



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# Etude des propriétés structurales et spectroscopiques des couches ultra-minces d'alcalins déposées sur Si(111)-B

Thèse présentée le 08/01/2010 à 14H00

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy-Université**  
en Physique et Matériaux

**par : Luis Cardenas**

Composition du jury :

Rapporteurs :	Guy Le Lay	Professeur Université de Marseille
	Frank Palmino	Professeur Université de Franche-Comté
Invités :	Anne Lafosse	Professeur Université d'Orsay
	Amina Taleb-Ibrahimi	Directrice de recherche au CNRS
Directeurs de thèse :	Daniel Malterre	Professeur Université de Nancy
	Y. Fagot-Revurat	Maître de Conférences Université de Nancy

# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse : Y. Fagot-Revurat et D. Malterre pour m'avoir accueilli durant ma thèse. Je remercie également les membres du jury, sa présidente Amina Taleb-Ibrahimi. Je suis très reconnaissant envers mes rapporteurs Guy Le Lay, Frank Palmino et Anne Lafosse pour avoir accepté de juger ce travail et de m'accorder ainsi leur temps et leur attention. Je dois les remercier pour les rapports en profondeur qu'ils ont rédigé sur mes travaux.

Tiens à remercier tout particulièrement à D. Malterre pour m'avoir accueilli et soutenu au long de ces quatre années. Je lui suis très reconnaissant de sa grande expérience scientifique et de s'amabilité et gentilles, merci beaucoup.

Je tien à remercier chaleureusement à Y. Fagot-Revurat un homme de science passionné, dévoué et perspicace qui à coeur la formation et la réussite de ses disciples, qui m'a permis de développer au cours de ces années, rigueur et méthodologie dans l'analyse et la compréhension des résultats, et m'a donné un certain recul sur de nombreux aspects, théoriques comme pratiques, de la physique. Son bonne humeur et la disponibilité ont été une source de soutien et d'encouragement. Nos échanges scientifiques et humains ont été très fructueux, et m'ont apporté une précieuse expérience du travail de recherche en équipe. Toute simplement merci beaucoup. Je voudrai également remercier à B. Kierren pour ses conseils et disponibilité pendant mon travail sur le STM, et à Luc Moreau pour sa gentilles et soutien technique, finalement à mes camarades Clemont Didiot et Cédric Tournier pour sa collaboration et soutien dans les moments difficiles.

Enfin, j'adresse mes vives reconnaissances à ma famille et particulièrement à Maira, qui ma soutenu tout au long de ces années, et dont le soutien indéfectible a été une vraie source de réconfort et de motivation. Je leur dédie cette thèse.

# Résumé

Les propriétés structurales et électroniques de films ultra-minces d'alcalins (K,Cs) déposés sur un substrat de  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  ont été étudiés par diffraction d'électrons lents (LEED), spectroscopie Auger, microscopie à effet tunnel (STM) et photoémission (ARPES, XPS). Un état de surface de symétrie s-pz a été mis en évidence par photoémission résolue en angle celui-ci présentant un maximum au taux optimal. Le site d'adsorption  $H_3$  a été identifié par IV-LEED en accord avec les prédictions théoriques. Nos mesures ARPES mettent en évidence un repliement de la bande de surface, son caractère fortement isolant ainsi qu'une largeur de bande très étroite. Dans le cas des dépôts de Césium, le gap est cependant réduit et il apparaît du poids spectral au niveau de Fermi. Ces résultats sont a priori en accord avec le caractère corrélé de ces états, ceux-ci ayant été définis initialement comme des isolants de Mott. Cependant, nous mettons en évidence dans ce travail une nouvelle reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  caractérisée par un quadruplement de la maille de surface et associée à un gain d'énergie des électrons participant à l'état de surface. De plus, la dépendance en température des spectres de photoémission suggère un fort élargissement Franck-Condon associé à un fort couplage électron-phonon. L'étude des raies de coeur par photoémission haute résolution sur la ligne CASSIOPEE (synchrotron SOLEIL) nous a permis de mettre en évidence un ordre de charge à la surface pour les deux types de reconstruction observées en LEED. Tous nos résultats expérimentaux indiquent un fort couplage avec le réseau des électrons de l'état de surface induit par les alcalins ce qui n'a jamais été reporté auparavant ni fait l'objet de prédictions. Un scénario basé sur l'établissement d'une onde de densité de charge à la surface dans la limite d'un fort couplage électron-phonon est proposé. Il est proposé que la limite de l'isolant bi-polaronique soit atteinte dans le cas des couches ultra-minces d'alcalins/Si(111) offrant ainsi la possibilité d'étudier le comportement des électrons fortement couplés au réseau en présence de corrélations électroniques sur un réseau triangulaire.

# Abstract

Low energy electron diffraction (LEED), Auger spectroscopy, scanning tunneling microscopy (STM) and angle-resolved photoemission (ARPES) have been used to study ultrathin films of alkali atoms deposited on  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B surface. An alkali-induced surface state of s-pz symmetry has been evidenced by photoemission being maximum close to the saturation coverage of  $1/3$  monolayer. A quantitative IV-LEED study evidences the  $H_3$  alkali adsorption site as predicted by ab initio calculations. High resolution ARPES data presented in this work evidence a band-folding, a large alkali-dependent semi-conducting gap and a narrow bandwidth. The Cs- induced surface band is shown to present a smaller gap together with a non-zero spectral weight at the Fermi level. These results are a priori consistent with the correlated nature of these materials, the Harrison criterion  $U/W \gg 1$  being fulfilled for these half-filled surface bands. Moreover, a novel  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  lattice and charge ordering has been discovered below 300 K characterized by a quadrupling of the unit cell and a net energy gain for the surface band. In addition, the temperature dependence of the ARPES spectra suggests these materials are characterized by a strong electron-phonon coupling. High resolution core-levels photoemission spectroscopy recorded at the CASSIOPEE beamline (synchrotron SOLEIL) evidence a local charge ordering at surface in both phases. The corresponding band mapping agree well with the  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  symmetry also for both phases. All these experimental results sign a strong interplay between the charge and lattice degrees of freedom which have never been predicted for these semiconducting surfaces. Therefore, a scenario assuming a charge density wave at surface in the strong electron-phonon coupling limit is proposed. As a striking point, the bipolaronic insulating ground state is proposed to be reached making these alkali/Si(111) semi-conducting surfaces model systems to study polaronic signatures on the physical properties of low dimensional strongly correlated materials.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
1.1	La transition Métal-Isolant de Mott . . . . .	7
1.2	Instabilité de Peierls et systèmes à ondes de densité de charge . . . . .	11
1.3	Introduction à la surface de Si(111) . . . . .	14
1.3.1	Structure et propriétés électroniques du $Si(111) - 7 \times 7$ . . . . .	15
1.3.2	Structure et propriétés électroniques du $Si(111) - 2 \times 1$ . . . . .	17
1.3.3	Interfaces adatoms/Si(111) et sites d'adsorption $T_4$ et $S_5$ . . . . .	19
1.3.3.1	Surface de Si(111) passivée . . . . .	19
1.3.3.2	Autres interfaces adatome/Si(111) . . . . .	20
1.4	Les surfaces semi-conductrices corrélées . . . . .	21
1.4.1	Etats de surface métalliques corrélés : (Pb,Sn)/Ge(111), Sn/Si(111) . . . . .	21
1.4.2	Etats de surface isolants de Mott : SiC(0001), $(K, Cs)/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - B$ . . . . .	25
1.4.3	Problématique . . . . .	25
1.5	Plan du manuscrit . . . . .	27
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>29</b>
2.1	Dispositif expérimental SUSPECT . . . . .	29
2.1.1	Description générale . . . . .	29
2.1.1.1	Chambre d'élaboration et caractérisation de surfaces (épitaxie) . . . . .	30
2.1.1.2	La chambre STM . . . . .	31
2.1.1.3	La chambre de photoémission . . . . .	32
2.1.2	Adaptation du dispositif à l'étude des surfaces semi-conductrices . . . . .	34
2.2	Outils d'investigation structural et chimique . . . . .	35
2.2.1	La spectroscopie Auger . . . . .	35
2.3	Microscopie et spectroscopie à effet tunnel . . . . .	36
2.3.1	Principe de l'effet tunnel à 1D . . . . .	37
2.3.2	Intensité du courant tunnel dans le modèle de Bardeen . . . . .	37
2.3.3	Mesure STM . . . . .	39
2.4	Technique de diffraction de surface (LEED) . . . . .	43
2.4.1	généralités . . . . .	43
2.4.2	Réseau réciproque . . . . .	43
2.4.3	IV-LEED Dynamique . . . . .	46
2.5	Spectroscopie de photoélectrons . . . . .	49
2.5.1	Principe de la photoémission . . . . .	49
2.5.2	Approche à un électron . . . . .	52
2.5.2.1	Expression de la probabilité de transition . . . . .	52
2.5.2.2	Le modèle à trois étapes . . . . .	52
2.5.2.3	Excitation optique d'un électron dans le solide . . . . .	52
2.5.2.4	Transfert de l'électron vers la surface . . . . .	53
2.5.2.5	Franchissement de la surface . . . . .	53

2.5.3	Généralités de ARPES(Angle resolved photoemission spectroscopy) . . . . .	55
2.5.4	Approche à N électrons . . . . .	55
2.5.4.1	Fonction spectrale et probabilité de transition . . . . .	58
2.5.5	Photoémission à CASSIOPEE (synchrotron-SOLEIL) . . . . .	61
2.5.5.1	Le rayonnement synchrotron . . . . .	61
2.5.5.2	Dispositif expérimental de la ligne de lumière CASSIOPE . . . . .	62
2.5.5.3	Structure de bande et polarisation à CASSIOPEE . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>67</b>
3.1	Etude du substrat $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . . . . .	67
3.1.1	La surface de silicium (111) . . . . .	67
3.1.2	Elaboration et caractérisation du substrat $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . . . . .	69
3.1.3	Analyse structurale du substrat par <i>STM</i> et <i>LEED</i> . . . . .	69
3.1.4	Caractérisation chimique du substrat de <i>SiB</i> à l'aide de la spectroscopie Auger . . . . .	72
3.1.5	Propriétés électroniques - structure de bande du substrat . . . . .	73
3.1.6	Conclusion . . . . .	77
3.2	L'interface $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . . . . .	78
3.2.1	Elaboration et caractérisation de l'interface 0.33 MC K/SiB . . . . .	78
3.2.2	Structure de bande et état de surface à 300K . . . . .	81
3.2.3	Analyse de la forme de raie . . . . .	84
3.3	Etude de la nouvelle phase $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-}0.33\text{MC-K/SiB}$ . . . . .	87
3.3.1	Propriétés structurales de la reconstruction $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ à basse température . . . . .	87
3.3.2	L'état de surface à la transition $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . . . . .	89
3.3.3	Conclusion . . . . .	93
3.4	Effets de substitution K-Cs . . . . .	94
3.4.1	Structure de bande de l'interface Cs/SiB dans la phase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . . . . .	94
3.4.2	La transition $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ dans l'interface Cs/SiB . . . . .	96
3.4.3	Quelques résultats complémentaires sur la croissance (K,Cs)/SiB . . . . .	99
3.4.4	Conclusion . . . . .	103
3.5	Résultats synchrotron . . . . .	104
3.5.1	Etudes des effets de la polarisation sur la bande de valence . . . . .	104
3.5.2	Evolution des raies de coeur avec le taux de couverture . . . . .	107
3.5.3	Analyse quantitative et transferts de charge . . . . .	110
3.5.4	"Band-mapping" et surface de Fermi . . . . .	115
3.6	Analyse structurale quantitative par I(V)-LEED . . . . .	120
3.6.1	Calcul des déphasages et principes d'optimisation de la structure . . . . .	120
3.6.2	Analyse structurale du substrat $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . . . . .	122
3.6.3	Analyse structurale de l'interface $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . . . . .	125
3.6.4	Analyse structurale de l'interface $Cs/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . . . . .	128
3.6.5	Conclusion . . . . .	130
<b>4</b>	<b>Discussion</b>	<b>131</b>
4.1	Bilan des résultats expérimentaux . . . . .	131
4.2	Approche en couplage faible : calculs ab-initio et instabilités de la surface de Fermi . . . . .	132
4.2.1	Structure de bandes et surface de Fermi . . . . .	132
4.2.2	Modèle de fluctuations dynamiques-reconstruction $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$ . . . . .	135
4.3	Approche en couplage fort : le modèle de Holstein-Hubbard . . . . .	139
4.3.1	Le modèle de Holstein-Hubbard . . . . .	139
4.3.2	Analyse des données dans le cadre du modèle de Holstein-Hubbard . . . . .	140
4.4	modèles possibles de structure . . . . .	146

*TABLE DES MATIÈRES*

6

4.5 Conclusions et perspectives . . . . . 150

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 La transition Métal-Isolant de Mott

Dans un cristal, le recouvrement des orbitales de valence (intégrale de saut  $t$ ) combiné à la topologie du réseau donne lieu à la formation de la structure de bande. Dans le cas d'un métal normal, la bande de valence est partiellement remplie (figure 1.1-a) conduisant à une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, celle-ci gouvernant les propriétés électroniques. En revanche, si la bande de valence est pleine et séparée de la bande de conduction par une bande interdite  $E_g$  de quelques eV cela définit un semi-conducteur ( $E_g < 2$  eV) ou bien un isolant de bande ( $E_g > 2$  eV).

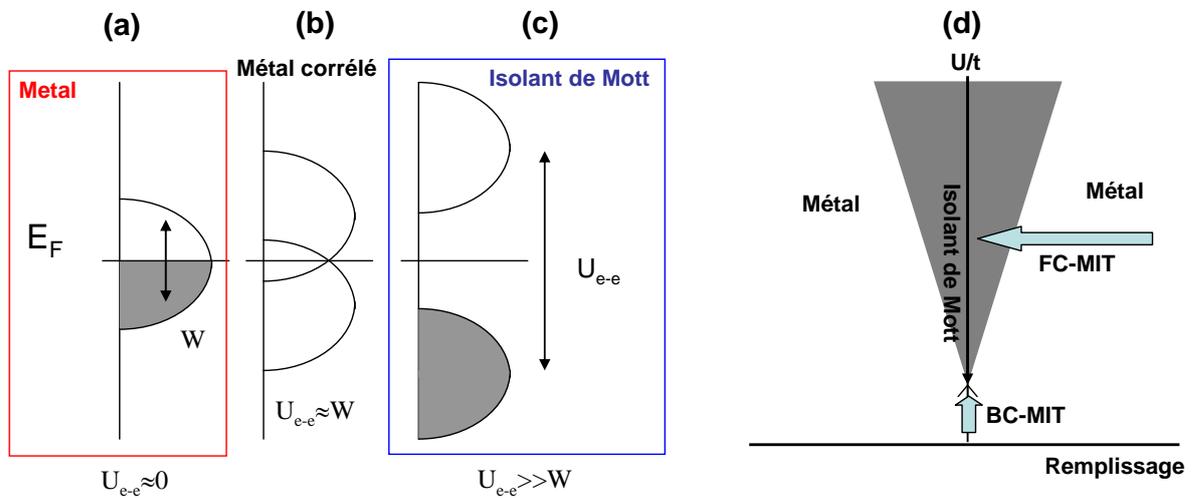


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la transition de Mott : phase métallique (a), métal corrélé (b), phase isolante (c). Schéma de principe de la transition de Mott en fonction du remplissage (FC-MIT) et de la largeur de bande (BC-MIT) (d).

Les propriétés électroniques de la plupart des matériaux sont alors bien comprises dans des modèles ab-initio négligeant les interactions entre électrons. La modélisation des propriétés physiques résulte de la résolution de l'équation de Schrodinger pour des électrons soumis à un potentiel moyen créé par les ions et les autres électrons sur la base de fonctions d'onde mono-électroniques. Cependant, il existe des matériaux comme par exemple certains oxydes de métaux de transition, pour lesquels on observe un comportement fortement isolant malgré un remplissage partiel de la bande de valence. Ce comportement trouve son origine dans les interactions électron-électron (répulsion Coulombienne entre électrons  $U_{e-e}$ ) qui défavorisent la

délocalisation des électrons au profit d'une localisation de Mott (1 électron par site) [1, 2]. Le modèle de Hubbard a été proposé pour expliquer ce type de transition métal isolant. Deux paramètres importants sont utilisés dans ce modèle : (i) la répulsion Coulombienne  $U_{e-e}$  qui défavorise la double occupation d'un site, (ii) la probabilité de saut de l'électron  $t$  qui contribue à abaisser son énergie et fixe la largeur de bande  $W$ . La figure 1.1 présente un schéma de principe de la transition métal-isolant induite par les corrélations en focalisant sur la densité d'états à proximité du niveau de Fermi dans le cas d'un modèle simpliste à une bande demi-remplie (1 électron par site). Si les interactions sont négligeables devant de la largeur de bande, les propriétés électroniques seront celles d'un métal normal (figure 1.1-a) et bien comprise par les calculs ab-initio. En revanche, si  $U_{e-e} \gg W$  le système transite vers un état isolant caractérisé par une demi-bande pleine (bande de Hubbard inférieure) séparée d'une demi-bande vide (bande de Hubbard supérieure) par le gap de Mott  $E_g = U$ . Des calculs plus élaborés montrent que l'état isolant apparaît pour  $U/W > 1.6$ . L'état métallique proche de la transition métal-isolant de Mott (métal corrélé figure 1.1-b) présente des propriétés spectroscopiques, magnétiques et de transport très différentes des métaux ordinaires [3].

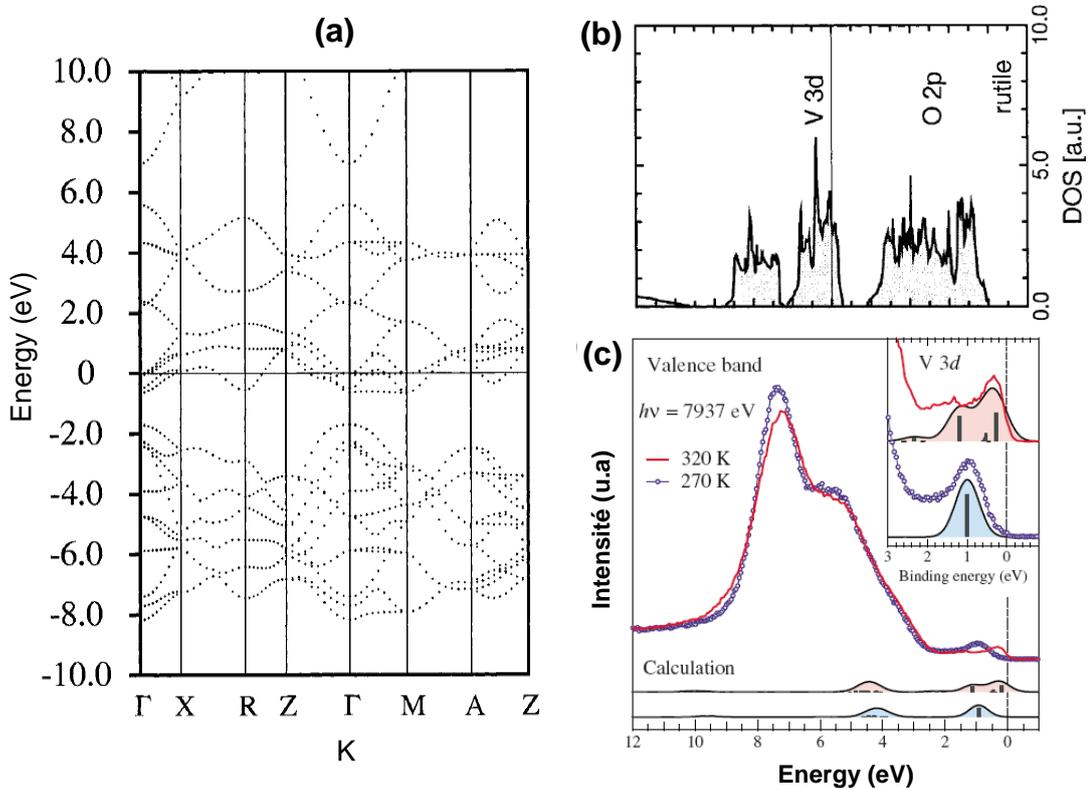


FIGURE 1.2 – (Structure de bande(a) et densité d'états (b) calculées dans le cas de  $VO_2$  tétragonal (rutile) d'après référence [4] ; Spectre de photoémission de  $VO_2$  mesuré à  $h\nu=7937$  eV au travers de la transition métal-isolant et comparé aux calculs prenant en compte les corrélations électroniques d'après référence [5] (c).

Cette transition de Mott a été observée dans de nombreux oxydes de métaux de transition [3]. En effet, les propriétés électroniques de ces systèmes sont gouvernées principalement par les électrons  $d$  formant une bande étroite (quelques eV) du fait du faible recouvrement des orbitales  $d$  localisées. La figure 1.2 présente une comparaison de la structure de bande calculée par une méthode ab-initio (LDA) avec la structure de bande mesurée par photoémission et calculée

dans une approche N-corps dans le cas du composé  $VO_2$ . La transition métal-isolant apparaît en dessous de 300 K sous la forme d'un transfert de poids spectral depuis le niveau de Fermi (excitations de basse énergie) vers les hautes énergies de liaison (de l'ordre de 1 eV) formant ainsi la bande de Hubbard inférieure avec un demi-gap (état occupé)  $\Delta/2 \approx U/2 = 1$  eV. A l'inverse, la structure de bande calculée dans la phase basse température ( $VO_2$ -rutile) met en évidence un comportement métallique avec une largeur de bande inférieure à 2 eV [5, 4]. De plus, contrairement aux isolants de bande les isolants de Mott possèdent des propriétés magnétiques remarquables qui dépendent fortement de la dimensionalité et en particulier de la topologie de réseau. En effet, même si la double occupation d'une orbitale est défavorable, le recouvrement direct ou indirect de deux orbitales voisines contenant chacune un électron peut donner lieu à une interaction d'échange ou de super-échange (via la liaison métal-oxygène-métal) ferromagnétique ou anti-ferromagnétique. La phase isolante peut donc présenter du magnétisme (localisé), l'état fondamental dépendant de la topologie du couplage ferro- ou anti-ferromagnétique [3].

