire droite et gauche. D'après l'équation 6.22 on peut écrire :

$$|M_{\vec{k},\vec{k}_f}^+|^2 = \epsilon^2 \left(\cos^2\alpha k_{f,y}^2 + \sin^2\alpha k_{f,z}^2 + 2\cos\alpha \sin\alpha k_{f,y} k_{f,z} + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} - 2\frac{k_{f,x} \sin\alpha}{\lambda} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2$$

$$|M_{\vec{k},\vec{k}_f}^-|^2 = \epsilon^2 \left(\cos^2\alpha k_{f,y}^2 + \sin^2\alpha k_{f,z}^2 + 2\cos\alpha \sin\alpha k_{f,y} k_{f,z} + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} + 2\frac{k_{f,x} \sin\alpha}{\lambda} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2$$

Conduisant ainsi naturellement à l'expression du dichroïsme circulaire :

$$DC_{\vec{k},\vec{k}_f} = |M_{\vec{k},\vec{k}_f}^+|^2 - |M_{\vec{k},\vec{k}_f}^-|^2 = \frac{-4\epsilon^2 \sin\alpha k_{f,x}}{\lambda} \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2 \quad (6.23)$$

Cette relation traduit l'émergence d'un dichroïsme purement géométrique dans le cadre de ce modèle, qui apparaît du fait que la géométrie expérimentale ne soit pas par nature symétrique. Un tel dichroïsme apparaît lorsque l'angle d'incidence des photons est non nul ($\alpha \neq 0$), lorsque le libre parcours moyen des électrons est

fini et il s'annule pour les électrons émis dans le plan d'incidence des photons. Il est important de distinguer cette origine du dichroïsme des autres sources de dichroïsme pouvant exister, lorsque le système étudié possède une chiralité bien définie (molécules) ou encore lorsque le système est magnétique par exemple (règles de sélections spécifiques). Dans ces deux derniers cas, l'utilisation de la lumière polarisée circulaire droite n'est pas équivalente à l'utilisation d'une lumière polarisée gauche du fait des propriétés intrinsèques du système étudié.

6.3 Terme orbitalaire : expression sur la base des états atomiques

Après avoir étudié le terme de polarisation intervenant dans l'expression des éléments de matrice à un électron, on s'intéresse maintenant au second terme, appelé terme orbitalaire. Celui-ci est proportionnel à la transformée de Fourier de l'état de Wannier localisé $\langle \vec{r} | \vec{0}, \kappa \rangle$ associé à l'état de Bloch $|\Psi_{\kappa, \vec{k}}\rangle$ décrivant l'état initial de l'électron photoémis. La détermination de cet état de Wannier n'est pas une tâche facile. Néanmoins sa nature locale permet son expression sur une base d'états connue : la base des états atomiques i.e. les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. En effet, un état de Wannier est une fonction dans l'espace direct, localisée dans une maille élémentaire. Dans le cas d'une maille élémentaire avec un seul atome, l'état de Wannier sera lui même un état atomique, dans le cadre d'une approche en liaisons fortes. Lorsqu'il y a plusieurs atomes, sa forme devient alors plus complexe. Ainsi dans la suite on se propose donc d'exprimer l'état de Wannier et sa transformée de Fourier comme une combinaison linéaire d'états atomiques. On peut alors écrire que :

$$|\vec{0}, \kappa\rangle = \sum_{\vec{R}_i} \sum_{nlm} c_{i,nlm}^{\kappa} |\vec{R}_i, nlm\rangle \quad (6.24)$$

où les états $|\vec{R}_i, nlm\rangle$ sont des états atomiques $|nlm\rangle$ centrés en \vec{R}_i . En utilisant cette approximation, on peut alors réécrire l'expression 6.12, en omettant de nouveau les termes trois et quatre :

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}, \vec{k}_f} &\propto \vec{\epsilon} \cdot (i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \times \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda} | \sum_{\vec{R}_i} \sum_{nlm} c_{i,nlm}^{\kappa} \vec{R}_i, nlm \rangle \\ &= \vec{\epsilon} \cdot (i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \times \sum_{\vec{R}_i} \sum_{nlm} c_{i,nlm}^{\kappa} \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda} | \vec{R}_i, nlm \rangle \\ &= \vec{\epsilon} \cdot (i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \times \sum_{\vec{R}_i} \sum_{nlm} c_{i,nlm}^{\kappa} e^{i(\vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \cdot \vec{R}_i} \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda} | \vec{0}, nlm \rangle \\ &= \sum_{\vec{R}_i} \sum_{nlm} c_{i,nlm}^{\kappa} e^{i(\vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \cdot \vec{R}_i} M_{\vec{k}_f}^{nlm} \end{aligned} \quad (6.25)$$

où l'on a défini $M_{\vec{k}_f}^{nlm}$ tel que :

$$\begin{aligned} M_{\vec{k}_f}^{nlm} &= \vec{\epsilon} \cdot (i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \times \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda} | \vec{0}, nlm \rangle \\ &= \vec{\epsilon} \cdot (i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_{\perp}}{\lambda}) \times \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_{\perp}}{\lambda} | nlm \rangle \end{aligned} \quad (6.26)$$

On peut alors réexprimer l'équation 6.12 en fonction de ces différents termes :

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^i = \vec{e}_i \cdot \left(i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_\perp}{\lambda} \right) \times \sum_{\vec{R}_i} \sum_{nlm} c_{i,nlm}^{\vec{R}_i} e^{i(\vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda}) \cdot \vec{R}_i} \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | nlm \rangle \times \delta(k_{\parallel} + G_{\parallel} - k_{f,\parallel}) \times \frac{1}{i(k_{\perp} + G_{\perp} - k_{f,\perp}) + \frac{1}{\lambda}} \quad (6.27)$$

On peut donc dire que le terme orbitalaire est dans ce cas proportionnel à une combinaison linéaire de contributions provenant de chacune des orbitales atomiques à partir desquelles est construit l'état de Wannier, le tout étant pondéré par un terme de phase ou facteur de forme. Le point fondamental dans la suite est donc d'estimer la transformée de Fourier de cette combinaison linéaire d'états atomiques $\langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | nlm \rangle$.

Il est possible de montrer qu'une orbitale atomique possédant une partie radiale ($R_{nl}(r)$) et une partie angulaire ($|l, m\rangle$) de la forme suivante (avec $\vec{r} = (r, \theta_r, \phi_r)$) :

$$\langle \vec{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r) \langle \vec{r} | lm \rangle \quad (6.28)$$

possède une transformée de Fourier tel que (avec $\vec{k}_f = (k_f, \theta_k, \phi_k)$) :

$$\langle \vec{k}_f | nlm \rangle = f_{nl}(k_f) \langle \vec{k}_f | lm \rangle \quad (6.29)$$

Ainsi, il est possible de montrer [197] que la transformée de Fourier de la partie angulaire, i.e. la transformée de Fourier des harmoniques sphériques dans l'espace direct aux angles (θ_r, ϕ_r) sont les harmoniques sphériques elles mêmes aux angles d'émission correspondant dans l'espace de Fourier (θ_k, ϕ_k) . Au contraire, la transformée de Fourier de la partie radiale est égale au terme $f_{nl}(k_f)$. On peut alors réécrire les éléments de matrice à un électron comme le produit du terme de polarisation, d'une partie radiale et d'une partie angulaire fonction des angles d'émission des photoélectrons (θ_k, ϕ_k) .

$$M_{\vec{k}_f}^{nlm} = \vec{e}_i \cdot \left(i\vec{k}_f - \frac{\vec{e}_\perp}{\lambda} \right) \times f_{nl}(k_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda}) \times M^{lm}(\theta_k, \phi_k) \quad (6.30)$$

6.3.1 Partie radiale

La partie radiale est donc donnée par le terme $f_{nl}(k_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda})$, transformée de Fourier de $R_{nl}(r)$. Ce terme dépend uniquement du module du vecteur d'onde du photoélectron, et donc typiquement de la position dans l'espace réciproque (première ZB, deuxième etc). On peut démontrer [197] qu'en effectuant la transformée de Fourier de $R_{nl}(r)$ on obtient (en prenant $\lambda \rightarrow \infty$ pour simplifier) :

$$f_{nl}(k_f) = (-i)^l 4\pi \int_0^\infty r^2 J_l(k_f r) R_{nl}(r) dr \quad (6.31)$$

avec

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} e^{-\frac{r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) \quad (6.32)$$

Ce terme correspond à la solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger. Il est fonction des nombres quantiques n et l , des polynômes de Legendre associés et du rayon de l'orbitale considérée a , multiple du rayon de Bohr $a_0 = 0,529\text{\AA}$.

Il est intéressant de regarder l'évolution de $|f_{nl}(k_f)|$ en fonction de k_f car cela correspond à la contribution radiale au photocourant (proportionnel à $|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}|^2$ on le rappelle). On trace donc en Figure 6.2 l'évolution de $|f_{nl}(k_f)|$ pour différents nombres quantiques n et l (ou en d'autres termes pour différentes symétries d'états excités) en fonction de k_f .

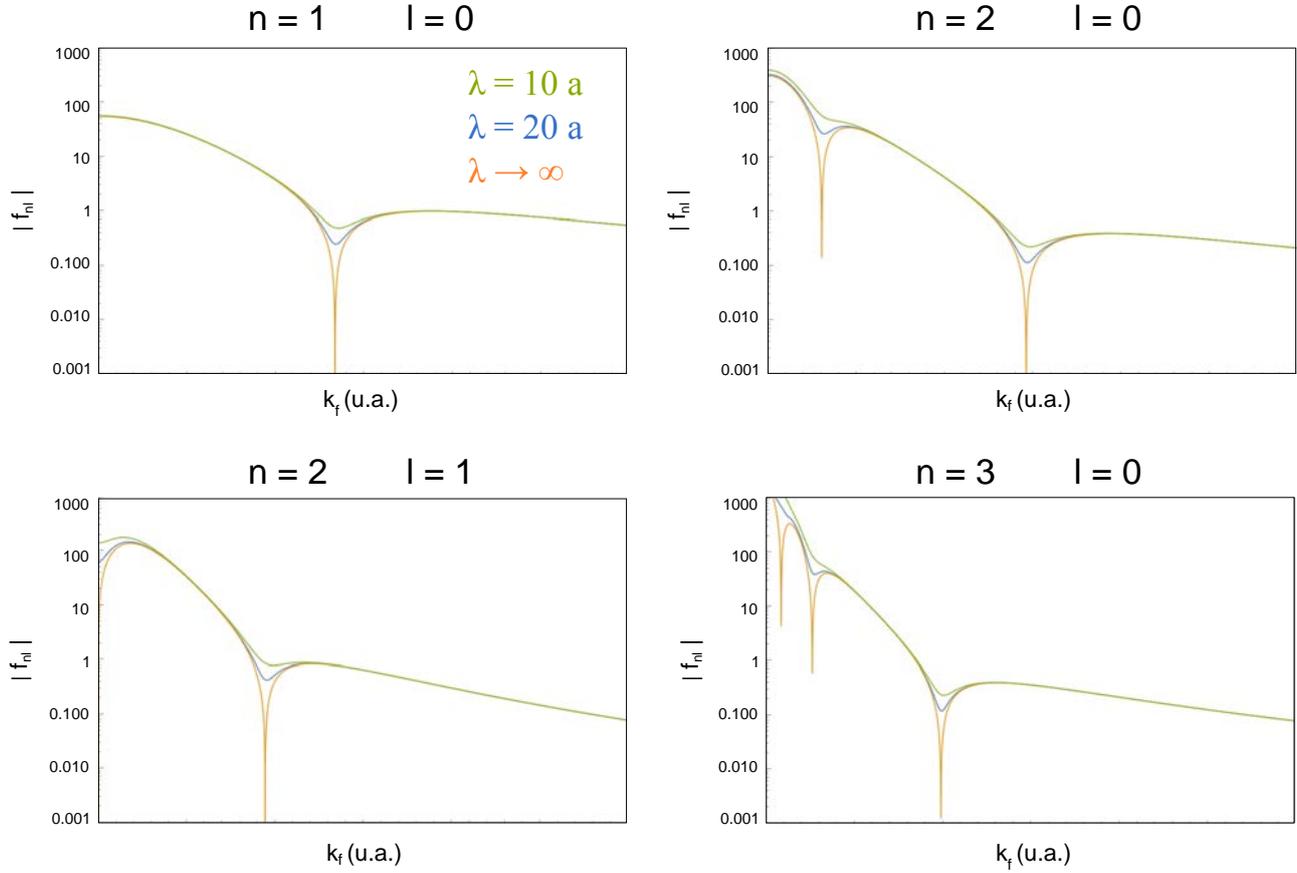


FIGURE 6.2 – Contribution radiale $|f_{nl}(k_f)|$ à l'élément de matrice à un électron pour différents nombres quantiques n et l en fonction du module des photoélectrons k_f . En vert $\lambda = 10 a$, en bleu $\lambda = 20 a$ et en orange $\lambda \rightarrow \infty$.

D'après les relations 1.7 et 1.8 on sait que $k_f \propto \sqrt{E_{cin}}$. Ainsi lorsque l'énergie cinétique du photoélectron augmente, ce qui revient à dire que l'énergie des photons envoyés est plus élevée, la contribution radiale au photocourant diminue d'après les courbes tracées en Figure 6.2. De plus on voit que pour certaines valeurs bien précises de k_f il y a une suppression de l'intensité de photoémission. Ces singularités sont liées aux nœuds de la partie radiale, mais également au changement de signe de la fonction de Bessel qui pour une valeur de k_f bien particulière peut entraîner une annulation de l'intégrale en 6.31. Ces minima sont appelés minima de Cooper [198, 199].

Par exemple, pour l'orbitale $1s$ on a une seule suppression de l'intensité de photoémission pour la valeur de $k_f \simeq 1,4 \times \frac{1}{a_{1s}}$. Cette annulation de l'intensité n'est pas liée à un nœud de la partie radiale de la fonction d'onde $1s$ (car elle n'en présente pas pour cette symétrie) mais au fait que la fonction de Bessel du premier ordre change de signe : pour cette valeur particulière de k_f on a l'intégrale en 6.31 qui tend vers 0 tel que :

$$f_{10}(1,4 \times \frac{1}{a_{1s}}) = (-i)^0 4\pi \int_0^\infty r^2 J_0(1,4 \times \frac{1}{a_{1s}} r) R_{10}(r) dr \rightarrow 0 \quad (6.33)$$

Pour une symétrie $2s$ on a deux minima de Cooper, une $2p$ un seul minimum etc. Cette évolution de la partie radiale explique des variations d'intensité de photoémission lorsque l'on regarde loin dans l'espace réciproque. En effet plus on va regarder loin dans l'espace réciproque, plus le module du vecteur d'onde des photoélectrons sera grand et donc plus la contribution de la partie radiale au photocourant sera faible : on commence déjà à comprendre pourquoi le poids spectral en photoémission est souvent contenu dans la première ZB et tend à diminuer lorsque l'on sonde des électrons émis depuis des ZB plus éloignées.

Notons que ces singularités dans l'intensité de photoémission sont liées au fait que le libre parcours moyen est infini. Lorsque le libre parcours moyen est pris en compte (i.e. lorsqu'il ne tend plus vers l'infini) dans l'équation 6.31, ces minima sont beaucoup moins abruptes : c'est pourquoi expérimentalement ils sont difficiles à mettre en évidence. Ce dernier point est mis en évidence en Figure 6.2 pour des valeurs de libre parcours moyen égal à $\lambda = 10a$ (vert) et $\lambda = 20a$ (bleu).

Dans cette sous partie on a donc montré l'influence de la partie radiale sur les éléments de matrice à un électron et donc sur l'intensité mesurée en photoémission. En conclusion on peut dire que plus on regarde loin dans l'espace réciproque (i.e. plus on regarde des photoélectrons avec une énergie cinétique importante ou avec un k_f grand), plus l'intensité de photoémission va diminuer sous l'influence de la partie radiale, et ce quelle que soit la symétrie des états excités. On aura en plus des minima de Coopers pour certaines valeurs de l'énergie de photons. Néanmoins ce n'est pas la partie radiale qui peut expliquer les fluctuations souvent complexes du poids spectral dans l'espace réciproque, c'est la partie angulaire.

Regardons alors l'influence de la partie angulaire sur les éléments de matrice à un électron. On va voir que cette partie angulaire est grandement influencée par la géométrie expérimentale ainsi que par la symétrie des états sondés.

6.3.2 Partie angulaire

On s'intéresse maintenant à la contribution de la partie angulaire dans l'équation 6.30, i.e. $M^{lm}(\theta_k, \phi_k)$. La transformée de Fourier d'une harmonique sphérique donnée est la même harmonique sphérique dont les angles θ_k et ϕ_k déterminent la direction du vecteur d'onde du photoélectron \vec{k}_f . Ainsi dans l'équation 6.30 on conserve les états $|lm\rangle$ correspondant aux harmoniques sphériques réelles, solutions de la partie angulaire de l'équation de Schrödinger. La distribution angulaire des photoélectrons reflète ainsi la symétrie de l'orbitale excitée lors du processus de photoémission.

On peut alors représenter la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de leurs angles d'émission $M^{lm}(\theta_k, \phi_k)$ pour chaque symétrie d'orbitale atomique, fonction des nombres quantiques l et m . C'est ce qui est fait en Figure 6.3. Cette figure nous donne la valeur de la contribution angulaire à l'élément de matrice $M^{lm}(\theta_k, \phi_k)$ et ce pour n'importe quelle direction associée au couple (θ_k, ϕ_k) : c'est une projection stéréographique dans le plan (xOy).

Lorsque l'on s'éloigne du centre vers le bord on fait varier la valeur de θ_k de 0 à $\frac{\pi}{2}$ alors que lorsque l'on tourne autour du centre on fait varier la valeur de ϕ_k de 0 (direction (Ox)) à 2π . Lorsque l'on ne prend pas en compte le terme de polarisation, cela revient à considérer des photons avec une polarisation isotrope. Cela est représenté dans la colonne la plus à gauche. Dans ce cas la partie angulaire reflète simplement la symétrie des harmoniques sphériques réelles $|lm\rangle$: on retrouve bien le fait que les orbitales s prennent la même valeur quelle que soit la direction de l'espace (d'où cette couleur uniforme), les orbitales p_x présentent un plan nodal dans le plan (yOz), les p_y dans le plan (xOz) : c'est un effet de la parité des états sondés.

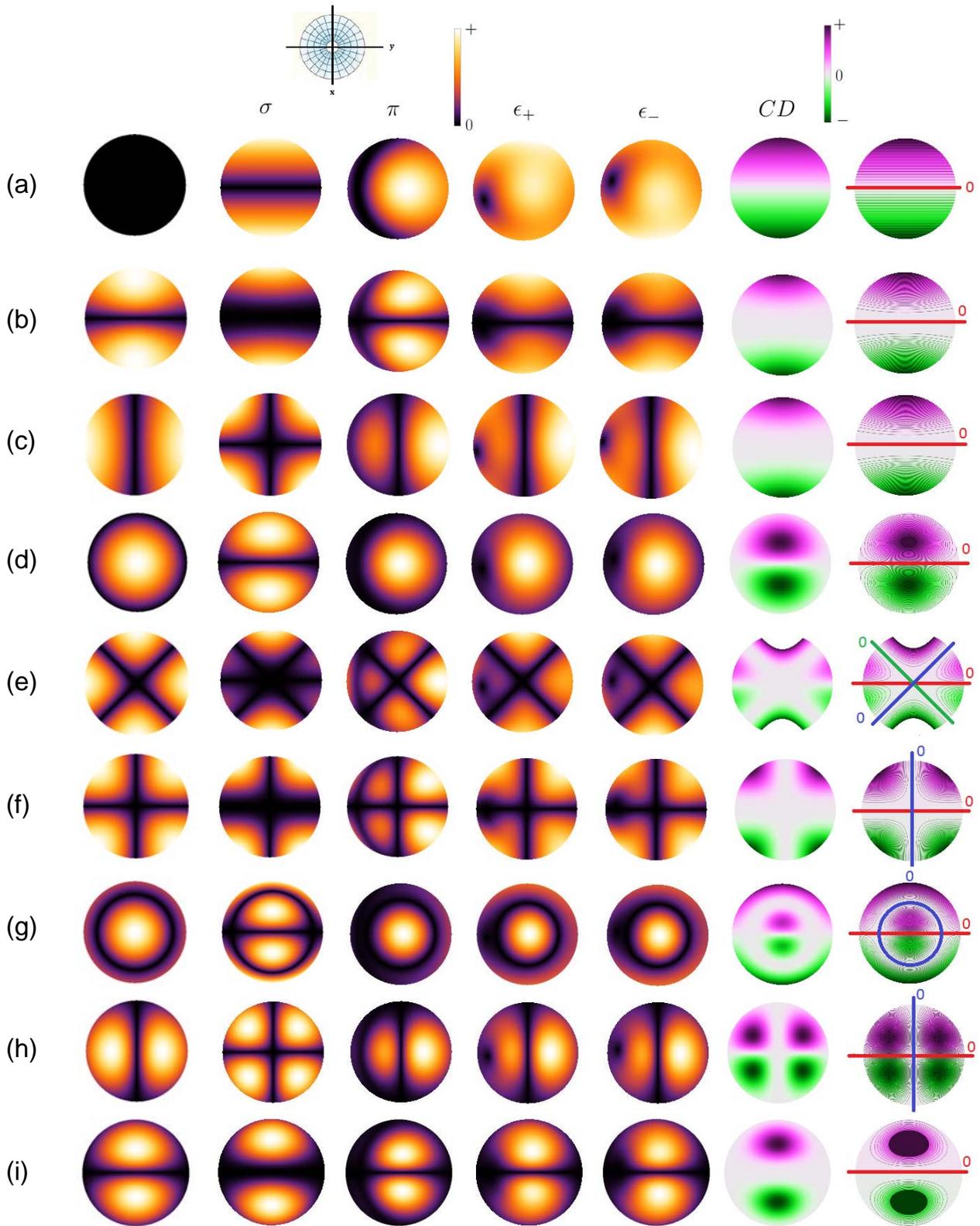


FIGURE 6.3 – Distribution angulaire $|M(\theta_k, \phi_k)|$ des éléments de matrice à un électron pour différents nombres quantiques l et m et pour différentes polarisations (ϵ_+ : circulaire droite, ϵ_- : circulaire gauche) avec $\alpha = 60^\circ$ et le dichroïsme circulaire $CD(\theta_k, \phi_k) = |M^+(\theta_k, \phi_k)|^2 - |M^-(\theta_k, \phi_k)|^2$. (a) symétrie s (b) $2p_x$ (c) $2p_y$ (d) $2p_z$ (e) $d_{x^2-y^2}$ (f) d_{xy} (g) d_{z^2} (h) d_{yz} (i) d_{xz} . Les plans représentés en rouge sont les plans pour lesquels le poids spectral s'annule du fait du terme géométrique. Les plans en bleu/vert sont associés à une annulation du poids spectral du fait de la symétrie des états excités. Il se peut que les plans soient les mêmes, dans ce cas on représente le plan en question en rouge.

On peut alors prendre en compte le terme de polarisation. On représente alors la distribution angulaire dans les cas de la polarisation linéaire sigma et pi, ainsi que pour les polarisations circulaire gauche et droite et finalement pour le dichroïsme circulaire. On voit qu'à chaque fois le terme de polarisation apporte des extinctions supplémentaires, différentes de celles dont la seule symétrie de l'orbitale sondée donne lieu. Par exemple dans le cas de la polarisation sigma on retrouve une extinction dans le plan (yOz) correspondant au fait que le terme de polarisation soit proportionnel à $k_{f,x}$. Ainsi, aucun électrons ne devraient être détectés dans ce plan en polarisation sigma.

Le cas de la polarisation π est plus compliqué, une brisure de symétrie par rapport au plan (xOz) dans la distribution angulaire est induite du fait du terme de polarisation. Le dichroïsme circulaire met quant à lui en lumière un renversement de signe par rapport au plan d'incidence des photons (ici le plan (xOz) au sein duquel le dichroïsme est toujours égal à zéro). Les autres plans nodaux sont associés à l'effet de la partie angulaire et donc de la symétrie de l'état excité.

Les effets du terme de polarisation sont particulièrement notables dans le cas de la prise en compte d'une seule onde plane dans l'état final du photoélectron. Cela est atténué dans le cas où on décrit ce dernier avec plusieurs d'entre elles. Néanmoins, on observe toujours une réduction caractéristique du poids spectral autour de la normal en polarisation sigma par rapport à la polarisation pi, ce qui est régulièrement observé dans les expériences de photoémission résolue en angle (on peut s'en convaincre en regardant les spectres expérimentaux présentés en Figure 4.17 concernant la silice 2D par exemple).

6.3.3 Rotation du système

Comme on l'a dit plus haut, lors d'une expérience de photoémission on peut être amené à faire tourner l'échantillon ou l'analyseur afin de sonder toutes les directions de l'espace réciproque. Si l'on fait tourner l'échantillon on fait également tourner les orbitales. C'est-à-dire que l'on modifie la symétrie des états sondés, la nature de la fonction de Wannier et donc cela a un impact direct dans le calcul des éléments de matrice à un électron et sur l'intensité mesurée en photoémission. On va voir comment sont modifiés les états sondés lors d'une rotation dans ce qui suit. Soit une rotation de l'échantillon selon les angles θ , β et ϕ associés aux axes Ox , Oy et Oz respectivement. Les éléments de matrice se transforment comme :

$$\begin{aligned}
M^{nlm}(\vec{k}_f) &\rightarrow M^{nlm}(\vec{k}_f, \theta, \beta, \phi) \\
&= \langle \vec{k}_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} U(\theta, \beta, \phi) | nlm \rangle \\
&= \sum_{m'=-l}^l \langle \vec{k}_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | nlm' \rangle \langle nlm' | U(\theta, \beta, \phi) | n, l, m \rangle \\
&= \sum_{m'=-l}^l \langle \vec{k}_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | nlm' \rangle D_{m',m}^l(\theta, \beta, \phi) \\
&= \sum_{m'=-l}^l M^{nlm'}(\vec{k}_f) D_{m',m}^l(\theta, \beta, \phi)
\end{aligned} \tag{6.34}$$

où $D_{m',m}^l(\theta, \beta, \phi)$ sont les coefficients de la matrice D de Wigner. Cette matrice se limite à un scalaire dans le cas des orbitales s car la somme va de 0 à 0. Concernant les orbitales p cette matrice est une matrice de rotation 3×3 car la somme va de $m' = -1$ à $m' = 1$. Pour des états d c'est une matrice 5×5 etc. Concrètement cela signifie que si l'on fait tourner une orbitale s cela ne change rien car cet état a une symétrie sphérique, en effet

si l'on fait tourner une sphère cela reste une sphère. Au contraire si l'on fait tourner une orbitale p_x , le nouvel état associé sera une combinaison linéaire d'états de symétrie p_x , p_y et p_z . Si l'on fait tourner une orbitale p_x autour de l'axe Oz par exemple, on obtiendra un nouvel état qui sera une combinaison linéaire de p_x et p_y mais pas de p_z . Cela dépend donc complètement de la façon dont on tourne (selon quel axe) mais également de la nature des états électroniques sondés. Par commodité nous allons travailler avec des matrices de rotation réelles associées à la base des p_x , p_y et p_z , et non avec les matrices complexes de Wigner associées à la base $p_{\pm 1}$ et p_0 . On donne alors ci-dessous les matrices de rotation réelles dans le cas des états de types p ou s .

Pour les orbitales s la matrice de rotation se limite à un scalaire (tourner un objet à symétrie sphérique ne change rien) alors que les orbitales p se transforment suivant une matrice 3×3 :

$$s \rightarrow s' = \mathcal{R}_s \cdot s = s \quad (6.35)$$

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} p'_x \\ p'_y \\ p'_z \end{pmatrix} = \mathcal{R}(\theta, \beta, \phi) \cdot \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \quad (6.36)$$

où on a :

$$\mathcal{R}(\theta, \beta, \phi) = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\beta & 0 & -\sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.37)$$

Dans le cas des orbitales d ou f , ces matrices sont beaucoup plus compliquées [119].

6.4 Conclusion

En résumé de ce premier chapitre, on peut dire que le poids spectral en photoémission dans le cadre de ce modèle dépend de plusieurs éléments :

- **la géométrie expérimentale et la polarisation des photons incidents** (angle d'incidence des photons, orientation de l'analyseur/de l'échantillon, produit scalaire entre le vecteur polarisation des photons et le vecteur d'onde des photoélectrons).
- **la symétrie des états électroniques excités**. En effet c'est à partir de la fonction de Wannier du système que l'on calcule les éléments de matrice à un électron. Or cette fonction de Wannier est totalement dépendante des états électroniques du système. Cette tâche s'avère être plus ou moins compliquée en fonction du système étudié. Dans ce premier chapitre on a regardé comment varient les éléments de matrice dans le cas où l'état de Wannier est un simple état atomique, mais cet état peut être une combinaison de plusieurs états atomiques déphasés entre eux comme on va le voir par la suite.

On se propose maintenant d'appliquer ce modèle à des systèmes physiques réels. Dans un premier temps nous étudierons le cas du graphène, qui illustrera la pertinence et l'aptitude de ce modèle à reproduire des données expérimentales de photoémission résolue en angle sur un système aujourd'hui largement étudié dans la littérature. Dans un deuxième temps, nous nous attarderons sur un phénomène souvent observé et très mal compris par les expérimentateurs : le dichroïsme circulaire sur des systèmes non magnétiques et non chiraux. On verra si le modèle développé jusqu'ici est capable d'expliquer cet effet avec une description purement géométrique du dichroïsme circulaire.

Applications du modèle à des systèmes réels

Après avoir mis en évidence les bases du modèle permettant d'estimer les éléments de matrice à un électron et donc l'intensité de photoémission, nous allons appliquer ce dernier à des systèmes réels. En particulier, nous allons nous focaliser sur l'estimation de la relation 6.30. Dans un premier temps nous aborderons le cas du graphène, exemple emblématique de la physique des surfaces. Ensuite, nous aborderons l'étude du dichroïsme circulaire à la surface d'un monocristal de Cu(111). Nous verrons en particulier que malgré l'absence de magnétisme, ce système présente des variations de dichroïsme remarquables. Nous essaierons d'expliquer de telles variations avec le modèle développé jusqu'ici.

7.1 Le cas du graphène

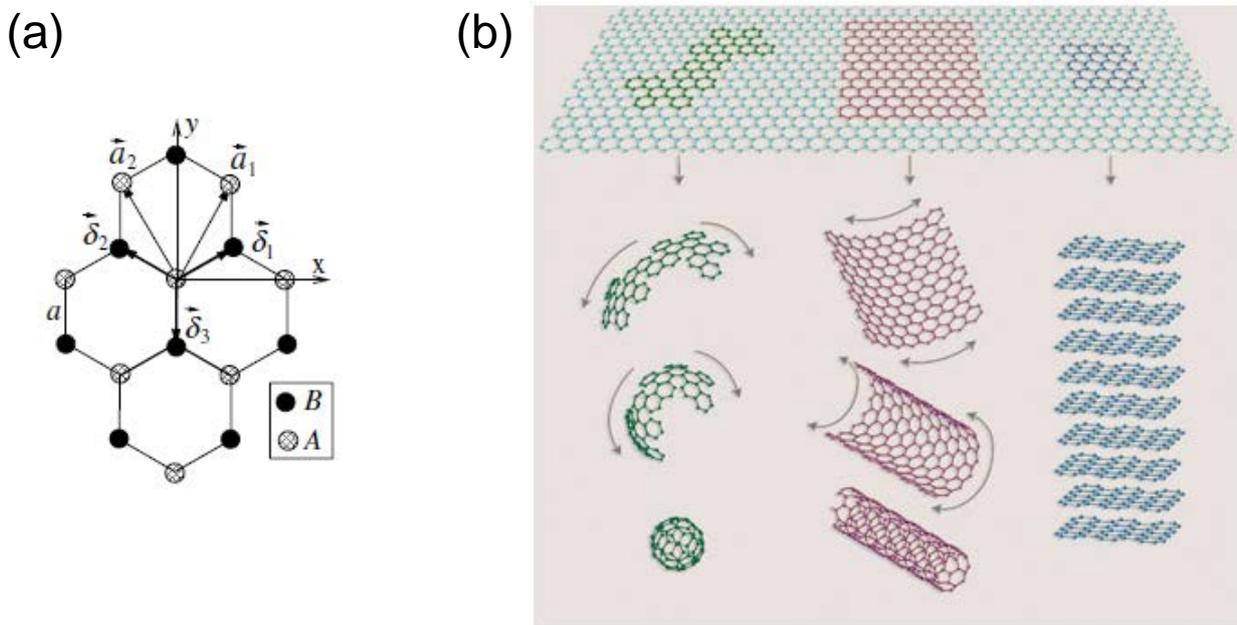


FIGURE 7.1 – (a) Réseau en nid d'abeille du graphène dans l'espace direct d'après [200] : $a = 2,46\text{\AA}$ (b) exemples de systèmes construits à partir d'un plan de graphène (de gauche à droite : fullerène, nanotube et graphite)

Le graphène correspond à l'une des formes allotropiques du carbone particulièrement étudiée actuellement comme nous l'avons déjà plusieurs fois mentionné jusqu'ici, notamment du fait de ses propriétés électroniques singulières (une vitesse de Fermi très élevée au voisinage du point K par exemple) lui donnant un potentiel technologique majeur pour les décennies à venir. Il correspond à un plan unique d'atomes de carbone dont la

structure atomique s'organise selon un réseau en nid d'abeille avec deux atomes de carbone (possédant des orbitales $2p_z$) par maille élémentaire, centrés en A et en B (voir Figure 7.1(a) ci-dessus).

L'empilement périodique de graphène donne le graphite, mais on peut également construire d'autres systèmes intéressants comme les fullerènes qui sont des "ballons de football" de formule C_{60} ou encore des nanotubes de carbone (Figure 7.1(b)). On se propose alors de rappeler les calculs concernant la structure électronique du graphène : on déterminera les relations de dispersion et les états propres de ce système dans le cadre d'un modèle en liaisons fortes. Une fois ce travail effectué nous passerons au calcul des éléments de matrice à un électron afin de revenir à l'étude du poids spectral et de sa répartition dans l'espace réciproque.

7.1.1 Hamiltonien et obtention des valeurs propres

Pour étudier la structure électronique du graphène dans le cadre du modèle des liaisons fortes, il n'existe pas un choix unique de base à utiliser. Il existe bien sur des choix de bases plus ou moins judicieux afin de simplifier les calculs, mais les valeurs propres des grandeurs physiques pertinentes sont indépendantes du choix de base. Il existe deux choix pertinents d'après Bena *et al* [200] :

- le premier correspond à l'écriture des états propres du système sous la forme d'une seule onde Bloch, correspondant à la combinaison linéaire des états atomiques de chacun des atomes A et B (de symétrie p_z), tous deux multipliés par un même terme de phase identique.
- le second choix correspond à l'écriture des états propres du système sous la forme d'une combinaison de deux fonctions de Bloch, propres à chacun des deux atomes de carbone centrés en A et en B. Les deux ondes de Bloch possèdent un terme de phase différent dans ce cas.

