

Contribution à l'étude des propriétés de l'interface métal oxyde GeO/Ru(0001) par STM, XPS/ARPES et SXRD

Thomas Pierron

► To cite this version:

Thomas Pierron. Contribution à l'étude des propriétés de l'interface métal oxyde GeO/Ru(0001) par STM, XPS/ARPES et SXRD. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT: 2021LORR0160. tel-03423309

HAL Id: tel-03423309 https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03423309

Submitted on 10 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4 Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>





Thèse

Pour l'obtention du titre de Docteur en Physique de l'Université de Lorraine École doctorale C2MP

Présentée par

PIERRON Thomas

Contribution à l'étude des propriétés de l'interface métal oxyde GeO/Ru(0001) par STM, XPS/ARPES et SXRD

Thèse soutenue le 30 septembre 2021 à Nancy, devant un jury composé de :

Rapporteurs :

- D'Angelo Marie, Maître de conférences à Sorbonne Université
- Garreau Yves, Professeur à Université de Paris

Examinateurs :

- Andrieu Stéphane, Professeur à Université de Lorraine et Président
- Cheynis Fabien, Maître de Conférences à Aix-Marseille Université
- Guézo Sophie, Maître de Conférences à Université de Rennes

Directeurs :

- Fagot-Revurat Yannick, Professeur à Université de Lorraine
- Kierren Bertrand, Professeur à Université de Lorraine

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Le travail de thèse a la particularité d'être unique mais il est loin d'être le fruit du travail d'une unique personne. Avant de nous plonger dans ce manuscrit je souhaiterai remercier les personnes qui ont rendu possible son existence. Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, ses rapporteurs Marie D'Angelo et Yves Garreau ainsi que ses examinateurs Stéphane Andrieu, Fabien Cheynis et Sophie Guézo pour avoir accepté de lire et d'évaluer ce mémoire.

Je remercie les membres permanents de l'équipe Surface et Spectroscopies avec qui j'ai eu du plaisir à travailler. Mes directeurs de thèse Yannick Fagot-Revurat et Bertrand Kierren sur qui j'ai pu compter pour leurs conseils que ce soit pour les démarches administratives, les discussions scientifiques et la rédaction. Luc Moreau avec qui j'ai appris dès le début toutes les astuces de l'ultravide. Lors du déménagement de l'institut, j'ai pu voir l'envers du décor en démontant l'intégralité du dispositif ARPES/STM, cette période a été et restera la plus enrichissante de ces années. Et finalement Muriel Sicot pour avoir initialement porté ce projet de thèse mais aussi le projet ANR sur Nancy.

De manière plus large maintenant je souhaite remercier les collaborateurs externes à ce travail. Le centre de compétences DAvM de l'institut Jean Lamour pour le support technique des dispositifs expérimentaux. Johan Coraux en tant que responsable du projet ANR mais également Pascal Pochet et Camilo Alvarez Quiceno pour la réalisation de l'intégralité de nos calculs théoriques. L'ensemble des personnes présentent sur les lignes de lumière CASSIO-PEE et SIXS pour leurs accueils chaleureux lors de nos nombreuses venues au synchrotron Soleil.

Une pensée particulière aux doctorants Geoffroy Kremer et Gauthier Masset, l'installation de ces nouveaux dispositifs fut un long chemin mais il a été plaisant à leurs côtés. Et puisqu'une thèse ne s'arrête pas aux portes d'un laboratoire, je souhaite également remercier ma famille ainsi que mes amis avec qui j'ai pu partager les joies comme les déceptions. Que ce soit autour d'un café ou à distance ils ont tous contribué à l'achèvement de ce travail.

Sommaire

	Introduction générale	1
1	Matériaux 2D et oxydes ultra-minces : Contexte et enjeux	3
	1. Les matériaux bidimensionnels	3
	1.1. Le graphène et ses dérivés	3
	1.2. Les dichalcogénures de métaux de transition	5
	1.3. Les matériaux à forte largeur de bande interdite	7
	2. Les oxydes ultraminces	9
	2.1. État de l'art sur SiO	9
	2.2. Propriétés électroniques de SiO	13
	2.3 État de l'art sur GeO	19
	3 Conclusion	15
	4. Bibliographie	24
2	Techniques expérimentales : STM, XPS, ARPES, SXRD	31
	1. Le tube $\mathrm{DA}\nu\mathrm{M}$: plateforme pour l'investigation des propriétés de la matière	31
	1.1. SR-ARPES	31
	1.2. STM	34
	2. La photoémission	36
	2.1. Principes	36
	2.2. Modélisation	37
	2.3. Photoémission des électrons de valence	40
	2.4. Photoémission des électrons de coeur	45
	3. La microscopie en champ proche	47
	3.1. Principes et modélisation	47

Annexes	133
Conclusion générale	131
4. Bibliographie	
3. Conclusion	
2.3. Ajustement des données	
2.2. Identification du modèle atomique	117
2.1. Réduction des données et extraction de l'intensité	
2. Mesure SXRD et ajustement	
1.2. Simulation des tiges de diffraction	
1.1. Rappel des modèles et paramétrisation	
1. Etude DFT de la structure	
4 Etude complémentaire par diffraction de surface	109
5. Bibliographie	
4. Conclusion	
3.2. Caractérisation des propriétés électroniques par ARPES	
3.1. Caractérisation chimique et structurale	
3. Substrat avec une monocouche d'oxyde	
2.2. Caractérisation des propriétés électroniques par ARPES	
2.1. Caractérisation chimique et structurale	
2. Substrat oxydé	
1.2. Caractérisation des propriétés électroniques par ARPES	
1.1. Caractérisation chimique et structurale	
1. Substrat métallique Ru(0001)	
3 Propriétés structurales et électroniques de GeO/F	Ru(0001) 67
6. Bibliographie	63
5. Conclusion	
4.2. Principe de mesure des clichés de diffraction	
4.1. Principes et modélisation	53
4. La diffraction de surface	
3.3. Installation du microscope	
3.2. Principe de l'imagerie par effet tunnel	

Introduction générale

Le développement sans cesse grandissant de nos sociétés est l'un des paramètres majeur de l'orientation de la recherche moderne, laissant certains domaines peu explorés et d'autres totalement maitrisés. Un exemple flagrant est le cas des matériaux bidimensionnels, en effet durant le siècle passé ces composés n'avaient que peu d'intérêt et étaient même qualifiés de thermodynamiquement instable. Cette vision a depuis totalement changé avec la découverte du graphène au début de ce millénaire. Tel un détonateur, il a ouvert la thématique des matériaux bidimensionnels qui ne cesse de s'expandre, à tel point que nous dénombrons à ce jour plusieurs dizaines de ces composés. Ils ont tous des propriétés physiques différentes, offrant ainsi aux chercheurs une véritable palette pour imaginer et concevoir des hétérostructures à l'échelle nanométrique. Cependant l'élaboration de ce type de composé est souvent artisanale et donc très chronophage, c'est pourquoi nous avons recours aux approches théoriques par calculs *ab initio*. Elles sont devenues suffisamment précises pour être prédictives, orientant ainsi les efforts d'élaboration vers des matériaux aux propriétés utiles. Ces propriétés diffèrent de manière conséquente du matériau massif et les mécanismes à l'origine de leurs modifications ne sont pas clairement établis, ce travail de thèse ainsi que celui qui le précède a pour but de tenter de les comprendre. Ils rentrent dans une large collaboration au sein d'un projet ANR qui a pour objectif ultime de piloter via un paramètre extérieur (température, champ électrique, contrainte etc.) une transition de phase pour l'un de ces composés.

Les premières recherches de notre équipe sur cette thématique se sont orientées sur un oxyde ultramince de silicium élaboré à la surface d'un cristal de ruthénium. Elles ont permis de fabriquer l'interface métal oxyde constituée d'une monocouche ainsi qu'une bicouche et d'en étudier les propriétés électroniques. Si celles de la bicouche sont comprises, la description des propriétés électroniques de l'interface s'est avérée plus complexe avec l'impossibilité de réconcilier les calculs *ab initio* avec les résultats expérimentaux de mesure de structure de bande dans le cas de l'oxyde de silicium. Partant de ce constat nos recherches se sont orientées vers la compréhension de ces difficultés. Pour répondre à cette question et identifier la source des problèmes rencontrés, nous avons substitué les atomes de silicium par des atomes de

germanium.

Cette thèse se consacre donc à l'élaboration et à la caractérisation de l'oxyde de germanium sous sa forme la plus fine, la monocouche. Ce travail a mobilisé diverses techniques, en effet l'Institut Jean Lamour s'est doté d'une plateforme multi techniques permettant la fabrication et la caractérisation de matériaux *in situ* avec notamment deux dispositifs propres à la physique des surfaces, la photoémission (XPS et ARPES) et la microscopie en champ proche (STM). Si la partie photoémission a déjà fait l'objet d'une thèse, ce n'était pas le cas de la partie microscopie. L'étude en laboratoire a donc commencé par l'installation et la calibration du microscope. Une fois cette étape complexe réalisée, nous avons pu élaborer cet oxyde et déterminer une partie de ses propriétés. Pour compléter notre étude, du temps de mesure sur synchrotron a été obtenu. Il a permis d'étendre l'étude des propriétés électroniques avec l'utilisation de la photoémission dépendante de l'énergie et de la polarisation des photons mais également d'obtenir plus d'informations structurales avec la diffraction de surface. Pour une meilleure compréhension de nos données, elles sont confrontées à des calculs DFT de structure et de structure de bande menés par nos partenaires de l'ANR, le CEA de Grenoble.

Le présent manuscrit relate donc cette étude vue à travers le prisme de la photoémission, de la microscopie en champ proche, de la diffraction de surface et des calculs *ab initio*. Après un bref chapitre introductif sur les matériaux bidimensionnels, nous présenterons en détail les techniques expérimentales qui constituent le cœur de notre savoir-faire (photoémission et microscopie à effet tunnel) puis la diffraction de surface. Cette dernière technique est totalement nouvelle pour notre équipe, elle vient donc enrichir son socle de compétence. Le chapitre trois constitue l'essentiel des résultats de cette thèse avec les modélisations DFT et les mesures de photoémission. Le dernier chapitre est dédié à une étude structurale complémentaire réalisée par diffraction de rayon X de surface. A la suite de ce travail, nous avons débuté un transfert de croissance de ces films minces sur substrat technologique dans le but de faciliter les collaborations avec les équipes de recherches intéressées par ces systèmes.

— Chapitre 1 —

Matériaux 2D et oxydes ultra-minces : Contexte et enjeux

1. Les matériaux bidimensionnels

Cette partie de premier chapitre a pour objectif de définir le cadre dans lequel se positionne ce travail. Ce cadre est celui des matériaux bidimensionnels ou plus communément appelés matériaux 2D. Cette thématique de recherche a connu une réelle expansion suite à la découverte du vrai premier matériau 2D³², le graphène³⁷. Le passage d'un composé 3D à un composé 2D s'accompagne d'importants changements de ses propriétés tant du point de vue mécanique qu'électronique. Pour illustrer ces changements nous allons présenter de manière brève quelques uns de ces matériaux en les classifiant par leur structure de bandes. Nous allons présenter les cas particuliers des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. Les oxydes ultraminces sont un type particulier d'isolants, ils feront l'objet d'une partie dédiée.

1.1. Le graphène et ses dérivés

Historiquement le graphène fut étudié théoriquement par P.Wallace⁵⁰. En utilisant une approche *tight binding* du réseau en nid d'abeille, il démontre que le graphène est un semiconducteur avec une largeur de bande interdite nulle. La connexion entre la bande de valence et la bande de conduction s'effectue uniquement au niveau des points K de la zone de Brillouin (comme l'illustre la structure de bande présentée sur la figure 1.1.1.).

Cette particularité de la structure de bande aux points K confère au graphène une grande mobilité de ses porteurs de charge (allant du millier de cm²/[V s] au million^{5;15}). Ces fortes valeurs tirent leur origine de la structure du graphène. Si nous regardons sur la figure 1.1.2. la structure atomique de ce composé, nous remarquons qu'il est constitué d'orbitales sp^2 . Ces orbitales sont issues du passage de l'état fondamental du carbon isolé (de configuration électronique $1s^22s^22p^2$) à un état excité (de configuration électronique $1s^22s^22p^3$). Le gain en énergie engendré par la formation de la liaison chimique compense l'énergie de l'état excité. Cette hybridation conduit à la formation de trois orbitales sp^2 orientées à 120° ainsi que d'une orbitale p_z orientée perpendiculairement aux trois précédentes. Les orbitales sp^2 vont former via, des liaisons σ , le réseau en nid d'abeille d'atomes de carbone alors que les orbitales p_z vont former des liaisons π . Ces liaisons sont fortement délocalisées, c'est donc elles qui contribuent à la forte conductivité du graphène. Cette propriété fait du graphène un excellent candidat aux applications hautes fréquences. A cette propriété nous pouvons ajouter le fait que les atomes de carbone ont une masse faible, cela conduit à un couplage spin-orbite faible dans un feuillet de graphène. Ce qui permet de transporter des courants polarisés en spin sans modifier leurs polarisations (*spintronics*).



FIGURE 1.1. – Relation structure propriétés électroniques dans le graphène

L'attrait qu'a suscité la découverte du graphène a naturellement conduit à l'étude des autres éléments du groupe IV sous leurs formes bidimensionnelles. Le premier d'entre eux fut le silicium. Il a été analysé pour la première fois de manière théorique par K.Takeda⁴⁶ en 1994 et ce n'est qu'en 2007 qu'il fut nommé silicène par Guzman-Verri¹⁴. Il possède également une structure de bande avec cônes de Dirac (sous sa forme *freestanding*), ce qui lui garantit une grande mobilité de ses porteurs de charge et donc de potentielles applications dans le domaine de l'électronique. Cependant l'absence de bande interdite empêche son utilisation brute dans des dispositifs de type transistor à effet de champ. Pour répondre à ce problème, les chercheurs ont étudié comment synthétiser le silicène et comment contrôler la bande interdite sans pour autant altérer ses propriétés électroniques.

La synthèse de ce feuillet de silicium fut plus complexe que dans le cas du graphène car le silicène n'existe pas sous forme lamellaire comme le graphite. L'élaboration de ce type de composé est alors impossible par exfoliation, elle passe par des techniques de pointes comme l'épitaxie par jet moléculaire à la surface de métaux. C'est au début des années 2010 que l'existence de ce composé fut démontrée par plusieurs équipes^{8;24;49}. Ses propriétés électroniques ont été déterminées entre autre par ARPES^{2;49}, elles montrent une dispersion différente de celle du graphène. En effet à la surface d'un substrat d'argent orienté dans la direction (111) la structure de bande du silicène présente une bande interdite en K d'une largeur de 0,33 eV. Cette différence fondamentale avec le graphène provient de la nature des liaisons atomiques. Dans le cas du graphène les atomes de carbones sont hybridés sp^2 , ce qui conduit à la formation d'un réseau hexagonal parfaitement plan. Dans le cas du silicène les atomes de silicium sont à la fois hybridés sp^2 et sp^3 , ce qui engendre une corrugation du réseau hexagonal. Elle a pour effet de briser la symétrie hexagonale et donc d'ouvrir une bande interdite². Sa largeur est alors directement reliée à l'interaction qu'a le substrat avec le silicène, donc il est possible de la piloter par le choix de la surface sur laquelle le matériau est élaboré¹⁰. Ce point est particulièrement intéressant car il permet d'envisager directement le silicène dans des dispositifs électroniques.

Par ces deux exemples, nous illustrons parfaitement l'intérêt de la réduction de dimension. Elle a pour effet d'augmenter de manière significative la mobilité des porteurs de charge et de modeler la structure de bande via différentes interactions avec les substrats. Ces deux effets sont loin d'être les seuls car le changement de dimension s'accompagne également de changements des propriétés mécaniques, chimiques et optiques.

1.2. Les dichalcogénures de métaux de transition

Le changement le plus important des propriétés optiques engendré par la réduction de dimension se manifeste dans les matériaux à base de métaux de transition et de chalcogènes. Ces composés ont une formule chimique de type $MX_2^{7;52}$, où M est le métal de transition (*i.e.* Mo, W, Ta, Nb, ...) et X un chalcogène (*i.e.* S, Te, Se). Ils se trouvent sous forme de feuillet constitué de deux couches d'atomes X séparées par un plan d'atomes M. Cet arrangement atomique conduit à un matériau lamellaire dans lequel chaque feuillet est en interactions avec les autres (il est représenté sur la figure 1.2.).

La faiblesse de l'interaction entre plans permet un glissement entre feuillets, ce qui donne à ce matériau de très bonnes propriétés mécaniques. L'autre conséquence de ces interactions est qu'il est possible de choisir assez facilement l'épaisseur du matériau en fonction de son application. La finesse peut être faible à tel point que récemment une application a été fabriquée à partir d'un simple feuillet de MoS_2^{40} .

Les dichalcogénures de métaux de transition semi-conducteurs comme le MoS_2 présentent une largeur de bande interdite de l'ordre de l'électronvolt (1,23 eV dans le cas du



FIGURE 1.2. – Structure la
mellaire d'un composé $\mathrm{MX_2}^{23}$

 MoS_2^{16}). Cette largeur de bande donne un intérêt important pour une utilisation dans le domaine de l'optique, cependant, la nature indirecte de cette bande interdite ne permet pas d'observer des transitions optiques. Néanmoins le changement de nature de la bande interdite peut se faire par le passage du matériau 3D à un simple feuillet. Cette transition fut observée pour la première fois par K. Mak par photoluminescence³⁰, les auteurs ont mis en évidence l'émission de photons d'environ 1,9 eV d'énergie uniquement pour le régime de la monocouche. Afin de comprendre l'origine de cette transition des calculs DFT de structure de bande ont été réalisés en fonction du nombre de couches de MoS_2^{45} , ils sont présentés sur la figure 1.3. L'étude DFT vient confirmer les mesures en photoluminescence, le passage d'une bande interdite indirecte à directe. En effet, pour le matériau en volume (à gauche sur la figure 1.3.) le maximum de la bande de valence est situé en Γ et le minimum de la bande de valence est localisé entre le point Γ et K. La réduction d'épaisseur entraine le déplacement de ces deux points jusqu'à observer leur alignement en K (à droite sur la figure 1.3.). Ce changement est la conséquence de la suppression des interactions entre atomes de soufre de chaque feuillet²³.



FIGURE 1.3. – Structure de bande calculée pour un échantillon de MoS_2 comportant N couches, quatre couches, deux couches et une couche (de gauche à droite)⁴⁵

L'apparition de propriétés optiques dans cette classe de matériaux permet leur utilisation dans de nombreux dispositifs. Ils sont utilisés dans des transistors, phototransistors, capteurs biochimiques et même dans des jonctions P-N (lorsqu'il est combiné avec un autre dichalcogénure de métaux de transition). La large gamme de ces matériaux vient enrichir le panel déjà existant de matériaux 2D cités dans la section précédente offrant ainsi aux chercheurs de multiples combinaisons possibles pour réaliser par empilements des dispositifs originaux à l'échelle nanométrique.

1.3. Les matériaux à forte largeur de bande interdite

L'émergence des composés 2D à largeur de bande interdite faible voire nulle a fait naitre de nouvelles contraintes propres à cette thématique. Dans le but d'intégrer ces composés dans des dispositifs tout en préservant leurs propriétés il faut prêter une attention toute particulière au choix du substrat. Si nous prenons le cas du graphène sa structure sous forme de monocouche de carbone est très sensible à son environnement tant du point de vue mécanique que du point de vue électronique, cette forte sensibilité est la source de fluctuation des propriétés. La mobilité des porteurs de charge dans le graphène illustre parfaitement cette problématique, en fonction du substrat sur lequel est déposé le feuillet d'atomes de carbone la mobilité passe de $15000 \,\mathrm{cm^2/[Vs]}$ sur un substrat en silicium³⁶ à $200000 \,\mathrm{cm^2/[Vs]}$ pour une mesure sans substrat²⁵. Cette forte disparité des valeurs de la mobilité tend à montrer que les propriétés du graphène sont limitées par le substrat. Cette limitation provient sans doute de phénomène de diffusions sur des impuretés ainsi que du piégeage des états électroniques par la rugosité de la surface. La solution idéale est l'utilisation d'un graphène en freestanding, cependant la mise en œuvre de ce type de dispositif est très complexe. Pour contourner cette difficulté la communauté des 2D a tenté de chercher une alternative en se tournant vers les composés à forte largeur de bande interdite, l'archétype de ces matériaux est le h-BN (nitrure de bore hexagonal). Analogue du graphène avec son réseau en nid d'abeille, il est constitué d'un unique plan d'atomes d'azote et de bore en alternance. Son paramètre proche de celui du graphène permet de le déposer à sa surface voir même de l'encapsuler, préservant ainsi une grande partie ses propriétés électroniques.

L'intérêt pour les isolants de faible épaisseur ne s'arrête pas au cas du nitrure de bore. Une autre classe de matériaux est intensément étudiée depuis une décennie, ce sont les oxydes ultraminces. L'étude de ce type d'interface fut initiée par le milieu de la catalyse. Dans ce domaine tout à fait différent de celui de l'électronique, les surfaces des oxydes sont utilisées dans divers processus chimiques. Les catalyseurs sont en général des nanoparticules de métal supportées par un matériau poreux tel que la silice ou l'alumine par exemple. Les réactions sont d'une grande complexité étant donné la multitude de paramètres intervenant (température, pression, rugosité etc.). L'un des aspects les plus importants à comprendre est l'interaction qu'a le métal avec le support qu'est l'oxyde. Cependant, les oxydes sont isolants et complexes à élaborer, ce qui rend quasiment impossible l'utilisation de techniques comme la photoémission ou le STM pour étudier leurs propriétés électroniques. Pour contourner ce problème la communauté de la catalyse a commencé à élaborer les oxydes sous des formes minces. Pour des raisons de praticité, ces isolants sont élaborés à la surface de métaux. En effet, la science des surfaces métalliques est suffisamment avancée pour proposer des substrats monocristallins de grande qualité. De plus la fabrication à leurs surfaces confère aux oxydes minces des propriétés de conduction, ce qui permet de les étudier avec une approche science des surfaces via des techniques telles que la photoémission, la diffraction d'électrons ou même



FIGURE 1.4. – Densité d'états en fonction du nombre de couche d'oxyde de manganèse à la surface d'un cristal d'argent 41

le STM. Il est alors possible de former de manière très précise des films bien ordonnés et de venir y déposer des particules métalliques pour étudier les processus élémentaires de la catalyse.

L'étude des films minces d'oxydes dont les propriétés structurales et électroniques sont proches des matériaux massifs a rapidement fait émerger de nouvelles formes d'oxydes. Ces oxydes dit ultraminces ont une structure différente des précédents et donc des propriétés électroniques potentiellement modifiées. Ils ont une épaisseur de quelques nanomètres voir moins, dans ce régime de taille des propriétés inattendues peuvent apparaitre. L'interaction qu'a la couche mince avec le substrat ne permet plus d'extrapoler les propriétés de la couche mince à celles de la couche ultramince⁹. Cela a conduit à l'émergence d'une multitude de questions comme l'influence du métal sur lequel la couche est élaborée, l'influence des contraintes structurales dans les propriétés chimiques et électroniques de l'oxyde ou encore à partir de quelle épaisseur le film est considéré comme ultramince. Comme souvent dans les sciences les réponses ne sont pas tranchées et dépendent de l'oxyde considéré, ce qui permet d'envisager ces systèmes dans des applications potentiellement nouvelles et très variées.

Pour illustrer ces changements nous allons simplement présenter celui de l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction de l'épaisseur du film. La figure 1.4. illustre ce phénomène dans le cas d'une couche d'oxyde de manganèse à la surface d'un cristal d'argent⁴¹. La largeur diminue plus le nombre de couches d'oxyde augmente puis elle tend vers la valeur du matériau massif pour trois couches. Cet exemple montre qu'il est possible de modifier les propriétés d'un oxyde en ajustant son épaisseur à la surface d'un métal. Beaucoup d'autres modifications des propriétés ont été observées lors de la réduction de taille des couches, l'article de L.Giordano¹¹ reprend les potentielles applications de ces oxydes. Ce bref aperçut des matériaux bidimensionnels établit le cadre dans lequel ont été effectués ces travaux. A présent, nous allons dresser l'état de l'art des deux systèmes qui ont fait l'objet de notre attention, à savoir les oxydes de silicium et de germanium.

2. Les oxydes ultraminces

Dans ce travail, nous nous sommes consacrés à deux oxydes ultraminces, l'oxyde de silicium et de germanium. Ces deux systèmes sont particulièrement intéressants car ils possèdent différentes configurations, chacune fonction de la méthode d'élaboration. Dans cette partie nous allons présenter les résultats publiés sur ces systèmes au commencement de cette thèse jusqu'à ce jour.

2.1. État de l'art sur SiO

Historiquement la première réussite expérimentale sur cette thématique fut la synthèse de couche d'oxyde de silicium. L'étude de cette interface menée par T.Schroeder⁴² avait pour but de comprendre finement le comportement d'un film mince d'oxyde à la surface d'un métal. Ce type de jonction est utilisé dans les transistors de type MOSFET (jonction Si/SiO). Cependant la miniaturisation amène à utiliser des oxydes de très faible épaisseur (inférieure au nanomètre³⁴), ce qui conduit à l'apparition de phénomènes parasites tels que les courants de fuites. Pour faciliter la croissance d'oxyde de silicium, les auteurs ont remplacé le substrat de silicium couramment utilisé dans l'industrie par un substrat de molybdène orienté dans la direction (112). A la surface de ce métal, l'oxyde de silicium cristallise sous sa forme la plus fine, à savoir la monocouche. La finesse de ce système laisse entrevoir l'utilisation des techniques de surfaces pour le caractériser.

La composition de ce film était justifiée par spectroscopies d'électrons (XPS et AES) alors que la symétrie de la structure était justifiée par diffraction d'électrons (LEED). Par la suite, des techniques plus modernes sont venues compléter cette étude jusqu'à résoudre la structure de ce système.

A la surface (112) d'un monocristal de molybdène, l'oxyde de silicium se présente comme un enchainement bidimensionnel de tétraèdres SiO partageant leurs sommets et dont un atome est relié au molybdène⁵¹. La surstructure formée est épitaxiée en (2x2) à la surface du métal. Cette première réussite fut démontrée par l'utilisation conjointe de la microscopie en champ proche et des mesures IRAS comparées à des spectres simulés par DFT. L'image STM (non présentée ici) permet de vérifier l'arrangement hexagonal des atomes et la relation d'épitaxie est confirmée par les spectres IRAS. En effet la DFT proposait trois modèles énergétiquement proches pour cette interface (ils sont notés A, B et C sur la figure 2.5.2.). La simulation des spectres IRAS comparée à leurs mesures (présentées figure 2.5.1.) a permis



FIGURE 2.5. – Comparaison des spectres IRAS mesurés sur la monocouche d'oxyde de silicium à la surface du molybdène avec les spectres simulés à partir des modèles atomiques proposés par DFT^{51}

de sélectionner le modèle A. Par la suite d'autres études sont venues confirmer ce résultat^{12;17;43;47} lançant ainsi l'étude de l'oxyde de silicium à la surface de nombreux métaux nobles tels que le palladium^{1;54}, le platine ainsi que le ruthénium⁵³. C'est sur ce dernier que nous allons nous attarder car il est le plus polyvalent des quatre métaux que nous venons de citer.

La croissance de ce type d'oxyde est pilotée par deux paramètres, le premier est l'accord paramétrique entre la maille de surface du métal et celle de l'oxyde et le second est l'affinité qu'a le substrat avec l'oxygène. La propension que ce dernier à faire des liaisons chimiques avec l'oxygène va soit favoriser la croissance (forte affinité) soit au contraire la rendre impossible (faible affinité). Le choix du substrat apparait comme le critère essentiel à la réalisation de ces systèmes. Dans le cas d'un substrat de ruthénium, le paramètre de maille de l'oxyde de silicium est quasiment deux fois supérieur à celui du métal, ce qui autorise l'épitaxie d'une monocouche en (2x2)³³ à sa surface et cela avec le minimum de contraintes. De plus, l'affinité du ruthénium vis-à-vis de l'oxygène est intermédiaire, cette propriété permet la cristallisation d'une autre forme de l'oxyde de silicium, la bicouche. En contraste avec la forme monocouche (présentée sur la figure 2.6.1.) cette structure en bicouche est déconnectée via la brisure de la liaison silicium avec le métal et elle contient un second plan d'oxyde (présentée sur la figure 2.6.3.). Il en résulte une structure lamellaire symétrique formée de deux plans miroirs de tétraèdre SiO en interaction de Van der Waals avec la surface du ruthénium⁵³.

Sa structure a été résolue par mesures STM, IRAS et simulations DFT. Les mesures IRAS ainsi que leurs simulations pour la monocouche et la bicouche sont respectivement



3. Modèle de la bicouche 53



présentées sur les figures 2.6.2. et 2.6.4. Pour la monocouche le spectre est constitué de quatre composantes, deux d'entre elles correspondent aux vibrations des liaisons Si-O-Si (fréquences $1076 \,\mathrm{cm^{-1}}$ et $677 \,\mathrm{cm^{-1}}$) et les deux autres correspondent aux vibrations des liaisons Si-O-Ru (fréquences $1160 \,\mathrm{cm}^{-1}$ et $820 \,\mathrm{cm}^{-1}$). Le passage à la forme bicouche modifie le spectre IRAS, en effet les composantes associées à la liaison Si-O-Ru ont complétement disparu alors que les composantes associées aux liaisons Si-O-Si se voient légèrement décalées puis renforcées. Ce comportement est observé expérimentalement ce qui prouve clairement que l'oxyde n'est plus en interaction directe avec le substrat. Nous avons donc une couche mince en interaction de Van der Waals avec le ruthénium. D'autres méthodes ont permis de mettre en évidence cette déconnexion notamment l'XPS¹⁸ ainsi que l'exfoliation. L'exfoliation de la bicouche démontre le caractère faible de la liaison entre la couche et le substrat.

La première réalisation du changement de substrat a été obtenue par Büchner⁶. La bicouche de silicium a été préalablement élaborée sous sa forme non cristalline à la surface du ruthénium. Après caractérisation de la couche obtenue, la surface est sortie à l'air libre puis elle est enduite de résine PMMA (*polymethylmethacrylate*) par *spin-coating*. En parallèle une surface de platine (111) est préparée sous vide puis oxydée pour limiter sa réactivité à l'air. Une fois la résine séchée, elle est décollée du ruthénium puis posée directement sur le platine. La dernière étape à l'ambiant consiste à chauffer le platine surmonté de la résine pendant trois heures pour l'évaporer. Au final l'échantillon est replacé sous vide et dégazé par un chauffage à 800 °C afin d'être caractérisé par LEED, AES et STM.

La figure 2.7. reprend l'étude STM et LEED, elle compare les deux substrats avant et après exfoliation. La caractérisation de la surface de ruthénium par LEED après dépôt de l'oxyde de silicium montre un diagramme de diffraction hexagonal avec la présence d'un anneau. Les tâches sont la signature du substrat alors que l'anneau lui est caractéristique de la bicouche (elle est à l'état de verre). L'image STM de l'échantillon montre la présence d'une structure à la surface du ruthénium comportant des trous. Après exfoliation à l'air et remise sous vide le diagramme de diffraction ne présente plus d'anneau et l'image STM permet d'identifier une surface sans oxyde (absence de trous). Le comportement inverse est observé sur l'échantillon de platine (figure 2.7.2.) dont la couche d'oxyde de silicium a été exfoliée puis transférée sur un autre substrat. Cette expérimentation démontre la faiblesse de l'interaction de ce type de système avec le substrat mais également sa grande robustesse, ce qui permet de l'envisager dans le domaine des nanotechnologies.



1. Surface $\operatorname{Ru}(0001)$

2. Surface Pt(111)

FIGURE 2.7. – Démonstration de l'exfoliation d'une bicouche d'oxyde de silicium⁶. Le schéma de principe est présenté en (a, b), le suivi LEED est sur les images (c, d) et le suivi STM est sur les images (e, f).

2.2. Propriétés électroniques de SiO

Après cette présentation générale nous allons nous intéresser au cas particulier de l'oxyde de silicium vu à travers le prisme de la photoémission. Nous allons présenter nos résultats publiés sur la monocouche d'oxyde de silicium¹⁸ avec les conclusions et les questions que cette étude a soulevé ainsi que nos résultats sur la bicouche¹⁹.

Résultats précédents pour la monocouche et la bicouche de SiO

L'oxyde de silicium a été élaboré par épitaxie par jet moléculaire puis étudié par photoémission. Pour poser les jalons de cette étude, nous comparons sur la figure 2.8. les spectres XPS obtenus pour trois surfaces (la troisième étant la surface (2x2)-30 qui sert de référence).

- La surface (2x2)-3O est composée de trois atomes d'oxygène adsorbés à la surface du ruthénium. Sa raie XPS est constituée d'une seule contribution située à 529,9 eV d'énergie de liaison (profil vert sur la figure d 2.8.).
- L'interface de la monocouche est plus riche en oxygène. En effet, le modèle présenté en a et b montre qu'il existe quatre sites inéquivalents pour l'oxygène. Le premier est le site O-Ru qui correspond à l'oxygène adsorbé à la surface (composante située à 529,9 eV), le second est le site Si-O-Si qui lie les atomes de silicium entre eux (composante située à 531,1 eV) et les deux derniers sont les sites Si-O-Ru qui lient la couche au substrat (composantes situées à 529,1 eV et à 530,1 eV). La raie XPS obtenue sur la ligne de lumière Cassiopee permet de résoudre trois d'entre elles (profil bleu figure d 2.8.).
- L'interface de la bicouche est moins riche en sites d'oxygène. La rupture de la liaison entre la couche et le substrat conduit à la suppression de deux sites inéquivalents pour l'atome d'oxygène (le modèle est présenté sur la figure b). La raie XPS (profil rouge figure d 2.8.) ne comporte plus que deux contributions caractéristiques de la liaison Si-O-Si et O-Ru, elles sont situées respectivement à 532,0 eV et à 529,9 eV d'énergie de liaison.