La transition métal-isolant peut-être contrôlée soit en modifiant la largeur de bande  $W$  (BC-MIT, figure 1.1-d) soit en s'écartant du demi-remplissage par dopage en trous ou en électrons (FC-MIT, figure 1.1-d). Il a été montré que la largeur de bande pouvait être modifiée par substitution iso-électronique comme par exemple dans le cas du composé  $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$  [6, 7]. Le même effet peut être obtenu par substitution d'éléments chimiques de valences différentes comme par exemple dans le cas  $La_{1-x}Sr_xTiO_3$  ou bien dans le cas  $(V_{1-x}(Cr, Ti)_x)_2O_3$  (figure 1.3).

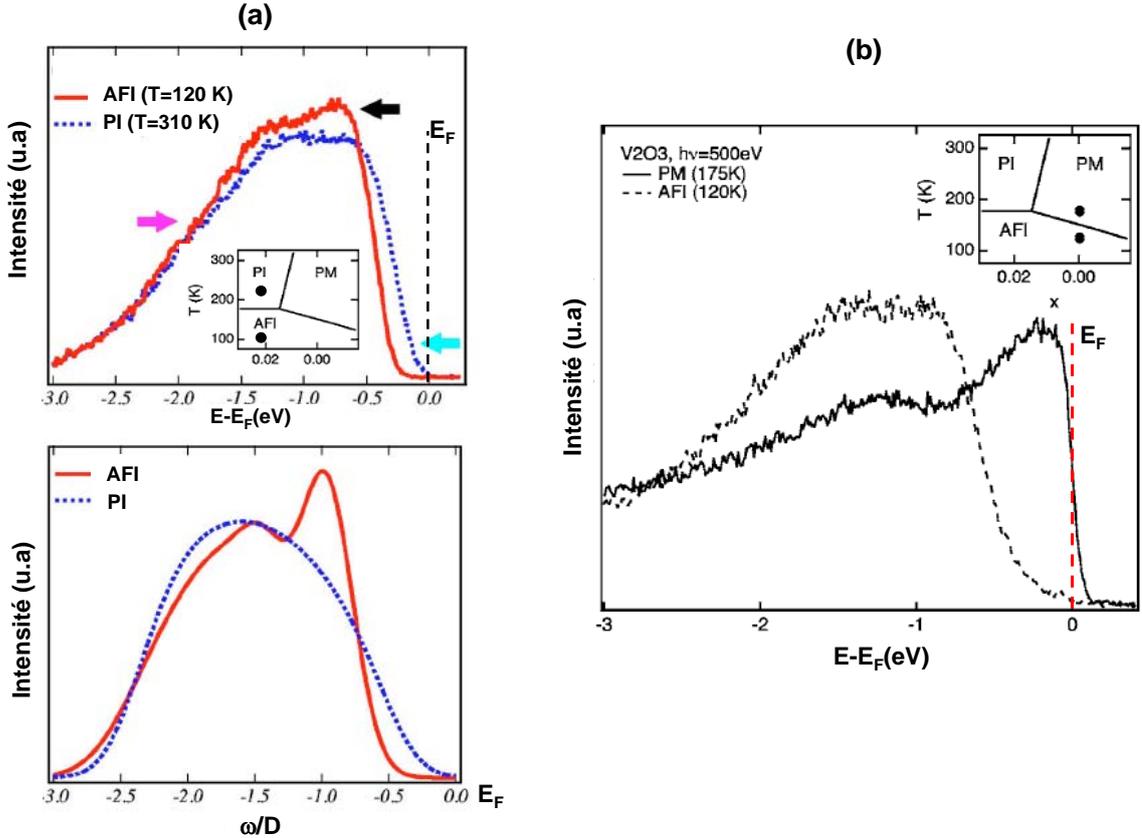


FIGURE 1.3 – Spectres de photoémission expérimentaux (haut) et calculés (bas) de la transition para-antiferromagnétique dans  $(V_{0.98}(Cr, Ti)_{0.02})_2O_3$  [8] (a) ; Spectres de photoémission (PES) de la transition métal-isolant dans  $V_2O_3$  [9] (b).

En effet, suivant la concentration en porteurs de charge introduit par la substitution  $V - Cr$

ou  $V - Ti$ , ce composé présente une phase métallique ou bien une phase isolante paramagnétique avec une transition vers une phase isolante antiferromagnétique à basse température (le diagramme de phases est donné en insert dans les figures 1.3-a,b). Les mesures de photoémission mettent non seulement en évidence la transition métal-isolant (figure 1.3-b) mais montrent aussi une redistribution de poids spectral associée à la transition isolant-isolant et à la mise en ordre antiferromagnétique. A nouveau, seules les simulations théoriques prenant en compte les effets à N-corps (calcul DMFT, [9]) reproduisent la fonction spectrale expérimentale (figure 1.3-a). Parmi les matériaux corrélés présentant un état métallique induit par le dopage, on trouve les cuprates qui présentent dans certain cas une transition vers un état supraconducteur à haute température critique [10].

Un autre moyen de modifier la largeur de bande est de réduire la dimensionalité. En effet, la réduction systématique de la coordinence du réseau de 3D à 1D induit une réduction de la largeur de bande ( $W_{3D} = 12t > W_{2D} = 8t > W_{1D} = 4t$ ). Ceci a été vérifié expérimentalement par photoémission sur de nombreux systèmes puisque c'est un problème intrinsèque à cette technique sondant principalement les propriétés électroniques des surfaces en utilisation standard. En effet, le faible libre parcours moyen des photo-électrons dans la gamme d'énergie considérée habituellement pour accéder aux bandes de valence en laboratoire ou sur synchrotron (10-100 eV) ne permet de sonder que quelques plans atomiques proches de la surface. Du fait de la réduction de la largeur de bande à la surface, les spectres de photoémission montrent souvent une signature plus isolante que ne le sont en réalité les composés en volume [11, 12].

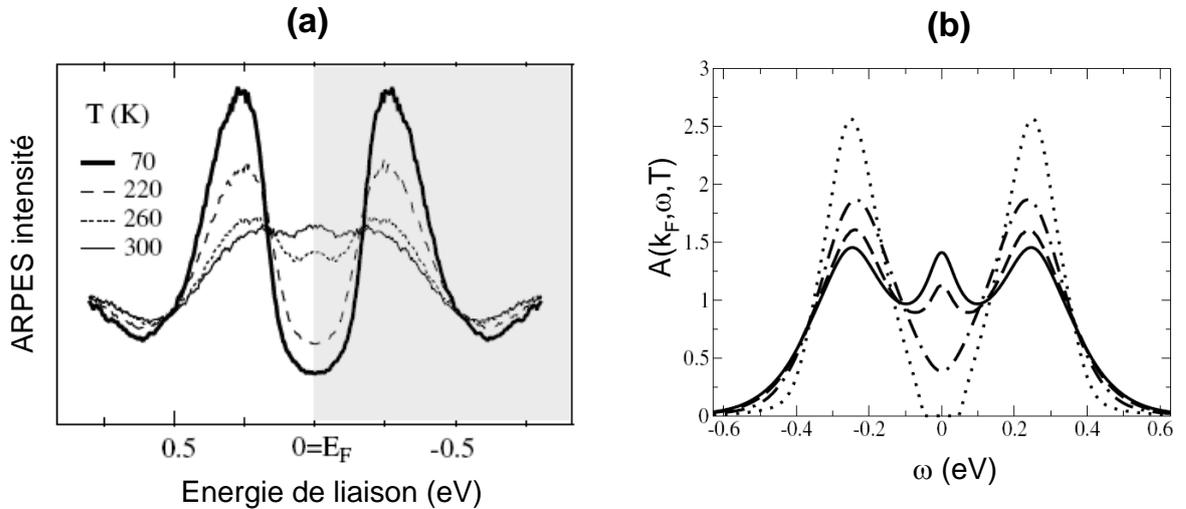


FIGURE 1.4 – (a) Spectres expérimentaux de photoémission symétrisés dans  $1T - TaSe_2$ ; (b) calcul de la fonction spectrale par la méthode DMFT pour différentes valeurs du ratio  $U/W$  d'après la référence [13] (trait plain :  $W=0.5$  eV  $\rightarrow$  trait pointille :  $W=0.36$  eV).

Cela a souvent conduit à une mauvaise interprétation des spectres de photoémission du fait de leur faible sensibilité aux propriétés électroniques de volume. Cette limitation technique est cependant en train d'être corrigée avec l'arrivée de la photoémission laser à basse énergie [14] ainsi que de la photoémission à haute énergie-haute résolution (SXR-ARPES) [15]. La réduction de la largeur de bande à la surface a aussi donné lieu à l'observation de transitions métal-isolant à la surface comme dans le cas du composé  $1T - TaSe_2$  présenté en figure 1.4. En effet, les mesures de photoémission mettent en évidence la suppression de poids spectral au niveau de Fermi au profit d'un état incohérent à plus haute énergie formant la bande de Hubbard inférieure de surface. Il a été montré par ailleurs que ce composé restait métallique en volume. Cette redistribution

de poids spectral est bien prise en compte par le calcul présenté en figure 1.4-b pour une interaction de  $U = 0.5$  eV et une largeur de bande  $W$  variant de 0.5 eV (300 K) à 0.36 eV (70 K) [13].

Finalement, la réduction de la largeur de bande à la surface est pour partie à l'origine des propriétés électroniques remarquables de certaines surfaces semi-conductrices comme nous allons le montrer par la suite.

## 1.2 Instabilité de Peierls et systèmes à ondes de densité de charge

D'une manière générale, une bande demi-remplie est instable vis-à-vis des interactions électron-électron au travers de la transition de Mott, elle l'est aussi vis-à-vis de l'interaction avec le réseau en particulier à basse dimension. Le couplage du gaz d'électrons avec le spectre de phonons d'un solide conduit à la fois à une renormalisation de la masse effective des électrons de faible énergie de vecteur d'onde  $k$  de l'ordre de  $k_F$  (figure 1.5-a) et une renormalisation de l'énergie des phonons impliqués de vecteur d'onde  $q = 2k_F$  (anomalie de Kohn) (figure 1.5-b, [16]).

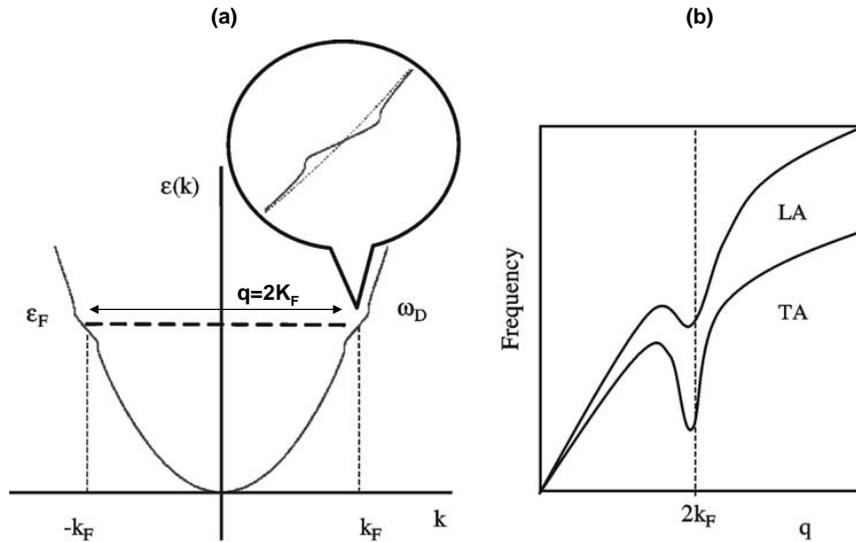


FIGURE 1.5 – (a) Distorsion de la structure de bande autour du niveau de Fermi induit par le couplage e-ph;(b) renormalisation de la fréquence du phonon couplé au gaz d'électrons [16].

Ceci conduit expérimentalement à un changement de pente dans la dispersion associée aux électrons de basse énergie (partie réelle de la self-énergie  $\sigma(k, E)$ ) associée à une modification du temps de vie électronique (partie imaginaire de la self-énergie). L'échelle d'énergie typique caractérisant la renormalisation est l'énergie de Debye dans le cas du couplage avec un continuum de phonons ou bien l'énergie typique du phonon impliqué pour un couplage avec un mode de phonon localisé. Néanmoins, la réponse du gaz d'électrons dépend fortement de la dimensionnalité celle-ci étant divergente à une dimension (figure 1.6-b).

En effet, les seules excitations du gaz d'électron à une dimension sont les excitations à  $q = 0$  et  $q = 2k_F$  comme illustré dans la figure 1.5-a. À une dimension les propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi (nesting, figure 1.6-a) entraînent une divergence de la réponse du gaz d'électrons (figure 1.6-b) qui, en présence d'un couplage avec le réseau, va promouvoir l'établissement d'une transition métal/isolant de type transition de Peierls conduisant à une distorsion de réseau et une modulation de la densité de charge [17]. Ceci est rigoureusement vrai à une

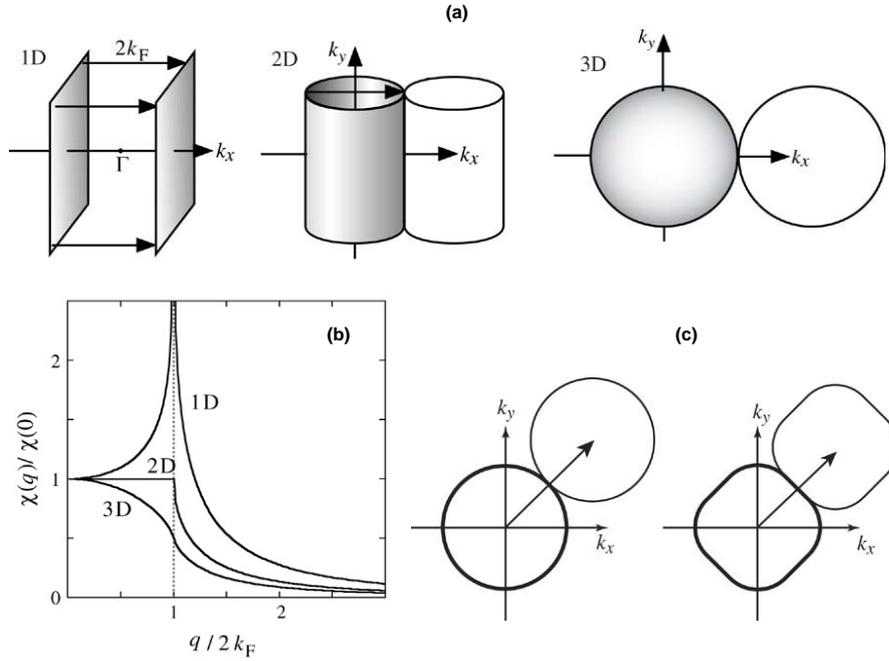


FIGURE 1.6 – (a) Propriétés d’emboîtement de la surface de Fermi à 1D, 2D et 3D; (b) Fonction de Lindhard à  $T=0$  K correspondantes; (c) surfaces de Fermi 2D “sans emboîtement” (gauche) et avec emboîtement partiel (droite).

dimension quelle que soit l’intensité du couplage e-ph. Plus généralement, dès l’instant où un emboîtement même partiel de la surface de Fermi est réalisable (figure 1.6-c), il est possible d’observer au-delà d’un couplage électron-phonon critique la formation d’une onde de densité de charge en dimension 2. Celle-ci est alors caractérisée par une modulation des paramètres de réseau et de la densité de charge de période  $\lambda = \pi/k_F$  (figure 1.7-a) et l’ouverture d’un gap à  $k = \pm k_F$  dans la structure de bande (figure 1.7-b). Dans le régime de couplage faible, le gap  $2\Delta$  est le paramètre d’ordre de la transition métal/isolant, il est proportionnel à la distorsion de réseau et sa dépendance en température suit une loi BCS. Est relié à la température de transition  $T_{MF}$  associée à un traitement en champ moyen par la relation  $2\Delta/k_B T_{MF} \approx 3.5$ . La transition est alors du second ordre et présente un caractère essentiellement displacif. Néanmoins, à une dimension, les fluctuations peuvent conduire à une température de transition inférieure à la température calculée en champ moyen ( $T_c \ll T_{MF}$ ) ce qui a été observé dans certains composés.

Dans ce régime de couplage faible, la période des ondes de densité de charge peut-être commensurable ou bien incommensurable avec le réseau sous-jacent, celle-ci étant fixée par le remplissage électronique c’est-à-dire le vecteur d’onde de Fermi  $k_F$ . Le régime de couplage faible est caractérisé par une vraie phase métallique pour  $T > T_c$ , une faible valeur de gap ( $< 100$  meV), de petits déplacements atomiques ( $< 0.1$  Å), un faible transfert de charge et une grande longueur de cohérence de l’onde électronique (figure 1.8,[18]).

A l’opposé, le régime de couplage fort est lui caractérisé par un gap élevé associé à une phase métallique n’existant qu’à très haute température ( $> 1000$  K) et une transition de phase isolant/isolant impliquant principalement l’établissement d’un ordre à longue distance de l’onde de densité de charge (figure 1.8). Ce type de transition ne présente pas un changement important des propriétés électroniques comme le gap par exemple et possède donc un caractère ordre/désordre très marqué. En couplage fort, la liaison chimique est relocalisée, le réseau fixant

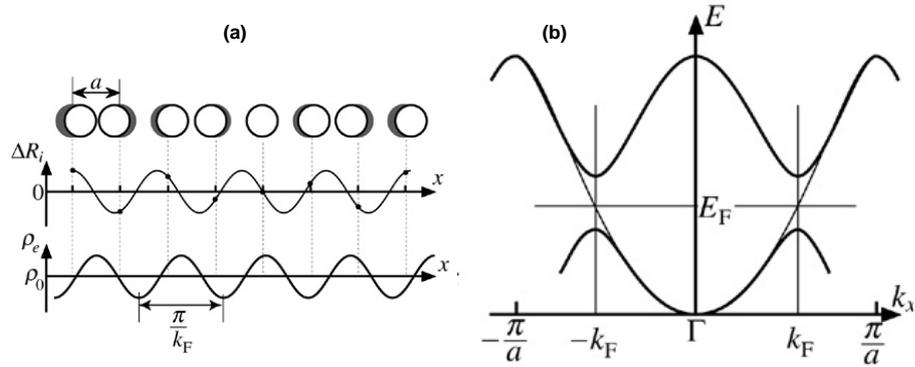


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de la transition de Peierls à 1D : distorsion périodique du réseau et modulation de la densité de charge (a) ; structure de bande correspondante (b).

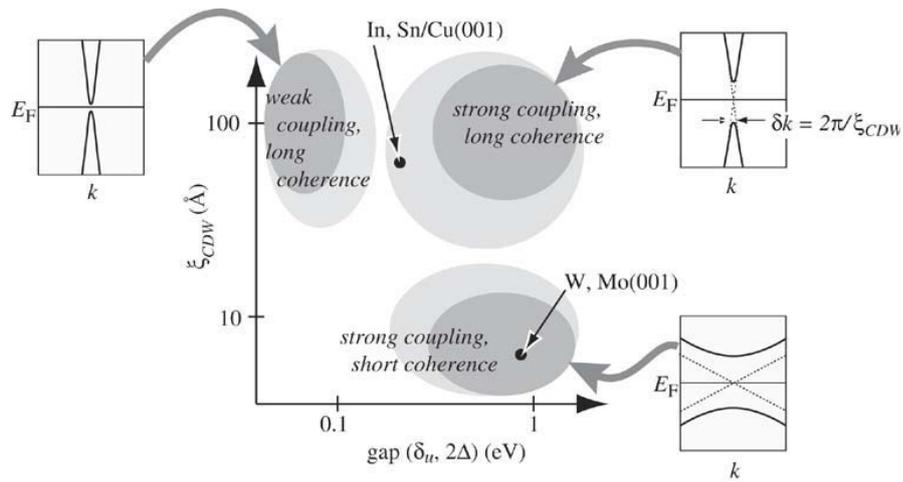


FIGURE 1.8 – Classification des transition de type onde de densité de charge en fonction de la longueur de cohérence  $\xi$  et de l'amplitude du gap  $\Delta$  d'après la référence [18].

donc la périodicité imposant une distorsion de réseau ainsi qu'une modulation de charge commensurable associées à des longueurs de cohérence de quelques paramètres de réseau seulement. La phase haute température présente alors des structures en domaines avec des taches de diffraction correspondant à la surstructure relativement diffuses [19, 18]. Si en couplage faible la transition métal-isolant est gouvernée par l'entropie électronique en couplage fort la transition isolant (ordre à courte distance)-isolant (ordre à longue distance) est gouvernée par l'entropie de réseau.

Dans le cas particulier des surfaces, le couplage électron-phonon est souvent limité au couplage avec certains modes de phonons localisés à la surface. De plus, celle-ci permet une liberté de déplacement supplémentaire dans la direction verticale favorisant le couplage avec le réseau et ainsi l'apparition de nouvelles reconstructions de surface.