Pour la suite, on se propose de se placer dans le second cas, le premier donne exactement les mêmes résultats car la physique ne dépend pas du choix de base comme on l'a dit plus haut. Ainsi on peut écrire l'état de Bloch des états liant et antiliant comme une combinaison linéaire des états de Bloch des atomes A et B, construits à partir d'états atomiques de symétrie p_z déphasés :

$$|\Psi_{\pm, \vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} |\vec{R} + \vec{R}_A, p_z\rangle + e^{i\theta(\vec{k})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} |\vec{R} + \vec{R}_B, p_z\rangle \right) \quad (7.1)$$

où $\vec{R}^{A/B}$ représentent les positions des atomes A/B. De plus le Hamiltonien en liaisons fortes s'écrit : $H = -t \sum_{\vec{R}} (|\vec{R} + \vec{R}_A, p_z\rangle \langle \vec{R} + \vec{R}_B, p_z| + c.c)$. Ainsi en projetant l'équation de Schrödinger sur les états $|\vec{R} + \vec{R}_A, p_z\rangle$ et $|\vec{R} + \vec{R}_B, p_z\rangle$ on trouve les relations de dispersion associées respectivement aux orbitales π^* antiliante (+) et π liante (-) du graphène (calcul en annexe A) :

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \pm t |f(\vec{k})| = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(k_x \sqrt{3}a) + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)} \quad (7.2)$$

t est expérimentalement estimé à +3 eV. Ainsi $E^+(\vec{k})$ est associée à la bande antiliante alors que $E^-(\vec{k})$ est associée à la bande liante. On se propose maintenant de déterminer la forme des états propres correspondants et par la suite des états de Wannier associés.

7.1.2 Vecteurs propres et états de Wannier correspondants

Maintenant que l'on a déterminé les relations de dispersion associées au graphène, on peut en déduire les états propres. Définissons par $-\theta(\vec{k})$ la phase de $f(\vec{k}) = |f(\vec{k})| e^{-i\theta(\vec{k})}$. Alors en utilisant l'équation 7.2 en plus de ce que l'on vient d'écrire, les équations A.1 et A.2 données en annexe deviennent :

$$+ t|f(\vec{k})| c_A^+(\vec{k}) = -t|f(\vec{k})| e^{-i\theta(\vec{k})} c_B^+(\vec{k}) \quad (7.3)$$

$$+ t|f(\vec{k})| c_B^+(\vec{k}) = -t|f(\vec{k})| e^{+i\theta(\vec{k})} c_A^+(\vec{k}) \quad (7.4)$$

Ainsi on en déduit facilement que $c_A^+(\vec{k}) = -e^{-i\theta(\vec{k})} c_B^+(\vec{k})$ et $c_B^+(\vec{k}) = -e^{+i\theta(\vec{k})} c_A^+(\vec{k})$. Posons alors que $c_A^+(\vec{k}) = 1$, on a alors $c_B^+(\vec{k}) = -e^{+i\theta(\vec{k})}$ et en normalisant tel que $(c_A^+(\vec{k}))^2 + (c_B^+(\vec{k}))^2 = 1$ on peut exprimer les coefficients de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} c_A^+(\vec{k}) \\ c_B^+(\vec{k}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{+i\theta(\vec{k})} \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

de la même façon pour la bande liante on peut montrer que :

$$\begin{pmatrix} c_A^-(\vec{k}) \\ c_B^-(\vec{k}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ +e^{+i\theta(\vec{k})} \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

Les états des Bloch de l'équation 7.1 s'écrivent alors sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} |\Psi_{\pm, \vec{k}}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} |\vec{R} + \vec{R}_A, p_z\rangle \mp e^{i\theta(\vec{k})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} |\vec{R} + \vec{R}_B, p_z\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}, \pm\rangle \end{aligned} \quad (7.7)$$

A partir des équations 7.7 et 6.3 on en déduit facilement les états de Wannier du système :

$$|\vec{R}, \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} |\vec{R} + \vec{R}_A, p_z\rangle \mp e^{i\theta(\vec{k})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} |\vec{R} + \vec{R}_B, p_z\rangle \right) \quad (7.8)$$

et par conséquent :

$$|\vec{0}, \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} |\vec{R}_A, p_z\rangle \mp e^{i\theta(\vec{k})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} |\vec{R}_B, p_z\rangle \right) \quad (7.9)$$

Nous avons donc estimé la forme des états de Wannier du graphène dans le cadre d'un modèle en liaisons fortes ; ces états de Wannier s'expriment comme une combinaison linéaire des états atomiques sur chaque atome de carbone avec un terme de phase caractéristique. Nous allons pouvoir utiliser cette expression pour estimer les éléments de matrice à un électron.

7.1.3 Éléments de matrice à un électron

On peut alors maintenant calculer les éléments de matrice à un électron pour les états liant et antiliant qui sont proportionnels à la transformée de Fourier des états de Wannier $|\vec{0}, \pm\rangle$ correspondants. A noter que nous n'écrivons pas volontairement le terme de polarisation et les termes trois et quatre de l'équation 6.12. De plus, nous considérons que le libre parcours moyen est infini ici car nous travaillons sur un plan unique d'atomes de carbone. Cette notion perd son sens ici car les électrons ne sont pas diffusés lors d'une remontée vers la surface comme pour un solide composés de nombreux plans atomiques.

$$\begin{aligned}
 M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^{\pm} &\propto \langle \vec{k}_f | \vec{0}, \pm \rangle \\
 &= \langle \vec{k}_f | \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} |\vec{R}_A, p_z\rangle \mp e^{i\theta(\vec{k})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} |\vec{R}_B, p_z\rangle \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{R}_A} \mp e^{i\theta(\vec{k})} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{R}_B} \right) \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle
 \end{aligned} \tag{7.10}$$

En utilisant la conservation du moment dans le plan $\delta(k_{\parallel} - k_{f\parallel} + G_{\parallel})$, on peut réécrire l'équation ci-dessus comme :

$$M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^{\pm} \propto \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 \mp e^{i\theta(\vec{k}_f)} \right) \times \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \tag{7.11}$$

Conduisant ainsi à l'expression de l'intensité de photoémission pour les états liant et antiliant du graphène :

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^{\pm}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 \mp \cos(\theta_{\vec{k}_f}) \right) \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 \tag{7.12}$$

Ainsi, les variations du terme faisant intervenir le cosinus de la phase du graphène vont avoir une importance fondamentale pour comprendre les variations de poids spectral mesurées en photoémission. On se propose dans la suite de comparer des mesures expérimentales d'ARPES obtenues à la surface du graphène aux simulations obtenues avec ce modèle.

Dispersion suivant la direction $\Gamma - K - M$

Intéressons nous à la dispersion des états liant et antiliant suivant la direction $\Gamma - K - M$ (voir la Figure 7.2(e) pour les détails concernant les directions dans la ZB). En Figure 7.2(a) est présenté un spectre ARPES pris suivant cette direction de haute symétrie. Il apparaît alors qu'une seule bande est visible dans la première ZB, en l'occurrence la bande correspondant à l'état liant. Au contraire, dans la deuxième ZB (i.e. au delà du point K) la bande liante disparaît au profit de la bande antiliante. Ainsi, alors que l'on s'attendrait à observer la dispersion des deux états liant et anti-liant dans la première et la seconde ZB avec une dispersion linéaire au voisinage du point K, seule une de ces deux bandes apparaît successivement. **On peut alors se demander pourquoi il existe une telle variation du poids spectral le long de ces bandes et si le modèle que nous avons développé jusqu'ici est capable de rendre compte de telles variations ?**

En Figure 7.2(b) est présentée la dispersion des états liant et antiliant d'après le calcul en liaisons fortes donné par l'équation 7.2. Dans ce calcul, les éléments de matrice à un électron ne sont pas pris en compte. On discerne alors parfaitement la dispersion des deux bandes, avec en particulier le croisement au point K à l'énergie de

Fermi mettant en évidence une dispersion linéaire caractéristique de ce système. Ces données ne reproduisent donc pas correctement l'expérience.

Prenons alors en considération les éléments de matrice à un électron de l'équation 7.12. Le spectre simulé est présenté en Figure 7.2(c) : il reproduit très bien l'expérience de photoémission. En effet, seule la bande correspondant à l'état liant présente du poids spectral dans la première ZB ; au contraire dans la deuxième ZB c'est la bande correspondant à l'état antiliant qui présente seule de l'intensité. Cette variation abrupte de la distribution du poids spectral au voisinage du point K peut se comprendre lorsque l'on analyse l'expression des éléments de matrice à un électron pour le graphène donnée par la relation 7.12 et en particulier lorsque l'on analyse les variations de la phase $\theta_{\vec{k}_f}$ du graphène. En effet, l'intensité de photoémission dépend du cosinus de la phase $\theta_{\vec{k}_f}$ intervenant dans l'expression de ses états propres. La valeur prise par cette phase varie fortement en fonction du point de la ZB considéré : ces variations sont représentées en Figure 7.2(f).

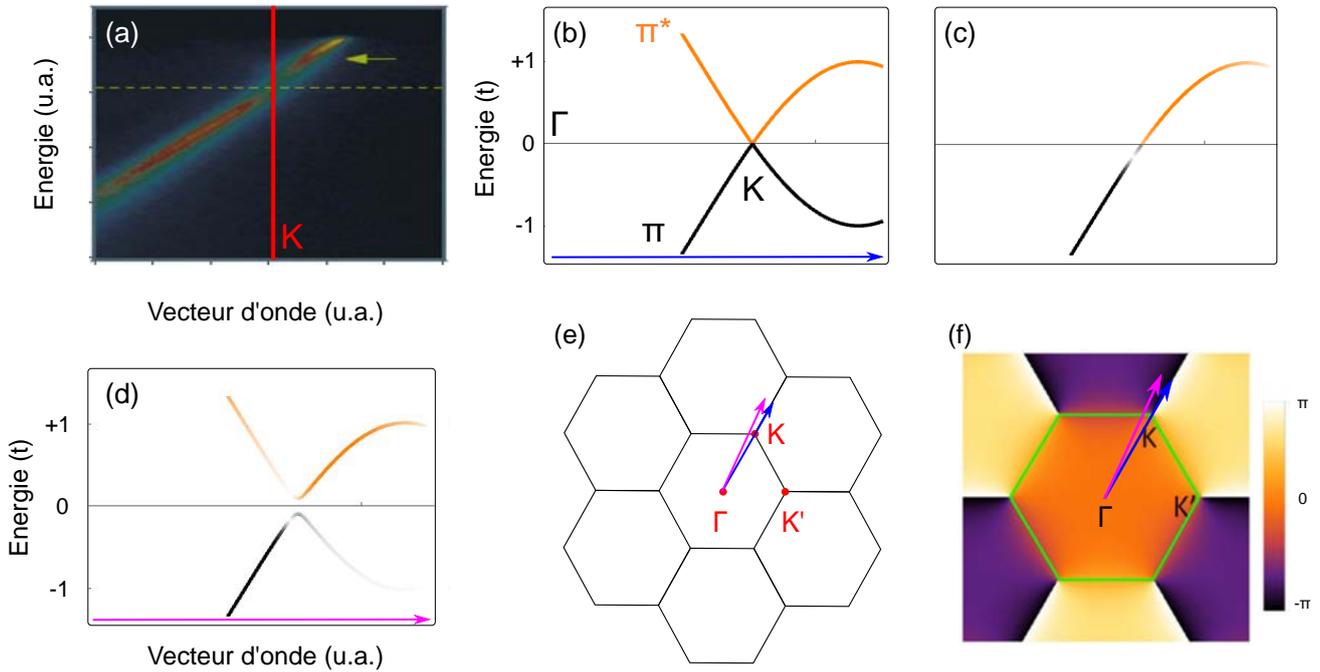


FIGURE 7.2 – Structure de bandes d'une monocouche de graphène suivant la direction $\Gamma - K - M$. (a) Mesure expérimentale proche du niveau de Fermi réalisée par ARPES d'après [158], (b) dispersion théorique sans prendre en compte l'effet des éléments de matrice et (c) en prenant en compte l'effet des éléments de matrice. (d) Spectre simulé avec les éléments de matrice mais pour une direction s'écartant de trois degrés de la direction $\Gamma - K - M$. (e) ZB étendue dans le cas d'une monocouche de graphène. (f) Variation de la phase $\theta_{\vec{k}_f}$ du graphène au sein de la ZB : les directions pertinentes sont précisées en bleu et en rose. Adapté de [119].

On voit alors que suivant la direction $\Gamma - K - M$, les variations de cette phase sont importantes. En particulier, dans la première ZB la phase est nulle. Ainsi, dans le cas des états liant et antiliant nous avons pour les éléments de matrice à un électron :

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^-|^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos(0)) \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 = 1 \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 \quad (7.13)$$

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^+|^2 = \frac{1}{2} (1 - \cos(0)) \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 = 0 \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 \quad (7.14)$$

Au contraire, une fois que l'on franchit le point K (qui représente une singularité pour la phase du graphène) et que l'on est dans la deuxième ZB, il y a une variation importante de la phase qui passe de 0 à π (en valeur absolue) entraînant une modification des éléments de matrice à un électron tel que :

$$|M_{\vec{k},\vec{k}_f}^-|^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos(\pi)) \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 = 0 \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 \quad (7.15)$$

$$|M_{\vec{k},\vec{k}_f}^+|^2 = \frac{1}{2} (1 - \cos(\pi)) \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 = 1 \times \left| \langle \vec{k}_f | \vec{0}, p_z \rangle \right|^2 \quad (7.16)$$

Ainsi, le modèle reproduit très bien la dispersion expérimentale observée par ARPES. Ces variations peuvent être interprétées comme l'existence d'interférences destructives et/ou constructives des électrons émis depuis les atomes A et B de la maille élémentaire, en fonction du vecteur d'onde de ces derniers et donc de la position dans la ZB.

Il est à noter qu'il existe des variations plus subtiles du poids spectral visibles le long de la dispersion calculée en Figure 7.2(c) : celles-ci sont liées à la partie radiale des éléments de matrice que nous avons pris en compte dans le calcul. On voit en particulier un "trou" dans l'intensité, caractéristique d'un minimum de Cooper pour la fonction $2p$ à ce vecteur d'onde. Expérimentalement cela correspond à la baisse d'intensité observée autour du point K.

On peut également simuler la dispersion suivant une direction de moins haute symétrie. Cela est réalisé en Figure 7.2(d) où l'on s'est écarté de quelques degrés de la direction $\Gamma - K - M$. Dans ce cas, on retrouve du poids spectral le long des états antiliant et liant dans les première et deuxième ZB respectivement. Cela traduit des variations moins abruptes de la phase en question : le long de cette direction de moins haute symétrie la phase varie d'une valeur positive non nulle jusqu'à une valeur inférieure à π en valeur absolue. Cela conduit à l'apparition de poids spectral le long des bandes repliées d'après la relation 7.12, en plus de l'ouverture du gap entre ces deux états du fait de l'abaissement de la symétrie (on ne croise plus le point K).

Dispersion suivant la direction orthogonale à $\Gamma - K - M$

Il est également possible d'effectuer une mesure suivant la direction orthogonale à la direction $\Gamma - K - M$. Les données de photoémission correspondantes sont présentées en Figure 7.3(a) (voir la Figure 7.3(c) pour les détails concernant la direction sondée dans la ZB). Dans ce cas, on observe les bandes antiliante et liante se croiser au point K, avec toutes deux du poids spectral de part et d'autre de ce point de haute symétrie.

A nouveau, on peut simuler ces dispersions en tenant compte des éléments de matrice à un électron : on retrouve bien de l'intensité le long de chacune de ces deux bandes quelle que soit la valeur du vecteur d'onde considérée. Cela s'explique de nouveau par des variations de la phase $\theta_{\vec{k}_f}$ comprise entre $\pm\pi$ conduisant ainsi à l'absence d'annulation des éléments de matrice pour chacune des deux bandes (voir Figure 7.3(d)).

Le modèle développé jusqu'ici permet alors de bien retranscrire les dispersions expérimentales observées sur le graphène, en bon accord avec des modèles plus sophistiqués comme le modèle à une étape de la photoémission par exemple [201]. On se propose dans la suite d'étudier le dichroïsme circulaire à la surface d'un monocristal de Cu(111). Nous allons voir que nos mesures expérimentales de photoémission résolue en angle mettent en évidence des effets tout à fait étonnants. Nous allons essayer d'appliquer le modèle décrit jusqu'ici à ce problème.

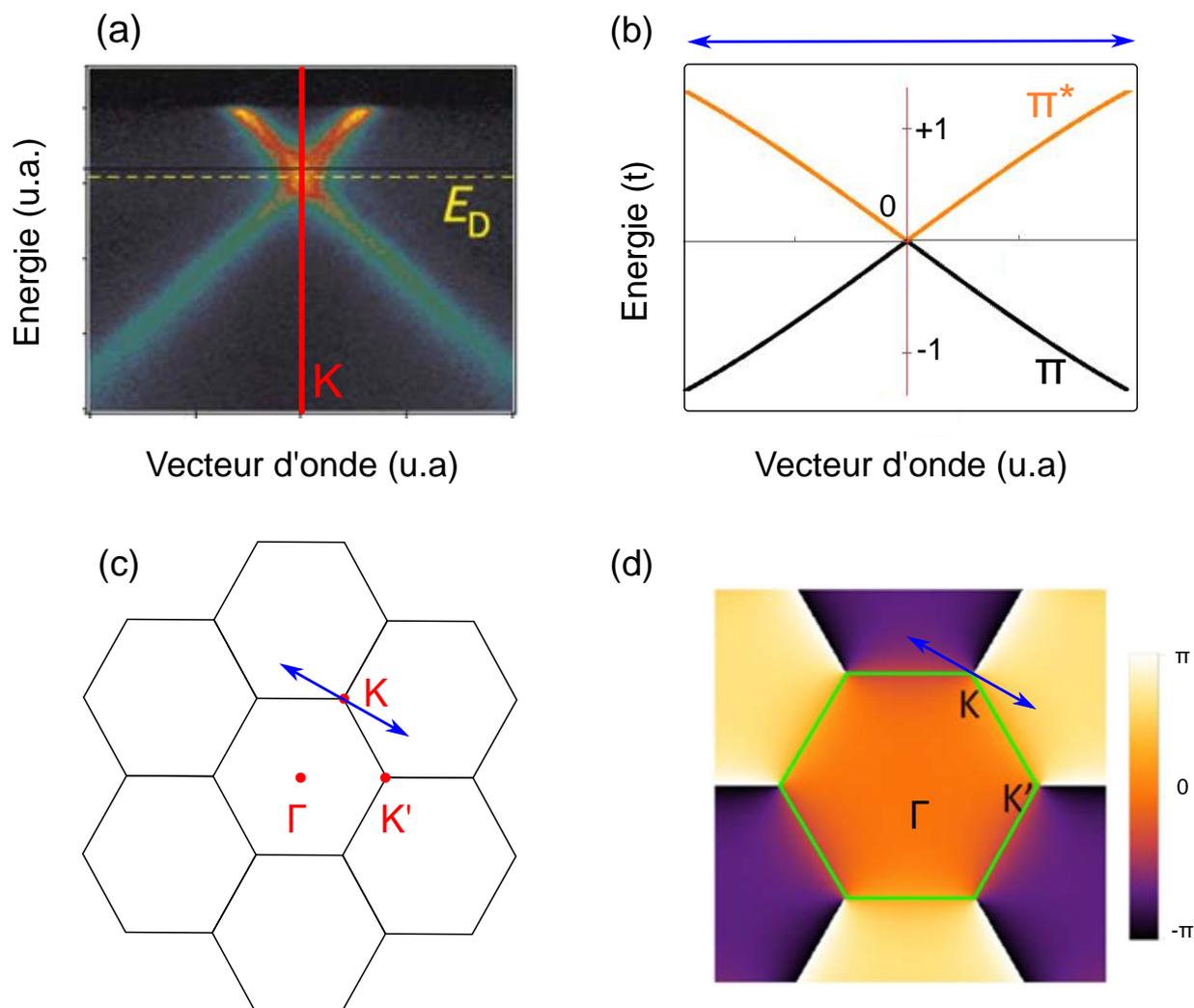


FIGURE 7.3 – Structure de bandes d’une monocouche de graphène suivant une direction de basse symétrie perpendiculaire à la direction $\Gamma - K - M$. (a) Mesure expérimentale proche du niveau de Fermi réalisée par ARPES et (b) dispersion théorique prenant en compte l’effet des éléments de matrice. (c) ZB étendue dans le cas d’une monocouche de graphène. (d) Variation de la phase $\theta_{\vec{k}_f}$ du graphène au sein de la ZB : la direction sondée est présentée en bleu. Adapté de [119].

7.2 Dichroïsme circulaire sur les états d d’un monocristal de Cu(111)

Dans la suite de ce chapitre consacré à l’illustration du modèle développé au chapitre 6 sur des systèmes physiques réels, nous allons maintenant nous intéresser au cas d’un monocristal de Cu(111). Nous allons en particulier étudier des mesures de dichroïsme circulaire en photoémission résolue en angle : dans un premier temps au niveau des états d du cuivre et, ensuite, au niveau de l’état de Shockley. Nous verrons qu’il existe des variations tout à fait surprenante du dichroïsme circulaire pour chacun de ces deux types d’états électroniques. Le dichroïsme circulaire est apparu pour certains systèmes comme reflétant des variations similaires à la polarisation en spin. Ainsi, alors que les mesures de photoémission résolue en spin sont très difficiles à mettre en œuvre, le dichroïsme circulaire est apparu comme une alternative envisageable pour obtenir de l’information sur le degré de liberté de spin des électrons. Cependant, comme nous allons le voir les variations de dichroïsme circulaire (en particulier pour les systèmes non magnétiques) sont beaucoup plus complexes qu’un simple reflet de la polarisation en spin des bandes (fonction de l’état initial, de l’état final etc). Au contraire il semblerait que le dichroïsme ne reflète pas l’état de spin des électrons mais plutôt leur moment angulaire orbital, comme nous en discuterons brièvement au moment de conclure cette troisième partie.

7.2.1 Contexte et objectifs de l'étude

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut lors du développement du modèle théorique permettant de simuler la répartition du poids spectral dans l'espace réciproque, le dichroïsme circulaire en photoémission correspond à la différence d'intensité mesurée en polarisation circulaire droite et en polarisation circulaire gauche. On peut alors définir le dichroïsme circulaire normalisé par la somme des deux signaux droit et gauche, en reprenant la notation utilisée lors du chapitre 6 pour les polarisations gauche et droite, comme :

$$DCN = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (7.17)$$

Il est commun d'observer un signal dichroïque non nul pour des systèmes magnétiques dont la structure de bandes et donc la densité d'état sont polarisées en spin : en effet il existe des règles de sélection particulière pour la lumière polarisée circulairement favorisant un canal de spin par rapport à un autre. Ainsi, généralement le dichroïsme circulaire mesuré en photoémission avec de la lumière polarisée circulairement est relié à la polarisation en spin mesurée avec de la lumière non polarisée dans le cas de ces systèmes.

Il est également commun de mesurer des signaux dichroïques non nuls pour les systèmes à fort couplage spin-orbite, c'est à dire pour les matériaux avec un numéro atomique important. C'est le cas de métaux comme le platine, l'iridium ... ou encore pour des alliages complexes comme certains isolants topologiques, qui sont composés de bismuth ou autre éléments à haut numéro atomique. Ces matériaux peuvent mettre en évidence des signaux dichroïques singuliers, avec en particulier des variations en fonction de l'énergie de photons [202, 203].

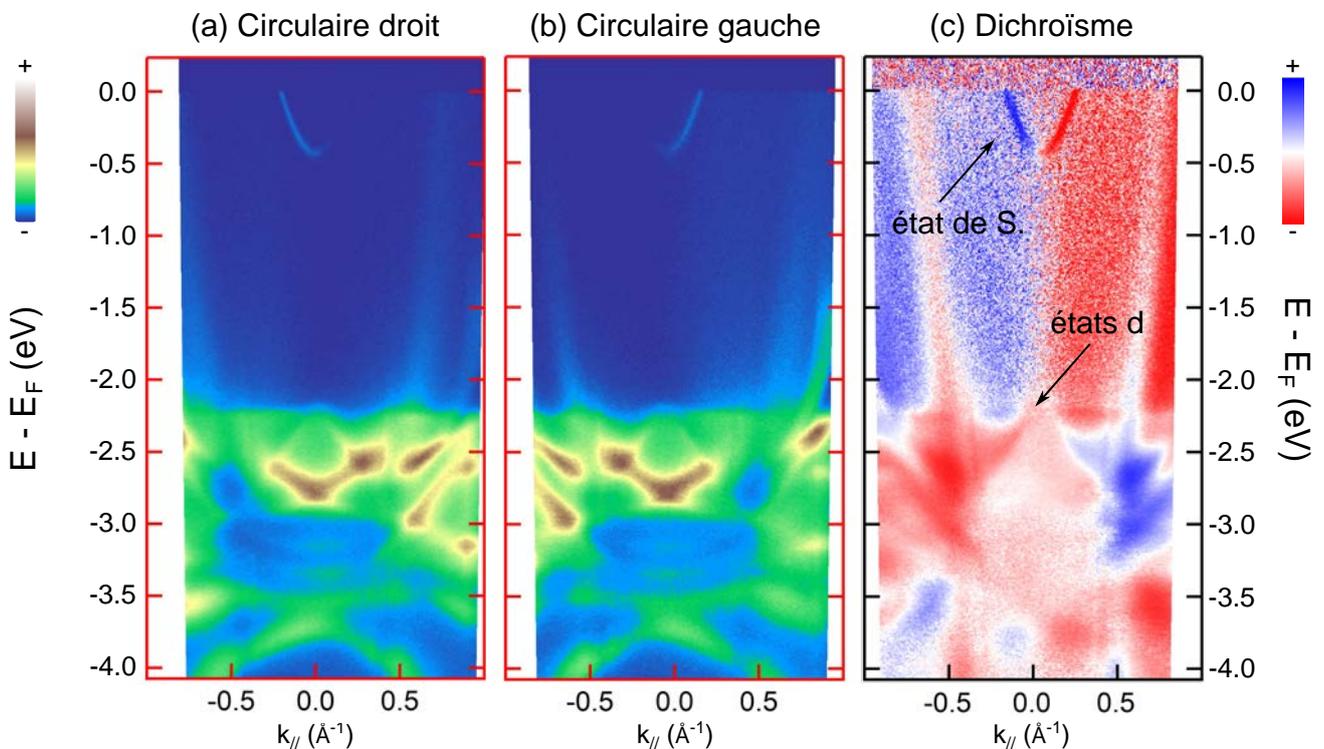


FIGURE 7.4 – Mesures ARPES réalisées autour de la normale d'un monocristal de Cu(111) à $T = 30$ K et $h\nu = 45$ eV avec (a) de la lumière polarisée circulaire gauche et (b) de la lumière polarisée circulaire droite. (c) Dichroïsme circulaire normalisé correspondant à l'équation 7.17. L'état de Shockley et les états d du cuivre sont repérés par une flèche noir; ils présentent des variations de dichroïsme remarquables.

Néanmoins, outre ces deux origines, certains systèmes présentent un signal dichroïque non négligeable bien qu'ils soient non magnétiques et qu'ils ne mettent pas en évidence un fort couplage spin-orbite. C'est le cas du cuivre et en particulier de sa face cristalline (111). **En effet, nous avons réalisé une série de mesures de photoémission résolue en angle à la surface d'un monocristal de Cu(111), à la fois en polarisation circulaire droite et gauche, démontrant l'existence d'un signal dichroïque non nul.** Ces mesures sont présentées en Figure 7.4(a-c); elles ont été réalisées à une température de 30 K et à une énergie de photons $h\nu = 45$ eV.

On identifie deux groupes d'états électroniques distincts : d'une part l'état de Shockley caractéristique de la surface (111) du cuivre proche de l'émission normale avec un bas de bande à -430 meV sous le niveau de Fermi, et d'autre part un groupe de bandes à plus basse énergie de liaison. Ce dernier correspond au groupe des états d du cuivre. On voit alors clairement qu'en polarisation circulaire gauche et droite, respectivement en Figure 7.4 (a) et (b), l'intensité de photoémission n'est pas distribuée de la même manière. Dans le cas de l'état de surface, la branche de gauche est intense en polarisation circulaire droite et celle de droite est éteinte. C'est le contraire en polarisation circulaire gauche. Pour les états d, il y a également une forte asymétrie du poids spectral pour chacune des bandes impliquées entre chaque polarisation.

Cette asymétrie traduit un signal dichroïque important, calculé par le biais de l'équation 7.17 et représenté en Figure 7.4(c). On voit alors très bien qu'à la fois l'état de surface et les états d du Cu(111) mettent en évidence un signal dichroïque intense à cette énergie de photons. Le cuivre étant un matériau non magnétique et avec un couplage spin-orbite relativement faible, cet effet apparaît comme particulièrement étonnant.

Dans la suite, on se propose alors d'étudier ce phénomène. Dans un premier temps nous nous intéresserons aux états d, en essayant en particulier d'utiliser le modèle développé au cours du chapitre 6. Pour cela nous allons reproduire la structure électronique expérimentale par des calculs de structure électroniques (DFT), identifier la symétrie des états impliqués et estimer les éléments de matrice à un électron. Dans un deuxième temps, nous nous concentrerons sur l'état de Shockley. Nous verrons en particulier comment varie le dichroïsme circulaire en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous essaierons à nouveau d'utiliser le modèle théorique développé plus haut pour reproduire ces variations expérimentales.

7.2.2 Etude et calculs ab initio de la structure de bandes

Calculs de la structure de bandes par DFT

Afin de mieux comprendre la nature des bandes impliquées dans notre problème, nous avons réalisé des calculs de structure électronique par DFT. Le code utilisé a été QuantumEspresso [126]. Dans un premier temps, nous avons réalisé un calcul utilisant un potentiel non relativiste, c'est à dire que nous n'avons pas pris en compte les effets de spin-orbite. Avec ce potentiel, nous avons alors calculé la structure de bandes suivant plusieurs directions de haute symétrie de la ZB de volume, en particulier la direction $\Gamma - L$ correspondant à la direction (111) de notre cristal. Ce calcul est donné en haut de la Figure 7.5(a). Au point Γ , on retrouve les groupes d'états E_g et T_{2g} dans la gamme d'énergie $[0, -5]$ eV sous le niveau de Fermi. Ces états correspondent aux états atomiques d que l'on a mis dans le cristal et dont la dégénérescence a été levée du fait de l'hamiltonien de champ cristallin.

Si l'on regarde entre le point Γ et le point L (suivant la direction $\Gamma - L$ donc), on voit que ces deux groupes se transforment en trois groupes. Cette levée de dégénérescence est liée à un abaissement de la symétrie lorsque l'on passe du groupe du vecteur d'onde au point Γ à celui d'un point L' le long de la direction $\Gamma - L$. Nous reviendrons sur ces aspects plus bas. Le point important est que dans ce cas, nous ne comptons que trois bandes dans cette gamme d'énergie. Or, expérimentalement en Figure 7.4(a), on observe cinq bandes à l'émission normale (qui correspond donc au point L' mentionné plus haut, le long la direction $\Gamma - L$ de la ZB de volume). Il y a donc une forte contradiction entre ce calcul de structure de bandes et l'observation expérimentale.

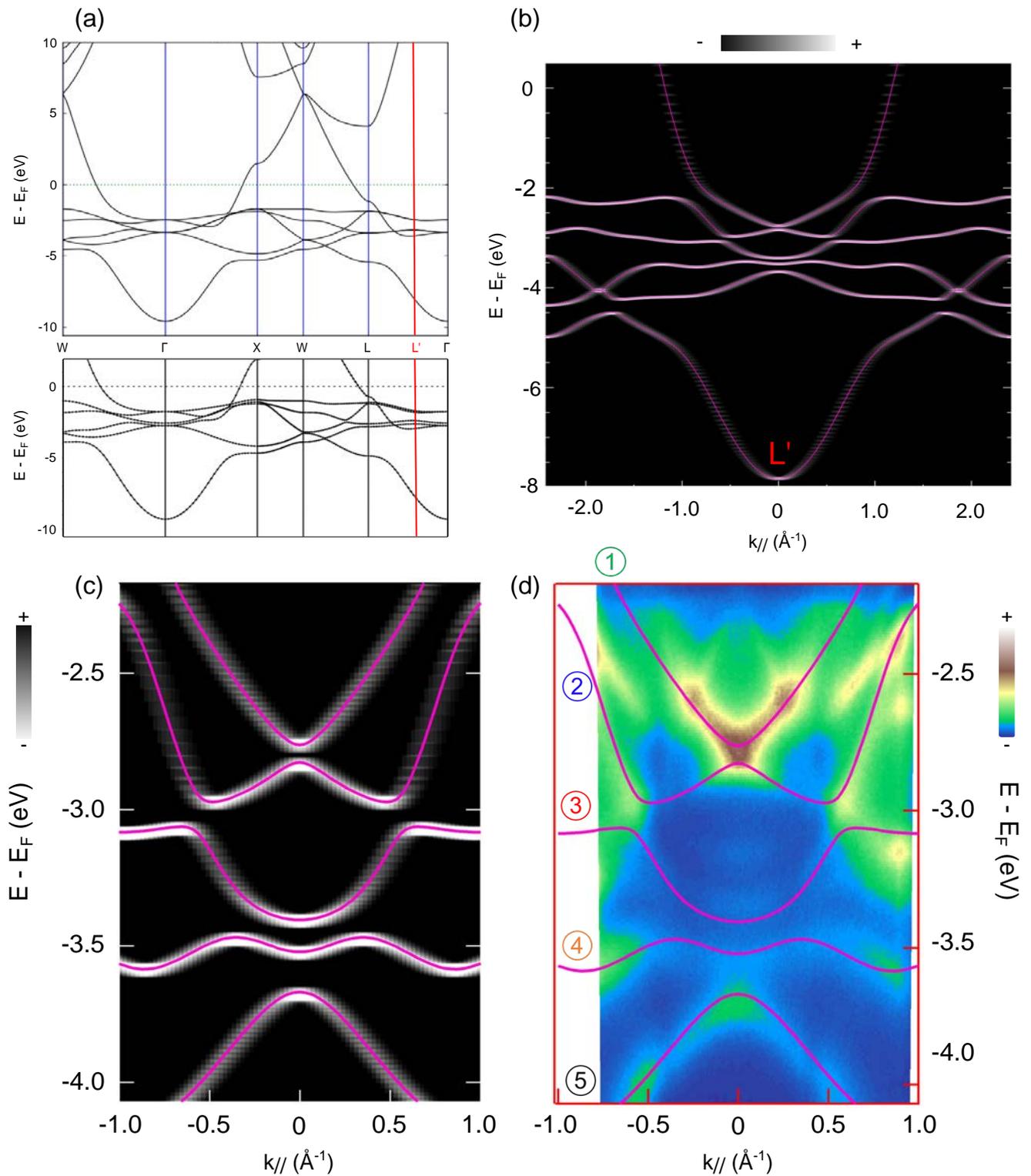


FIGURE 7.5 – (a) Structure électronique de volume dans le cas du cuivre en utilisant un potentiel non relativiste (haut) et un potentiel complètement relativiste prenant en compte les effets de spin-orbite (bas). La ligne rouge verticale met en évidence le point L' correspondant à la position en k_z ($= 3,5 \text{ \AA}^{-1}$) lors de nos mesures de photoémission réalisées à une énergie de photons de $h\nu = 45 \text{ eV}$. (b) Calcul de structure électronique par DFT suivant la direction perpendiculaire à la direction (111) : cela correspond à la direction de mesure expérimentale dans la ZB de surface avec pour centre le point L' en rouge de (a). Dans ce cas on a utilisé un potentiel complètement relativiste. (c) Zoom dans la zone pertinente correspondant au domaine en vecteur d'onde accessible expérimentalement. (d) Spectre expérimental correspondant, réalisé en faisant la somme des signaux en polarisation circulaire gauche et droite avec $h\nu = 45 \text{ eV}$ et $T = 30 \text{ K}$. La structure de bandes calculée en (c) est superposée afin de mettre en lumière le bon accord entre expérience et théorie.