L'étude XPS de ces trois surfaces avec comparaison aux modèles structuraux permet clairement de valider les structures de ces oxydes. La suppression de deux des contributions lors du passage de la monocouche à la bicouche montre clairement que la bicouche est en interaction faible avec le substrat.

Nous regardons à présent les mêmes surfaces mais cette fois-ci en ARPES. L'objectif de ces mesures est d'identifier clairement les états issus du substrat oxydé et ceux issus des oxydes, elles sont présentées sur la figure 2.9.

• La structure de bande de la surface (2x2)-3O présentée en a montre de nombreuses bandes localisées dans la gamme d'énergie [0; -7] eV. Ces bandes correspondent globalement à celles couramment observées dans la littérature³⁵ avec quelques modifications



FIGURE 2.8. – Interprétation des spectres XPS de la raie O 1s avec les modèles atomiques proposés par DFT (a. ruthénium avec monocouche b. ruthénium avec bicouche)

autour de -2 eV et de de -6 eV. Le gain de poids spectral dans ces régions correspond aux bandes liées aux atomes d'oxygène adsorbés.

- Une fois le dépôt de la monocouche réalisé, la structure de bande est modifiée par l'ajout de nouveaux états. Parmi eux on distingue les états qui sont issus de la couche d'oxyde en elle-même et ceux qui proviennent de son interaction avec le substrat. Les états de l'oxyde sont à haute énergie de liaison (ils sont notés 1 et 2 sur la figure b) alors que ceux issus de l'interaction sont à plus basse énergie de liaison (ils sont à environ -9 eV et sont notés 3 et 4).
- Une fois le dépôt d'une seconde couche d'oxyde fini, la structure de bande est à nouveau modifiée. Les états situés à $-9 \,\mathrm{eV}$ ont disparu alors que les états 1 et 2 persistent. Deux nouveaux états (notés A et B sur la figure c) ont fait leur apparition autour de $-5 \,\mathrm{eV}$ et de $-7 \,\mathrm{eV}$. La dernière modification concerne les états O-Ru qui sont éteints par la présence de la bicouche. Leur extinction permet d'estimer la largeur de la bande interdite de la bicouche (environ $5 \,\mathrm{eV}$). L'ensemble de ces points sont reproduits par la DFT¹⁹.

L'étude ARPES des trois surfaces permet de déterminer les propriétés électroniques de l'oxyde de silicium. Tout comme en XPS le passage de la monocouche à la bicouche montre la suppression des états Si-O-Ru.



 $\begin{array}{l} {\rm FIGURE}\ 2.9.-{\rm Comparaison}\ {\rm des}\ {\rm mesures}\ {\rm ARPES}\ {\rm à}\ 40\,{\rm eV}\ {\rm pour}\ {\rm différentes}\ {\rm surfaces}:{\rm a.}\\ {\rm ruthénium}\ {\rm oxydé}\ {\rm b.}\ {\rm ruthénium}\ {\rm avec}\ {\rm monocouche}\ {\rm c.}\ {\rm ruthénium}\ {\rm avec}\ {\rm bicouche}\ {\rm d.}\ {\rm densité}\\ {\rm d'états}^{19} \end{array}$

Désaccords ARPES par rapport à la DFT dans la monocouche de SiO

Pour aller plus en détails sur les propriétés électroniques de la monocouche nous restreignons la gamme en énergie [-7; -13] eV, dans cet intervalle les bandes du substrat sont absentes donc la comparaison entre ARPES et DFT est directe.

La structure de bande de la monocouche d'oxyde de silicium est composée de quatre bandes (labélisées de bas en haut par les chiffres 1, 2, 3 et 4 sur la figure 2.10.). Sur les deux premières images (2.10.1. et 2.10.2.) nous avons accentué le contraste pour mettre en évidence la présence d'une bande interdite de 1,4 eV au point M ainsi qu'une dispersion linéaire au point K entre la bande 1 et la bande 2. Ces deux éléments sont la signature d'un système bidimensionnel donc les états constituants ces bandes sont découplés du substrat. Pour observer les bandes 3 et 4 nous avons diminué le contraste de l'image 2.10.1. on remarque au niveau du point Γ la présence de deux bandes. Elles ont une concavité inversée, la première bande vient croiser la bande 2 en Γ alors que la seconde a une dispersion quasiment plate. Les principales caractéristiques de la structure de bande étant déterminées, nous avons confronté nos mesures avec des calculs DFT réalisés par nos partenaires de l'ANR.

Ils ont été effectués via le code VASP avec comme fonctionnelle la LDA et sont présentés sur la figure 2.10.4. Les formes des bandes 1 et 2 sont correctement reproduites, en effet il y a bien la présence d'une bande interdite en M et d'un cône de Dirac en K. En revanche, le calcul ne parvient pas à reproduire les bandes 3 et 4. La bande 3 ne vient pas croiser la bande 2 ce qui a pour conséquence de former une bande interdite en Γ et sa concavité est inversée. La bande 4 apparait comme deux bandes dans le calcul car expérimentalement nous n'avons sans doute pas la résolution nécessaire pour les différencier. Elle a également une



FIGURE 2.10. – Comparaison des mesures ARPES à 40 eV avec les calculs DFT projetés sur les différents types d'atomes (• O, • Si)

concavité inverse de celle mesurée et vient croiser la bande 3. En résumé de cette étude nous avons réussi à reproduire un oxyde dans sa forme la plus fine et d'en mesurer ses propriétés électroniques. Cependant nous constatons un réel désaccord entre théorie et expérience. Cela pose une question plus fondamentale, celle de la capacité de la DFT à décrire de manière exacte ces systèmes complexes. En effet, ces derniers sont constitués d'une interface entre un isolant et un métal avec en plus la présence d'interaction de Van der Waals, ce qui augmente considérablement la difficulté. Pour essayer de trouver la source de ce problème nous avons effectué une batterie de tests, le premier d'entre eux fut le choix de la fonctionnelle.

Les difficultés de la DFT à prédire la largeur des bandes interdites est un phénomène connu de la littérature. De manière générale les calculs ont tendance à minimiser cette largeur³⁸ et pour y remédier des corrections au niveau de la fonctionnelle sont nécessaires. Dans notre cas la largeur de la bande interdite est surestimée par la théorie, toutefois un changement de fonctionnelle n'est pas une hypothèse à exclure.

Optimisation des calculs DFT : changement de fonctionnelle

Pour ce test, nos collaborateurs ont sélectionné, en se basant sur leurs expériences, six fonctionnelles en plus de la LDA. Pour illustrer le résultat de ces tests, nous reportons dans le graphe 2.11. les positions de chaque bande (mesurées en Γ) en fonction de la fonctionnelle utilisée. On constate que l'effet du changement de la fonctionnelle modifie simplement la position globale de la structure de bande (*i.e.* : les bandes sont toutes translatées de la même valeur) donc la largeur de la bande interdite n'est que très peu impactée par le choix de la fonctionnelle.



FIGURE 2.11. – Comparaison des positions des bandes mesurées en Γ en fonction des différentes fonctionnelles (les pointillés correspondent aux positions mesurées)

Optimisation des calculs DFT : modification de l'interaction avec le substrat

Nous venons de constater que le changement de fonctionnelle n'a pas permis de fermer la bande interdite en Γ . Pour essayer d'identifier l'origine de ce problème, nous avons effectué un calcul sans substrat (*i.e.* : réseau hexagonal avec de l'oxygène et du silicium). L'objectif de cette étude est d'essayer d'identifier le paramètre qui est responsable de cette bande interdite. La structure de bande calculée avec la fonctionnelle LDA est représentée sur la figure 2.12.1. Sur ce graphe nous remarquons que l'oxyde de silicium est caractérisé par trois groupes de bandes avec une composante silicium (en bleu) les autres bandes sont purement dues aux oxygènes (en rouge). Les deux premiers groupes ont le caractère bidimensionnel. Le troisième a quant à lui une dispersion plus plate qui vient rencontrer le second en Γ , ce qui ferme la bande interdite comme dans l'expérience. L'ajout du substrat ainsi que les oxygènes qui lient la couche à ce dernier (*i.e.* : sous les atomes de silicium) conduit à l'apparition de deux bandes supplémentaires aux alentours de $-8 \, \text{eV}$ (la figure 2.12.1.). Ces deux bandes engendrent l'ouverture d'une bande interdite entre le groupe de bande deux et trois, elle est issue de l'hybridation des atomes de silicium avec ceux d'oxygène qui lient l'oxyde au substrat.

La conclusion de cette comparaison est que la largeur de la bande interdite est pilotée par

l'interaction de la couche avec le substrat. L'autre point intéressant soulevé par cette étude est le croissement des bandes en K. Dans la couche non supportée ainsi que dans la mesure, il est rigoureusement nul, ce qui n'est pas le cas dans le calcul de la couche supportée comme l'illustre la figure 2.12.3.



FIGURE 2.12. – Etude DFT de la structure de bande de l'oxyde de silicium en fonction de la hauteur

Pour confirmer l'hypothèse que l'ouverture de la bande interdite est pilotée par l'interaction de la couche avec le substrat, nous avons demandé à nos collaborateurs de calculer la structure de bande pour différentes hauteurs de la couche. Techniquement, nos collaborateurs ont laissé le substrat (ruthénium et oxygène) à la hauteur d'équilibre puis ils ont augmenté artificiellement la distance entre la couche d'oxyde de silicium et ce dernier. Le graphe 2.12.4. montre l'évolution de la position des bandes mesurées en Γ en fonction de la hauteur (référencée par rapport au premier plan d'atomes de ruthénium). Si nous focalisons notre attention sur le groupe de bandes deux et trois (tracé rouge et tracé bleu), on remarque que la fermeture de la bande interdite est effective pour les grandes distances entre la couche et le substrat (les courbes se superposent). A partir d'une hauteur de 4 Å la bande interdite commence par apparaitre puis sa largeur augmente rapidement lorsqu'on diminue la hauteur.

Manifestement les problèmes de reproduction de la structure de bande de l'oxyde de silicium par la DFT proviennent d'une mauvaise description de l'interaction avec le substrat. L'interaction avec le substrat peut être modifiée de deux façons, la première consiste à substituer les atomes de silicium par des atomes de germanium, la seconde consiste à changer de substrat tout en conservant le type d'oxyde. La substitution d'atomes étant plus simple que le changement de substrat, c'est sur cette dernière que nous nous sommes concentrés. En effet le changement de substrat n'a fait que l'objet de tests préliminaires avec l'étude du système GeO/Pt(111). L'objectif de cette thèse est de comprendre l'origine de ce problème de description avec l'étude d'un oxyde analogue à celui à base de silicium, l'oxyde de germanium.

2.3. État de l'art sur GeO

L'idée de l'étude par DFT et ARPES de l'oxyde de germanium est venue avec la parution d'un article relatant sa découverte²⁶. Ce système possède l'avantage d'être très similaire au système à base de silicium donc il peut répondre aux questions théoriques citées précédemment. De plus il a un intérêt technologique car c'est un potentiel candidat à la formation de bicouche cristalline, d'ailleurs l'existence de ces couches découplées du substrat a été récemment mise en évidence à la surface du platine²⁸. Dans cette partie nous allons présenter à travers la littérature les différentes caractéristiques de l'oxyde de germanium à la fois sous la forme de monocouche et sous la forme bicouche.

Etude de la monocouche de GeO

A l'instar du molybdène, le ruthénium est utilisé pour la croissance de la monocouche d'oxyde de germanium. La face (0001) de ce métal présente un paramètre de maille multiple de celui de l'oxyde pouvant conduire à la formation d'une couche mince de haute cristallinité. Le protocole expérimental consiste à partir d'une surface fraichement préparée puis de venir déposer sous atmosphère oxydante une quantité de germanium correspondant à une monocouche. Un recuit vient assurer l'homogénéité et la qualité cristallographique du film mince. La résolution de la structure de ce composé a été apportée par une étude croisée entre STM, DFT et I/V-LEED.

Le suivi LEED des différentes étapes de croissance (métal nu, oxydé et supportant le dépôt) est présenté sur la figure 2.13.1. Le premier cliché montre la surface de ruthénium nue avec une maille hexagonale simple notée (1x1)-Ru, le second présente l'étape d'oxydation. Cette étape est nécessaire pour obtenir une bonne oxydation des atomes de germanium, limitant ainsi les défauts, son cliché montre une surstructure de paramètre de maille double. Il correspond à une surface connue, la surface (2x2)-3O. La dernière mesure LEED montre le même diagramme que l'étape intermédiaire mais l'intensité des tâches de la surstructure



FIGURE 2.13. – Etude de la surface (2x2)-GeO²⁶

(2x2) est nettement plus importante. Ce qui prouve que l'oxyde de germanium a bien une symétrie hexagonale et que son paramètre de maille vaut deux fois celui du ruthénium. La suite de l'étude publiée utilise la variation de l'intensité des tâches de diffractions en fonction de l'énergie du faisceau d'électron incident. Cette technique nomée I/V-LEED permet de résoudre la structure en surface de matériaux. En effet, il est possible de simuler la variation d'intensité de ces tâches à partir d'un modèle structural initialement proposé par un calcul DFT. Le modèle retenu est celui présentant la plus faible différence entre les courbes mesurées et celles calculées. Dans notre cas l'étude, ²⁶ proposait douze structures probables pour cette interface. Au final elle a mis en évidence que le modèle atomique de la surface (2x2)-GeO est constitué d'un réseau hexagonal de germanium en position *top* et *hollow-hcp* connectés au ruthénium via un atome d'oxygène. La structure est donc un enchainement de tétraèdres de GeO comme pour le cas de l'oxyde de silicium excepté qu'ils sont tournés d'un angle de 30° autour de la normale à la surface. Cette structure distordue est stabilisée par l'adsorption d'un oxygène au centre des hexagones comme l'illustre la figure 2.13.1.

La suite de l'étude propose des images STM à différentes échelles. Les images c et d de la figure 2.13.2. montrent deux comportements entre les images réalisées à des tensions différentes. Pour les faibles consignes de tension l'image présente un réseau en nid d'abeille distordu, ce qui n'est pas le cas pour les fortes tensions. Les auteurs affirment que nous observons dans le premier cas les atomes d'oxygène et dans le second les atomes de germanium. De cette façon ils prouvent via une mesure dans l'espace direct que le modèle proposé par les calculs *ab initio* est valide. Néanmoins on note que l'atome d'oxygène adsorbé au centre des hexagones n'est pas présent sur ces images, sa présence n'est alors justifiée que par I/V-LEED. Pour apprécier la qualité cristallographique de la couche mince, l'article présente des images à plus grande échelle (images a et b de la figure 2.13.2.). On observe que contrairement à l'oxyde de silicium la surface de ruthénium est cette fois-ci parfaitement recouverte d'une surstructure présentant simplement quelques lignes de défauts. Cette amélioration de la qualité de la couche est due à la force de l'interaction avec le substrat (dans le cas de l'oxyde de germanium elle est plus importante que dans le cas de l'oxyde de silicium).

En conclusion, l'étude proposée par cet article montre que l'oxyde de germanium est un candidat idéal pour tenter de répondre à notre problématique. En effet, il présente une très grande qualité cristallographique. Cette qualité doit permettre une mesure claire de la structure de bande et ses similitudes avec l'oxyde de silicium doivent permettre de tester la capacité qu'a la DFT à prédire rigoureusement sa structure de bande.

Etude de la bicouche de GeO

Tout comme l'oxyde de silicium ce système a été étudié théoriquement sous sa forme bidimensionnelle³¹. Pour initialiser les calculs, l'article part d'un modèle analogue à celui de la bicouche de silicium avec comme seule différence la substitution du silicium par le germanium. Après relaxation du système les liaisons Ge-O-Ge ne forment plus d'angles à 180°, ce qui conduit à une structure distordue. Cependant cette distorsion n'influe pas sur le paramètre de maille de l'oxyde car il reste très proche de celui de la bicouche de silicium (5,299 Å pour GeO et 5,307 Å pour SiO) donc les métaux utilisés pour l'oxyde de silicium restent potentiellement appropriés pour l'élaboration de ce système. Pour aller plus loin dans l'étude les auteurs ont également étudié deux autres formes. L'une est composée non pas d'hexagones mais d'un octogone et de deux pentagones (elle est noté 5-5-8 et correspond au modèle c de la figure 2.14.). La seconde est constituée d'un octogone et d'un carré (elle est notée 8-4 et correspond au modèle d de la figure 2.14.). Ces deux structures sont très proches énergétiquement de la phase hexagonale (modèle a et b de la figure 2.14.).

Expérimentalement, il a été récemment prouvé l'existence de cette couche mince sous forme cristalline et amorphe. La forme amorphe fut observée pour la première fois à la surface (0001) du ruthénium²⁷ et à la surface (111) de l'or²⁹. La phase cristalline fut quant à elle observée uniquement sur la face (111) du platine²⁸. Dans les trois cas la structure supportée par un métal ne correspond pas au modèle hexagonal proposé par la DFT sans substrat (*i.e.* : le plus favorable énergétiquement). L'interaction avec une surface métallique conduit à la formation d'une bicouche d'oxyde de germanium de type 5-5-8. Le travail théorique réalisé



FIGURE 2.14. – Propositions par DFT de structures pour la bicouche d'oxyde de germanium 31

via le code VASP^{20;21} (avec comme fonctionnelle PBE³⁹, avec la méthode des ondes planes augmentées^{4;22} et avec la prise en compte des forces avec la méthode D2^{13;48}) montre que la phase 5-5-8 est légèrement favorable énergétiquement. Le substrat apparait comme le critère essentiel à la formation de ces divers oxydes, nous remarquons qu'il est possible de contraindre la forme de l'oxyde par le choix de la surface. Lorsque l'intensité de l'interaction avec la couche et le substrat est grande, seule la monocouche est réalisable (surface Ru (0001)) puis quand celle-ci devient intermédiaire nous avons la possibilité de faire croitre à la fois de la monocouche et de la bicouche (surface Pt (111)). En revanche quand cette dernière devient faible voir négligeable il n'est possible que d'obtenir de la bicouche de manière amorphe (surface Ru (0001)). La différence de structure des phases bicouche dans les deux systèmes permet d'entrevoir de potentielles différences au niveau des propriétés électroniques, ce qui peut conduire à des utilisations variées entre l'oxyde de silicium et l'oxyde de germanium.

3. Conclusion

Ce bref état de l'art sur ces systèmes illustre le grand intérêt que suscite la réduction d'échelle dans le domaine des matériaux. Du fait du caractère bidimensionnel de ces composés les propriétés physiques dépendent de la structure et de la chimie à petite échelle. Dans le cas du graphène ce sont principalement les propriétés de transport qui sont décuplées. Dans les dichalcogénures de métaux de transition, la réduction d'échelle s'accompagne de l'émergence de propriétés optiques particulièrement intéressantes (passage d'un bande interdite indirecte à une directe). Les oxydes ultraminces présentent quant à eux une forte largeur de bande interdite, ce qui permet de les envisager en tant qu'isolants dans des empilements de matériaux bidimensionnels par exemple à l'instar du nitrure de bore.

Au-delà de ces applications, notre étude de l'oxyde de silicium a permis de déterminer ses propriétés électroniques sous sa forme bicouche et monocouche. Bien que l'accord entre la théorie et l'expérience soit satisfaisant dans le cas de la bicouche, les prédictions de structure de bande dans le cas de la monocouche sont éloignées des mesures ARPES. L'objectif de ce travail de thèse est de comprendre l'origine de cet écart afin d'améliorer les capacités de prédiction de le DFT dans le cas de ces interfaces complexes. L'étude préliminaire à ce travail tend à montrer que la source de ce problème se situe dans l'interprétation de l'interaction entre la couche et le substrat avec notamment une surestimation de la force qui la lie au métal. Pour confirmer cette hypothèse nous avons choisi de modifier son intensité, pour ce faire deux possibilités se présentent à nous. La première consiste à substituer les atomes de silicium par des atomes de germanium et la seconde est de changer le substrat de ruthénium pour un en platine. Ici nous avons étudié l'oxyde de germanium sous sa forme monocouche à la surface du ruthénium. La finesse de ce système permet sa caractérisation avec les approches couramment utilisées en physique des surfaces, la présentation de ces techniques fait l'objet du prochain chapitre.

4. Bibliographie

- E.I. ALTMAN, J. GOTZEN, N. SAMUDRALA et U.D. SCHWARZ : Growth and characterization of crystalline silica films on pd(100). The Journal of Physical Chemistry C, 117(49):26144, 2013. URL https://doi.org/10.1021/jp4101152.
- J. AVILA, P. DE PADOVA, S. CHO, I. COLAMBO, S. LORCY, C. QUARESIMA, P. VOGT, A. RESTA, G. LE LAY et M.C. ASENSIO : Presence of gapped silicene-derived band in the prototypical (3 × 3) silicene phase on silver (111) surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25:262001, 2013. URL https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/ 26/262001.
- [3] H.F. BETTINGER : Carbon nanotubes : Basic concepts and physical properties. Chem-PhysChem, 5:1914, 2004. URL https://doi.org/10.1002/cphc.200400387.
- [4] P. E. BLÖCHL : Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50:17953, 1994. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953.
- K.I. BOLOTIN, K.J. SIKES, Z. JIANG, M. KLIMA, G. FUDENBERG, J. HONE, P. KIM et H.L. STORMER : Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146:351, 2008. URL https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02. 024.
- [6] C. BUCHNER, Z.J. WANG, K.M. BURSON, M. WILLINGER, M. HEYDE, R. SCHLAGL et H.J. FREUND : A large-area transferable wide band gap 2d silicon dioxide layer. ACS Nano, 10:7982, 2016. URL https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03929.
- M. CHHOWALLA, H.S. SHIN, G. EDA, L.J. LI, K.P. LOH et H. ZHANG : The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5:263, 2013. URL https://doi.org/10.1038/nchem.1589.
- [8] A. FLEURENCE, R. FRIEDLEIN, T. OZAKI, H. KAWAI, Y. WANG et Y. YAMADA-TAKAMURA : Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 108:245501, 2012. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett. 108.245501.
- C. FREYSOLDT, P. RINKE et M. SCHEFFLER : Ultrathin oxides : Bulk-oxide-like model surfaces or unique films? *Phys. Rev. Lett.*, 99:086101, 2007. URL https://doi.org/ 10.1103/PhysRevLett.99.086101.
- [10] N. GAO, J.C. LI et Q. JIANG : Bandgap opening in silicene : Effect of substrates. *Chemical Physics Letters*, 592:222, 2014. URL https://doi.org/10.1016/j.cplett. 2013.12.036.

- [11] L. GIORDANO et G. PACCHIONI : Oxide films at the nanoscale : New structures, new functions, and new materials. Accounts of Chemical Research, 44:1244, 2011. URL https://doi.org/10.1021/ar200139y.
- [12] L. GIORDANO, D. RICCI, G. PACCHIONI et P. UGLIENGO : Structure and vibrational spectra of crystalline sio2 ultra-thin films on mo(112). Surface Science, 584:225, 2005. URL https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.03.060.
- [13] S. GRIMME : Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27:1787, 2006. URL https: //doi.org/10.1002/jcc.20495.
- [14] Gian G. GUZMÁN-VERRI et L. C. LEW YAN VOON : Electronic structure of siliconbased nanostructures. *Phys. Rev. B*, 76:075131, 2007. URL https://doi.org/10. 1103/PhysRevB.76.075131.
- [15] E.H. HWANG, S. ADAM et S. Das SARMA : Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 98:186806, 2007. URL https://doi.org/10.1103/ PhysRevLett.98.186806.
- K.K. KAM et B.A. PARKINSON : Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group vib transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry*, 86:463, 1982. URL https://doi.org/10.1021/j100393a010.
- T KINOSHITA et S. MIZUNO : Surface structure determination of silica single layer on mo(112) by leed. Surface Science, 605(13):1209, 2011. URL https://doi.org/10. 1016/j.susc.2011.04.003.
- [18] G. KREMER, J.C. ALVAREZ QUICENO, S. LISI, Th. PIERRON, C. GONZALEZ, M. SI-COT, B. KIERREN, D. MALTERRE, J. RAULT, P. LE FEVRE, F. BERTRAN, Y. DAPPE, J. CORAUX, P. POCHET et Y. FAGOT-REVURAT : Electronic band structure of ultimately thin silicon oxide on ru(0001). ACS Nano, 13:4720, 2019. URL https: //doi.org/10.1021/acsnano.9b01028.
- [19] G. KREMER, J.C. ALVAREZ QUICENO, S. LISI, Th. PIERRON, C. GONZALEZ, M. SI-COT, B. KIERREN, D. MALTERRE, J. RAULT, P. LE FEVRE, F. BERTRAN, Y. DAPPE, J. CORAUX, P. POCHET et Y. FAGOT-REVURAT : Dispersing and semiflat bands in the wide band gap two-dimensional semiconductor bilayer silicon oxide. 2D Materials, 2021. URL https://doi.org/10.1088/2053-1583/abf715.
- [20] G. KRESSE et J. FURTHMULLER : Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6:15, 1996. URL https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.

- [21] G. KRESSE et J. HAFNER : Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47:558, 1993. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558.
- [22] G. KRESSE et D. JOUBERT : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59:1758, 1999. URL https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [23] A. KUC, N. ZIBOUCHE et T. HEINE : Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide ts₂. *Physical Review B*, 83:245213, 2011. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213.
- [24] B. LALMI, H. OUGHADDOU, H. ENRIQUEZ, A. KARA, B. VIZZINI, S.and Ealet et B. AU-FRAY : Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97:223109, 2010. URL https://doi.org/10.1063/1.3524215.
- [25] C.H. LAU, W. BAO et J. VELASCO : Properties of suspended graphene membranes. Materials Today, 15:238, 2012. URL https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12) 70114-1.
- [26] A. LEWANDOWSKI, P. SCHLEXER, C. BÜCHNER, E.M. DAVIS, H. BURRALL, Kristen M. BURSON, W. SCHNEIDER, M. HEYDE, G. PACCHIONI et H.J. FREUND : Atomic structure of a metal-supported two-dimensional germania film. *Physical Review B*, 97:115406, 2018. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.115406.
- [27] A. LEWANDOWSKI, P. SCHLEXER, S. TOSONI, L. GURA, P. MARSCHALIK, C. BÜCH-NER, H. BURRALL, K.M. BURSON, W. SCHNEIDER, G. PACCHIONI et M. HEYDE : Determination of silica and germania film network structures on ru(0001) at the atomic scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(13):7889, 2019. URL https: //doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07110.
- [28] A. LEWANDOWSKI, S. TOSONI, L. GURA, P. SCHLEXER, P. MARSCHALIK, W. SCHNEI-DER, M. HEYDE, G. PACCHIONI et H.J. FREUND : From crystalline to amorphous germania bilayer films at the atomic scale : Preparation and characterization. Angewandte Chemie International Edition, 58(32):10903, 2019. URL https://doi.org/10. 1002/anie.201903922.
- [29] A. L. LEWANDOWSKI, F. STAVALE, S. TOSONI, W. D. SCHNEIDER, M. HEYDE, G. PACCHIONI et H. J. FREUND : Assessing the film-substrate interaction in germania films on reconstructed au(111). *Physical Review B*, 100:241403, 2019. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.241403.
- [30] K.F. MAK, C. LEE, J. HONE, J. SHAN et T.F. HEINZ : Atomically thin mos₂ : A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105:136805, 2010. URL https: //doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805.

- [31] Andrei MALASHEVICH, Sohrab ISMAIL-BEIGI et Eric I. ALTMAN : Directing the structure of two-dimensional silica and silicates. The Journal of Physical Chemistry C, 120:26770, 2016. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07008.
- [32] R. MAS-BALLESTE, C. GOMEZ-NAVARRO, J. GOMEZ-HERRERO et F. ZAMORA : 2d materials : to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3:20, 2011. URL https://doi.org/ 10.1039/CONR00323A.
- [33] S. MATHUR, S. VLAIC, E. MACHADO-CHARRY, A.D. VU, V. GUISSET, P. DAVID, E. HADJI, P. POCHET et J. CORAUX : Degenerate epitaxy-driven defects in monolayer silicon oxide on ruthenium. *Phys. Rev. B*, 92:161410, 2015. URL https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.92.161410.
- [34] D.A. MULLER, T. SORSCH, S. MOCCIO, F.H. BAUMANN, K. EVANS-LUTTERODT et G. TIMP : The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides. *Nature*, 399:758, 1999. URL https://doi.org/10.1038/21602.
- [35] N. NGUYEN, M. MULAZZI et F. REINERT : Electronic structure and fermi surface of ru(0001) and ru(1010) measured with high-resolution angle-resolved photoemission. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 191:27, 2013. URL http: //doi.org/10.1016/j.elspec.2013.09.005.
- [36] K.S. NOVOSELOV, A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, M.I. KATSNELSON, I.V. GRIGORIEVA, S.V. DUBONOS et A.A. FIRSOV : Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197, 2005. URL https://doi.org/10.1038/ nature04233.
- [37] K.S. NOVOSELOV, A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S.V. DUBONOS, I.V. GRIGORIEVA et A.A. FIRSOV : Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666, 2004. URL https://doi.org/10.1126/science.1102896.
- [38] J.P. PERDEW : Density functional theory and the band gap problem. International Journal of Quantum Chemistry, 28:497, 1985. URL https://doi.org/10.1002/qua. 560280846.
- [39] J.P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996. URL https://doi.org/10. 1103/PhysRevLett.77.3865.
- [40] B. RADISAVLJEVIC, A. RADENOVIC, J. BRIVIO, V. GIACOMETTI et A. KIS : Singlelayer mos2 transistors. *Nature Nanotechnology*, 6:147, 2011. URL https://doi.org/ 10.1038/nnano.2010.279.

- [41] S. SCHINTKE, S. MESSERLI, M. PIVETTA, F. PATTHEY, L. LIBIOULLE, M. STENGEL, A. DE VITA et W.D. SCHNEIDER : Insulator at the ultrathin limit : Mgo on ag(001). *Physical Review Letters*, 87:276801, 2001. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/ PhysRevLett.87.276801.
- [42] T. SCHROEDER, M. ADELT, B. RICHTER, M. NASCHITZKI, M. BAUMER et H.J. FREUND : Growth of well-ordered silicon dioxide films on mo(112). *Microelectronics Reliability*, 40:841, 2000. URL https://doi.org/10.1016/S0026-2714(99)00323-6.
- [43] J. SEIFERT, D. BLAUTH et H. WINTER : Evidence for 2d-network structure of monolayer silica film on mo(112). *Physical Review Letters*, 103:017601, 2009. URL https://doi. org/10.1103/PhysRevLett.103.017601.
- [44] S. SHAIKHUTDINOV et H.J. FREUND : Ultrathin silica films on metals : The long and winding road to understanding the atomic structure. *Advanced Materials*, 25:49, 2013. URL https://doi.org/10.1002/adma.201203426.
- [45] A. SPLENDIANI, L. SUN, Y. ZHANG, T. LI, J. KIM, C.Y. CHIM et F. GALLI, G.and Wang : Emerging photoluminescence in monolayer mos2. *Nano Letters*, 10:1271, 2010. URL https://doi.org/10.1021/n1903868w.
- [46] Kyozaburo TAKEDA et Kenji SHIRAISHI : Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Physical Review B*, 50:14916, 1994. URL https: //doi.org/10.1103/PhysRevB.50.14916.
- [47] T.K. TODOROVA, M. SIERKA, J. SAUER, S. KAYA, J. WEISSENRIEDER, J.L. LU, H.J. GAO, S. SHAIKHUTDINOV et H.J. FREUND : Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate : A combined experimental and theoretical study. *Physical Review* B, 73:165414, 2006. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.165414.
- [48] S. TOSONI et J. SAUER : Accurate quantum chemical energies for the interaction of hydrocarbons with oxide surfaces : Ch4/mgo(001). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:14330, 2010. URL http://dx.doi.org/10.1039/C0CP01261K.
- [49] P. VOGT, P. DE PADOVA, C. QUARESIMA, J. AVILA, E. FRANTZESKAKIS, M.C. ASEN-SIO, A. RESTA, B. EALET et G. LE LAY : Silicene : Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical Review Letters*, 108:155501, 2012. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501.
- [50] P.R. WALLACE : The band theory of graphite. Physical Review, 71:622, 1947. URL https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622.
- [51] J. WEISSENRIEDER, S. KAYA, J.L. LU, H.J. GAO, S. SHAIKHUTDINOV, H.J. FREUND, M. SIERKA, T. K. TODOROVA et J. SAUER : Atomic structure of a thin silica film on
a mo(112) substrate : A two-dimensional network of sio₄ tetrahedra. *Physical Review Letters*, 95:076103, 2005. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.076103.