### 1.3 Introduction à la surface de Si(111)

Les structures cristallines du Si et Ge sont essentiellement les mêmes : elles consistent en deux cubes à faces centrées, décalés chacun selon la diagonale principale d'un quart de la longueur de celle-ci (structure diamant, figure 1.9-a). En effet, le paramètre de maille pour le silicium dans la structure diamant correspond à 5.43 Å tandis qu'il est de 5.66 Å pour le germanium (figure 1.9-a). Dans la direction (111), les deux structures correspondent à un empilement de bicouches distantes d'environ 6 Å. Le paramètre de maille dans le plan (111) est de  $a_{111} = 3,84$  Å pour le Si et  $a_{111} \approx 4$  pour le Ge(111) (figure 1.9-b). La face (111) présente une symétrie d'ordre trois et possède donc des directions équivalentes par rotation de  $120^\circ$ . Ainsi, les directions (112), (211) et (121) sont équivalentes.

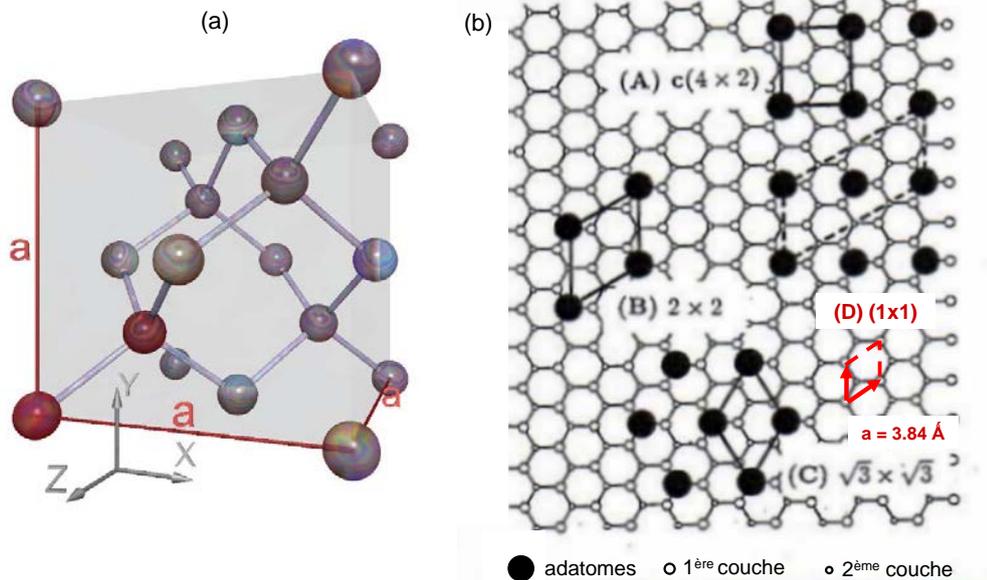


FIGURE 1.9 – (a) Structure cristalline de type diamant du Silicium; (b) différents types de reconstructions proposées pour la surface (111) du silicium et du germanium.

### 1.3.1 Structure et propriétés électroniques du $Si(111) - 7 \times 7$

La reconstruction de surface probablement la plus connue et/ou “reconnue” est celle du  $Si(111) - 7 \times 7$ . Directement liée à l’invention de la microscopie STM du (prix Nobel de Rohrer et Binnig), la reconstruction  $7 \times 7$  a été également l’une des reconstructions les plus étudiées au monde. En effet, cette reconstruction a été observée pour la première fois en 1959 par diffraction d’électrons lents (LEED) [20]. L’étude de cette surface sous ultra vide par diffraction d’électrons en transmission (TEM) a conduit Takayanagi à proposer un modèle atomique en 1985, le Dimer-Adatom-Stacking-fault (DAS) [21]. Celui-ci est unanimement accepté et montre un bon accord avec les premières images tunnel de la  $7 \times 7$  [22]. Le modèle DAS de la  $7 \times 7$  (figure 1.10-a) est caractérisé par 12 adatoms (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche) arrangés en deux demi-cellules reconstruites en  $2 \times 2$ , 6 rest-atomes (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et 1 corner-hole (lacune).

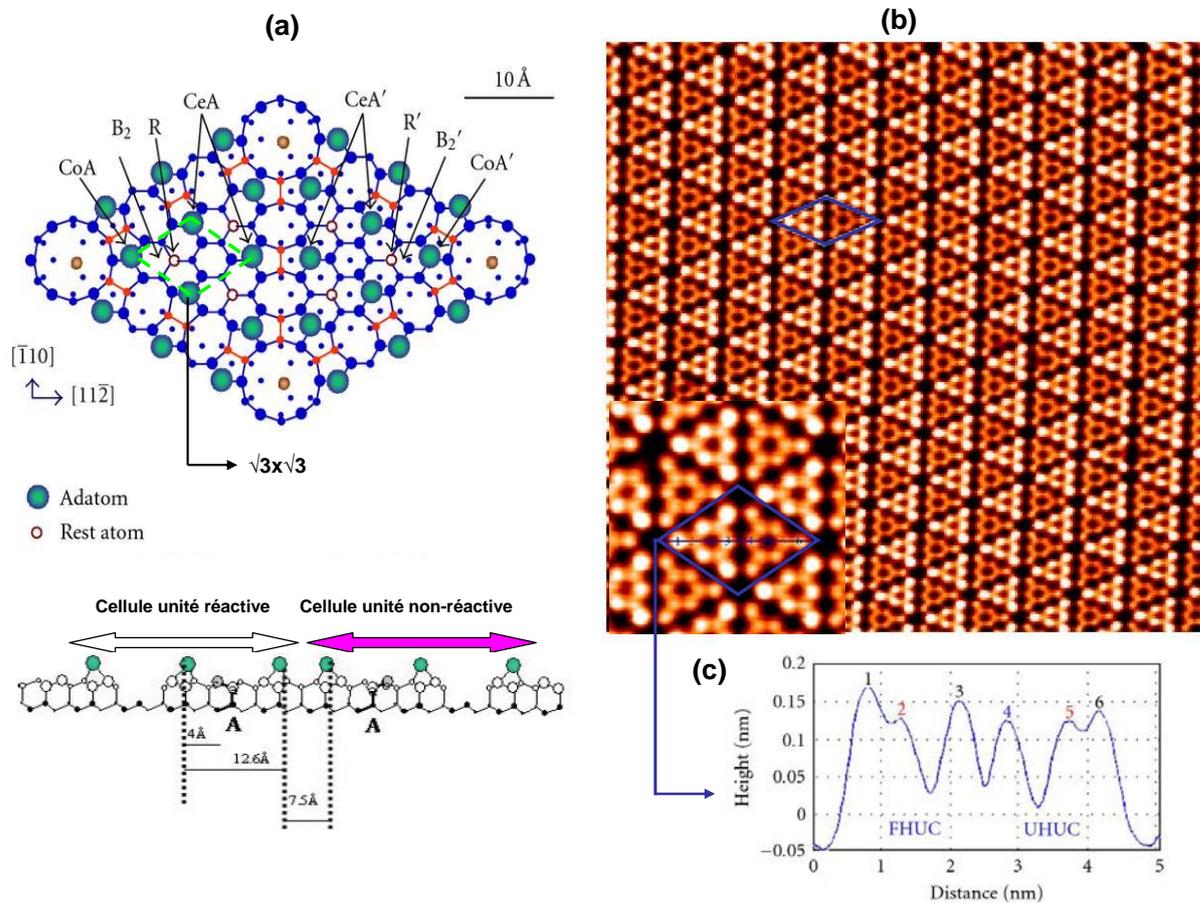


FIGURE 1.10 – (a) Vue de dessus et vue en coupe de la reconstruction  $Si(111) - 7 \times 7$  dans le modèle DAS; (b) Image topographique STM  $80 \times 80 \text{ nm}^2$  enregistrée avec un voltage de  $-1.5 \text{ eV}$  et un courant tunnel de  $0.3 \text{ nA}$ ; (c) Profil STM sur la diagonale de la maille élémentaire  $7 \times 7$  montrent les corner atomes “1,6” rest atomes “2,5” et atomes centraux “3” [23].

La préparation typique de cette surface consiste : en un dégazage la surface de  $Si(111)$  dans le but de désorber l’oxyde de silicium présent à la surface. La désorption de l’oxyde à haute température ( $T > 900^\circ\text{C}$ ) laisse place à une reconstruction  $(1 \times 1)$  qui transite en dessous de  $830^\circ\text{C}$  vers une reconstruction  $7 \times 7$  [24]. Cette reconstruction complexe contient 102 atomes :

- 48 atomes au dessus de la  $1 \times 1$  du  $Si(111)$  (comprenant les dimères)

- 42 atomes (rest-atomes compris) dans la couche supérieure. Cette couche de 42 atomes, due à une dimérisation au bord de la cellule, correspond à une diminution d'atomes par rapport à la  $1 \times 1$  qui en contient 49 atomes, et 12 adatoms [23].

Notons que les reconstructions de surface apparaissent de manière à minimiser l'énergie libre de surface qui comprend généralement une contribution électronique ainsi qu'une contribution associée au réseau. Ainsi, la reconstruction en  $7 \times 7$  consiste en une réduction du nombre de liaisons pendantes de 49 à 19 ce qui est énergiquement plus favorable (12 liaisons pendantes sur les adatoms, 6 sur les rest-atomes et 1 sur le corner-hole). Signalons de plus que la reconstruction  $7 \times 7$  est dissymétrique. La couche d'atomes noté A (première couche au dessus du plan  $1 \times 1$ ) n'est pas parfaite et présente une faute d'empilement. La figure 1.10-a. (bas) décrit la séquence d'empilement Aac et Aab dans les deux demi-cellules. Sur la figure 1.10-c sont représentées les distances entre les adatoms et les rest-atomes mesurées à partir de l'image STM (figure 1.10-b). Lorsqu'on effectue un profil selon la diagonale de la structure  $7 \times 7$ , on détecte bien la position haute des adatoms et la position basse des rest-atomes (dédoublment des deux pics extrêmes). Pour minimiser l'énergie de surface, les atomes des dernières couches se réarrangent pour former un réseau à deux dimensions entraînant une diminution du nombre de liaisons pendantes à la surface. L'image STM en polarité négative (figure 1.10-b) montre bien la dissymétrie de la cellule et les différents adatoms. La demi-cellule contenant la faute d'empilement apparaît plus haute que l'autre, et le contraste des adatoms proches des corner-holes est plus intense que celui des trois autres adatoms. Alors que la surface de Si(111) présente une reconstruction  $7 \times 7$  complexe, la surface Ge(111) affiche une reconstruction  $c(2 \times 8)$  plus simple. En effet, pour le silicium, les contraintes sont plus importantes et la réorganisation de la surface en  $7 \times 7$  les compense en réduisant, de manière plus importante que la  $c(2 \times 8)$ , le nombre de liaisons pendantes (dans un rapport 2,58 contre 2 pour le germanium). Gossmann et al. et Köhler et al. ont constaté que le dépôt d'un film mince de germanium sur du silicium  $7 \times 7$  (d'épaisseur inférieure à 300 nm) conduit à la formation d'une reconstruction Ge  $7 \times 7$ /Si(111) [25, 26]. Avec un dépôt plus important, les contraintes se relaxent, permettant la formation de la  $c(2 \times 8)$ . Ces travaux mettent directement en évidence le rôle de l'énergie de contrainte dans les mécanismes de reconstruction de ces interfaces

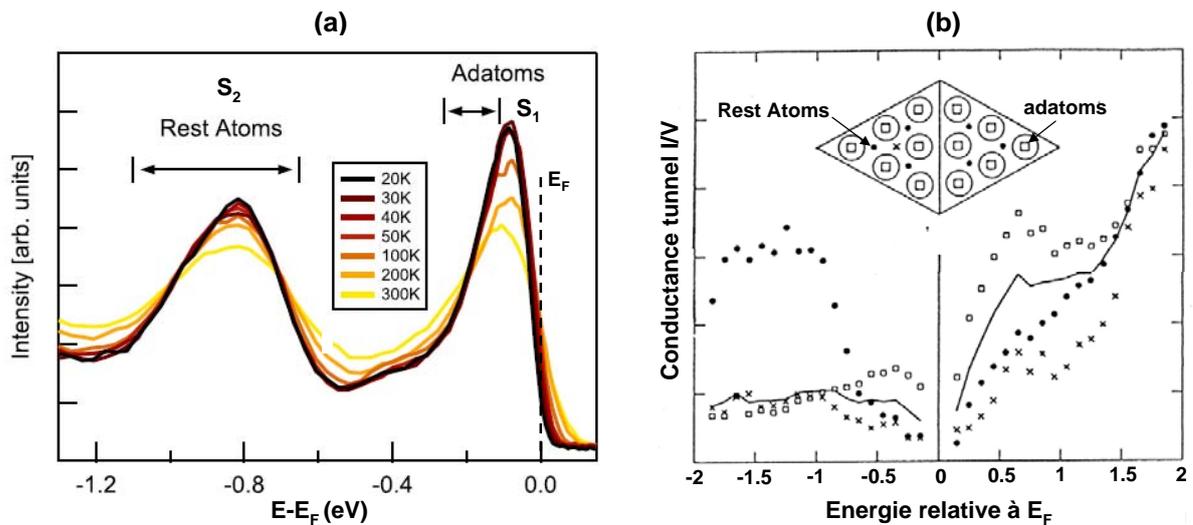


FIGURE 1.11 – (a) Spectres de photoémission en fonction de la température pour l'interface de  $Si(111) - 7 \times 7$  [28]. (b) Conductance  $I/V$  pour divers points de la  $7 \times 7$  : les points noirs correspondent à la détection des rest-atomes et les carrés vides correspondent à la détection des adatoms [27].

Dans le cas particulier de la reconstruction  $7 \times 7$ , le transfert de charge entre les adatoms et les rest-atomes fournit un mécanisme supplémentaire de minimisation de l'énergie. La bande associée aux rest-atomes (état  $S_2$ , figure 1.11-a) prend 6 électrons parmi les 12 participant à l'état de surface associé aux adatoms (état  $S_1$ , figure 1.11-a). L'état de surface  $S_2$  forme donc une bande pleine alors que l'état  $S_1$  devient 1/4 rempli ce qui confère à l'interface  $Si(111) - 7 \times 7$  un caractère métallique (figure 1.11-a,[29]). En revanche, la structure de bande associée à la reconstruction en  $c(2 \times 8)$  du Ge(111) présente un caractère semiconducteur avec un gap d'environ 0.1 eV [30, 31]. Même si les paramètres de maille ne diffèrent que de 4.01 % pour les deux surfaces de Si(111) et Ge(111), il apparaît des différences significatives à la fois dans le type de reconstruction stabilisée et les propriétés électroniques qui leur sont associée. Les mesures de spectroscopie tunnel sur la surface  $Si(111) - 7 \times 7$  présentées dans la figure 1.11-b [27] mettent clairement en évidence une contribution des électrons associés aux rest-atomes pour des tensions supérieures à 0.6 eV. En revanche, pour des tensions plus faibles, seuls les électrons associés aux adatoms contribuent au spectre tunnel. La dépendance en température des spectres de photoémission présentés dans la figure 1.11-a mettent en évidence une forte variation de la largeur de raie associées aux états  $S_2$  et  $S_1$  avec la température. Ceci a été analysé comme une signature du fort couplage électron-phonon caractérisant ces surfaces avec en particulier un couplage avec un mode de phonon bien identifié, plutôt localisé et d'énergie  $\hbar\omega_0 = 70$  meV. L'hypothèse a alors été émise que le couplage e-ph pouvait aussi jouer un rôle dans l'établissement de la reconstruction  $7 \times 7$  mais aussi que d'une manière générale, celui-ci pouvait jouer un rôle prépondérant dans les propriétés électroniques et structurales des surfaces semiconductrices [28]. Par ailleurs, il a été montré que les corrélations électroniques associées à la répulsion coulombienne entre électrons au sein de l'orbitale pendante pouvaient aussi jouer un rôle dans ces interfaces dans la mesure où les largeurs de bande sont fortement réduites malgré le 1/4 remplissage associé à l'état  $S_1$ . Le calcul ab initio basé sur le modèle de reconstruction DAS prédit bien un état  $S_1$  métallique [29] mais des travaux très récents mettent en évidence l'ouverture d'un gap de 0.07 eV à très basse température [32].

### 1.3.2 Structure et propriétés électroniques du $Si(111) - 2 \times 1$

L'autre reconstruction très connue du Si(111) est la reconstruction en  $2 \times 1$ , qu'on obtient en faisant un clivage sous vide de la surface du Si(111). La surstructure  $Si(111) - 2 \times 1$  est méta-stable et un recuit à 380°C conduit irréversiblement à une structure  $7 \times 7$ . L'explication de ce type de reconstruction repose sur le modèle "π-bonded" en raison de l'implication d'un adatome en surface, du couplage des adatoms de Si entre eux formant des dimères et d'une faute d'empilement entre les deux côtés de la maille (figure 1.12-a,[33]).

Ce modèle implique une mise en ordre des liaisons dans les deux couches atomiques de la surface de Si (figure 1.12-a). En effet, dans la structure métastable  $2 \times 1$  (figure 1.12), des rangées d'atomes sont alternativement éloignées ou rapprochées, d'environ 0.1 Å, du premier plan sous-jacent. Dans ce plan, les atomes sont légèrement déplacés pour respecter la longueur des liaisons (1,2) et (3,4)(figure 1.12-a). Les images STM présentées dans la figure 1.12-b mettent en évidence une maille élémentaire rectangulaire correspondant à  $a=3.84$  Å et  $b=6.65$  Å correspondant à une maille  $1 \times \sqrt{3}$  ce qui est équivalent à une maille élémentaire oblique  $a'=a=3.84$  Å et  $b'=2a=7.7$  Å. La surface comporte alors 3 domaines désorientés de 120° conduisant au LEED présenté en insert figure 1.12-b. Pandey a constaté que les atomes dans la chaîne de zigzag (les atomes 1 et 2) forment les π-bonds [34]. Cette reconstruction en  $2 \times 1$  métastable est observée à la fois sur le Si(111) et le Ge(111). La figure 1.13-a présente les mesures de spectroscopie tunnel effectuées sur ces deux surfaces. Dans les deux cas, elles mettent en évidence une interface semiconductrice avec un gap total de 0.5 eV dans le cas du  $Si(111) - 2 \times 1$  et 0.65 eV dans le cas du  $Ge(111) - 2 \times 1$  [35]. La stabilisation de cette reconstruction a été attribuée à une transition de type Peierls induite par le couplage e-ph. Les calculs ab initio effectués dans le cadre du modèle

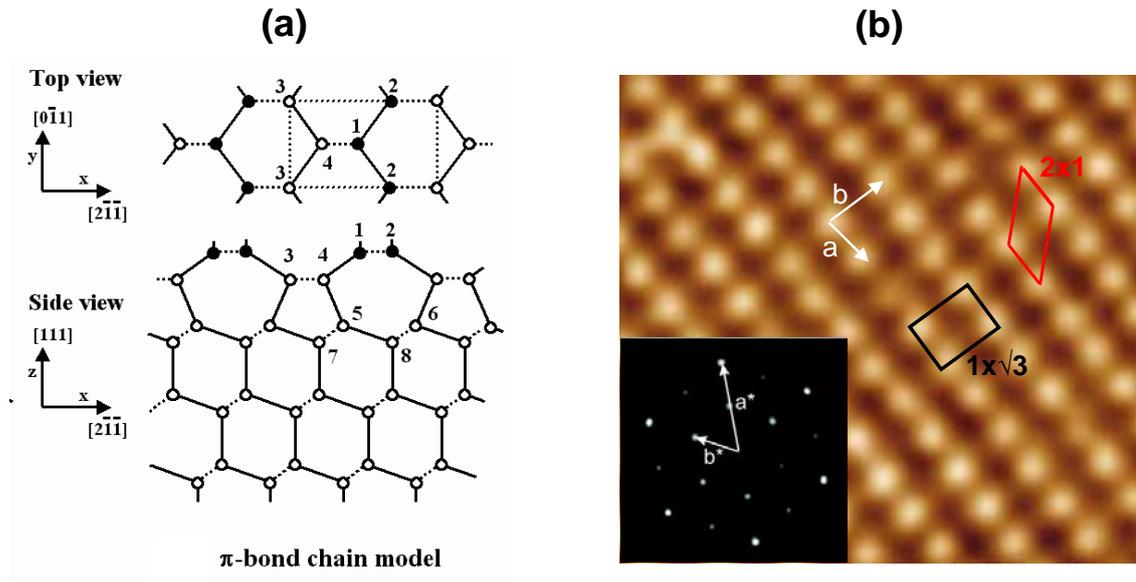


FIGURE 1.12 – (a) Modèle de structure proposé pour la surface  $Si(111) - 2 \times 1$  [35]; (b) Image topographique STM de la reconstruction du  $Si(111) - 2 \times 1$  avec une tension  $V = +1.2$  V; insert : cliché LEED correspondant.