Pour comprendre ce point, il est nécessaire de prendre en compte l'interaction de spin-orbite. De manière étonnante, le spin-orbite est en effet à considérer si l'on veut correctement retranscrire la dispersion observée expérimentalement. Pour ce faire, on utilise alors un potentiel complètement relativiste dans notre calcul avec QuantumEspresso. Le résultat correspondant est donné en bas de la Figure 7.5(a); on y voit alors une levée de dégénérescence au niveau des trois bandes que nous avons considérées précédemment. En effet, ces dernières se transforment en cinq bandes : ce sont les cinq bandes que l'on observe expérimentalement au point L' repéré ici par la ligne rouge verticale.

Expérimentalement, nous sondons un plan perpendiculaire à la direction $\Gamma - L$ de la ZB de volume. Ce plan contient le point L' repéré par la ligne verticale, communément appelé $\bar{\Gamma}$ ou par abus de langage Γ de la ZB de surface. On peut alors calculer la structure de bandes suivant la direction de mesure, qui correspond à une direction particulière contenue dans le plan de mesure. Le résultat de ce calcul est donné en Figure 7.5(b) dans une large gamme de vecteurs d'onde et une grande gamme en énergie. Il est important de noter que ce calcul ne prend pas en compte l'effet de la surface, il est donc normal que l'état de Shockley ne soit pas reproduit. Pour ce faire, il faudrait construire une maille particulière appelé "slab", constituée de plusieurs plans atomiques et de vide pour reproduire l'effet de la surface.

A l'émission normale, nous retrouvons alors bien les cinq bandes que nous avons identifiées précédemment dans une gamme d'énergie autour de -3 eV sous le niveau de Fermi. En Figure 7.5(c), nous présentons le même calcul mais dans la région correspondant aux mesures réalisées expérimentalement, que cela soit pour les valeurs de vecteur d'onde ou d'énergie. On discerne alors parfaitement les cinq bandes issues des états atomiques d à l'émission normale ($k_{\parallel} = 0$), toutes deux fois dégénérées.

On peut alors comparer ces calculs aux données expérimentales. Pour cela, nous superposons les bandes calculées avec la structure de bandes mesurée (chaque bande est numérotée de un à cinq pour faciliter la discussion). Cela est réalisé en Figure 7.5(d) avec en rose les bandes obtenues avec le calcul et le jeu de couleurs par dessous qui correspond à la somme du signal obtenue en polarisation circulaire droite et gauche (ce qui revient à avoir utilisé un signal correspondant à une combinaison de LV et LH). Il apparaît alors une très bonne correspondance entre la structure de bandes calculée et la structure de bandes mesurée. En particulier, la courbure de toutes les bandes correspond parfaitement. Seul un décalage rigide de quelques centaines de meV a du être appliqué pour retrouver la bonne position en énergie : cela est commun lorsque l'on utilise la DFT ; l'accord quantitatif est rarement parfait.

Une seule bande ne semble pas être décrite de façon satisfaisante par le calcul : c'est une bande qui croise la bande 1 à $\pm 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ et la bande 2 à $\pm 1 \text{ \AA}^{-1}$. Elle a déjà été observée dans la littérature mais son origine n'a pas été discutée [204]. Elle pourrait être liée à un phénomène umklapp.

Ainsi, afin de reproduire au mieux la structure de bandes expérimentale il est nécessaire de prendre en compte l'interaction de spin-orbite. Celle-ci conduit en particulier à une levée de dégénérescence additionnelle, en plus de l'effet de l'interaction de champ cristallin. Maintenant que nous sommes conscient de cela, nous allons pouvoir analyser la symétrie de chacune de ces bandes pour ensuite utiliser le modèle développé plus tôt, et essayer de comprendre l'évolution du dichroïsme circulaire observé.

Analyse de la symétrie des états impliqués : utilisation de la théorie des groupes

Intéressons nous alors à la symétrie des états impliqués dans notre problème i.e. celle des cinq bandes les plus proches du niveau de Fermi. Ces cinq bandes sont issues des états T_{2g} et E_g au point Γ de la ZB de Brillouin de volume, dont le groupe de symétrie est O_h . Expérimentalement, nous effectuons notre mesure dans un plan perpendiculaire à la direction $\Gamma - L$: au point L' le groupe de symétrie n'est plus O_h mais C_{3v} .

D'après la théorie des groupes, on peut décomposer les représentations irréductibles T_{2g} et E_g du groupe O_h sur celles du groupe C_{3v} de la manière suivante (en prenant en compte en plus la dégénérescence de spin) :

$$E_g \otimes D^{(1/2)} = E \otimes D^{(1/2)}$$

$$T_{2g} \otimes D^{(1/2)} = (A_1 \oplus E) \otimes D^{(1/2)}$$

Ainsi on comprend pourquoi lorsque l'on passe du point Γ au point L' , on a une levée de dégénérescence des états T_{2g} et pas de levée de dégénérescence des états E_g . Cette première étape est symbolisée en Figure 7.6(a). Au point L' nous avons donc trois groupes donnant un total de dix bandes respectivement dégénérées deux (groupe d'états A_1) et quatre fois (les deux groupes E). Les états de base de la représentation irréductible A_1 se transforment comme d_{z^2} , ceux de la représentation irréductible E issus des états T_{2g} comme d_{xz} et d_{yz} et finalement ceux de la représentation irréductible E issus des états E_g comme d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Qu'advient-t-il lorsque l'on ajoute un effet lié au Hamiltonien de spin-orbite ?

Lorsque l'on prend en compte le spin-orbite, il faut décomposer les représentations produits sur le groupe double du vecteur d'onde. Ainsi, comme dans le cas de l'exemple sur l'or, étudié lors de la première partie de cette thèse, on peut écrire au point L' :

$$E \otimes D^{(1/2)} = \Lambda_4 \oplus \Lambda_5$$

$$E \otimes D^{(1/2)} = \Lambda_4 \oplus \Lambda_5$$

$$A_1 \otimes D^{(1/2)} = \Lambda_6$$

La bande de symétrie A_1 reste dégénérée deux fois, sa représentation irréductible est maintenant Λ_6 . Pour les deux autres groupes de bandes ce n'est pas le cas : les quatre bandes deviennent deux bandes dégénérées deux fois dont les représentations irréductibles sont Λ_4 et Λ_5 . Les états de base de chacune de ces représentations sont des combinaisons linéaires des états atomiques, comme illustré en Figure 7.6(a) tout à droite.

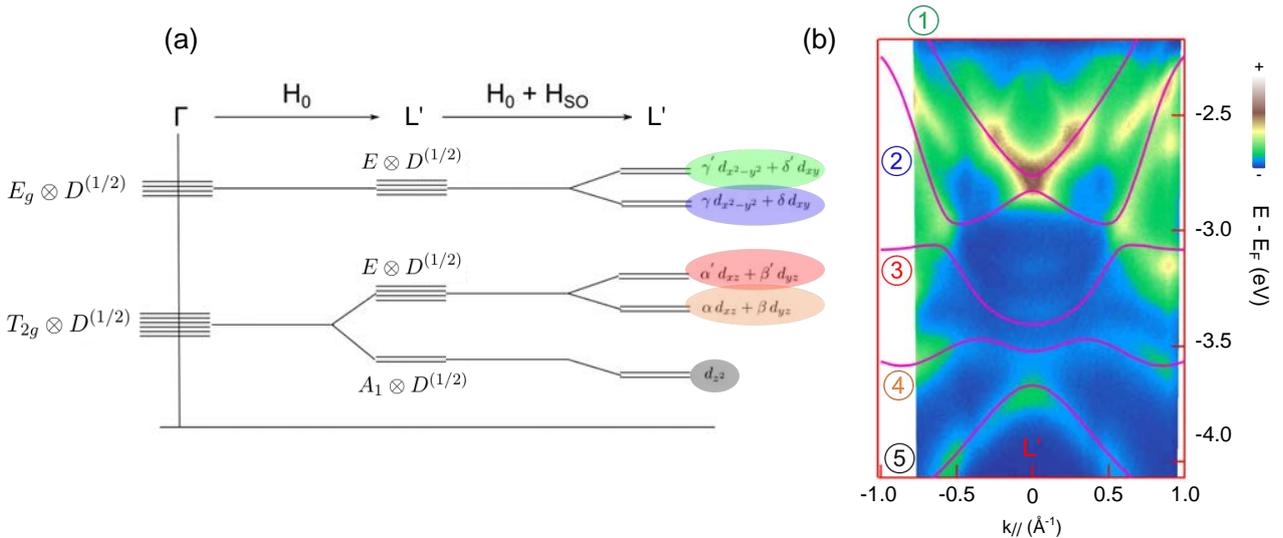


FIGURE 7.6 – (a) Analyse de la symétrie des états d impliqués lors de la levée de dégénérescence successive par application de l'hamiltonien de champ cristallin et de spin-orbite. (b) Spectre ARPES correspondant à la somme des spectres réalisés en polarisation circulaire gauche et droite pour des photons d'énergie $h\nu = 45$ eV et une température de $T = 30$ K. Les bandes issues du calcul de structure électronique par DFT sont superposées au spectre expérimental, leur symétrie est repérée par des numéros colorés en regard de (a).

Chacune des bandes indexées de un à cinq en Figure 7.6(b) ont donc une symétrie bien définie : ce sont des états de symétrie d ou des combinaisons linéaires de ces derniers.

7.2.3 Eléments de matrice à un électron : confrontation entre le modèle et l'expérience

Maintenant que nous avons une idée plus claire de la symétrie des bandes impliquées dans notre problème, nous allons essayer d'analyser le signal dichroïque attendu d'après le modèle développé au cours du chapitre 6. En Figure 7.7(a,b), nous donnons les données expérimentales concernant les états d (en (a) la somme des signaux en polarisation circulaire droite et gauche et en (b) le dichroïsme circulaire sur lequel nous avons appliqué un "cutoff" afin de supprimer le signal provenant des électrons secondaires) superposées avec la structure de bandes calculée par DFT. Les cinq bandes mesurées expérimentalement sont donc toutes de symétrie d . En particulier, la bande à plus basse énergie de liaison a une symétrie bien définie d_{z^2} . Que pouvons nous dire du signal dichroïque associé à cette bande dans le modèle de S.K. Moser ?

Pour répondre à cette question, il faut revenir à la Figure 6.3 où nous avons mis en évidence l'évolution du signal dichroïque pour chaque état atomique. Dans notre cas, la fente de l'analyseur est positionnée tel que $\phi_k = 0$. On peut noter que si la fente avait été horizontale, le signal dichroïque attendu aurait été 0 quelle que soit la symétrie de l'état sondé. Cela vient de la dépendance en $k_{f,x}$ du dichroïsme d'après l'équation 6.23. Pour la symétrie d_{z^2} , on voit alors une variation rapide suivant $\phi_k = 0$, en particulier on transite d'un dichroïsme positif à négatif autour de la normale. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement pour la bande cinq autour de la normale, mais rapidement des variations plus complexes semblent apparaître. En particulier, on voit un changement de signe du dichroïsme le long de cette bande.

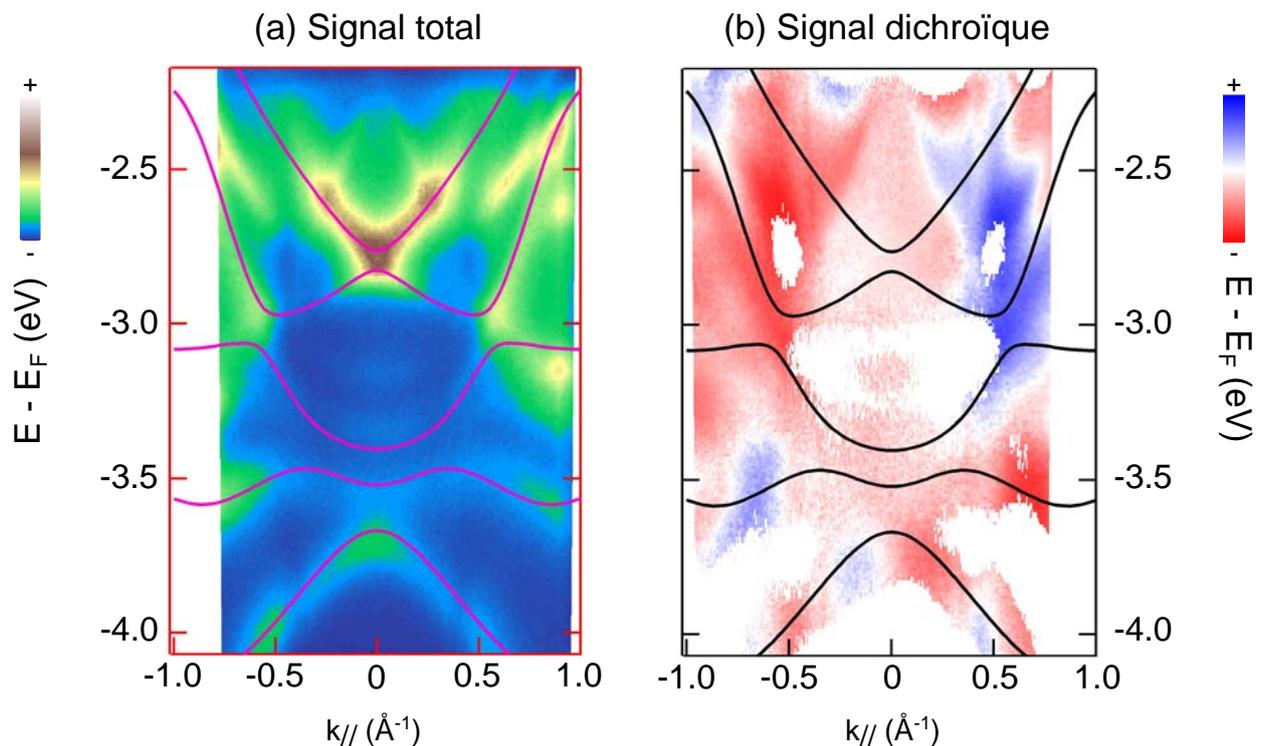


FIGURE 7.7 – (a) Spectre ARPES correspondant à la somme des spectres réalisés en polarisation circulaire gauche et droite pour des photons d'énergie $h\nu = 45$ eV et une température de $T = 30$ K. (b) Spectre ARPES correspondant au dichroïsme circulaire normalisé défini par l'équation 7.17. Pour (a) et (b), les bandes issues du calcul de structure électronique par DFT sont superposés au spectre expérimental. L'accord est bon, moyennant un décalage rigide des bandes calculées pour coller au mieux à la structure de bandes expérimentale.

Qu'en est-t-il pour les autres bandes ? On voit par exemple que pour les bandes quatre et trois, le signal dichroïque de part et d'autre de la normale est opposé : voir Figure 7.7(b). C'est à dire que d'un côté de la normale, nous avons un dichroïsme positif pour la bande quatre et négatif pour la bande trois et l'inverse pour l'autre côté de la normale. Dans la mesure où le signal dichroïque est proportionnel au module au carré de la transformée de Fourier de l'état atomique en question d'après l'équation 6.23, le signe de cette contribution sera toujours le même ! Seul le terme en $-k_{f,x}$ peut générer un changement de signe. Dans le modèle, nous ne pouvons avoir que du négatif d'un côté de la normale et du positif de l'autre côté peu importe la symétrie des bandes en question. Le constat est identique pour les bandes un et deux.

Cela vient du fait que l'origine du dichroïsme circulaire dans ce modèle est purement géométrique : le signe du dichroïsme ne va pas dépendre de la symétrie des états sondés. La symétrie des états sondés n'entraînera que des variations en valeur absolue. Les variations observées expérimentalement au niveau des états d du Cu(111) ne semblent donc pas pouvoir trouver d'explications avec ce modèle. Nous donnerons un certain nombre de pistes concernant des explications potentielles du dichroïsme circulaire. Avant cela, nous allons analyser les variations de dichroïsme circulaire observées au niveau de l'état de Shockley, notamment celles en fonction de l'énergie des photons incidents.

7.3 Dichroïsme circulaire sur l'état de Shockley du Cu(111)

Après nous être intéressés aux variations du dichroïsme circulaire au niveau des états d du Cu(111), nous allons maintenant nous intéresser au cas de l'état de Shockley. En effet, comme nous l'avons mentionné au début de cette section en Figure 7.4, cet état de surface présente également un dichroïsme remarquable que nous allons maintenant essayer d'analyser et de mieux comprendre.

7.3.1 Contexte et objectifs de l'étude

Il existe déjà des observations et des travaux concernant l'étude du dichroïsme circulaire au niveau de l'état de Shockley des métaux nobles, en particulier sur le Cu(111) et l'Au(111) [205–207]. Ici, nous reprenons l'étude concernant le Cu(111). Nous allons en particulier essayer de comprendre les variations du dichroïsme en fonction de l'énergie des photons utilisés.

Comme dans le cas des états d, notre expérience consiste à envoyer de la lumière circulaire droite et gauche sur un échantillon et à mesurer le signal de photoémission résolue en angle dans les deux cas : la géométrie de mesure est décrite en Figure 7.8(a). Les spectres correspondant à la lumière polarisée circulairement droite et gauche sont représentés respectivement en Figure 7.8(c) et (d), pour des photons d'énergie $h\nu = 40$ eV et une température de $T = 30$ K. On voit alors directement l'asymétrie entre les deux mesures : dans le cas de la polarisation circulaire droite, c'est la branche correspondant aux vecteurs d'onde négatifs qui est intense alors que la branche associée aux vecteurs d'onde positifs est éteinte. Dans le cas de la polarisation circulaire gauche c'est le contraire. Il en découle alors un dichroïsme circulaire normalisé nul à l'émission normale et positif/négatif pour les vecteurs d'onde négatifs/positifs respectivement. Le spectre ARPES correspondant à ce dichroïsme normalisé est présenté en Figure 7.8(e).

Ce constat est également valable lorsque l'on mesure la surface de Fermi au niveau de l'état de Shockley : on observe une structure parfaitement circulaire correspondant à l'isotropie de cet état de surface dans la ZB, qui met en évidence un signal dichroïque positif pour les valeurs de k_y négatives et un signal dichroïque négatif pour les valeurs de k_y positives, comme illustré en Figure 7.8(b). Cela est valable quelle que soit la valeur du vecteur d'onde k_x , mettant en lumière le fait que le plan d'incidence des photons joue le rôle de plan de symétrie pour le signal dichroïque : c'est le cas quand ce plan est confondu avec un plan miroir du cristal. En effet, pour les électrons émis dans ce plan (et donc à la normale), les photons polarisés circulaire droit/gauche sont équivalents, conduisant à une annulation du signal dichroïque correspondant.

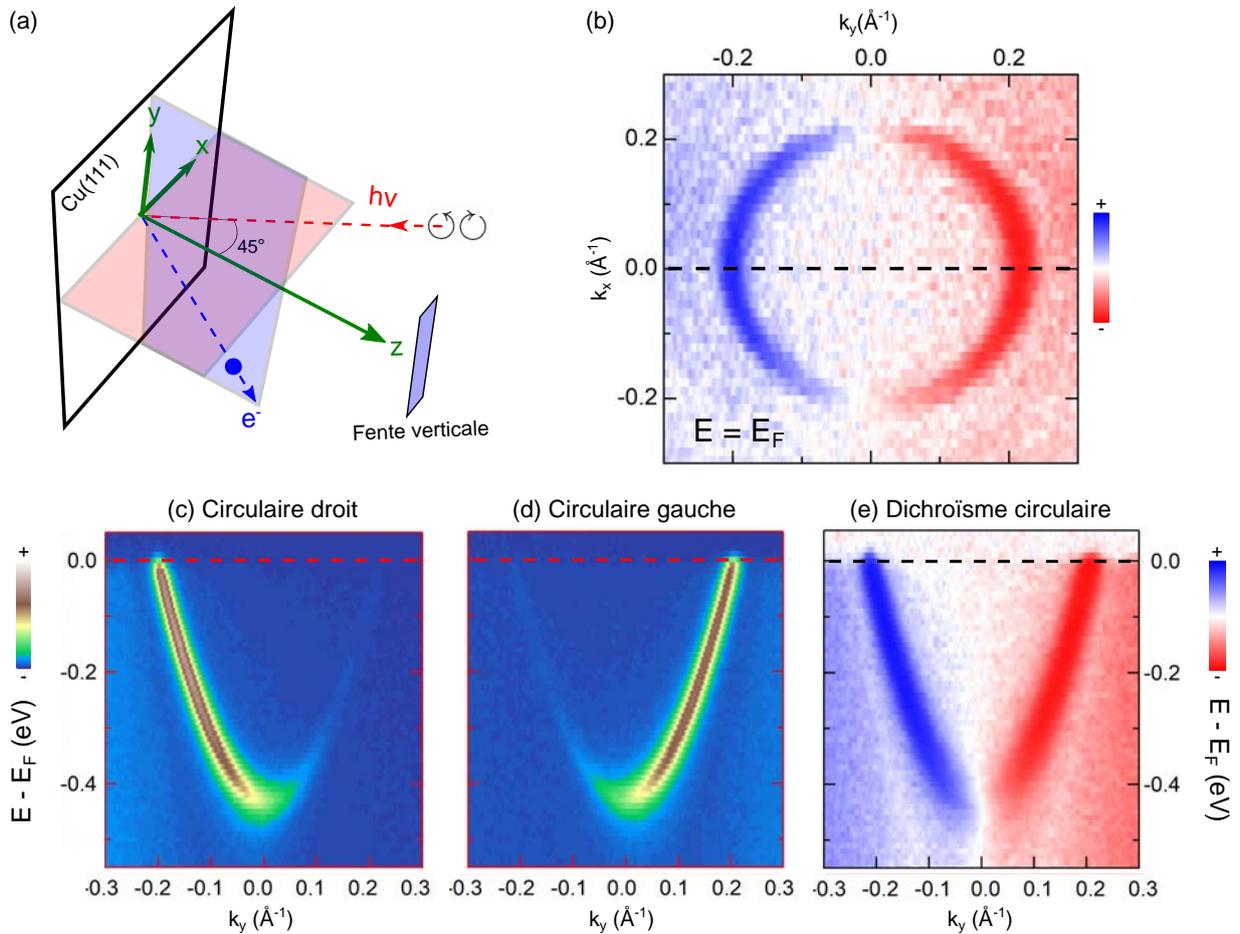


FIGURE 7.8 – (a) Géométrie expérimentale de mesure. L'état de surface du Cu(111) est dans le plan (xOy). L'angle entre la normale de l'échantillon et la direction d'incidence des photons est de 45° et la fente de l'analyseur est verticale. (b) Surface de Fermi correspondant à la différence normalisée entre celle prise en polarisation circulaire droite et gauche à une énergie de photons de 40 eV. Spectres ARPES correspondant à l'état de Shockley suivant la direction k_y pour (c) la polarisation circulaire droite, (d) la polarisation circulaire gauche et (e) le dichroïsme circulaire normalisé défini en 7.17.

Un autre élément intéressant est l'évolution du dichroïsme circulaire normalisé (DCN) en fonction de la position le long de l'état de surface, i.e. en fonction de la valeur prise par le couple k_x, k_y . Il est possible de mesurer cette variation en analysant la valeur prise par le DCN en fonction de l'angle azimutal θ , défini en Figure 7.9. L'évolution du DCN en fonction de cet angle est tracée sur la même figure. Pour ce faire nous avons tracé un ensemble de coupes à valeurs de k_x variables, permettant d'estimer le DCN par pas de 15° tout du long de l'état de surface.

On observe alors un comportement tout à fait particulier, déjà observé dans la littérature : la variation du DCN suit une variation correspondant au sinus de l'angle azimutal. En particulier, on retrouve des valeurs égales à zéro pour les angles 0 et π correspondant à des valeurs de k_y nulles. Cette variation a déjà été observée dans la littérature dans le cas du Cu(111), mais également dans le cas de l'état de surface de l' Au(111). Néanmoins nous pouvons noter que nous trouvons des valeurs sensiblement plus importantes en valeur absolue par rapport au papier de Kim *et al* [206]. En effet, dans leur cas la valeur maximale observée (dans le cas où l'on considère la surface de Fermi) est de l'ordre de 0,15 en valeur absolue alors que dans notre cas nous avons une valeur de 0,9. Cette grande différence de valeur absolue pour le DCN peut s'expliquer par le fait que l'énergie de photons utilisée est différente. En effet, dans leur cas les photons incidents ont une énergie de 10 eV alors qu'ici nous avons considéré des photons de 40 eV. Nous reviendrons dans la prochaine partie sur les variations du DCN en fonction de l'énergie de photons. Nous verrons en particulier que le modèle théorique développé au chapitre 6

permettra d'expliquer qualitativement de telles variations.

Alors que le modèle théorique développé plus haut ne semblait pas apporter les ingrédients suffisants pour expliquer les variations de dichroïsme observées sur les états d du cuivre, on peut se demander si c'est le cas pour l'état de surface. D'après la formule 6.23, le dichroïsme dans ce modèle présente une parité parfaitement définie par rapport au plan d'incidence des photons : en particulier pour les électrons émis dans ce plan de diffusion, le dichroïsme est tout le temps nul. C'est bien ce que l'on retrouve dans le cas de l'état de surface. En outre, on retrouve bien une valeur de DC négatif pour les valeurs de vecteurs d'ondes positives et inversement.

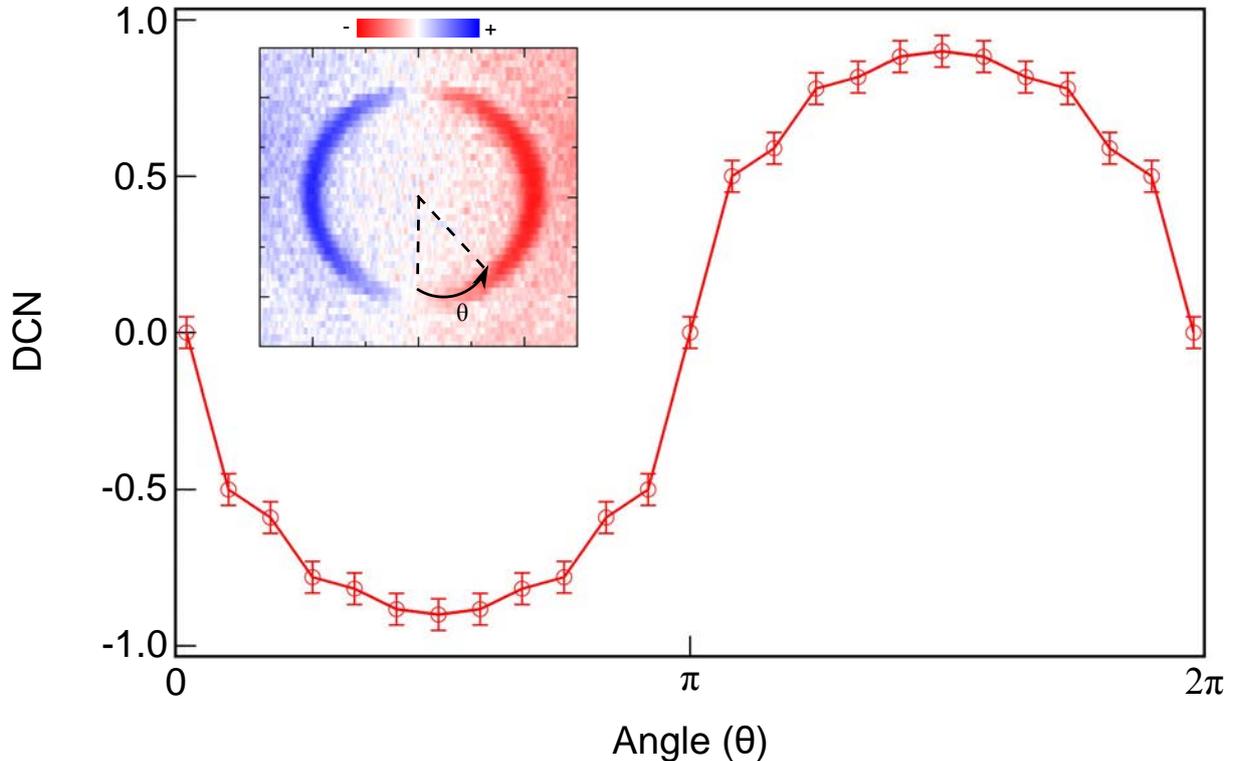


FIGURE 7.9 – Evolution du dichroïsme circulaire normalisé en fonction de l'angle azimutal θ défini au niveau de la surface de Fermi en insert à gauche.

Qualitativement, ce modèle reproduit donc bien les variations de dichroïsme observées, laissant penser que c'est un dichroïsme d'origine géométrique au niveau de l'état de surface. Cela semble être en bon accord avec le fait que le spin ne joue pas de rôle, comme en témoigne les mesures réalisées sur l'état de surface de l'Au(111). **En effet, alors que les deux branches pour les valeurs de vecteurs d'ondes positives (respectivement négatives) sont de spin opposé, leur signal dichroïque est le même et négatif (respectivement positif). Il n'y a donc pas de lien direct entre spin et signal dichroïque dans le cas de l'état de surface.** C'est finalement bien ce que l'on observe également dans le cas du Cu(111) : en effet bien qu'ici notre résolution angulaire ne soit pas suffisante pour le résoudre, l'état de surface du Cu(111) est également dédoublé par effet Rashba. Ainsi, si les signaux dichroïques de chacune des deux branches étaient opposés à l'image de leur polarisation de spin, nous ne devrions pas observer de signal dichroïque moyenné lors de notre mesure. Ici ce n'est pas le cas (le signal dichroïque de chaque bande est de même signe et s'ajoute), confirmant le fait que spin et dichroïsme ne sont pas liés dans le cas de l'état de surface des métaux nobles.

Ainsi, nous avons observé un fort signal dichroïque au niveau de l'état de Shockley du Cu(111). Nos mesures sont en bon accord qualitatif avec la littérature, qu'il s'agisse de l'existence d'une parité bien définie par rapport au plan d'incidence des photons ou de la dépendance du DCN le long de l'état de surface. Néanmoins, quantitativement nos mesures s'écartent de la littérature, en particulier concernant les mesures sur le Cu(111)

dans le papier de Kim *et al* [206]. La seule différence avec leurs données réside dans la valeur d'énergie des photons utilisée. On peut alors imaginer que c'est un paramètre important concernant la valeur du DCN au niveau de l'état de surface. C'est pourquoi on se propose dans la suite d'étudier l'évolution du dichroïsme au niveau de l'état de Shockley en fonction de l'énergie des photons incidents.

7.3.2 Evolution du dichroïsme circulaire en fonction de l'énergie de photons et comparaison au modèle théorique

Comme nous l'avons vu plus haut, il existe un dichroïsme circulaire important au niveau de l'état de Shockley du Cu(111). Nos mesures ont montré que ce dichroïsme présentait des variations notables en fonction de la position dans la ZB, en particulier une asymétrie par rapport au plan d'incidence des photons et une valeur absolue variant comme le sinus de l'angle azimutal défini en Figure 7.9. En très bon accord avec les données de la littérature, nos mesures sont néanmoins apparues en décalage du point de vue de la valeur absolue du DCN mesuré. Nous avons mis en avant la différence d'énergie de photons utilisée comme un potentiel argument pour expliquer cet écart.

Ainsi, nous allons maintenant nous intéresser à la variation du DCN au niveau de l'état de Shockley en fonction de l'énergie des photons incidents, pour comprendre si de telles variations sont réelles ou si elles sont simplement liées à de potentielles erreurs ou incertitudes lors de l'extraction de la valeur du DCN.

En Figure 7.10(a-c) sont présentées trois mesures distinctes réalisées à des énergies de photons égales à 10, 40 et 80 eV respectivement. En haut de chaque figure la surface de Fermi correspondante est présentée alors qu'en bas on trouve la dispersion de l'état de surface suivant la direction de la ZB correspondant aux valeurs de k_y . On retrouve alors quelque chose de tout à fait similaire à ce que l'on a observé plus haut pour les mesures à 40 eV : une asymétrie très marquée définie par le plan d'incidence des photons, correspondant au plan tel que $k_y = 0$.

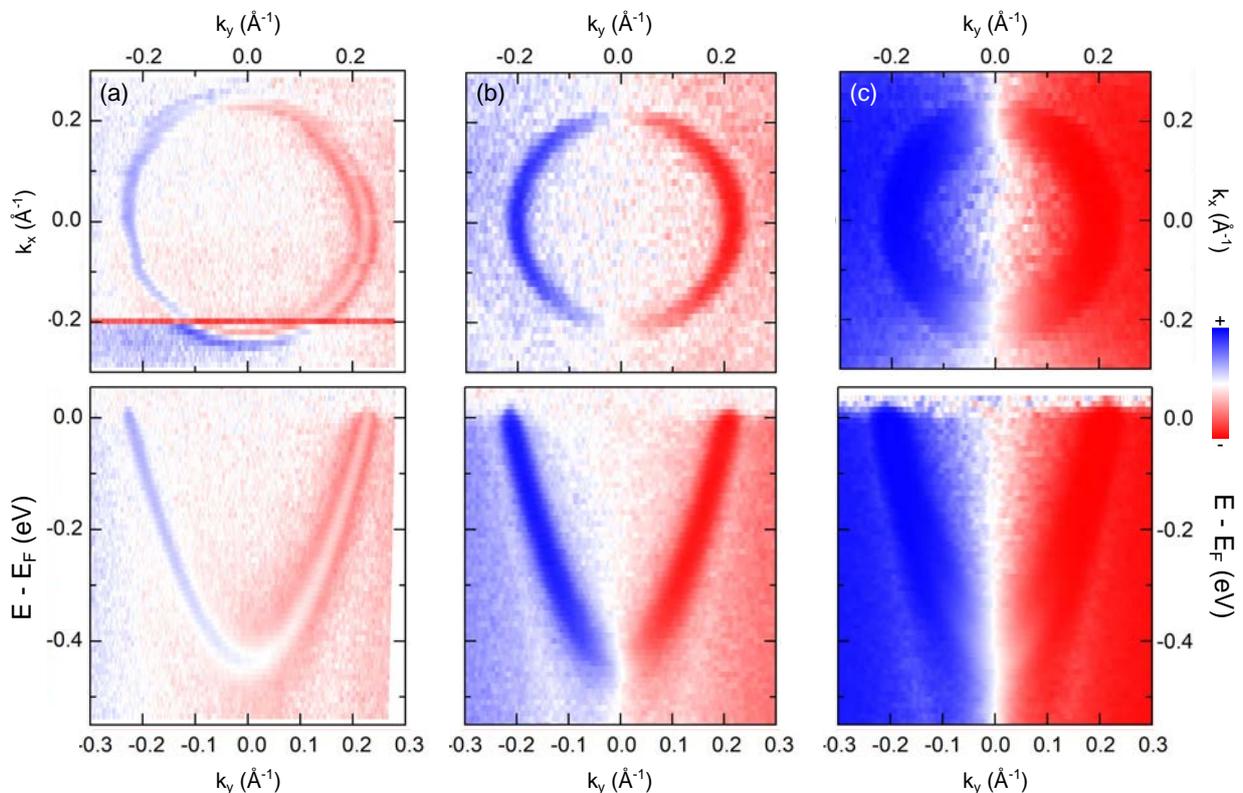


FIGURE 7.10 – En haut : évolution du dichroïsme circulaire au niveau de la surface de Fermi de l'état de Shockley du Cu(111) pour des énergies de photons de (a) 10 eV ,(b) 40 eV et (c) 80 eV. En bas : spectres ARPES associés correspondant à une coupe suivant la direction k_y .