- [52] M. XU, T. LIANG, M. SHI et H. CHEN : Graphene-like two-dimensional materials. Chemical Reviews, 113:3766, 2013. URL https://doi.org/10.1021/cr300263a.
- [53] B. YANG, W.E. KADEN, X. YU, J.A. BOSCOBOINIK, Y. MARTYNOVA, L. LICHTEN-STEIN, M. HEYDE, M. STERRER, R. WLODARCZYK, M. SIERKA, J. SAUER, S. SHAI-KHUTDINOV et H.J. FREUND : Thin silica films on ru(0001) : monolayer, bilayer and three-dimensional networks of [sio4] tetrahedra. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:11344, 2012. URL http://dx.doi.org/10.1039/C2CP41355H.
- [54] Z. ZHANG, Z. JIANG, Y YAO, D. TAN, Q. FU et X. BAO : Preparation and characterization of atomically flat and ordered silica films on a pd(100) surface. *Thin Solid Films*, 516(12):3741, 2008. URL https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.070.

- Chapitre 2 -

Techniques expérimentales : STM, XPS, ARPES, SXRD

1. Le tube DAvM : plateforme pour l'investigation des propriétés de la matière

L'étude de ces films minces a été menée sur la nouvelle plateforme de Dépôt et Analyse sous ultravide de Nano Matériaux (centre de compétence DAvM de l'Institut Jean Lamour). Elle est constituée de plus d'une vingtaine de systèmes ultravides interconnectés, alliant élaboration et caractérisation *in situ* de nanomatériaux. Dans le cadre de cette thèse, nous avons installé deux de ces dispositifs. Le premier est une chambre de photoémission résolue en angle et en spin et le second est un microscope à effet tunnel. Grâce au tube connectant ces deux dispositifs, il est possible de réaliser l'étude des propriétés électroniques et de les relier directement aux propriétés structurales et cela sur un même échantillon.

Dans cette partie, après une brève description des performances de ces instruments nous reviendrons en détail sur chacune des techniques pour voir quels types d'informations il est possible d'en extraire.

1.1. SR-ARPES

L'installation et la mise en route du dispositif de photoémission fut menée conjointement avec G.Kremer, une présentation exhaustive de ses caractéristiques est disponible dans sa thèse¹⁴. Ici, nous allons présenter les points forts de ce bâti. Il ne se limite pas à une simple chambre de caractérisation par photoémission, il se compose également d'une MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)

MBE

La chambre MBE représentée en rouge figure 1.1. regroupe les moyens d'élaborations et de caractérisations élémentaires des échantillons.

- Un canon à bombardement ionique permet un nettoyage des surfaces avec un faisceau d'ions argon d'énergie située dans la gamme [0,5 ; 5] keV. Il permet également d'enlever avec précision les couches de protections de certains de nos échantillons élaborés dans d'autres dispositifs¹⁵.
- Un chauffage de deux types, le premier est assuré par un système radiatif et le second l'est par un système à courant direct. Dans les deux cas ils permettent d'atteindre une température de 1300 °C dans un vide de l'ordre des 10^{-9} mbar.
- Un étage froid permet la réalisation de dépôts à basse température. Il a été particulièrement utile lors de nos études sur l'adsorption de molécules sur des surfaces métalliques¹⁰.
- Les dépôts sont réalisés à l'aide de cellules à creusets ou à bombardement électronique.
- Le controle de la qualité cristallographique se fait via un LEED pilotable en énergie (Low Energy Electrons Diffraction).
- Une ligne de gaz permet l'oxydation des surfaces soit par de l'oxygène moléculaire soit par de l'oxygène atomique (source d'oxygène atomique MPS-ECR SPECS)

Photoémission : HR-XPS, ARPES, spin-ARPES

La chambre de photoémission (représentée en vert figure 1.1.) se décompose en deux parties, l'une est consacrée à l'excitation du solide soit par rayonnement X ou UV l'autre est dédiée à la détection des photoélectrons. Les sources disponibles dans la gamme des UV sont au nombre de deux, basées sur la technologie ECR, elles permettent de bénéficier de plusieurs énergies d'excitations. L'utilisation de la lampe xénon donne accès principalement à deux énergies de photons (8,44 eV pour le XeIA et 9,57 eV pour le XeIA) ce rayonnement de basse énergie permet d'être plus sensible au volume du solide contrairement à la lampe hélium. En effet, cette dernière travaille au minimum de la courbe du libre parcours moyen des électrons dans la matière (21,2 eV pour le HeI et 40,8 eV pour le HeII), elle est donc sensible aux tous premiers plans atomiques. Cette flexibilité dans le choix des sources UV permet d'explorer de manières différentes la structure électronique d'un matériau avec une largeur des raies de l'ordre de 1 meV (présence d'un monochromateur). Concernant la source de rayons X, elle est basée sur une anode en aluminium émettant au seuil K, elle est monochromatisée afin obtenir des photons d'une énergie de 1486,7 eV avec une largeur de raie d'environ 250 meV.

Les parties détection et détection de spin sont respectivement assurées par un analyseur de type hémisphérique¹⁸ DA30L et un détecteur de Mott, le tout construit par VG SCIENTA. Sa résolution en énergie a été déterminée par l'ajustement du niveau de Fermi d'un polycristal de cuivre à la température minimale accessible par le manipulateur (10 K) et est de 1,5 meV pour les sources UV et de 300 meV pour la source X. La résolution angulaire a été déterminée par l'étude de l'état de Shockley de la surface Au(111). L'étude de la demi largeur à mi hauteur



1. Photographie du bâti ARPES : \bullet chambre de préparation, \bullet chambre d'analyse



2. Schéma de la connexion entre le bâti ARPES et le bâti STM FIGURE 1.1. – Photographie et schéma des bâtis

d'une MDC (*Momentum Distribution Curves*) au niveau de Fermi conduit à une estimation de la résolution angulaire d'environ 0,2°. La partie détection de spin a été également étalonnée avec ce même état. La fonction de Shermann a été estimée à environ 0.05. La mise en route et l'étalonnage de ce dispositif ont été effectués durant mon stage de Master qui était englobé dans la thèse de G.Kremer. Tous les détails des procédures utilisées pour estimer ces résolutions ainsi que la calibration de la détection en spin sont disponibles dans sa thèse¹⁴.

Ce premier dispositif apporte à la plateforme Tube du centre de compétence $DA\nu M$ un outil capable de déterminer avec précision les propriétés électroniques ainsi que la composition chimique des échantillons synthétisés via les autres dispositifs. L'étude des propriétés structurale est assurée par la diffraction d'électrons (LEED et RHEED) et par le STM.

1.2. STM

L'institut s'est doté au cours de cette thèse d'un nouveau microscope en champ proche du constructeur OMICRON (figure 1.1.) avec pour objectif ambitieux de caractériser *in situ* les propriétés structurales des échantillons élaborés sur l'ensemble des dispositifs du Tube.

Sa mise en place réalisée lors de cette thèse a été source de beaucoup de problèmes, le couplage mécanique de ce microscope avec plus d'une vingtaine de dispositifs représentant un vrai défi. Néanmoins après de nombreuses modifications techniques, il permet grâce à ces deux têtes (VT SPM et LS SPM présentées image 1.2.) d'accueillir des échantillons allant du millimètre jusqu'au deux pouces et de les caractériser dans un niveau de bruit acceptable. Sur chacune de ces têtes il est possible de faire actuellement des mesures STM (le mode AFM n'est pas encore calibré), nous pouvons également grâce à un cryostat à flux d'hélium refroidir la tête à une température de 50 K (uniquement pour les échantillons montés sur plaquettes OMICRON). Cependant, sur nos systèmes le gain en résolution apporté par la basse température est inférieur aux vibrations ajoutées par la circulation d'hélium. De plus la pointe n'étant pas refroidie, il est difficile d'obtenir un système à l'équilibre thermique donc toutes les images prisent sur ce dispositif ont été réalisées à température ambiante.

La chambre contient également le minimum pour préparer des surfaces (canon à bombardement ionique, chauffage radiatif allant jusqu'à 1000 K dans un vide de l'ordre des 10^{-10} mbar et un LEED). De cette manière il est possible de calibrer ce microscope avec un échantillon de référence fraichement préparé (dans notre cas, il s'agit d'une surface d'Au (111)).

Après cette brève description des dispositifs expérimentaux, nous allons revenir plus en détails sur le type d'informations qu'il est possible d'obtenir via ces instruments.



1. Photographie du bâti de microscopie champ proche



2. Différentes têtes VT SPM en haut et LS SPM en bas

FIGURE 1.2. – Dispositif champs proches

2. La photoémission

2.1. Principes

La technique principalement utilisée durant ce travail est la photoémission, c'est une technique riche permettant la prospection de nombreuses propriétés de la matière. Elle est basée sur l'étude d'électrons émis lors de l'exposition d'un corps à un rayonnement. Ce phénomène appelé effet photoélectrique intéressa les physiciens au début du siècle passé car ce fut l'une des premières manifestations de la quantification de l'énergie. En effet, lorsqu'un matériau est éclairé il est possible de constater une émission d'électrons qui se caractérise par plusieurs règles.

- Les électrons ne sont émis que si l'énergie du rayonnement incident dépasse une énergie seuil.
- L'énergie seuil dépend du matériau et est directement liée à l'énergie de liaison des électrons dans le matériau.
- L'énergie cinétique des électrons émis ne dépend pas de l'intensité de la source lumineuse mais uniquement de l'énergie du rayonnement.
- Le photo-courant est proportionnel à l'intensité de la source lumineuse.



FIGURE 2.3. – Excitations des électrons de cœur et de valence

L'explication complète de ces constatations fut donnée par A.Einstein¹. Les trois premiers points mettent en évidence l'existence d'une énergie minimale permettant l'extraction d'électrons, elle est appelée travail de sortie ϕ . A ce moment, le photoélectron a une énergie cinétique E_K nulle et cette dernière augmente de manière linéaire avec celle des photons $h\nu$. Il existe donc différentes énergies de liaisons E_b pour les électrons au sein d'un même solide. Ces quatre grandeurs sont liées par une loi de conservation 1.1. Le dernier point illustre quant à lui la quantification de l'énergie des photons. Avec cette équation, on remarque qu'il est possible de connaitre les énergies de liaisons des électrons dans le solide. La photoémission est une technique qui donne un accès direct à la structure électronique.

$$h\nu = E_K - \phi + E_b \tag{1.1.}$$

Expérimentalement elle se divise en deux catégories fonctions de l'énergie d'excitation. La première utilise un rayonnement de haute énergie de l'ordre de la centaine voir du millier d'électronvolts (gamme des rayons X représentée par $h\nu_1$ sur la figure 2.3.). Son but est de sonder les électrons de cœur du système, elle est appelée XPS (*Xray Photoemission Spectroscopy*). Elle fut mise en œuvre pour la première fois par K.Siegbahn²² sous le nom de ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). La seconde utilise quant à elle une faible énergie d'excitation de l'ordre de la dizaine d'électronvolts (gamme de l'ultraviolet représentée par $h\nu_2$ sur la figure 2.3.) pour sonder les électrons de valence du système, elle est appelée UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*).

Avec un même principe physique il est possible d'avoir plusieurs types d'informations. Pour aborder ces différents aspects, nous allons regarder plus en détail la modélisation de la photoémission dans les solides.

2.2. Modélisation

La description du processus de photoémission rentre dans le cadre de l'interaction rayonnement matière. Dans ce dernier, nous devons considérer le système global constitué du solide et du vide. L'émission d'un électron est dans ce cas une transition entre les états propres de l'Hamiltonien décrivant la totalité du problème. Cette vision en une étape est complexe à mettre en œuvre car en plus du processus d'émission elle doit prendre en compte toutes les interactions que peuvent subir les électrons émis jusqu'à leur détection. Néanmoins, il est possible de simplifier considérablement le problème en utilisant une autre approche. Dans cette vision proposée par C.N.Berglund³, nous traitons le système comme un solide perturbé par un champ électromagnétique et non plus le système dans sa globalité. Ce modèle décompose artificiellement le processus de photoémission en trois étapes :

- Une excitation induite par le rayonnement entre état initial et final du solide.
- La propagation de l'électron absorbeur vers la surface.
- Le passage du solide au vide.

Le problème est simplifié mais cependant il reste difficile à appréhender car le solide est fondamentalement un système à N corps. Il est constitué d'électrons et d'ions en constante interaction, interactions gouvernées par l'Hamiltonien ci-dessous. Le système a une dynamique complexe qui peut se décomposer en deux parties. La première correspond aux interactions des N_e électrons $\{m_e, \mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j\}$ avec les N_i ions $\{M_j, \mathbf{P}_j, \mathbf{R}_j\}$ constituant le réseau, auxquelles s'ajoutent les corrélations électroniques. La seconde traduit la dynamique du réseau avec l'interaction entre les N_i ions.

$$H(N) = \sum_{i=0}^{N_e-1} \left(\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{j=0}^{N_i-1} \frac{Z_j e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_j|} + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{2 |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \right) + \sum_{i=0}^{N_i-1} \left(\frac{\boldsymbol{P}_i^2}{2M_i} + \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j e^2}{2 |\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|} \right)$$

On remarque que l'éjection d'un électron va perturber le système, le photoélectron va interagir et être diffusé par les autres particules en présence. Il est délicat de remonter intuitivement aux propriétés individuelles de chaque électron, c'est pourquoi il est nécessaire de réduire à nouveau le problème en considérant d'autres hypothèses. Premièrement nous supposons que les ions sont fixes par rapport aux électrons (approximation de Born-Oppenheimer), cette hypothèse est justifiée par la différence de masse entre les ions et les électrons. Le second terme de l'Hamiltonien devient simplement un champ moyen. A ce stade il ne reste que des électrons en interactions placés dans un réseau dans lequel règne un potentiel $V(\mathbf{r})$. L'hamiltonien est réduit à l'expression 2.2. nous le noterons $H_o(N)$.

$$H_{o}(N) = \sum_{i=0}^{N_{e}-1} \left(\frac{\boldsymbol{p}_{i}^{2}}{2m_{e}} + \sum_{j \neq i} \frac{e^{2}}{2|\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j}|} \right) + V(\boldsymbol{r})$$
(2.2.)

Maintenant que nous avons l'hamiltonien du solide, nous pouvons traiter en perturbation l'effet du champ électromagnétique sur ce dernier. Comme le processus de photoémission est l'absorption d'un photon par un électron, il suffit de regarder l'effet du rayonnement sur un état monoparticulaire puis de l'étendre au système à N particules. L'Hamiltonien de la particule prend la forme 2.3. où $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ et $\varphi(\boldsymbol{r},t)$ sont respectivement les potentiels vecteur et scalaire du champ et q la charge élémentaire de l'électron.

$$H = \frac{\left(\boldsymbol{p} - q\boldsymbol{A}\left(\boldsymbol{r}, t\right)\right)^{2}}{2m} + q\varphi\left(\boldsymbol{r}, t\right) + V\left(\boldsymbol{r}\right)$$
(2.3.)

En faisant le choix de la jauge de Coulomb $(\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \mathbf{0} \text{ et } \varphi(\mathbf{r},t) = 0)$ et en postulant que le champ n'est qu'une petite perturbation du système, nous pouvons écrire l'Hamiltonien sous la forme 2.4. (le terme quadratique $q^2 |\mathbf{A}(\mathbf{r},t)|^2$ correspondant aux processus à deux photons est négligé de par sa petitesse).

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) - \frac{q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{p}}{m}$$
(2.4.)

Dans ces conditions nous remarquons que la présence du champ induit un terme H_{int} , c'est ce dernier qui rend possible les transitions entre les états propres du solide. La dernière hypothèse que nous pouvons faire concerne la dépendance spatiale de $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, la longueur d'onde des rayonnements utilisés en photoémission étant bien supérieure à celle des états électroniques. Nous négligeons toutes variations spatiales du potentiel scalaire ie : $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = |\mathbf{A}| \boldsymbol{\varepsilon}$ (où ε est le vecteur polarisation du champ). Nous aboutissons à la forme de l'hamiltonien d'interaction entre une particule et le champ H_{int} . Par extension l'hamiltonien d'interaction à N particules vaut 2.5. (où a_i^{\dagger} et a_j sont respectivement les opérateurs création de l'état monoparticulaire $|\phi_i\rangle$ et annihilation de l'état monoparticulaire $|\phi_j\rangle$). Dans la suite nous utiliserons M_{ij} pour parler de l'élément de matrice de cet opérateur.

$$H_{int}(N) = \sum_{i,j} \frac{q}{m_e} A_o \langle \phi_i | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{p} | \phi_j \rangle a_i^{\dagger} a_j$$
(2.5.)

A présent nous cherchons la probabilité que l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ conduise à l'émission d'un électron. Comme nous nous sommes placés dans le cas où le champ électromagnétique ne perturbe que légèrement le solide, elle est donnée par la règle d'or de Fermi. Le système passe de son état fondamental à N électrons noté $|N, o\rangle$ à un état excité noté $|N, s\rangle$. L'intensité de photoémission est simplement la somme sur tous les états excités possibles de la probabilité d'observer chaque transition, ce qui conduit à 2.6.

$$\mathcal{P}(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{s} |\langle N, s| H_{int}(N) | N, o \rangle|^{2} \delta\left(E^{s}(N) - E^{o}(N) - h\nu\right)$$
$$= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{s} \left|\sum_{i,j} M_{ij} \langle N, s| a_{i}^{\dagger} a_{j} | N, o \rangle\right|^{2} \delta\left(E^{s}(N) - E^{o}(N) - h\nu\right)$$
(2.6.)

L'électron maintenant dans son état final va se propager dans le solide. La quasi instantanéité de l'effet photoélectrique implique que ce dernier n'interagit que très peu avec les autres particules, nous pouvons donc le considérer comme indépendant du reste du système. Cette approximation appelée approximation soudaine est justifiée par l'utilisation de rayonnements de hautes énergies. La description de l'état final est alors le produit antisymétrique d'un électron libre avec l'état à N-1 particules *i.e.* : $|N, s\rangle = a_f^{\dagger}|N-1, s\rangle$. Dans ce cas l'énergie de l'état final devient simplement la somme de celle de l'électron libre avec celle du système à N-1 particules (qui est une valeur propre de $H_o(N-1)$) *i.e.* : $E^s(N) = E^s(N-1) + E_K^f$. La probabilité d'observer cet électron prend la forme ci desous.

$$\mathcal{P}\left(E_{K}^{f},h\nu\right) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{s} \left|\sum_{i,j} M_{ij}\langle N-1,s|a_{f}a_{i}^{\dagger}a_{j}|N,o\rangle\right|^{2} \delta\left(E^{s}\left(N-1\right)+E_{K}^{f}-E^{o}\left(N\right)-h\nu\right)$$
$$= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{j} |M_{fj}|^{2} \sum_{s} |\langle N-1,s|a_{j}|N,o\rangle|^{2} \delta\left(E^{s}\left(N-1\right)+E_{K}^{f}-E^{o}\left(N\right)-h\nu\right)$$

On remarque qu'elle se décompose en trois termes. Le première somme portant sur $|M_{fj}|$ traduit les conditions expérimentales (géométrie expérimentale, effet de l'énergie et effet de polarisation due à $\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = |\mathbf{A}| \boldsymbol{\varepsilon}$), elles peuvent être la source de fortes variations de poids spectral entre les différentes zones de Brillouin¹⁹. Le seconde mesure la réponse du solide lors de la destruction soudaine d'un électron, il s'agit de la fonction spectrale. En effet, comme $a_j | N, o \rangle$ n'est pas un état propre du système à N-1 particules les électrons restants vont interagir collectivement pour relaxer le système. Un spectre photoémission représente les excitations à un électron du système électronique. Il faut maintenant spécifier les états pour faire la distinction entre l'XPS et l'ARPES.

2.3. Photoémission des électrons de valence

Considérons à présent le cas des électrons de valence et réexaminons la probabilité de transition dans le cadre du modèle en trois étapes. La description de ce cas particulier a fait l'objet de nombreux ouvrages^{11;16;17}, ici nous allons reprendre les points essentiels permettant de comprendre les principes.

Approche théorique

Dans la gamme d'énergie correspondant à la gamme de l'ultraviolet les électrons dans le solide sont décrits par des fonctions d'ondes délocalisées, elles satisfont le théorème de Bloch et sont labélisées par leur vecteur d'onde k. L'état initial sondé par la photoémission est $a_{k_i}|N,o\rangle$, l'élément de matrice $M_{k_fk_i}$ correspondant à une transition entre deux de ces états devient 3.7. L'orthogonalité des ondes de Bloch conduit à la conservation du vecteur d'onde entre l'état initial et l'état final.

$$M_{k_{f}k_{i}} = \frac{q}{m_{e}} A_{o} \langle \phi_{k_{f}} | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{p} | \phi_{k_{i}} \rangle$$

$$= \frac{q}{im_{e}} \hbar A_{o} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \phi_{k_{f}} | \boldsymbol{\nabla} | \phi_{k_{i}} \rangle$$
(3.7.)

Cependant cette conservation doit être nuancée, en effet la règle d'or de Fermi impose que l'énergie de l'état final soit la somme de celle de l'état initial avec celle du photon *i.e.* : $E_f = E_i + h\nu$. Pour satisfaire cette condition il est nécessaire que le réseau apporte de l'impulsion sous la forme d'un vecteur du réseau réciproque G. Donc la conservation du vecteur d'onde se fait modulo G *i.e.* : $k_f = k_i + G$. Il est possible d'illustrer cela avec la figure 2.4. en prenant le cas des électrons presque libres.

Dans ce modèle la particule interagit avec le réseau ce qui autorise le transfert d'impulsion. Sous l'action d'un photon elle passe d'un état initial $\{k_i, E(k_i)\}$ vers un état $\{k_f, E(k_f)\}$. L'état final est un électron libre, il va se propager vers la surface et sortir du solide si son énergie $E(k_f)$ est supérieure à celle du vide E_v . Il s'agit de la seconde étape.

Au cours de cette étape certains électrons peuvent être diffusés ce qui conduit à une perte d'information. De plus la nature chargée des électrons implique que cette diffusion est forte donc le libre parcours moyen est très faible²¹ (de l'ordre de la dizaine de plans atomiques). Les autres électrons atteignent la surface. La surface représente une brisure de la symétrie



FIGURE 2.4. – Schéma de principe du modèle à trois étapes de la photoémission : a) excitation optique, b) propagation jusqu'à la surface, c) traversée de la surface

de translation du cristal, cela induit un potentiel supplémentaire dans la direction qui lui est perpendiculaire. Chaque électron va subir une diffusion à sa traversée, il s'agit de la troisième étape.

Une façon de modéliser cette étape est de considérer une discontinuité abrupte du potentiel (comme l'illustre la figure 2.4.). Cette barrière de hauteur V_o (énergie du bas de la bande E_o mesurée par rapport à l'énergie du vide E_v) va induire un nouveau transfert d'impulsion entre le réseau et l'électron. La symétrie étant toujours valable dans le plan de la surface le transfert d'impulsion se fait uniquement dans la direction perpendiculaire à la surface donc la composante parallèle du vecteur d'onde est conservée. En revanche la composante perpendiculaire à la surface est diminuée d'une quantité proportionnelle à V_o . Formellement cela se traduit par les deux équations 3.8.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{K}_{\parallel}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{k}_{f\parallel}^2$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{K}_{\perp}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{k}_{f\perp}^2 - V_o \qquad (3.8.)$$

Lors de cette troisième étape, on remarque qu'il suffit de déterminer les composantes du vecteur d'onde du photoélectron pour remonter à celles de l'électron dans le solide. Le photoélectron étant une onde plane, il suffit de mesurer son angle d'émission avec la normale (noté θ sur la figure 2.4.) ainsi que son énergie cinétique E_K puis d'appliquer les relations 3.8.

$$\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{f}\parallel} = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar^2}}\sin\theta \qquad (3.10.)$$

$$\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{f}\perp} = \sqrt{\frac{2mE_K}{\hbar^2}} \left(\cos^2\theta + V_0\right)^{1/2}$$
(3.11.)

Compte tenu de ce qui précède, nous pouvons exprimer l'intensité de photoémission dans le cadre du modèle en trois étapes. Elle correspond à la probabilité d'observer un électron d'énergie cinétique $E_K^{k_f}$ et de vecteur d'onde k_f sachant que les photons ont une énergie $h\nu$.

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\left(E_{K}^{\boldsymbol{k_{f}}},\boldsymbol{k_{f}},h\nu\right) &= \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{k_{i}}}\left|M_{\boldsymbol{k_{f}}\boldsymbol{k_{i}}}\right|^{2}\sum_{s}\left|\langle N-1,s|a_{\boldsymbol{k_{i}}}|N,o\rangle\right|^{2} \\ &\times \delta\left(E^{s}\left(N-1\right)+E_{K}^{\boldsymbol{k_{f}}}-E^{o}\left(N\right)-h\nu\right) \\ &\times \delta\left(\boldsymbol{k_{f}}-\boldsymbol{k_{i}}-\boldsymbol{G}\right) \\ &\times \delta\left(\boldsymbol{k_{f}}-\boldsymbol{k_{i}}-\boldsymbol{G}\right) \end{aligned}$$

- $A(\mathbf{k}_i, E) = \sum_{s} |\langle N 1, s | a_{\mathbf{k}_i} | N, o \rangle|^2$ est appelé fonction spectrale, elle mesure la réponse du solide lors de la destruction soudaine d'un électron.
- $\sum_{k_i} |M_{k_f k_i}|^2$ est appelé élément de matrice à un électron, il dépend de la polarisation et de l'énergie des photons, du vecteur d'onde du photoélectron ainsi que de la géométrie expérimentale.

La fonction spectrale est la réponse du solide lors de la destruction soudaine d'un électron. En effet, comme $a_j | N, o \rangle$ n'est pas un état propre du système à N-1 particules les électrons restants vont interagir collectivement pour relaxer le système. Dans le cas extrême où les particules deviennent indépendantes l'état $a_j | N, o \rangle$ est un état propre du système à N-1 particules donc la fonction spectrale se limite à une constante. Sous cette condition l'énergie cinétique du photoélectron correspond simplement à la somme de son énergie de liaison et de celle du photon. Donc si le système est très peu voir pas corrélé un spectre photoémission représente la structure de bande du matériau.

Mesure expérimentale

Expérimentalement la mesure s'effectue par la détermination des deux paramètres caractéristiques du photoélectron. Après émission, le photoélectron est sélectionné par une fente à l'entrée de l'analyseur hémisphérique qui le trie en fonction de son énergie cinétique et de son angle d'émission. Sa position est enregistrée sur un capteur bidimensionnel, cela conduit à une des images présentées sur la figure 2.5.1. Elle est fonction de l'énergie cinétique et de l'angle d'émission (notés *Kinetic Energy* et Θ_x), c'est une mesure de la structure de bande dans une direction particulière déterminée par la fente de l'analyseur.



FIGURE 2.5. – Différentes étapes d'acquisition d'une mesure ARPES

Pour mesurer la totalité (*i.e.* la totalité de la zone de Brillouin) il faut déplacer l'échantillon dans une certaine direction. Ce déplacement est fonction de la géométrie expérimentale, dans notre cas il s'agit d'une rotation perpendiculaire à la normale de la surface de l'échantillon (elle est notée Θ_y). La mesure à plusieurs angles permet de construire par superposition la structure de bande dans la direction perpendiculaire à Θ_x . Une fois l'ensemble des angles mesurés nous obtenons la structure de bande présentée sur la figure 2.5.2. c'est la structure de bande dans sa globalité. Il est alors possible de venir faire une simple coupe dans ce cube de données pour analyser les propriétés électroniques dans une direction particulière. La figure 2.5.3. illustre une coupe dans la direction $k_x + k_y$. Un autre type de coupe permet d'avoir accès aux surfaces isoénergétiques, lorsque celle-ci est effectuée proche du niveau de Fermi elle donne directement la surface de Fermi du matériau (la face supérieure du cube, la figure 2.5.4. illustre la surface de Fermi du ruthénium).

Règles de sélection

Jusqu'à présent nous avons mis volontairement de côté les éléments de matrice $M_{k_f k_i}$, cependant ils peuvent nous apporter des informations sur la symétrie des états mis en jeu. Moyennant le fait que $[\mathbf{r}; H_o] = 2i\hbar \mathbf{p}$ ils peuvent se mettre sous la forme 3.12.

$$M_{k_f k_i} \propto \langle \phi_{k_f} | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r} | \phi_{k_i} \rangle \tag{3.12.}$$

Pour obtenir un signal en photoémission l'intégrant de l'élément de matrice doit être pair par rapport au plan de détection tout comme l'état final $|\phi_{k_f}\rangle$. Dans le cas contraire la probabilité de présence du photoélectron $|\phi_{k_f}\rangle$ dans ce plan est rigoureusement nulle. Nous avons donc une règle de sélection qui impose la parité de $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{r} |\phi_{k_i}\rangle$. Expérimentalement il est alors possible en choisissant la direction de polarisation du champ électromagnétique ($\boldsymbol{\varepsilon}$) de sonder la symétrie de l'état initial $|\phi_{k_i}\rangle$.

Pour illustrer ces règles de sélections, prenons figure 2.6.1. la géométrie de la ligne CAS-SIOPEE du synchrotron Soleil⁴. Ici nous pouvons choisir entre une polarisation linéaire contenue dans le plan de détection (symbolisé par le plan jaune) et une seconde qui elle est dans le plan perpendiculaire au plan de détection (symbolisé par le plan orange). Dans cette configuration à l'émission normale la première (notée LV : Linéaire Verticale) est impaire et la seconde (notée LH : Linéaire Horizontale) est paire. A présent si nous prenons en considération des états de symétrie p, la polarisation LV sélectionne uniquement les états impairs donc les orbitales de type p_y (représentées en vert) alors que la polarisation LH sélectionne les états de symétrie p_x et p_z (représentées en rouge). La polarisation LV est sensible aux orbitales perpendiculaires à la surface alors que la polarisation LH est sensible à la fois aux types d'orbitales. Pour illustrer en pratique ces extinctions systématiques nous comparons sur la figure 2.6. la mesure de la structure de bande de l'oxyde de silicium en fonction des deux types de polarisation. L'utilisation de la polarisation LH révèle trois bandes dans cette gamme d'énergie (numérotées par le bas). Avec la polarisation LV les deux dernières bandes ont disparu, cela indique le type d'orbitales mis en jeu dans la liaison. La première bande est de type p_x et p_y (visible en LH et LV) alors que les deux autres sont de type p_z (visibles uniquement en LH). L'utilisation des différentes polarisations permet de mettre en évidence la symétrie des états contribuant à la bande. Dans la suite, nous utiliserons ce raisonnement pour confronter nos mesures ARPES avec les structures de bande calculées par DFT.



FIGURE 2.6. – Règles de sélections et effet de la polarisation des photons sur la surface (2x2)-SiO/Ru

2.4. Photoémission des électrons de coeur

La photoémission des électrons de cœurs apporte une information complémentaire à celle des électrons de valence. L'utilisation d'un rayonnement d'énergie située dans la gamme des rayons X permet de venir sonder les atomes. De cette façon il est possible d'obtenir des indications sur la nature chimique du composé étudié. En effet, à chaque orbitale atomique correspond une énergie qui lui est propre, la mesure d'un photoélectron à cette énergie est la signature de sa présence. Ainsi nous pouvons estimer la composition chimique de la surface d'un échantillon. La détermination quantitative de la concentration des espèces en présence peut être obtenue avec une précision de l'ordre du pourcent dans le meilleur des cas.

L'intensité d'un pic de photoémission est essentiellement proportionnelle aux nombres d'atomes émetteurs n et à la section efficace de photo ionisation σ . Les autres paramètres sont purement expérimentaux, il faut prendre en compte le temps d'exposition t, le flux de photons incident F ainsi que le volume V d'échantillon sondé.

$$I = \sigma n t F V \tag{4.13.}$$

En se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales il est possible de déterminer le ratio entre divers éléments. Cependant il faut nuancer ce ratio car l'effet du libre parcours moyen des électrons dans la matière peu modifier fortement ce ratio entre des photoélectrons de basses énergies et de hautes énergies. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous ne comparerons que des photoélectrons proches en énergie cinétique.

L'utilisation de l'XPS ne se limite pas à cette utilisation, il est possible de l'utiliser pour obtenir des informations sur l'environnement chimique des atomes. Le voisinage d'un atome dans une structure diffère souvent de celui du corps pur correspondant. Cette différence a pour conséquence la modification des niveaux de cœur, une façon de la visualiser est d'utiliser un simple modèle électrostatique. Proposé par K.Siegbahn, il consiste à prendre en compte le transfert de charge partiel entre l'atome sondé (noté i) et les atomes de son environnement (notés j). L'établissement de liaisons chimique induit l'apparition d'une charge partielle q_i et q_j , le déplacement chimique de la raie est alors donné par le potentiel électrostatique induit par les atomes j sur l'atome i auquel s'ajoute une correction due à l'interaction entre l'électron de cœur de i et ses électrons de valence (elle est notée C_i). La valeur du déplacement chimique Δ_E est donnée par la relation 4.14.

$$\Delta_E = C_i q_i + \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \tag{4.14.}$$

Dans cette vision simpliste, nous remarquons qu'il est possible de déterminer qualitativement l'orientation du décalage en énergie sur de simples considérations d'électronégativité. Ce phénomène de décalage en énergie ne doit pas être confondu avec le couplage spin orbite car il existe dans la plupart des atomes sondés (les orbitales *s* en sont exempts). Ce couplage vient diviser la raie de cœur en plusieurs multiplets. Bien que ces deux phénomènes soient différents ils s'observent de la même façon dans un spectre XPS. Pour illustrer ces effets, nous présentons sur la figure 2.7. la raie Te 3d mesurée sur un échantillon de GeTe. Dans cette collaboration le GeTe était recouvert d'une couche de tellure pour le protéger lors de son transport. Cette couche est donc oxydée en surface mais pas en profondeur. Le spectre XPS contient quatre contributions qui peuvent être regroupées deux à deux, les contributions bleues correspondent au tellure métallique alors que les contributions rouges correspondent au tellure oxydé. Le décalage entre les courbes rouges et bleus est dû à la différence d'environnement entre la couche oxydée et celle non oxydée alors que le décalage au sein d'une même couleur est dû au couplage spin orbite (10,4 eV dans le cas du tellure).