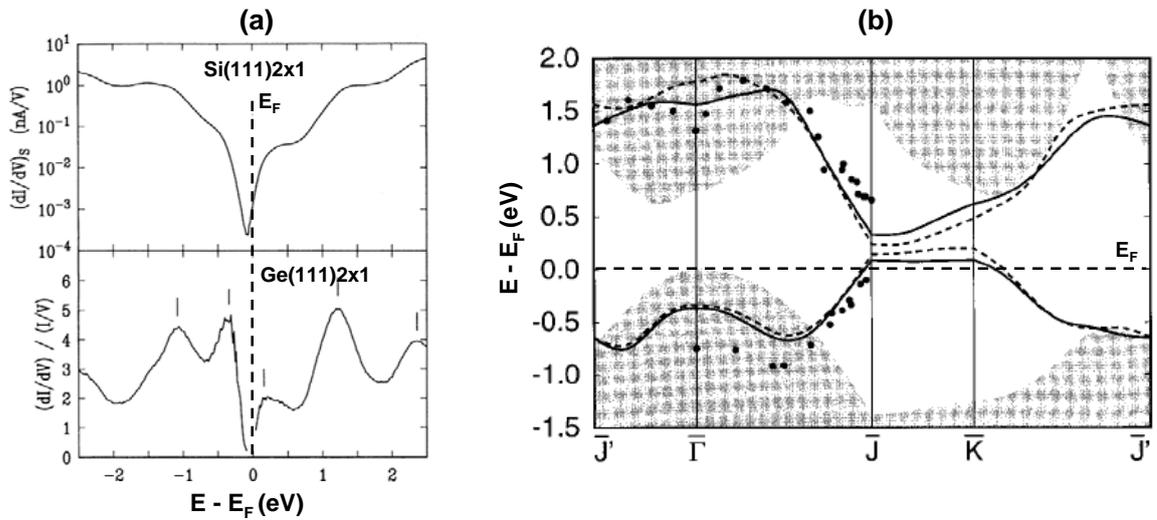


FIGURE 1.13 – (a) Spectres STS sur les surfaces  $2 \times 1$  de  $Ge(111) - 2 \times 1$  et  $Si(111) - 2 \times 1$  d'après la référence [35]; (b) Structure de bande calculée pour le  $Si(111) - 2 \times 1$  d'après la référence [36].

“ $\pi$  – bonded” présentés dans la figure 1.13-b permettent d’expliquer l’existence de ce gap même s’il est inférieur à la valeur obtenue expérimentalement [36]. L’identification à une reconstruction de type Peierls n’est cependant pas à exclure, même si la forte valeur de gap impliquerait d’être en couplage e-ph fort. On peut remarquer que cette surface a été parmi les premières à être prédites pour présenter un fort couplage électron-phonon dans la limite polaronique [37].

### 1.3.3 Interfaces adatoms/Si(111) et sites d’adsorption $T_4$ et $S_5$

#### 1.3.3.1 Surface de Si(111) passivée

Les liaisons pendantes qui caractérisent ces surfaces sont extrêmement réactives ce qui rend difficile la préparation de la surface. L’adsorption d’adatoms sur la surface de Si(111) permet de modifier les liaisons pendantes et conduit à de nouvelles propriétés remarquables qui vont dépendre de l’adsorbat. Par exemple, l’hydrogénation de la surface conduit à une reconstruction  $(1 \times 1)$  qui permet de supprimer les liaisons pendantes et de passiver ainsi la surface. En effet, l’introduction des liaisons Si-H en surface permet de saturer une grande partie des liaisons pendantes [38]. D’autre part, l’adsorption d’espèces chimiques trivalentes du groupe III (B, Al, Ga, In) permet aussi de vider les orbitales pendantes grâce à l’adsorption en site  $T_4$  ou  $S_5$  dans le cas du bore (figures 1.14, 1.15) [39]. Dans la plupart des cas la surface se reconstruit alors en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , ce qui correspond exactement à l’adsorption dans chaque site du type adatome en position  $T_4$ . Les propriétés électroniques de ces interfaces sont en général bien comprises par les calculs ab-initio mettant en évidence des surfaces semiconductrices en accord avec l’occupation totale de toutes les bandes de surface.

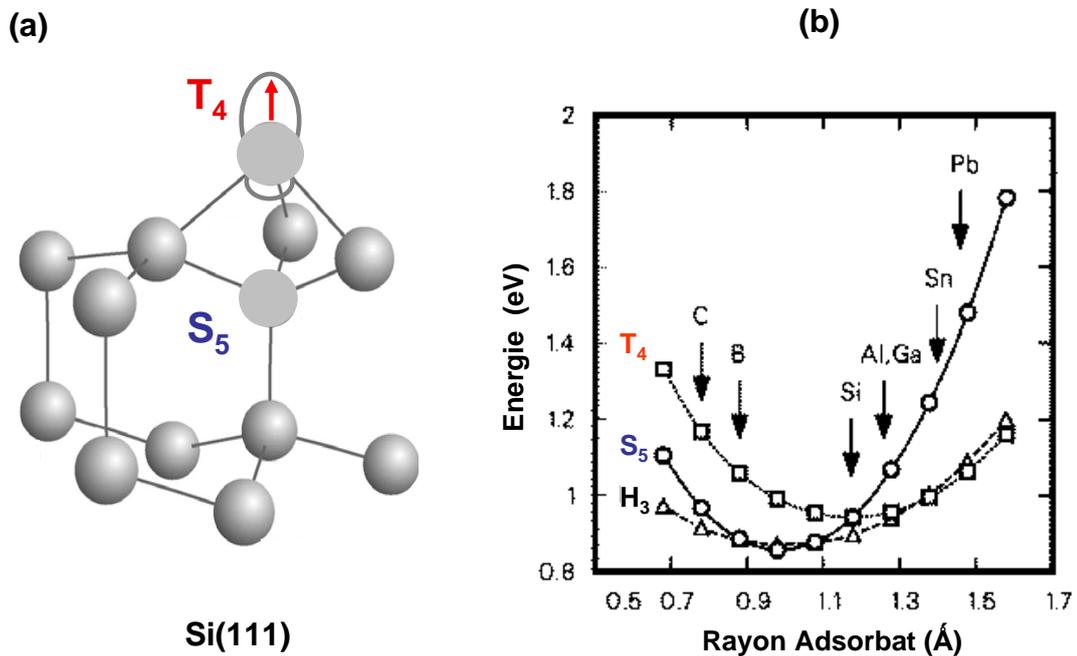


FIGURE 1.14 – (a) Vue en coupe de la maille élémentaire incluant les sites  $T_4$  et  $S_5$  disponibles pour générer une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  [38]; (b) énergies minimales de configuration en fonction du rayon covalent de l’adsorbat [39].

### 1.3.3.2 Autres interfaces adatome/Si(111)

La figure 1.14 et le tableau présenté en figure 1.15, résument les différents sites d'adsorption ainsi que les différentes reconstructions de surfaces associées aux couches ultra-minces des espèces chimiques déposées sur la surface de  $Si(111) - 7 \times 7$  en liaison avec leurs propriétés électroniques. Hormis les cas de l'hydrogène et des éléments du groupe III déjà discutés, on trouve des nombreux travaux dédiés aux couches minces de métaux nobles (Ag,Au) [40], d'alcalino-terreux (Ca,Sr,Mg) [50], de terres rares, ainsi que d'alcalins [41, 42, 43].

L'adsorption des éléments (Ag,Au) sur la surface de  $Si(111) - 7 \times 7$  principalement en site  $T_4$ , conduit à une reconstruction  $3 \times 1$  à faible taux de recouvrement puis  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  à l'approche du taux optimal (1MC=3 atomes d'Ag par maille  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ). Cette interface est semi-conductrice en accord avec les calculs de structure de bande mais présente un caractère métallique dès l'instant où un excès d'atomes d'Ag ou d'Au est présent en surface. Ces électrons forment un gaz d'électrons bi-dimensionnels découplé du substrat par le gap semi-conducteur [44, 45, 46].

Les interfaces formées par l'adsorption de terres rares (Sm,Er) sur  $Si(111) - 7 \times 7$  ont suscité un intérêt particulier du fait de l'insertion de la terre rare en sub-surface formant ainsi un siliciure 2D de type  $ErSi_2$ . Le modèle structural est de type  $(AlB_2)$  avec un plan hexagonal de terre rare intercalé entre le substrat  $Si(111)$  et une bicouche de silicium reconstruite  $1 \times 1$ . Les atomes d'erbium sont placés sur la surface en position  $T_4$  et la bicouche de silicium terminant le siliciure est tournée de  $180^\circ$  par rapport au substrat. L'erbium trivalent se lie avec : (i) trois atomes de silicium du substrat  $Si(111)$  (chaque liaison comptant pour  $1/3$ ) (ii) et trois atomes de la bicouche de silicium (chaque liaison comptant pour  $1/3$ ). En effet, Le troisième électron de valence de l'atome d'erbium est transféré vers la liaison pendante de l'adatome de Si. Ce transfert d'électron stabilise la bicouche de silicium terminant le siliciure. Cette réorganisation électronique rend la surface du siliciure 2D énergétiquement plus stable que la surface idéale  $Si(111)$  qui possède un électron dans chaque liaison pendante. Le caractère métallique de cette surface est en accord avec la structure de bande calculée sur la base du modèle de structure  $(AlB_2)$  [47, 48, 49].

L'adsorption des alcalins (1 électron de valence) et des alcalino-terreux (2 électrons de valence) dans le régime de faible taux de recouvrement ( $< 1$  MC) donne lieu à une grande variété de reconstructions de surface. Parmi toutes ces interfaces,  $1/3$  MC  $K/Si(111) - 7 \times 7$  et  $1/6$  MC  $Ca/Si(111) - 7 \times 7$  présentent une reconstruction en  $3 \times 1$  en liaison avec une structure de bande de type semi-conducteur. Des nombreux travaux ont été publiés sur ces interfaces et les données s'interprètent dans le modèle HCC (Honeycomb-chain-channel) en accord avec le diagramme LEED, les images STM et la structure de bande mesurée par photoémission [50]. Le caractère semi-conducteur de ces interfaces est bien compris dans ce modèle, toutes les bandes répertoriées étant soit complètement occupées soit vides. Pour des taux de couvertures plus élevés, les alcalins interagissent entre eux formant une liaison covalente contribuant à rendre l'interface métallique. Même si cela a nécessité des nombreux travaux théoriques et expérimentaux, les modèles de structure proposés pour chacune de ces interfaces permettent en général de reproduire les propriétés électroniques par des méthodes ab-initio.

Cependant, ce n'est pas le cas pour l'instant des interfaces  $1/3$  MC (Pb,Sn)/Ge(111),  $1/3$  MC Sn/Si(111), SiC(0001) et  $(K, Cs)/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - B$  présentant une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  souvent associée à un caractère semiconducteur malgré l'existence des bandes partiellement remplies comme on va le voir par la suite.

Espèces Chimiques	Sites d'adsorption	Reconstructions de surface	Propriétés électroniques à 300 K	Calculs ab-initio
H/Si(111)-7x7	$T_1$	1x1	semi-conducteur	accord
B, Al, Ga, In/Si(111)-7x7	$S_5(B), T_4$	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	semi-conducteur	accord
Ag, Au/Si(111)-7x7	$T_4, H_3$	3x3, 3x1, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , 5x1, 5x2	métal/semi-conducteur	accord
Ca, Sr, Mg/Si(111)-7x7	$T_4$	3x2, 2x1	semi-conducteur	accord
Li, Na, Cs, K/Si(111)-7x7	$T_4, H_3$	7x7, 3x1	semi-conducteur	accord
Terres rares/Si(111)-7x7	$H_3, T_4$	$2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	semi-métal	accord
Sn, Pb/Si(111)-7x7	$T_4, H_3(Pb)$	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	Métal	accord
Sn,Pb/Ge(111)-c2x8	$T_4$	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (300 K)/ $3 \times 3$ (100 K)/ $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (<30 K)	métal-métal /semi-conducteur	accord/accord/désaccord
K,Cs/Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-B	$H_3$	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	semi-conducteur	désaccord
SiC(0001)		$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	semi-conducteur	désaccord

FIGURE 1.15 – Propriétés structurales et électroniques pour différents types des surfaces X/Si(111) dans le régime de faible taux de couverture ( $\vartheta < 1$  MC).

## 1.4 Les surfaces semi-conductrices corrélées

### 1.4.1 Etats de surface métalliques corrélés : (Pb,Sn)/Ge(111), Sn/Si(111)

L'adsorption des éléments du groupe IV (Sn,Pb) sur des surfaces de Ge(111) et Si(111), se fait principalement en site  $T_4$  (figure 1.14) et conduit à la formation d'une bande de surface formée par le recouvrement des orbitales pendantes à caractère principalement  $p_z$  (figure 1.16). En effet, la surface brise la symétrie tétraédrique et la description en termes d'orbitales  $sp_3$  perd son sens au profit d'une orbitale  $p_z$  et de trois orbitales  $sp_2$  assurant le recouvrement dans le plan.

Ces bandes sont étroites du fait du faible recouvrement des orbitales pendantes à cause de la distance élevée entre adatoms  $a_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} = 6.65 \text{ \AA}$  dans le cas du Si(111) et environ  $7 \text{ \AA}$  dans le cas du Ge(111) imposé par la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (cf figure 1.16). On peut prendre comme exemple l'interface 0.33 MC Sn/Si(111) pour laquelle l'adsorption d'un atome de Sn par cellule élémentaire  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  conduit à la formation d'un état de surface de largeur de bande  $W=0.4 \text{ eV}$  ( $t=0.05 \text{ eV}$ ). Cet état est du type  $s - p_z$  et possède la périodicité  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  comme l'illustre la figure 1.17. A raison d'un électron par orbitale pendante associée à chaque adatome de Sn cet état de surface est demi-rempli et prédit métallique (cf figure 1.17).

De nombreuses expériences ont permis de vérifier la reconstruction en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ainsi que le caractère métallique de la surface à température ambiante [53, 54, 55, 56]. Cependant, la largeur de bande réduite de cet état ainsi que son occupation (demi-remplissage) le rend instable vis à vis des interactions électron-électron. En effet, il a été prédit que la répulsion coulombienne intra-site, corrigée des effets d'écrantages par les électrons de conduction, pouvait être supérieure à  $0.5 \text{ eV}$  dans ces systèmes [57, 58]. Cet état électronique doit être alors considéré comme un état métallique corrélé à proximité d'une phase de Mott. Le rôle des corrélations électroniques dans la détermination de l'état fondamental a été mis en évidence récemment dans cette interface

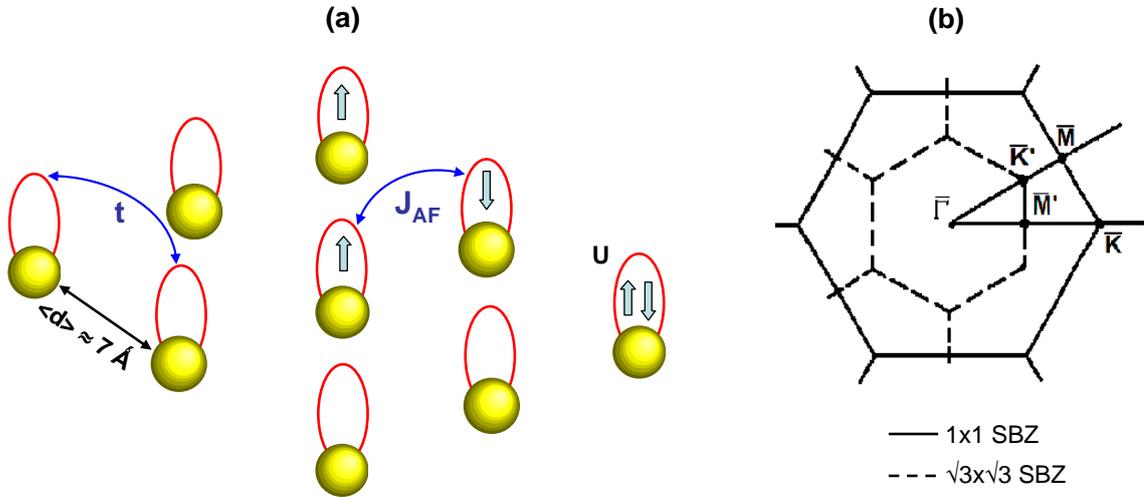


FIGURE 1.16 – (a) Reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  en ne tenant compte que des adatoms et illustration schématique des interactions possibles ( $t, U, J_{AF}$ ); (b) Zone de Brillouin  $1 \times 1$  et  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

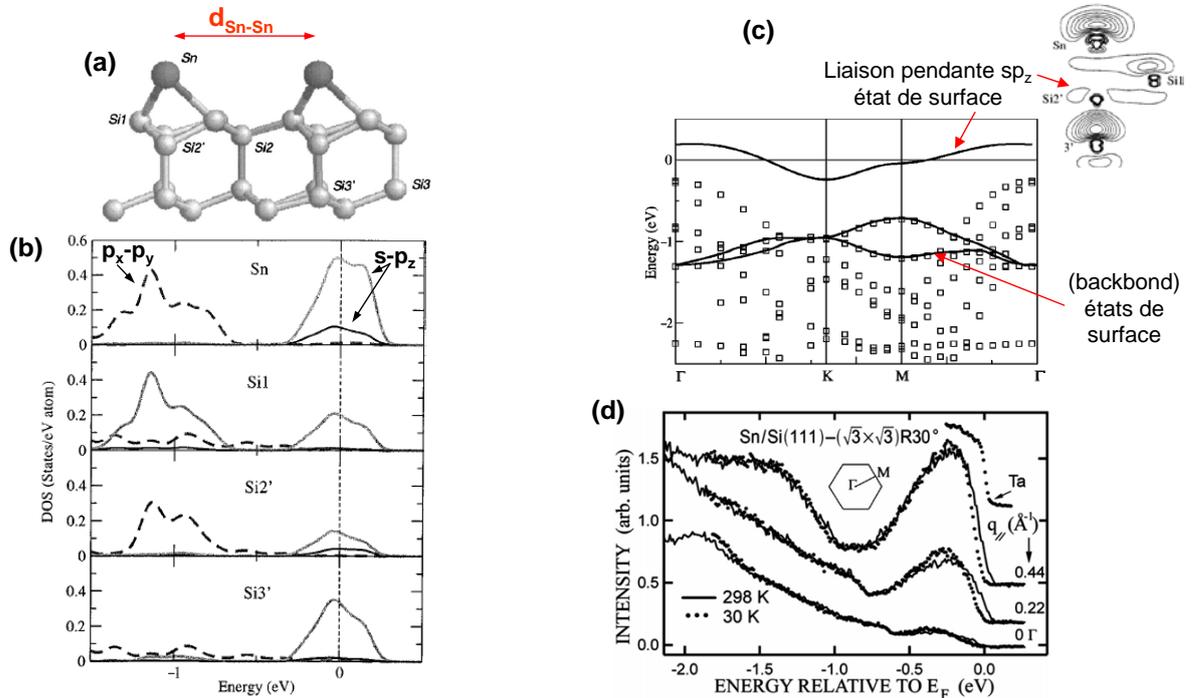


FIGURE 1.17 – (a) Vue en coupe d’une surface de Sn/Si(111); (b) Densités d’états projetés sur chaque site atomique; (c) structure de bande de l’interface Sn/Si(111) d’après la référence [51]; (d) Spectres de photoémission expérimentaux en fonction de la température pour la surface Sn/Si(111) d’après la référence [52].

avec l'observation d'une transition métal-isolant en dessous de 100 K [59]. Ce nouvel état isolant est caractérisé par l'ouverture d'un gap  $2\Delta \approx 0.2 - 0.3$  eV et n'est associé à aucune distorsion de réseau en accord avec un état fondamental de type isolant de Mott (figure 1.17-d).

Le cas des interfaces 0.33 MC (Pb,Sn)/Ge(111) est un peu différent. On a d'abord découvert en 1996 dans Pb/Ge(111) une transition de phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  en dessous de 260 K [60] puis en 1997 pour Sn/Ge(111) en dessus de 210 K [61]. L'observation de la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  a même été proposée comme étant la première observation expérimentale d'une onde de densité de charge à la surface [60]. Cependant, les surfaces de Fermi calculées et mesurées ne présentent pas les conditions d'emboîtement nécessaires permettant d'expliquer complètement la transition dans un modèle d'ondes de densité de charge en couplage faible [62]. De plus, la surface conserve un caractère métallique dans la phase  $3 \times 3$  malgré la modulation de la structure. Ces résultats ont stimulé de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Il a alors été proposé que les calculs ab-initio seuls ne permettaient pas de comprendre cette transition de phase et qu'il était nécessaire d'inclure les effets de corrélations intra-sites ( $U$ ) et/ou inter-sites ( $V$ ) [56, 63] voire de prendre en compte la frustration magnétique [64]. Ainsi il a été proposé que si  $U \approx W$  et  $V \ll U, W$  un état de type d'onde de densité de spin accompagné d'une onde de densité de charge impliquant des déplacements faibles pouvait stabiliser la phase  $3 \times 3$ . Pour  $U, V \ll W$  une onde de densité de charge  $3 \times 3$  métallique sans trace de magnétisme est stabilisée. Il est intéressant de noter que le couplage électron-phonon seul n'est pas capable de justifier une ODC  $3 \times 3$  commensurable. Finalement, pour  $U \gg W$  et  $V \ll W$  la phase de Mott-Hubbard pourrait-être stabilisée, associée à une reconstruction  $3 \times 3$  et un ordre magnétique coplanaire à  $120^\circ$  dans la limite basse température. Ce dernier état est supposé réalisé dans SiC(0001) et K/SiB. Cependant, ces systèmes montrent une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et non une reconstruction  $3 \times 3$  comme il sera décrit dans le paragraphe suivant [51, 55, 59]. Finalement, il a été proposé de décrire la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  dans (Pb,Sn)/Ge(111) sur la base d'un modèle de fluctuations dynamiques [65] appuyé par des calculs ab-initio et des simulations de dynamiques moléculaires [66]. Ces interfaces présentent une transition réversible associée aux grands déplacements atomiques. A basse température ce mode mou condense dans la reconstruction  $3 \times 3$  alors qu'à température ambiante, le système vibre avec un fort déplacement vertical des atomes de Sn d'environ 0.4 Å. Ces fluctuations dynamiques conduisent en moyenne à une reconstruction en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  mais qui localement conserve un caractère  $3 \times 3$  en accord avec les résultats expérimentaux de photoémission sur les niveaux de coeur [67]. Le mécanisme physique de cette transition de phase est le gain d'énergie électronique associé à l'ouverture du gap partiel dans la bande de surface induit par la reconstruction  $3 \times 3$  qui compense l'énergie élastique pour déformer le système. D'après les calculs, Sn/Si(111) présenterait aussi ces fluctuations dynamiques et devrait être ordonné en  $3 \times 3$  au moins à courte distance [66].