Le signe du DCN n'apparaît pas modifié lorsque l'on fait varier l'énergie de photons, confirmant des mesures récentes sur l'état de surface de l'Au(111) et allant ainsi à l'encontre de calculs théoriques récents prenant en compte les effets d'état final à travers une approche à une étape [208]. On conserve un DCN positif pour les valeurs de vecteurs d'onde négatives et inversement pour les valeurs de vecteurs d'ondes positives. D'autre part, la variation du DCN semble évoluer comme le sinus de l'angle azimutal quelle que soit l'énergie des photons utilisés.

Au delà de ces considérations qualitatives, nous souhaitons analyser l'évolution du DCN au niveau de l'état de surface de façon quantitative. Pour ce faire, nous avons tracé le signal dichroïque de chaque dispersion ARPES de l'état de Shockley pour chaque énergie de photons, à l'image des spectres présentés en Figure 7.10. Nous avons tracé un ensemble d'EDC correspondant à une gamme de vecteurs d'onde compris entre le vecteur d'onde de Fermi du Cu(111) ($k_y = k_F = -0,215 \text{ \AA}^{-1}$) et l'émission normale ($k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$) pour chacun de ces spectres. Nous avons alors estimé la moyenne du DCN sur toutes ces EDC, nous permettant d'estimer la valeur du DCN en fonction de l'énergie de photons le long de l'état de surface. Cette valeur est associée à un angle azimutal $\theta = 270^\circ$ d'après la Figure 7.9. Ce dernier point est important si l'on veut comparer nos valeurs à celles de la littérature.

Les données correspondantes à cette étude sont présentées en Figure 7.11. En particulier, en rouge est tracée l'évolution du DCN expérimental en fonction de l'énergie de photons. A basse énergie de photons, le DCN est très faible (proche de 0,1). Il atteint un maximum pour une énergie de photons d'environ 80 eV (0,9) avant de redescendre au delà de 120 eV. La dernière valeur exploitable est à 130 eV (0,3); au delà les mesures sur la ligne Cassiopée sont très difficile avec l'onduleur basse énergie (très peu de signal). Il semblerait que le DCN présente un plateau entre 40 et 120 eV (nous écartons la valeur à 100 eV qui s'écarte manifestement des autres et semble avoir peu de sens a priori).

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, des mesures similaires ont déjà été réalisées dans la littérature sur l'état de surface du Cu(111) à $h\nu = 10 \text{ eV}$ [206]. Nous avons alors observé une différence de DCN notable par rapport à notre mesure à 40 eV. Qu'en est-il lorsque l'on compare cette mesure avec notre valeur à 15 eV? A $h\nu = 15 \text{ eV}$, nous relevons une valeur d'environ 0,09. Cette dernière est donc en bien meilleur accord avec les mesures de la littérature. En particulier, dans la Figure 1(g) du papier de Kim *et al*, on observe une valeur proche de 0,1 (lorsque l'on fait la moyenne de chaque valeur pour les différentes énergies de liaisons, ce qui est comparable à la moyenne sur les EDC dans notre cas). Ainsi il semblerait que la différence observée précédemment entre notre mesure et celle de la littérature soit à attribuer à la différence d'énergie de photons utilisée.

Comment peut on expliquer de telles variations du signal dichroïque en fonction de l'énergie des photons incidents? Comme nous l'avons vu plus haut, la variation qualitative de dichroïsme le long de la surface de Fermi semblait correspondre aux variations décrites par l'équation 6.23 donnée par le modèle décrit en chapitre 6. Peut on utiliser le même formalisme pour simuler les données expérimentales de DCN? Afin de vérifier ce point, nous allons développer l'expression 7.17 dans le but d'obtenir l'expression du DCN dans le cadre du modèle développé plus haut. Rappelons tout d'abord les expressions des éléments de matrice à un électron dans le cadre de ce modèle pour les polarisations circulaire droite et gauche :

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^+|^2 = \epsilon^2 \left(\cos^2 \alpha k_{f,y}^2 + \sin^2 \alpha k_{f,z}^2 + 2 \cos \alpha \sin \alpha k_{f,y} k_{f,z} + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2 \alpha}{\lambda^2} - 2 \frac{k_{f,x} \sin \alpha}{\lambda} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2$$

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^-|^2 = \epsilon^2 \left(\cos^2 \alpha k_{f,y}^2 + \sin^2 \alpha k_{f,z}^2 + 2 \cos \alpha \sin \alpha k_{f,y} k_{f,z} + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2 \alpha}{\lambda^2} + 2 \frac{k_{f,x} \sin \alpha}{\lambda} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2$$

que l'on peut réécrire de manière plus concise sous la forme :

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^+|^2 = \epsilon^2 \left((\cos\alpha k_{f,y} + \sin\alpha k_{f,z})^2 + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} - 2 \frac{k_{f,x} \sin\alpha}{\lambda} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2$$

$$|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^-|^2 = \epsilon^2 \left((\cos\alpha k_{f,y} + \sin\alpha k_{f,z})^2 + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} + 2 \frac{k_{f,x} \sin\alpha}{\lambda} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2$$

Conduisant alors à l'expression du DCN :

$$\begin{aligned} \frac{|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^+|^2 - |M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^-|^2}{|M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^+|^2 + |M_{\vec{k}, \vec{k}_f}^-|^2} &= DCN = \frac{\frac{-4\epsilon^2 \sin\alpha k_{f,x}}{\lambda} \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2}{2\epsilon^2 \left((\cos\alpha k_{f,y} + \sin\alpha k_{f,z})^2 + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} \right) \times \left| \langle \vec{k}_f + \frac{i\vec{e}_\perp}{\lambda} | \vec{0}, \kappa \rangle \right|^2} \\ &= \frac{\frac{-2 \sin\alpha k_{f,x}}{\lambda}}{\left((\cos\alpha k_{f,y} + \sin\alpha k_{f,z})^2 + k_{f,x}^2 + \frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} \right)} \end{aligned} \quad (7.18)$$

Relation que l'on peut exprimer en fonction de l'énergie cinétique des électrons émis, de leurs angles d'émission et du potentiel interne du solide sondé (en utilisant les relations 1.6) :

$$\begin{aligned} DCN &= \frac{-2\lambda^2 \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \frac{\sin\alpha}{\lambda} \sin\theta_k \cos\phi_k}{\lambda^2 \left[\frac{\sin^2\alpha}{\lambda^2} + \frac{2m E_{cin}}{\hbar^2} \sin^2\theta_k \cos^2\phi_k + \left(\cos\alpha \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \sin\theta_k \sin\phi_k + \sin\alpha \frac{\sqrt{2m (E_{cin} \cos^2\theta_k + V_0)}}{\hbar} \right)^2 \right]} \\ &= \frac{-2\sqrt{a} \sin\alpha \sin\theta_k \cos\phi_k}{\sin^2\alpha + a \sin^2\theta_k \cos^2\phi_k + \left(\sqrt{a} \cos\alpha \sin\theta_k \sin\phi_k + \sin\alpha (\sqrt{a \cos^2\theta_k + b}) \right)^2} \end{aligned} \quad (7.19)$$

où nous avons posé $a = \frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2 E_{cin}$ et $b = \frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2 V_0$. Dans notre cas (fente verticale) nous avons $\phi_k = 0$. De plus, on peut considérer la limite haute du DCN en prenant $\theta_k = \frac{\pi}{2}$. L'expression 7.19 se simplifie alors :

$$DCN = \frac{-2\sqrt{a} \sin\alpha}{\sin^2\alpha (1+b) + a} \quad (7.20)$$

qui devient en explicitant la dépendance en fonction des paramètres pertinents du problème :

$$DCN = \frac{-2 \frac{\sqrt{2m E_{cin}}}{\hbar} \lambda \sin\alpha}{\sin^2\alpha \left(1 + \frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2 V_0\right) + \frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2 E_{cin}} \quad (7.21)$$

Finalement, si l'on considère des électrons provenant du niveau de Fermi i.e. avec une énergie de liaison nulle, on peut écrire le DCN en fonction de l'énergie des photons incidents $E_{h\nu}$ et du travail de sortie du matériau ϕ comme :

$$DCN = \frac{-2 \frac{\sqrt{2m(E_{h\nu} - \phi)}}{\hbar} \lambda \sin\alpha}{\sin^2\alpha \left(1 + \frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2 V_0\right) + \frac{2m}{\hbar^2} \lambda^2 (E_{h\nu} - \phi)} \quad (7.22)$$

Ainsi, dans le cadre de ce modèle, le DCN est gouverné par le libre parcours moyen des électrons, par leur énergie cinétique et par la valeur du potentiel interne dans le solide. Concernant le libre parcours moyen, la dépendance est en $\frac{1}{\lambda}$, laissant imaginer un DCN maximal dans le domaine des UV quand le libre parcours moyen est minimisé.

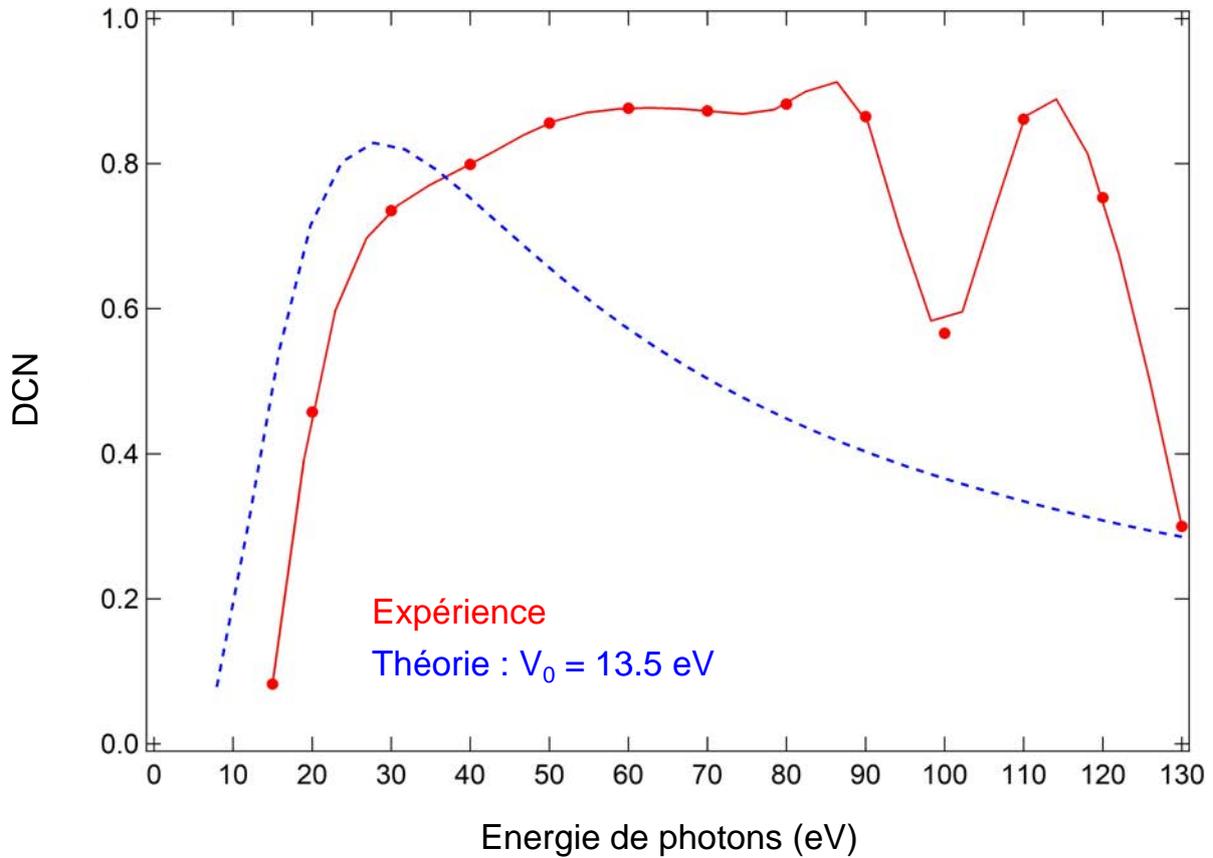


FIGURE 7.11 – Evolution du DCN en fonction de l'énergie des photons incidents pour l'état de Shockley du Cu(111), à $T = 30$ K. En rouge est représentée la courbe expérimentale correspondant à la valeur du DCN prise au niveau de Fermi pour un angle azimutal $\theta = 270^\circ$ (voir Figure 7.9). En bleu est représenté le calcul théorique correspondant à l'expression 7.22 pour $\alpha = \frac{\pi}{4}$, $\phi = 4,1$ eV et $V_0 = 13,5$ eV.

Maintenant que nous avons obtenu l'expression du DCN, nous allons pouvoir la comparer avec les données expérimentales obtenues sur l'état de surface du Cu(111). Pour cela, nous considérons un angle d'incidence des photons $\alpha = \frac{\pi}{4}$, un potentiel interne $V_0 = 13,5$ eV d'après [209] et un travail de sortie $\phi = 4,1$ eV. Avec ces paramètres nous pouvons tracer l'évolution du DCN en fonction de l'énergie de photons. La courbe correspondante (en valeur absolue) est représentée en Figure 7.11, en bleue.

On retrouve alors très qualitativement une dépendance inversement proportionnelle au libre parcours moyen des électrons dans la matière. En effet, on voit un DCN très faible à basse énergie de photons (correspondant à un libre parcours moyen important), qui croît fortement jusqu'à un maximum dans la région correspondant aux UV, avant de redescendre lentement à plus haute énergie de photons.

La correspondance entre la courbe théorique et expérimentale est très bonne dans le régime 10 – 40 eV. A plus haute énergie de photons, on retrouve expérimentalement une baisse du DCN bien que celle-ci semble être plus abrupte que dans le cas du modèle théorique. Globalement l'expression issue du modèle théorique développé jusqu'ici semble ainsi décrire les variations expérimentales du DCN, que cela soit du point de vue qualitatif et quantitatif. On peut imaginer que la difficulté à expliquer le DCN à plus haute énergie réside dans la limitation des approximations réalisées pour développer le modèle quand on travaille dans cette gamme d'énergie : on pense notamment à l'approximation dipolaire électrique.

Ainsi, contrairement au cas des états d du cuivre, ce modèle théorique conduisant à l'émergence d'un dichroïsme circulaire purement géométrique, semble qualitativement décrire les variations observées le long de l'état de surface du Cu(111).

Conclusion de la troisième partie

Dans cette troisième et dernière partie, un modèle théorique permettant de simuler les éléments de matrice à un électron et donc l'intensité de photoémission a été explicité. **Dans cette approche basée sur une description en trois étapes du processus de photoémission, ces éléments de matrice dépendent de la géométrie expérimentale via un terme de polarisation. Ils sont également fonction de la symétrie des états excités par le biais de la transformée de Fourier de l'état de Wannier du système.**

Bien qu'a priori très simpliste, notamment du fait de sa description de l'état final par une simple onde plane, ce modèle permet de reproduire avec succès la distribution angulaire observée par ARPES sur un grand nombre de systèmes (graphène, systèmes moléculaires, cuprates etc). Sa simplicité et sa relative accessibilité font de ce modèle un outil intéressant pour tout expérimentateur souhaitant analyser plus en détail des données de photoémission résolue en angle. Il est tout de même à noter que certaines limitations peuvent apparaître, notamment du fait de la prise en compte d'une seule onde plane dans l'état final des photoélectrons. La description de ce dernier par plusieurs ondes planes pourrait être développée assez facilement.

D'après cette description des éléments de matrice et du processus de photoémission, il émerge naturellement un dichroïsme circulaire de nature purement géométrique. Ce dernier apparaît comme étant lié à l'introduction d'un amortissement empirique au niveau de l'état final, prenant en compte la traversée des électrons jusqu'à la surface, par le biais du libre parcours moyen de ces derniers. Alors que cette description semble pouvoir reproduire les variations de dichroïsme circulaire observées au niveau de l'état de Shockley du Cu(111), elle échoue complètement pour décrire le comportement des états d. **Cela signifie que l'origine purement géométrique du dichroïsme issu de ce modèle n'est pas le mécanisme principal, bien qu'il semble pouvoir dans certains cas y participer.** C'est également ce qu'il semble ressortir de plusieurs études publiées lors des dernières années [205, 206, 210, 211].

Concernant les états de surface, des théoriciens coréens ont récemment remis en cause l'hamiltonien empirique établi par Rashba afin d'expliquer la levée de dégénérescence observée lors de la brisure de symétrie d'inversion en surface [212–214]. En effet, ce dernier permet d'expliquer la levée de dégénérescence de Kramers et ainsi l'existence d'états 100 % polarisés en spin. Cependant, les valeurs d'écart en énergie attendues théoriquement sont de l'ordre de 10^5 inférieures à celles relevées expérimentalement. Dans leur modèle (que nous ne détaillerons pas ici, le lecteur intéressé peut se reporter aux articles en question), ils développent un nouvel Hamiltonien (avec comme ingrédient la brisure de symétrie d'inversion et une description en liaisons fortes) faisant intervenir plusieurs termes : un terme d'énergie cinétique et potentiel, un terme de spin-orbite et un terme lié à ce que l'on peut assimiler à l'équivalent de l'effet stark dans les atomes. Ce dernier terme est proportionnel au potentiel de surface induit par la brisure de symétrie d'inversion (et donc l'existence d'un dipôle électrique en surface) et donc à un champ électrique, qui couplé au moment orbital des électrons et à leur vecteur d'onde donne naissance à un terme de la forme : $H = \alpha_k (\vec{k} \wedge \vec{L}) \wedge \vec{E}_S$. Ce terme ressemble fortement à celui introduit par Rashba mais il fait intervenir le moment orbital et non pas le moment de spin. Cette nouvelle approche permet d'expliquer les valeurs d'écart en énergie observées, en bien meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle de Rashba : on parle alors de modèle de Rashba orbital. Il est possible, en analysant les différents cas où le spin-orbite est faible (Cu(111) et Au(111)) ou fort (isolants topologiques), de comprendre la nature des levées de dégénérescence au niveau des états de surface impliqués.

Pour le Cu(111), nous sommes dans le cas où l'Hamiltonien de spin-orbite est très petit devant l'Hamiltonien faisant intervenir le moment orbital. Ainsi, de part et d'autre de la normale, l'état de surface a un moment orbital bien défini. C'est ensuite le spin-orbite qui vient splitter l'état de surface en deux bandes de polarisation en spin bien défini : chacune de ces deux bandes possède donc le même moment angulaire orbital. Le lien avec nos mesures est le suivant : dans leur étude ils relient la nature du moment orbital et le signal dichroïque observé [213]. En quelque sorte, le signal dichroïque d'une bande reflèterait la nature de son moment orbital. Dans le cas du Cu(111) cela explique le fait que l'on observe un signal dichroïque bien défini d'un côté de la normale, et l'opposé de l'autre côté : cela vient en particulier tout de suite éliminer l'hypothèse qui serait que le signal dichroïque de ces états de surface dépend de la nature de la polarisation en spin des bandes, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut.

Ainsi, dans leur modèle il est indispensable de connaître la nature du moment orbital d'une bande considérée pour comprendre son signal dichroïque. Ce modèle explique bien les variations observées dans les limites spin-orbite faible (par exemple pour les cas du Cu(111) ou de l'Au(111) avec une variation linéaire en vecteur d'onde [206, 207, 215]) et dans la limite spin-orbite fort (notamment au niveau de Bi₂Se₃ [86, 216] ou encore Bi₂Te₂Se [217] avec une variation dans ce cas quadratique en vecteur d'onde). Dans le premier cas le terme de spin-orbite est à traiter en perturbation devant l'Hamiltonien de Rashba orbital, alors que dans le second c'est l'inverse. Ce modèle connaît également des succès pour expliquer la variation de dichroïsme concernant les états de surface au niveau des oxydes de métaux de transition (gaz d'électrons 2D), comme le SrTiO₃ [218–220].

Dans cette interprétation, le dichroïsme circulaire serait donc dominé par un effet d'état initial i.e. par la nature du moment orbital local des électrons dans la matière, avant le processus de photoémission. Néanmoins, des mesures fonction de l'énergie de photons ont montré qu'il pouvait exister un renversement du signal dichroïque, inexplicable dans le cadre de ce modèle. On observe ce renversement par exemple pour des composés comme Bi₂Te₃ ou encore Bi₂Se₃ [202, 203] mais ce n'est pas le cas pour l'Au(111) [207]. La variation d'énergie de photons peut entraîner dans certains cas la variation de la nature des états finaux accessibles. Or, le processus de photoémission étant dépendant à la fois de l'état initial et de l'état final, on peut imaginer que cela peut avoir de grandes influences sur le signal dichroïque qui en découle. Il paraît alors nécessaire de travailler au cas par cas.

En conclusion, on peut donc dire que le dichroïsme circulaire observé en photoémission semble être peu dépendant de la géométrie expérimentale. Il ne dépend également pas de la nature de l'état de spin des électrons dans leur état initial, ce qui n'en fait pas une sonde pour ce degré de liberté contrairement à ce que l'on aurait souhaité du fait de la complexité des mesures de photoémission résolue en spin. Le signal dichroïque semble être gouverné par la nature de l'état initial des électrons et notamment par la nature de leur moment orbital angulaire. Il apparaît dans certains cas que la phase de l'état initial, comme observé au niveau du graphène [210], peut également avoir de l'importance. En outre, une connaissance de l'état final paraît être indispensable pour comprendre les variations fines du processus, notamment les variations potentielles de signes en fonction de l'énergie de photons incidents [202, 203]. **Il est donc nécessaire de développer une description complète, prenant en compte tous ces aspects et donc tous les ingrédients nécessaires à la compréhension des variations de dichroïsme en photoémission,** et cela pour chaque système étudié, aussi bien pour les états de surface que pour les états de volume (notons que tout ce qui a été dit plus haut est valable pour les matériaux non magnétiques : dans le cas de ces derniers la symétrie de renversement de temps étant brisée également, il peut survenir des variations d'une autre nature).

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous avons porté notre attention sur la spectroscopie de photoémission résolue en angle. Nous avons eu l'occasion d'aborder différents aspects de cette technique, mettant à chaque fois en lumière sa pertinence pour étudier les propriétés électroniques des matériaux en physique de la matière condensée.

D'une part nous nous sommes intéressés aux **aspects techniques de la photoémission à travers la description de l'installation d'un nouveau dispositif de photoémission résolue en angle et en spin, connecté au tube Daum, se rapprochant de l'état de l'art**. Nous avons en particulier mis en évidence ses hautes performances, tant du point de vue de la résolution en énergie, en angle, en spin et finalement sa capacité à réaliser des mesures à basse température. Les différents tests ont été effectués sur des systèmes de référence ainsi que sur des systèmes plus originaux dont les études feront l'objet de publications (isolant topologique, effet Kondo moléculaire). Tous ces éléments illustrent le fait que le nouveau dispositif de photoémission de l'équipe surfaces et spectroscopies est entièrement opérationnel, et qu'il est maintenant prêt pour étudier de nombreux composés nanostructurés, en particulier synthétisés au moyen du tube.

Dans une deuxième partie, nous avons concentré notre attention sur **l'utilisation pratique de la photoémission, en particulier sur l'étude d'un oxyde ultra-mince de silicium bidimensionnel dont la croissance a été réalisée sur un substrat de Ru(0001) monocristalin**. Nous avons étudié en détail les étapes de croissance en partant du substrat nu de ruthénium jusqu'à la BC de silice 2D, analysant à chaque étape les propriétés électroniques par XPS et ARPES. Il est apparu que cet oxyde peut être obtenu sous forme cristalline, mettant en évidence un gap dans sa structure électronique de plusieurs eV ainsi qu'une structure de bandes très bien définie avec en particulier des états dispersifs bidimensionnels. Notre étude a également permis de conforter le modèle structural accepté jusqu'ici pour le système, avec en particulier deux sites inéquivalents pour les atomes d'oxygène en liaisons Si–O–Ru à la MC. A la BC, nous avons confirmé qu'il y avait bien rupture de ces liaisons par XPS haute résolution, confortant ainsi le scénario d'une déconnexion de cet oxyde de son substrat pour un taux de couverture plus élevé. Cette transition illustre le fait qu'à la BC, il y bien existence d'un gap de van der Waals entre cet oxyde ultra-mince et son substrat métallique. Dans le cas de la BC de silice 2D, nous avons mis en lumière l'importance de l'oxydation du substrat pour obtenir un phase cristalline. Cette optimisation de la cristallinité est une étape fondamentale dans l'optique de l'utilisation et de la fonctionnalisation de cet oxyde ultra-mince : dans des architectures et hétérostructures 2D complexes par exemple. Les objectifs futurs sont le perfectionnement de la préparation de la BC de silice 2D cristalline ainsi que l'étude approfondie de sa structure de bandes par des mesures sur synchrotron, l'étude de l'oxyde parent à base de germanium et les oxydes de Janus hybrides à base de germanium et de silicium. Finalement, le processus d'intercalation entre la BC et son substrat, ainsi que le dépôt d'espèces chimiques en "free standing" à sa surface sont des axes de recherche très intéressants : ces deux derniers aspects ont pour objectif de profiter de l'existence d'une réduction de l'interaction métal–oxyde à la BC (création d'un gap de van der Waals).

Finalement, nous avons travaillé sur les **aspects théoriques de la photoémission, avec en particulier une étude des éléments de matrice à un électron**. Nous avons vu que ces éléments de matrice à un électron gouvernent la répartition du poids spectral et qu'il est possible de simuler leurs variations au moyen d'un modèle simple basé sur une description à trois étapes du processus de photoémission. Ce modèle apparaît comme très performant pour reproduire les données de photoémission résolue en angle sur des systèmes comme

le graphène, les assemblages moléculaires, les cuprates ... permettant aux expérimentateurs de se faire une meilleure idée des variations d'intensité observées à travers les spectres mesurés. Néanmoins, lors de notre étude du dichroïsme circulaire mesurée sur un monocristal de Cu(111), nous avons montré les limites de ce modèle. Nous avons mis en évidence le fait que la description du dichroïsme circulaire, de nature purement géométrique dans le cadre de cette approche, n'est pas le mécanisme principal concernant les états d bien qu'il semble fonctionner dans le cas de la dépendance en énergie de photons au niveau de l'état de Shockley. Il apparaît nécessaire de développer une approche plus global, prenant en compte les effets d'états initial, d'états final et de géométrie pour comprendre les variations de dichroïsme circulaire en photoémission.

Annexe

Relations de dispersion pour le graphène dans le cadre du modèle des liaisons fortes

Dans cette annexe nous détaillons le calcul des relations de dispersion pour le cas du graphène, dans le cadre du modèle des liaisons fortes. En projetant l'équation de Schrödinger sur les états $|\vec{R}_A\rangle$ et $|\vec{R}_B\rangle$ on trouve les deux équations caractéristiques suivantes :

$$E(\vec{k})c_A^\pm(\vec{k}) = -t \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right) c_B^\pm(\vec{k}) = -tf(\vec{k})c_B^\pm(\vec{k}) \quad (\text{A.1})$$

$$E(\vec{k})c_B^\pm(\vec{k}) = -t \left(e^{+i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{+i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{+i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right) c_A^\pm(\vec{k}) = -tf^*(\vec{k})c_A^\pm(\vec{k}) \quad (\text{A.2})$$

où on a posé $f(\vec{k}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3}$. Alors on peut écrire ce système d'équations sous la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E(\vec{k}) & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & E(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A^\pm \\ c_B^\pm \end{pmatrix} = X \begin{pmatrix} c_A^\pm \\ c_B^\pm \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Ainsi en résolvant l'équation : $\det X = 0 = E^2(\vec{k}) - t^2|f(\vec{k})|^2$ on trouve que $E^\pm(\vec{k}) = \pm t\sqrt{|f(\vec{k})|^2}$. On se propose alors de déterminer l'expression de $|f(\vec{k})|^2$:

$$\begin{aligned} |f(\vec{k})|^2 &= f(\vec{k}) \times f^*(\vec{k}) = \left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right) \times \left(e^{+i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{+i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{+i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3} \right) \\ &= \left(1 + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_1-\vec{\delta}_2)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_1-\vec{\delta}_3)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_2-\vec{\delta}_1)} + 1 + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_2-\vec{\delta}_3)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_3-\vec{\delta}_1)} + e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_3-\vec{\delta}_2)} + 1 \right) \\ &= \left(3 + 2 \cos(\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_2)) + 2 \cos(\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_1 - \vec{\delta}_3)) + 2 \cos(\vec{k}\cdot(\vec{\delta}_2 - \vec{\delta}_3)) \right) \\ &= \left(3 + 2 \cos(k_x\sqrt{3}a) + 2 \left[\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x + \frac{3}{2}k_y\right) + \cos\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}k_x + \frac{3}{2}k_y\right) \right] \right) \\ &= \left(3 + 2 \cos(k_x\sqrt{3}a) + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

où on a utilisé le fait que : $\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{x} + \frac{3}{2}a\vec{y}$, $\vec{a}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{x} + \frac{3}{2}a\vec{y}$, $\vec{\delta}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y}$, $\vec{\delta}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y}$ et $\vec{\delta}_3 = -a\vec{y}$, et la relation $\cos(p) + \cos(q) = 2\cos(\frac{p+q}{2})\cos(\frac{p-q}{2})$ On en déduit alors facilement l'énergie des deux bandes donnée en équation 7.2.

Bibliographie

- [1] A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, T. Kawasaki, and H. Ezawa, “Demonstration of single electron buildup of an interference pattern,” *Am. J. Phys.*, vol. 57, no. 2, pp. 117–120, 1989.
- [2] P. Grangier, G. Roger, and A. Aspect, “Experimental evidence for a photon anticorrelation effect on a beam splitter : A new light on single-photon interferences,” *Europhys. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 173–179, 1986.
- [3] V. Jacques, E. Wu, T. Toury, F. Treussart, A. Aspect, P. Grangier, and J.-F. Roch, “Single-photon wavefront-splitting interference : An illustration of the light quantum in action,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 35, no. 3, pp. 561–565, 2005.
- [4] V. Jacques, *Source de photons uniques et interférences à un seul photon. De l’expérience des fentes d’Young au choix retardé*. Thèse de doctorat, 2008.
- [5] N. Bohr, “Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?,” *Phys. Rev.*, vol. 48, no. 8, pp. 696–702, 1935.
- [6] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen, “Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?,” *Phys. Rev.*, vol. 47, no. 10, pp. 777–780, 1935.
- [7] E. Schrödinger and M. Born, “Discussion of probability relations between separated systems,” *Math. Proc. Cambridge*, vol. 31, no. 4, p. 555, 1935.
- [8] J. S. Bell, “On the einstein podolsky rosen paradox,” *Physics*, vol. 1, no. 3, p. 6, 1964.
- [9] A. Aspect, J. Dalibard, and G. Roger, “Experimental test of bell’s inequalities using time-varying analyzers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 25, pp. 1804–1807, 1982.
- [10] G. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Electronics*, vol. 38, no. 65, 1965.
- [11] I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M. A. Kozhushner, I. I. Oleynik, and N. Tao, “Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation,” *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 8, pp. 635–641, 2009.
- [12] H. Song, M. A. Reed, and T. Lee, “Single-molecule devices : Single molecule electronic devices,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 1576–1576, 2011.
- [13] J. Y. Son and H. Song, “Molecular scale electronic devices using single molecules and molecular monolayers,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 7, pp. 1157–1171, 2013.
- [14] G. Vasseur, *Etude par ARPES et STS des propriétés électroniques de réseaux métalliques et organiques nanostructurés*. Thèse de doctorat, 2014.
- [15] S. Xing, *Etude par ARPES et STS des propriétés électroniques d’un supraconducteur haute T_c à base de fer et de chaînes de polymères élaborées à la surface de métaux nobles*. Thèse de doctorat, 2017.
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [17] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, “Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005.

- [18] A. Geim and K. Novoselov, “The rise of graphene,” vol. 6, pp. 183–191.
- [19] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices,” *Nature*, vol. 556, no. 7699, pp. 43–50, 2018.
- [20] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, “Epitaxial growth of a silicene sheet,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 22, p. 223109, 2010.
- [21] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, “Silicene : Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 15, 2012.
- [22] H. Oughaddou, H. Enriquez, M. R. Tchalala, H. Yildirim, A. J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M. Ait Ali, and A. Kara, “Silicene, a promising new 2d material,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 46–83, 2015.
- [23] S. Sadeddine, H. Enriquez, A. Bendounan, P. Kumar Das, I. Vobornik, A. Kara, A. J. Mayne, F. Sirotti, G. Dujardin, and H. Oughaddou, “Compelling experimental evidence of a dirac cone in the electronic structure of a 2d silicon layer,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 44400, 2017.
- [24] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M.-C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, and C. Pirri, “Continuous germanene layer on Al(111),” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2510–2516, 2015.
- [25] M. E. Dávila and G. Le Lay, “Few layer epitaxial germanene : a novel two-dimensional dirac material,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [26] J. Gao, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, “Exploring Ag(111) substrate for epitaxially growing monolayer stanene : A first-principles study,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [27] J. Yuhara, Y. Fujii, K. Nishino, N. Isobe, M. Nakatake, L. Xian, A. Rubio, and G. Le Lay, “Large area planar stanene epitaxially grown on Ag(111),” *2D Mater.*, vol. 5, no. 2, p. 025002, 2018.
- [28] J. L. Zhang, S. Zhao, C. Han, Z. Wang, S. Zhong, S. Sun, R. Guo, X. Zhou, C. D. Gu, K. D. Yuan, Z. Li, and W. Chen, “Epitaxial growth of single layer blue phosphorus : A new phase of two-dimensional phosphorus,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 8, pp. 4903–4908, 2016.
- [29] B. Feng, O. Sugino, R.-Y. Liu, J. Zhang, R. Yukawa, M. Kawamura, T. Iimori, H. Kim, Y. Hasegawa, H. Li, L. Chen, K. Wu, H. Kumigashira, F. Komori, T.-C. Chiang, S. Meng, and I. Matsuda, “Dirac fermions in borophene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, no. 9, p. 096401, 2017.
- [30] S. K. Mahatha, K. D. Patel, and K. S. R. Menon, “Electronic structure investigation of MoS₂ and MoSe₂ using angle-resolved photoemission spectroscopy and *ab initio* band structure studies,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 24, no. 47, p. 475504, 2012.
- [31] T. Eknapakul, P. D. C. King, M. Asakawa, P. Buaphet, R.-H. He, S.-K. Mo, H. Takagi, K. M. Shen, F. Baumberger, T. Sasagawa, S. Jungthawan, and W. Meevasana, “Electronic structure of a quasi-freestanding MoS₂ monolayer,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 1312–1316, 2014.
- [32] J. M. Riley, F. Mazzola, M. Dendzik, M. Michiardi, T. Takayama, L. Bawden, C. Granerød, M. Leandersson, T. Balasubramanian, M. Hoesch, T. K. Kim, H. Takagi, W. Meevasana, P. Hofmann, M. S. Bahramy, J. W. Wells, and P. D. C. King, “Direct observation of spin-polarized bulk bands in an inversion-symmetric semiconductor,” *Nat. Phys.*, vol. 10, no. 11, pp. 835–839, 2014.
- [33] J. M. Riley, W. Meevasana, L. Bawden, M. Asakawa, T. Takayama, T. Eknapakul, T. K. Kim, M. Hoesch, S.-K. Mo, H. Takagi, T. Sasagawa, M. S. Bahramy, and P. D. C. King, “Negative electronic compressibility and tunable spin splitting in WSe₂,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 12, pp. 1043–1047, 2015.
- [34] Y. Wang, L. Li, W. Yao, S. Song, J. T. Sun, J. Pan, X. Ren, C. Li, E. Okunishi, Y.-Q. Wang, E. Wang, Y. Shao, Y. Y. Zhang, H.-t. Yang, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Taniguchi, Z. Cheng, S. Zhou, S. Du, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, and H.-J. Gao, “Monolayer PtSe₂, a new semiconducting transition-metal-dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 4013–4018, 2015.
- [35] D. Pierucci, H. Henck, J. Avila, A. Balan, C. H. Naylor, G. Patriarche, Y. J. Dappe, M. G. Silly, F. Sirotti, A. T. C. Johnson, M. C. Asensio, and A. Ouerghi, “Band alignment and minigaps in monolayer MoS₂-graphene van der waals heterostructures,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 7, pp. 4054–4061, 2016.