Dans ce travail nous utiliserons uniquement ces deux aspects de la photoémission des raies de cœurs mais c'est une technique plus riche. Le photoélectron est en réalité une onde qui peut interférer avec les atomes proche de celui dont il est issu, c'est le phénomène de diffraction de photoélectrons. Cette approche permet d'obtenir des informations structurales à l'échelle locale du fait du libre parcours moyen faible des électrons dans la matière. Néanmoins sa description est complexe étant donné la multitude d'interactions pouvant conduire à la diffusion d'une particule chargée au sein d'un solide. La partie structurale de cette thèse étant basée sur la diffraction de rayons X et microscopie en champ proche, nous n'en ferons pas usage.



FIGURE 2.7. – Spectre XPS d'une surface de GeTe oxydée (raie Te 3
d enregistrée à $1486\,{\rm eV})$

3. La microscopie en champ proche

3.1. Principes et modélisation

Dans le paradigme de la mécanique classique, un électron ne peut traverser une barrière de potentiel s'il a une énergie inférieure à celle de cette dernière, dans l'approche quantique de l'électron il le peut. La fonction d'onde qui lui est associée est non nulle dans la barrière et même au-delà. Ce phénomène dit d'effet tunnel a permis au début des années quatre-vingt de révolutionner le monde de la physique des surfaces. G.Binnig et H.Rohrer⁵ ont réussi à le mesurer entre une pointe métallique extrêmement fine et une surface métallique. Ce dispositif leur permettra par la suite d'obtenir des images dans l'espace direct à l'échelle atomique tout d'abord d'une surface semi-conductrice⁶ (7x7 du Silicium) puis métallique mais également de sonder localement leurs propriétés électroniques. Pour quantifier cet effet nous allons rappeler le formalisme de la barrière de potentiel unidimensionnelle puis nous présenterons le modèle le plus couramment utilisé, le modèle de Tersoff et Haman.

Dans le cas unidimensionnel la résolution de l'équation de Schrödinger dans la barrière nous amène à diviser l'espace en plusieurs parties. La première est l'espace classiquement accessible (E > V), la seconde est celle classiquement inaccessible (E < V). Dans une expérience de microscopie le potentiel de la barrière n'est pas constant du fait de l'application d'une tension entre la pointe et l'échantillon mais il est possible de déterminer la transmission de la barrière en utilisant l'approximation BKW⁸ (en l'honneur de L.Brillouin, H.A.Kramers et G.Wentzel). Elle postule que la solution de l'équation de Schrödinger reste de la forme $\psi(z) = A(z) e^{i\phi(z)}$, cela nous donnes le système 1.15.

$$0 = \left(A^2 \phi'\right)' \tag{1.15.}$$

$$A'' = A\left[\left(\phi'\right)^2 - k^2(x) \right]$$
(1.16.)

Sous l'hypothèse que le potentiel a de faibles variations, l'amplitude A ne varie que très peu donc le terme A'' est négligeable. Dans ce cas on détermine aisément les fonctions A, ϕ ainsi la fonction d'onde ψ prend la forme décrite par l'équation 1.17.

$$\psi(z) = \frac{C_{+}}{\sqrt{k(z)}} e^{i \int_{0}^{z} k(x) dx} + \frac{C_{-}}{\sqrt{k(z)}} e^{-i \int_{0}^{z} k(x) dx}$$
(1.17.)

Où $k(z) = \sqrt{2m(E - V(z))}\hbar$. En utilisant les propriétés de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée aux interfaces il est possible de montrer que la transmission T à travers une barrière de largeur d vaut 1.18. La dépendance exponentielle de ce coefficient illustre la grande sensibilité du courant tunnel par rapport à la largeur de la barrière.

$$T(E,d) = e^{-2} \int_0^d \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx$$
(1.18.)

Cette vision de type électron libre ne permet pas d'expliquer la situation réelle d'une jonction tunnel. Pour aller plus loin dans l'interprétation du contenu du courant tunnel, il existe une approche basée sur un formalisme hamiltonien. Cette description proposée par J.Bardeen² consiste à ne pas prendre une jonction métal-isolant-métal dans son ensemble mais de la séparer en deux sous-systèmes métal-isolant décris par deux hamiltoniens différents. Chaque fonction d'onde est solution dans son métal et dans le vide (χ_m et φ_n), comme l'illustre la figure 3.8.1. Lorsque l'on rapproche les deux électrodes (figure 3.8.2.), l'hamiltonien du système devient la somme des deux sous-systèmes. La fonction d'onde d'un électron tunnel peut s'écrire selon J.Bardeen comme une combinaison linéaire des états des deux électrodes.

$$\Psi(\mathbf{r},t) = a(t) \chi_m(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} + \sum_n b_n(t) \varphi_n(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$
(1.19.)

Où m et n réfèrent respectivement les états électroniques des électrodes de gauche et de droite. La résolution de l'équation de Schrödinger via la théorie des perturbations permet de définir la matrice de transition M_{mn} de l'état m de gauche vers l'état n de droite.



1. Sans régime tunnel

2. Avec régime tunnel

FIGURE 3.8. – Modèle de Bardeen de la joction tunnel

$$M_{mn} = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left[\chi_m^* \left(\mathbf{r} \right) \nabla \left(\mathbf{r} \right) \varphi_n \left(\mathbf{r} \right) - \varphi_n \left(\mathbf{r} \right) \nabla \left(\mathbf{r} \right) \chi_m^* \left(\mathbf{r} \right) \right] d\mathbf{S}$$
(1.20.)

L'intensité du courant tunnel est donnée par la règle d'or de Fermi. Donc c'est la somme de toutes les transitions possibles pondérée par le taux d'occupation de chaque électrode A (distribution de Fermi).

$$I(V) = \frac{2e\pi}{\hbar} \sum_{m,n} |M_{mn}|^2 f(E_m) (1 - f(E_n + eV)) \delta(E_m - E_n)$$
(1.21.)

Pour approcher la modélisation d'une jonction tunnel réelle Tersoff et Hamann^{23;24} font une hypothèse supplémentaire en considérant que l'une des électrodes (la pointe) se comporte comme à un puit de potentiel sphérique. Ils peuvent réécrire l'équation 1.21. en prenant en compte les densités d'états des deux électrodes ρ_A , ρ_B ainsi que la transmission de la barrière T.

$$I(V,z) = \int_{-\infty}^{\infty} T(E,z) \,\rho_A(E-eV) \,\rho_B(E) \left(f(E-eV) - f(E)\right) dE \tag{1.22.}$$

Pour interpréter cette équation nous nous plaçons à température nulle et à des faibles tensions de sorte que la transmission de la barrière soit indépendante de l'énergie. Le courant tunnel est directement proportionnel à la densité d'états de la surface intégrée entre E_f et $E_f + eV$ (équation 1.23.). Pour eV < 0 on sonde donc les états occupés de la surface et pour eV < 0 on sonde les états inoccupés.

$$I(V,z) \propto T(z) \int_{E_f}^{E_f + eV} \rho_A \left(E - eV \right) \rho_B(E) dE \qquad (1.23.)$$

Le courant tunnel mesuré dépend de l'occupation des états électroniques de la surface mais aussi de la pointe qui sont donnés par les fonctions de Fermi à la température à laquelle la mesure est réalisée. Donc plutôt que de mesurer la topographie de la surface, nous mesurons la topographie de la densité électronique à la surface d'un échantillon.

3.2. Principe de l'imagerie par effet tunnel

Nous venons de voir qu'il est possible de mesurer un courant à travers un léger vide entre la pointe et la surface. L'intensité de ce courant est de l'ordre du pico ampère voir du nano ampère et il est directement relié à la largeur de la barrière. Sa dépendance exponentielle permet de mesurer des variations de hauteur de l'ordre de l'angström, il suffit de déplacer la pointe sur la surface pour obtenir la topographie de cette dernière. Ce déplacement est assuré par un tube piézoélectrique (représenté en orange figure 3.9.), il permet un mouvement dans toutes les directions de l'espace. A ce déplacement il faut ajouter une boucle de contreréaction pour contrôler la distance pointe surface et éviter les collisions avec de trop grandes corrugations. Pour ce faire, il existe deux modes de fonctionnement :



FIGURE 3.9. – Schéma de principe d'un STM

- Le premier est dit à courant constant. Après avoir défini une consigne une boucle de contreréaction correctement réglée (tension appliquée, gain, vitesse de balayage etc.)le logiciel de contrôle ajuste la position z pour garder le courant à la valeur de consigne. Cette variation est enregistrée en chaque point de l'échantillon. L'ajustement de la distance pointe-surface est assuré par l'application d'une tension sur le tube piézoélectrique. Dans ce mode la pointe reproduit alors parfaitement les corrugations électroniques de la surface, nous avons mesuré en première approximation la topographie de notre échantillon.
- L'autre mode est dit à hauteur constante, ici la pointe reste à la même hauteur et on mesure les variations du courant tunnel. Ce mode n'est utilisable que pour des surfaces ayant une rugosité inférieure à quelques angströms (la distance typique de travail entre la pointe et l'échantillon). Dans le cas contraire la pointe risque de se retrouver au contact avec la surface et d'être endommagée.

Les images obtenues dans cette thèse ont toutes été prises en utilisant le premier mode. Bien que le balayage soit plus lent, il a pour avantage d'éviter toutes collisions avec la surface. Il reste cependant un inconvénient propre à toutes les mesures en balayage celui de la dérive. En effet la réponse des piézoélectriques n'est pas instantanée, ils continuent à se déformer après l'application de la tension. Ce phénomène dit de *creep* induit des déformations non linéaires le long de l'axe lent de scan, ce qui peut dans certains cas déformer les images. Pour limiter cet effet, il faut minimiser l'application de tensions importantes sur les piézoélectriques (grand mouvement spatial).

Cette technique permet grâce à un contrôle précis des déplacements combiné à la forte sensibilité du courant tunnel d'obtenir une résolution nanométrique. Le STM donne un accès direct à la structure locale de l'échantillon. En pratique cela s'avère plus délicat, en effet le microscope n'ayant jamais fonctionné avant cette thèse il a fallu optimiser son environnement pour avoir accès à ce type d'information.

3.3. Installation du microscope

Dans cette partie nous allons aborder les optimisations qui ont été apportées au microscope pour s'affranchir au mieux de son environnement complexe. La nouvelle plateforme de Dépôt et Analyse sous Ultravide de nano Matériaux (centre de compétence DAvM de l'Institut Jean Lamour) est constituée de plus d'une vingtaine de systèmes ultravides interconnectés. Cette grande richesse d'équipements permet de croiser les techniques d'élaboration et de caractérisation, cependant il s'avère vite très compliqué de faire fonctionner un STM dans ces conditions. Les sources de vibrations sont multiples et il a fallu investir énormément de temps pour les limiter. Dans tous les cas nous n'avons pas réussi à tirer le meilleur de ce microscope car il reste toujours des sources de bruit difficilement identifiables. Ici nous allons présenter les grandes avancées qui nous ont permis d'obtenir des images avec la résolution atomique.

Pour découpler au maximum le bâti du microscope du Tube et de la salle, il est posé sur trois pieds pneumatiques Newports S-2000. Leur fréquence de coupure de 1,5 Hz permet de limiter les vibrations venant du sol mais également de régler l'alignement de la tête du STM. La connexion au tube est assurée par un soufflet à double coupelle rempli à l'air comprimé. Il permet de compenser la force exercée par l'atmosphère lors de la mise en marche des pieds pneumatiques mais aussi d'assurer un découplage mécanique avec le Tube. En réalité la connexion au Tube est un réel problème pour l'alignement du microscope, la présence d'un quatrième point de connexion impose des contraintes qui rendent quasi impossible l'alignement des aimants avec les ailettes en cuivre de l'amortisseur par courant de Foucault. Donc la première étape fut de démonter la chambre du VT SPM pour l'aligner parfaitement avec le bâti afin de rendre possible le réglage de la tête pour optimiser l'amortissement par courant de Foucault. Malgré un alignement optimisé, il était impossible de s'affranchir de bruits à hautes et basses fréquences car leurs amplitudes étaient trop grandes pour être

entièrement filtrées. La rigidité du double soufflet connectant le microscope au Tube est trop importante ce qui transmet l'ensemble des vibrations au bâti. La solution fut d'élaborer un système de déconnexion totale et rapide entre le Tube et le microscope.



FIGURE 3.10. – Analyse des vibrations présentes sur le bâti du microscope : \bullet avant découplage, \bullet après découplage

Pour quantifier ces améliorations, nous avons mesuré à l'aide d'un accéléromètre les fréquences présentes sur le bâti avant et après découplage. Avant on remarque principalement la présence de deux contributions (courbe rouge sur la figure 3.10.). L'une correspond à la vibration du Tube et est localisée à des fréquences inférieures à la centaine de hertz. L'autre est à des fréquences supérieures à la centaine de hertz, elles correspondent aux bruits engendrés par la rotation des pompes turbo moléculaires des autres équipements. Après découplage, nous observons sur la courbe verte de la figure 3.10. que l'amplitude du signal pour les basses fréquences est divisée par trois et elle est quasi nulle pour les hautes fréquences. Donc la déconnexion nous permet de diminuer fortement les bruits mécaniques venant des autres équipements.





Les mesures à l'accéléromètre ont permis d'analyser rapidement les sources de bruit

et de tenter de les supprimer. Cependant elles ne permettent pas de rendre compte des améliorations au niveau de la pointe du STM. Pour illustrer le gain obtenu, nous présentons sur la figure 3.11. deux images obtenues avant et après découplage. Ces images ont été prises sur le même échantillon mais évidemment à des endroits différents car le découplage nécessite l'arrêt du STM. On peut constater une nette amélioration, en effet sur la première image nous distinguons difficilement un réseau hexagonal alors que sur la seconde il est clairement visible. On notera que le réseau est distordu sur l'image figure 3.11.2. cette observation est due à une propriété de la structure et non pas à la présence d'un bruit ou d'une dérive. Ce point sera présenté en détail dans le chapitre 3.

C'est dans ces conditions que nous avons effectué ce travail. Ce besoin de déconnexion ajoute une contrainte assez lourde sur l'utilisation du microscope, nous devons étuver la partie reliant le tube et le microscope à chaque transfert. Cependant elle est à relativiser car il est possible d'obtenir des images de très bonne qualité à des échelles supérieures à l'angström et cela sans découplage. Il intervient uniquement si nous souhaitons obtenir des informations à l'échelle atomique, ce qui fut notre cas.

4. La diffraction de surface

4.1. Principes et modélisation

La dernière technique qui a été mise en œuvre dans ce travail est la diffraction de rayons X en incidence rasante, cette technique est utilisée pour la première fois au sein de notre équipe. L'interaction entre les rayons X et la matière est principalement décrite par trois phénomènes : la photoabsorption, la diffusion Thomson et la diffusion Compton. La probabilité d'observer un de ces trois phénomènes est fonction de l'énergie du faisceau X. Dans la gamme d'énergie inférieure à 5 keV l'effet la photoabsoprtion est majoritaire. L'électron de l'atome exposé capte alors toute l'énergie du photon pour passer dans un état excité puis sa désexcitation va entrainer l'émission d'un photon d'énergie plus faible, la connaissance de cet écart en énergie permet de déterminer la nature de l'atome sondé, c'est la base des techniques de type XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure et EXAFS : X-ray Absorption Near Edge Structure. A très haute énergie l'effet Compton est dominant, le transfert d'énergie entre le photon et l'électron n'est que partiel et il en résulte une diffusion inélastique du photon et de l'électron. Dans la gamme d'énergie intermédiaire nous avons également un phénomène de diffusion mais ce dernier est cette fois-ci élastique. Le photon conserve son énergie après avoir interagit avec un électron, c'est la diffusion Thomson.

Dans cette partie après une brève description de la diffusion Thomson nous exposerons les principes de la diffraction par un cristal puis par un cristal comportant une surface. Au final nous présenterons les aspects expérimentaux qui permettent de réaliser ces mesures.

Diffusion élastique de rayons X par un atome

Lorsqu'un électron libre est soumis à un rayonnement X monochromatique (onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k}_i) il est accéléré puis rayonne instantanément à la même fréquence, c'est Thomson qui décrit ce phénomène de diffusion. L'amplitude complexe du faisceau d'amplitude A_o diffusé par un électron situé à une distance r_e et observé à une position R_o de l'origine est décrite par la formule 1.24.¹².

$$A_1 = \frac{A_o}{R_o} \frac{e^2}{m_e c^2} e^{i \left(\mathbf{k_f} - \mathbf{k_i} \right) \mathbf{r_e}}$$
(1.24.)

Où k_i et k_f sont respectivement les vecteurs d'onde des ondes incidente et diffusée. Le terme e^2/m_ec^2 est le rayon classique de l'électron, il est de l'ordre de 10^{-15} m. Sa petitesse permet de faire l'hypothèse que l'onde diffusée par un électron ne diffracte pas elle-même. Sous cette condition l'amplitude diffusée par le i-ème atome situé dans la n-ème maille du cristal est la somme des amplitudes diffusées par tous ces électrons représentés par leur densité de charge $\rho(\mathbf{r'})$.

$$A_{2} = \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \rho\left(\boldsymbol{r'}\right) e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R_{n}+r_{i}+r'})} d\boldsymbol{r'}^{3}$$
$$= \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} f_{i}\left(\boldsymbol{q}\right) e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R_{n}+r_{i}})}$$
(1.25.)

On peut définir le vecteur de diffusion q comme $q = k_f - k_i$. Le terme $f_i(q)$ est appelé facteur de diffusion atomique du i-ème atome, il est la quantification de l'intensité de l'interaction entre le rayon X et l'atome i. Toutefois il faut noter qu'il existe des corrections à ce terme dues aux effets d'absorption de rayons X mais loin des seuils d'absorption ces corrections peuvent être négligées. Sa valeur est calculée pour tous les atomes par des méthodes de mécanique quantique puis tabulée en fonction du module du vecteur de diffusion¹³.

Intensité de diffusion élastique de rayons X par un cristal parfait

Dans un solide cristallin les atomes qui le constituent sont arrangés de manière périodique, la connaissance de la maille élémentaire permet de reproduire le solide par sa répétition dans les trois directions de l'espace. Pour déterminer l'amplitude diffusée par un cristal il faut d'abord déterminer l'amplitude diffusée par une maille, elle est la somme de l'ensemble des N_c atomes présents dans la maille^{9;27}. Nous aboutissons à l'amplitude 1.26.

$$A_{3} = \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} \sum_{i=0}^{N_{c}-1} f_{i}\left(\boldsymbol{q}\right) e^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{R_{n}+r_{i}})}$$
$$= \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} F\left(\boldsymbol{q}\right) e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{R_{n}}}$$
(1.26.)

 $F(\mathbf{q})$ est appelé le facteur de structure. Il contient l'information liée au motif de la maille. Le dernier point à prendre en compte est la répétition tripériodique de ce motif. Pour ce faire nous devons sommer l'amplitude de diffusion sur l'ensemble des mailles qui constituent le cristal. Donc sur l'ensemble des vecteur \mathbf{R}_n , pour un cristal parallélépipède avec N_1 , N_2 et N_3 mailles le long des axes cristallographiques on peut décomposer le vecteur sur la base du cristal *i.e.* $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a_1} + n_2 \mathbf{a_2} + n_3 \mathbf{a_3}$ avec $(n_1, n_2 \text{ et } n_3 \text{ des entiers})$. Dans ce cas l'amplitude diffusée par le cristal prend la forme suivante :

$$A_{4} = \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} F\left(\boldsymbol{q}\right) \sum_{n_{1}=0}^{N_{1}-1} e^{in_{1}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{1}} \sum_{n_{2}=0}^{N_{2}-1} e^{in_{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{2}} \sum_{n_{3}=0}^{N_{3}-1} e^{in_{3}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{3}}$$
$$= \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} F\left(\boldsymbol{q}\right) S_{N_{1}}\left(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{1}\right) S_{N_{2}}\left(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{2}\right) S_{N_{3}}\left(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{3}\right)$$
(1.27.)

L'amplitude est le produit du facteur de structure F(q) avec trois fonctions qui dépendent du réseau, c'est le facteur de forme. Il s'agit d'un nombre complexe or expérimentalement nous avons accès uniquement à une intensité. Pour l'obtenir il suffit de prendre le module au carré de l'amplitude de diffusion, elle peut se modéliser par l'expression 1.28.

$$I(\boldsymbol{q}) = \left| \frac{A_o}{R_o} \frac{e^2}{m_e c^2} F(\boldsymbol{q}) \right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{N_1 \boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_1}{2}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{N_2 \boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_2}{2}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{N_3 \boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_3}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_3}{2}\right)}$$
(1.28.)

Pour simplifier le raisonnement nous allons étudier une seule des fonctions de formes en traçant son graphe sur la figure 4.12. La généralisation à trois dimensions se fait naturellement compte tenue qu'il s'agit d'un produit de fonction.

L'intensité prend des maximas uniquement pour des valeurs entière de 2π . Donc si nous raisonnons à trois dimensions l'intensité diffusée par le cristal en entier est non nulle seulement si cette condition est respectée pour les trois couples qa_i , ce sont les conditions de Laue. En d'autres termes le vecteur de diffusion $q = ha^1 + ka^2 + la^3$ doit être un vecteur du réseau réciproque (*i.e.* h, k et l sont des entiers et $a_ia^j = 2\pi\delta_i^j$). Si tel est le cas nous avons des interférences constructives entre toutes les ondes diffusées par les nœuds du réseau, on parle alors de diffraction.

En conclusion un diagramme de diffraction représente l'espace réciproque du cristal et l'intensité de ces tâches dépend du contenu de la maille. La connaissance de ces deux informations permet en théorie de connaitre la structure d'un cristal parfait.



FIGURE 4.12. – Facteur de forme unidirectionnel pour N = 4

Intensité de diffraction pour un cristal parfait tronqué

Dans la précédente discussion nous avons considéré le cas d'un échantillon infini dans les trois directions de l'espace, à présent nous allons considérer le même cristal mais en ajoutant une contrainte spatiale : une surface. Le raisonnement ne diffère du précèdent que par l'ajout d'une fonction décrivant la forme du cristal, dans le cas d'une surface abrupte il s'agit simplement d'une fonction de Heaviside centrée en zéro. La surface abrupte permet de fixer les principes de la diffraction de surface cependant il est possible de prendre en compte des surfaces plus réelles avec l'utilisation de paramètres tels que la rugosité²⁶. La symétrie de translation dans la direction perpendiculaire est brisée dans les deux cas, cela entraine l'apparition d'un phénomène d'absorption entre les différentes couches de l'échantillon²⁰ (on note β la valeur de son coefficient d'absorption). L'amplitude de diffusion prend alors la forme 1.29.

$$A_{4} = \frac{A_{o}}{R_{o}} \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} F\left(\boldsymbol{q}\right) \sum_{n_{1}=0}^{N_{1}-1} e^{in_{1}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{1}} \sum_{n_{2}=0}^{N_{2}-1} e^{in_{2}\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{2}} \sum_{n_{3}=0}^{\infty} e^{in_{3}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}_{3}+i\beta)}$$
(1.29.)

Si le coefficient d'adsorption a une valeur proche de zéro il est possible de calculer l'intensité de diffraction, elle prend la forme 1.30. L'ajout d'une surface dans la description du phénomène de diffusion conduit à la modification du cliché de diffraction. En effet, nous avons l'apparition de signal entre les points du réseau réciproque dans la direction perpendiculaire à la surface.

$$I(\boldsymbol{q}) = \left| \frac{A_o}{R_o} \frac{e^2}{m_e c^2} F(\boldsymbol{q}) \right|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{N_1 \boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_1}{2}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{N_2 \boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_2}{2}\right)} \frac{1}{4\sin^2\left(\frac{\boldsymbol{q} \boldsymbol{a}_3}{2}\right)}$$
(1.30.)

L'évolution de ce signal forme des tiges dites de troncatures (ou CTRs : crystal truncation rods) dont l'intensité varie en fonction de la composante perpendiculaire du vecteur de diffusion. Pour l'illustrer nous traçons ces deux cas de figures dans le graphe 4.13. pour un cristal tridimensionnel infini (tracé bleu), il n'y a aucune intensité entre les valeurs entière de l, ce qui n'est pas le cas pour un cristal tridimensionnel tronqué (tracé rouge).



FIGURE 4.13. – Facteur de forme perpendiculaire à la surface : • avec la présence d'une surface, • sans la présence d'une surface

Si nous réexaminons la construction d'Ewald, elle reste valable. En traçant sur la figure 4.14. une demi sphère de rayon k_i centrée sur l'échantillon ainsi que l'intensité de diffraction donnée par l'équation 1.30. on remarque qu'il est possible d'observer du signal non pas quand un nœud du réseau réciproque traverse la sphère mais lorsqu'une tige est en intersection avec la sphère. Cet amoindrissement des conditions de Laue permet toujours de mesurer les diagrammes de diffraction de surface avec le même principe que pour la diffraction classique. En effet pour observer un point particulier de l'espace réciproque nous devons placer un détecteur dans la direction symbolisée par le vecteur k_f sur la figure 4.14.1. Ensuite le cristal est tourné dans le plan (figure 4.14.2.) pour balayer tout l'espace. Une subtilité est à noter sur la figure 4.14.2. toutes les tiges dans la sphère sont en condition de diffraction mais à des valeurs de *l* différentes, nous reviendrons en détail sur la mesure d'une tige de diffraction dans la partie 4.2. Les principes de la diffraction sur monocristal ainsi que l'effet d'une surface étant exposés, nous allons aborder les aspects expérimentaux permettant d'obtenir l'intensité des tâches de diffraction.



FIGURE 4.14. – Conditions de diffraction en présence d'une surface

4.2. Principe de mesure des clichés de diffraction

Dispositif expérimental

Les mesures de diffraction de surface ont été réalisées suite à l'acceptation d'un proposal par la ligne de lumière SIXS⁷ (Surfaces Interfaces X-ray Scattering) du synchrotron Soleil. L'optique de cette ligne est présentée sur la figure 4.15.1. elle est optimisée pour obtenir une gamme d'énergie de photons allant de 5 keV à 20 keV. Le monochromateur est composé de deux cristaux de Si(111) refroidis à la température de l'azote liquide. Une fois monochromatisé le faisceau est focalisé à l'aide de trois miroirs, dont deux courbes (un horizontal M1 et un vertical M2) permettant d'obtenir un faisceau carré de 30 µm au niveau de l'expérience. Ces caractéristiques permettent l'étude des surfaces, des interfaces mais également de nanoobjets par les techniques de diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction), de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) et de réflectivité de rayons X (XRR : X Ray Reflectivity).

La partie détection de la ligne est composée de deux dispositifs expérimentaux disposés en série. Le premier est un diffractomètre permettant de loger diverses chambres pour modifier l'environnement des échantillons, il est alors possible de coupler au diffractomètre des expériences avec des chambres de réactivité, des cellules d'électrochimie, etc. Il se nomme MED (*Multi-Environment Diffractometer*) mais nous n'en avons pas fait usage. Le diffractomètre que nous avons utilisé est présenté sur la figure 4.15.2. et il a comme particularité d'être sous UHV, ce qui permet de synthétiser *in situ* nos échantillons et de les caractériser par diffraction. Pour réaliser les échantillons, le diffractomètre est couplé à deux autres chambres. L'une est une petite chambre de préparation équipée d'un manipulateur muni d'un chauffage résistif et d'une microbalance à quartz. Cette chambre comporte également une bride permettant l'installation de trois cellules d'évaporation, un canon à bombarde-



U20 OnduleurMonochromateurM1 MiroirM2 Miroir1. Schéma de principe de monochromatisation et de focalisation de la ligne SIXS



2. Diffractomètre UHV : • chambre de préparation, • chambre d'analyse, • détecteur
FIGURE 4.15. – Dispositif expérimental de la ligne SIXS du synchrotron Soleil

ment ionique alimenté en argon, un LEED et un AES. Pour nos besoins un chauffage haute température a été construit par nos soins puis installé pour atteindre les 1300 °C ainsi que la ligne d'oxygène moléculaire nécessaire à la préparation de la surface de ruthénium. La dernière chambre contient un STM Specs permettant de vérifier, au besoin, la topographie de la surface des échantillons. Ces trois chambres sont connectées en UHV par un système de cannes de transfert standard.

Mesures

L'objectif lors de cet unique temps de faisceau est de déterminer la structure de nos oxydes. Nous allons aborder dans cette partie les principes de mesures de l'espace réciproque via la GIXD car elle nous permet d'obtenir ce type d'information. La première étape consiste à placer le faisceau avec un petit angle d'incidence μ très proche de l'angle pour lequel le faisceau de rayons X est totalement réfléchi. De cette façon le signal provenant de la surface est maximisé. En effet, seule une onde évanescente pénètre dans le cristal ainsi nous nous affranchissons d'une partie de la diffusion provenant du volume tout en conservant un signal des couches profondes, cependant cela permet tout de même d'étudier des interfaces enfouies à quelques nanomètres de profondeur. Cette géométrie avantage l'analyse des surfaces mais elle impose une grande homogénéité de l'échantillon car l'empreinte du faisceau court sur la totalité de la surface, il faut donc un cristal de grande qualité à l'échelle du millimètre. L'échantillon positionné à la bonne incidence, les axes du diffractomètre sont alignés avec les axes cristallographiques de la surface. La calibration permet au logiciel de contrôle du diffractomètre d'établir une correspondance entre l'espace réciproque et l'espace réel. Il peut calculer la position à laquelle placer physiquement le détecteur (détecteur bidimensionnel à pixel hybride : XPAD²⁸) et l'échantillon pour mesurer un point spécifique de l'espace réciproque.

La précédente partie a permis de mettre en évidence les conditions requises pour mesurer une tige de troncature *i.e.* : intersection d'une tige avec la demi-sphère d'Ewald. De manière pratique cela consiste à choisir un point (h k l) puis le diffractomètre vient tourner l'échantillon autour de la normale à la surface pour le placer en condition de diffraction à (h k 0)(tige représentée en vert sur la figure 4.16.1.). Une fois la tige à la base de la demi-sphère d'Ewald, l'échantillon va être à nouveau tourné d'un angle ω pour faire passer à travers la sphère une portion de tige tout en prenant un cliché à chaque angle de rotation (au préalable le détecteur a été placé dans la direction portée par le vecteur \mathbf{k}_f). A chaque angle nous mesurons une coupe de la tige h, k d'une portion Δl (une succession de ces images sont présentées sur la figure 4.16.2. pour deux valeurs distinctes de \mathbf{k}_f). Une fois que la tige a traversé la sphère d'Ewald, le détecteur bouge pour mesurer sa partie supérieure et ainsi de suite. Ce cycle terminé le logiciel somme toutes les contributions pour obtenir la tige de troncature dans sa globalité. On constate sur la figure 4.16.3. que son intensité fluctue bien.



FIGURE 4.16. – Schéma de principe d'une mesure de tige de troncature

La suite du processus consiste à estimer cette intensité, pour ce faire nous venons extraire l'air d'une tache préalablement ajustée avec une surface gaussienne, ce volume est pris comme le module au carré du facteur de structure à un l donné. La répétition de ce processus pour l'ensemble des points l permet d'obtenir la tige de troncature au point h, k. Pour ajuster la courbe 4.16.3. nous calculons via le code Rod²⁵ la tige théorique en partant d'un modèle atomique connu puis le code va légèrement modifier les paramètres du modèle pour essayer de reproduire au mieux la tige. Cet affinement sera présenté en détails dans le chapitre 4.

5. Conclusion

Cette partie nous a permis d'exposer les trois techniques qui ont été utilisées dans ce travail pour répondre à notre problématique.

La photoémission a été réalisée sur des dispositifs à haute résolution. Que ce soit sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron Soleil ou sur le TUBE de l'Institut Jean Lamour, la résolution en UPS est de l'ordre du meV et celle de l'XPS est inférieure à 300 meV. Cette finesse dans les mesures nous permet d'identifier les différences d'environnements chimiques via le phénomène de SCLS. L'obtention de temps de faisceau sur la ligne CASSIOPEE permet d'obtenir des informations supplémentaires. L'utilisation d'un rayonnement dont l'énergie et la polarisation sont ajustables permet de comprendre finement la symétrie des états électroniques mis en jeu dans la structure de bande.

La partie STM donne accès à l'heure actuelle uniquement à la topographie électronique des échantillons. Malgré des avancées significatives au niveau de la réduction du bruit, il reste trop élevé pour obtenir des informations via la STS. Cependant il est possible d'observer après filtration la résolution atomique sur certains métaux tels que l'or ou le ruthénium.

Une dernière technique cette fois-ci purement structurale et totalement nouvelle pour l'équipe a été mise en œuvre au cours de cette thèse. La diffraction de rayons en X en incidence rasante permet via la connaissance d'un modèle structural initial l'affinement de la structure pour obtenir les positions exactes de chacun des atomes qui constituent l'échantillon. Dans la suite de ce manuscrit nous allons présenter l'ensemble des données obtenues sur l'oxyde de germanium par le biais de ces trois techniques.