Pour finir la prise en compte des effets à N-corps dans ce modèle prédit l'existence d'une phase de Mott associée à la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  alors que la phase  $3 \times 3$  est métallique. Une transition  $3 \times 3 \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  a été observée en dessous de 30 K dans le cas de Sn/Ge(111) associée à l'ouverture d'un gap  $2\Delta \approx 0.2 - 0.3$  eV en accord avec une phase isolante comme le démontre la figure 1.19 [68]. Cette phase basse température a été interprétée comme une phase de Mott même si des discussions persistent encore à l'heure actuelle [69, 70]. Dans le cas de Pb/Ge(111) il a été plutôt observé l'apparition d'une phase désordonnée en dessous de 80 K [16].

Ainsi les deux phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  isolantes observées à basse température dans le cas de Sn/Si(111) et Sn/Ge(111) en peuvent-être expliquées par le modèle ab-initio. Cela met en évidence le rôle prépondérant des interactions électrons-électrons sur ces surfaces semiconductrices. De plus, l'interface 0.33 MC C/Si(111) a été prédite pour présenter aussi une phase isolante de Mott même si cela n'a jamais été démontré expérimentalement à ce jour [51, 71].

Type de surfaces	Reconstructions de surfaces	$W_{théo}(eV)$	$W_{exp}(eV)$	$U_{théo}(eV)$	$Gap_{exp}$
Pb/Ge(111)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 3 \times 3$				0 eV
Sn/Ge(111)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 3 \times 3 - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$\approx 0.45$	$\approx 0.38$	$\approx 0.85$	$> 0.4$ eV
Sn/Si(111)	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$\approx 0.25$	0.3	1.15	$> 0.2$ eV
K/Si(111)-B	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	0.56	0.1-0.2	1.6	$> 1.5$ eV
SiC(0001)	$3 \times 3 - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$	0.26	0.45	2.0	$> 2$ eV

FIGURE 1.18 – Résumé des propriétés électroniques et structurales des surfaces semi-conductrices corrélées.

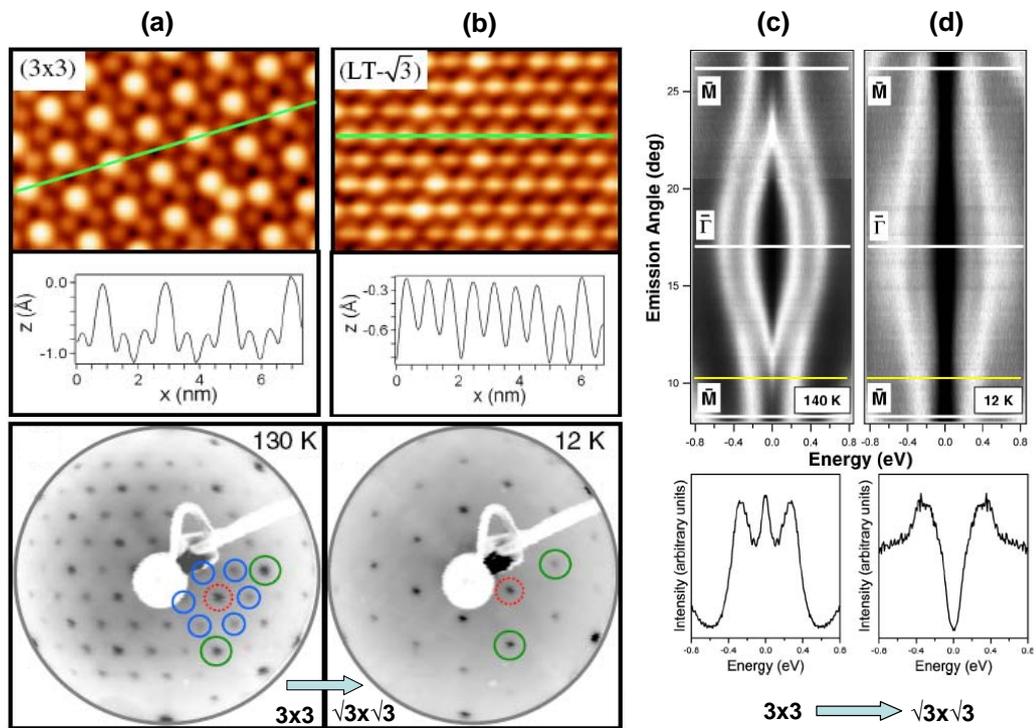


FIGURE 1.19 – Phases  $3 \times 3$  (a) et  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (b) représentées par STM et LEED. Spectres de photoémission mesurés dans les phases  $3 \times 3$  (c) et  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (d) [68].

### 1.4.2 Etats de surface isolants de Mott : SiC(0001), $(K, Cs)/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - B$

On peut généraliser ces systèmes reconstruits en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et possédant une bande de surface demi-remplie étroite aux interfaces SiC(0001) et  $K/Si(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B. Néanmoins, il a été montré expérimentalement que l'adsorption d'un adatome de K par cellule élémentaire  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (0.33 monocouche de K/SiB) conduisait à un transfert de charge de l'alcalin vers la surface [72]. Le remplissage des liaisons pendantes contribue ainsi à la formation d'un état de surface fortement isolant malgré la présence d'un nombre impair d'électrons [43, 73]. Il a été proposé dès 1997 [42], puis montré théoriquement en 1999 [74] que cet état était caractéristique d'un isolant de Mott de surface. En effet, la répulsion électronique  $U$  de l'ordre de 1.5 eV et la largeur de bande  $W$  de l'ordre de 0.6 eV conduisant à remplir le critère de Harrison  $U/W \gg 1$ . Les expériences de photoémission et photoémission inverse (figure 1.20) mettent respectivement en évidence deux bandes de Hubbard inférieures et supérieures séparées par un gap de Mott  $2\Delta \approx 1.5$  eV associé à une surface reconstruite en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

Dans le cas de la surface hexagonale de carbure de silicium SiC(0001), une grande variété de reconstructions peut-être obtenue par différentes méthodes de préparation ( $1 \times 1$ ,  $3 \times 3$ ...) parmi lesquelles une reconstruction en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  avec terminaison Si ou terminaison C [75, 76]. Le paramètre de réseau de la surface  $SiC(0001) - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  est du même ordre de grandeur ( $\approx 7$  Å) que pour les autres surfaces décrites précédemment. Il a été montré que l'état de surface associé à cette reconstruction possède une largeur de bande fortement renormalisée par rapport au calculs ab-initio ainsi qu'un caractère fortement isolant contrairement aux prédictions théoriques [75]. Les travaux théoriques qui ont suivi ont montré, par des calculs prenant en compte les corrélations électroniques (LDA+U) [58, 77], qu'il était possible d'interpréter la nature isolante de cette bande de surface par une transition métal-isolant de type Mott. La valeur expérimentale du gap mesuré en combinant photoémission et photoémission inverse conduisant à une valeur de  $U$  de l'ordre de supérieure à 2 eV dans ce modèle (figure 1.20-b,c). Par ailleurs il a été montré dans ce modèle qu'une constante d'échange inter-sites  $J \approx 4t^2/U$  de l'ordre de 30 K conférerait au système un caractère paramagnétique avec corrélations antiferromagnétiques à basse température [77].

Dans les deux cas présentés ici-dessus K/SiB et SiC, une constante d'échange du type antiferromagnétique est prédite et conduit à la réalisation d'un réseau triangulaire de spins  $s=1/2$  frustrés. Ces interfaces semi-conductrices sont donc potentiellement magnétiques ce qui les rend intéressantes à la fois d'un point de vue fondamental et aussi du point de vue des applications potentielles dans le domaine de semiconducteurs magnétiques. La possibilité d'observer un ordre magnétique à longue distance dans ce type de réseau a été discutée il y a longtemps, un ordre de Néel non-colinéaire à  $120^\circ$  étant en compétition avec un état du type liquide de spin ordonnée à court distance [78, 79, 80]. La mise en évidence de propriétés magnétiques de ces interfaces reconstruites en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  constituent un des enjeux actuels sur ces systèmes. Les techniques de dichroïsme circulaire (XMCD), effet Kerr (MOKE), STM et photoémission résolue en spin pourrait permettre d'apporter une réponse de manière directe. Néanmoins, il est aussi possible de mettre en évidence les propriétés magnétiques de manière indirecte à partir de la modélisation de la fonction spectrale  $A(k, E)$  mesurée en photoémission dans le cadre du modèle t-J appliqué au réseau triangulaire [81, 82].

### 1.4.3 Problématique

Les propriétés physiques de ces interfaces semi-conductrices sont extrêmement intéressantes car elles semblent ne pas pouvoir être toujours expliquées complètement dans une approche ab initio sur la base du seul modèle de structure. Ces interfaces constituent des systèmes réellement bidimensionnels et à la fois les interactions électron-électron et le couplage avec le réseau semblent

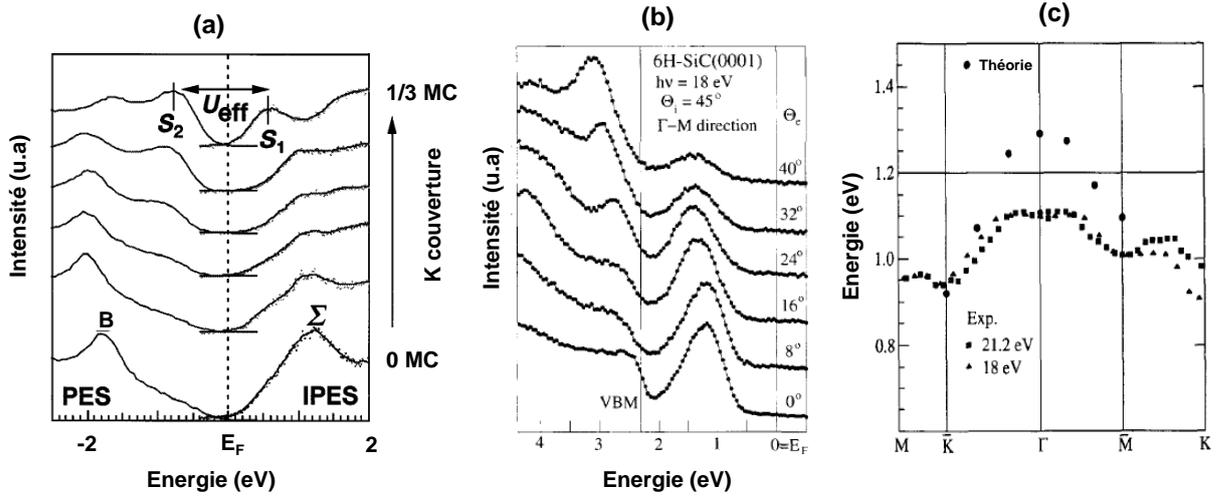


FIGURE 1.20 – (a) Spectres de photoémission et photoémission inverse en fonction du taux de couverture sur l’interface K/SiB [42]. (b) Spectres de photoémission pris dans la direction  $\Gamma - M$  pour la surface de  $6H - SiC(0001) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  avec des énergies de l’ordre de 17-27 eV. (c) Structure de bande calculée et expérimentale dans les directions  $\Gamma - K - M$  pour l’interface  $6H - SiC(0001) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  [75].

jouer un rôle crucial dans la détermination de l’état fondamental. En effet, le couplage e-ph joue un rôle dans la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  observée dans les interfaces (Pb,Sn)/Ge(111) alors que les interactions coulombiennes semblent guider l’état fondamental à très basse température dans Sn/Ge(111) et Sn/Si(111). Par ailleurs, malgré de nombreuses similitudes entre ces différentes interfaces il semble que  $U$  puisse parfois être d’intensité comparable à la largeur de bande  $W$  comme dans le cas de Sn/Ge(111) ou bien Sn/Si(111) alors qu’il est a priori complètement dominant dans le cas des interfaces SiC(0001) et K/SiB (figure 1.18). Ainsi la grande diversité des paramètres expérimentaux permet l’étude de plusieurs limites différentes du diagramme de phase associé aux valeurs respectives du couplage e-ph  $g$  et de l’interaction e-e  $U$  comparés à la largeur de bande  $W$  en topologie triangulaire. A l’instar des composés élaborés ex-situ, le caractère Mott de certaines phases accessibles laisse à penser qu’il est possible d’observer des propriétés magnétiques dans ces systèmes. Certains travaux théoriques mettent en évidence une interaction d’échange de type antiferromagnétique non-négligeable entre premiers voisins  $J \approx 4t^2/U \approx 10 - 40 \text{ meV}$  pouvant conduire à l’existence d’un réseau de spins  $S=1/2$  couplés antiferromagnétiquement sur un réseau triangulaire [82]. Dans ces conditions, l’état fondamental du système pourrait résulter d’une compétition entre un ordre de Néel à  $120^\circ$  et un état liquide de spin. Le couplage avec le réseau pourrait aussi conduire à un état de type spin-Peierls impliquant un état fondamental non magnétique associé à une distorsion du réseau [83].

Les propriétés physiques attendue de ces interfaces semi-conductrices font écho à celles de nombreuses familles de matériaux élaborés ex-situ qualifiés d’isolants de Mott au premier rang desquels les cobaltates et les cuprates. Il a été prédit récemment que le dopage de ces surfaces semiconductrices en porteurs de charge pouvait conduire à l’apparition d’une phase supraconductrice exotique [71]. Ces surfaces constituent donc peut-être des systèmes modèles qui permettraient d’étudier les effets de corrélation et de couplage avec le réseau en dimension 2 sur un réseau triangulaire. Ceci est extrêmement intéressant dans le contexte à la fois fondamental et technologique de la supraconductivité à haute température critique.

Ainsi la physique des systèmes à N-corps peut-être transférée à la surface permettant d’utili-

ser dans ces études les outils d'élaboration et de caractérisation de la physique des surfaces dont nous disposons que sont la diffraction d'électrons (LEED), la microscopie champ proche (STM) et la photoémission (XPS, ARPES).

Le but de notre travail a donc été de contribuer à l'étude de ces interfaces semi-conductrices en nous focalisant sur le rôle des effets à N-corps (g,U) sur les propriétés structurales et spectroscopiques de ces surfaces. Une collaboration avec l'équipe de E.G. Michel (Madrid) dédiée à l'interface Sn/Ge(111) est née en 2005 [68, 67]. Par ailleurs, à cette époque, notre équipe a eu la volonté de démarrer au travers de cette thèse une étude des couches minces d'alcalins déposées sur un substrat de  $Si(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . Cette interface était considérée à l'époque comme présentant une surface isolante de type phase de Mott avec un gap total de plus de 1.5 eV. Il nous a semblé alors qu'il était possible dans ces systèmes de réaliser une étude systématique des propriétés physiques en fonction du type d'alcalins et d'en caractériser les propriétés spectroscopiques, en particulier par photoémission. Contrairement aux nombreux travaux expérimentaux et théoriques dédiés aux interfaces (Pb,Sn)/Ge(111) et Si(111) au cours de ces dix dernières années, ceux dédiés aux deux interfaces associées à la limite  $U \gg W$  SiC(0001) et alcalins/SiB n'étaient pas très nombreux dans la littérature. Par ailleurs, les dépôts d'alcalins conduisent en général à un dopage de la surface du fait du caractère fortement ionique de la liaison alcalin/surface. En particulier, dans le cas des surfaces de silicium, cela conduit à l'apparition de nombreuses reconstructions de surface dont l'origine n'est pas toujours bien comprise. Ce caractère ionique favorise aussi l'apparition d'un fort couplage électron-phonon dans de nombreux systèmes. Par ailleurs, il est possible de doper ces surfaces en réalisant des substitutions alcalins-alcalino-terreux dans le but de s'écarter du demi-remplissage. Ainsi, il serait possible de doper l'état isolant de Mott caractérisant l'interface alcalin/SiB dans le but de faire apparaître une nouvelle phase métallique voire supraconductrice.

## 1.5 Plan du manuscrit

Ce manuscrit présente donc le travail dédié à l'étude des propriétés spectroscopiques des interfaces semi-conductrices alcalins/SiB entre 2005-2009.

Cette étude repose sur le dispositif expérimental présenté dans le chapitre 2 qu'il a fallu adapter aux méthodes de préparation des interfaces semiconductrices ainsi qu'à l'évaporation des alcalins. En effet, avant ce travail, nous n'avions aucune expérience en matière d'élaboration et de croissance sur semi-conducteur. Les techniques expérimentales LEED, IV-LEED, STM et photoémission utilisées dans ce travail sont présentées dans le chapitre 2.

Le chapitre 3 résume les principaux résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse. Le substrat a tout d'abord été étudié dans le but d'être maîtrisé. Par la suite, nous présentons l'étude des dépôts d'alcalins dans le régime de la monocouche à la fois pour le potassium et le césium. La mise en évidence d'une nouvelle reconstruction de surface de type  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  au taux optimal constitue le résultat principal de ces travaux en liaison avec une évaluation précise des propriétés électroniques en particulier de la structure de bande associée aux différentes phases ainsi que du substrat. L'étude des formes de raie de photoémission exhibe la signature d'un fort couplage des électrons avec le réseau. L'étude expérimentale du diagramme de diffraction LEED en fonction de l'énergie associée aux simulations numériques nous a permis de déterminer le site d'adsorption caractérisant les dépôts. Des études complémentaires de photoémission à haute résolution sur les raies de coeur ainsi que de la structure de bande de nos interfaces sur la ligne CASSIOPEE (synchrotron SOLEIL) sont aussi présentées dans ce chapitre.

Pour finir, le chapitre 4 est consacré à la discussion des résultats obtenus dans le cadre des

modèles ab initio associés aux modèles de structures possibles puis au regard du modèle de Holstein-Hubbard. Un certain nombre d'arguments sont donnés en faveur d'un état fondamental de type onde de densité de charge en couplage fort pour ces interfaces alcalins/SiB, la limite de l'isolant bi-polaronique étant peut-être atteinte.

## Chapitre 2

# Techniques expérimentales

### 2.1 Dispositif expérimental SUSPECT

#### 2.1.1 Description générale

Le dispositif expérimental dont nous disposons est représenté schématiquement sur la figure 2.1. Il est constitué de trois chambres principales : (i) la chambre d'épitaxie pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons, (ii) la chambre de photoémission, et (iii) la chambre STM pour la microscopie et la spectroscopie tunnel et de deux SAS d'introduction reliés entre eux par des axes de transfert, l'ensemble du dispositif étant sous ultra vide. Toutes les chambres sont séparées par des vannes, ce qui permet de travailler indépendamment dans l'une ou l'autre des chambres.

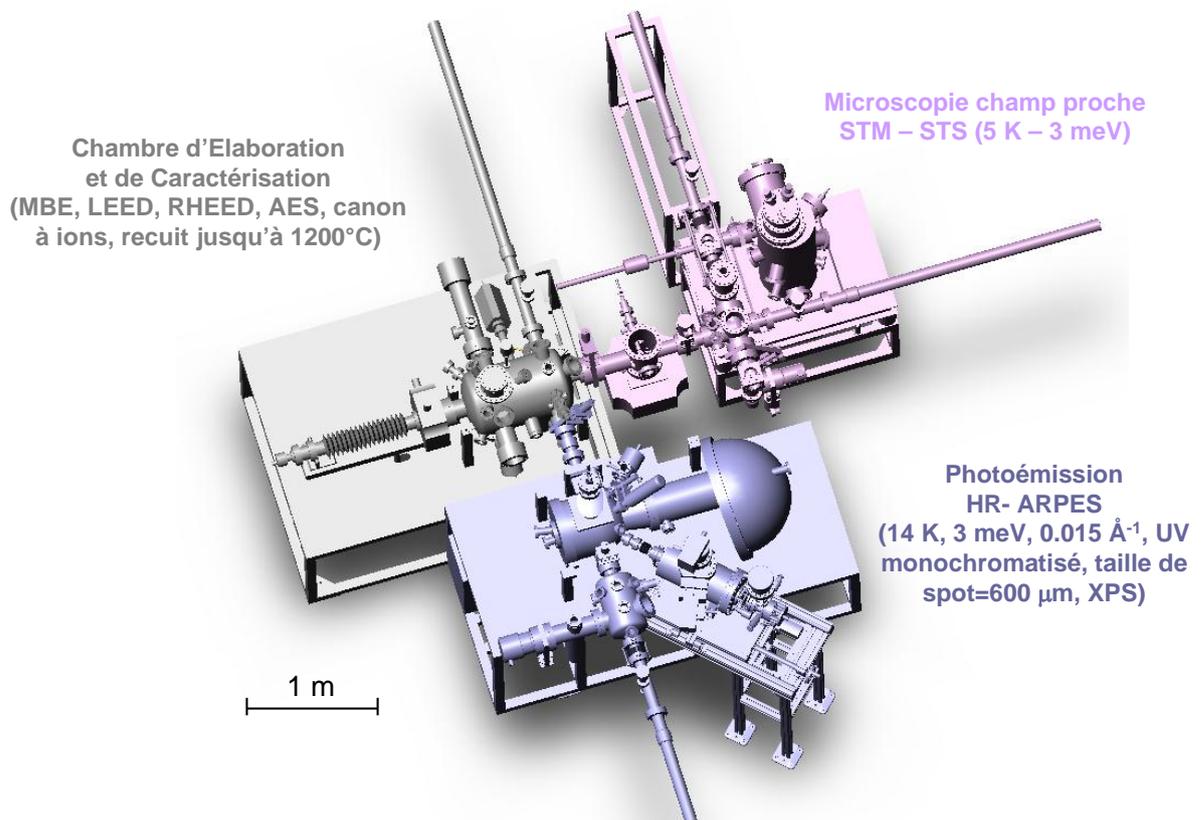


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du bâti expérimental.