- [36] S.-K. Mo, C. Hwang, Y. Zhang, M. Fanciulli, S. Muff, J. Hugo Dil, Z.-X. Shen, and Z. Hussain, “Spin-resolved photoemission study of epitaxially grown MoSe₂ and WSe₂ thin films,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 28, no. 45, p. 454001, 2016.
- [37] A. Tamai, Q. Wu, I. Cucchi, F. Bruno, S. Riccò, T. Kim, M. Hoesch, C. Barreateau, E. Giannini, C. Bernard, A. Soluyanov, and F. Baumberger, “Fermi arcs and their topological character in the candidate type-ii weyl semimetal MoTe₂,” *Phys. Rev. X*, vol. 6, no. 3, 2016.
- [38] L. Bawden *et al.*, “Spin-valley locking in the normal state of a transition-metal dichalcogenide superconductor,” *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11711, (2016).
- [39] H. Huang, S. Zhou, and W. Duan, “Type-II dirac fermions in the PtSe₂ class of transition metal dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 12, 2016.
- [40] Y. Zhang, M. M. Ugeda, C. Jin, S.-F. Shi, A. J. Bradley, A. Martín-Recio, H. Ryu, J. Kim, S. Tang, Y. Kim, B. Zhou, C. Hwang, Y. Chen, F. Wang, M. F. Crommie, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and S.-K. Mo, “Electronic structure, surface doping, and optical response in epitaxial WSe₂ thin films,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 4, pp. 2485–2491, 2016.
- [41] F. Y. Bruno, A. Tamai, Q. S. Wu, I. Cucchi, C. Barreateau, A. de la Torre, S. McKeown Walker, S. Riccò, Z. Wang, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, N. C. Plumb, E. Giannini, A. A. Soluyanov, and F. Baumberger, “Observation of large topologically trivial fermi arcs in the candidate type-ii weyl semimetal WTe₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 12, 2016.
- [42] D. Pierucci, H. Henck, Z. Ben Aziza, C. H. Naylor, A. Balan, J. E. Rault, M. G. Silly, Y. J. Dappe, F. Bertran, P. Le Fèvre, F. Sirotti, A. T. C. Johnson, and A. Ouerghi, “Tunable doping in hydrogenated single layered molybdenum disulfide,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 1755–1761, 2017.
- [43] M. Yan, E. Wang, X. Zhou, G. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, W. Yao, S. Yang, S. Wu, T. Yoshikawa, K. Miyamoto, T. Okuda, Y. Wu, P. Yu, W. Duan, and S. Zhou, “High quality atomically thin PtSe₂ films grown by molecular beam epitaxy,” *2D Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 045015, 2017.
- [44] W. Yao, E. Wang, H. Huang, K. Deng, M. Yan, K. Zhang, K. Miyamoto, T. Okuda, L. Li, Y. Wang, H. Gao, C. Liu, W. Duan, and S. Zhou, “Direct observation of spin-layer locking by local rashba effect in monolayer semiconducting PtSe₂ film,” *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 14216, 2017.
- [45] M. Yan, H. Huang, K. Zhang, E. Wang, W. Yao, K. Deng, G. Wan, H. Zhang, M. Arita, H. Yang, Z. Sun, H. Yao, Y. Wu, S. Fan, W. Duan, and S. Zhou, “Lorentz-violating type-ii dirac fermions in transition metal dichalcogenide PtTe₂,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, 2017.
- [46] D. Biswas, A. M. Ganose, R. Yano, J. M. Riley, L. Bawden, O. J. Clark, J. Feng, L. Collins-Mcintyre, M. T. Sajjad, W. Meevasana, T. K. Kim, M. Hoesch, J. E. Rault, T. Sasagawa, D. O. Scanlon, and P. D. C. King, “Narrow-band anisotropic electronic structure of ReS₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 8, 2017.
- [47] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS₂ transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011.
- [48] J. Pu, Y. Yomogida, K.-K. Liu, L.-J. Li, Y. Iwasa, and T. Takenobu, “Highly flexible MoS₂ thin-film transistors with ion gel dielectrics,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 4013–4017, 2012.
- [49] H. Wang, L. Yu, Y.-H. Lee, Y. Shi, A. Hsu, M. L. Chin, L.-J. Li, M. Dubey, J. Kong, and T. Palacios, “Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4674–4680, 2012.
- [50] R. Cheng, S. Jiang, Y. Chen, Y. Liu, N. Weiss, H.-C. Cheng, H. Wu, Y. Huang, and X. Duan, “Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, 2014.
- [51] T. Roy, M. Tosun, X. Cao, H. Fang, D.-H. Lien, P. Zhao, Y.-Z. Chen, Y.-L. Chueh, J. Guo, and A. Javey, “Dual-gated MoS₂/WSe₂ van der waals tunnel diodes and transistors,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, 2015.
- [52] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, 1988.
- [53] M. Sicot, *Des interfaces réelles métal/MgO(001) au transport dans les jonctions tunnel épitaxiées*. Thèse de doctorat, 2005.

- [54] J. C. R. Sánchez, L. Vila, G. Desfonds, S. Gambarelli, J. P. Attané, J. M. De Teresa, C. Magén, and A. Fert, “Spin-to-charge conversion using rashba coupling at the interface between non-magnetic materials,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, 2013.
- [55] S. Sangiao, J. M. De Teresa, L. Morellon, I. Lucas, M. C. Martinez-Velarte, and M. Viret, “Control of the spin to charge conversion using the inverse rashba-edelstein effect,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 17, p. 172403, 2015.
- [56] J.-C. Rojas-Sánchez, S. Oyarzún, Y. Fu, A. Marty, C. Vergnaud, S. Gambarelli, L. Vila, M. Jamet, Y. Ohtsubo, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, N. Reyren, J.-M. George, and A. Fert, “Spin to charge conversion at room temperature by spin pumping into a new type of topological insulator : α -Sn films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, no. 9, 2016.
- [57] “Two-dimensional silica opens new perspectives,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 92, no. 4, pp. 341–374, 2017.
- [58] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, and P. M. Ajayan, “Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers,” vol. 10, no. 8, pp. 3209–3215, 2010.
- [59] A. Einstein, “Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light,” *Annalen Phys.*, vol. 17, pp. 132–148, 1905.
- [60] C. N. Berglund and W. E. Spicer, “Photoemission studies of copper and silver : Theory,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 4, pp. A1030–A1044, 1964.
- [61] S. K. Moser, *The nature of the quasiparticle in two benchmark transition metal oxides : a spectroscopic study of anatase TiO₂ and tetragonal CuO*. Thèse de doctorat, 2014.
- [62] A. Bendounan, *Etude des propriétés électroniques et structurales des films ultra minces d’Ag sur Cu(111)*. Thèse de doctorat, 2003.
- [63] T. Shimojima, K. Okazaki, and S. Shin, “Low-temperature and high-energy-resolution laser photoemission spectroscopy,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 84, no. 7, p. 072001, 2015.
- [64] C. C.-T. J. D.-R. G. Grynberg, *Photons et atomes : Introduction à l’électrodynamique quantique*. EDP Sciences, Broché, 1987.
- [65] J. D. Koralek, J. F. Douglas, N. C. Plumb, Z. Sun, A. V. Fedorov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. T. Cundiff, Y. Aiura, K. Oka, H. Eisaki, and D. S. Dessau, “Laser based angle-resolved photoemission, the sudden approximation, and quasiparticle-like spectral peaks in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 1, 2006.
- [66] X. Zhou, S. He, G. Liu, L. Zhao, L. Yu, and W. Zhang, “New developments in laser-based photoemission spectroscopy and its scientific applications : a key issues review,” vol. 81, no. 6, p. 062101, 2018.
- [67] A. Tejada and D. Malterre, *Photoémission dans les solides : concepts et applications*. Les Ulis : EDP Sciences, 2015.
- [68] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, and B. Wannberg, “A very high resolution electron spectrometer,” vol. 70, no. 2, pp. 117–128, 1994.
- [69] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of superconductivity,” *Phys. Rev.*, p. 30, 1957.
- [70] J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*. Reading, Mass : Advanced Book Program, Perseus Books, 1999.
- [71] Z.-X. Shen and D. Dessau, “Electronic structure and photoemission studies of late transition-metal oxides — mott insulators and high-temperature superconductors,” vol. 253, no. 1, pp. 1–162, 1995.
- [72] F. Reinert, G. Nicolay, B. Eltner, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner, U. Probst, and E. Bucher, “Observation of a BCS spectral function in a conventional superconductor by photoelectron spectroscopy,” vol. 85, no. 18, pp. 3930–3933, 2000.
- [73] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 2, pp. 473–541, 2003.
- [74] J. Mansart, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Forget, D. Colson, and V. Brouet, “Influence of surface symmetry breaking on the magnetism, collapsing, and three-dimensional dispersion of the Co pnictides ACo_2As_2 (A = Ba, Sr, Ca),” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 23, 2016.

- [75] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, K. Sugawara, N. Toyota, and T. Takahashi, “Bulk superconducting gap of V_3Si studied by low-energy ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy,” vol. 208, pp. 40–42, 2016.
- [76] S. Xing, J. Mansart, V. Brouet, M. Sicot, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, P. Le Fèvre, F. Bertran, J. E. Rault, U. B. Paramanik, Z. Hossain, A. Chainani, and D. Malterre, “Band structure and fermi surfaces of the reentrant ferromagnetic superconductor $Eu(Fe_{0.86}Ir_{0.14})_2As_2$,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 17, 2017.
- [77] Y. He, I. Vishik, M. Yi, S. Yang, Z. Liu, J. Lee, S. Chen, S. Rebec, D. Leuenberger, A. Zong, M. Jefferson, R. Moore, P. Kirchmann, A. Merriam, and Z. Shen, “High resolution angle resolved photoemission with tabletop 11 ev laser,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 1, p. 011301, 2016.
- [78] C. Jozwiak, *A New Spin on Photoemission Spectroscopy*. Thèse de doctorat, 2008.
- [79] K. Gotlieb, Z. Hussain, A. Bostwick, A. Lanzara, and C. Jozwiak, “Rapid high-resolution spin- and angle-resolved photoemission spectroscopy with pulsed laser source and time-of-flight spectrometer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 9, p. 093904, 2013.
- [80] S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, and P. Baltzer, “High-intensity xenon plasma discharge lamp for bulk-sensitive high-resolution photoemission spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 12, p. 123104, 2007.
- [81] R. Feder, W. Gudat, E. Kisker, A. Rodriguez, and K. Schröder, “Spin-and angle-resolved photoemission from ferromagnetic Fe (001),” *Solid State Commun.*, vol. 46, no. 8, pp. 619–623, 1983.
- [82] E. Kisker, K. Schröder, W. Gudat, and M. Campagna, “Spin-polarized angle-resolved photoemission study of the electronic structure of Fe(100) as a function of temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 1, pp. 329–339, 1985.
- [83] B. T. Jonker, K. H. Walker, E. Kisker, G. A. Prinz, and C. Carbone, “Spin-polarized photoemission study of epitaxial Fe(001) films on Ag(001),” vol. 57, no. 1, pp. 142–145, 1986.
- [84] E. Vescovo, O. Rader, and C. Carbone, “Spin-polarized surface states of Fe(100),” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 13051–13054, 1993.
- [85] H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, and F. Reinert, “Origin and manipulation of the rashba splitting in surface alloys,” *Europhys. Lett.*, vol. 87, no. 3, p. 37003, 2009.
- [86] L. Bawden, J. M. Riley, C. H. Kim, R. Sankar, E. J. Monkman, D. E. Shai, H. I. Wei, E. B. Lochocki, J. W. Wells, W. Meevasana, T. K. Kim, M. Hoesch, Y. Ohtsubo, P. Le Fevre, C. J. Fennie, K. M. Shen, F. Chou, and P. D. C. King, “Hierarchical spin-orbital polarization of a giant rashba system,” *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 8, 2015.
- [87] C. Tonnoir, A. Kimouche, J. Coraux, L. Magaud, B. Delsol, B. Gilles, and C. Chapelier, “Induced superconductivity in graphene grown on rhenium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 24, 2013.
- [88] V. Sunko, H. Rosner, P. Kushwaha, S. Khim, F. Mazzola, L. Bawden, O. J. Clark, J. M. Riley, D. Kasinathan, M. W. Haverkort, T. K. Kim, M. Hoesch, J. Fujii, I. Vobornik, A. P. Mackenzie, and P. D. C. King, “Maximal rashba-like spin splitting via kinetic-energy-coupled inversion-symmetry breaking,” *Nature*, vol. 549, no. 7673, pp. 492–496, 2017.
- [89] W. Gerlach and O. Stern, “Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld,” *Z. Phys.*, vol. 9, pp. 349–352, 1922.
- [90] J. Kessler, *Polarized electrons*. Berlin : Springer, 1976.
- [91] S.-R. Lin, “Elastic electron scattering by screened nuclei,” *Phys. Rev.*, vol. 133, no. 4, pp. A965–A970, 1964.
- [92] T. J. Gay and F. B. Dunning, “Mott electron polarimetry,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 63, no. 2.
- [93] A. Takayama, *High-Resolution Spin-Resolved Photoemission Spectrometer and the Rashba Effect in Bismuth Thin Films*. Japan : Springer Theses, 2015.
- [94] G. Landolt, *Spin- and Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy on Topological Insulators and Bulk Rashba Systems*. Thèse de doctorat, 2014.
- [95] F. Bonell, *Analyse du transport dans les jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à barrière de MgO(001) par manipulation des interfaces, de la barrière et des électrodes*. Thèse de doctorat, 2009.

- [96] “<https://www.scientaomicron.com/>.”
- [97] T. Okuda, Y. Takeichi, Y. Maeda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita, and A. Kakizaki, “A new spin-polarized photoemission spectrometer with very high efficiency and energy resolution,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 12, p. 123117, 2008.
- [98] A. Winkelmann, D. Hartung, H. Engelhard, C.-T. Chiang, and J. Kirschner, “High efficiency electron spin polarization analyzer based on exchange scattering at Fe/W(001),” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 8, p. 083303, 2008.
- [99] C. Jozwiak, J. Graf, G. Lebedev, N. Andresen, A. K. Schmid, A. V. Fedorov, F. El Gabaly, W. Wan, A. Lanzara, and Z. Hussain, “A high-efficiency spin-resolved photoemission spectrometer combining time-of-flight spectroscopy with exchange-scattering polarimetry,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 5, p. 053904, 2010.
- [100] T. Okuda, K. Miyamaoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame, and M. Taniguchi, “Efficient spin resolved spectroscopy observation machine at hiroshima synchrotron radiation center,” vol. 82, no. 10, p. 103302, 2011.
- [101] T. Okuda, K. Miyamoto, A. Kimura, H. Namatame, and M. Taniguchi, “A double VLEED spin detector for high-resolution three dimensional spin vectorial analysis of anisotropic rashba spin splitting,” vol. 201, pp. 23–29, 2015.
- [102] K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, S. Toyohisa, M. Nakayama, Y. Ishida, A. Fukushima, S. Watanabe, C. Chen, F. Komori, and S. Shin, “High-resolution three-dimensional spin- and angle-resolved photoelectron spectrometer using vacuum ultraviolet laser light,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, no. 5, p. 053111, 2016.
- [103] C. Bigi, P. K. Das, D. Benedetti, F. Salvador, D. Krizmancic, R. Sergo, A. Martin, G. Panaccione, G. Rossi, J. Fujii, and I. Vobornik, “Very efficient spin polarization analysis (VESPA) : new exchange scattering-based setup for spin-resolved ARPES at APE–NFFA beamline at elettra,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 24, no. 4, pp. 750–756, 2017.
- [104] M. Hoesch, M. Muntwiler, V. N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, and J. Osterwalder, “Spin structure of the shockley surface state on Au(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 24, 2004.
- [105] “<http://www.mbscientific.se/products>.”
- [106] D. Ehm, S. Hüfner, F. Reinert, J. Kroha, P. Wölfle, O. Stockert, C. Geibel, and H. v. Löhneysen, “High-resolution photoemission study on low- T_K ce systems : Kondo resonance, crystal field structures, and their temperature dependence,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 4, 2007.
- [107] A. F. Santander-Syro, M. Klein, F. L. Boariu, A. Nuber, P. Lejay, and F. Reinert, “Fermi-surface instability at the “hidden-order” transition of URu₂Si₂,” *Nature Physics*, vol. 5, no. 9, pp. 637–641, 2009.
- [108] B. Shen, L. Yu, K. Liu, S.-P. Lyu, X.-W. Jia, E. D. Bauer, J. D. Thompson, Y. Zhang, C.-L. Wang, C. Hu, Y. Ding, X. Sun, Y. Hu, J. Liu, Q. Gao, L. Zhao, G.-D. Liu, Z.-Y. Xu, C.-T. Chen, Z.-Y. Lu, and X. J. Zhou, “Electronic structure of heavy fermion system CePt₂In₇ from angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 7, p. 077401, 2017.
- [109] C. Bareille, *Effets d’une brisure de symétrie sur les stuctures électroniques d’URu₂Si₂ et de KTaO₃*. Thèse de doctorat, 2013.
- [110] S. Souma, K. Kosaka, T. Sato, M. Komatsu, A. Takayama, T. Takahashi, M. Kriener, K. Segawa, and Y. Ando, “Direct measurement of the out-of-plane spin texture in the dirac-cone surface state of a topological insulator,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 21, 2011.
- [111] T. Sato, S. Souma, K. Sugawara, K. Nakayama, S. Raj, H. Hiraka, and T. Takahashi, “Xenon-plasma-light low-energy ultrahigh-resolution photoemission study of Co(S_{1-x}Se_x)₂ (x = 0.075),” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 11, 2007.
- [112] K. Ishizaka, R. Eguchi, S. Tsuda, T. Yokoya, A. Chainani, T. Kiss, T. Shimojima, T. Togashi, S. Watanabe, C.-T. Chen, C. Q. Zhang, Y. Takano, M. Nagao, I. Sakaguchi, T. Takenouchi, H. Kawarada, and S. Shin, “Observation of a superconducting gap in boron-doped diamond by laser-excited photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 4, 2007.

- [113] W. De Haas and G. Van Den Berg, “The electrical resistance of gold and silver at low temperatures,” vol. 3, no. 6, pp. 440–449, 1936.
- [114] J. Granet, *Étude de l’effet Kondo au sein d’auto-assemblages de phthalocyanines par spectroscopie tunnel et photoémission*. Thèse de doctorat, 2018.
- [115] F. Reinert and S. Hüfner, “Photoemission spectroscopy—from early days to recent applications,” *New J. Phys.*, vol. 7, pp. 97–97, 2005.
- [116] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella, “Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces : Transition-metal phthalocyanines adsorbed on Ag(100),” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 15, 2012.
- [117] I. Kröger, P. Bayersdorfer, B. Stadtmüller, C. Kleimann, G. Mercurio, F. Reinert, and C. Kumpf, “Sub-monolayer growth of h₂-phthalocyanine on Ag(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 19, 2012.
- [118] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, “Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data,” *Science*, vol. 326, no. 5953, pp. 702–706, 2009.
- [119] S. Moser, “An experimentalist’s guide to the matrix element in angle resolved photoemission,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 214, pp. 29–52, 2017.
- [120] J. Ziroff, S. Hame, M. Kochler, A. Bendounan, A. Schöll, and F. Reinert, “Low-energy scale excitations in the spectral function of organic monolayer systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 16, 2012.
- [121] I. Bidermane, I. Brumboiu, R. Totani, C. Grazioli, M. Shariati-Nilsson, H. Herper, O. Eriksson, B. Sanyal, B. Ressel, M. de Simone, L. Lozzi, B. Brena, and C. Puglia, “Atomic contributions to the valence band photoelectron spectra of metal-free, iron and manganese phthalocyanines,” vol. 205, pp. 92–97, 2015.
- [122] H. Cercellier, *Etude par photoémission et microscopie à effet tunnel des relations entre propriétés structurales et électroniques des interfaces Ce/Sc(OOOL) et Ag/Au(III)*. Thèse de doctorat, 2004.
- [123] D. Malterre, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, S. Pons, A. Tejada, C. Didiot, H. Cercellier, and A. Bendounan, “ARPES and STS investigation of shockley states in thin metallic films and periodic nanostructures,” *New J. Phys.*, vol. 9, no. 10, pp. 391–391, 2007.
- [124] C. Didiot, *Etude des propriétés électroniques des états de Shockley dans les surfaces nanostructurées auto-organisées*. Thèse de doctorat, 2007.
- [125] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, “Direct measurements of the *L*-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 11, 2001.
- [126] P. Giannozzi *et al.*, “QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [127] M. D. Bishop, *Group theory and chemistry*. New York : Dover publications, 1973.
- [128] G. F. Koster, *Space groups and their representations*. Weinheim : Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1957.
- [129] Y. Bychkov and E. Rashba, “Properties of a 2d electron gas with lifted spectral degeneracy,” *JETP Lett.*, vol. 39, no. 78, 1984.
- [130] A. Tamai, W. Meevasana, P. D. C. King, C. W. Nicholson, A. de la Torre, E. Rozbicki, and F. Baumberger, “Spin-orbit splitting of the shockley surface state on Cu(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 7, 2013.
- [131] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, “Giant spin splitting through surface alloying,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 18, 2007.
- [132] F. Reinert, “Spin orbit interaction in the photoemission spectra of noble metal surface states,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 15, no. 5, pp. S693–S705, 2003.
- [133] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha, “Spin-orbit splitting of the *L*-gap surface state on Au(111) and Ag(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 3, 2001.
- [134] Y. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, “Spin-resolved photoelectron spectroscopy of the MgO/Fe(110) system,” *Appl. Phys. A*, vol. 82, no. 3, pp. 489–493, 2006.

- [135] C. L. Kane and E. J. Mele, “ Z_2 topological order and the quantum spin hall effect,” vol. 95, no. 14, 2005.
- [136] L. Fu and C. L. Kane, “Topological insulators with inversion symmetry,” vol. 76, no. 4, 2007.
- [137] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Topological insulators,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, 2010.
- [138] “Topological insulators and superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 1057–1110, 2011.
- [139] W. Feng and Y. Yao, “Three-dimensional topological insulators : A review on host materials,” *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, vol. 55, no. 12, pp. 2199–2212, 2012.
- [140] A. Bansil, H. Lin, and T. Das, “*Colloquium* : Topological band theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 88, no. 2, 2016.
- [141] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 ,” *Science*, vol. 325, no. 5937, pp. 178–181, 2009.
- [142] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface,” *Nature Physics*, vol. 5, no. 6, pp. 398–402, 2009.
- [143] C. Jozwiak, Y. L. Chen, A. V. Fedorov, J. G. Analytis, C. R. Rotundu, A. K. Schmid, J. D. Denlinger, Y.-D. Chuang, D.-H. Lee, I. R. Fisher, R. J. Birgeneau, Z.-X. Shen, Z. Hussain, and A. Lanzara, “Widespread spin polarization effects in photoemission from topological insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 16, 2011.
- [144] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “Observation of time-reversal-protected single-dirac-cone topological-insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 14, 2009.
- [145] S. Zhu, Y. Ishida, K. Kuroda, K. Sumida, M. Ye, J. Wang, H. Pan, M. Taniguchi, S. Qiao, S. Shin, and A. Kimura, “Ultrafast electron dynamics at the dirac node of the topological insulator Sb_2Te_3 ,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, 2015.
- [146] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen, “Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator,” *Science*, vol. 329, no. 5992, pp. 659–662, 2010.
- [147] C.-Z. Chang, P. Tang, Y.-L. Wang, X. Feng, K. Li, Z. Zhang, Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, C. Liu, W. Duan, K. He, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, “Chemical-potential-dependent gap opening at the dirac surface states of Bi_2Se_3 induced by aggregated substitutional Cr atoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 5, 2014.
- [148] Y. Tung, C. W. Chong, C. W. Liao, C. H. Chang, S. Y. Huang, P. Y. Chuang, M. K. Lee, C. M. Cheng, Y. C. Li, C. P. Liu, and J. C. A. Huang, “Tuning the transport and magnetism in a Cr- Bi_2Se_3 topological insulator by Sb doping,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 75, pp. 47789–47795, 2017.
- [149] M. Nomura, S. Souma, A. Takayama, T. Sato, T. Takahashi, K. Eto, K. Segawa, and Y. Ando, “Relationship between fermi surface warping and out-of-plane spin polarization in topological insulators : A view from spin- and angle-resolved photoemission,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 4, 2014.
- [150] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, and Y. Wang, “Band structure engineering in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators,” *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, 2011.
- [151] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [152] Y. S. Dedkov and M. Foinin, “Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface,” *New J. Phys.*, vol. 12, no. 12, p. 125004, 2010.

- [153] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, "Structural coherency of graphene on Ir(111)," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 565–570, 2008.
- [154] S. Marchini, S. Günther, and J. Winterlin, "Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 7, 2007.
- [155] B. Wang, M. Caffio, C. Bromley, H. Früchtl, and R. Schaub, "Coupling epitaxy, chemical bonding, and work function at the local scale in transition metal-supported graphene," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5773–5782, 2010.
- [156] A. Ouerghi, M. G. Silly, M. Marangolo, C. Mathieu, M. Eddrief, M. Picher, F. Sirotti, S. El Moussaoui, and R. Belkhou, "Large-area and high-quality epitaxial graphene on off-axis SiC wafers," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6075–6082, 2008.
- [157] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, S. Chiang, P. Soukiassian, C. Berger, W. A. de Heer, A. Lanzara, and E. H. Conrad, "First direct observation of a nearly ideal graphene band structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 22, 2009.
- [158] A. Bostwick, J. McChesney, T. Ohta, E. Rotenberg, T. Seyller, and K. Horn, "Experimental studies of the electronic structure of graphene," vol. 84, no. 11, pp. 380–413, 2009.
- [159] B. Yang, J. A. Boscoboinik, X. Yu, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Patterned defect structures predicted for graphene are observed on single-layer silica films," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4422–4427, 2013.
- [160] A. L. Lewandowski, P. Schlexer, C. Büchner, E. M. Davis, H. Burrall, K. M. Burson, W.-D. Schneider, M. Heyde, G. Pacchioni, and H.-J. Freund, "Atomic structure of a metal-supported two-dimensional germania film," vol. 97, no. 11, 2018.
- [161] S. Mathur, *Growth and atomic structure of a novel crystalline two-dimensional material based on silicon and oxygen*. Thèse de doctorat, 2016.
- [162] H. Bonzel and A. M. Franken, "The segregation and oxidation of silicon on Pt(111), or : The question of the "platinum oxide"," *Surf. Sci.*, vol. 6104, pp. 625–642, 1981.
- [163] P. Légaré, L. Hilaire, and G. Maire, "Interaction of polycrystalline platinum and a platinum silicon–silicon alloy with oxygen : an XPS study," *Surf. Sci.*, vol. 141, pp. 604–616, 1984.
- [164] K. Keck and B. Kasemo, "Formation of Pt–Si–O overlayers on polycrystalline pt, and its influence on the catalytic activity," *Surf. Sci.*, vol. 167, pp. 313–330, 1986.
- [165] X. Xu and D. W. Goodman, "New approach to the preparation of ultrathin silicon dioxide films at low temperatures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 7, pp. 774–776, 1992.
- [166] J. He, X. Xu, J. Corneille, and D. Goodman, "X-ray photoelectron spectroscopic characterization of ultra-thin silicon oxide films on a Mo(100) surface," *Surf. Sci.*, vol. 279, no. 279, pp. 119–126, 1992.
- [167] T. Schroeder, J. B. Giorgi, M. Bäumer, and H.-J. Freund, "Morphological and electronic properties of ultrathin crystalline silica epilayers on a Mo(112) substrate," vol. 66, no. 16, 2002.
- [168] S. Kaya, M. Baron, D. Stacchiola, J. Weissenrieder, S. Shaikhutdinov, T. Todorova, M. Sierka, J. Sauer, and H.-J. Freund, "On the geometrical and electronic structure of an ultra-thin crystalline silica film grown on Mo(112)," *Surf. Sci.*, vol. 601, no. 21, pp. 4849–4861, 2007.
- [169] J. Weissenrieder, S. Kaya, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, and J. Sauer, "Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate : A two-dimensional network of SiO₄ tetrahedra," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 7, 2005.
- [170] M. Sierka, T. K. Todorova, S. Kaya, D. Stacchiola, J. Weissenrieder, J. Lu, H. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, and J. Sauer, "Interplay between theory and experiment in the quest for silica with reduced dimensionality grown on a Mo(112) surface," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 424, no. 1, pp. 115–119, 2006.
- [171] M. Kundu and Y. Murata, "Growth of single-crystal SiO₂ film on Ni(111) surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 11, pp. 1921–1923, 2002.
- [172] Z. Zhang, Z. Jiang, Y. Yao, D. Tan, Q. Fu, and X. Bao, "Preparation and characterization of atomically flat and ordered silica films on a Pd(100) surface," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 3741–3746, 2008.

- [173] E. I. Altman, J. Götzen, N. Samudrala, and U. D. Schwarz, “Growth and characterization of crystalline silica films on Pd(100),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 49, pp. 26144–26155, 2013.
- [174] J.-H. Jhang, C. Zhou, O. E. Dagdeviren, G. S. Hutchings, U. D. Schwarz, and E. I. Altman, “Growth of two dimensional silica and aluminosilicate bilayers on Pd(111) : from incommensurate to commensurate crystalline,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 21, pp. 14001–14011, 2017.
- [175] B. Yang, W. E. Kaden, X. Yu, J. A. Boscoboinik, Y. Martynova, L. Lichtenstein, M. Heyde, M. Sterrer, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, “Thin silica films on Ru(0001) : monolayer, bilayer and three-dimensional networks of SiO₄ tetrahedra,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 32, p. 11344, 2012.
- [176] S. Mathur, S. Vlaic, E. Machado-Charry, A.-D. Vu, V. Guisset, P. David, E. Hadji, P. Pochet, and J. Co-raux, “Degenerate epitaxy-driven defects in monolayer silicon oxide on ruthenium,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 161410(R), 2015.
- [177] S. Shaikhutdinov and H.-J. Freund, “Ultrathin silica films on metals : The long and winding road to understanding the atomic structure,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 49–67, 2013.
- [178] B. Yang, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, “Ultrathin silicatene/silicon-carbide hybrid film on a metal substrate,” *Surf. Sci.*, vol. 632, pp. 9–13, 2015.
- [179] L. Li, H. Tissot, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, “Transition metal induced crystallization of ultrathin silica films,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 3, pp. 931–934, 2017.
- [180] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Sticher, C. Keller, W. Wurth, and D. Menzel, “Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001),” vol. 63, no. 20, 2001.
- [181] N. Nguyen, M. Mulazzi, and F. Reinert, “Electronic structure and fermi surface of Ru(0001) and Ru(10 $\bar{1}$ 0) measured with high-resolution angle-resolved photoemission,” vol. 191, pp. 27–34, 2013.
- [182] Y. Kim, S. Wendt, S. Schwegmann, H. Over, and G. Ertl, “Structural analyses of the pure and cesiated Ru(0001)—(2 \times 2)—3O phase,” *Surf. Sci.*, vol. 418, no. 1, pp. 267–272, 1998.
- [183] D. Löffler, J. J. Uhlrich, M. Baron, B. Yang, X. Yu, L. Lichtenstein, L. Heinke, C. Büchner, M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, R. Włodarczyk, M. Sierka, and J. Sauer, “Growth and structure of crystalline silica sheet on Ru(0001),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 14, 2010.
- [184] J. P. Lewis, P. Jelínek, J. Ortega, A. A. Demkov, D. G. Trabada, B. Haycock, H. Wang, G. Adams, J. K. Tomfohr, E. Abad, H. Wang, and D. A. Drabold, “Advances and applications in the FIREBALL *ab initio* tight-binding molecular-dynamics formalism,” *Phys. Status Solidi B*, 2011.
- [185] M. Basanta, Y. Dappe, P. Jelínek, and J. Ortega, “Optimized atomic-like orbitals for first-principles tight-binding molecular dynamics,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 759–766, 2007.
- [186] P. Jelínek, H. Wang, J. P. Lewis, O. F. Sankey, and J. Ortega, “Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in *ab initio* tight-binding methods,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 23, 2005.
- [187] B. Lalmi, C. Girardeaux, A. Portavoce, J. Bernardini, and B. Aufray, “Growth and dissolution kinetics of ultra thin silicon films on Cu(100),” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 7, pp. 4311–4315, 2009.
- [188] R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, D. Löffler, J. J. Uhlrich, X. Yu, B. Yang, I. M. N. Groot, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, “Tuning the electronic structure of ultrathin crystalline silica films on Ru(0001),” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 8, 2012.
- [189] B. Fischer, R. A. Pollak, T. H. DiStefano, and W. D. Grobman, “Electronic structure of SiO₂, Si_xGe_{1-x}O₂, and GeO₂ from photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 6, p. 3193, 1977.
- [190] L. Lichtenstein, M. Heyde, S. Ulrich, N. Nilius, and H.-J. Freund, “Probing the properties of metal–oxide interfaces : silica films on Mo and Ru supports,” *J. Phys. Condens Mat.*, vol. 24, no. 35, p. 354010, 2012.
- [191] H. Klemm, G. Peschel, E. Madej, A. Fuhrich, M. Timm, D. Menzel, T. Schmidt, and H.-J. Freund, “Preparation of silica films on Ru(0001) : A LEEM/PEEM study,” *Surf. Sci.*, vol. 643, pp. 45–51, 2016.
- [192] Y. Zhang, T.-R. Chang, B. Zhou, Y.-T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, H. Lin, H.-T. Jeng, S.-K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, and Z.-X. Shen, “Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂,” vol. 9, no. 2, pp. 111–115, 2013.