6. Bibliographie

- A.B. ARONS et M.B. PEPPARD : Einstein's proposal of the photon concept a translation of the annalen der physik paper of 1905. *American Journal of Physics*, 33:367, 1965. URL https://doi.org/10.1119/1.1971542.
- [2] J. BARDEEN : Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6:57, 1961. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57.
- [3] C.N. BERGLUND et W.E. SPICER : Photoemission studies of copper and silver : Theory. *Physical Review*, 136:1030, 1964. URL https://doi.org/10.1103/PhysRev. 136.A1030.
- [4] F. BERTRAN : Présentation de la ligne de lumière cassiopee, 2017. URL https://www. synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/cassiopee.
- G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBEL : Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40:178, 1982. URL https://doi.org/10.1063/ 1.92999.
- [6] G. BINNIG, H. ROHRER, Ch. GERBER et E. WEIBEL : (7x7) reconstruction on si(111) resolved in real space. *Physical Review Letters*, 50:120, 1983. URL https://doi.org/ 10.1103/PhysRevLett.50.120.
- [7] A. COATI : Présentation de la ligne de lumière sixs, 2017. URL https://www. synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/sixs.
- [8] C. COHEN-TANNOUDJI et F. DIU, B.and Laloë : *Quantum Mechanics*, volume 1. John Wiley, 2 édition, 1977. ISBN 9783527345533.
- R. FEIDENHANS'L : Surface structure determination by x-ray diffraction. Surface Science Reports, 10:105, 1989. URL https://doi.org/10.1016/0167-5729(89) 90002-2.
- [10] J. GRANET, M. SICOT, I. C. GERBER, G. KREMER, Th. PIERRON, B. KIERREN, L. MO-REAU, Y. FAGOT-REVURAT, S. LAMARE, F. CHÉRIOUX et D. MALTERRE : Adsorptioninduced kondo effect in metal-free phthalocyanine on ag(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:10441, 2020. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11141.
- [11] S. HÜFNER : Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications. Advanced Texts in Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3 édition, 2003. ISBN 9783662032114.
- [12] J.D. JACKSON : Classical Electrodynamics. John Wiley, 3 édition, 1998. ISBN 9780471309321.

- [13] E. KOCH: International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. Springer Netherlands, 2004. ISBN 9781402054082.
- [14] G. 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. Thèse de doctorat, 2018. URL http://www.theses.fr/2018LORR0293.
- [15] G. KREMER, K. ZHU, Th. PIERRON, V. FOURNEE, J. LEDIEU, S. ANDRIEU, B. KIER-REN, L. MOREAU, D. MALTERRE, K. HE, Q. XUE, Y. FAGOT-REVURAT et Y. LU : Recovery of surface state bands after desorption of te capping layer on (bi_{1-x}sb_x)₂te₃ ternary topological insulators. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52:494002, 2019. URL https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3fc3.
- [16] G.D. MAHAN : Angular dependence of photoemission in metals. *Physical Review Letters*, 24:1068, 1970. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.24.1068.
- [17] G.D. MAHAN : Theory of photoemission in simple metals. *Physical Review B*, 2:4334, 1970. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.4334.
- [18] N. MARTENSSON, P. BALTZER, P.A. BRÜHWILER, J.O. FORSELL, A. NILSSON, A. STENBORG et B. WANNBERG : A very high resolution electron spectrometer. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 70:117, 1994. URL https: //doi.org/10.1016/0368-2048(94)02224-N.
- [19] S. MOSER : An experimentalist's guide to the matrix element in angle resolved photoemission. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 214:29, 2017. URL https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.11.007.
- [20] I.K. ROBINSON et D.J. TWEET : Surface x-ray diffraction. Reports on Progress in Physics, 55:599, 1992. URL https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/5/002.
- [21] M.P. SEAH et W.A. DENCH : Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1:2, 1979. URL https://doi.org/10.1002/sia.740010103.
- [22] K SIEGBAHN : Electron spectroscopy an outlook. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 5:3, 1974. URL https://doi.org/10.1016/0368-2048(74) 85005-X.
- [23] J. TERSOFF et D. R. HAMANN : Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters*, 50:1998, 1983. URL https://doi.org/10.1103/ PhysRevLett.50.1998.
- [24] J. TERSOFF et D. R. HAMANN : Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 31:805, 1985. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805.
- [25] E. VLIEG : Rod : a program for surface x-ray crystallography. Journal of Applied Crystallography, 33:401, 2000. URL https://doi.org/10.1107/S0021889899013655.
- [26] E. VLIEG, J.F. VAN DER VEEN, S.J. GURMAN, C. NORRIS et J.E. MACDONALD : Xray diffraction from rough, relaxed and reconstructed surfaces. *Surface Science*, 210:301, 1989. URL https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90598-0.
- [27] B.E. WARREN: X-ray diffraction. Dover, 1990. ISBN 9780486663173.
- [28] E. WENGER : Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire : applications aux études de densité électronique et aux expériences de cristallographie résolues en temps. Thèse de doctorat, 2018. URL https://www.theses.fr/2015LORR0050.

Chapitre 3

Propriétés structurales et électroniques de GeO/Ru(0001)

1. Substrat métallique Ru(0001)

La photoémission est une technique de surface mais elle ne se limite pas au premier plan atomique. Ici nous étudions une unique couche d'oxyde à la surface du ruthénium, les états électroniques du ruthénium sont présents dans nos mesures et leurs modifications nous renseignent sur l'interaction de cette couche avec le substrat. L'étape préliminaire à l'élaboration de l'oxyde de germanium est l'étude de la surface nue et oxydée. Cette étude permet de juger de la qualité chimique et topographique de la surface Ru(0001) mais également de créer une référence pour distinguer par la suite le signal provenant du substrat de celui provenant de l'oxyde.

1.1. Caractérisation chimique et structurale

La surface (1x1)-Ru est obtenue par les techniques usuelles de préparation de surface sous vide adaptées à ce monocristal. A savoir un bombardement d'ions Ar^+ à une énergie de 1,5 keV pendant 20 min, suivi d'un recuit à 1000 °C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-6} mbar durant 20 min. Cette étape a pour but de supprimer les traces de contamination au carbone. Le tout est clôturé par une série de recuits flash supérieurs à 1200 °C, ce qui permet de s'affranchir de l'implantation d'argon sous la surface tout en limitant les éventuelles migrations de carbone depuis le volume du monocristal.

Le dernier point est capital car l'implantation d'argon nuit à la cristallinité de la surface. Pour l'illustrer nous avons préparé deux fois le substrat, lors de la première préparation il a été flashé à 1000 °C (figure 1.1.1.) et à 1300 °C lors de la seconde préparation (figure 1.1.2.). Nous voyons clairement une différence entre ces deux images STM. La présence de bulles d'argon sous la surface est inexistante dans le cas du flash à 1300 °C comparé à celui à 1000 °C. Ce phénomène bien connu est à l'origine d'un changement local des contraintes de surface (dilatations et compressions). Il conduit à une modification des propriétés d'ad-



1. Flash à 1000 °C (1,0 V,200 pA)

2. Flash à $1300 \,^{\circ}\text{C}$ (1,5 V,200 pA)

FIGURE 1.1. – Mesures STM montrant l'effet de la température de flash sur l'implantation d'argon

sorption notamment dans le cas de l'adsorption de l'oxygène à la surface du ruthénium. Il a été montré² qu'elle se fait préférentiellement dans les zones dilatées (aux sommets des bulles) plutôt que dans les zones comprimées (bases des bulles). Donc pour obtenir un taux de couverture en oxygène maximal nous devons minimiser l'implantation d'argon, ce qui est permis par un recuit flash à haute température. On notera qu'il a été nécessaire de réaliser un très grand nombre de cycles de préparation pour obtenir une surface vierge de toute trace de contamination.

Pour parfaire l'étude structurale de notre substrat nous étudions la raie de cœur du ruthénium. Pour augmenter la sensibilité à la surface nous avons travaillé à une énergie de photon de 350 eV sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron Soleil. A cette énergie, la raie Ru $3d_{5/2}$ présente deux contributions, elles sont dues à la différence d'environnement chimique entre le premier plan atomique et les suivants. Ce phénomène appelé *SCLS* (*Surface Core Level Shift*) est couramment observé et utilisé dans l'étude des dépôts ultraminces sur monocristaux⁹. En effet, un atome de ruthénium en surface dispose de neuf premiers voisins alors qu'un atome d'une couche plus profonde en dispose quant à lui de douze. Cette différence est suffisamment significative pour l'observer en XPS. Pour discriminer la contribution de volume (notée *bulk*) de celle de surface (notée S₁) nous effectuons la même mesure à une énergie de photon de 700 eV. En comparant ces deux mesures figure 1.2. nous voyons qu'une contribution a dominé l'autre dans la mesure à 700 eV. Donc la contribution *bulk* se situe à 280,06 eV et la composante S₁ est à 279,82 eV d'énergie de liaison, c'est cette seconde qui va subir une forte modification lors du dépôt et lors de l'oxydation.

Ce type d'étude a déjà été menée dans le cadre de la surface (1x1)-Ru et de ces phases oxydées⁹. Avant d'étudier la structure de bande du substrat, nous allons comparer la position des différentes contributions avec celles de cet article. On remarque dans le tableau 1.2.3. que la contribution *bulk* est identifiée à la même position, la contribution S_1 est décalée d'environ 100 meV. Nous avons une bonne correspondance concernant ces deux contributions. En re-



3. Comparaison des énergies (eV) de chaque contributions avec la littérature⁹ (seconde ligne)

FIGURE 1.2. – Spectres XPS de la surface (1x1)-Ru

vanche l'article mentionne une troisième contribution notée S_2 à 280,18 eV. Elle correspond au second plan atomique et est absente de nos spectres, cela est dû à un faible décalage en énergie par rapport à la composante *bulk* (120 meV) la rendant quasi indétectable. Pour parer à ce problème les auteurs se placent dans une orientation particulière pour maximiser son intensité (un effet de photodiffraction est observable à environ 30° de la normale). De notre côté comme cette composante se situe dans la gamme d'énergie où nous allons observer les décalages de S_1 ([280,06 ; 281] eV), nous avons choisi au contraire de minimiser son intensité en nous plaçant à la normale. En effet, cette composante n'est que peu sensible aux dépôts donc elle ajoute simplement de l'incertitude lors de nos ajustements.

Après avoir optimisé et validé les conditions de préparation du ruthénium par STM et XPS, nous allons à présent mesurer sa structure de bande.

1.2. Caractérisation des propriétés électroniques par ARPES

Au fils des années plusieurs études de la surface (1x1)-Ru ont été menées mêlant à la fois photoémission et calculs *ab initio*. Parmi elles trois sont complémentaires^{6;11;12} et elles apportent toutes les informations nécessaires à notre étude. La dernière de ces trois études¹¹ synthétise les deux autres en présentant des mesures avec une résolution en énergie soixante fois meilleure, c'est sur celle-ci que nous allons nous appuyer.

Les résultats des calculs présents dans la littérature⁶ sont repris figure 1.3. ils montrent la présence d'états de surface (tracés noirs continus) au milieu de ceux de volume (fond marron).



FIGURE 1.3. – Calcul de la structure de bande pour $Ru(0001)^6$

Le premier au niveau de Γ est situé dans le gap s-d et a un caractère s- d_{z^2} à -5,5 eV. Deux autres sont localisés dans la direction ΓK à -2 eV et ont un caractère d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} et $d_{x^2-y^2}$. Concernant les états de volume, les états d sont compris entre [-0,5; -2,5] eV et au-delà ce sont les états sp^5 .

La comparaison avec nos mesures figure 1.4. montre un bon accord. La coupe à Γ (courbe noire figure 1.4.3.) montre le premier groupe de bande d de [-0,5; -2,5] eV puis le gap de [-2,5; -6] eV et enfin les états sp. La structure de bande est essentiellement dominée par les états de volume et il est difficile de voir ceux de surface à une énergie de 40,8 eV.

L'ARPES apporte également une information complémentaire sur la qualité de notre surface. La résolution de la composante S_1 ainsi que les images STM ont montré la qualité chimique et cristallographique de notre cristal, cependant la contamination au carbone n'est pas détectable en XPS car la composante C 1s se superpose à celle du Ru $3d_{3/2}$. En ARPES il est possible de vérifier ce dernier point, en effet, la littérature indique¹ que l'adsorption de CO (principale source de contamination au carbone) se manifeste par deux bandes non dispersives à -7,5 eV et à -10,4 eV. On constate après de nombreuses préparations que les spectres figure 1.4. ne présentent pas ces bandes, le cristal est alors exempt de toute contamination.

Globalement, nous observons une correspondance entre notre substrat et ceux couramment utilisés dans la littérature avec cependant quelques nuances. Nuances qui sont principalement dues à l'utilisation d'une géométrie expérimentale différente. Nous pouvons à présent poursuivre cette étude par la synthèse de nos intermédiaires de croissance : les surstructures oxydées du ruthénium.



FIGURE 1.4. – Mesures ARPES à 40,8 eV de la surface (1x1)-Ru

2. Substrat oxydé

2.1. Caractérisation chimique et structurale

L'utilisation d'une surface de ruthénium couverte d'atomes d'oxygène présente principalement deux intérêts. Le premier est de constituer une barrière physique entre le ruthénium et le flux de semi-conducteurs (atomes de germanium et de silicium) pour limiter leur diffusion dans ce dernier. Le second est d'augmenter la quantité d'oxygène disponible à la surface pour aboutir à une couche d'oxyde de meilleure qualité cristallographique (les principaux défauts étant des lacunes en oxygène).

Partant de ces constatations, il est évident que nous devons maximiser le taux de couverture en oxygène. La littérature¹³ mentionne une grande variété de surstructures d'oxygène à la surface (1x1)-Ru. Il est possible d'obtenir un taux de couverture allant de 0.11 (reconstruction (3x3)-O) jusqu'à un taux de couverture de 1 (reconstruction (1x1)-O). Théoriquement deux voies se présentent à nous pour les obtenir soit par adsorption contrôlée, soit par désorption contrôlée. La surface de ruthénium s'oxyde naturellement avec le temps et il suffit d'adapter le temps d'exposition pour sélectionner la bonne surstructure. L'autre alternative part d'une surface complétement saturée en oxygène qui va être progressivement désorbée par application d'un recuit pour obtenir le taux de couverture désiré¹³.

En pratique la structure (1x1)-O est impossible à obtenir par une simple exposition de la surface à l'oxygène moléculaire. En effet, passé un taux de couverture de 0.5 le coefficient



FIGURE 2.5. – Modèle atomique de la surface Ru(0001) oxydée

de dissociation passe de 1 à 10^{-3} et continue de diminuer jusqu'à atteindre 10^{-6} pour un taux de couverture de 1⁴. Il est donc couramment admis que la structure (2x1)-O est celle à saturation. Pour contourner ce problème et obtenir un taux supérieur de 0,75 ((2x2)-3O), il faut activer l'adsorption de O₂ par une élévation de la température, ce sera le maximum envisageable. Pour passer ce dernier palier nous devons changer d'espèce oxydante, soit en utilisant du dioxyde d'azote soit de l'oxygène atomique.

Dans ce travail, étant donné que nous cherchons à maximiser le taux de couverture en oxygène, nous avons utilisé uniquement la première approche. L'étude des surstructures ce limite donc à trois d'entre elles à savoir la (2x1)-O, la (2x2)-3O et la (1x1)-O dont les taux de couverture respectifs sont de 0.5, de 0.75 et de 1 (figure 2.5.). Le taux de 0.75 est utilisé pour les mesures faites sur synchrotron (absence de source d'oxygène atomique) et celui de 1 pour les mesures faites à Nancy. Dans les trois cas le protocole reste quasiment le même, c'est-à-dire une simple exposition de la surface propre au flux d'oxygène, les seuls changements notables sont le temps d'exposition ainsi que la température du cristal.

Phase (2x2)-3O

Dans cette partie, nous allons d'abord présenter les résultats obtenus sur la (2x2)-3O pour ensuite les comparer avec la (1x1)-O. La phase (2x2)-3O est obtenue par exposition de la surface propre de ruthénium préalablement portée à 350 °C à une pression partielle d'oxygène de 5.10^{-7} mbar pendant 20 min. Pour déterminer le contenu de cette maille élémentaire nous avons étudié la raie de cœur Ru $3d_{5/2}$. Le modèle atomique de cette surface présenté figure 2.5.2. illustre la présence de deux nouveaux environnements chimiques pour les atomes de surface S₁ du ruthénium. Le premier est constitué de trois atomes d'oxygène (symbolisé par le triangle rouge et labélisé par S₁(3O)), le second est constitué seulement de deux atomes d'oxygène (trait vert labélisé S₁(2O)). Donc notre raie se décompose en au moins trois contributions (la composante *bulk* étant toujours présente).



3. Comparaison des énergies (eV) de chaque raies avec la littérature⁹

FIGURE 2.6. – Spectres XPS de la surface (1x1)-Ru (gauche) et de la surface (2x2)-3O (droite)

En comparant les spectres avant (figure 2.6.1.) et après (figure 2.6.2.) oxydation, nous remarquons bien la présence de ces trois contributions. La composante S_1 s'est scindée en deux et a subit un décalage en fonction de l'environnement. Pour ajuster ce spectre nous devons ajouter une composante S_2 car dans cette orientation nous sommes visiblement légèrement sensible au second plan d'atomes de ruthénium (léger décalage par rapport à la normale). Le ratio des aires de $S_1(3O)$ et $S_1(2O)$ est de 1/3 donc la maille (2x2) contient bien trois oxygènes. Concernant les valeurs des décalages, elles sont tabulées tableau 2.6.3. Nous observons toujours un bon accord avec notre article de référence⁹ (seconde ligne du tableau 2.6.3.). L'utilisation de l'XPS sur synchrotron nous permet de valider notre protocole de préparation de la (2x2)-3O.

Phase (1x1)-O

A présent, nous allons présenter les résultats de la phase (1x1)-O élaborée avec une source d'oxygène atomique mais mesurée avec un simple tube X monochromatisé, la résolution de cet instrument est moins bonne que celle du synchrotron. Nous passons d'une résolution de 100 meV à 250 meV. De plus l'utilisation d'une énergie de photons de 1486 eV diminue fortement la sensibilité aux composantes de surface due à un effet du libre parcours moyen. Il est impossible de résoudre les composantes comme nous venons de le faire, cependant il est envisageable d'observer une différence en XPS entre ces différentes surstructures. Nous allons comparer les résultats de la (1x1)-O avec ceux de la (2x1)-O. Dans cette reconstruction présentée figure 2.5.1. les atomes de ruthénium ont un ou deux voisins oxygène alors que dans le cas de la (1x1)-O (présentée figure 2.5.1.) les atomes de ruthénium ont trois voisins oxygènes. Ce changement d'environnement chimique a pour conséquence de supprimer deux contributions à nos spectres XPS au profit d'une seule donc ce fort changement devient visible même avec notre tube X. Le choix d'un taux de couverture de 0.5 plutôt qu'un taux de 0.75 est également motivé par ces conditions d'obtention, en effet, pour obtenir la phase (2x2)-3O nous devons chauffer le substrat à 350 °C, ce qui n'est pas le cas pour la phase (2x1)-O. Or la littérature³ mentionne que l'utilisation de l'oxygène atomique sur une surface de ruthénium chaude conduit à la formation de tâches d'oxyde de ruthénium (corrosion). Pour éviter ce phénomène, nous n'avons pas chauffé la surface après sa préparation.

Le taux de couverture de 0.5 est obtenu par une simple exposition de la surface propre à une pression partielle d'oxygène moléculaire de 5.10^{-7} mbar pendant 20 min à température ambiante. La caractérisation par LEED figure 2.7.2. montre le cliché d'une reconstruction en (2x2) due à la présence de trois domaines de (2x1) tournés de 60°. Une fois cette phase caractérisée en XPS et ARPES, nous avons reproduit ce protocole et nous lui avons ajouté l'étape de formation de la phase (1x1)-O. Cette étape consiste à exposer la surface à un flux d'oxygène atomique pendant 1 min sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-6} mbar (pression de travail de la cellule atomique).

La figure 2.7. montre l'évolution du cliché LEED entre les trois phases. A une énergie de 80 eV, le cliché passe d'une maille simple hexagonale (substrat nu figure 2.7.1.) à une reconstruction en (2x2) (substrat recouvert d'une (2x1)-O figure 2.7.2.) puis après exposition à l'oxygène atomique nous avons à nouveau une maille simple hexagonale (substrat recouvert d'une (1x1)-O figure 2.7.3.).



FIGURE 2.7. – Clichés LEED des différentes surstructures à 80 eV

Au cours de cette expérience, nous avons également suivi l'évolution des raies de cœur Ru $3d_{5/2}$ et O 1s. On observe que le manque de résolution de la source X ne permet pas de faire une étude si fine de la raie Ru $3d_{5/2}$. Néanmoins, on observe figure 2.8.1. qu'entre chacune de ces deux surstructures il y a l'apparition d'une contribution localisée à 281,02 eV. Cette contribution est la signature de l'environnement $S_1(3O)$, qui est clairement identifiée sur nos mesures synchrotron et dans la littérature⁹. De plus elle est absente dans la (2x1)-O, nous sommes au moins en présence de la phase (1x1)-O. Pour confirmer cela, nous mesurons la quantité d'oxygène présente à la surface. En comparant figure 2.8.2. les deux raies O 1s, nous avons un ratio de 0.47 soit deux fois plus d'oxygènes que pour la (2x1)-O, nous avons un taux de couverture très proche de 1.



FIGURE 2.8. – Spectres XPS de la surface (1x1)-O et de la surface (2x1)-O

Ces mesures XPS alliées aux clichés LEED montrent que l'utilisation dans de bonnes conditions de la source atomique, nous permet de saturer complétement notre surface de ruthénium. Ce gain par rapport à l'oxygène moléculaire permet d'obtenir un meilleur point de départ pour la croissance de nos oxydes, cependant contrairement à l'oxygène moléculaire cette oxydation n'est pas limitante. En effet, nous avons continué d'exposer la (1x1)-O au flux d'oxygène atomique pendant 1 min à une pression partielle d'oxygène de 10^{-6} mbar et nous observons figure 2.9. une modification de la raie O 1s (la raie Ru $3d_{5/2}$ non présentée ici n'évolue pas de manière significative). Nous avons l'apparition d'une seconde contribution à une énergie de 530,83 eV. Elle identifiée dans la littérature comme de l'oxyde de ruthénium, passé un certain délai la surface de ruthénium commence à s'oxyder et cela même à température ambiante. Cette oxydation n'est que superficielle, localisée sur les bords de marche³ elle est totalement supprimée avec une nouvelle préparation du substrat.

En conclusion, nous avons montré que la combinaison de l'oxygène atomique avec l'oxygène moléculaire permet de balayer les différentes surstructures d'oxygène. Par la suite, nous utiliserons uniquement la (2x2)-3O ainsi que la (1x1)-O (la (2x1)-O n'étant qu'une étape qui nous a permis d'établir le protocole de formation de la (1x1)-O). Nous allons à présent étudier la modification de la structure de bande du ruthénium sous l'effet de cet ajout d'oxygène.



2.2. Caractérisation des propriétés électroniques par ARPES

Pour montrer les modifications de la structure de bande sous l'effet de l'adsorption d'oxygène, nous comparons figure 2.10. la structure de bande du ruthénium avant et après exposition à l'oxygène. On observe deux types de comportements, soit les états du ruthénium sont modifiés (changement de courbure de bande et décalage en énergie), soit nous avons l'apparition de nouveaux états. Pour différencier ces deux cas, nous utilisons la périodicité des bandes. En effet, la phase (2x2)-3O a une maille double donc les bandes qui sont issues de cette surstructure ont une périodicité deux fois inférieure à celle du ruthénium. Avec cet argument (non montré ici) nous identifions deux nouveaux groupes de bandes, l'un est centré à -2 eV et l'autre est centré à -7 eV. Ces ajouts de densité d'états à des énergies différentes correspondent à l'interaction de la bande d du ruthénium avec les niveaux p de l'oxygène. Pour comprendre le type d'orbitale mis en jeu nous utilisons la polarisation des photons.

Sur les figures 2.11.1. et 2.11.2. nous remarquons que les états identifiés comme étant liés à la surstructure d'oxygène à -2 eV et à -7 eV sont essentiellement de symétrie p_x et p_y . Il s'agit de l'hybridation des états p de l'oxygène avec les états d du substrat pour le groupe à -2 eV et avec les états s pour celui à -7 eV. Les autres modifications de la structure de bande interviennent très proche du niveau de Fermi (gamme [0; -1,5] eV). Pour analyser ces modifications nous traçons figure 2.11.3. et 2.11.4. les coupes à l'émission normale pour la surface (1x1)-Ru (courbes noires) et (2x2)-3O (courbes rouges). Sur ces courbes nous constatons que les états du ruthénium situés dans le premier électronvolt ont complément changé de symétrie. Avant exposition à l'oxygène ils étaient de symétrie planaire (visible avec les deux polarisations figures 2.11.3. et 2.11.4.), après exposition à l'oxygène ils ne sont plus visibles en polarisation verticale. Donc la liaison des oxygènes avec le substrat est essentiellement assurée par un recouvrement entre les orbitales planaires du ruthénium avec les orbitales p de l'oxygène.



FIGURE 2.10. – Mesures ARPES à 40,8 eV le long de ΓM de la surface (1x1)-Ru et de la surface (2x2)-3O

En conclusion, nous avons montré dans cette partie que l'oxydation de la surface (1x1)-Ru pouvait être menée par deux approches. La première utilise les propriétés de catalyse du ruthénium pour venir dissocier de l'oxygène moléculaire, la seconde consiste à exposer la surface (1x1)-Ru directement à un flux atomique d'oxygène. L'approche atomique permet d'obtenir un taux de couverture maximal contrairement à l'oxygène moléculaire mais il faut tout de même rappeler que l'oxygène atomique peut entrainer oxydation en profondeur du substrat. Donc à l'avenir nous n'utiliserons la cellule atomique que pour réaliser la surstructure d'oxygène et non pas pour faire de l'évaporation sous flux atomique. En effet, nos temps de dépôts sont de l'ordre de la dizaine de minutes ce qui entrainerait une oxydation en profondeur du substrat.

Maintenant que nous avons validé nos protocoles d'élaboration des surstructures d'oxygène nous allons caractériser les propriétés structurales et électroniques de la surface (2x2)-GeO.



FIGURE 2.11. – Mesures ARPES à 40 eV le long de ΓM de la surface (2x2)-3O en fonction de la polarisation

3. Substrat avec une monocouche d'oxyde

3.1. Caractérisation chimique et structurale

Dans la précédente partie, nous avons vu comment la structure de bande était modifiée par l'adsorption d'oxygène à sa surface. A présent nous allons étudier la formation de l'oxyde de germanium sur le ruthénium. La littérature⁷ présente une dizaine de modèles pour ce système, celui qui est retenu est choisi sur la base de mesures I/V-LEED et d'images STM. Pour ne pas restreindre notre interprétation à cet unique modèle, nous allons reprendre les modèles les plus probables en conservant la nomenclature de la littérature⁷. On distingue deux types de structures fonction de leurs relations d'épitaxie avec le substrat, soit la couche est adsorbée en site *hollow-fcc* et *top*, soit en site *hollow-fcc* et *hollow-hcp*. Parmi ces deux propositions, il est possible d'observer la rotation des tétraèdres de GeO₄ le long de l'axe c. Cette distorsion du réseau en nids d'abeilles (symbolisée par la lettre R) est créée par l'encombrement des atomes de germanium mais est stabilisée par l'adsorption d'un oxygène au centre des hexagones. Cet oxygène se retrouve soit en site *hollow-hcp* dans le premier cas (structure notée HCP), soit en site *top* dans le second (structure notée TOP). Nous avons donc quatre types de structures (présentés figure 3.12.) sur lesquelles nous allons baser notre interprétation pour au final essayer de n'en retenir qu'une. Avant d'aborder cette partie, on notera que la littérature présente une troisième relation d'épitaxie avec une connexion au substrat via des oxygènes en position *hollow-hcp* et *top* (elle est notée FCC). Cette proposition de structure a un facteur d'accord avec l'expérience relativement mauvais, tout comme le modèle TOP. Cependant l'environnement chimique du modèle TOP est clairement différent du modèle HCP. Ces différences doivent permettre de les distinguer avec nos techniques expérimentales, ce qui n'est pas certain avec le modèle FCC. Donc dans la suite de ce manuscrit nous n'avons pas considéré cette structure car elle n'est pas pertinente au regards de la littérature et de nos techniques de mesures.

L'élaboration de cette couche d'oxyde ultramince se fait en trois temps. Le premier consiste à préparer une reconstruction d'oxygène à la surface du ruthénium. Ensuite, nous effectuons le dépôt de l'équivalent d'une monocouche de germanium évaporée à l'aide d'une cellule de Knudsen. Il se fait à un très faible flux (0,14 Å/min) et sous une pression partielle d'oxygène moléculaire de 10^{-6} mbar. Enfin l'échantillon est recuit tout en conservant l'atmosphère d'oxygène pendant 10 min à une température de 520 °C afin de le faire cristalliser. La caractérisation de cet échantillon est faite par LEED, STM puis par XPS.

Mesures XPS

Les spectres XPS obtenus sont analysés à l'aide des deux types de modèles. En considérant les différents environnements chimiques des atomes d'oxygène, de ruthénium et de germanium, nous avons deux conjectures possibles :

• Dans la structure HCP, la raie Ru $3d_{5/2}$ va avoir trois contributions. A la manière des surstructures d'oxygène nous avons un environnement avec un oxygène (noté S'₁(1O)), un avec deux oxygènes (noté S'₁(2O)) et toujours un de volume (notée B). Le ratio des aires pour les composantes S'₁(1O) et S'₁(2O) devra tendre vers 3-1.

La couche d'oxyde est connectée au substrat par deux liaisons Ru-O-Ge inéquivalentes. L'atome d'oxygène a donc deux sites l'un en *top* l'autre en *hollow-fcc*. Cette différence nous donne deux contributions dans la raie XPS O 1s. Nous avons également deux contributions supplémentaires dues à l'oxygène adsorbé en position *hollow-hcp* ainsi qu'aux oxygènes qui lient les germaniums entre eux (position *bridge*). Au final avec ce modèle nous devons ajuster nos données avec quatre contributions. Le contenu de la maille nous donne trois oxygènes en position *bridge* pour un oxygène dans les trois autres positions. Le rapport des aires devra être 3-1-1-1.



1. R-HCP



2. R-TOP





4. TOP

FIGURE 3.12. – Différents modèles proposés par DFT

La présence des deux sites inéquivalents de la liaison Ru-O-Ge nous oblige à utiliser également deux contributions pour ajuster la raie Ge 3d. En supposant la couche parfaitement connectée au substrat nous devons avoir un ratio de 1-1.

 Dans la structure TOP, la raie Ru 3d_{5/2} ne doit pas être différente de la configuration HCP. En effet, nous avons simplement permuté deux atomes d'oxygène ce qui laisse inchangé l'environnement en oxygène du ruthénium. Nous devons ajuster cette raie avec trois contributions (S'₁(1O), S'₁(2O) et B) et conserver le même ratio.

La couche d'oxyde est cette fois-ci connectée au substrat par deux liaisons Ru-O-Ge quasi équivalentes (l'une est en *hollow-hcp* et l'autre est en *hollow-fcc*). L'atome d'oxygène n'apporte en première approximation qu'une contribution dans la raie XPS O 1s à laquelle nous devons toujours ajouter la contribution des oxygènes en position *bridge* et celle de l'oxygène adsorbé en position *top*. Nous devons ajuster nos données avec seulement trois contributions et le rapport de leurs aires devra être 3-2-1.

Pour la raie Ge 3d, nous avons exactement la même chose que pour l'oxygène, à savoir une contribution. Elle est liée au site *hollow-hcp* et *hollow-fcc* que nous avons supposé équivalent (dans un premier temps).

En postulant que les sites *hollow-hcp* et *hollow-fcc* ne sont pas discernables en XPS nous avons un critère pour différencier les deux modèles. Cependant nous devrons confirmer cette hypothèse par le biais d'une autre technique. Nous pouvons à présent ajuster nos données.



3. Energies de liaison (eV) de chaque contribution

FIGURE 3.13. – Spectres XPS de la surface (2x2)-3O (gauche) et de la surface (2x2)-GeO (droite)

Pour la raie Ru $3d_{5/2}$ la composante $S_1(3O)$ initialement présente dans la (2x2)-3O (figure 3.13.1.) a complément disparue pour ne laisser qu'un simple épaulement. Il est alors possible d'ajuster cette raie avec seulement trois contributions (leurs positions en énergie sont relevées dans le tableau 3.13.3.). Sur la figure 3.13.2. la composante de volume B est à 280,06 eV, la composante de surface $S'_1(1O)$ a subit un léger décalage et se trouve à 280,16 eV, tout comme la composante $S'_1(2O)$ qui elle est à 280,33 eV. Ces décalages vers les hautes énergies de liaison sont dus à la présence de la liaison avec l'atome de germanium. Concernant le rapport des aires entre $S'_1(2O)$ et $S'_1(1O)$, nous avons un ratio de 3-1 donc la mesure XPS sur cette raie confirme l'hypothèse d'une connexion de la couche au substrat en deux points.