Pour travailler sur des surfaces propres à l'échelle atomique, il est nécessaire d'avoir un très bon vide dans le dispositif expérimental. Par des considérations simples de théorie cinétique des gaz on peut facilement estimer le temps durant lequel une surface reste propre, sans contamination, à une pression de gaz résiduels donnée. Par exemple pour une pression partielle d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar, le temps caractéristique pour occuper tous les sites d'adsorption d'une surface est de l'ordre de 1s. Par conséquent il est nécessaire de travailler dans des pressions de l'ordre de  $10^{-10}$  ou  $10^{-11}$  mbar pour maintenir un taux de contamination faible pendant plusieurs dizaines de minutes, ce qui est le temps nécessaire pour mener des expériences. Une telle pression est obtenue à l'aide de pompes turbo moléculaires connectées à un étage de pompage primaire, de pompes ioniques, et de pompes à sublimation de titane. Les SAS d'introduction ainsi que les chambres de photoémission et d'élaboration sont munies de pompes turbo moléculaires, alors que la chambre STM est munie d'une pompe ionique afin de minimiser les vibrations mécaniques qui pourraient gêner les mesures de microscopie à effet tunnel.

### 2.1.1.1 Chambre d'élaboration et caractérisation de surfaces (épitaxie)

Les moyens d'élaboration et de caractérisation sont concentrés dans la chambre d'épitaxie. Cette chambre est munie d'un canon à ions, permettant de nettoyer les surfaces par bombardement ionique avec des ions Ar d'énergie cinétique variant entre 500 eV et 4 keV.

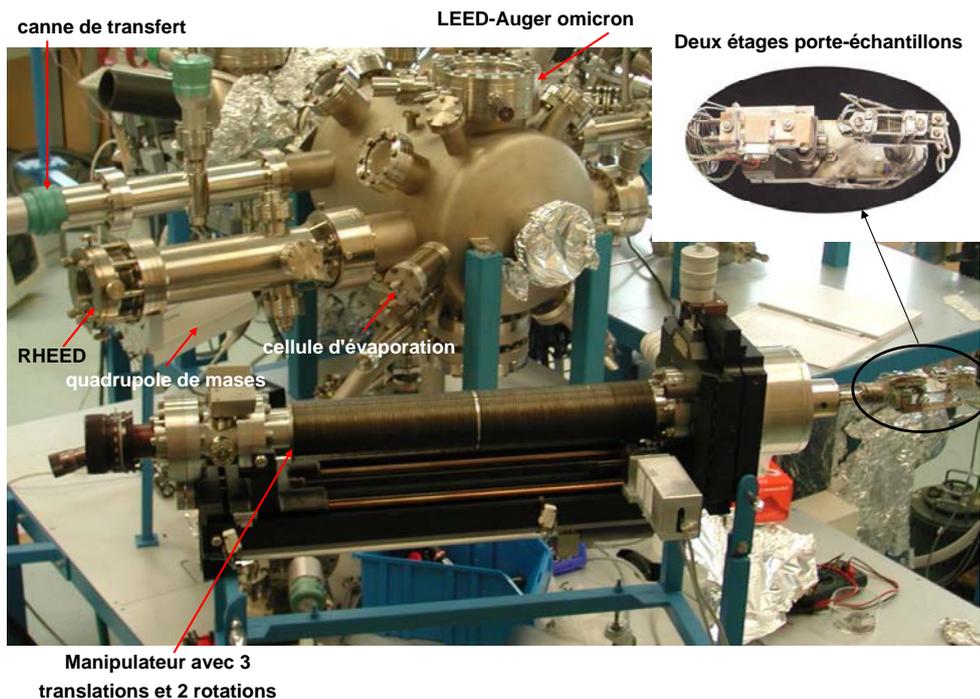


FIGURE 2.2 – chambre d'élaboration (épitaxie).

Après bombardement les échantillons peuvent être recuits à des températures allant jusqu'à 1100 K, à l'aide d'un chauffage par bombardement électronique situé sur l'étage chaud du manipulateur. Pour l'élaboration de couches minces la chambre d'épitaxie est munie de cellules d'évaporation par effet Joule (cellules de Knudsen MECA 2000, ADDON) ainsi que d'une cellule d'évaporation par bombardement électronique OMICRON EFM 4 pour les éléments plus réfractaires ou facilement oxydables. Il y a aussi systèmes adaptés pour la préparation de surfaces alcalines/semi conducteurs (figure 2.2).

La chambre d'épitaxie est munie d'un canon à électrons de haute énergie (environ 20 keV) permettant d'effectuer des mesures de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED, en anglais). Les électrons produits arrivent sur l'échantillon en incidence rasante (angle d'incidence de  $1^\circ$  environ), et sont diffractés par le réseau cristallin de la surface. Les électrons diffractés sont collectés sur un écran fluorescent, sur lequel on observe alors un cliché de diffraction 2D de la surface de l'échantillon. Ces clichés sont enregistrés à l'aide d'une caméra CCD et d'un logiciel d'acquisition vidéo. La géométrie du RHEED rend possible la réalisation de clichés de diffraction en cours de dépôt, ce qui permet d'étudier la croissance des interfaces en temps réel. Le logiciel d'acquisition permet d'enregistrer l'intensité diffractée en fonction du temps, et permet également de mesurer les distances dans l'espace réciproque avec une précision de 5 % environ. La chambre d'épitaxie est également équipée d'un LEED-Auger 4 grilles OMICRON. Un faisceau d'électrons collimaté produit par un canon à électrons arrive sur la surface en incidence normale. En mode LEED l'énergie des électrons est comprise entre 20 eV et 1 keV, et en mode Auger l'énergie est comprise entre 1.5 et 3 keV. En mode LEED les électrons sont diffusés et donnent par réflexion un cliché de diffraction observé sur un écran fluorescent hémisphérique porté à haute tension (quelques kV). Aux énergies utilisées le libre parcours moyen des électrons est faible (de 5 à 10 Å), et par conséquent seuls les tous premiers plans atomiques diffractent, ce qui fait du LEED une technique pour l'étude des surfaces. On verra dans le chapitre suivant que le LEED peut également donner des informations sur la structure cristalline tridimensionnelle de l'échantillon.

### 2.1.1.2 La chambre STM

Le dispositif expérimental était équipé d'un microscope OMICRON-STM opérant entre 4 K et la température ambiante, avec lequel les mesures sur le  $(K, Cs)/Si(111) - B$  ont été réalisées, le mouvement tridimensionnel de la pointe est assuré par un seul tube piézo-électrique qui peut se courber pour déplacer

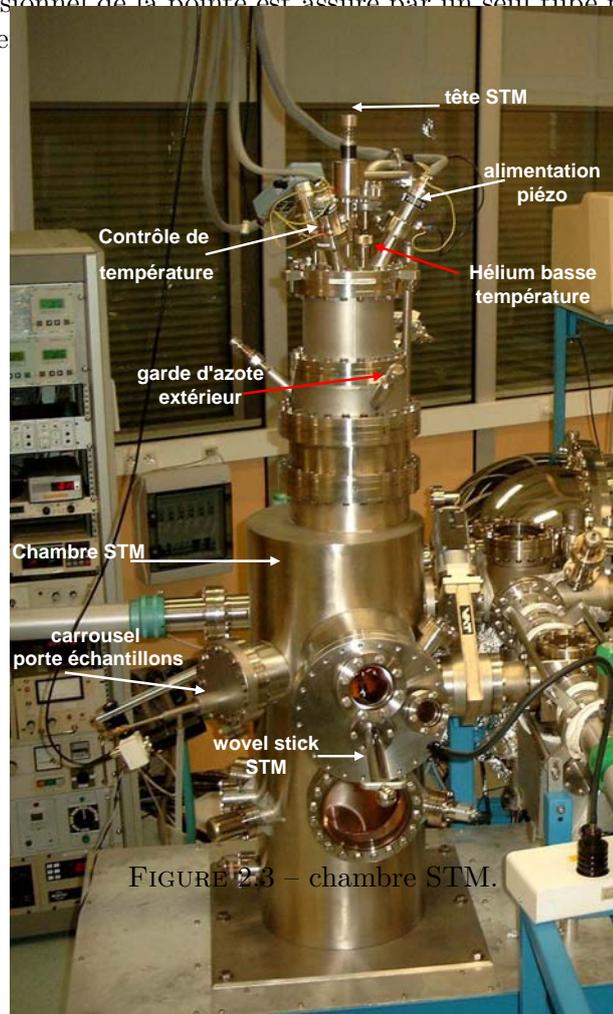


FIGURE 2.3 – chambre STM.

Pour approcher grossièrement l'échantillon de la pointe, la même est placé sur un support mobile reposant sur des billes de saphir et mû par des moteurs de type piézo-inertiels. Les pointes utilisées pour les mesures sont de deux types : soit des pointes fabriquées simplement en coupant un fil de Pt-Ir à l'aide d'une pince, soit des pointes de W fabriquées par attaque électrochimique. La préparation in-situ consiste en un bombardement ionique suivi d'un recuit à 900 K environ.

### 2.1.1.3 La chambre de photoémission

Cette chambre est munie d'un analyseur hémisphérique SCIENTA SES-200 à très haute résolution en énergie et en angle, d'une lampe UV à décharge SPECS, d'un dispositif de lumière monochromatique et d'un cryostat porte-échantillons. Toutes les mesures de photoémission sur les surfaces semi conductrices ont été effectuées avec un cryostat refroidi à l'He et N liquide, qui permettent de mesurer entre 20 K et 340 K. Le cryostat  $N_2$  liquide permet d'orienter à deux angles de rotation, ce cryostat a été utilisé pour la grande majorité de mesures de photoémission sur le  $(K,Cs)/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$ . Pour produire le rayonnement UV, on utilise une lampe SPECS UVS 300, dont le schéma est représenté en figure 2.4. Cette lampe fonctionne sous le principe de décharge dans un gaz comme l'hélium ou le néon par exemple. Elle est optimisée pour une pression (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar).

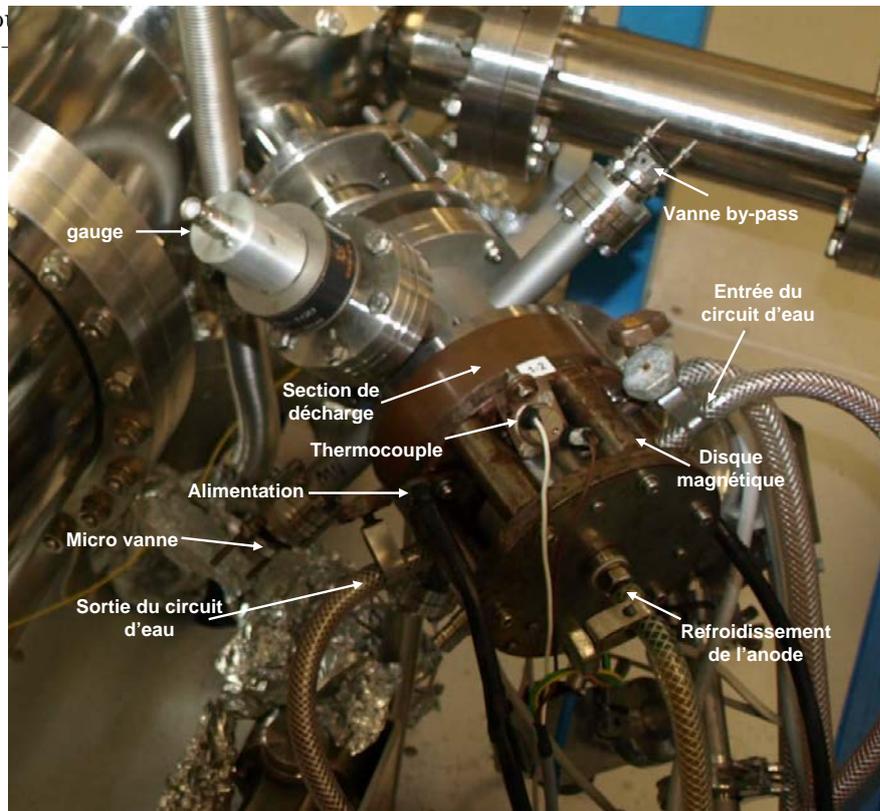


FIGURE 2.4 – Lampe UV SPECS UVS 300.

Des électrons sont produits par une cathode chaude (un filament parcouru par un courant de environ 20 A) et sont ensuite dirigés vers une chambre de décharge dans laquelle le gaz est introduit. La chambre de décharge est connectée à la chambre de photoémission par un capillaire en quartz qui joue le rôle de guide d'onde à haute transmission pour le rayonnement UV, et qui assure grâce à un système de pompage différentiel un fort gradient de pression entre les deux chambres. Typiquement pour une décharge dans  $10^{-5}$  mbar d'hélium la pression dans la chambre de photoémission atteint  $10^{-9}$  mbar. La lampe peut fonctionner avec plusieurs gaz comme l'hydrogène, l'hélium, le néon, l'argon, ce qui permet d'avoir des énergies de photons comprises entre 10 et 40 eV. Dans cette thèse on a principalement utilisé l'hélium, caractérisé

par deux raies, HeI d'énergie  $h\nu = 21.22$  eV et HeII d'énergie  $h\nu = 40.82$  eV, et l'argon, avec les raies ArI d'énergie  $h\nu = 11.83$  eV et son satellite ArI\* d'énergie  $h\nu = 11.63$  eV. L'utilisation d'énergies de photons plus basses permet de dilater en angle les dispersions des bandes mesurées en photoémission et d'étudier des détails très fins de la dispersion.

La chambre de photoémission est équipée d'un analyseur SCIENTA SES-200 à très haute résolution en énergie ( $\Delta E \approx 5\text{meV}$ ) et en angle ( $\Delta\theta \leq 0.5$ ). Le schéma de principe de photoémission est présenté en figure 2.5-a. On peut séparer l'analyseur en trois parties :

1. Un système de lentilles électrostatiques qui vont collecter les photoélectrons et les transférer à l'entrée de l'analyseur hémisphérique. Il existe deux modes de fonctionnement pour ces lentilles : un mode à résolution spatiale, dans lequel les électrons émis d'un point se retrouvent à un même point sur le détecteur et un mode à résolution angulaire, dans lequel les électrons émis selon un angle donné se retrouvent à un même point sur le détecteur.

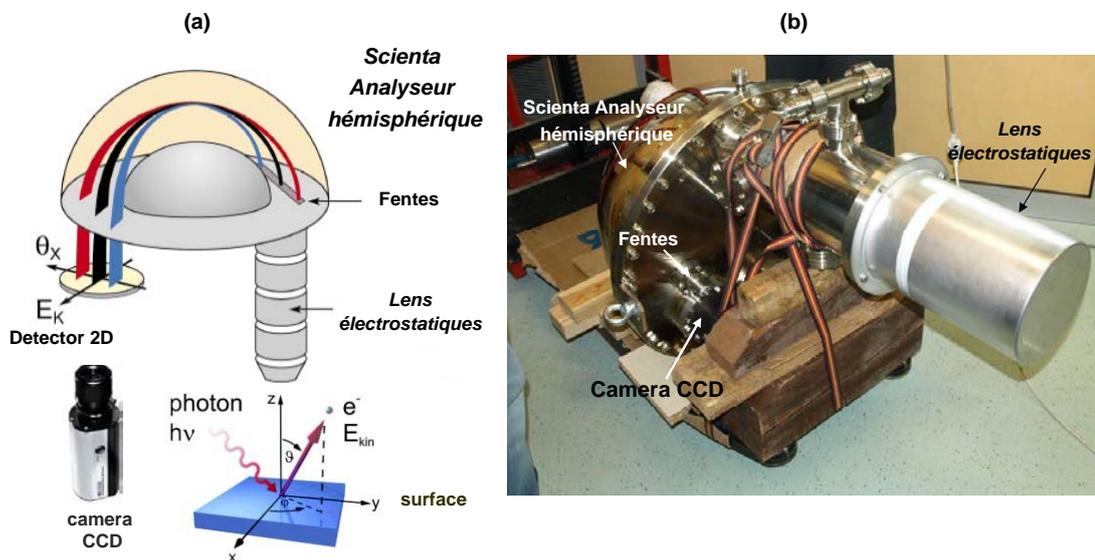


FIGURE 2.5 – (a)Schéma de principe de l'analyseur de photoélectrons. (b)Photo analyseur scienta R200 à Nancy.

En mode résolu spatialement on obtient donc une image de la zone excitée, alors qu'en mode résolu en angle on obtient les dispersions des états électroniques. Avant d'entrer dans l'analyseur hémisphérique, les photoélectrons sont accélérés ou ralentis jusqu'à une énergie fixée, appelée Pass Energy (PE). Entre les lentilles et l'analyseur, un système de fentes est installé. (Celles-ci sont courbes, avec un rayon de 100 mm pour le mode résolu spatialement, et droites pour le mode angulaire). La taille de ces fentes, comprise entre 0.2 et 4 mm, ainsi que le Pass Energy, définissent la résolution en énergie et en angle de l'analyseur. La résolution est d'autant meilleure que les fentes sont fines et que le Pass Energy est faible.

2. L'analyseur hémisphérique qui sélectionne les électrons en fonction de leur énergie, et permet donc de donner la dispersion énergétique des photoélectrons. Il est constitué de deux électrodes hémisphériques concentriques entre lesquelles on établit une différence de potentiel. Les électrons ayant une énergie égale au Pass Energy peuvent seuls traverser l'analyseur avec un rayon de courbure approprié et être comptabilisés par le détecteur. La sélection en énergie des photoélectrons s'effectue en faisant varier la tension de retardement. De cette manière on peut reconstruire la dispersion énergétique des photoélectrons avec

une résolution en énergie constante sur toute la gamme des énergies cinétiques.

- Le détecteur, qui est constitué d'un multiplicateur d'électrons bidimensionnel de gain  $10^7$  environ. Le système de détection consiste en une plaque fluorescente sur laquelle l'impact d'un paquet d'électrons produit une tache lumineuse. A l'aide d'une caméra CCD on enregistre l'image de cette plaque fluorescente. Dans le mode angulaire on obtient l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie et de l'angle d'émission, et dans le mode spatial on obtient cette même énergie en fonction de la position horizontale sur l'échantillon.

Plusieurs centaines de spectres lors d'une mesure de photoémission résolue en angle. Pour traiter l'important volume de données issu des mesures de photoémission, nous avons développé une série d'outils numériques pour le logiciel IGOR Pro permettant de traiter en une fois l'ensemble des données issues d'une même mesure. Ces outils comprennent des fonctions générales, telles que la transformation des dispersions angulaires mesurées  $I(E, \mu)$  en dispersions en fonction du vecteur d'onde parallèle  $I(E, k_{\parallel})$  ou la soustraction systématique de la contribution des électrons secondaires, mais également des fonctions propres à l'étude des états de surface, qui permettent d'ajuster rapidement les dispersions expérimentales par une dispersion parabolique et de mesurer les caractéristiques fondamentales de ces états.

### 2.1.2 Adaptation du dispositif à l'étude des surfaces semi-conductrices

La mise en oeuvre d'une nouvelle thématique comme c'est le cas pour l'étude de surfaces semi-conductrices impose le développement de nouvelles adaptations sur le dispositif expérimental. Pour préparer ces surfaces a été développé dans notre équipe un dispositif de chauffage par courant direct (effet Joule), ce système de chauffage est composé d'un réceptacle sous ultra-vide qui reçoit l'échantillon, et un peigne de contact qui permet d'établir la conduite électrique (figure 2.6-a)

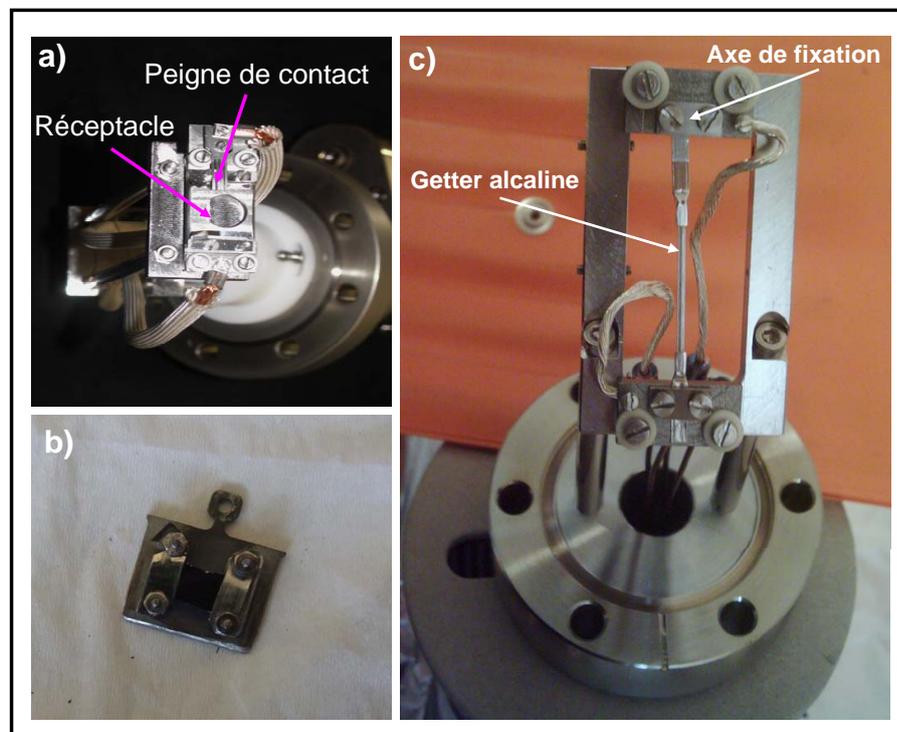


FIGURE 2.6 – (a)Système de chauffage utilisée pour la préparation des surfaces semi conductrices. (b)Plaquette porte-échantillon et évaporateur des alcalins (c).