- [193] I. Razado-Colambo, J. Avila, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, D. P. Woodruff, and M. C. Asensio, “Structural determination of bilayer graphene on SiC(0001) using synchrotron radiation photoelectron diffraction,” vol. 8, no. 1, 2018.
- [194] R. Włodarczyk, J. Sauer, X. Yu, J. A. Boscoboinik, B. Yang, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, “Atomic structure of an ultrathin Fe-silicate film grown on a metal : A monolayer of clay ?,” vol. 135, no. 51, pp. 19222–19228, 2013.
- [195] J.-Q. Zhong, M. Wang, N. Akter, J. D. Kestell, A. M. Boscoboinik, T. Kim, D. J. Stacchiola, D. Lu, and J. A. Boscoboinik, “Immobilization of single argon atoms in nano-cages of two-dimensional zeolite model systems,” *Nat. Commun.*, vol. 8, p. 16118, 2017.
- [196] A.-Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C.-P. Chuu, Y. Han, M.-H. Chiu, C.-C. Cheng, C.-W. Yang, K.-H. Wei, Y. Yang, Y. Wang, D. Sokaras, D. Nordlund, P. Yang, D. A. Muller, M.-Y. Chou, X. Zhang, and L.-J. Li, “Janus monolayers of transition metal dichalcogenides,” vol. 12, no. 8, pp. 744–749, 2017.
- [197] B. Podolsky and L. Pauling, “The momentum distribution in hydrogen-like atoms,” *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 1, pp. 109–116, 1929.
- [198] J. W. Cooper, “Photoionization from outer atomic subshells. a model study,” *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 2, pp. 681–693, 1962.
- [199] U. Fano and J. W. Cooper, “Spectral distribution of atomic oscillator strengths,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 441–507, 1968.
- [200] C. Bena and G. Montambaux, “Remarks on the tight-binding model of graphene,” *New J. Phys.*, vol. 11, no. 9, p. 095003, 2009.
- [201] P. Puschnig and D. Lüftner, “Simulation of angle-resolved photoemission spectra by approximating the final state by a plane wave : From graphene to polycyclic aromatic hydrocarbon molecules,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 200, pp. 193–208, 2015.
- [202] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, J. Braun, D. Marchenko, A. Varykhalov, M. Lindroos, Y. J. Wang, H. Lin, A. Bansil, J. Minár, H. Ebert, A. Volykhov, L. V. Yashina, and O. Rader, “Reversal of the circular dichroism in angle-resolved photoemission from Bi₂Te₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 21, 2013.
- [203] F. Vidal, M. Eddrief, B. Rache Salles, I. Vobornik, E. Velez-Fort, G. Panaccione, and M. Marangolo, “Photon energy dependence of circular dichroism in angle-resolved photoemission spectroscopy of Bi₂Se₃ dirac states,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 24, 2013.
- [204] A. Winkelmann, C. Tusche, A. Akin Ünal, M. Ellguth, J. Henk, and J. Kirschner, “Analysis of the electronic structure of copper via two-dimensional photoelectron momentum distribution patterns,” vol. 14, no. 4, p. 043009, 2012.
- [205] M. Mulazzi, G. Rossi, J. Braun, J. Minár, H. Ebert, G. Panaccione, I. Vobornik, and J. Fujii, “Understanding intensities of angle-resolved photoemission with circularly polarized radiation from a Cu(111) surface state,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 16, 2009.
- [206] B. Kim, C. H. Kim, P. Kim, W. Jung, Y. Kim, Y. Koh, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J. Yu, and C. Kim, “Spin and orbital angular momentum structure of Cu(111) and Au(111) surface states,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 19, 2012.
- [207] H. Ryu, I. Song, B. Kim, S. Cho, S. Soltani, T. Kim, M. Hoesch, C. H. Kim, and C. Kim, “Photon energy dependent circular dichroism in angle-resolved photoemission from Au(111) surface states,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 11, 2017.
- [208] M. Arrala, J. Nieminen, J. Braun, H. Ebert, and M. Lindroos, “Photon energy dependence of circular dichroism of the Au(111) surface state,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 19, 2013.
- [209] P. Thiry, *La photoémission angulaire dans les solides*. Thèse d’état, 1980.
- [210] Y. Liu, G. Bian, T. Miller, and T.-C. Chiang, “Visualizing electronic chirality and berry phases in graphene systems using photoemission with circularly polarized light,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 16, 2011.
- [211] G. Bian, L. Zhang, Y. Liu, T. Miller, and T.-C. Chiang, “Illuminating the surface spin texture of the giant-rashba quantum-well system Bi / Ag (111) by circularly polarized photoemission,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 18, 2012.

- [212] S. R. Park, C. H. Kim, J. Yu, J. H. Han, and C. Kim, “Orbital-angular-momentum based origin of rashba-type surface band splitting,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 15, 2011.
- [213] J.-H. Park, C. H. Kim, J.-W. Rhim, and J. H. Han, “Orbital rashba effect and its detection by circular dichroism angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 19, 2012.
- [214] J. Hong, J.-W. Rhim, C. Kim, S. Ryong Park, and J. Hoon Shim, “Quantitative analysis on electric dipole energy in rashba band splitting,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, 2015.
- [215] S. Jakobs, A. Ruffing, M. Cinchetti, S. Mathias, and M. Aeschlimann, “Orbital angular momentum structure of an unoccupied spin-split quantum-well state in Pb/Cu(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 23, 2013.
- [216] S. R. Park, J. Han, C. Kim, Y. Y. Koh, C. Kim, H. Lee, H. J. Choi, J. H. Han, K. D. Lee, N. J. Hur, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, “Chiral orbital-angular momentum in the surface states of Bi₂Se₃,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 4, 2012.
- [217] B. Kim, P. Kim, W. Jung, Y. Kim, Y. Koh, W. Kyung, J. Park, M. Matsunami, S.-I. Kimura, J. S. Kim, J. H. Han, and C. Kim, “Microscopic mechanism for asymmetric charge distribution in rashba-type surface states and the origin of the energy splitting scale,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 20, 2013.
- [218] P. Kim, K. T. Kang, G. Go, and J. H. Han, “Nature of orbital and spin rashba coupling in the surface bands of SrTiO₃ and KTaO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 20, 2014.
- [219] N. C. Plumb and M. Radović, “Angle-resolved photoemission spectroscopy studies of metallic surface and interface states of oxide insulators,” *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 29, no. 43, p. 433005, 2017.
- [220] S. Soltani, S. Cho, H. Ryu, G. Han, B. Kim, D. Song, T. K. Kim, M. Hoesch, and C. Kim, “d_{xz/yz} orbital subband structures and chiral orbital angular momentum in the (001) surface states of SrTiO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 12, 2017.

Publication

Electronic band structure of ultimately thin silicon oxide on Ru(0001)

Geoffroy Kremer,^{*,†} Muriel Sicot,[†] Yannick Fagot-Revurat,[†] Bertrand Kierren,[‡]
Daniel Malterre,[‡] Simone Lisi,[¶] Johann Coraux,[¶] Pascal Pochet,[§] Yannick J.
Dappe,^{||} Julien Rault,[⊥] Patrick Le Fèvre,[⊥] and François Bertran[⊥]

[†]*Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS-Université de Lorraine, Campus ARTEM, 2
allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy, France*

[‡]*Institut Jean-Lamour, UMR-CNRS 7198, Univ. Lorraine, Nancy, France*

[¶]*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

[§]*CEA, INAC-SP2M, F-38054, Grenoble, France*

^{||}*SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex,
France*

[⊥]*Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

E-mail: geoffroy.kremer@univ-lorraine.fr

Abstract

Silicon oxide can be formed in a crystalline form, when prepared on a metallic substrate. It is a candidate support catalyst and possibly the ultimately-thin version of a dielectric host material for two-dimensional materials (2D) and heterostructures. We fully characterize the atomic structure and chemical bonding of the ultimately thin version of the oxide, epitaxially grown on Ru(0001). In particular, we establish the existence of two sub-lattices defined by metal-oxygen-silicon bridges involving inequivalent substrate sites. We further discover four electronic bands below Fermi level, at

high binding energies, two of them forming a Dirac cone at K point, and two others forming semi-flat bands. While the latter two correspond to hybridized states between the oxide and the metal, the former relate to the topmost silicon-oxygen plane, which is not directly coupled to the substrate. Our analysis is based on high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), scanning tunneling microscopy (STM), and density functional theory (DFT) calculations.

Keywords

ultrathin silicon oxide film, half-lamella, photoemission spectroscopy, DFT calculations, metal-oxide interface

Introduction

Ultrathin oxide films are of paramount technological importance in diverse fields such as catalysis or energy conversion.¹⁻⁴ Moreover, the continued trend towards miniaturization of modern micro- and nano-electronics has been the driving force of numerous surface science studies targetting the elaboration of very-high-quality crystalline oxide films down to the ultimate thickness of single atom or polyhedron. At this (2D) limit, chemical and physical properties such as energy band gap,⁵ reactivity or flexibility can drastically change with thickness. As interestingly as the oxide itself, the interface with the support can exhibit unprecedented electronic properties.

Recently, metal-supported crystalline silica films have been grown as thin as mono- and bilayers.⁶⁻³¹ The silica structure can be described as a network of corner-sharing SiO_4 tetrahedra forming an honeycomb-like lattice (Figure 1a-c). This ultimately thin silicate, also called 2D silica, has remarkable properties. To date, both in its monolayer and bilayer form,

it exhibits the largest band gap accessible (about 6.5 eV) among 2D materials making it the ideal 2D insulator.¹⁶ Mechanical transfer from the growth substrate to a new support has been recently achieved.³² Therefore, this material can be envisaged to be used as a stacking brick in van der Waals heterostructures. Besides, its great versatility has been demonstrated.³³ Like graphene, its properties can be modified by doping,^{34–36} intercalation,^{37–40} and creation of defects.^{41,42} Finally, it is also an ideal platform to investigate the amorphous-crystalline phase transformations in 2D,⁴¹ a rising research field fuelled by the prospect for applications based on switchable properties.

The structure of 2D silica mono and bilayers (note that in the following, we will use half-lamella (HL) and lamella (L), which we find is more self-explanatory) has been experimentally and theoretically characterized when grown on Mo(112)^{7–12} and Ru(0001).^{14–16,22,24–28,31} Ru(0001) has been demonstrated to be a substrate of choice to grow both HL and L of silica due to its intermediate oxygen affinity and small lattice mismatch with the oxide film.²¹ Surprisingly, to date, the electronic band structure of such films has not been directly addressed theoretically or experimentally although it is the ground of the understanding of dielectric, mechanical and transport properties. In this article, we focus on the band structure of ultimately thin silica film on Ru(0001) measured by ARPES and discuss the origin of the bands in the light of DFT calculations.

Prior to this analysis, we first address the chemical nature of the interface between the oxide and the substrate, which will further allow us to rationalise the band structure measurements. For that purpose we use HR-XPS, here with a higher resolution than in previous experiments,^{14,17} and are hence able to unambiguously detect the different kind of bonds involving chemically inequivalent atoms in the structure. Our observation confirm former results based on STM data.²⁸

Next, we present our characterization of the structure of in situ-grown 2D HL silicon oxide, using STM and low energy electron diffraction (LEED). Finally, the band structure has been determined using ARPES and interpreted in the light of DFT. A full understanding of the chemical nature of the bandstructure is given thanks to the combination of these techniques. We notably resolve electronic bands forming a Dirac cone at K point, associated with states delocalized in the topmost Si–O plane, and semi-flat bands associated with the hybridization with the states of the substrate.

Results and discussion

Binding configuration of an half lamella and a lamella of 2D silicon oxide on Ru(0001). The structural properties of the HL and L of ultra-thin silica on Ru(0001) were determined in previous works.¹⁸ 2D silica is composed of SiO₄ tetrahedra forming an honeycomb-like structure whose zig-zag edges align with the [10 $\bar{1}$ 0] direction of the surface of Ru(0001) (Figure 1a). HL-silica's lattice constant is 5.4 Å, that is twice the one of Ru leading to a (2 × 2) commensurate unit cell. The bonding of the HL to the support can be described by covalent Si–O–Ru bonds perpendicular to the Ru surface (Figure 1b). In contrast, for the L-silica no such covalent bonds exist with the substrate, and the interaction is dominated by weak van der Waals forces (Figure 1c).^{14,15,24,26,27}

In a first experimental setup, an HL-film was elaborated following the preparation method described in the previous section. It shows a sharp (2 × 2) LEED pattern (Figure 1d) and an honeycomb structure in STM (Figure 1e) with the presence of interfacial O atoms visible as white dots at the center of the hexagons typical of an "O-rich" phase, confirming recent results from literature.^{25,28} This phase has been predicted as the stable phase for the HL by earlier DFT calculations.²¹ In the case of L-films, various phases with close-by energy have

been predicted by DFT,^{17,18} especially when the chemical potential of oxygen is high. Then, in a second experimental setup we have elaborated another ultrathin silicon oxide film with intermediate coverage between HL and L. This film is composed of 0.85 HL and 0.15 L, i.e. 1.15 HL as discussed in the following.

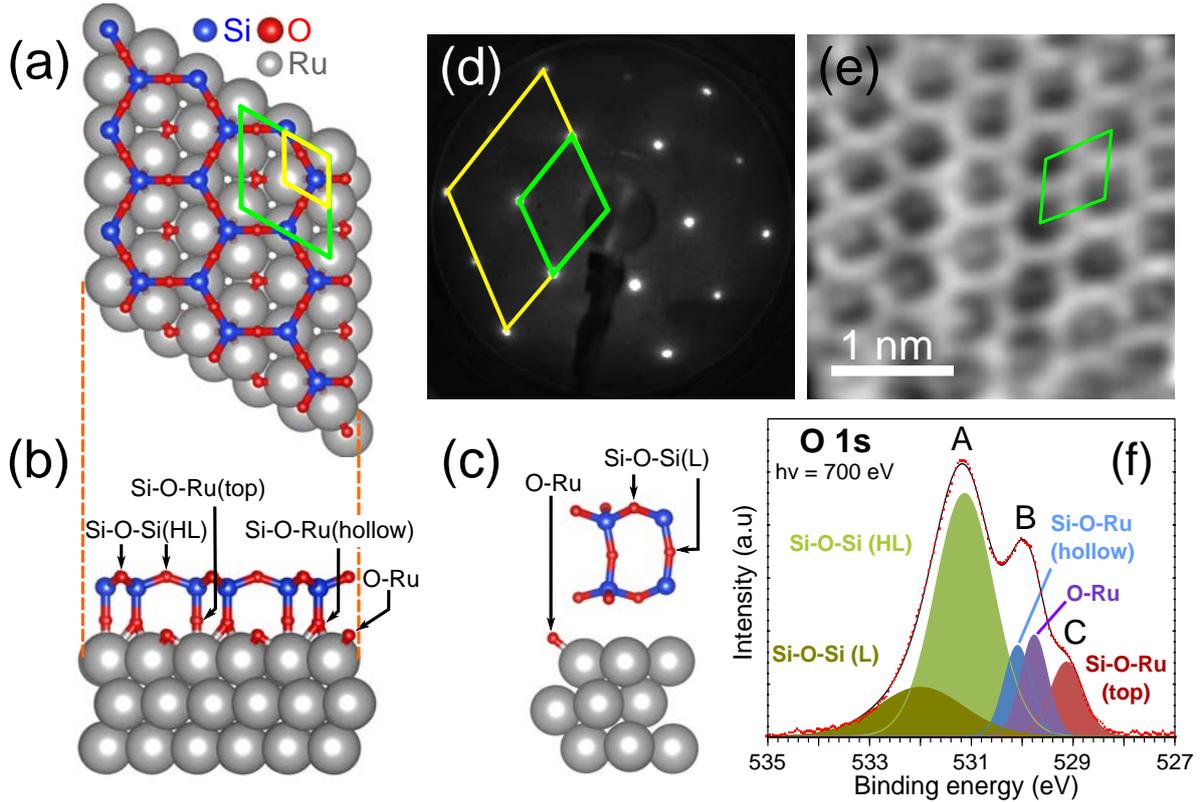


Figure 1: (a,b) Schematic structure of the HL of 2D silica (top and side views, respectively) and (c) L on Ru(0001). (d) LEED pattern of HL-silica recorded at an electron energy of 80 eV, (e) corresponding high-resolution STM image (bias: 10 mV, tunneling current: 600 pA). (f) High-resolution XPS spectrum of the O_{1s} levels for 1.15 HL of silica recorded with a photon energy of 700 eV. 2D silica and Ru unit cells are indicated as green and yellow rhombuses, respectively.

According to the HL's structural model depicted in Figure 1, O atoms occupy three sites on Ru: interfacial atoms are adsorbed on Ru hollow sites (O–Ru). When bonded to Si and forming Si–O–Ru linkages, O is adsorbed on Ru hollow– (Si–O–Ru(hollow)) or top (Si–O–Ru(top)) sites. O atoms bonded to two Si atoms are found in the topmost layer of the HL

(Si–O–Si(HL)). In the L case, each O atom is bonded to two Si atoms (Si–O–Si(L)) in Figure 1c) and interfacial oxygen atoms (O–Ru) occupy Ru hollow sites.

According to this model, we would expect the O_{1s} high-resolution XPS spectrum to be composed of five peaks: three due to HL, one due to L and a last one due to O–Ru bonds originating from both HL and L. To confirm this point, we performed XPS with unprecedented high-resolution at a photon energy of $h\nu = 700$ eV leading to an overall "three-peaked shape" (see Figure 1f). Peak A at 531.1 eV BE can unambiguously be attributed to O bonded to two Si atoms (Si–O–Si, light green) in the HL as already observed on the same system on Ru(0001)¹⁸ as well as on Mo(112).¹² Extra signal at higher BE originates from Si–O–Si bonds formed in the L (dark green) as already reported.¹⁷ We could expect more than one contribution for the latter one due to inequivalent configuration of O atoms in the L (i) top O-layer, ii) O bridging the Si atoms perpendiculary, and iii) bottom O layer). Nevertheless, these contributions cannot be distinguished even with the high resolution of our experiment, also possibly due to spectral broadening.

In an initial fit attempt, based on XPS spectra recorded on O–p(2x2), O–(2x1), and 3O–(2x2) superstructures on Ru(0001)⁴³ (see Figure S2), we could reasonably assign peak B located at 529.9 eV BE to O atoms chemisorbed on Ru (referred as O–Ru). Peak C is assumed to be due to Si–O–Ru bonds. Note that, up to now, peak C has not been resolved for this system.¹⁸ Starting from this fitting assumption, a ratio between O–Ru and Si–O–Ru contributions of 2:1 was obtained (see Figure S3a,b for details concerning the fitting procedure) which is not consistent with the one for a $Si_4O_{10}-2O$ formula such as expected here (with an unique Si–O–Ru site) i.e 1:2.

Actually, to better fit the experimental data, peak B and C need to be decomposed with three contributions (see Figure S3c,d). In this case, the peak B at 529.9 eV is deconvoluted into the O–Ru contribution at 529.8 eV (purple) and a second Si–O–Ru(hollow) contribution at 530.1 eV (light blue) which originates from O bonded to Si and Ru in an hollow site. Finally, peak C at 529.1 eV is assigned to a Si–O–Ru(top) contribution (red). This analysis takes into account the two inequivalent sites for O in the Si–O–Ru bonds according to the structural model given above. Furthermore, the identification of Si–O–Ru linkages, i.e whether O sits on a top or a hollow site of the substrate, is solely based on the simulated XPS–spectrum reported in the Figure 10b of B. Yang et al.¹⁸ In that case the corresponding ratio extracted from XPS-spectrum for O–Ru/Si–O–Ru(top)/Si–O–Ru(hollow) contributions is equal to 1.1:1:1 which is in good agreement with the expected one (1:1:1) for the structural model presented in Figure 1a,b.

Consequently, the most convincing analysis is the deconvolution of the experimental XPS spectrum of the HL within four contributions Si–O–Si(HL), Si–O–Ru(top), O–Ru, and Si–O–Ru(hollow). This analysis is consistent with both high-resolution STM data²⁵ and simulated XPS spectrum¹⁸ for this system from the litterature.

The expected ratio between different contributions Si–O–Si(HL)/O–Ru/Si–O–Ru(top)/Si–O–Ru(hollow) of one single HL is 6:2:2:2 i.e 3:1:1:1. The ratio extracted from the XPS-spectrum recorded at 700 eV (Figure 1f) is 5.8:1.1:1:1. The deviation from the expected ratio is due to stronger surface character of Si–O–Si bonds compared to the other ones as already observed for HL on Mo(112)¹² and L on Ru(0001)¹⁷ by varying the angle of emission with respect to the normal of the sample. Upon increasing photon energy to 820 eV (see Figure 2a-c), the global shape of the XPS spectrum is modified. Indeed, the Si–O–Si(HL) contribution decreases with respect to the others leading to a ratio of 4.3:1.45:1:1 being in a better agreement with what is expected. This behaviour can be explained by an increase

of the inelastic mean free path (IMFP) of the electrons at high photon energy, leading to a stronger sensibility to buried O atoms in comparison with O atoms at the top of the oxide layer.

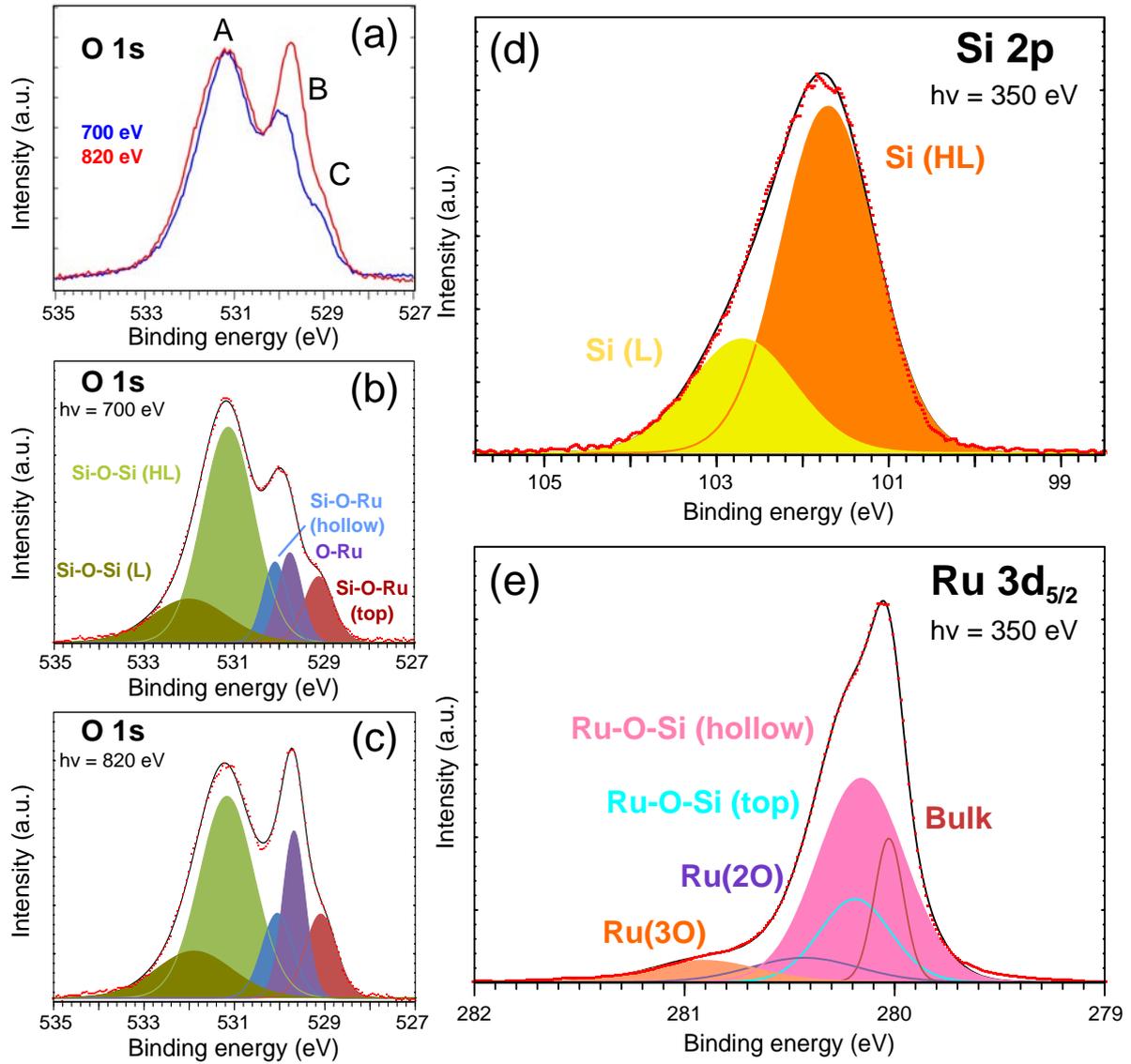


Figure 2: High-resolution XPS spectra of 1.15 HL of silica/Ru(0001). (a) Raw data of O_{1s} core levels recorded with a photon energy of 700 (blue), and 820 eV (red). (b,c) Corresponding fitted spectra. (d) Si_{2p} and (e) Ru3d_{5/2} core levels. (d) and (e) are recorded with a photon energy of 350 eV.

In addition the XPS spectrum at 820 eV reveals a more intense O–Ru contribution with respect to the Si–O–Ru one, leading to a shift at low binding energy of the peak B at 529.9 eV (Figure 2a) and to a 1.45:1:1 ratio (Figure 2c). This behaviour has already been observed using higher photon energy, with a X–ray tube as a source.¹⁸ IMFP being marginally the same for these O atoms, it cannot explain such variations. A reasonable explanation could be a photodiffraction effect that may only be accounted for within a complex quantitative analysis of the XPS spectrum.

We also performed XPS measurements on the Si_{2p} and $\text{Ru}3d_{5/2}$ core levels (Figure 2d,e). The Si_{2p} XPS spectrum is shown in Figure 2d. The XPS intensity is fitted with two contributions: a main contribution centered at 101.7 eV and a minor one centered at 102.7 eV. They are assigned to Si atoms composing the HL and L, respectively in good agreement with previous works.^{14,18} The energy shift towards higher BE in L is explained by a higher oxidation state of Si atoms. Considering the ratio of the HL and L contributions together with the respective number of Si atoms in the unit cell, the composition of the mixed HL/L oxide film is estimated to be 15% L and 85% HL in line with the thickness deduced from Si deposition rate.

The silica $\text{Ru}3d_{5/2}$ high-resolution spectrum in Figure 2e measured after the growth of silicon oxide can be understood in the light of the $\text{Ru}3d_{5/2}$ XPS spectrum of pre-oxidized Ru(0001) surfaces shown in Figure S2a. In particular, we examine the spectrum of the mixture of O(2x1) and 3O–(2x2) in the top of Figure S2b. This spectrum is composed of five contributions which are due to inequivalent Ru atoms at the surface and in the bulk. Upon silica growth, bulk contribution remains and two extra surface components is observed at 280.19 (cyan) and 280.16 eV (pink) BE (see Figure 2e) that can be attributed to Ru atoms involved in Si–O–Ru bonds (in top and hollow position respectively, with a 1:3 ratio). In the case of the pure HL–phase, one would expect only three components: the bulk one and

the two assigned to Si–O–Ru. However, due to the 15% of L on the surface, Ru(2O) and Ru(3O) components are observed as well, originating from inequivalent Ru atoms under the disconnected L layer.

Overall, our detailed high resolution XPS analysis provides fine insights into the binding of silicon oxide on Ru(0001). Our data detects chemically-inequivalent contributions of bonds involving oxygen, silicon, and ruthenium atoms, which could not be directly deciphered, so far, due to a limited energy resolution of the measured XPS data. In particular, we are able to confirm the binding scheme that has been proposed up to now, in which the HL silicon oxide forms two distinct bonds with Ru(0001), via Si-O-Ru bridges involving two kinds of Ru atoms, three ones in hollow sites on one hand, and a single one on top sites on the other hand.

Dispersive electronic states in the half lamella of ultra-thin silicon oxide. Now that we have established the chemical binding configuration at the interface between silicon oxide and Ru(0001), we turn to the exploration of the band structure of the system. In particular the band structure of 1.15 HL silica/Ru(0001) is presented and analyzed in regards to DFT calculations. We have studied several samples at a coverage around the HL, leading to similar results (no substantial changes to the band structure come from the additional 0.15L). Figure 3a-c displays ARPES spectra along the high symmetry K_1 - Γ_1 - K_1 line (see Figure S4 for details concerning the directions in the Brillouin Zone (BZ)) of the bare substrate, the pre-oxidized 3O-(2×2)/Ru(0001) and after 2D silica formation, respectively. Full density of states (FDOS) (i.e integrated over all the k points accessible with the measurement) are given in Figure 3d. Corresponding DFT calculations are given in Figure 3e-h. These calculations have been done using the structural model given in Figure 1a,b.

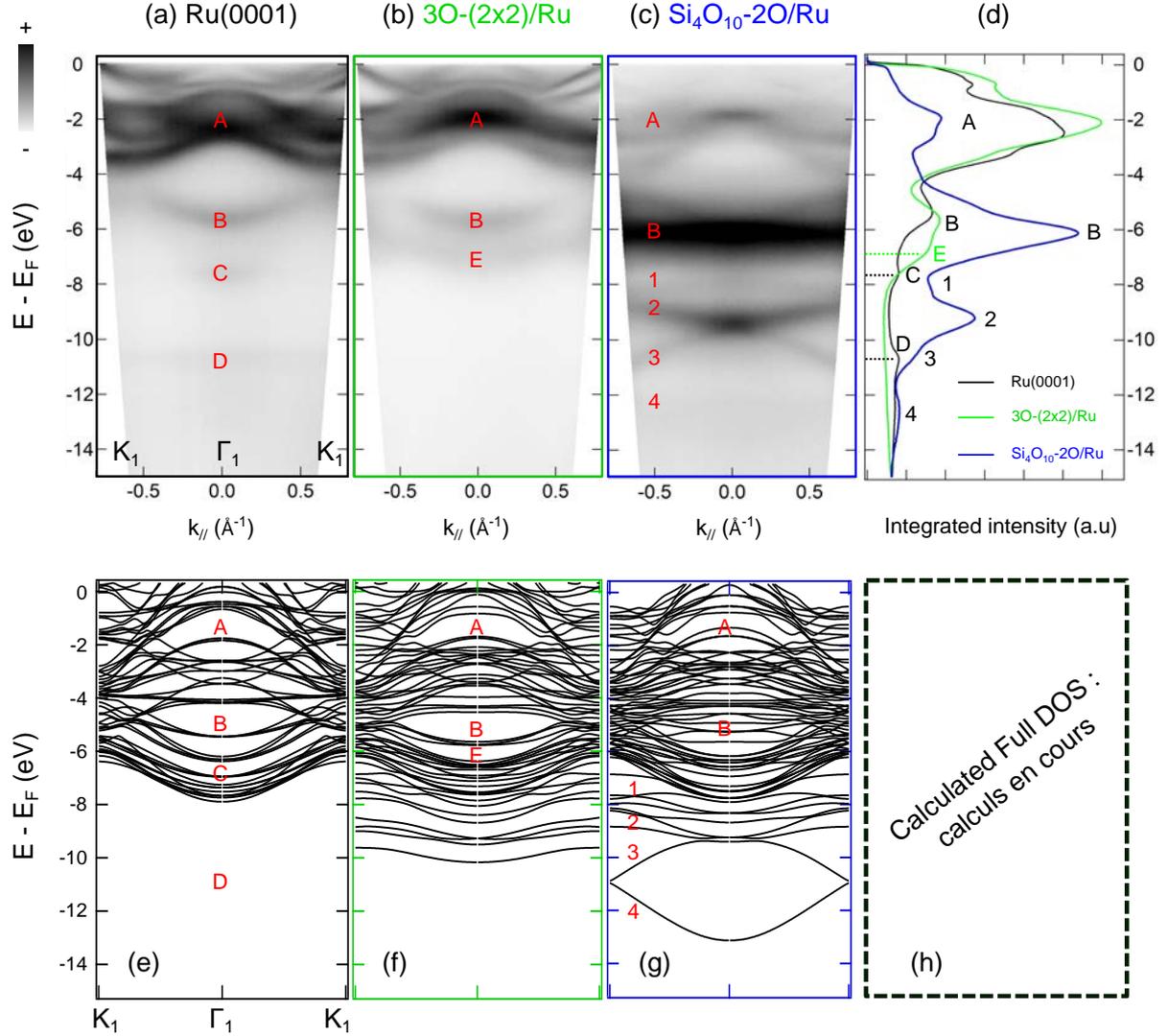


Figure 3: ARPES spectra using $h\nu = 40$ eV and LH polarization along the K_1 - Γ_1 - K_1 high symmetry line for (a) bare Ru(0001), (b) $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$, and (c) HL of 2D silica. (d) Corresponding integrated intensities along k_{\parallel} . Corresponding DFT-calculated band structure of (e) bare Ru(0001), (f) $3O-(2 \times 2)/Ru(0001)$, and (g) HL of silica. (h) Calculated FDOS in the cases of (e,f,g).

The ARPES spectrum of bare Ru(0001) (Figure 3a) is characterized by (i) a group of dispersive bands "A" in the range of $[0, -4]$ eV below the Fermi level (E_F), (ii) an upward dispersing band "B" around Γ and (iii) a band labelled "C" at about -8 eV in good agreement with literature.⁴⁴ These states are of sp- and d- like character. The flat band "D" lying at -11 eV originates from residual carbon contamination; its intensity varies with surface

preparation conditions.

Upon O chemisorption, the ARPES spectrum is mostly modified below -6 eV where an extra band "E" is observed with a minimum at Γ point at about -7 eV. Band "B" is marginally affected by the presence of O. In addition, we observe additional spectral weight near Γ at -2 eV and a decrease of the Ru-related intensity (compare to Figure 3a) that exhibits a (2x2) superperiodicity with respect to the substrate and resulting from Ru–O covalent bonds (see Figure S5). We note that "D" band has vanished as could be expected since oxygen exposure to obtain the superstructures is a common way to get rid of carbon contamination on Ru surfaces. Experimental data are well reproduced by DFT calculations of both the bare and oxidized surfaces (Figure 3e,f), specially the fact that ARPES spectrum is featureless below -8 eV.

Upon silica formation, four bands labelled "1" to "4" in Figure 3c are observed in the range of [-8,-14] eV below E_F . Band "1" is almost flat and located at about -8 eV. Bands "2" and "3" cross at -9.5 eV and disperse downward and upward around Γ point, respectively. Band "4" disperses downward with a minimum at Γ at -13 eV. Note that band "4" is exclusively observed in the second BZ due to matrix elements effects as shown in Figure S6. In the [-5,-7] eV range, additional spectral weight is now observed. The FDOS in this range, displayed in Figure 3d is broadened. In addition to the dispersive "B" band from 3O–(2x2)/Ru at -5 eV, a new flat band is found in this energy range. Moreover, a strong reduction of the photoemission intensity just below E_F is visible (bands "A"), presumably due to the presence of the oxide limiting the escape of photoelectrons created underneath it, as it is expected given the surface sensitivity of the technique.