1. O 1
s à 700 eV ajusté avec le modèle HCP



	O 1s			
	Bridge	Hollow	Adsorbed	Top
(2x2)-3O			529.82	
(2x2)-GeO HCP	530.77	530.52	530.07	529.37
(2x2)-GeO Top	530.77	530.23	529.35	

3. Comparaison des énergies (eV) de chaque contributions en fonction du modèle

FIGURE 3.14. – Spectre XPS de la surface (2x2)-GeO

Pour la raie O 1s, nous avons l'apparition d'un second massif à plus base énergie de liaison. Avec les deux modèles que nous avons mentionnés ci-dessus, il est possible de la décomposer différemment.

Si nous faisons l'hypothèse de la structure HCP, nous devons introduire quatre composantes pour ajuster notre raie. Dans ce cas présenté figure 3.14.1. nous avons une contribution à plus haute énergie de liaison 530,77 eV, elle correspond à la liaison Ge-O-Ge en environnement *bridge*. Le reste de la raie est ajusté avec trois contributions qui correspondent aux environnements *top*, *hollow-hcp* et *hollow-fcc*. Elles se trouvent respectivement à 530,52 eV, 530,07 eV et 529,37 eV d'énergie de liaison. L'attribution des labels des composantes est basée sur l'hypothèse que la composante *adsorbed* n'est que légèrement décalée entre la surstructure d'oxygène et l'oxyde de germanium. Sous cette condition elle se trouve entre les deux autres. La discrimination entre *top* et *hollow-fcc* est purement qualitative, un oxygène ayant trois voisins ruthénium et un germanium (*hollow-fcc*) a apriori un transfert de charge réduit (formation d'une liaison). Sa signature est décalée vers les hautes énergies de liaison. Par élimination nous attribuons la position *top* à la composante de plus faible énergie de liaison. Dans ce cas, nous arrivons à ajuster notre raie avec un ratio de 3-1-1-1 donc ce modèle est plausible.

Si nous faisons l'hypothèse de la structure TOP, la labélisation des composantes n'est plus un souci. Pour réussir l'ajustement présenté figure 3.14.2. avec trois contributions nous sommes obligés d'attribuer la composante *adsorbed* à celle de plus faible énergie de liaison. Nous avons un ratio de 3-2-1 et la positions des contributions *bridge*, *hollow* et *adsorbed* sont respectivement 530,77 eV, 530,23 eV et 529,35 eV. Cet ajustement est également plausible. L'étude de la raie O 1s nous permet de confirmer la bonne stœchiométrie de notre couche mais ne permet pas à ce stade d'identifier la structure.

Cette information peut être obtenue par l'ajustement de la raie Ge 3d. En effet, dans la structure HCP le germanium est soit lié à un oxygène en position *top* soit à un oxygène en position *hollow-fcc*. Cette différence de hauteur impose un ajustement à deux contributions pour cette raie. Dans le modèle TOP nous n'avons qu'une infime différence entre les sites (*hollow-hcp* et *hollow-fcc*), nous pouvons utiliser en bonne approximation une unique composante.



1. Ge 3d à 350 eV ajusté avec le modèle HCP 2. Ge 3d à 350 eV ajusté avec le modèle TOP

	Ge 3d		
	Hollow	Top	
(2x2)-GeO HCP (2x2)-GeO Top	$31.31 \\ 31.44$	31.56	

3. Comparaison des énergies (eV) de chaque contributions en fonction du modèle

FIGURE 3.15. – Spectre XPS de la surface (2x2)-GeO

L'ajustement de la raie avec deux contributions d'aires égales est présenté figure 3.15.1. Nous arrivons à décomposer correctement le spectre (avec un couplage spin orbite de 0,58 eV) l'une à 31,31 eV l'autre à 31,56 eV. La figure 3.15.2. montre qu'il n'est pas possible d'utiliser qu'une composante. Nous pouvons aussi valider l'utilisation du modèle HCP retenue dans la litérature.

Les spectres XPS montrent que l'oxyde de germanium élaboré à la surface du ruthénium conduit à la formation d'une couche dont la connexion au substrat est apriori assurée par deux types de liaisons Ru-O-Ge. L'une est en position *top* et l'autre est en position *hollow-fcc*. La relation d'épitaxie est stabilisée par l'adsorption d'un oxygène en position *hollow-hcp*. Cette structure correspond à celle retenue dans la littérature. A présent pour montrer la qualité des couches et pour confirmer la présence de la rotation des tétraèdres, nous allons présenter les mesures STM obtenues sur ces couches.

Mesures STM





La figure 3.16. présente la surface (2x2)-GeO à deux échelles différentes. Elle montre l'apparition d'une structure ordonnée couvrant la quasi-totalité de la surface. Cependant il persiste des taches circulaires qui correspondent à une absence d'oxyde. Ce défaut est très minime, en effet sur l'image 3.16.1. il représente seulement 0.4% de la surface totale. Donc les couches d'oxyde de germanium sont de grande qualité. Si nous comparons aux couches d'oxyde de silicium nous voyons une nette amélioration de la qualité, cette différence a déjà été observée dans la littérature⁸.

Si nous regardons à présent à une échelle nanométrique, nous constatons sur l'image 3.17.1. la présence d'un bruit de fond qui trouble légèrement l'image. Le bruit n'empêche pas de distinguer la présence d'une distorsion. En effet contrairement au cas de l'oxyde de silicium, l'oxyde de germanium présente sur cette image une rotation des tétraèdres. C'est le premier résultat que nous pouvons tirer. Un traitement de l'image via un filtre de Fourier est nécessaire pour continuer l'interprétation.

Pour identifier le type d'atome auquel nous sommes sensibles, nous effectuons un filtrage poussé pour supprimer le bruit de fond ainsi que les détails fins. Le résultat de cette première étape est présenté sur la figure 3.17.1. on remarque que les atomes qui constituent un hexagone ne sont pas de même intensité. En effet, on observe un axe de symétrie trois plutôt que six, chaque hexagone est constitué de deux types d'atomes. Cette observation fait sens avec le modèle HCP, dans ce modèle les atomes de germanium sont inéquivalents car ils sont soit en position hollow-fcc ou top. Avec ce traitement d'image nous sommes sensibles aux atomes de germanium. Pour confirmer ce constat nous effectuons trois profils sur cette image, le premier est le long des atomes les plus lumineux (tracé rouge 3.17.3.), le second le long des atomes qui le sont moins lumineux (tracé bleu 3.17.4.) et le troisième est le long d'une direction qui alterne lumineux et moins lumineux (tracé vert 3.17.5.). Sur les deux premiers profils on remarque que la hauteur de chaque atome est quasiment constante, ce qui n'est pas le cas sur le troisième profil. Cette rapide étude permet d'identifier la position des atomes de germanium en position top (les plus lumineux car les plus haut) ainsi que la position des atomes de germanium en position hollow-fcc (les moins lumineux car les plus bas). De cette façon nous pouvons apposer la structure calculée sur notre image STM 3.18.1. La relation épitaxie est identifiée avec l'image STM traitée par transformée de Fourier.

La seconde information que peut nous apporter cette image concerne la présence de l'atome d'oxygène au centre des hexagones. Pour rappel ce dernier n'était pas clairement identifié dans la littérature, sa présence a été justifiée par des mesures I/V-LEED. De notre côté l'ajustement de la raie O 1s ne laisse également que très peu de doute. Après dérivation de l'image 3.17.1. on remarque sur la figure 3.18.2. la présence d'un léger signal au milieu des hexagones. Nous présentons sur la courbe rouge 3.18.4. un profil tiré de cette image. Sur ce dernier on constate bien la présence d'un épaulement entre deux maximums. Nous l'interprétons comme la signature de l'oxygène *hollow-hcp*. Cette information est également validée par le profil vert 3.18.5. Sur cette droite il est possible de voir que l'épaulement est centré entre deux atomes de germanium. Si nous définissons sur la figure 3.18.3. les longueurs d_{a,Ge-O} et d_{a',Ge-O}, on remarque qu'elles sont quasiment identiques (elles valent respectivement 3,70 Å et 3,67 Å). Or le seul atome qui peut vérifier ces conditions est l'atome d'oxygène adsorbé donc c'est la seconde preuve de sa présence dans notre échantillon.

Ce type de traitement d'image permet également de confirmer la rotation des tétraèdres. Nous définissons sur la figure 3.18.3. deux autres distances appelées $d_{b,Ge-O}$ et $d_{c,Ge-O}$ qui permettent de le montrer. En effet dans un système distordu ces longueurs sont différentes contrairement à un système non distordu. La mesure de ces deux longueurs prouve l'existence de la rotation des tétraèdres GeO4 dans le plan perpendiculaire à la surface. Leurs valeurs sont extraites du profil 3.18.4. et valent respectivement 2,44 Å et 3,32 Å. Cette mesure prouve bien que la structure est distordue, ce qui confirme totalement la structure retenue par la littérature.

En conclusion, le couplage de la microscopie en champ proche avec la spectrométrie de



FIGURE 3.17. – Mesures et profils STM montrant la surface (2x2)-GeO avant et après traitement de l'image (filtre)

photoélectrons X nous permet de valider la structure de la littérature. En effet, l'ajustement de la raie Ge 3d nous a permis de conclure sur la présence de deux sites inéquivalents pour les atomes de germanium, ce qui conduit à la discrimination de la relation épitaxie (modèle HCP). L'ajustement de la raie O 1s a quant à lui permis de vérifier la stœchiométrie de la couche et de valider la présence de l'oxygène interstitiel, ce qui n'avait pas été montré en STM dans la littérature. Enfin l'amélioration du niveau de bruit sur le bâti de microscopie a définitivement confirmé le modèle R-HCP avec l'identification de la rotation des tétraèdres de GeO. A présent nous allons étudier les propriétés électroniques de cette couche mince.



FIGURE 3.18. – Mesures et profils STM montrant la surface (2x2)-GeO avant et après traitement de l'image (dérivée)

3.2. Caractérisation des propriétés électroniques par ARPES

Les mesures ARPES de cette couche d'oxyde permettent d'identifier l'apparition de nouveaux états. Nous comparons figure 3.19. les mesures aux différents stades de notre élaboration. Pour rappel le passage de la surface de ruthénium nue (figure 3.19.1.) à celle oxydée (figure 3.19.2.) est principalement caractérisé par l'apparition d'états à -2 eV. Ces états sont dus à l'hybridation des orbitales p de l'oxygène avec les orbitales d du ruthénium. La formation de l'oxyde de germanium à la surface va également changer fortement la structure de bande. Sur la figure 3.19.3. nous pouvons séparer la structure de bande en deux parties. La première est comprise entre [0; -7,5] eV, elle correspond à la modification des états de la surface de (2x2)-3O après dépôt de germanium. Cette modification nous renseigne sur l'interaction du substrat avec la couche. La seconde partie est quant à elle localisée au-delà de -7,5 eV et elle est caractéristique de l'oxyde.

Ici nous allons traiter indépendamment ces deux effets pour décrire la totalité de la structure de bande. Et pour comprendre plus finement le type d'orbitale mis en jeu dans ces liaisons nous utiliserons dans un second temps les mesures en fonction de la polarisation en comparaison avec des calculs DFT.



FIGURE 3.19. – Mesures ARPES à 40,8 eV le long de ΓM des surfaces (1x1)-Ru, (2x2)-3O et (2x2)-GeO

Etats Ru-O et Ru-O-Ge

Dans les trois premiers électronvolts de la zone supérieure nous remarquons figure 3.19. une forte modification des états de la (2x2)-3O. Les états caractéristiques de cette surface (a -1,91 eV) sont toujours présents mais atténués. Leur persistence est une preuve supplémentaire de la présence d'un oxygène au centre des hexagones. L'atténuation s'explique par le fait que dans le modèle R-HCP nous passons d'une situation avec trois oxygènes à une situation avec un oxygène. La courbure ainsi que la position de cette bande sont également modifiées. Sa position en énergie à Γ est décalée de 0,05 eV (-1,86 eV), ce qui laisse penser que l'oxygène interstitiel est bien en interaction avec la couche d'oxyde et joue un rôle important dans l'équilibre de cette interface. On note également qu'aucun état n'est apparu dans cette zone, nous sommes dans la bande interdite de ce matériau.

L'apparition de nouveaux états situés entre [-3; -7,5] eV trouve son origine dans l'hybridation des états Ru-O (mis en évidence pour l'échantillon (2x2)-3O) avec les atomes de germanium déposés. La liaison Ru-O-Ge ainsi formée conduit à l'apparition de ces nouvelles bandes. Pour comprendre plus en détail la structure de bande, nous la mesurons en fonction de la polarisation des photons. L'utilisation des règles de sélections permet d'identifier la symétrie d'une bande et avec les calculs DFT il est possible de remonter à l'origine atomique de la bande.



FIGURE 3.20. – Comparaison des mesures ARPES à 40 eV le long de ΓK en fonction de la polarisation avec les calculs DFT projetés sur les différents types d'orbitales (• p_z , • p_x et p_y)

Sur la figure 3.20. l'état caractéristique de l'oxygène adsorbé situé à -1,91 eV est claire-

ment visible en polarisation linéaire horizontale (figure 3.20.1.) alors qu'il est complètement éteint en polarisation linéaire verticale (figure 3.20.2.). Cette bande est liée à l'hybridation des orbitales p_z de l'oxygène avec celles du ruthénium. Dans la gamme d'énergie [-3; -7,5] eV, les coupes à Γ présentées figure 3.20.3. permettent de résoudre clairement la structure de bande. En polarisation linéaire verticale (courbe verte) nous avons trois bandes de symétries p_x et p_y , elles sont localisées respectivement à -4,15 eV, à -4,82 eV et à -6,42 eV. En plus de ces trois bandes on peut mettre en évidence à l'aide de la polarisation linéaire horizontale (courbe rouge) deux bandes supplémentaires de symétrie p_z , l'une est clairement positionnée à -5,32 eV, l'autre se manifeste par un léger épaulement à environ -5,85 eV.

Pour confronter nos mesures à la théorie nous avons fait réaliser un calcul DFT de la structure de bande obtenu à partir du modèle de la littérature (R-HCP). La projection des bandes sur les différents types d'orbitales est présentée figure 3.20.4. on remarque globalement un bon accord. En effet, la bande de l'oxygène adsorbé située à -1,91 eV est bien de symétrie p_z (repérée en rouge) et sa position en énergie est la même que dans nos mesures. En revanche, les positions en énergie des bandes liées au film mince sont décalées d'environ un électronvolt mais le premier groupe de bandes situé à -3 eV a bien une symétrie p_x et p_y (repérée en vert) donc ce sont bien les premiers états de l'oxyde (liaison Ge-O-Ge). Au-delà nous avons une contribution des orbitales p_z en plus des p_x et des p_y , ces états sont liés à la liaison Ru-O-Ge.

En résumé, la première partie de la structure de bande de l'oxyde de germanium élaboré à la surface du ruthénium est caractérisée expérimentalement par six groupes de bandes dispersives. Un qui est lié à l'oxygène adsorbé à sa surface et les autres sont liés à l'interaction avec le substrat. Nous allons maintenant décrire le reste des propriétés électroniques.

Etats Ru-O-Ge et Ge-O-Ge

Généralités

La seconde partie de la structure de bande est moins délicate à interpréter. En effet audelà de $-7,5 \,\text{eV}$, il n'y a plus aucune contribution du substrat à la structure de bande. Dans cette partie émerge au moins quatre nouveaux états, pour les mettre en évidence nous avons ajusté chaque EDC avec une somme de quatre fonctions lorentziennes afin de reporter chaque maximum sur la structure de bande mesurée. Dans la direction ΓM (présentée figure 3.21.1.) les états ont une périodicité de 1,36/Å. Elle correspond à la moitié de celle des bandes de la surface (1x1)-Ru donc l'oxyde de germanium est bien épitaxié en (2x2). Pour étudier plus en détails ces nouvelles contributions nous labélisons les bandes avec des chiffres (rouge : 1, jaune : 2, verte : 3, bleue : 4).

• Les bandes 1 et 2 ont des dispersions caractéristiques de systèmes bidimensionnels hexagonaux. On retrouve une bande interdite au point M d'une largeur de 1,52 eV et un point de Dirac au point K. Cependant on note une subtilité, le poids spectral est quasi absent sur la bande 1 au centre de la première zone de Brillouin puis il apparait



FIGURE 3.21. – Comparaison des mesures ARPES à 40,8 eV avec les calculs DFT projetés sur les différents types d'atomes (• O • O • Ge)

progressivement en se déplaçant vers les bords de zone. Ce comportement est dû aux effets d'éléments de matrice car l'intensité de photoémission n'est pas périodique dans l'espace réciproque.

 Les bandes 3 et 4 ont des dispersions faibles avec la même périodicité que les deux premières, ce sont également des bandes dues à l'oxyde de germanium. Elles sont dégénérées en Γ puis cette dégénérescence est progressivement levée le long des directions de hautes symétries.

Comparaison aux calculs *ab initio*

A présent si nous comparons nos mesures expérimentales aux calculs *ab initio* obtenus à partir du modèle proposé par la littérature (R-HCP), nous remarquons de meilleurs accords que dans notre précédent article sur l'oxyde de silicium. Pour rappel du chapitre 1 les calculs sur l'oxyde de silicium prédisent correctement un point de Dirac en K ainsi que la bande interdite en M mais la présence d'une bande interdite en Γ (entre la bande 2 et 3) est le point de désaccord avec l'expérience. Pour l'oxyde de germanium nous avons deux différences majeures avec l'oxyde de silicium.

- La première est la présence dans le calcul d'une bande interdite en Γ tout comme dans l'expérience. Cette dernière est néanmoins légèrement surdimensionnée avec une largeur de 1,3 eV théoriquement contre 0,82 eV expérimentalement.
- La seconde différence se situe au niveau du point K, les calculs prévoient une bande interdite alors que ce n'est pas le cas dans nos mesures. Pour confirmer ce point de désaccord nous avons essayé de valider la présence d'un cône de Dirac en K. Pour ce faire nous avons effectué des mesures complémentaires dans la direction ΓK.

Bande interdite au point K

Ces mesures ont été réalisées à une énergie de photon de 80 eV pour augmenter la taille de l'espace réciproque sondée mais également pour s'affranchir des éventuels effets d'éléments de matrice dans la première zone de Brillouin. En effectuant les coupes isoénergétiques dans la structure de bande, nous avons bien un cône de Dirac entre la bande 1 et 2. En effet à -11,15 eV (figure 3.22.1.) nous avons un cercle correspondant à une coupe du cône puis à l'énergie du croisement (-10,85 eV figure 3.22.2.) nous n'avons plus qu'un point à chaque point K et enfin au-delà de l'énergie (-10,55 eV figure 3.22.3.) nous retrouvons un cercle. Ce comportement est exactement le même que dans le cas du graphène. Une dernière façon de mettre en évidence le cône de Dirac est d'effectuer la coupe Γ KMK non pas dans la première zone de Brillouin mais dans la seconde. Et nous voyons clairement sur ces données (figure 3.23.) que le croisement des bandes 1 et 2 en K est indiscutable avec en particulier une augmentation d'intensité au point K. Ceci marque une vraie différence entre le calcul basé sur le modèle couramment admis dans la littérature et l'expérience. Nous reviendrons sur ce désaccord par la suite via l'utilisation d'un autre modèle.



FIGURE 3.22. – Coupes isoénergétiques autour de l'énergie du point K de la surface (2x2)-GeO



FIGURE 3.23. – Mesure ARPES à 80 eV le long de ΓK de la surface (2x2)-GeO

Effet de la polarisation et symétrie des états

Maintenant pour comprendre la nature de la bande interdite en Γ nous avons effectué des mesures en fonction de la polarisation des photons. Si nous focalisons notre attention sur les bandes 2, 3 et 4 nous remarquons une forte différence entre la mesure en polarisation linéaire horizontale (figure 3.24.1.) et verticale (figure 3.24.2.). La bande 2 a une symétrie p_z en Γ car les coupes à l'émission normale (figure 3.24.3.) montrent qu'elle est visible à -9,26 eVen polarisation horizontale ce qui n'est pas le cas en polarisation verticale. Les bandes 3 et 4 sont quant à elles visibles avec les deux polarisations donc elles sont de symétrie planaire $(p_x \text{ et } p_y)$.

Pour identifier l'origine de cette ouverture de bande interdite en Γ , nous comparons ces données avec celles obtenues sur l'oxyde de silicium (figures 3.24.4. 3.24.5. et 3.24.6.). Les systèmes sont légèrement différents donc nous avons deux cas de figure, l'un avec une bande interdite et l'autre sans. Dans l'oxyde de silicium la bande 2 est située à $-9,64 \,\text{eV}$ et a une symétrie planaire (p_x et p_y). La bande 3 tend à ne plus être identifiable en polarisation verticale, elle a une symétrie p_z . Pour récapituler les oxydes de germanium et de silicium ont un comportement inverse au regard de la symétrie. L'absence de bande interdite dans le cas du silicium est possible du fait de l'absence d'interaction entre la bande 2 et le groupe de bande 3 et 4 (leurs symétries sont bien distinctes). Dans le cas du germanium cette interaction existe (apparition d'un caractère p_z sur la bande 2) et conduit à l'hybridation de l'état 2 avec l'état 3 pour former une bande interdite en Γ .

En conclusion de cette comparaison, l'ouverture de la bande interdite dans l'oxyde de germanium est due à l'apparition d'une hybridation supplémentaire qui vient coupler les états planaires (liaisons Ge-O-Ge des bandes 1 et 2) avec les états hors plans (liaisons Ge-O-Ru des bandes 3 et 4). Cette hybridation semble être négligeable dans le cas de l'oxyde de silicium.

Partant de ce constat, nous pouvons conjecturer que la largeur de la bande interdite est fonction de l'interaction de la monocouche d'oxyde avec le substrat. Les désaccords au point



FIGURE 3.24. – Mesures ARPES à 40 eV en fonction de la polarisation des surfaces de (2x2)-GeO (première ligne) et (2x2)-SiO (seconde ligne)

 Γ entre théorie et expérience viennent potentiellement d'une surestimation par la DFT de la force de la liaison entre la couche mince et le substrat. Pour confirmer cette hypothèse nous avons tracé les densités d'état partielles projetées sur chaque type d'atomes. Pour rappel la DFT prédit une bande interdite dans les deux systèmes mais de largeur différente. Elle est plus petite dans le cas de l'oxyde de silicium que dans le cas du germanium. Donc si notre conjecture est vraie, nous devons avoir une contribution p_z sur la bande 2 dans les deux cas. Et cette contribution doit être plus marquée le cas de l'oxyde de germanium. Ces résultats sont présentés sur la figure 3.25. et permettent de déterminer en détails la nature de ces quatre bandes au regard de la théorie.

• La bande 1 est principalement planaire, elle est issue d'un recouvrement p_x et p_y entre les atomes d'oxygène en position *bridge* (figures 3.25.1. et 3.25.2.) et les atomes de semiconducteurs (en positions *top* figure 3.25.3. et 3.25.4. la position *hollow-fcc* n'est pas représentée ici). Une légère contribution hors plan existe mais elle provient des atomes d'oxygène en positions *top* et *hollow-fcc*. Il n'y a aucune contribution du substrat à cette énergie (figures 3.25.5. et 3.25.6.) donc cette bande est complétement découplée du substrat et cela dans les deux systèmes. Elle reproduit parfaitement l'expérience.



FIGURE 3.25. – Densités d'état partielle pour les deux systèmes projetées sur les différents sites atomiques ainsi que leurs orbitales (• p_z , • p_x et p_y)

- La bande 2 garde exactement les mêmes origines pour ces propriétés dans le plan mais elle montre une contribution hors plan en haut de bande. Cette contribution est différente de celle observée sur la bande 1 car cette fois-ci nous avons une contribution du substrat. Donc du point de vue des calculs cette bande est en interaction avec ce dernier. L'interaction est plus forte dans le cas de l'oxyde de germanium car la contribution p_z s'étend au bas de la bande alors que dans le cas de l'oxyde de silicium elle est cantonnée au haut de la bande.
- Les bandes 3 et 4 sont quant à elles majoritairement issues de l'hybridation des orbitales p_z des atomes formant la liaison Ge(Si)-O-Ru.

Bien que les deux systèmes soient différents, l'hypothèse identifiée via les mesures en

fonction de la polarisation des photons est confirmée par le calcul. En effet, la largeur de la bande interdite en Γ est dépendante de l'hybridation entre la couche et le substrat. Donc la DFT reproduit fidèlement les bandes qui ne sont pas en interaction avec le substrat (bande 1) mais elle ne parvient pas à reproduire celles qui le sont (bande 2, 3 et 4). Une autre façon de la confirmer est de regarder en détails la symétrie de la structure de bande au point K.

Bande interdite au point K et symétries

L'analyse de la structure de bande électronique peut être abordée de diverses façons. L'une d'entre elles utilise l'étude des symétries à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque. Cette approche fut utilisée par notre équipe pour comprendre les levées de dégénérescence des états de surface dans l'interface 2D Ag/Cu(111)^{10;14}. Ici nous allons reprendre cette réflexion en l'appliquant au cas du graphène et du nitrure de bore afin de poser les bases du raisonnement puis nous l'étendrons au cas de l'oxyde de germanium. Le but est d'identifier pourquoi la DFT prédit une bande interdite en K alors que les mesures montrent qu'elle n'existe pas (à la résolution expérimentale près).



FIGURE 3.26. – Zone de Brillouin hexagonale illustrant les différents points Γ , M et K

L'espace réciproque d'un système hexagonal bidimensionnel est décrit par une maille maille de Wigner-Seitz hexagonale appelée première zone de Brillouin. Cette zone contient trois points de haute symétrie Γ , M et K. Ces points ne sont pas tous équivalents *i.e.* reliés par un vecteur du réseau réciproque. En effet il existe trois points M inéquivalents et deux pour le point K, la figure 3.26. illustre le lien entre chacun de ces points. Pour analyser la structure de bande il est nécessaire d'étudier le groupe du vecteur d'onde aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Il s'agit du sous-groupe du groupe de symétrie du cristal qui laisse invariant le vecteur d'onde (modulo un vecteur du réseau réciproque).



FIGURE 3.27. – Plans de symétrie des différents modèles et de leurs réseaux réciproques _____ miroir σ_h , _____ miroir σ_v

Dans le cas du graphène le groupe de symétrie ponctuel du cristal est P6mm, ces éléments de symétrie sont un axe de rotation ainsi que deux familles de plans miroirs notées σ_h (représentée en rouge) et σ_v (représentée en bleu). Dans l'espace réciproque les plans σ_h passent par les points K alors que les plans σ_v passent par les points M, ce qui permet de déterminer le sous-groupe de symétrie en chacun de ces points à partir de la figure 3.27.2. Au point Γ , le vecteur d'onde est le vecteur nul donc il est conservé par toutes les opération de symétrie du cristal, son sous-groupe est P6mm. Au point M les opérations de symétrie conservant le vecteur d'onde sont une rotation d'ordre deux ainsi que le miroir σ_v passant par M et le miroir σ_h qui lui est perpendiculaire, le sous-groupe de symétrie est Pmm2. Le vecteur d'onde au point K est quant à lui conservé par un axe trois et la famille de miroir σ_h , il appartient au sous-groupe P3m1. Ces considérations permettent l'analyse de la structure de bande car les niveaux d'énergie associés à un vecteur d'onde donné sont liés aux représentations irréductibles de ces groupes de symétrie.

Si nous continuons avec l'exemple du graphène, l'état de plus base énergie au point K est constitué de trois fonctions d'onde (une à chaque point K). Les caractères de la représentation réductible engendrés par ces trois états valent 3 pour l'identité, 0 pour les deux rotations et 1 pour les trois miroirs σ_h . A l'aide du petit théorème d'orthogonalité et de la table de caractères du groupe ponctuel P3m1, il est possible de décomposer cette représentation sur la base des représentations irréductibles de ce groupe. Le résultat donne la décomposition 2.1. elle est la somme d'une représentation de dimension un et de dimension deux. Donc la dégénérescence de ces trois bandes peut être levée pour une d'entre elles, les deux autres conserveront la même énergie. Ce cas de figure est typiquement le cas du graphène où nous avons deux bandes de même symétrie qui se rejoignent en K (les bandes π et π^*)

$$\Gamma_K = A_1 \oplus E \tag{2.1.}$$

A présent si nous réduisons la symétrie du système par le retrait du plan miroir σ_h , le sous-groupe au point K passe de P3m1 à P3. Les caractères de la représentation réductible engendrée par les trois états valent à présent 3 pour l'identité et 0 pour les deux rotations.

Dans ce cas la décomposition cette représentation sur la base des représentations irréductibles est donnée par la relation 2.2. Ici nous avons trois représentations de dimension un donc la dégénérescence des deux bandes π observée dans le graphène peut être levée. Expérimentalement la manifestation de cette brisure de symétrie apparait dans le cas du nitrure de bore, dans ce composé représenté sur la figure 3.27.2. le plan miroir σ_h est supprimé par l'alternance d'atomes d'azote et de bore. Il en est de même pour son espace réciproque figure 3.27.3. conduisant ainsi à l'ouverture d'une bande interdite en K.

$$\Gamma_K = A \oplus E_1 \oplus E_2 \tag{2.2.}$$

La dernière brisure de symétrie qu'il est possible d'envisager est le retrait de la famille de miroir σ_v mais elle n'a aucune conséquences sur le sous-groupe au point K. En effet il reste P3m1 donc la suppression de ce plan miroir laissera toujours une dégénérescence. Ceci montre que l'abaissement de la symétrie dans l'espace direct influence la symétrie du groupe du vecteur d'onde aux points de haute symétrie et par conséquence pilote les levées de dégénérescence donc les ouvertures de gap en particulier en bord de zone.

Ce raisonnement peut être appliqué à la compréhension de la structure électronique des interfaces métal oxyde à base de silicium et de germanium. Pour étudier de manière systématique les modèles rencontrés dans ce chapitre nous les avons reproduit ainsi que les symétries associées. Le but étant d'identifier l'origine de l'ouverture d'une bande interdite dans la structure de bande calculée par DFT.

Les figures 3.28.1. et 3.28.2. correspondent au modèle non distordu et sans substrat. Sa structure présente les deux familles de plans de symétrie évoquées dans le précédent paragraphe, il n'y a pas d'ouverture de bande interdite attendue avec ce modèle. Si nous ajoutons une distorsion à ce réseau en nid d'abeille (figure 3.28.3. et 3.28.4.) elle supprime la famille de plans σ_v . L'ouverture de la bande interdite en K n'est donc pas induite par la distorsion de la structure.

A présent, nous ajoutons une première couche d'atomes de ruthénium formant ainsi l'interface métal oxyde. La position des atomes est choisie pour obtenir la relation d'épitaxie TOP. Du point de vue des symétries que ce soit pour le modèle TOP ou R-TOP (figure 3.28.5. et 3.28.7.) les plans de symétrie σ_h sont conservés donc ces deux modèles conservent une dispersion linéaire au point K, sans ouverture de bande interdite.

La dernière relation d'épitaxie envisagée est la relation HCP, ce modèle initialement retenu par la littérature ainsi que par l'ensemble de nos données montre le comportement inverse du précédent, en effet l'ajout des atomes de ruthénium vient briser la symétrie. Les plans σ_h sont supprimés que la structure soit distordue ou non. Donc la symétrie autorise l'ouverture d'une bande interdite en K pour les modèles HCP et R-HCP (figure 3.28.9. et 3.28.11.).

Au regard de cette analyse, nous devrions remettre en question la relation d'épitaxie HCP



car elle impose une bande interdite en K alors que nos mesures ARPES n'en présentent pas. Cependant il faut garder à l'esprit que nos données montrent une interaction faible avec le substrat qui est justement à l'origine du désaccord entre la théorie et l'expérience. Donc si cette interaction est suffisamment faible nous pouvons tendre du point de vue des symétries vers un modèle sans substrat qui condamne l'ouverture d'une bande interdite. Partant de ce constat, nous avons demandé à nos collaborateurs de calculer la structure de bande dans le cas du modèle R-TOP et R-HCP pour comparer la structure de bande dans sa globalité plutôt qu'au point K. En effet, ce n'est pas un critère suffisant étant donné qu'il est fonction de l'interaction de la couche mince avec le substrat.

Discussion

L'objectif de ce travail dans GeO était d'essayer de comprendre le fort désaccord DFT vs ARPES observé précédemment dans SiO. L'hypothèse émise était une surestimation sys-

tématique de l'interaction entre la monocouche d'oxyde et le substrat. Dans le cas du GeO les données présentées dans ce chapitre montrent un bon accord avec le modèle R-HCP pour ce qui est des mesures STM et XPS. En particulier, notre étude STM met clairement en évidence la distorsion de la structure ainsi que pour la première fois de manière directe la présence des atomes d'oxygène interstitiels. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature par IV-LEED que ce modèle R-HCP a conduit au meilleur facteur d'accord. Nos mesures ARPES présentées précédemment montrent que l'accord DFT vs ARPES est bien meilleur dans le cas du GeO avec la prise en compte de la bande interdite au point Gamma entre les bandes 3 et 4. Celle-ci est qualitativement reproduite même si elle est quantitativement une fois de plus surestimée par le calcul. Néanmoins, les calculs prédisent aussi une bande interdite au point K qui est non reproduite par l'expérience et les détails de la structure de bande au- dessus du gap, dont la symétrie des états ne semblent pas correspondre aux mesures expérimentales. Pour aller plus loin nous avons donc considéré un modèle différent, le modèle R-TOP même si celui-ci donnait un très mauvais facteur d'accord avec les données IV-LEED. Il possède certains ingrédients qui permettraient peut-être de réconcilier ARPES et calculs DFT.