Une fois préparé le substrat il est nécessaire d'évaporer les alcalins sur ce dernier, pour cela on a développé un dispositif d'évaporation des alcalins construit et conçu complètement dans notre laboratoire. Il est constitué d'axes de fixation pour tenir les sources alcalines, qui permettent de conduire un courant électrique sur eux (figure 2.6-c), cette dernière produit le chauffage des getters (effet Joule) qui induit le processus d'évaporation.

## 2.2 Outils d'investigation structural et chimique

### 2.2.1 La spectroscopie Auger

La spectroscopie d'électrons Auger (en anglais Auger Electron Spectroscopy, AES) est une technique courante d'analyse chimique de surface. Son principe est le suivant : lorsqu'une radiation incidente (photon ou électron) excite un atome en créant une lacune électronique sur le niveau d'énergie  $E_A$  (figure 2.7-a), la lacune ainsi créée peut être comblée par un électron d'énergie  $E_B$ . Le comblement de cette lacune libère un excès d'énergie qui peut être émis, soit sous forme d'un photon, soit sous forme d'un électron. La figure 2.7-a montre un exemple de relaxation d'une lacune interne conduisant à l'émission radiative d'un côté, non-radiative de l'autre. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois par P. Auger en 1925 [84] et l'électron ainsi émis fut baptisé de son nom.

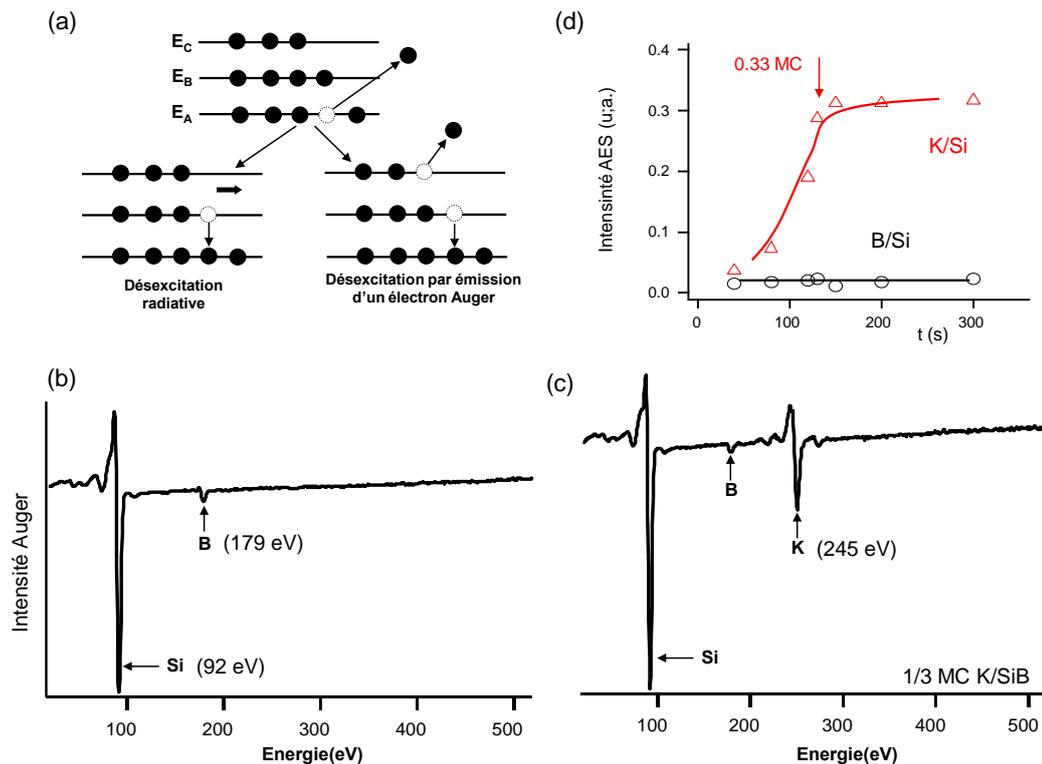


FIGURE 2.7 – Schéma énergétique de processus de désexcitation spontanée possibles après ionisation d'une couche interne. Les cercles pleins (vides) représentent les électrons (les trous) (a). Raies Auger utilisées pour l'étude : du substrat SiB (b) et de l'interface K/SiB (c). Cinétique Auger effectuées pour un dépôt de K sur SiB (d).

La transition conduisant à l'électron Auger est un mécanisme à N-corps qui peut être décrit

de façon approchée dans un schéma mono électronique. L'énergie de l'électron Auger peut alors s'écrire de manière approximative comme suit :

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C \quad (2.1)$$

Où  $E_A, E_B$  et  $E_C$  sont les énergies de liaison du niveau atomique  $A, B$  et  $C$ .

En toute rigueur, il faut soustraire à  $E_{ABC}$ , l'énergie d'interaction effective des trous dans l'état final  $U(\bar{B}, \bar{C})$  et le travail de sortie de l'analyseur  $\phi$ . Les énergies des électrons incidents couramment utilisées sont de l'ordre du  $keV$ . Comme les énergies des électrons Auger sont de l'ordre de quelques  $eV$  à quelques milliers d' $eV$ , seules les couches superficielles de l'échantillon émettent les électrons Auger. D'autre part, le spectre des énergies cinétiques des électrons Auger est caractéristique de l'échantillon analysé. L'ensemble de ces deux caractéristiques fait de la spectroscopie Auger une technique puissante d'analyse chimique des surfaces. Dans notre étude, nous utilisons cette technique pour contrôler l'état de propreté de la surface, la migration de Bore et la quantité d'alcaline déposée. L'étude de l'intensité des pics du spectre Auger permet également d'obtenir une estimation semi-quantitative du taux de couverture du substrat (figure 2.7-b). L'étude Auger à été effectuée sur la raie Si  $KL1$  ( $E=92$  eV) sur la raie B  $KL1$  ( $E=179$  eV) et la raie K  $LM1$  ( $E=245$  eV) qui sont représentées en figure 2.7-c. La figure 2.7-c montre l'intensité de les raies  $KL1, LM1$  du  $Si, B, K$  après un dépôt équivalent à  $1/3$  mono couche ( $MC$ ) de  $K$  sur le substrat  $SiB$ . Les amplitudes  $I_S(d)$  et  $I_A(d)$  respectivement du substrat ( $SiB$ ) et de l'adsorbat ( $K$ ) s'écrivent ainsi :

$$I_{SiB}(\theta) = I_0^{SiB} \exp\left(-\frac{\theta}{\lambda}\right) \quad (2.2)$$

$$I_K(\theta) = I_0^K (1 - \exp(\theta/\lambda)) \quad (2.3)$$

où  $I^{SiB}$  et  $I_K$  sont respectivement l'intensité mesurée sur le substrat nu et sur le  $K$  massif,  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons Auger et  $\theta$  l'épaisseur de  $K$  déposée. En raison des énergies différentes des deux raies : la raie  $KLM1$  est située à plus haute énergie, où le libre parcours moyen est plus grand. On a effectué une cinétique Auger sur les transitions  $KL1, LM1$  du  $Si, B, K$  (voir plus haut) afin de déterminer le mode de croissance. Les données obtenues à l'aide d'un CMA sur le système  $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B (figure 2.7-d), montre le point de saturation de la surface à  $1/3$  de mono couche de  $K$ .

### 2.3 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel est une technique de microscopie en champ proche, qui consiste à rapprocher une pointe à proximité d'une surface afin de réaliser une jonction tunnel locale. On doit la réalisation du premier microscope à effet tunnel à Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1981 aux laboratoires d'IBM de Zürich [85]. Qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. Le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) est une technique de microscopie très puissante, qui permet de sonder la structure aussi que la densité d'états électroniques d'une surface conductrice ou semi-conductrice, et ce avec une résolution spatiale inférieure au nanomètre. Ces informations sont contenues dans le courant tunnel mesuré localement entre la pointe et la surface, lorsque cette jonction est polarisée. Le STM a fourni depuis son avènement une très grande quantité de résultats et est aujourd'hui une technique incontournable de la physique des surfaces et de la nanophysique.

Le principe du STM est basé sur un effet purement quantique, appelé effet tunnel, qui est la probabilité non nulle que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel,

franchissement qui lui serait interdit dans la mécanique classique. Ce phénomène physique est la cause de l'excellente résolution spatiale qui peut être atteinte par un STM. Nous développerons tout d'abord quelques généralités sur l'effet tunnel puis nous nous intéresserons au courant tunnel dans la géométrie d'un STM.

### 2.3.1 Principe de l'effet tunnel à 1D

On restera dans le cadre de l'effet tunnel élastique, c'est-à-dire que les électrons conservent leur énergie au cours du processus. On se place pour l'instant dans le cas unidimensionnel et l'on considère un seul état électronique. Un électron libre d'énergie cinétique  $E$ , de vecteur d'onde  $k$  et de masse  $m$  rencontre une barrière de potentiel rectangulaire de hauteur  $U$  avec  $U > E$  et de largeur  $d$  (cf figure 2.8). Du point de vue d'un STM, la barrière de potentiel est en fait le vide situé entre la pointe et la surface. On note  $K = \sqrt{\frac{2m(U-E)}{\hbar^2}}$ . La résolution de l'équation de Schrödinger nous donne le coefficient de transmission  $T$  de cette barrière tunnel.

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + K^2)^2}{4k^2 K^2} \sinh^2(Kd)} \quad (2.4)$$

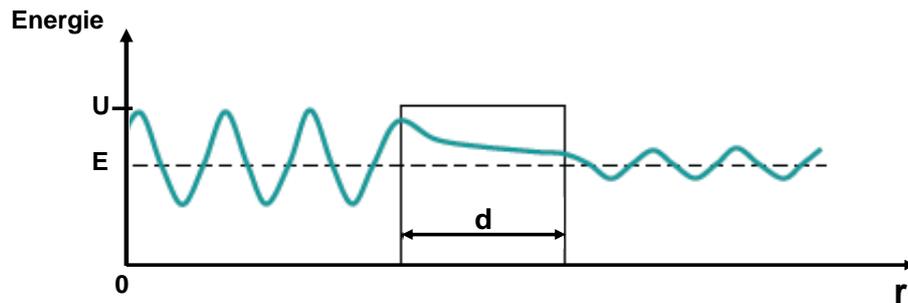


FIGURE 2.8 – Effet tunnel élastique à travers une barrière de potentiel rectangulaire à une dimension. Les oscillations (en bleu) représentent les oscillations de l'amplitude de la fonction d'onde.

Dans la limite où la barrière est très atténuante  $Kd \gg 1$ , le coefficient de transmission devient :

$$T = \frac{4k^2 K^2}{(k^2 + K^2)^2 e^{Kd}} \quad (2.5)$$

Le résultat principal est que la probabilité de passage d'un électron au travers d'une barrière tunnel décroît exponentiellement avec la largeur de cette dernière tel que  $T \propto e^{-2Kd}$ . Un simple calcul d'ordre de grandeur montre que pour des électrons au niveau de Fermi dans un bon métal ( $U - E \approx 4eV$ ), le coefficient de transmission varie d'un ordre de grandeur pour une variation de 1 Å de la largeur de la barrière. On verra que cette dépendance exponentielle se retrouve dans le courant tunnel et on s'attend ainsi à ce que le STM bénéficie d'une excellente résolution verticale (dans la pratique une bonne résolution verticale est de l'ordre de 0.05 Å). On va maintenant passer à un modèle plus réaliste, où l'on prend en compte l'effet tunnel de tous les électrons impliqués dans le processus.

### 2.3.2 Intensité du courant tunnel dans le modèle de Bardeen

L'idée est de décrire ce qui se passe lorsqu'une tension est appliquée de part et d'autre de la barrière tunnel. La situation décrite par le modèle de Bardeen [86] est celle d'une jonction

planaire métal-isolant-métal, les parties métalliques sont les électrodes (voir la figure 2.9 où la tension  $V$  positive est appliquée à l'électrode 2). La tension tunnel  $V$  a pour effet direct de décaler les niveaux de Fermi de deux électrodes d'une énergie  $eV$  (où  $e$  est la charge élémentaire) et de déformer la barrière tunnel. Comme Bardeen on néglige ici le fait que la barrière soit déformée et on considère une barrière rectangulaire (travaux de sortie identiques pour les électrodes 1 et 2:  $U$ , avec  $eV \ll U$ ). Les électrons de l'électrode de gauche ont des états vides disponibles de même énergie dans l'électrode de droite. Le calcul du courant tunnel effectué par Bardeen utilise la méthode de perturbation : les électrodes sont considérées comme suffisamment éloignées pour être vues comme indépendantes. Les voisinages (côté vide) des électrodes isolées 1 et 2 sont décrits par les hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$ , avec les états propres respectifs  $\psi_i$  et  $\psi_j$ , associés aux énergies propres  $E_i$  et  $E_j$ . L'approche perturbative de Bardeen traite le couplage faible entre les deux électrodes via un hamiltonien de transfert  $H_t$  ( $H_t \ll H_1, H_2$ ). Le courant tunnel obtenu a cette expression :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,j} (f(E_i) - (1 - f(E_j)) - f(E_j)(1 - f(E_i))) |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j + eV) \quad (2.6)$$

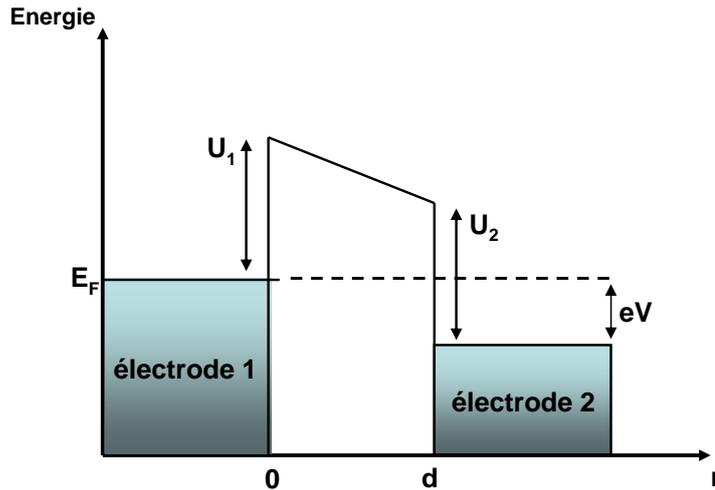


FIGURE 2.9 – Jonction planaire tunnel de type métal-isolant-métal dans le cadre de l'approximation de Bardeen.  $U_1$  et  $U_2$  sont les travaux de sortie des électrodes,  $V$  la tension positive qui est appliquée à l'électrode 2. L'asymétrie de la barrière représentée ici (induite par  $V$ ) est négligée dans l'approche de Bardeen.

Avec  $f(E)$  la distribution de Fermi-Dirac à la température  $T$  :

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \quad (2.7)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le terme  $\delta(E)$  dans l'équation 2.6 reflète les processus élastiques et  $M_{i,j} = \langle \psi_i | H_t | \psi_j \rangle$  est l'élément de matrice de couplage entre les états des électrodes 1 et 2. Si on se place à température nulle l'expression du courant tunnel devient :

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{i,j} (|M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_F) \delta(E_j - E_F)) \quad (2.8)$$

Avec  $E_F$  l'énergie de Fermi du système. Le terme de couplage  $M_{ij}$  rend compte du recouvrement des fonctions d'ondes  $\psi_i$  et  $\psi_j$  entre les électrodes 1 et 2. Ce terme est l'intégrale de la

densité de courant sur une surface arbitraire  $S_0$  dans la partie isolante de la jonction et parallèle à la surface de l'échantillon. Bardeen a montré que :

$$M_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m} \int S_0 (\psi_i^* \nabla \psi_j - \psi_j \nabla \psi_i^*) d\mathbf{S} \quad (2.9)$$

Dans la partie isolante de la jonction les états propres des électrodes sont évanescents. Le calcul des éléments de couplage qui fait intervenir le recouvrement de la partie évanescence des fonctions d'ondes des électrodes donne  $M_{ij} \propto e^{-2Kd}$ . Le courant tunnel décroît lui aussi exponentiellement avec la largeur de la partie isolante. Cependant l'analogie entre le STM et le modèle de la jonction planaire métal-isolant métal atteint vite ces limites. En particulier pour ce qui concerne la géométrie de la pointe, qui ne peut pas être décrite comme une surface infinie.

### 2.3.3 Mesure STM

Précédemment nous avons décrit le STM d'un point de vue purement théorique. Dans la suite nous allons nous intéresser au STM d'un point de vue expérimental. Nous examinerons comment se déroule une mesure STM standard, dite à courant constant.

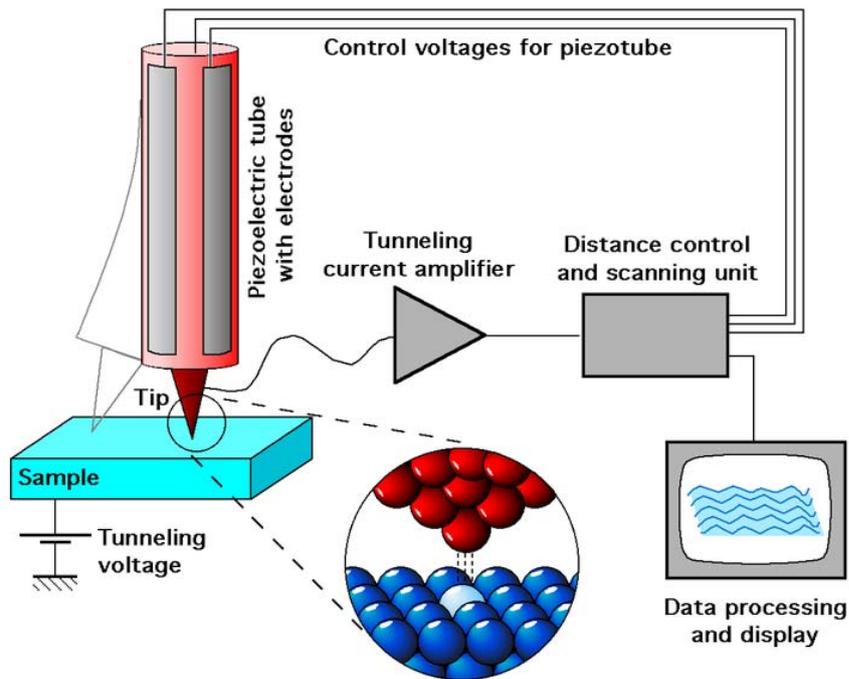


FIGURE 2.10 – Représentation schématique d'un microscope à effet tunnel. *Michael Schmid, TU Wien.*

Le but d'une expérience STM consiste à créer une jonction tunnel entre une pointe métallique et la surface à analyser (figure 2.10). Le rôle de l'isolant est tenu dans la plupart des cas par le vide, ou par un gaz inerte (on trouve aussi certains cas où l'isolant est l'air ou un liquide). Une tension électrique (tension tunnel), plus faible que le travail de sortie des électrodes est appliquée entre la surface et la pointe STM. La tension tunnel est de l'ordre de  $V \pm 1\text{mV}$  à  $\pm 3\text{V}$ . La pointe est amenée à proximité de la surface (quelques Å) afin d'établir le courant tunnel  $I$ . On a généralement  $I$  de l'ordre du pÅ. Ce courant tunnel est ensuite amplifié pour être analysé et traité. L'approche et les déplacements de la pointe se font à l'aide de céramiques piézoélectriques qui

ont la particularité de se déformer, lorsqu'elles sont soumises à une tension électrique. Les matériaux utilisés sont des *PZT* (Titanio-Zirconate de plomb de formule chimique  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ), qui sont des matériaux facilement usinables et aux très bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques). Les *PZT* sont très utilisés pour tout ce qui nécessite des micro ou nano manipulations (champ proche, optique adaptative...). La pointe du STM peut être approchée de la surface à étudier en utilisant ces *PZT*. Même si la déformation de ces céramiques est limitée à quelques microns, des déplacements millimétriques peuvent être obtenus en intégrant ces céramiques dans un moteur inertiel, basé sur les mouvements de type glissement frottements (ou « stick-slip motion »).

L'idée générale de la mesure standard en STM est de maintenir la distance entre la pointe et la surface constante, via une boucle de régulation sur le courant tunnel. On appelle ce mode l'imagerie à courant constant. En balayant la pointe parallèlement à la surface (en pratique la zone de balayage s'étend de quelques centaines de  $nm^2$ ) et en mesurant la déformation verticale de la céramique piézoélectrique nécessaire pour maintenir le courant constant, on a accès à une image "topographique" de la surface, avec une résolution latérale de l'ordre de la fraction de  $nm$ . Pour obtenir une image à résolution atomique, il faut bien sûr que la résolution latérale soit inférieure à la distance inter atomique et que le contraste entre les densités d'états locales maximale et minimale (la corrugation) soit suffisant [87, 88] (figure 2.12).