All these features are corroborated by DFT calculations displayed in Figure 3g. Particularly, calculations show the emergence of dispersive states in the [-8,-14] eV range that are

not present in the case of bare and oxidized surfaces. The interpretation of the different bands will be discussed below considering ARPES light polarization dependency and PDOS calculations.

We also measured the band structure of silica along the $\Gamma'_2 - M_1 - \Gamma_1 - M_1 - \Gamma_2$ and $\Gamma_2 - K_1 - M_1$ directions. Data are shown in Figure 4a and c. In these directions, the "A" bands show a twice smaller periodicity (here in reciprocal space) than that corresponding to the Ru(0001) lattice. These bands have the same properties in the case of Ru(0001) covered with the silicon oxide and with the $3O-(2 \times 2)$ (Figure S5) and are thus ascribed to the formation of O-Ru bonds.

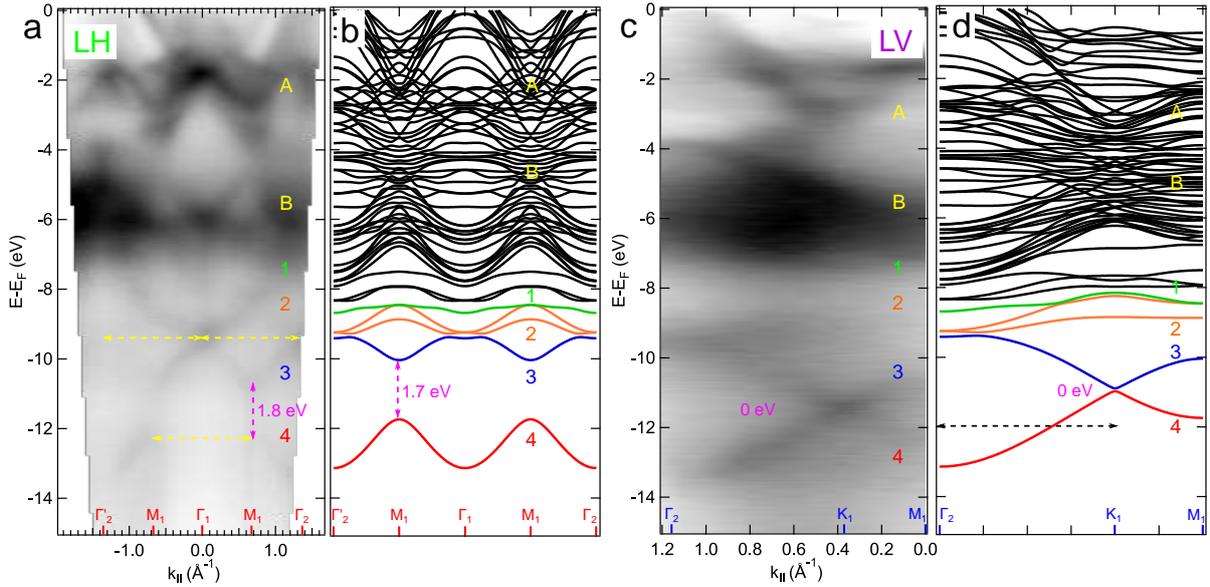


Figure 4: (2×2) superperiodicity of 2D silica's bands (a)(b) Experimental and calculated bands dispersion in the $\Gamma'_2 - M_1 - \Gamma_1 - M_1 - \Gamma_2$ high symmetry direction using LH polarization and $h\nu = 40$ eV. The distances between the high symmetry points are specified in yellow. The opening of band gaps at the M points is highlighted in pink. (c)(d) Same for the $\Gamma_2 - K_1 - M_1$ direction using in this case LV polarization.

Furthermore, we can again identify bands numbered "1" to "4" and the group of bands labelled "B". These bands disperse in both high symmetry directions. We mapped an ex-

tended region of reciprocal space, giving us access to high symmetry points in the second BZ of the system. Having in mind that the periodicity of 2D silica in the direct space is two times the periodicity of ruthenium, we want to focus on the superperiodicity of the induced silica states in the reciprocal space. As indicated with yellow dotted arrows in the Figure 4a, we can clearly identify the periodicity of the bands "2-3" and "4" from the first to the second BZ. It is equal to $(1.34 \pm 0.05) \text{ \AA}^{-1}$ according to our measurements which is in very good agreement with the expected value of $\sqrt{3} \times 0.775 \text{ \AA}^{-1}$ for the $||\Gamma_1\Gamma_2||$ and $||M_1M_1||$ distances in the BZ detailed in the Figure S4. In addition, the experimental value of $||\Gamma_2K_1M_1||$ is exactly equal to the expected one for the (2×2) in this direction (black arrow in Figure 4c). Concerning the Ru states, their periodicity is two times bigger and equal to $(2.71 \pm 0.05) \text{ \AA}^{-1}$. This point is fully coherent with the fact that silica has a (2×2) supercell in the direct space. It explains this (2×2) superperiodicity of silica's bands in the reciprocal space with respect to the Ru states, directly observed by ARPES.

Overall agreement with DFT calculations shown in Figure 3e-g is observed. The calculated band structure of 2D silica also reveals four bands "1" to "4" with a (2×2) superperiodicity that are absent in the case of pristine and oxidized Ru surfaces (see also Figure S7). Above -8 eV below E_F , a band-to-band comparison is less straightforward due to the large number of bands. The fact that we recover the experimental dispersions is fully coherent with our previous conclusions using XPS and STM concerning the structural properties of this ultra-thin film.

Based on these observations we can analyze the dispersion at the high symmetry points of the BZ of 2D silica. Bands "3" and "4" are crossing at the K_1 point and are forming a Dirac cone with a characteristic linear dispersion (Figure 4c) well reproduced by DFT (Figure 4d). At the M_1 point a band gap opens (highlighted in pink in Figure 4a and b). The estimation of this gap has been done by extraction of the energy dispersion curve at this particular wave

vector : $E_{gap,M_1}^{3-4} = (1.8 \pm 0.1)$ eV which is in good agreement with the estimated value from DFT (1.7 eV). These behaviours remind graphene dispersion. On the other hand, semi-flat bands "1" and "2" are not degenerate at K_1 point but they are at M_1 .

Origin of electronic bands. In the following, we address the orbital character of the electronic bands. For that purpose, we investigate the symmetry of the bands by adjusting the polarization of light, and confront the experimental ARPES (LV and LH, see Figure 5) data to PDOS calculations (Figure 6 considering the 8 atoms (6 O atoms and 2 Si atoms) composing silica's unit cell as depicted in Figure 6e).

The ARPES spectra of HL silicon oxide, measured with both LV and LH polarizations, is shown in Figure 5a-d (second derivative is used in order to increase the visibility of bands with a low photoemission intensity). The corresponding DOS for both polarizations is given in Figure 5e. The contributions at -2 eV ("A") and at -5 eV (at the top of block "B") below E_F are assigned to hybridised states between Ru and O.¹⁷ Indeed these states were already present in the case of the 3O-(2x2)/Ru(0001) superstructure (see Figure 3b and Figure S5). Furthermore, they correspond to the density of states observed for the p_z orbital of the atom number 8 according to our calculations.

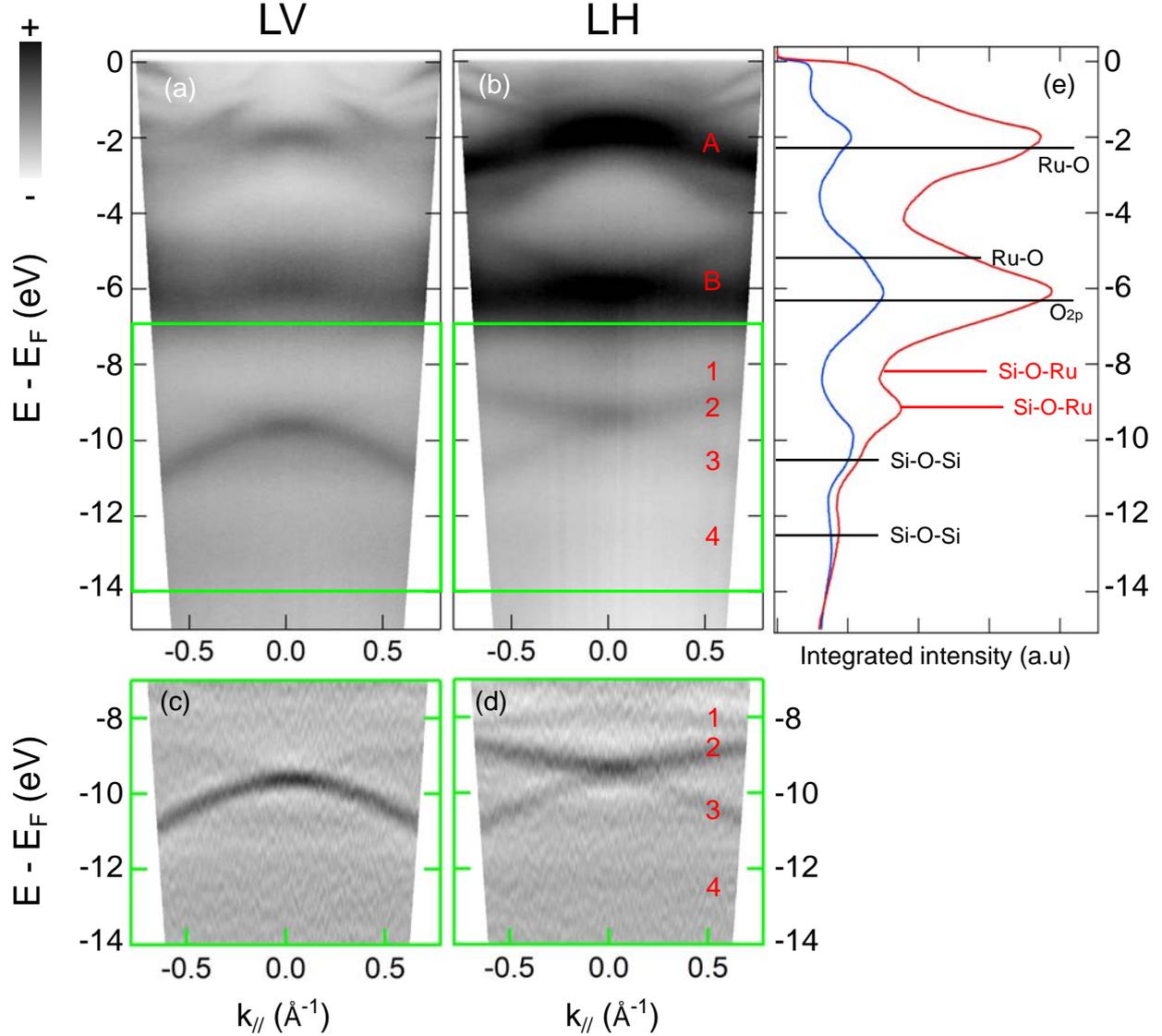


Figure 5: Angle-resolved spectra of HL-silica in the first BZ for (a) LV and (b) LH polarization with $h\nu = 40$ eV. (c,d) corresponding second derivatives calculated in the range of $[-7, -14]$ eV. (e) Integrated intensities of spectra shown in (a,b) along $k_{||}$. Blue corresponds to LV and red to LH polarization. The origin of each band is specified by solid horizontal lines.

An increase of spectral weight of feature "B" is observed in the range of $[-5, -7]$ eV, compared to the case of $3\text{O}-(2\times 2)/\text{Ru}(0001)$. This increase has already been observed in amorphous SiO_2 and GeO_2 ^{45,46} and can be attributed to O_{2p} non bonding states involving O atoms in Si-O-Si bonds of the topmost atomic layer. This is consistent with the PDOS

of atoms 1 to 3 which contribute to those bonds in Figure 6a-c. Nevertheless, oxygen atom 7 involved in Si-O-Ru(hollow) bond also displays non negligible PDOS in this energy range and might also participate in the total spectral weight, in particular with non bonding flat states with p_x and p_y symmetry. Oxygen atom 6, which is also involved in Si-O-Ru (top) bond, it exhibits PDOS at an higher energy range. Surprisingly, we are not able to identify this contribution.

The flat band "1" is assigned to an hybridisation of p_z orbitals from atoms 4 and 6 in the Si-O-Ru bond. This point is confirmed by our calculations with a large contribution of p_z orbitals of O atom 6 and Si atom 4 at -7.5 eV below E_F . In addition this band is drastically dependent on polarization: this contribution is not observed with LV polarized light but observed with LH polarized light, see second derivative data in Figure 5c-d. This point can be understood by considering the expression of the photoemission intensity, in particular by studying matrix elements effects and considering symmetry arguments.⁴⁷ In this way it is possible to demonstrate that LV polarization is not out-of-plane (p_z orbitals) sensitive and yields no signal. On the contrary LH is both in-plane (p_x and p_y) and out-of-plane sensitive. This confirms the out-of-plane nature of the covalent Si-O-Ru bond "1", in good agreement with our PDOS calculations.

The band "2" is, for the same reasons, assigned to an hybridisation of p_z orbitals from O and Si atoms 5 and 7 in a Si-O-Ru bond at -9 eV below E_F . Again calculations and polarization confirm this point.

We can also note that states "1" and "2", which are linked to the presence of Ru-O-Si bridges in the HL, have not been observed in the case of the L.¹⁷

Concerning the band "3" we observe photoemission intensity in both LH and LV polar-

ization cases (maximum in the case of LV). Following the same line of thoughts as before, it is an in-plane contribution. This is confirmed by our PDOS calculations, which indicate that this state emerges from O_{2p} / Si_{3s} hybridisation in the Si–O–Si bonds at -10 eV. This state has already been observed in other silicon oxide compounds whose structure involves Si-O-Si bonds, amorphous SiO_2 ⁴⁵ and the L¹⁷ though its dispersion was not resolved so far. This point is coherent because the L is still composed of two planes of Si–O–Si bonds.

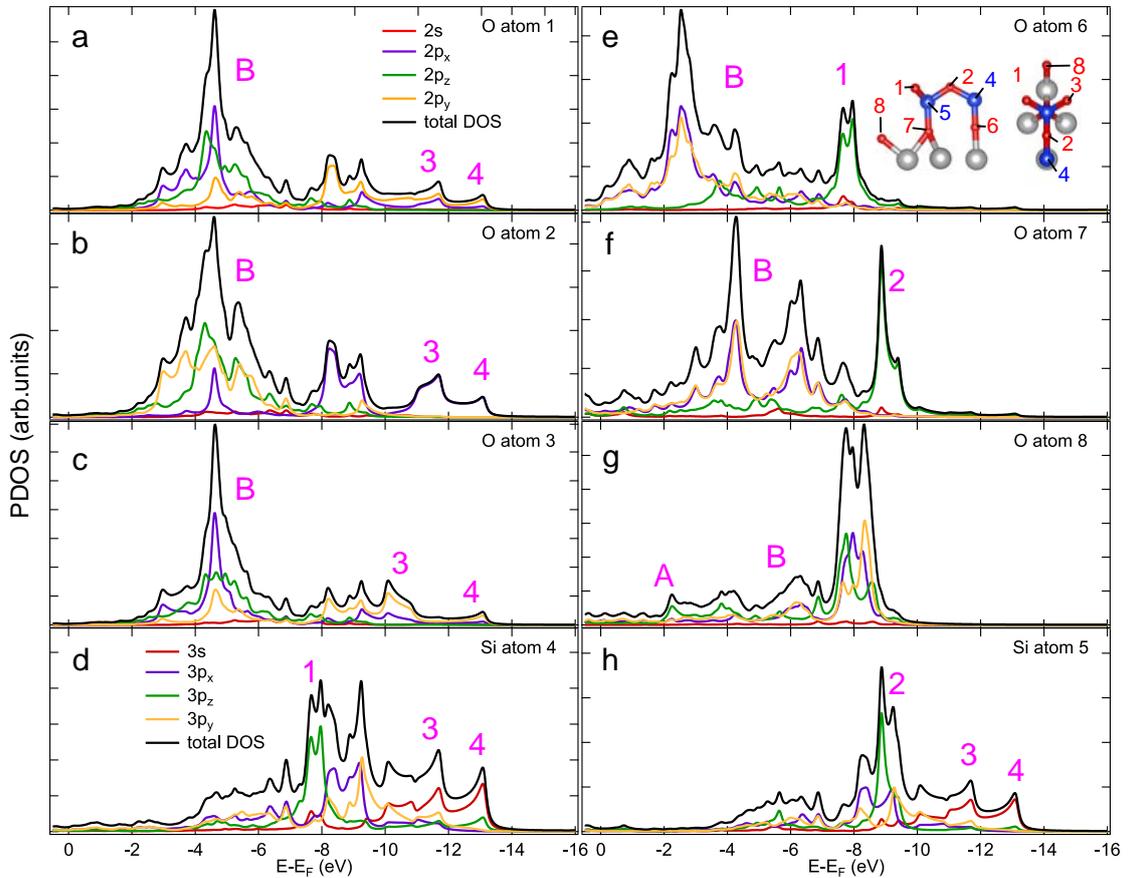


Figure 6: Orbital-projected density of states (PDOS) on O and Si atoms in HL 2D silica. Atoms are labeled according to the structural scheme displayed as inset in (e).

The last band numbered "4", visible in the second BZ (Figure S8) and not in the first one (Figure 5b,d), can also be assigned to Si–O–Si bonds. Indeed this band appears in both LH and LV cases. In addition calculations predict DOS from 2p orbitals of O atoms 1-2-3

and from 3s orbitals of Si atoms 4-5 in the energy range of [-12, -13] eV below E_F . This band is then due to an hybridisation of O_{2p} / Si_{3s} orbitals at the top of the silica layer.

Conclusions

In conclusion, we were able to resolve the binding configuration of an HL of silicon oxide on Ru(0001). Two kinds of Si–O–Ru bridges involving two chemically inequivalent Ru atoms are formed. They result in the existence of two sublattices in the honeycomb lattice of HL silicon oxide. We discovered four electronic bands below Fermi level in HL silicon oxide. Two of them form a Dirac cone, and two others are semi-flat bands. The existence of the two sub-lattices translates in the formation of a large band gap. Altogether the band structure is reminiscent of that typical of Kagome lattices. The next step will be to investigate the electronic band structure of the L of silicon oxide, for which negligible hybridization with the substrate's states is expected. Our work opens the way to the exploration of topologically non trivial electronic band structures in ultimately thin oxides which may eventually be controlled efficiently via local electric fields owing to the two-dimensional character of the system, for instance with the help of adsorbed species or dielectric gates.

Materials and methods

Experiment. Experiments were carried out in two ultra-high vacuum (UHV) setups ($P \approx 2 \times 10^{-10}$ mbar). The first one is equipped with a low temperature STM (LT-STM) operating at $T = 77$ K, LEED, ARPES and XPS (Al and Mg K_α X-rays). The second one is the end station of the CASSIOPEE beamline at synchrotron SOLEIL, equipped with LEED, Auger electron spectroscopy (AES), high energy and momentum resolution ARPES (10 meV and 0.01 \AA^{-1} , respectively) and XPS (70 meV) using a VG-SCIENITA R4000 analyzer. Photoemission measurements were recorded at 300 K. ARPES was performed with

light polarization either linear vertical (LV) or linear horizontal (LH). Details about the experimental geometry are given in Figure S1 in supporting information (SI). A clean Ru(0001) surface was obtained by repeated cycles of Ar⁺ sputtering and annealing up to 1400 K followed by molecular oxygen exposure and flash annealing resulting in a sharp (1 × 1) LEED pattern (not shown here). The absence of contamination was checked by XPS and ARPES. After cleaning, Ru3d_{5/2} core levels exhibit a surface-related contribution at a binding energy (BE) of 279.8 eV (not shown here). 2D silica was grown on an oxygen-covered Ru(0001) surface forming a so-called 3O-(2x2)⁴⁸ reconstruction observed with LEED, XPS, APRES and LT-STM. It was obtained by exposing Ru(0001) at 1 × 10⁻⁶ mbar O₂ at 625 K for 10 min. Then silicon was evaporated using electron bombardment of a high purity Si rod (> 99.9999 %) under an oxygen pressure of 3 × 10⁻⁷ mbar at room temperature (RT). The Si deposition rate was calibrated using AES for a well-documented system, Si on Cu(100).⁴⁹ The final crystallization step was performed under 3 × 10⁻⁶ mbar O₂ at 1125 K for 15 min followed by a slow temperature ramp at a rate of 10°C · min⁻¹ down to RT. Temperatures were measured using a pyrometer.

Computational details.

Supporting Information Available

Supporting Information includes

This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

Author Information

*E-mail: geoffroy.kremer@univ-lorraine.fr

Associated Content

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgement

This work was supported by the 2DTransformers project under the OH-RISQUE program of the French National Research Agency (ANR-14-OHRI-0004).

References

1. Pacchioni, G., Bagus, P. S., Parmigiani, F., Eds. *Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena*; Springer US, 1992.
2. Granqvist, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2007**, *91*, 1529 – 1598.
3. Freund, H.-J. In *Oxide Ultrathin Films*; Pacchioni, G., Valeri, S., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012; Chapter 7, pp 145–179.
4. Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 541–569.
5. Schintke, S.; Messerli, S.; Pivetta, M.; Patthey, F.; Libioulle, L.; Stengel, M.; De Vita, A.; Schneider, W.-D. Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001). *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 276801.
6. Kundu, M.; Murata, Y. Growth of single-crystal SiO₂ film on Ni(111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1921–1923.
7. Schroeder, T.; Giorgi, J. B.; Bäumer, M.; Freund, H.-J. Morphological and electronic properties of ultrathin crystalline silica epilayers on a Mo(112) substrate. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 165422.
8. Weissenrieder, J.; Kaya, S.; Lu, J.-L.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Sierka, M.; Todorova, T. K.; Sauer, J. Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO₄ Tetrahedra. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076103.
9. Wendt, S.; Ozensoy, E.; Wei, T.; Frerichs, M.; Cai, Y.; Chen, M. S.; Goodman, D. W.

- Electronic and vibrational properties of ultrathin SiO₂ films grown on Mo(112). *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 115409.
10. Sierka, M.; Todorova, T. K.; Kaya, S.; Stacchiola, D.; Weissenrieder, J.; Lu, J.; Gao, H.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Sauer, J. Interplay between theory and experiment in the quest for silica with reduced dimensionality grown on a Mo(112) surface. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 115–119.
 11. Todorova, T. K.; Sierka, M.; Sauer, J.; Kaya, S.; Weissenrieder, J.; Lu, J.-L.; Gao, H.-J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate: A combined experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 165414.
 12. Kaya, S.; Baron, M.; Stacchiola, D.; Weissenrieder, J.; Shaikhutdinov, S.; Todorova, T.; Sierka, M.; Sauer, J.; Freund, H.-J. On the geometrical and electronic structure of an ultra-thin crystalline silica film grown on Mo(112). *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 4849–4861.
 13. Zhang, Z.; Jiang, Z.; Yao, Y.; Tan, D.; Fu, Q.; Bao, X. Preparation and characterization of atomically flat and ordered silica films on a Pd(100) surface. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3741–3746.
 14. Löffler, D.; Uhrich, J. J.; Baron, M.; Yang, B.; Yu, X.; Lichtenstein, L.; Heinke, L.; Büchner, C.; Heyde, M.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.; Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J. Growth and Structure of Crystalline Silica Sheet on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 146104.
 15. Lichtenstein, L.; Büchner, C.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Heyde, M.; Sierka, M.; Włodarczyk, R.; Sauer, J.; Freund, H.-J. The Atomic Structure of a Metal-Supported Vitreous Thin Silica Film. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 404–407.
 16. Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Ulrich, S.; Nilus, N.; Freund, H.-J. Probing the properties

- of metal oxide interfaces: silica films on Mo and Ru supports. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 354010.
17. Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J.; Löffler, D.; Uhlrich, J. J.; Yu, X.; Yang, B.; Groot, I. M. N.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Tuning the electronic structure of ultrathin crystalline silica films on Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 085403.
 18. Yang, B.; Kaden, W. E.; Yu, X.; Boscoboinik, J. A.; Martynova, Y.; Lichtenstein, L.; Heyde, M.; Sterrer, M.; Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Thin silica films on Ru(0001): monolayer, bilayer and three-dimensional networks of [SiO₄] tetrahedra. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11344.
 19. Yu, X.; Yang, B.; Anibal Boscoboinik, J.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Support effects on the atomic structure of ultrathin silica films on metals. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 151608.
 20. Altman, E. I.; Götzen, J.; Samudrala, N.; Schwarz, U. D. Growth and Characterization of Crystalline Silica Films on Pd(100). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26144–26155.
 21. Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Ultrathin Silica Films on Metals: The Long and Winding Road to Understanding the Atomic Structure. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 49–67.
 22. Yang, B.; Boscoboinik, J. A.; Yu, X.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Patterned Defect Structures Predicted for Graphene Are Observed on Single-Layer Silica Films. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4422–4427.
 23. Crampton, A. S.; Ridge, C. J.; Rötzer, M. D.; Zwaschka, G.; Braun, T.; DÉlia, V.; Basset, J.-M.; Schweinberger, F. F.; Günther, S.; Heiz, U. Atomic Structure Control of Silica Thin Films on Pt(111). *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13665–13669.
 24. Fischer, F. D.; Sauer, J.; Yu, X.; Boscoboinik, J. A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J.

- Ultrathin Ti-Silicate Film on a Ru(0001) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15443–15448.
25. Mathur, S.; Vlaic, S.; Machado-Charry, E.; Vu, A.-D.; Guisset, V.; David, P.; Hadji, E.; Pochet, P.; Coraux, J. Degenerate epitaxy-driven defects in monolayer silicon oxide on ruthenium. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 161410(R).
26. Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Ultrathin silicatene/silicon-carbide hybrid film on a metal substrate. *Surf. Sci.* **2015**, *632*, 9–13.
27. Klemm, H.; Peschel, G.; Madej, E.; Fuhrich, A.; Timm, M.; Menzel, D.; Schmidt, T.; Freund, H.-J. Preparation of silica films on Ru(0001): A LEEM/PEEM study. *Surf. Sci.* **2016**, *643*, 45–51.
28. Mathur, S. Growth and atomic structure of a novel crystalline two-dimensional material based on silicon and oxygen. Ph.D. thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
29. Büchner, C.; Heyde, M. Two-dimensional silica opens new perspectives. *Prog. Surf. Sci.* **2017**, 341–374.
30. Jhang, J.-H.; Zhou, C.; Dagdeviren, O. E.; Hutchings, G. S.; Schwarz, U. D.; Altman, E. I. Growth of two dimensional silica and aluminosilicate bilayers on Pd(111): from incommensurate to commensurate crystalline. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14001–14011.
31. Li, L.; Tissot, H.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Transition Metal Induced Crystallization of Ultrathin Silica Films. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 931–934.
32. Büchner, C.; Wang, Z.-J.; Burson, K. M.; Willinger, M.-G.; Heyde, M.; Schlögl, R.; Freund, H.-J. A Large-Area Transferable Wide Band Gap 2D Silicon Dioxide Layer. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7982–7989.

33. Giordano, L.; Pacchioni, G. Oxide Films at the Nanoscale: New Structures, New Functions, and New Materials. *Accounts Chem. Res.* **2011**, *44*, 1244–1252.
34. Włodarczyk, R.; Sauer, J.; Yu, X.; Boscoboinik, J. A.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Atomic Structure of an Ultrathin Fe-Silicate Film Grown on a Metal: A Monolayer of Clay? *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19222–19228.
35. Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Ultrathin silicatene/silicon-carbide hybrid film on a metal substrate. *Surf. Sci.* **2015**, *632*, 9–13.
36. Li, L.; Tissot, H.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Transition Metal Induced Crystallization of Ultrathin Silica Films. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 931–934.
37. Jerratsch, J. F.; Nilius, N.; Freund, H.-J.; Martinez, U.; Giordano, L.; Pacchioni, G. Lithium incorporation into a silica thin film: Scanning tunneling microscopy and density functional theory. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 245423.
38. Martinez, U.; Jerratsch, J.-F.; Nilius, N.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Freund, H.-J. Tailoring the Interaction Strength between Gold Particles and Silica Thin Films via Work Function Control. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 056801.
39. Ulrich, S.; Nilius, N.; Freund, H.-J.; Martinez, U.; Giordano, L.; Pacchioni, G. Realization of an atomic sieve: Silica on Mo(112). *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1145–1149.
40. Zhong, J.-Q.; Wang, M.; Akter, N.; Kestell, J. D.; Boscoboinik, A. M.; Kim, T.; Stacchiola, D. J.; Lu, D.; Boscoboinik, J. A. Immobilization of single argon atoms in nano-cages of two-dimensional zeolite model systems. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 16118.
41. Ben Romdhane, F.; Björkman, T.; Rodríguez-Manzo, J. A.; Cretu, O.; Krasheninnikov, A. V.; Banhart, F. *In Situ* Growth of Cellular Two-Dimensional Silicon Oxide on Metal Substrates. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5175–5180.

42. Björkman, T.; Kurasch, S.; Lehtinen, O.; Kotakoski, J.; Yazyev, O. V.; Srivastava, A.; Skakalova, V.; Smet, J. H.; Kaiser, U.; Krasheninnikov, A. V. Defects in bilayer silica and graphene: common trends in diverse hexagonal two-dimensional systems. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 03482.
43. Lizzit, S.; Baraldi, A.; Grosso, A.; Reuter, K.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Stampfl, C.; Scheffler, M.; Stichler, M.; Keller, C.; Wurth, W.; Menzel, D. Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205419.
44. Nguyen, N.; Mulazzi, M.; Reinert, F. Electronic structure and Fermi surface of Ru(0001) and Ru(10 $\bar{1}$ 0) measured with high-resolution angle-resolved photoemission. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2013**, *191*, 27–34.
45. DiStefano, T. H.; Eastman, D. E. Photoemission Measurements of the Valence Levels of Amorphous SiO₂. *Phys. Rev. B* **1971**, *27*, 1560–1562.
46. Fischer, B.; Pollak, R. A.; DiStefano, T. H.; Grobman, W. D. Electronic structure of SiO₂, Si_xGe_{1-x}O₂, and GeO₂ from photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 3193–3199.
47. Tejeda, A.; Malterre, D. *Photoémission dans les solides: concepts et applications*; EDP Sciences: Les Ulis, 2015.
48. Kim, Y.; Wendt, S.; Schwegmann, S.; Over, H.; Ertl, G. Structural analyses of the pure and cesiated Ru(0001)-(2×2)-3O phase. *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 267–272.
49. Lalmi, B.; Oughaddou, H.; Enriquez, H.; Kara, A.; Vizzini, S.; Ealet, B.; Aufray, B. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 223109.

Electronic band structure of ultimately thin silicon oxide on Ru(0001)

Supporting information

Geoffroy Kremer,^{*,†} Muriel Sicot,[†] Yannick Fagot-Revurat,[†] Bertrand Kierren,[‡]
Daniel Malterre,[‡] Simone Lisi,[¶] Johann Coraux,[¶] Pascal Pochet,[§] Yannick J.
Dappe,^{||} Julien Rault,[⊥] Patrick Le Fèvre,[⊥] and François Bertran[⊥]

[†]*Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS-Université de Lorraine, Campus ARTEM, 2
allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy, France*

[‡]*Institut Jean-Lamour, UMR-CNRS 7198, Univ. Lorraine, Nancy, France*

[¶]*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

[§]*CEA, INAC-SP2M, F-38054, Grenoble, France*

^{||}*SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex,
France*

[⊥]*Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

E-mail: geoffroy.kremer@univ-lorraine.fr

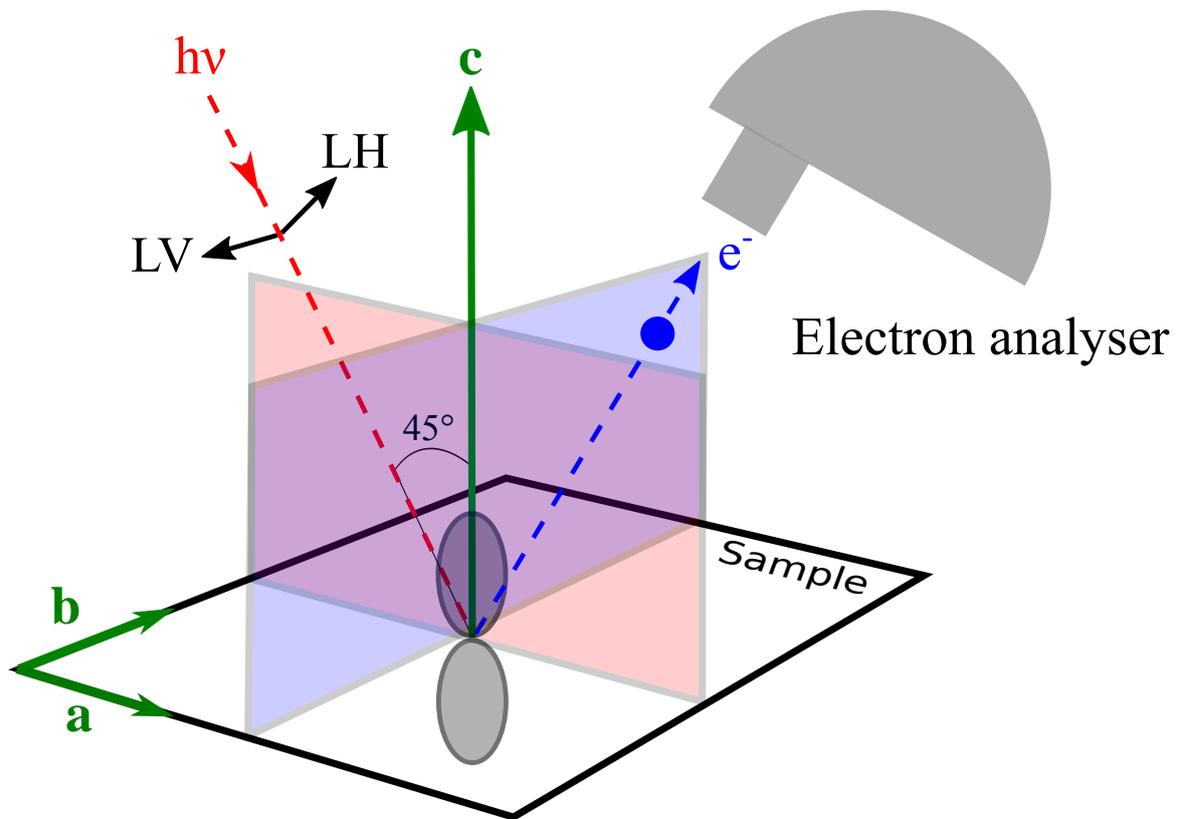
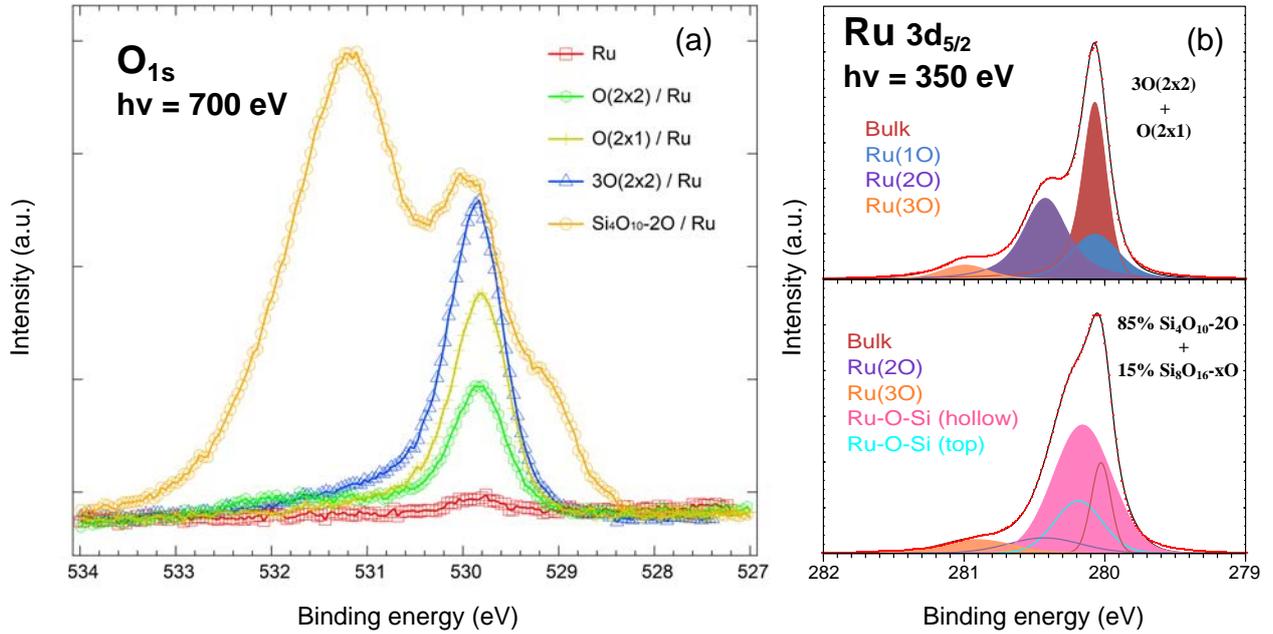


Figure 1: Experimental geometry of the photoemission experiment at the Cassiopee beam-line. Red and blue planes correspond respectively to the incidence plane of photons and to the detection plane of the analyser using vertical slit



(c)

	Position (eV)	Line shape	FWHM (eV)	Ratio
Bulk	280.03	GL (20/80)	0.16	0.7
Ru(2O)	280.43	GL (20/80)	0.61	0.4
Ru(3O)	280.91	GL (20/80)	0.61	0.4
Ru-O-Si (hollow)	280.16	GL (20/80)	0.50	3.0
Ru-O-Si (top)	280.19	GL (20/80)	0.40	1.0

Figure 2: (a) Comparison of the O_{1s} XPS core level between Ru, oxidised surfaces of Ru and 1.15 HL-silica. The O–Ru component at 529.8 eV is robust for the fit procedure, as discussed in the main body of the paper. (b) Comparison of the $Ru3d_{5/2}$ XPS core level between 3O–(2x2) superstructure/Ru(0001) and 1.15HL/Ru(0001). The main difference is the Ru–Si–O components in cyan and pink. We can also note that in the case of the 3O–(2x2) spectrum there is not only two components (as expected due to the fact that it exist only two inequivalent surface Ru atoms in this phase) but three due to the fact that the substrate is not fully oxidised. We have a mixture of 3O–(2x2) and O(2x1) phases which explain the coexistence of three components. These components also exist in the case of the 1.15 HL because the 0.15 L exhibit underlying oxidised superstructures. In the case of a perfect HL we should observe only three components : bulk and Ru–O–Si (top and hollow). (c) Details concerning the fitting procedure. GL(x/y) corresponds to a product of a Lorentzian and a Gaussian with x and y proportions respectively (an analytic form for the convolution of a Gaussian with a Lorentzian is not available). For example, GL(100) corresponds to a pure Lorentzian profile.