La différence entre ces deux modèles réside dans les liaisons Ru-O-Ge, elles ne sont plus en positions *top* et *hollow-fcc* (modèle R-HCP) mais en position *hollow-hcp* et *hollowfcc* (modèle R-TOP). L'oxygène adsorbé initialement en position *hollow-hcp* est maintenant placé en position *top*, cette position est apriori métastable mais toutes nos mesures montrent jusqu'à présent la présence de cette oxygène donc nous avons fait le choix de le laisser.

L'argument en faveur de ce modèle est que la symétrie miroir décrite dans la partie précédente est conservée (cela quels que soit l'interaction avec le substrat). Donc naturellement la bande interdite au point K n'existera plus ici, ce qui permettra de décrire correctement la structure de bande en ce point. Cependant l'absence de cette bande interdite n'est pas une condition suffisante pour remettre en question le modèle R-HCP car nous savons qu'une diminution de l'interaction avec le substrat aura également pour conséquence la réduction de cette bande interdite. L'intérêt de cette comparaison se situe plus au niveau du point Γ , en effet les difficultés à reproduire les mesures en fonction de la polarisation semblent dues à une surestimation de l'interaction de la couche avec le substrat. Celle-ci est directement visible au point Γ avec l'hybridation des états planaires et non-planaires (bandes 2 et 3).

Les structures de bandes calculées à partir de ces deux modèles sont présentées figures 3.29. Comme attendu la nouvelle structure conduit à la fermeture de la bande interdite au point K. En projetant sur chaque type d'orbitales ces bandes, on peut comparer la symétrie des bandes 2 et 3 au point Γ . Le premier point à souligner est le décalage vers les hautes énergies de liaison (leur position en Γ ainsi que leur différence par rapport à l'expérience sont relevées dans le tableau 3.1.). Ce décalage n'est pas constant, ce qui induit une augmentation de la bande interdite en Γ de 0,35 eV, malgré une amélioration des positions des bandes l'augmentation de l'écart entre les bandes 2 et 3 avec ce modèle tend à montrer une


augmentation de l'interaction de la couche avec le substrat (ce qui va à l'encontre de nos attentes).

FIGURE 3.29. – Comparaison des calculs DFT projetés sur les différents types d'orbitales pour deux modèles atomiques (• p_z , • p_x et p_y) et mesure ARPES à 80 eV

	R-HCP	Top	$\Delta E_{\text{R-HCP/R-TOP}}$	$\Delta E_{R-HCP/ARPES}$	$\Delta E_{\text{R-TOP}/\text{ARPES}}$
1	-11.30	-11.97	0.67	1.43	0.76
2	-8.85	-9.45	0.6	0.45	-0.15
3	-7.58	-7.83	0.25	0.93	0.68
4	-7.40	-7.83	0.43	1.11	0.68
5	-7.00	-7.70	0.7	0.66	-0.04

TABLE 3.1. – Comparaison des énergies (eV) des bandes avec l'expérience

De plus la symétrie de la bande 3 n'est toujours pas planaire comme attendu par l'expérience, en effet si nous comparons ces deux calculs aux données ARPES mesurées en polarisation linéaire horizontale et à 80 eV on constate que les bandes 3 et 4 ont une intensité faible donc elles sont bien planaires. La mesure à 80 eV met en plus en lumière une cinquième bande au-dessus des bandes 3 et 4 de symétrie p_z , cette bande émane probablement d'un recouvrement Ru-O-Ge. En conclusion, le passage du modèle R-HCP au modèle TOP permet de supprimer la bande interdite au point K cependant elle dégrade la description de la bande interdite en Γ . Donc apriori la relation d'épitaxie R-HCP proposée par la littérature donne le meilleur accord entre les calculs DFT et l'ensemble de nos données expérimentales même si quelques points restent à éclaircir.

Surfaces de Fermi

Les dernières mesures que nous souhaitons présenter dans ce chapitre sont les surfaces de Fermi de nos trois surfaces ((1x1)-Ru, (2x2)-3O et (2x2)-GeO). En effet dans un métal, les propriétés électroniques dépendent du changement en énergie des électrons proches de l'énergie de Fermi. Elles sont déterminées par la forme de la surface de Fermi, l'ARPES est donc l'instrument adéquat pour comprendre les propriétés physiques. Ces mesures effectuées à une énergie de photon de 40 eV sont présentées sur la figure 3.30. Les premières zones de Brillouin sont tracées en rouge, la petite zone correspond à la reconstruction en (2x2) et la grande à la maille (1x1) du substrat.



FIGURE 3.30. – Coupes isoénergétiques à l'énergie de Fermi

La surface de Fermi 3.30.1. est celle du ruthénium, elle permet d'établir la base pour observer les modifications dues à l'oxydation ainsi qu'au dépôt. Cette surface est connue de la littérature, la nôtre correspond fidèlement à celle publiée¹¹. Sa comparaison aux calculs DFT proposés par ce même article permet d'estimer la valeur de k_z pour un rayonnement de 40 eV, il est environ de 40 % de la distance ΓA . La surface de Fermi est constituée d'une structure circulaire, de deux hexagones et d'une structure de symétrie six en forme de fleur, elles sont toutes centrées autour de Γ . Il existe aussi une poche d'électrons centrée au point M (zone (1x1)).

L'oxydation de la surface (1x1)-Ru conduit à la formation de la surface (2x2)-3O, cette transition modifie légèrement les propriétés électroniques du ruthénium. En effet sur la figure 3.30.2. on remarque trois changements notables autour de Γ . Le premier est la modification du vecteur d'onde de l'état circulaire qui passe de 0,13/Å à 0,14/Å, le second est l'apparition d'un nouvel état circulaire à 0,28/Å et le troisième est l'apparition d'une structure en forme d'étoile dont les branches pointent vers les points K de la zone de Brillouin de la maille (2x2). Au niveau du point K il y a l'apparition d'un manque de poids spectral dans la structure hexagonale. Cette extinction est très probablement due aux effets d'éléments de matrice car nous pouvons constater que la structure en forme d'étoile voit son contraste inversé dans la

seconde zone de Brillouin.

Le dépôt d'oxyde de germanium réduit la netteté de la mesure, néanmoins il est possible d'observer de nombreux changements de la surface de Fermi par rapport à celle de la (2x2)-3O. L'état circulaire apparu à l'étape précédente voit sont vecteur d'onde passer de 0,28/Å à 0,22/Å alors que celui de l'autre état reste à 0,14/Å enfin une troisième structure circulaire apparait autour de Γ . Un autre changement apparait au niveau des hexagones, il concerne leur périodicité. Elle adopte celle de la maille (2x2), cela conduit à la multitude d'enchevêtrements visibles sur la figure 3.30.3. Enfin on note l'apparition d'un dernier élément circulaire cette fois-ci centré en K.

La dépendance en énergie de ces surfaces *i.e.* coupes isoénergétiques sous le niveau de Fermi permet de suivre l'évolution des bandes. La figure 3.31. présente cette évolution pour les surfaces (1x1)-Ru (gauche), (2x2)-3O (centre) et (2x2)-GeO (droite). Dans les deux premiers cas il y a simplement une diminution de la taille des structures, ce qui n'est pas le cas dans le troisième. On observe plus de modification. Cependant l'interprétation de l'origine de ces structures et de leurs modifications est complexe et ne peut se faire qu'à la lumière de la DFT mais à l'heure actuelle nous ne disposons pas encore des données théoriques pour aller plus loin. Néanmoins la finesse de ces mesures pourrait être un autre moyen de sélectionner le modèle atomique car de manière générale les calculs DFT reproduisent généralement bien les surfaces de Fermi.



FIGURE 3.31. – Coupes isoénergétiques en dessous de l'énergie de Fermi (les énergies sont exprimées en eV)

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié de manière chronologique toutes les étapes permettant la synthèse d'une monocouche d'oxyde de germanium à la surface d'un cristal de ruthénium. Cette étude nous a permis de mettre en marche pour la première fois le microscope à champ proche connecté au Tube ainsi qu'une source d'oxygène atomique. La source d'oxygène atomique à présent opérationnelle apporte un réel plus pour l'oxydation des surfaces de métaux nobles. En effet, nous avons pu étudier la surface (1x1)-O ce qui n'est pas possible avec l'oxygène moléculaire. Cependant la pression de travail empêche à l'heure actuelle de réaliser un dépôt sous atmosphère d'oxygène atomique car le monocristal fini par s'oxyder en profondeur. Donc l'utilisation de cette cellule reste réservée à la préparation de surstructures ou éventuellement du nettoyage de contamination au carbone par cycle de bombardement, recuit suivit par une oxydation.

Une fois ces parties techniques opérationnelles nous avons caractérisé ces interfaces par photoémission X et UV. Ces mesures faites sur le Tube à Nancy puis reproduites sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron Soleil nous ont permis de regarder finement la composition chimique ainsi que les propriétés électroniques de ces films minces. Comme dans notre précèdent travail sur l'oxyde de silicium, nous avons utilisé les calculs de structure de bande pour interpréter finement nos mesures. Cette étude menée par collaboration, démontre clairement un problème dans la description théorique de la liaison métal oxyde pour l'oxyde de silicium. Pour tenter de remonter à l'origine de ce problème nous avons élaboré l'oxyde de germanium. La mesure de sa structure de bande présente moins de différences avec celle calculée que dans le cas de l'autre système. Pour tenter d'améliorer les points restants, nous avons remis en cause le modèle couramment admis dans la littérature. A l'issue de cette étude, nous avons deux modèles plausibles pour l'oxyde de germanium. Tous deux proposent une interprétation correcte de nos données mais sans pour autant aboutir à un accord parfait entre théorie et expérience. Les divergences restantes semblent avoir la même origine que celle observée dans le cas de l'oxyde de silicium. En effet, la mauvaise estimation de la distance oxyde substrat conduit à la surestimation de la force de cette liaison. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons choisi de déposer un projet de diffraction de surface des rayons X sur la ligne SIXS du synchrotron Soleil. Le but de ce temps de faisceau est de déterminer les structures atomiques de ces deux interfaces.

5. Bibliographie

- J.C. FUGGLE, T.E. MADEY, M. STEINKILBERG et D. MENZEL : Photoelectron spectroscopic studies of adsorption of co and oxygen on ru(001). Surface Science, 52:521, 1975. URL https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90086-2.
- M. GSELL, P. JAKOB et D. MENZEL : Effect of substrate strain on adsorption. Science, 280:717, 1998. URL https://doi.org/10.1126/science.280.5364.717.
- B. HERD, J.C. GORITZKA et H. OVER : Room temperature oxidation of ruthenium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29):15148, 2013. URL https://doi.org/ 10.1021/jp404239y.
- [4] B. HERD, M. KNAPP et H. OVER : Atomic scale insights into the initial oxidation of ru(0001) using molecular oxygen : A scanning tunneling microscopy study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46):24649, 2012. URL https://doi.org/10. 1021/jp3085155.
- [5] F.J. HIMPSEL, K. CHRISTMANN, P. HEIMANN et D.E. EASTMAN : Experimental energyband dispersions and lifetimes for ruthenium. *Physical Review B*, 23:2548, 1981. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.2548.
- [6] N.A. HOLZWARTH et J.R. CHELIKOWSKY : Bulk and surface electron states in ruthenium. Solid State Communications, 53(2):171, 1985. URL https://doi.org/10.1016/ 0038-1098(85)90119-X.
- [7] A. LEWANDOWSKI, P. SCHLEXER, C. BÜCHNER, E.M. DAVIS, H. BURRALL, Kristen M. BURSON, W. SCHNEIDER, M. HEYDE, G. PACCHIONI et H.J. FREUND : Atomic structure of a metal-supported two-dimensional germania film. *Physical Review B*, 97:115406, 2018. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.115406.
- [8] A. LEWANDOWSKI, P. SCHLEXER, S. TOSONI, L. GURA, P. MARSCHALIK, C. BÜCH-NER, H. BURRALL, K.M. BURSON, W. SCHNEIDER, G. PACCHIONI et M. HEYDE : Determination of silica and germania film network structures on ru(0001) at the atomic scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(13):7889, 2019. URL https: //doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07110.
- S. LIZZIT, A. BARALDI, A. GROSO, K. REUTER, M. V. GANDUGLIA-PIROVANO, C. STAMPFL, M. SCHEFFLER, M. STICHLER, C. KELLER, W. WURTH et D. MEN-ZEL : Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered ru(0001). *Physical Review* B, 63:205419, 2001. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.205419.

- [10] D. MALTERRE, B. KIERREN, Y. FAGOT-REVURAT, DIDIOT, F.J. García de ABAJO, F. SCHILLER, J. CORDÓN et J.E. ORTEGA : Symmetry breaking and gap opening in two-dimensional hexagonal lattices. *New Journal of Physics*, 13:013026, 2011. URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/1/013026.
- [11] N. NGUYEN, M. MULAZZI et F. REINERT : Electronic structure and fermi surface of ru(0001) and ru(1010) measured with high-resolution angle-resolved photoemission. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 191:27, 2013. URL http://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.09.005.
- [12] T. PELZER, G. CEBALLOS, F. ZBIKOWSKI, B. WILLERDING, K. WANDELT, U. THO-MANN, C REUSS, Th. FAUSTER et J. BRAUN : Electronic structure of the ru(0001) surface. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12:2193, 2000. URL https://doi. org/10.1088/0953-8984/12/10/305.
- [13] C. STAMPFL, H.J. KREUZER, S.H. PAYNE, H. PFNÜR et M. SCHEFFLER : Firstprinciples theory of surface thermodynamics and kinetics. *Physical Review Letters*, 83:2993, 1999. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2993.
- [14] G. VASSEUR, Y. FAGOT-REVURAT, B. KIERREN, M. SICOT et D. MALTERRE : Effect of symmetry breaking on electronic band structure : Gap opening at the high symmetry points. *Symmetry*, 5:344, 2013. URL https://doi.org/10.3390/sym5040344.

– Chapitre 4 –

Etude complémentaire par diffraction de surface

1. Etude DFT de la structure

A l'issue du précédent chapitre nous constatons un désaccord entre les calculs DFT de structure de bande et les mesures ARPES. Les différents éléments en notre possession tendent à montrer qu'il s'agit plus d'une mauvaise description de la liaison métal oxyde que d'une erreur dans le choix du modèle. Pour essayer de lever cette ambiguïté, nous avons déposé un projet afin d'obtenir un temps de faisceau en diffraction de surface des rayons X. L'acceptation de ce projet par le synchrotron SOLEIL nous a permis de mesurer la couche mince d'oxyde de germanium. Dans cette partie, nous allons exposer de manière détaillée l'étude DFT des différents modèles avec les simulations des données SXRD.

La description par la DFT de dépôts mince sur des substrats métalliques a été et reste un exercice délicat, en effet la multitude d'interactions au niveau de ces interfaces compliquent la tâche. Le principal problème réside dans l'interaction de Van der Waals entre le dépôt et le substrat, sa prise en compte peut modifier de manière drastique la structure de l'interface. Citons par exemple le cas d'une monocouche de graphène élaborée à la surface de monocristaux métalliques^{1;3;9}, l'objectif de ces études était de reproduire un plan de graphène infini pour en étudier ses propriétés électroniques. La présence d'une différence entre le paramètre de maille du graphène et celui du métal conduit à la formation de superstructures résultant de la superposition de (nxn) mailles de carbone sur (mxm) mailles de métal⁶. Cette superposition de type Moiré implique que la couche de graphène n'est pas parfaitement plane et présente une certaine ondulation dont l'amplitude est fonction du substrat⁴. Dans le cas particulier du graphène épitaxié sur du ruthénium l'amplitude de l'ondulation fut sujette à quelques controverses. Suivant les techniques expérimentales sa valeur estimée allait de 0,5 Å pour les mesures STM² jusqu'à 1,5 Å pour les mesures I/V-LEED⁷ alors que les calculs DFT prédisaient quant à eux des valeurs largement supérieures à 1,5 Å¹¹. L'ajout des interactions de Van der Waals a permis d'obtenir une valeur plus proche de l'expérience 1,24 Å⁸, soit une réduction d'environ $25\,\%$ de la distance entre la couche de graphène et le ruthénium.

L'utilisation des interactions faibles modifie de manière importante la structure de ces types d'interface et a fortiori leurs structures de bande. Cet exemple illustre parfaitement les difficultés rencontrées par la DFT pour rendre compte de manière fine des distances interatomiques dans ces systèmes complexes. Ce constat nous amène à essayer d'affiner le modèle DFT par l'utilisation de la diffraction de surface mais avant de présenter ces mesures nous allons présenter en détail les différentes structures plausibles.

1.1. Rappel des modèles et paramétrisation

Le précèdent chapitre nous a permis moyennant quelques hypothèses de discriminer un modèle qui semble être le plus probable (R-HCP). Dans ce nouveau chapitre pour ne pas exclure une structure à partir d'hypothèses qui pourraient s'avérer erronées nous allons reprendre les modèles précédemment calculés par DFT pour les comparer à nos jeux de données.

L'étude théorique de ce système a été menée par des calculs ab initio basés sur la DFT. La fonctionnelle d'échange-corrélation employée est la L(S)DA (*Local Spin Density Approximation*), l'hamiltonien de Kohn-Sham est résolu par la méthode PAW (*Projected Augmented Wave*) via le code VASP. La maille est modélisée par trois couches d'atomes de ruthénium dont les deux dernières sont libres tout comme la couche d'oxyde de germanium et l'ensemble est complété par 12 Å de vide pour éviter les interactions entre les couches périodiques. La totalité des positions atomiques sont relaxées jusqu'à obtenir des forces inférieures à 0,1 eV/Å. Nos collaborateurs ont utilisé cette systématique pour tous les modèles. Nous définissons sur la figure 1.1. les distances et l'angle pertinents pour comparer dans le tableau 1.1. les différents modèles (la structure non distordue correspond à un angle de 30°).

- Le modèle HCP est constitué de deux liaisons Ru-O-Ge, l'une est en position *hollow-fcc* et l'autre est en position *top*. Leurs longueurs de liaison par rapport au substrat sont respectivement de 3,431 Å et de 3,520 Å, la reconstruction (2x2) ainsi formée crée un réseau en nid d'abeille d'atomes de germanium présentant une légère corrugation. Ce réseau peut être à la fois droit ou distordu, la rotation d'un angle de 21,981° dans le modèle R-HCP induit principalement une augmentation de la longueur de la liaison Ge-O-Ge qui ponte les atomes de germanium entre eux sans changer significativement les autres distances.
- Le modèle TOP est la copie conforme du modèle HCP excepté que la position de la liaison Ru-O-Ge a été échangée avec la position de l'atome d'oxygène adsorbé. Ce dernier se trouve alors en position top alors que la liaison Ru-O-Ge se trouve à présent en position hollow-hcp. La modification de la relation d'épitaxie implique une diminution des longueurs de liaison Ru-O-Ge d'environ 10% et une augmentation de l'angle de rotation dans le modèle R-TOP qui passe de 21,981° à 25,433°.



FIGURE 1.1. – Présentation et paramétrisation du modèle atomique R-HCP

Modèles	Paramètres						
	$\alpha_{\text{Ge-O-Ge}}$	d _{a, Ge-O}	$d_{b, \; Ge\text{-}O}$	d _{c, Ge-O}	d $_{\rm Ru1-O~ad}$	d _{Ru1-Ru2}	
R-HCP	51.981	3.420	3.513	1.743	1.122	2.060	
HCP	30.000	3.431	3.520	1.707	1.120	2.075	
R-TOP	55.433	3.286	3.192	1.728	1.766	2.044	
TOP	30.000	3.316	3.251	1.710	1.753	2.065	
R-HCP sans O	50.162	3.325	3.296	1.745		2.050	
	$\Delta_{\rm H}$	$\Delta_{ m Ru1}$		$\Delta_{\text{Ge-Ge}}$		$\Delta_{\text{O-O}}$	
R-HCP	0.0	0.080		0.093		0.198	
HCP	0.0	0.076		0.090		0.190	
R-TOP	0.047		0.094		0.132		
TOP	0.0	0.062		0.092		0.121	
R-HCP sans O	0.072		0.029		0.013		

Chapitre 4. Etude complémentaire par diffraction de surface

TABLE 1.1. – Comparaison des différentes distances en fonction du modèle DFT

Dans la littérature le choix entre ces quatre modèles s'effectue par I/V-LEED⁵. On rappelle qu'à l'origine les auteurs proposaient neuf modèles mais ils ont été rapidement écartés du fait d'une trop grande différence entre les courbes simulées et celles calculées. L'intensité des tâches de diffraction est simulée pour les quatre modèles et l'affinement des structures permet d'ajuster les courbes mesurées avec celles simulées. L'accord entre théorie et expérience est quantifié par le facteur de Pendry (noté R_p), un ajustement est généralement considéré comme bon pour un R_p de 0.2, moyen pour un R_p de 0.3 et mauvais pour un R_p de 0.5. Ce facteur de fiabilité vaut successivement 0.19 modèle R-HCP), 0.39 (modèle HCP), 0.53 (modèle R-TOP) et 0.58 (modèle TOP). Les données I/V-LEED publiées sont cohérentes avec l'ensemble de notre étude expérimentale car elles sélectionnent également le modèle R-HCP. Cependant les modèles TOP et R-TOP ont pour mérite de reproduire le cône de Dirac au point K de notre structure de bande donc nous allons les conserver. A ces quatre modèles nous allons ajouter un cinquième qui permettra de tester la présence de l'oxygène interstitiel, il s'agit simplement du modèle R-HCP auquel nous avons retiré l'oxygène adsorbé en position hollow-hcp. Ce modèle également testé dans la littérature a un R_p de 0.25, ce qui en fait un modèle à prendre en compte (bien qu'il soit en désaccord avec nos données XPS).

1.2. Simulation des tiges de diffraction

La modélisation des tiges est effectuée par le code ROD^{10} , son mode de fonctionnement est basé sur le calcul du facteur de structure. Ici notre cas est plus complexe que le simple cristal tronqué. En effet nous avons ajouté une surstructure cela nous amène à diviser le calcul du facteur de structure en deux parties. La première concerne le substrat (le cristal tronqué) son facteur de structure (noté F_{bulk}) est calculé de la même façon que dans le chapitre 2 mais avec l'ajout d'un facteur de Debye-Waller. Ce facteur noté B_i permet de prendre en compte les déplacements des atomes dues à l'agitation thermique. La seconde partie est quant à elle calculée uniquement sur la maille de surface (la somme le long de l'axe perpendiculaire à la surface n'a plus de sens), dans ce cas nous avons des tiges qui ne comportent plus de pics de Bragg. Elles sont appelées SSR (*Surface Structure Rod*) et leurs facteurs de structure sont notés F_{surf} .

$$F_{bulk} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{i(n_1 q a_1 + n_2 q a_2 + n_3 (q a_3 + i\beta))} \sum_{i=0}^{N_b-1} f_i(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} r_i} e^{-\frac{B_i q^2}{16\pi}}$$
(2.1.)

$$F_{surf} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i(n_1 q a_1 + n_2 q a_2)} \sum_{i=0}^{N_s-1} f_i(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}_i} e^{-\frac{B_i q^2}{16\pi}}$$
(2.2.)

L'étape préliminaire au dépôt de la demande de temps de faisceau fut de vérifier la capacité de la technique à résoudre notre problématique. En effet les principales différences entre les modèles concernent soit les positions des oxygènes (modèle distordu ou non distordu) soit les positions des atomes de germanium (modèle HCP ou modèle TOP). Or la diffraction est sensible à la densité électronique des atomes donc il est possible de ne pas observer les petits changements entre les modèles liés aux atomes d'oxygène car ils n'ont que peu d'électrons. En revanche la relation d'épitaxie qui elle dépend des positions des atomes de germanium devrait être identifiable dans nos mesures. Ce test de sensibilité est effectué en simulant les SSR pour quatre points inéquivalents de l'espace réciproque et cela pour les cinq modèles présentés.

Influence de la relation d'épitaxie

Les données présentées sur la figure 1.2. compare tout d'abord les SSR en fonction de la relation d'épitaxie (modèle R-HCP sur la première ligne et modèle R-TOP sur la seconde). On remarque une modification importante de ces courbes entre les deux structures. En prenant le modèle R-HCP comme référence l'allure générale de la tige (1, 0, l) est conservée, la différence se situe au niveau des positions des extremums et de leurs intensités relatives. La tige (0, 1, l) voit sa forme changer complètement en changeant la relation d'épitaxie, en effet le minimum observé dans le modèle R-HCP à une valeur de l de 1.7 est remplacé par un maximum positionné à 1.6. Le même changement est observé sur les tiges (1, 1, l) et $(\overline{1}, 2, l)$ pour le maximum situé à une valeur de l de 2.3. La comparaison de ces simulations sur quelques points de l'espace réciproque montre une réelle sensibilité de la technique par rapport à la position des atomes de germanium (relation d'épitaxie).



FIGURE 1.2. – Simulation des SSR en fonction de la relation d'épitaxie

Influence des atomes d'oxygène

A présent nous allons vérifier s'il en est de même pour les atomes d'oxygène, la figure 1.3. montre les mêmes points de l'espace réciproque mais cette fois-ci en utilisant le modèle R-HCP (première ligne) et le modèle HCP (seconde ligne). Ici la différence entre les courbes est beaucoup plus subtile, les tiges (1, 0, l), (1, 1, l) et $(\overline{1}, 2, l)$ montrent simplement de très légères diminutions des intensités des extremums, la tige (0, 1, l) est quant à elle inchangée. Les seules modifications remarquables concernent les tiges (1, 1, l) et $(\overline{1}, 2, l)$, dans le modèle R-HCP elles ne sont pas superposables alors qu'elles le sont dans le modèle HCP. La perte de la rotation dans le modèle HCP conduit à l'apparition d'un plan de symétrie supplémentaire qui rend équivalent ces deux tiges.

Si nous regardons l'influence de la lacune d'oxygène au centre des hexagones (troisième ligne figure 1.3.), on remarque une grande modification des courbes. La forme des SSR (1, 0, l) et (0, 1, l) ne correspondent plus à celle du modèle R-HCP. Sur les deux autres courbes, la différence est moins marquée mais elle reste visible.

En conclusion, cette étude préliminaire basée sur la simulation des SSR à partir des positions atomiques obtenues par les calculs DFT montre que la diffraction de surface permet de discriminer sans ambiguïté la relation d'épitaxie. La présence de l'oxygène interstitiel est également visible sur les données mais la rotation des tétraèdres semble plus compliquée à identifier.



FIGURE 1.3. – Simulation des SSR en fonction de la rotation (deux premières lignes) et sans oxygène *hollow-hcp* (troisième ligne)

2. Mesure SXRD et ajustement

2.1. Réduction des données et extraction de l'intensité

Dans le chapitre 2 nous avions expliqué succinctement la procédure d'extraction de l'intensité du facteur de structure. La diffraction de surface étant une technique nouvelle au sein de l'équipe, nous allons présenter cette procédure de manière plus détaillée. La collecte des données avec un détecteur bidimensionnel aboutie à une intensité en fonction des angles de détections. A ce stade deux possibilités s'offrent à nous pour évaluer l'intensité. La première consiste à mesurer l'intensité directement en fonction des angles. La seconde consiste à venir associer à chaque pixel du détecteur le point de l'espace réciproque correspondant. L'utilisateur définit l'espace réciproque avec une certaine résolution puis un algorithme de groupement de données (Binoculars) vient remplir ce tableau en plaçant dans chaque case (h k l) la somme de toutes les contributions mesurées sur l'ensemble des pixels du détecteur correspondant à ce point. De cette manière nous disposons d'un cube de données contenant l'intensité diffractée dans l'espace réciproque. La figure 2.4. illustre les étapes clefs de ce processus.

A présent nous devons extraire l'intensité des tâches de diffraction le long de la direction l.



6. Ajustement de la tache

FIGURE 2.4. – Différentes étapes de la réduction des données et de l'extraction de l'intensité d'une tige par le code Binoculars

5. Définition de la boite

Nous partons du cube de données généré par Binoculars car il contient toutes les corrections liées à la mesure et est donc prêt à l'emploi. Dans ce cube nous venons sélectionner la tige (h, k, l) de notre choix (cercle rouge sur la figure 2.4.4.) puis nous venons découper une boite d'intégration autour de ce point. La boite est discrétisée en tranche le long de la direction l, chacune d'entre elles contiennent une tache de diffraction. Pour extraire l'intensité à un l donné nous venons ajuster la surface de la tache par une fonction de Lorentz à deux variables puis nous relevons numériquement l'air de la surface ajustée. Cette étape d'ajustement peut s'avérer nécessaire pour interpoler des données partiellement manquantes comme l'illustre le

passage de la figure 2.4.5. à la figure 2.4.6. Pour conserver la même systématique, toutes les intensités ont été extraites via cette méthode.

2.2. Identification du modèle atomique

L'objectif de cette partie est de sélectionner le modèle atomique le plus probable en comparant l'allure des courbes mesurées avec celles simulées. L'axe de symétrie trois de la surface implique que les points du réseau réciproque positionnées à 120° sont équivalents. Pour limiter le temps d'acquisition et éventuellement la détérioration de la qualité de la surface nous nous limitons seulement à deux des trois points équivalents et cela pour tous les points (h, k, l) compris entre 0 et 3. De cette façon nous diminuons d'un tiers le temps d'acquisition et nous moyennons chaque tige équivalente. Au final nous avons mesuré trente tiges, ce qui nous donne qatorze tiges composées à la fois de SSR et de CTR. Elles sont représentées sur la figure 2.5. (sans les tiges positionnées à 120°). Pour sélectionner le modèle nous regardons simplement les quatre points de l'espace réciproque présentés dans la partie 1.2. par la suite nous utiliserons plus de tiges pour affiner les positions atomiques.



FIGURE 2.5. – Mesure dans le plan des tiges de diffractions. Les taches cerclés sont celles dont les intensités ont été extraites (\bigcirc SSR et \bigcirc CTR)

La figure 2.6. montre le comparatif entre les données expérimentales (première ligne) et les SSR simulées à partir des données DFT. On remarque que les tiges caractéristiques des structures R-TOP (troisième ligne) et TOP (cinquième ligne) ne correspondent que très peu à nos données. En effet, au niveau du point (1, 0, l) l'intensité de l'épaulement situé à 1 est surestimée et la position du minimum localisé à 1.7 est décalée d'environ 0.3. Le point (0, 1, l) voit son minimum placé à 1.7 modifié en un maximum. Les points (1, 1, l) et $(\overline{1}, 2, l)$ présentent également des désaccords importants autour de 2, ces deux modèles sont donc difficilement envisageables pour ajuster nos courbes. Le même type de conclusion est envisageable pour le modèle sans oxygène (sixième ligne), les simulations des tiges (1, 0, l) et (0, 1, l) montrent clairement l'inexactitude de cette structure.

Cette simple analyse permet de retrouver les mêmes conclusions que la littérature, à partir de maintenant nous allons complètement écarter la relation d'épitaxie TOP au profit des modèles R-HCP (deuxième lignes) et HCP (quatrième ligne). La présence de l'oxygène identifiée en STM ainsi qu'en XPS est également validée par la diffraction de surface.

Si nous comparons ces deux modèles aux données expérimentales on constate que l'accord est meilleur. Au niveau du point (1, 0, l) l'intensité de l'épaulement situé à 1 est bien proportionnée et la position du minimum localisé à 1.7 est décalée de seulement 0.1. Le point (1, 1, l) voit sa forme correctement reproduite par les deux structures. En revanche au niveau des tiges (0, 1, l) et $(\overline{1}, 2, l)$ on remarque à nouveau un désaccord flagrant. En effet dans nos mesures les couples de points (1, 0, l), (0, 1, l) et (1, 1, l), $(\overline{1}, 2, l)$ sont parfaitement identiques, ce qui n'est pas le cas dans nos simulations. Cette observation est simplement due à la coexistence de deux domaines à la surface de notre monocristal. Lors de l'épitaxie de la couche d'oxyde de germanium à la surface du ruthénium ce dernier a différentes possibilités d'orientations qui sont fonctions de la terminaison du plan de ruthénium. Dans un cristal HCP tronqué dans la direction (0001) les plans atomiques sont organisés dans une séquence ABABAB. La relation qui lie le plan A et le plan est une simple rotation de 180°. La surface n'étant pas constituée d'un unique plan parfait de terminaison A ou B mais plutôt une succession de terrasses séparées par un plan atomique, elle est statistiquement constituée de 50 % de plan A et de 50 % de plan B. Donc l'oxyde de germanium à deux orientations possibles séparées d'un angle de 180°. Nous avons ajouté sur la figure 2.7. ces deux domaines à nos simulations pour les modèles R-HCP et HCP. On remarque que cet ajout permet d'obtenir deux couples de points identiques $((1, 0, l), (0, 1, l) \in (1, 1, l), (\overline{1}, 2, l))$ et d'obtenir un meilleur accord avec nos données.

Cependant il existe encore deux singularités situées à 1 pour les points (1, 0, l), (0, 1, l) et à 2 pour les points (1, 1, l), $(\overline{1}, 2, l)$. Un taux de couverture inférieur à 1 engendre une coexistence d'oxyde de germanium (GeO-(2x2)) avec du ruthénium oxydé (3O-(2x2)). Donc l'origine de ces pics inattendus pourrait venir de cette coexistence. Pour identifier le signal de la 3O-(2x2) nous avons mesuré cette surface.