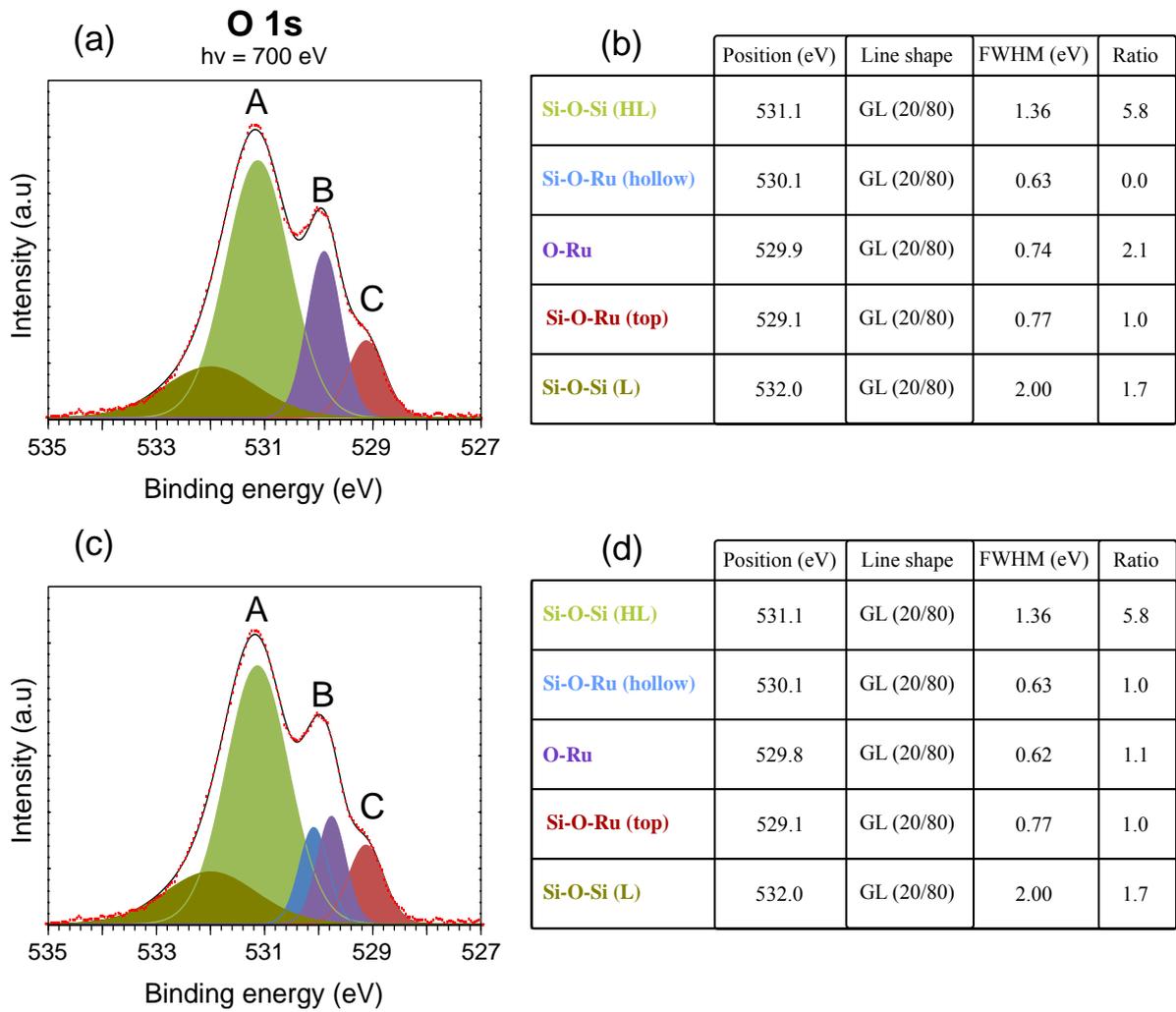


Figure 3: Fitting procedure of an high-resolution XPS spectrum of the O_{1s} levels for 1.15 HL-silica recorded with a photon energy of 700 eV using (a) four and (c) five contributions. (b,d) Details concerning the fitting procedure.

$$\mathbf{a}_{\text{BZ}}(2 \times 2) = 0.775 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\mathbf{a}_{\text{BZ}}(1 \times 1) = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$$

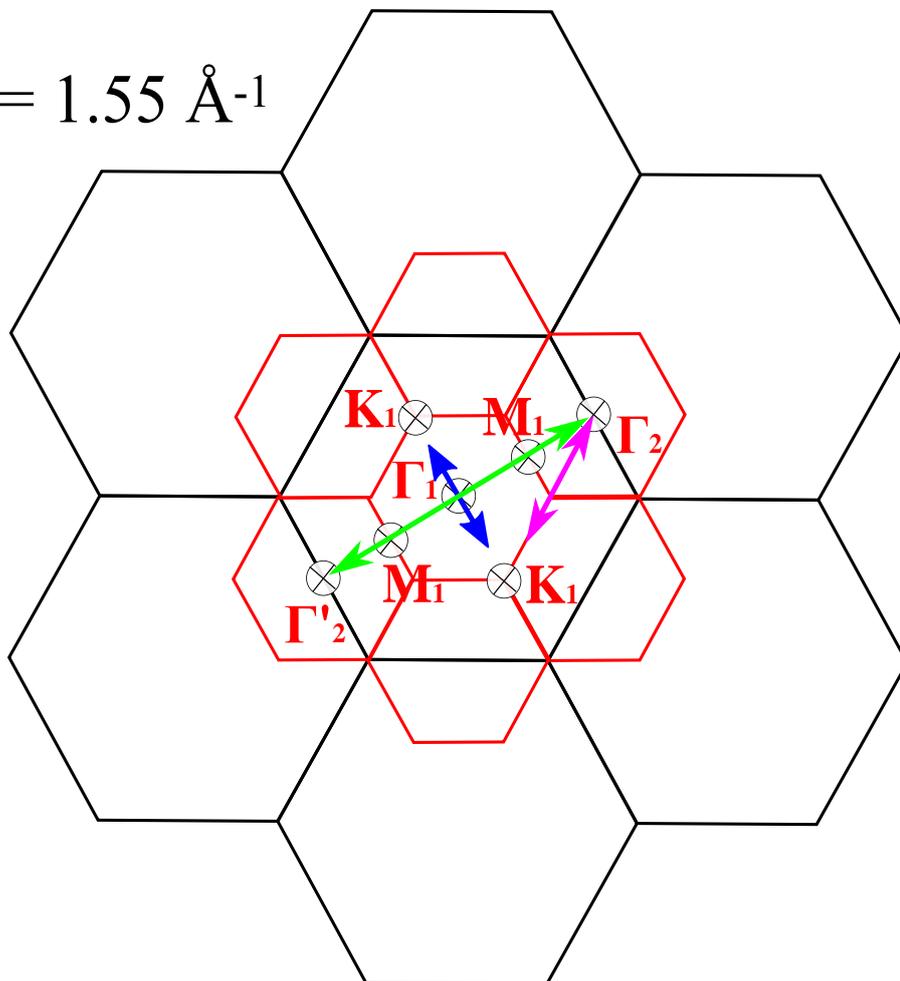


Figure 4: Representation of the extended Brillouin zones of the (1x1) of Ru(0001) (black) and (2x2) of 2D silica (red). The high symmetry points are given. Blue line correspond to scan direction in Fig.3 in the main text. Green and pink lines correspond to scan directions in Fig.4(a) and Fig.4(c) respectively in the main text.

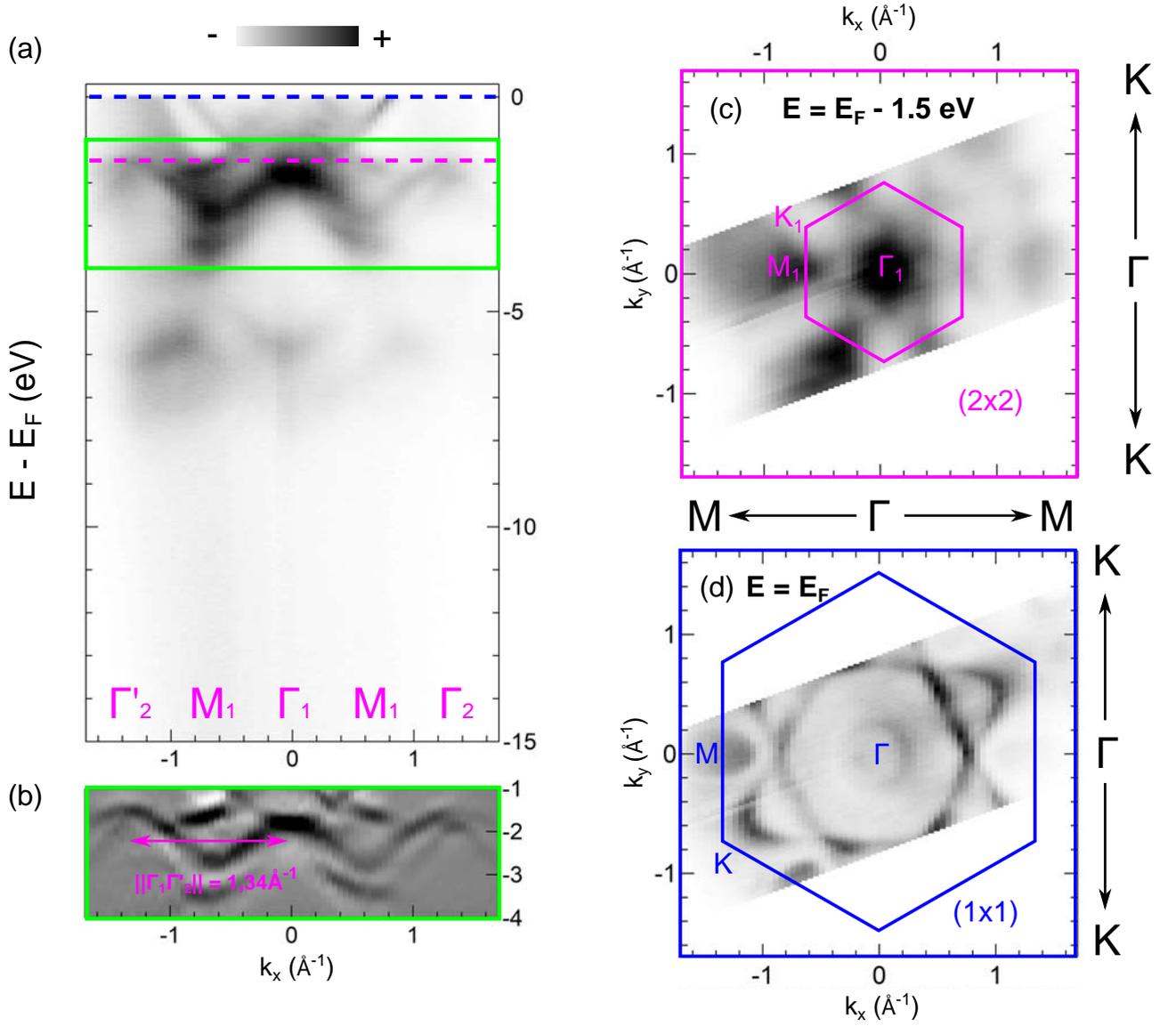


Figure 5: (a) Experimental ARPES spectrum along the $\Gamma'_2-M_1-\Gamma_1-M_1-\Gamma_2$ high symmetry direction using LH polarization and $h\nu = 40$ eV of 3O-(2x2)/Ru(0001) (b) corresponding second derivative calculated spectrum in the range of [-1,-4] eV (c,d) isoenergetic cuts at $E = E_F - 1.5$ eV and $E = E_F$ respectively. These cuts illustrate the (2x2) periodicity in the case of the Ru-O states and the (1x1) in the pure Ru states at the Fermi level.

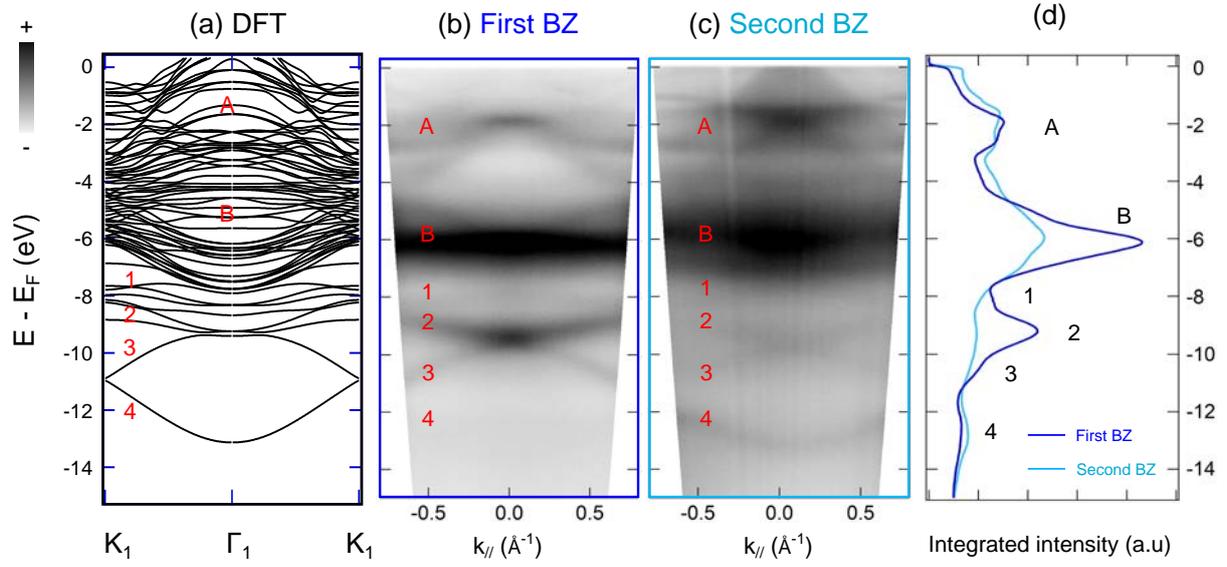


Figure 6: (a) Calculated spectrum along the K_1 - Γ - K_1 high symmetry line for HL-silica (b) corresponding ARPES spectrum in the first BZ (c) second BZ (d) Density of states corresponding to (b,c).

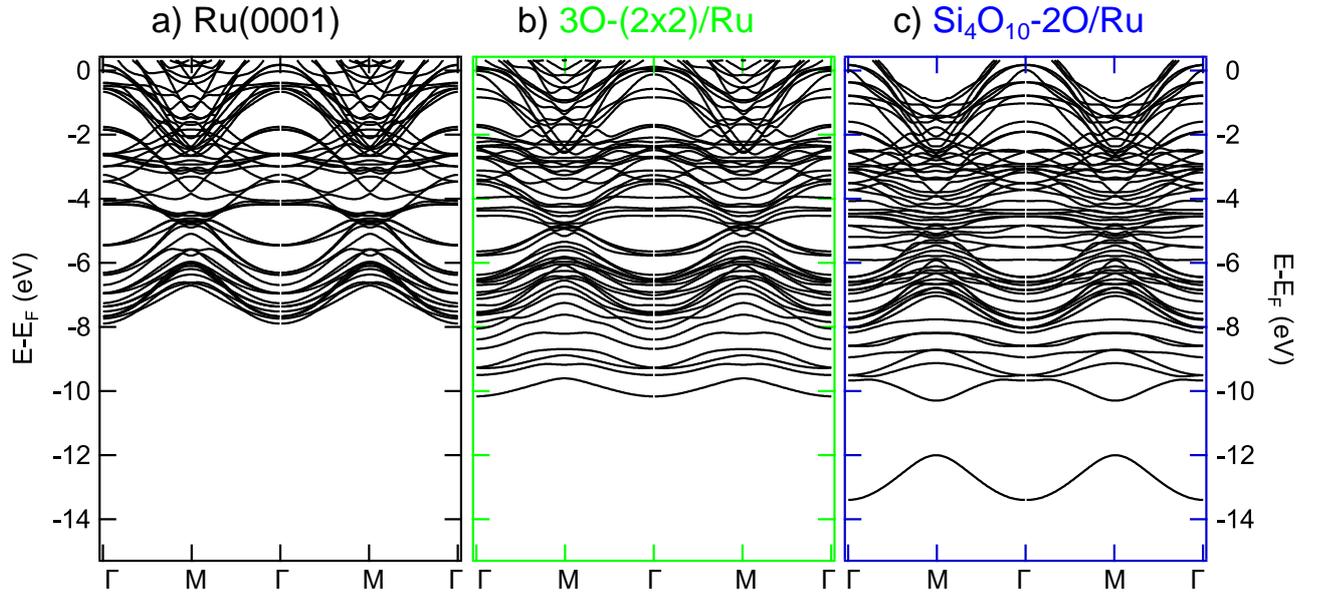


Figure 7: Calculated band structures in $\Gamma - M - \Gamma$ high symmetry line of (a) Ru(0001), (b) 3O-(2 \times 2)-Ru(0001) and (c) HL of 2D silica on Ru(0001) (blue).

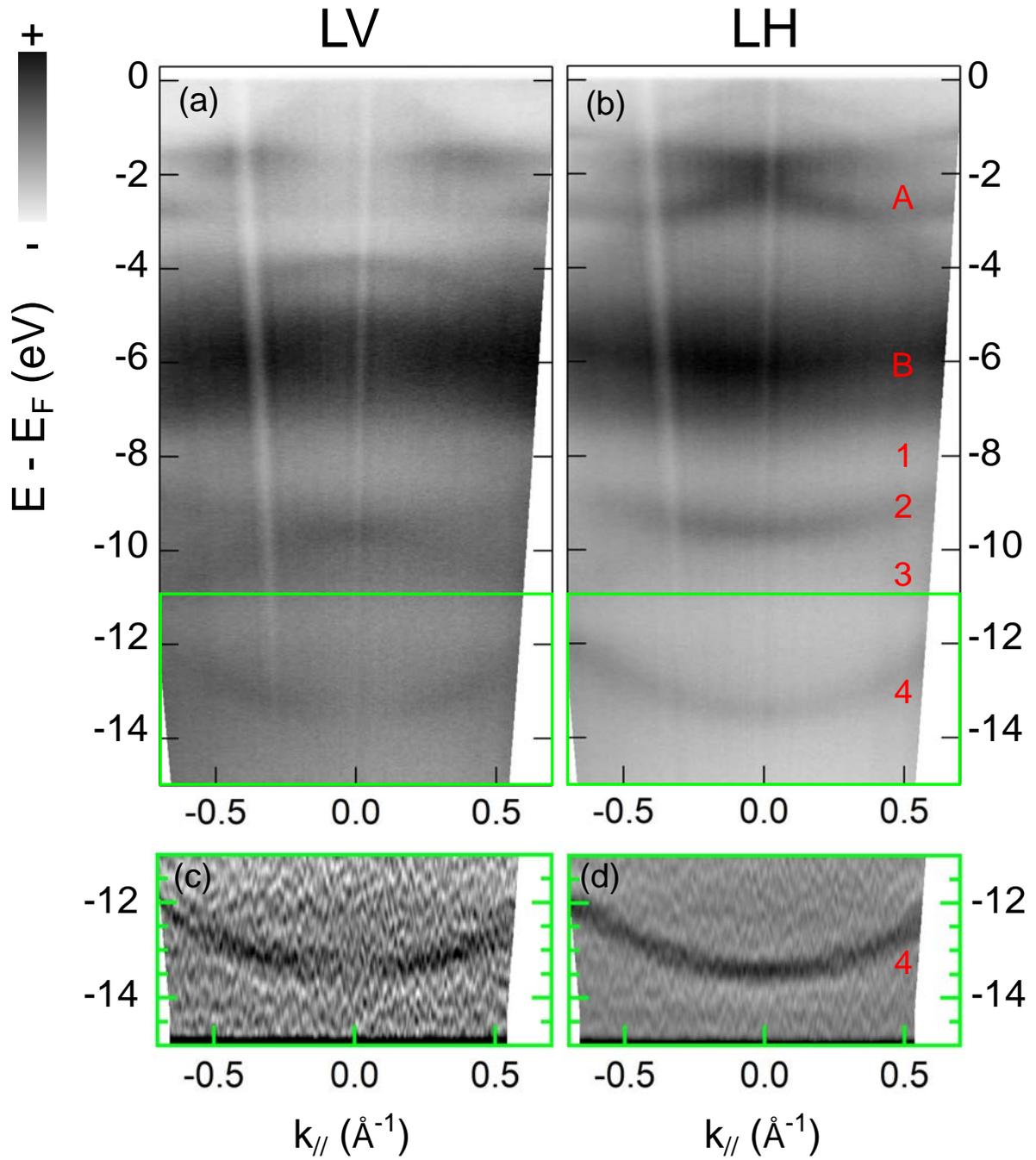


Figure 8: Angle-resolved spectra of HL-silica in the second BZ for (a) LV and (b) LH polarization with $h\nu = 40$ eV. (c,d) corresponding second derivatives calculated in the energy range of $[-11, -15]$ eV.

Curriculum Vitæ



20 rue Emile Gebhart

54000 Nancy, France

+33633228918

geoffroy.kremer@univ-lorraine.fr
geoffroy.kremer@gmail.com

23/12/1992, PACSÉ

Geoffroy Kremer

Curriculum Vitae

Formation

- 10/2015 - présent **Doctorat en physique**, *équipe Surfaces et Spectroscopies, Institut Jean Lamour, Nancy, France*. Installation d'un nouveau dispositif de photo-émission résolue en angle et en spin, et étude de matériaux aux propriétés électroniques remarquables : sous la direction de Yannick Fagot-Revurat et Daniel Malterre
- 09/2014 – 07/2015 **Master 2 de physique**, Matière Condensée et Nanophysique obtenu avec la moyenne de 16.2 (major de promotion), Nancy. Stage de 5 mois réalisé avec Daniel Malterre : étude théorique de la répartition du poids spectral en photoémission
- 09/2013 – 07/2014 **Master 1 de physique**, mention bien, Nancy
- 09/2010 – 07/2013 **Licence de physique**, mention bien, Nancy

Expérience en laboratoire

- Techniques du vide Utilisation quotidienne et connaissances de l'environnement ultra-vide
Divers Présentation/synthèse de résultats, notamment dans le cadre d'une ANR
Spectroscopies ARPES, SR-ARPES, XPS, LEED, AUGER, expérience sur synchrotron (SOLEIL, ELLETRA)

Compétences transverses

- Langues Français (maternel), Anglais (avancé), Allemand (scolaire)
Informatique Igor, CasaXPS, Quantum Espresso, Mathematica, C, Latex, MS-office

Enseignement

- 01/2016 - 06/2018 Encadrement et formation de plusieurs stagiaires de niveau Master
10/2015 - 10/2018 Chargé d'enseignement à hauteur de 64h par an, pour les premières et deuxièmes années de licence de physique (TDs / TP / colles)

Loisirs

Sports	tennis, natation, cyclisme
Musique	guitare, concerts
Autres	cinéma, voyages

Présentations publiques

Août 2018	Oral et poster aux journées de la matière condensée, Grenoble, France. <i>Structure de bandes d'une monocouche de silicatène sur Ru(0001)</i>
Avril 2018	Séminaire au département de physique de l'Université de Fribourg, Fribourg, Suisse. <i>Exploring the electronic properties of 2D layered materials by using a new spin and angle resolved photoemission experiment</i>
Janvier 2018	Oral aux journées des spectroscopies d'électrons, Strasbourg, France. <i>Structure de bandes d'une monocouche de silicatène sur Ru(0001)</i>
Août 2017	Oral à la conférence internationale ECOSS33, Szeged, Hongrie. <i>Band structure of one single layer of silica on Ru(0001)</i>
Février 2017	Oral durant une réunion de travail ANR, Marseille, France. <i>Modification upon phase transformation of the electronic properties of ultrathin silica on Ru(0001)</i>
Septembre 2016	Poster à la conférence Nanomaterials, Nancy, France. <i>Presentation of a new angle and spin resolved photoemission setup connected to the tube Daum</i>
Avril 2016	Poster au colloque Louis Néel, St-Dié des Vosges, France. <i>Présentation d'un nouveau dispositif de photoémission haute résolution, résolue en angle et en spin connecté au tube Daum</i>

Publications

A soumettre	G. Kremer , S. Lisi, M. Sicot, Y. Fagot-Revurat et al. : Electronic band structure of an ultimately thin silicon oxide on Ru(0001)
En préparation	G. Kremer , T. Pierron S. Lisi, M. Sicot, Y. Fagot-Revurat et al. : Transition from half-lamella to lamella of an ultra-thin silicon oxide on Ru(0001) : van der Waals decoupling studied by high-resolution photoemission
En préparation	M. Sicot , J. Granet, G. Kremer et al. : Kondo lattice in metal-free molecular self-assembly on Ag(111)

En préparation

W. June, S. Xing, G. Kremer, M. Sicot, B. Kierren, D. Malterre, G. Contini, D. Rocca, S. Lebegue and Y. Fagot-Revurat : Electronic signature of the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ iodine-induced surface reconstruction on Cu(111) from ARPES and ab initio calculations

Contacts

Daniel Malterre

Professeur à l'Institut Jean-Lamour, Nancy, France
daniel.malterre@univ-lorraine.fr / + 33 3 72 74 24 78

Yannick Fagot
Revurat

Professeur à l'Institut Jean-Lamour, Nancy, France
yannick.fagot@univ-lorraine.fr / + 33 3 72 74 25 10

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous illustrons la pertinence de la technique de photoémission pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux.

Dans la première partie, nous détaillons le développement et la phase de tests d'un nouveau bâti expérimental composé d'une chambre d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) ainsi que d'une chambre de photoémission résolue en angle et en spin (SR-ARPES), connecté au tube Daum à l'Institut Jean Lamour. Les hautes performances de ce nouveau dispositif sont d'une part évaluées par une série de mesures expérimentales sur un système connu de la littérature (état de Shockley à la surface de l'Au(111)), et d'autre part illustrées par l'analyse de matériaux originaux (isolants topologiques, effet Kondo moléculaire ...). Les valeurs de résolution en énergie sont inférieures à 2 meV et 300 meV pour la photoémission utilisant les rayonnements UV (UPS) et X (XPS) respectivement. La résolution angulaire est quant à elle meilleure que $0,2^\circ$ et la température minimale atteignable est de 8,7 K. Finalement, des premières mesures de SR-ARPES ont démontré la capacité de ce nouveau bâti à mesurer les détails les plus fins de la structure de bandes polarisée en spin, se rapprochant ainsi de l'état de l'art dans le domaine. Ce nouveau dispositif est donc pleinement opérationnel.

La seconde partie est consacrée à l'étude d'un oxyde de silicium ultra-mince bidimensionnel (2D) à la surface d'un substrat monocristallin de Ru(0001). Nous étudions tous les stades de croissance en partant du substrat nu de Ru(0001) jusqu'à une bicouche cristalline de cet oxyde, par XPS haute résolution (rayonnement synchrotron) et photoémission résolue en angle (ARPES). Nous confirmons la structure atomique établie dans la littérature pour ce système à la monocouche, avec en particulier l'existence de deux types de liaisons inéquivalentes Si-O-Ru révélées par des mesures inédites d'XPS haute résolution au niveau de la raie de cœur de l' O_{1s} . En outre, nos mesures ARPES mettent en évidence l'existence d'états dispersifs bidimensionnels propres à ce matériau 2D. Alors que la monocouche est fortement connectée au substrat de ruthénium (liaisons covalentes), la bicouche en est déconnectée (liaisons de van der Waals). Notre étude confirme l'existence d'une telle transition avec des signatures claires à la fois en XPS et en ARPES, démontrant notamment la disparition des liaisons Si-O-Ru. Nous démontrons également la robustesse de ce système, qui une fois cristallisé peut être remis à l'air sans modifications majeures de ses propriétés électroniques, lui donnant ainsi un fort potentiel de fonctionnalisation (par exemple au sein d'hétérostructures 2D complexes comme couche isolante).

Finalement, dans une troisième partie nous nous intéressons aux aspects théoriques de la photoémission résolue en angle. Alors que la structure de bandes est périodique dans l'espace réciproque, ce n'est pas le cas de l'intensité de photoémission, qui peut présenter des variations complexes dépendant de nombreux paramètres. Ces aspects sont généralement mal compris par les expérimentateurs. Nous présentons ici un modèle simple récemment proposé qui s'inscrit dans une description en trois étapes du processus de photoémission, et qui permet d'évaluer les éléments de matrice à un électron. Ces éléments de matrice représentent l'ingrédient essentiel permettant de comprendre la répartition du poids spectral en photoémission. Nous démontrons que dans ce modèle ils sont proportionnels à la transformée de Fourier de l'état de Wannier du système considéré, ainsi qu'à un terme de polarisation contenant les effets géométriques inhérents à toute expérience de photoémission. Nous appliquons alors cette approche à des systèmes physiques comme le graphène, ou encore au cas de mesures de dichroïsme circulaire réalisées au niveau des états d et de l'état de Shockley d'un monocristal de Cu(111), mettant ainsi en évidence ses succès et ses limitations.

Mots-clés : Propriétés structurales et électroniques, Photoémission résolue en angle et en spin, Matériaux bidimensionnels, Silice ultra mince, Éléments de matrice à un électron, Dichroïsme circulaire

Abstract

In this work, we highlight the relevance of photoemission spectroscopy for investigating the electronic properties of materials.

In the first part, we tackle the development and the test phase of a new experimental setup which is composed of a molecular beam epitaxy (MBE) and a spin and angle resolved photoemission (SR-ARPES) chambers, connected to the tube at the Institut Jean Lamour. The high performances of this new setup are evaluated. On one hand by measuring well known system from the literature (Shockley state at the Au(111) surface) and on the other hand by studying materials with novel properties (topological insulators, molecular Kondo effect ...). Energy resolution is better than 2 meV for UV photoemission (UPS) and 300 meV for X-ray photoemission (XPS). We also have an angular resolution better than 0.2° and a lowest sample temperature of 8.7 K. Finally, first SR-ARPES measurements demonstrate the ability of this new installation to measure finest details of the spin polarized band structure. In short, this new setup is fully operational.

The second part is dedicated to the study of a two dimensional (2D) ultra thin silicon oxide at the surface of a crystalline Ru(0001) substrate. Both growth and electronic properties are studied by high resolution XPS and ARPES. We confirm the structural model accepted for the system in the literature for the monolayer case. In particular we confirm the existence of two inequivalent Si-O-Ru bonds with unprecedented high resolution XPS measurements on the O_{1s} core level. In addition, our ARPES measurements highlight new dispersive states with 2D character which are unambiguously attributed to this oxide. While the monolayer is strongly connected to the ruthenium substrate (covalent bonds), the bilayer is disconnected from this latter one (van der Waals). Our work confirms the existence of such a transition with unambiguous signatures both in XPS and ARPES, in particular with the breaking of Si-O-Ru bonds. We also demonstrate the robustness of this system which, after being crystallised, can go to atmosphere without fundamental modification of his electronic properties. That gives a lot of potential applications to this 2D crystalline oxide, which could play in the future the role of a wide band gap insulator in 2D heterostructures.

In the last part, we focus on the theoretical aspects of photoemission. While band structure is periodic in the reciprocal space, it is not the case of photoemission intensity which can depend on a lot of parameters. We are motivated by the fact that these considerations are generally not well understood by experimentalists. Here, we present a simple model recently proposed in the three step approach of the photoemission process. With this model we can evaluate the one-electron matrix elements which play a key role to understand the variations of spectral weight in photoemission. In this approach, one-electron matrix elements are proportional to both Fourier transform of the Wannier state of the system and to a polarization term. We apply this model to « real » systems, in particular to graphene and to circular dichroism measurements on Cu(111) sample, highlighting success and limitations of this model.

Keywords : Structural and electronic properties, Spin and angle resolved photoemission, Two dimensional materials, Ultra thin silica, One-electron matrix elements, Circular dichroism