FIGURE 2.6. – Comparaison des SSR mesurées avec l'ensemble des SSR simulées



FIGURE 2.7. – Comparaison des SSR mesurées avec l'ensemble des SSR simulées avec deux domaines tournés de 180° (les données sont présentées sur la première ligne et les SSR simulées avec un domaine sur la seconde et celles avec deux domaines sur la troisième ligne)

2.3. Ajustement des données

La surstructure d'oxygène a été préparée en appliquant exactement le même protocole que celui mentionné dans le chapitre 3 et les tiges mesurées sont les mêmes que celle mesurées pour l'oxyde de germanium. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.8. la mesure de ces quatre SSR montrent une intensité non nulle uniquement pour les valeurs entières de l avec étonnamment une forme de pic de Bragg. Pour essayer d'identifier la phase qui serait à l'origine de ce signal, nous avons simulé ces tiges pour la surface 3O-(2x2) sur la base des positions atomiques admises dans la littérature⁵.

Les tiges simulées n'ont absolument pas la forme de celles mesurées. Ce problème émane sans doute du volume du cristal car il est également visible sur le cristal sans dépôt (oxydé). Néanmoins le jeu de données actuel permet d'identifier clairement la relation d'épitaxie avec le substrat. Pour aller légèrement plus loin dans l'interprétation, nous avons fait deux hypothèses sur l'origine de ce signal. La première est que ce signal parasite est indépendant de notre oxyde et que sa soustraction est sans conséquence sur le signal de l'oxyde. La seconde est qu'il existe une relaxation du cristal en profondeur induite par l'oxyde (également par la phase oxydée) conduisant à l'apparition de ces singularités.



FIGURE 2.8. – Comparaison des SSR mesurées avec l'ensemble des SSR simulées avec deux domaines tournés de 180° (les données sont présentées sur la première ligne et les SSR simulées par le modèle de la littérature⁵ sont sur la seconde ligne)

Soustraction du signal

La soustraction du signal de la surface 3O(2x2) à nos données permet d'approcher le profil simulé et d'envisager un ajustement des positions atomiques. La première ligne de la figure 2.9. montre les données sans le signal de la phase parasite. La seconde ligne montre la courbe simulée avec celle ajustée, on constate que l'ajustement modifie légèrement les profils des tiges. Enfin la troisième présente l'ajustement avec les données soustraites. L'accord semble bon pour les tiges (1, 0, l) et (0, 1, l) et cela pour toutes les valeurs de l. Les tiges (1, 1, l) et $(\overline{1}, 2, l)$ ont en revanche plus de difficulté à reproduire l'expérience aux basses valeurs de l. Cet ajustement est le meilleur que nous avons pu réaliser avec les contraintes que nous avions (manque de données et présence potentielle d'une phase parasite).

Il a été obtenu en laissant les positions des atomes dans le plan fixes à l'exception des atomes d'oxygène en position *bridge* (rotation). Les autres positions sont autorisées à changer dans la direction perpendiculaire à la surface. Le dernier paramètre libre est simplement un facteur multiplicatif qui permet d'ajuster l'échelle de la courbe simulée avec celle mesurée. Cet ajustement est limité aux quatre SSR présentées dans les précédentes parties car une interruption de faisceau ne nous permet pas de réaliser la soustraction du signal de la 30-(2x2) sur les autres tiges.

Nous comparons dans le tableau 2.2. les paramètres pertinents entres nos calculs DFT et notre ajustement mais également avec le calcul DFT de la littérature et l'ajustement I/V-LEED. Le premier point remarquable est l'angle de rotation des tétraèdres. Notre ajustement va à l'encontre de nos mesures STM en proposant une structure non distordu. Cette modification implique que les atomes d'oxygène en position *bridge* voient leurs hauteurs



FIGURE 2.9. – Comparaison des SSR mesurées (première ligne), des SSR simulées avec celle ajustées (seconde ligne) puis des données avec leurs ajustements (troisième ligne)

augmenter, accroissant la valeur de d $_{\rm c,~Ge-O}$. De plus l'ajustement retenu dans la littérature indique que cet angle est sous-estimé par la DFT (passage de 49,590° pour la DFT à 60,000° pour I/V-LEED).

Le second point que nous souhaitions vérifier était la longueur des liaisons Ge-O-Ru (notées d_{a, Ge-O} et d_{b, Ge-O}). L'étude DFT menée au chapitre 3 laissait penser que ces longueurs étaient sous estimées par le calcul. Si nous regardons notre ajustement, nous observons que les atomes de germanium en position *hollow-fcc* ont monté de 0,031 Å alors que ceux en position *top* sont descendus de 0,063 Å. Donc globalement la couche s'est rapprochée du substrat, en supprimant au passage le *buckling* des atomes de germanium (Δ_{Ge-Ge} devient quasi nul). Cette évolution diffère également de celle de la littérature étant donné que leurs ajustement conduit à une diminution des deux longueurs de liaison. Néanmoins la hauteur moyenne des atomes de germanium est la même dans leurs cas comme dans le nôtre.

La dernière position ayant subi une forte modification est celle de l'atome d'oxygène adsorbé en position *hollow-hcp*. Ce dernier voit passer sa hauteur de 1,122 Å à 1,270 Å. Ce gain est constaté également par l'ajustement I/V-LEED.

Globalement l'ajustement que nous avons retenu pour cette première série de mesure va dans le même sens que celui proposé dans notre article de référence⁵. A savoir une réduction

de la hauteur moyenne de la couche d'atome de germanium et une augmentation de la hauteur des oxygènes interstitiels. Le seul point de désaccord réside dans la rotation des tétraèdres, notre ajustement la supprime alors que le leur l'augmente. Néanmoins nous avons retiré une partie du signal sous l'hypothèse qu'il n'interférait pas avec nos données. A présent nous allons reprendre cet ajustement avec la seconde hypothèse.

Modèles	Paramètres						
	α Ge-O-Ge	d $_{\rm a,\ Ge-O}$	$d_{b,\;Ge\text{-}O}$	d $_{\rm c,\;Ge-O}$	d $_{\rm Ru1-O~ad}$	d _{Ru1-Ru2}	
R-HCP (DFT)	51.981	3.420	3.513	1.743	1.122	2.060	
R-HCP (DFT^5)	49.590	3.479	3.581	1.786	1.113	2.087	
Fit R-HCP $(I/V-LEED^5)$	60.000	3.410	3.490	1.786	1.280	2.120	
Fit R-HCP (SXRD)	30.000	3.451	3.450	1.854	1.270	2.005	
	$\Delta_{\rm Ru1}$		$\Delta_{\text{Ge-Ge}}$		$\Delta_{\text{O-O}}$		
R-HCP (DFT)	0.080		0.093		0.198		
R-HCP (DFT^5)	0.078		0.102		0.196		
Fit R-HCP $(I/V-LEED^5)$	0.110		0.080		0.190		
Fit R-HCP (SXRD)	0.089		0.001		0.286		

TABLE 2.2. – Comparaison des différentes distances entre le modèle DFT et l'ajustement

Relaxation en volume

Ici nous allons utiliser la seconde hypothèse pour ajuster nos données. Cette dernière provient du fait que les singularités sont observées aux valeurs entières de l et qu'elles ont une forme similaire à un pic de Bragg. Cependant elles sont localisées sur les SSR donc la seule façon d'avoir des tiges ressemblant à des CTR à ce niveau est que le substrat passe d'une maille (1x1) à une maille (2x2) sous l'effet du dépôt. Pour estimer la profondeur de cette relaxation, nous avons extrait la largeur à mis hauteur du pic formant la singularité à l = 1 sur la tige (1, 0, l). Cette largeur de 0.24 conduit à une profondeur dans l'espace réel d'environ 18 Å, cela correspond à environ huit couches d'atomes de ruthénium. Pour affiner notre structure nous avons donc ajouté cinq plans de ruthénium supplémentaires. Cependant ne disposant pas des calculs DFT de cette nouvelle maille, les atomes sont positionnés comme pour la maille (1x1). Pour briser la symétrie (1x1) nous sommes donc obligé d'autoriser les déplacements des atomes de ruthénium dans le plan de la surface et cela pour tous les plans. Pour respecter la symétrie de la structure, les atomes du métal ne peuvent se déplacer que selon les axes symbolisés par les flèches vertes et bleues de la figure 2.10. Tout comme pour le premier ajustement les atomes d'oxygènes en position bridge peuvent tourner et l'ensemble des atomes peuvent se déplacer perpendiculairement à la surface.



FIGURE 2.10. – Présentation et paramétrisation des déplacements atomiques

Les résultats de cette optimisation sont représentés sur la figure 2.11. On remarque que les singularités aux valeurs entières de l sont prises en compte par le nouveau modèle. L'ajout de couches de ruthénium ainsi que leurs déplacements dans le plan perpendiculaire à la surface a créé le passage d'une maille (1x1) à une maille (2x2). Le premier plan d'atomes ruthénium s'est déplacé de 0,4% du paramètre de maille alors que le dernier s'est déplacé de 0,01 %. Cette brisure de symétrie sur une profondeur importante a conduit à l'apparition de pics semblables à des pics de diffraction de volume mais cette fois-ci au niveau des SSR. Les singularités sont donc potentiellement dues à la contrainte qu'impose le film mince sur le substrat. Concernant la rotation de tétraèdres, cette fois-ci l'ajustement la conserve mais réduit très légèrement l'angle. Les oxygènes en position bridge voient leurs hauteurs diminuer de 0,021 Å. Ceci est en parfait accord avec nos mesures STM. A présent si nous regardons les déplacements hors du plan, on remarque que la longueur des liaisons Ge-O-Ru (notées d_{a, Ge-O} et d_{b, Ge-O}) sont également modifiées. Les atomes de germanium en position hollow-fcc ont monté de 0,110 Å alors que ceux en position top sont descendus de 0,037 Å. Donc globalement la couche s'est éloignée du substrat, en réduisant au passage le buckling des atomes de germanium. La dernière position ayant subi une forte modification est celle de l'atome d'oxygène adsorbé en position hollow-hcp. Ce dernier voit passer sa hauteur de 1,122 Å à 1,157 Å, tout comme dans le premier ajustement. L'ensemble des paramètres pertinents sont repris dans le tableau 2.3.



FIGURE 2.11. – Comparaison des SSR mesurées avec leurs ajustements

Globalement l'ajustement que nous avons retenu pour cette seconde hypothèse va dans sens de notre constat original. En effet la couche d'atome de germanium a une hauteur plus importante dans cet ajustement, ce qui laisse penser que l'oxyde interagit moins avec le substrat que ce que le prétend la théorie. Néanmoins cet ajustement étant basé sur une maille DFT à laquelle nous avons ajouté manuellement des couches de ruthénium supplémentaire devra être renouvelé avec une maille complément issue de calculs DFT.

Chapitre 4.	Etude compl	lémentaire	par c	diffraction	de	surface
1	1		1			

Modèles	Paramètres						
	α _{Ge-O-Ge}	d _{a, Ge-O}	$d_{b, \; \mathrm{Ge-O}}$	d _{c, Ge-O}	d $_{\rm Ru1-O~ad}$	d _{Ru1-Ru2}	
R-HCP (DFT)	51.981		3.513	1.743	1.122	2.060	
R-HCP (DFT^5)	49.590	3.479	3.581	1.786	1.113	2.087	
Fit R-HCP $(I/V-LEED^5)$	60.000	3.410	3.490	1.786	1.280	2.120	
Fit R-HCP (SXRD)	42.994	3.530	3.476	1.702	1.157	2.005	
	$\Delta_{ m Ru1}$		$\Delta_{\text{Ge-Ge}}$		$\Delta_{\text{O-O}}$		
R-HCP (DFT)	$\begin{array}{ccc} P (DFT) & 0.080 \\ P (DFT^5) & 0.078 \end{array}$		0.093		0.198		
R-HCP (DFT^5)			0.	102	0.196		
Fit R-HCP $(I/V-LEED^5)$	0.1	10	0.0	0.080		0.190	
Fit R-HCP (SXRD)	0.080		0.050		0.480		

TABLE 2.3. – Comparaison des différentes distances entre le modèle DFT et l'ajustement

3. Conclusion

En conclusion de cette partie, les mesures de SRXD contiennent des singularités que nous n'avons pu reproduire avec notre modèle DFT initial, ce qui nous a amené à introduire deux hypothèses pour ajuster nos données. Néanmoins ce premier temps de faisceau a permis de développer au sein de l'équipe les compétences de bases de la technique avec notamment la prise en mains du traitement des données ainsi que de leur ajustement.

Du point de vue physique ces mesures nous ont permis de lever l'ambiguïté concernant la relation d'épitaxie soulevée dans le précédent chapitre. Elles ont également permis de proposer un premier ajustement du modèle, cet ajustement est basé sous une hypothèse. La présence de singularités est due à la présence d'une phase parasite qui est indépendante de l'oxyde. Après soustraction de ce signal obtenu sur la surface de ruthénium sans oxyde, l'ajustement tend à montrer une légère diminution de la distance entre la couche et le substrat. De plus il montre que la rotation des tétraèdres de GeO semble ne pas avoir lieu. Cette information va à l'encontre de nos mesures STM ainsi que celles publiées mais elle est à tempérer. En effet deux points sont à noter, le premier est la soustraction de la phase parasite qui est faite sous l'hypothèse qu'elle n'interagit pas avec le signal de l'oxyde de germanium donc si il s'avère que ce n'est pas le cas nous avons une perte d'information qui peut être à l'origine des différences observées. Le second point concerne la sensibilité de la technique à cette rotation, les simulations proposées dans ce chapitre montrent qu'il est difficile d'observer une différence entre la phase tournée et celle non tournée. Ce constat nous a amené à explorer une seconde voie basée sous l'hypothèse d'une relaxation en volume du substrat. En ajoutant des couches d'atomes du ruthénium supplémentaires dans notre modèle et en autorisant leurs déplacements dans le plan, il est possible de s'affranchir de la soustraction effectuée dans un premier temps. Cet ajustement montre que la présence d'un film mince d'oxyde contraint le substrat à passer d'une maille de ruthénium (1x1) à une maille (2x2)

et cela sur la dizaine de plans atomiques. A postériori ce phénomène était également visible sur notre substrat oxydé. La hauteur du film mince apparait plus haute que dans le modèle proposé par la DFT, ce qui permet de laisser penser que l'oxyde interagit moins avec le substrat que ce que le prétend la théorie. De plus la rotation des tétraèdres est conservée donc cet ajustements est plus probable que le premier car il reproduit mieux nos données et confirme les images STM publiées et mesurées dans cette thèse. Cela illustre que nos calculs DFT exécutés avec simplement trois plans de ruthénium nécessitent d'être renouvelés avec plus de plan pour reproduire la relaxation du substrat.

4. Bibliographie

- J. CORAUX, A.T. N'DIAYE, C. BUSSE et T. MICHELY : Structural coherency of graphene on ir(111). Nano Letters, 8:565, 2008. URL https://doi.org/10.1021/ n10728874.
- [2] A. L. Vázquez de PARGA, F. CALLEJA, B. BORCA, M. C. G. PASSEGGI, J. J. HINA-REJOS, F. GUINEA et R. MIRANDA : Vázquez de parga et al. reply. *Physical Review Letters*, 101:099704, 2008. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett. 101.099704.
- [3] M. GAO, Y. PAN, L. HUANG, H. HU, L.Z. ZHANG, H.M. GUO, S.X. DU et H.J. GAO : Epitaxial growth and structural property of graphene on pt(111). *Applied Physics Let*ters, 98:033101, 2011. URL https://doi.org/10.1063/1.3543624.
- [4] P. A. KHOMYAKOV, G. GIOVANNETTI, P. C. RUSU, G. BROCKS, J. van den BRINK et P. J. KELLY : First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals. *Physical Review B*, 79:195425, 2009. URL https://doi.org/10. 1103/PhysRevB.79.195425.
- [5] A. LEWANDOWSKI, P. SCHLEXER, C. BÜCHNER, E.M. DAVIS, H. BURRALL, Kristen M. BURSON, W. SCHNEIDER, M. HEYDE, G. PACCHIONI et H.J. FREUND : Atomic structure of a metal-supported two-dimensional germania film. *Physical Review B*, 97:115406, 2018. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.115406.
- [6] D. MARTOCCIA, P. R. WILLMOTT, T. BRUGGER, M. BJÖRCK, S. GÜNTHER, C. M. SCHLEPÜTZ, A. CERVELLINO, S. A. PAULI, B. D. PATTERSON, S. MARCHINI, J. WINT-TERLIN, W. MORITZ et T. GREBER : Graphene on ru(0001) : A 25×25 supercell. *Physical Review Letters*, 101:126102, 2008. URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett. 101.126102.
- [7] W. MORITZ, B. WANG, M.L. BOCQUET, T. BRUGGER, T. GREBER, J. WINTTERLIN et S. GÜNTHER : Structure determination of the coincidence phase of graphene on ru(0001). *Physical Review Letters*, 104:136102, 2010. URL https://doi.org/10.1103/ PhysRevLett.104.136102.
- [8] D. STRADI, S. BARJA, C. DÍAZ, M. GARNICA, B. BORCA, J. J. HINAREJOS, D. SÁNCHEZ-PORTAL, M. ALCAMÍ, A. ARNAU, A. L. Vázquez de PARGA, R. MI-RANDA et F. MARTÍN : Role of dispersion forces in the structure of graphene monolayers on ru surfaces. *Physical Review Letters*, 106:186102, 2011. URL https: //doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.186102.

- [9] P.W. SUTTER, J.I. FLEGE et E.A. SUTTER : Epitaxial graphene on ruthenium. Nature Materials, 7:406, 2008. URL https://doi.org/10.1038/nmat2166.
- [10] E. VLIEG : Rod : a program for surface x-ray crystallography. Journal of Applied Crystallography, 33:401, 2000. URL https://doi.org/10.1107/S0021889899013655.
- [11] B. WANG, M.L. BOCQUET, S. MARCHINI, S. GÜNTHER et J. WINTTERLIN : Chemical origin of a graphene moiré overlayer on ru(0001). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:3530, 2008. URL https://doi.org/10.1039/B801785A.

Conclusion générale

Ces travaux de recherches ont été initiés par l'obtention d'un projet ANR sur les matériaux bidimensionnels (ANR 2DTransformers). L'un des objectifs de ce projet était d'étudier les transitions de phases réversibles sous l'effet de paramètres extérieurs. En effet, la réduction de taille engendrée par le passage du composé massif à sa forme bidimensionnelle s'accompagne d'importants changements de ses propriétés structurales et électroniques. Ces nouvelles propriétés peuvent être également pilotées par l'ajout d'interactions entre le matériau et son environnement, l'ouverture d'une bande interdite dans le cas du graphène est un exemple parmi tant d'autres. De notre côté, nous nous sommes intéressés au cas des oxydes ultraminces. Ces systèmes possèdent une forte largeur de bande interdite, ce qui permet de les envisager dans diverses applications qui peuvent être aussi bien technologiques avec une utilisation comme isolant pour l'électronique que fondamentales avec une utilisation comme *spacer* pour découpler un objet de son substrat.

Le premier succès dans le domaine des oxydes ultraminces fut la croissance à la surface du molybdène d'une monocouche d'oxyde de silicium. Rapidement d'autres substrats ont été utilisés jusqu'à mettre en évidence l'existence d'une phase bicouche de cet oxyde à la surface du ruthénium. La suite naturelle de ces études était la détermination expérimentale des propriétés électroniques, en particulier par photoémission.

La confrontation de nos mesures avec la structure de bande calculée par DFT avait mis en évidence des différences majeures dans le cas de la monocouche d'oxyde de silicium. Pour avoir une description au plus juste de ce type de matériau nous avons essayé d'y remédier. En effet, une approche théorique qui reproduit parfaitement l'expérience s'avère être un gain de temps dans la recherche, elle focalise l'investissement sur des matériaux biens ciblés. Il est alors nécessaire de trouver l'origine de cette mauvaise description. Nos tentatives de modifications de l'approche théorique (changement de code de calculs, changement de modèle structural, changement de fonctionnelle) se sont avérées inefficaces. Néanmoins elles ont permis de pointer du doigt la mauvaise description de l'interface métal oxyde ainsi que le rôle fondamental de l'interaction avec le substrat. Pour s'assurer que ce problème est récurent dans ces systèmes et pour trouver une solution, nous avons développé la croissance de l'oxyde de germanium.

Pour parvenir à notre but nous avons installé un nouveau microscope en champ proche sur le Tube afin de coupler nos mesures ARPES avec des mesures STM et cela sur un même échantillon. Une cellule d'oxygène atomique a été aussi démarrée facilitant la préparation des surfaces métalliques. Le succès de cette croissance a donné accès aux propriétés électroniques de ce système. L'accord des mesures ARPES avec la structure de bande calculée par DFT est meilleur que dans le cas de l'oxyde de silicium. Cependant il n'est toujours pas complet avec notamment une trop grande largeur de bande interdite en Γ ainsi que la présence d'une bande interdite en K. Ces deux points montrent que l'interaction avec le substrat est toujours surestimée quel que soit le système. A ce stade, nous avons collecté des données via la diffraction de surface des rayons X pour vérifier la structure retenue par la littérature. Cette technique nouvelle pour l'équipe a permis de valider le modèle atomique de cette couche mince écartant toutes erreurs à ce niveau. Toutefois des difficultés sont apparues au niveau de l'ajustement avec la présence de singularités dans les mesures qui n'étaient pas incluses dans nos simulations. L'origine de ces dernières semble être due à la présence d'une relaxation du substrat induite par le film mince. Cet effet nous amènes à reconsidérer nos calculs théoriques en augmentant l'épaisseur du substrat dans le but de proposer une nouvelle relaxation du modèle et donc une nouvelle structure de bande. La connaissance des surfaces de Fermi théoriques issues de cette nouvelle relaxation pourraient également permettre de mettre en évidence la reconstruction en (2x2) du ruthénium via le changement de périodicité des états qui lui sont associés.

L'obtention d'un nouveau temps de faisceau permettrait également de mesurer l'oxyde de silicium en SXRD, pour lequel le désaccord est plus flagrant. Le croisement de ces deux jeux de données avec l'ensemble de nos études DFT, STM et XPS/ARPES devrait conforter les conclusions de ce travail. En attendant cette période de mesure et de calcul des tests de changement de substrats ont été effectués avec l'élaboration d'une monocouche d'oxyde de germanium à la surface du platine. L'unique résultat obtenu sur cette croissance montre une structure de bande très proche de celle de l'oxyde de silicium sur ruthénium, illustrant à nouveau l'importance de l'interaction entre ces films minces et leurs substrats. Un autre changement de substrat a aussi été opéré mais cette fois-ci à des fins technologiques. En effet l'élaboration d'une couche mince de ruthénium sur saphir a permis une première croissance d'une monocouche d'oxyde de germanium à sa surface. Ce succès permet d'entrevoir la croissance de l'oxyde de silicium bicouche sur ce même substrat dans le but d'en réaliser son exfoliation pour l'intégrer dans un empilement de matériaux bidimensionnels. Cela ouvre la porte à d'éventuelles collaborations avec nos échantillons.

Annexes

Cellule de production d'oxygène atomique de type ECR



1. Schéma de principe d'une cellule ECR

Les sources d'ions ou d'atomes de type ecr (*Electron Cyclotron Resonance*) permettent de former des entités neutres ou chargées à partir d'un gaz atomique ou moléculaire. Techniquement elle se compose à minima de :

- D'une enceinte sous vide où règne un vide situé entre 10^{-3} mbar et 10^{-7} mbar.
- D'un système d'injection de gaz.
- D'un système magnétique axial et radial assurant la création des conditions de résonnance cyclotronique et le confinement du plasma.

- D'un système permettant de générer une onde électromagnétique haute fréquence
- D'un système d'extraction ou de neutralisation des ions formés

Le principe de fonctionnement est relativement élaboré. Une onde électromagnétique ayant une fréquence dans le domaine du GHz est générée puis envoyée dans une enceinte sous ultravide, elle contient également des lignes de flux magnétique axiales et un gaz à ioniser. Chaque électron tourne autour des lignes de flux avec une fréquence qui est proche de celle de l'onde électromagnétique. De cette façon il est possible d'observer un transfert d'énergie de l'onde vers les électrons permettant l'ionisation des atomes. Le plasma ainsi formé est confiné par un second système magnétique radial. A ce stade il existe deux modes de fonctionnement, soit l'utilisateur veut extraire des particules chargées du plasma soit il veut des atomes neutres. L'extraction des atomes chargés est assurée par l'application d'un champ électrique à une des extrémités de la cavité alors que celle des particules neutres se fait sans. Cependant pour assurer la neutralité du faisceau d'atomes produit un piège électromagnétique peut-être placé à la sortie de la cellule. La production d'espèces neutres est utile lorsque le gaz injecté dans la cellule est moléculaire. Dans notre cas nous nous sommes servis de cette cellule pour obtenir de l'oxygène atomique mais il est tout à fait possible de le faire avec d'autres gaz.

Publications et Curriculum vitæ

- [1] J. GRANET, M. SICOT, I. C. GERBER, G. KREMER, Th. PIERRON, B. KIERREN, L. MO-REAU, Y. FAGOT-REVURAT, S. LAMARE, F. CHÉRIOUX et D. MALTERRE : Adsorptioninduced kondo effect in metal-free phthalocyanine on ag(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 124:10441, 2020. URL https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11141.
- [2] G. KREMER, J.C. ALVAREZ QUICENO, S. LISI, Th. PIERRON, C. GONZALEZ, M. SI-COT, B. KIERREN, D. MALTERRE, J. RAULT, P. LE FEVRE, F. BERTRAN, Y. DAPPE, J. CORAUX, P. POCHET et Y. FAGOT-REVURAT : Electronic band structure of ultimately thin silicon oxide on ru(0001). ACS Nano, 13:4720, 2019. URL https: //doi.org/10.1021/acsnano.9b01028.
- [3] G. KREMER, J.C. ALVAREZ QUICENO, S. LISI, Th. PIERRON, C. GONZALEZ, M. SI-COT, B. KIERREN, D. MALTERRE, J. RAULT, P. LE FEVRE, F. BERTRAN, Y. DAPPE, J. CORAUX, P. POCHET et Y. FAGOT-REVURAT : Dispersing and semiflat bands in the wide band gap two-dimensional semiconductor bilayer silicon oxide. 2D Materials, 2021. URL https://doi.org/10.1088/2053-1583/abf715.
- [4] G. KREMER, K. ZHU, Th. PIERRON, V. FOURNEE, J. LEDIEU, S. ANDRIEU, B. KIER-REN, L. MOREAU, D. MALTERRE, K. HE, Q. XUE, Y. FAGOT-REVURAT et Y. LU : Recovery of surface state bands after desorption of te capping layer on (bi_{1-x}sb_x)₂te₃ ternary topological insulators. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52:494002, 2019. URL https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab3fc3.
- [5] Th. PIERRON, J.C. ALVAREZ QUICENO, G. KREMER, C. GONZALEZ, M. SICOT, B. KIERREN, O. KURNOSIKOV, D. MALTERRE, J. RAULT, P. LE FEVRE, F. BERTRAN, Y. DAPPE, J. CORAUX, P. POCHET et Y. FAGOT-REVURAT : Interplay between structure and band structure in ultimately thin germanium oxide. 2021. En préparation.
- [6] Th. PIERRON, Y. FAGOT-REVURAT, B. KIERREN, F. FREZZA, S. COLONA, G. CONTINI et COLLABORATEURS : Ruthenium phthalocyanine self-assembly on ag(100) : morphology and electronic properties. 2021. En préparation.
Thomas PIERRON

Doctorant en Physique

	Expériences de recherche académique
2017 - 2021	Doctorant dans un laboratoire de Physique , <i>IJL Nancy (54), équipe surfaces et spectroscopies</i> , Contribution à l'étude des propriétés de l'interface métal/oxyde GeO/Ru(0001) par STM, XPS/ARPES et SXRD.
Février – Juin 2017	Stagiaire dans un laboratoire de Physique , <i>IJL Nancy (54), équipe sur-</i> <i>faces et spectroscopies</i> , Étude de la structure de bande dépendant du spin par photoémission.
Janvier – Février 2016	Stagiaire dans un laboratoire de Physique, IJL Nancy (54), équipe nano- magnétisme et électronique de Spin, Injection et détection de courant de spin dans une mono-couche de WSe_2 .
Mai – Juin 2015	Stagiaire dans un laboratoire de Physique , <i>CRM2 Nancy (54)</i> , Étude de matériaux moléculaires à transition de spin par spectroscopie infrarouge.
	Compétences
Dispositif expérimental en laboratoire	Spectroscopie d'éléctrons (rayons X et Ultraviolet), diffraction d'électrons, microscopie en champ proche (STM)
Dispositif expérimental sur synchrotron	Spectroscopie d'éléctrons (rayons X et Ultraviolet), diffraction des rayons X de surface
Environement de travail	Salles blanches et ultravide (UHV)
Traitement de données	Origin, IgorPro, Gwyddion et WSxM
Éditeur de texte	Suite Microsoft Office et Latex
Langue	Français, Anglais scientifique lu
	Formations
2015 - 2017	Master de Physique, Université de Lorraine (54). Spécialité Matière Condensée et Nanotechnologie, mention bien
2012 - 2015	Licence Générale de Physique-Chimie , Université de Lorraine (54). Spécialité Physique, mention bien
2011 - 2012	Année de classe préparatoire aux grandes écoles , Lycée Châtelet (59). BCPST
2010 - 2011	Baccalauréat , Lycée Claude Gellée Epinal (88). Section scientifique, spécialité Physique-Chimie, mention assez bien

Contribution to the study of the properties of GeO/Ru(0001) metal oxide interface by STM, XPS/ARPES and SXRD

Abstract

This thesis manuscript is dedicated to the study of silicon (SiO) and germanium (GeO) oxides in their ultra-thin forms. Developed by molecular beam epitaxy on the surface of a ruthenium (0001) crystal, these systems can exist in two stable phases. The first one is a monolayer connected to the substrate by covalent bonds forming a metal-oxide interface. The second one is a weakly interacting bilayer disconnected from the substrate. The weakness of the Van der Waals interactions allows its exfoliation to integrate it into functional heterostructures. In this thesis we study the relationship between structural and electronic properties of these two-dimensional (2D) materials by combining scanning tunneling microscopy (STM), angle-resolved photoemission (XPS, ARPES), surface X-ray diffraction (SXRD) and modelling by DFT methods. Some of our measurements (XPS, ARPES and SXRD) were obtained using synchrotron radiation. If the properties of the silicon oxide (SiO) bilayer are well understood, the description of the electronic properties of the metal-oxide interface proves to be more complex with the impossibility of reconciling the calculations with our ARPES measurements. To understand the origin of this disagreement, we studied the GeO/Ru(0001) interface in the monolayer regime. Our STM and XPS studies validated the atomic model proposed by DFT, including the rotation of Ge-O-Ge bonds and the presence of an interstitial oxygen. Complementary structural studies by SXRD validated the epitaxial relationship proposed by the calculation. Finally, the measured band structure is close to the DFT predictions, contrary to SiO, even if a small disagreement remains. This can be interpreted as an overestimation of the metal oxide bond strength by the calculation introducing a band gap at the Gamma point and at the K point not experimentally visible in ARPES in the case of SiO. Further SXRD measurements on SiO will support this hypothesis.

Keywords : Structural and electronic properties, ultrathin oxides, two-dimensional materials, scanning tunneling microscopy, photoemission, surface X-ray diffraction.

Contribution à l'étude des propriétés de l'interface métal oxyde GeO/Ru(0001) par STM, XPS/ARPES et SXRD

Résumé

Ce manuscrit de thèse est dédié à l'étude des oxydes de silicium (SiO) et de germanium (GeO) sous forme ultramince. Elaborés par épitaxie par jet moléculaire à la surface d'un cristal de ruthénium (0001), ces systèmes peuvent exister sous deux phases stables. La première est constituée d'une monocouche connectée au substrat par des liaisons covalentes formant une interface métal oxyde. La seconde est quant à elle constituée d'une bicouche en interaction faible déconnectée du substrat. La faiblesse des interactions de Van der Waals permet son exfoliation pour l'intégrer dans des hétérostructures fonctionnelles. Dans cette thèse nous étudions la relation entre structure et propriétés électroniques de ces matériaux bidimensionnels (2D) en combinant la microscopie champ proche (STM), la photoémission X et UV résolue en angle (XPS, ARPES), la diffraction X de surface (SXRD) et la modélisation par des méthodes DFT. Une partie de nos mesures (XPS, ARPES et SXRD) ont été obtenues à l'aide du rayonnement synchrotron. Si les propriétés de la bicouche d'oxyde de silicium (SiO) sont bien comprises, la description des propriétés électroniques de l'interface métal-oxyde s'avère plus complexe avec l'impossibilité de réconcilier les calculs *ab initio* avec nos mesures ARPES. Pour comprendre l'origine de ce désaccord, nous avons étudié l'interface GeO/Ru(0001) dans le régime de la monocouche. Nos études STM et XPS ont permis de valider le modèle atomique proposé par la DFT, incluant la rotation des liaisons Ge-O-Ge et la présence d'un oxygène interstitiel. Des études structurales complémentaires par SXRD ont permis de valider la relation d'épitaxie proposée par le calcul. Enfin, la structure de bande mesurée se rapproche des prédictions DFT contrairement au SiO même s'il persiste un faible désaccord. Celui-ci peut s'interpréter comme une surestimation de la force de la liaison métal oxyde par le calcul introduisant une bande interdite au point Gamma et au point K non visibles expérimentalement en ARPES dans le cas de SiO. Des mesures SXRD complémentaires à venir sur SiO permettront d'étayer cette hypothèse.

Mots-clefs : Propriétés structurales et électroniques, oxydes ultraminces, matériaux bidimensionnels, microscopie à effet tunnel, photoémission, diffraction de surface des rayons X.