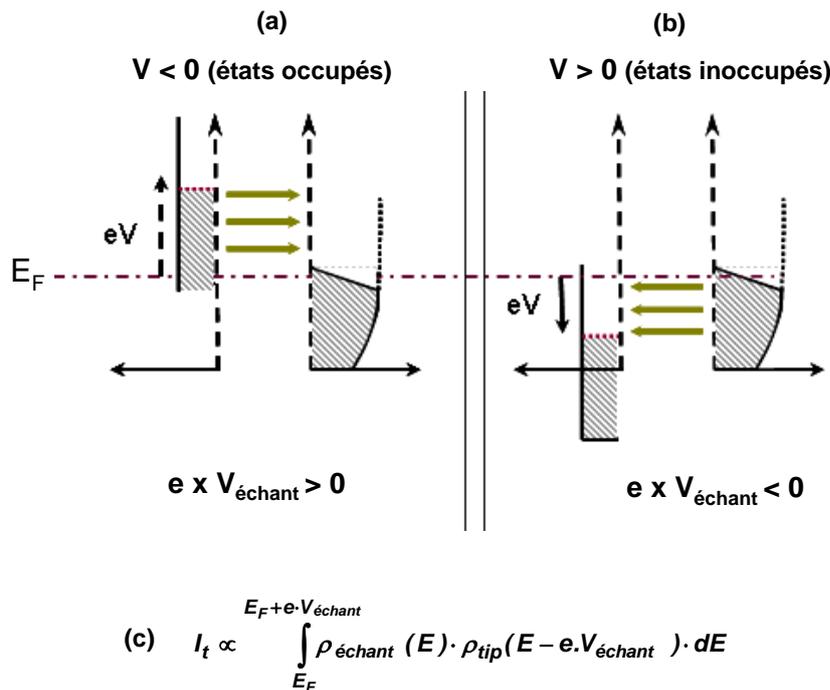


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du diagramme énergétique de la jonction tunnel entre l'échantillon et la pointe. Selon le signe de la tension appliquée  $V < 0$  (a) et  $V > 0$  (b).

On présente souvent la microscopie à effet tunnel comme une véritable "photographie" des atomes. Cette idée n'est que partiellement vraie. En effet, nous avons vu précédemment que le courant tunnel est directement lié aux propriétés des électrons de la surface. L'image obtenue est donc toujours reliée à la structure électronique de la surface et non pas directement à la position des atomes. Pouvoir discerner ce qui est de l'ordre de la structure cristallographique et ce qui tient exclusivement des propriétés électroniques (nature chimique des atomes, niveaux orbitales

...) est toute la difficulté de la technique STM.

La figure 2.11 illustre schématiquement le processus tunnel en fonction de la tension appliquée. L'application d'une tension négative sur l'échantillon a pour effet de décaler sa structure de bande vers le haut. Les électrons occupants les niveaux d'énergie de l'échantillon vont tunneler vers les états inoccupés de la pointe STM (figure 2.11-a). A l'inverse, si on applique une tension positive la structure de bande de l'échantillon se décale vers le bas et ce sont les électrons occupants les niveaux d'énergie de la pointe qui vont tunneler dans les états inoccupés de l'échantillon (figure 2.11-b). Le courant tunnel résulte alors de l'intégration sur tous les états d'énergie compris entre  $E_F$  et  $eV_{chant}$  (figure 2.11-c). En tension positive le courant tunnel est une sonde de la densité d'états inoccupés du matériau alors qu'en tension négative il est une sonde de la densité d'états occupés. Une image STM à courant constant peut être assimilée à une cartographie de la densité d'états locale de la surface au niveau de Fermi. En revanche pour des tensions plus grandes, le courant tunnel résultant est l'intégration de cette densité d'états sur une gamme d'énergie de  $E_F$  à  $E_F + eV$  équivalent au modèle de Bardeen. Ainsi pour une même zone de l'échantillon, les images STM à courant tunnel constant peuvent énormément varier suivant la tension tunnel utilisée.

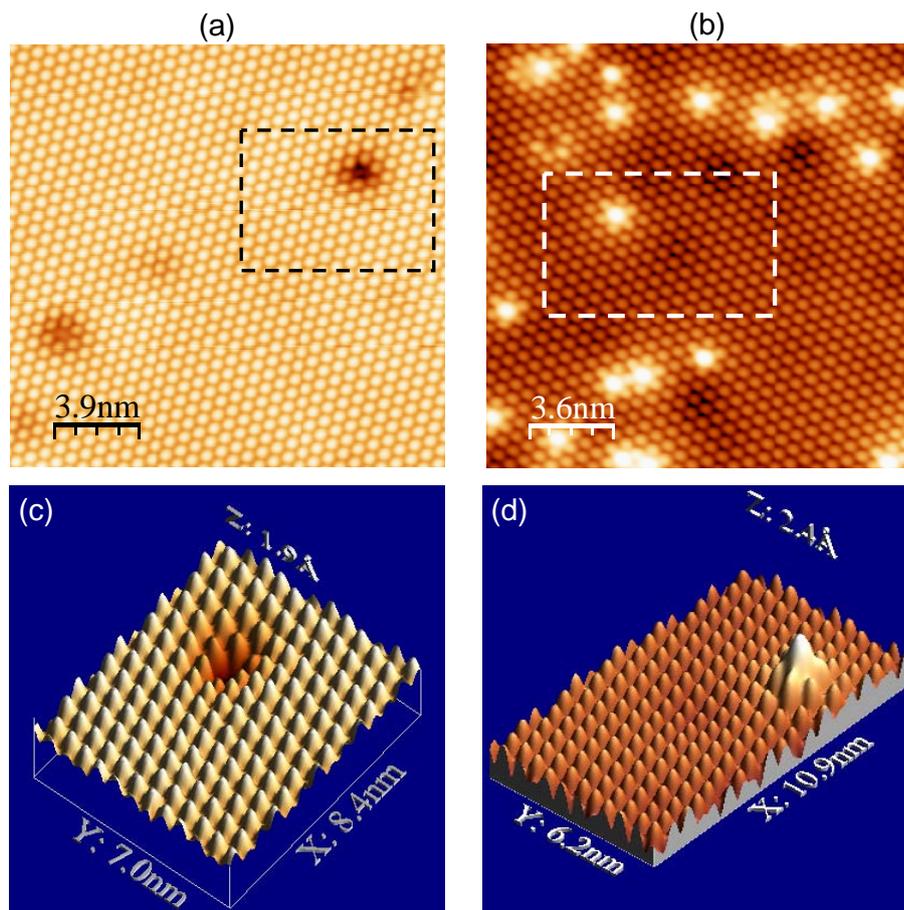


FIGURE 2.12 – Images de  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  à résolution atomique d'une surface reconstruit de  $\text{Si}(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30 - B$  à 80K avec tension tunnel de  $V = +1.3\text{V}$  et courant de  $I = 0.2\text{nA}$  (états occupés) (a) et états inoccupés ( $V = -1.3\text{V}$  et courant de  $I = 0.2\text{nA}$ ) (b). Zoom sur les images (a) et (b) à  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  correspondants à les états : occupés (c) et inoccupés (d).

La figure 2.12 illustre le fait que le courant tunnel contient à la fois des informations topographiques et spectroscopiques. Elle montre un ensemble d'images topographiques mesurées pour des tensions négatives (a) et positives (b) sur un substrat de  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B. Ces images mettent toutes les deux en évidence une reconstruction une  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  attendue pour ce système. De plus, il apparaît des défauts sous forme d'étoiles à six branches présentant un minimum d'intensité au centre en tension négative et un maximum d'intensité en tension positive. Ceci est mis en évidence dans les images à plus petite échelle présente en figure 2.12-c,d. Ce maxima et minima d'intensité sont associées à la présence de lacunes de bore à la surface. En effet, on peut établir un lien direct entre le contraste observé et la nature électronique des adatoms à partir des mesures spectroscopiques présentées en (figure 2.13) [89]. Il est possible de mesurer la conductivité différentielle  $dI/dV$  au dessus des lacunes de bore et de la comparer à celle mesurée au dessus de la reconstruction. Cette mesure donne directement accès à la densité d'états locale (structure de bande intégrée en vecteur d'onde) comme le montre la figure 2.13. Au dessus du substrat la structure de bande est formée de la bande de valence (VB) et de la bande de conduction (CB) séparées par un gap d'environ 1.1 eV. Au dessus des lacunes, la structure de bande est sensiblement la même exceptée un état localisé dans le gap à 0.6 eV, partie inoccupée associée à la lacune de bore. Ce pic de densité d'état inoccupée contribue donc fortement pour des images en tension positive ce qui explique la forte intensité observée dans les images présentées en figure 2.12-b,d. Cet état localisé dans le gap a permis de mettre en évidence la forte influence du

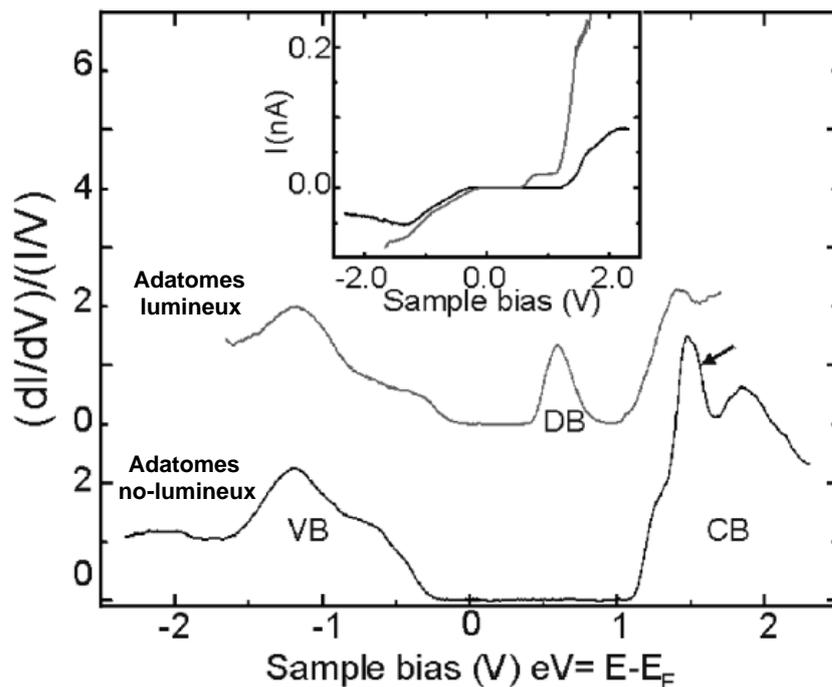


FIGURE 2.13 – Spectres de conductivité tunnel obtenus sur le substrat et sur les lacunes de bore à une température de 5K; l'état localisé associé aux lacunes, la bande de conduction et de valence sont respectivement marquées DB, CB et VB. La flèche indique l'état de surface inoccupé associé aux liaisons pendantes; Les conditions de mesure utilisées sont : (substrat)  $V_{bias} = +2.3V$ ,  $I_{tunnel} = 80pA$  et (lacunes de bore)  $V_{bias} = +1.7V$ ,  $I_{tunnel} = 250 pA$  [89].

## 2.4 Technique de diffraction de surface (LEED)

### 2.4.1 généralités

Les techniques de diffraction du type LEED (low energy electron diffraction) et RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) utilisent les électrons comme sonde de la structure cristallographique de surface. Une sonde sensible à la structure en surface doit posséder deux propriétés essentielles : une longueur d'onde assez petite pour résoudre les distances inter atomiques et une interaction forte avec la matière afin que seules les premières couches atomiques soient "sondées". Dans les cas des rayons X (RX) leur longueur d'onde est comprise entre 0.5 et 4 Å (5 KeV). Les RX sont fortement pénétrant car interagissent peu avec la matière. Dont la probabilité de diffusion Thomson est fortement liée au nuage électronique (nombre atomique  $Z$ ). Dans le cas des électrons lents (particules chargées), leur longueur d'onde est de l'ordre de 2.7 Å (20 eV) et son libre parcours moyen est faible (quelques dizaines d'angström), ceux-ci ont des profondeurs adaptés à l'étude des surfaces dont la technique répond parfaitement à ces critères. Le diagramme LEED est sensible à l'ordre cristallographique à longue distance, l'étude LEED en fonction de l'énergie donne elle accès aux positions atomiques de la maille. De plus, la détection est effectuée avec des grilles d'acélération et d'écrans fluorescents. Le résultat d'une expérience de diffraction menée sur une surface cristalline est un diagramme de taches présentant une certaine symétrie. La tache centrale est visible même si la surface n'est pas cristalline. Elle correspond à la réflexion du faisceau incident sur la barrière de potentiel de la surface. Pour cette raison, on la nomme tache spéculaire. Il est à noter que le faisceau spéculaire correspond également à une direction de diffraction dans le cas des électrons lents, à la différence de la diffraction des rayons X. En effet, il s'agit d'une diffraction dont le moment de transfert dans le réseau réciproque de surface a une composante parallèle nulle. Le diagramme de diffraction spéculaire correspond à un moment de transfert  $\neq 0$  appartenant au réseau réciproque, l'image LEED observée sur l'écran fluorescent est l'image de réseau réciproque de surface. Si l'on augmente l'énergie du faisceau incident, le diagramme de diffraction se contracte : les taches se rapprochent de la tache spéculaire, qui reste immobile, et d'autres apparaissent à la périphérie de l'écran fluorescent. De plus, lors de leur déplacement, les taches passent successivement par des minima et des maxima d'intensité, qui peuvent être exploitées sur la forme de courbes  $I(V)$  ce qui constitue la technique  $I(V)$ -LEED.

### 2.4.2 Réseau réciproque

L'observation de faisceaux diffractés est le résultat d'interférences constructives entre les ondes diffusées dans toutes les directions, par les atomes du cristal. Dans le cas le plus simple d'un mono cristal avec un seul atome par maille, les atomes occupent les noeuds d'un réseau tridimensionnel, repérés par les vecteurs de translations  $\vec{T} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$ . Les trois vecteurs non coplanaires  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  sont dits "vecteurs de base" du réseau. Pour préciser les cas où les conditions d'interférences constructives sont réalisées, on considère la diffusion d'une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$  par deux centres diffuseurs séparés par  $\vec{T}$ . Un faisceau diffracté, modélisé par une onde plane de vecteur  $\vec{k}'$ , existe si le déphasage entre les faisceaux issus des deux centres diffuseurs est nul (modulo  $2\pi$ ) :

$$(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{T} = 2\pi \times \text{entier} \quad (2.10)$$

Cette équation est satisfaite si le vecteur de diffusion  $\vec{k}' - \vec{k}$  a la forme suivante :

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad (2.11)$$

Dans l'équation (2.11)  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont des nombres entiers. Les vecteurs  $\vec{g}_1$ ,  $\vec{g}_2$  et  $\vec{g}_3$  vérifient les propriétés suivantes :

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} \cdot 2\pi \quad (2.12)$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker :  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$  et 1 si  $i = j$ . Ils sont construits à partir des vecteurs de base du réseau du cristal de la manière suivante :

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \quad \vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \quad (2.13)$$

Les vecteurs  $\vec{g}$  forment un réseau de Bravais dans l'espace de Fourier associé à l'espace réel, que l'on appelle réseau réciproque. Ce réseau, de vecteurs de base  $\vec{g}_1$ ,  $\vec{g}_2$  et  $\vec{g}_3$ , constitue le spectre de Fourier du réseau réel. Ainsi, il y a interférence constructive si le vecteur de diffusion  $\Delta\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque :

$$(h, k \text{ et } l \text{ entiers}) \left\{ \begin{array}{l} \Delta\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \\ \text{ou} \\ \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi h \\ \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi k \\ \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi l \end{array} \right. \quad (2.14)$$

Cette égalité est connue sous le nom de condition de Laue. Cependant, les électrons lents ne sont diffractés que par les atomes de la surface. Ceux-ci occupent les noeuds d'un réseau bidimensionnel, repérés par les vecteurs de translations  $\vec{T}_{\parallel} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ . La condition de Laue ne doit plus nécessairement être satisfaite dans la direction perpendiculaire à la surface. Elle devient :

$$(\vec{k}'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel}) = \vec{g}_{\parallel} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 \quad (2.15)$$

où  $h$  et  $k$  sont des entiers. Soit  $\vec{e}_{\perp}$  un vecteur unitaire normale à la surface.

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{e}_{\perp}}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{e}_{\perp})} \quad \vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{e}_{\perp} \wedge \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{e}_{\perp})} \quad (2.16)$$

Les vecteurs  $\vec{g}_{\parallel}$  forment un réseau de Bravais à deux dimensions. Comme, il n'existe aucune restriction sur le choix de la composante normale  $\vec{g}_{\perp}$ , les vecteurs  $\vec{g}_{\perp}$  forment un ensemble de droites perpendiculaires à la surface qui est le réciproque du réseau défini par les vecteurs  $\vec{T} = \vec{T}_{\parallel}$  dans l'espace réel. Ainsi, un faisceau diffracté a son vecteur d'onde  $\vec{k}'$  dont les composantes sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{\parallel} \\ k'_{\perp} = \sqrt{k^2 - |\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{\parallel}|^2} \end{array} \right. \quad (2.17)$$

La composante  $k'_{\perp}$  est fixée par la conservation de l'énergie. On obtient donc un faisceau diffracté pour chaque vecteur  $\vec{g}_{\parallel}$  tant que l'énergie de l'électron lent est suffisante. Une construction géométrique, connue sous le nom de construction d'Ewald, permet de déterminer le nombre et les angles respectifs des rayons diffractés. La condition de Laue est prise en compte en traçant perpendiculairement à la surface les droites du réseau réciproque. Une sphère de rayon  $\|\vec{k}\|$ , la sphère d'Ewald, indique l'ensemble des vecteurs  $\vec{k}'$  qui conservent l'énergie (figure 2.14).

Les transferts de vecteurs d'onde  $\Delta\vec{k}$  donnant lieu à une tache de diffraction s'obtiennent en réalisant l'intersection de la sphère d'Ewald et les droites du réseau réciproque. Les normes des vecteurs  $\vec{g}_{\parallel}$  s'écrivent  $g_{hk}$  (équation 2.15). La droite du réseau réciproque, associée à la valeur  $g_{hk}$ , est indexée par le couple  $(h, k)$ . Pour une incidence normale, on obtient un diagramme de

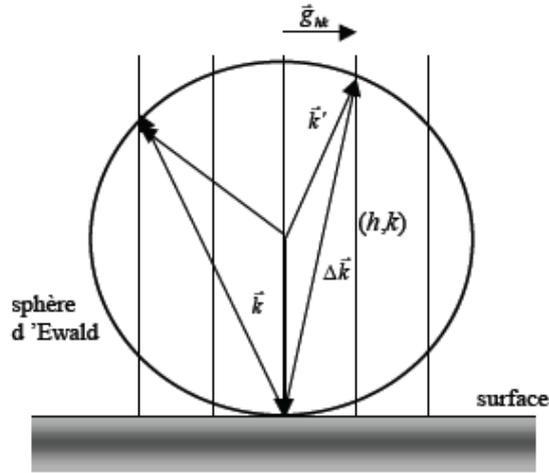


FIGURE 2.14 – Construction d'Ewald.

diffraction qui représente à un facteur d'échelle près, une coupe du réseau réciproque dans le plan parallèle à la surface. Si  $\vec{d}_{hk}$  est le vecteur position de la tache  $(h, k)$  sur le diagramme de diffraction, on déduit la relation suivante :

$$\vec{d}_{hk} = \frac{R\lambda}{2\pi} \cdot \vec{g}_{hk} \quad (2.18)$$

Le facteur d'échelle est donc  $R\lambda/2\pi$  à ce stade, on comprend que si l'énergie augmente, le rayon de la sphère d'Ewald diminue et le diagramme se contracte. Cependant, il faut préciser qu'en pénétrant dans le cristal, les électrons franchissent une barrière de potentiel positif de hauteur  $V_0$ . Ils subissent alors une réfraction. En supposant les variations de  $V_0$  négligeables le long de la surface, seule la composante normale du vecteur d'onde de l'électron est modifiée. Dans une expérience LEED typique, les électrons sont émis par un canon situé au centre de l'écran fluorescent et sont envoyés en incidence normale (ou proche de la normale) sur l'échantillon. Cette dernière est placée au centre de l'hémisphère de telle façon que tous les électrons rétro diffusés voyagent de retour à l'écran. Seuls les électrons dispersés élastiquement sont observés comme points sur l'écran. En réalité, les électrons pénètrent quelques couches atomiques et ceci affecte le diagramme de diffraction.

En effet, la surface vue par les électrons est d'épaisseur finie et il faut donc prendre en compte la contribution des premiers plans atomiques sous-jacents. Qualitativement, on peut deviner à quoi va ressembler le réseau réciproque. Il correspond à la situation intermédiaire entre le cas strictement bidimensionnel et le cas à trois dimensions. La différence se trouve dans la direction  $\vec{g}_3$  : d'un côté une droite, de l'autre une ligne de points espacés de  $\vec{g}_3$ . Le résultat est un ensemble de droites modulées, possédant des ventres aux positions repérées par un multiple du vecteur  $\vec{g}_3$  et des noeuds aux positions intermédiaires. Les ventres indiquent des maxima d'intensité diffractée. Ils correspondent à la situation où toutes les couches atomiques visitées par les électrons interfèrent de manière constructive les unes avec les autres. Quant aux noeuds, ils indiquent des minima d'intensité. Dans ce cas, les contributions des différentes couches atomiques s'annulent par interférence destructive. Des exemples d'images LEED sont montrés sur la figure 2.15. La première image donne le réseau réciproque de Si orientée selon la direction(111) qui se reconstruit en  $7 \times 7$  avec une symétrie hexagonale d'ordre trois ; la seconde image montre la superstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  qui correspond à un réseau hexagonale tourné de  $30^\circ$  par rapport au substrat (Si(111)), et dont le paramètre vaut  $\sqrt{3}$  fois le paramètre du substrat, et la distance entre les taches de superstructure vaut  $1/\sqrt{3}$  fois la distance entre les taches du substrat. L'existence d'une forme de spot démontre la présence d'une surface ordonnée

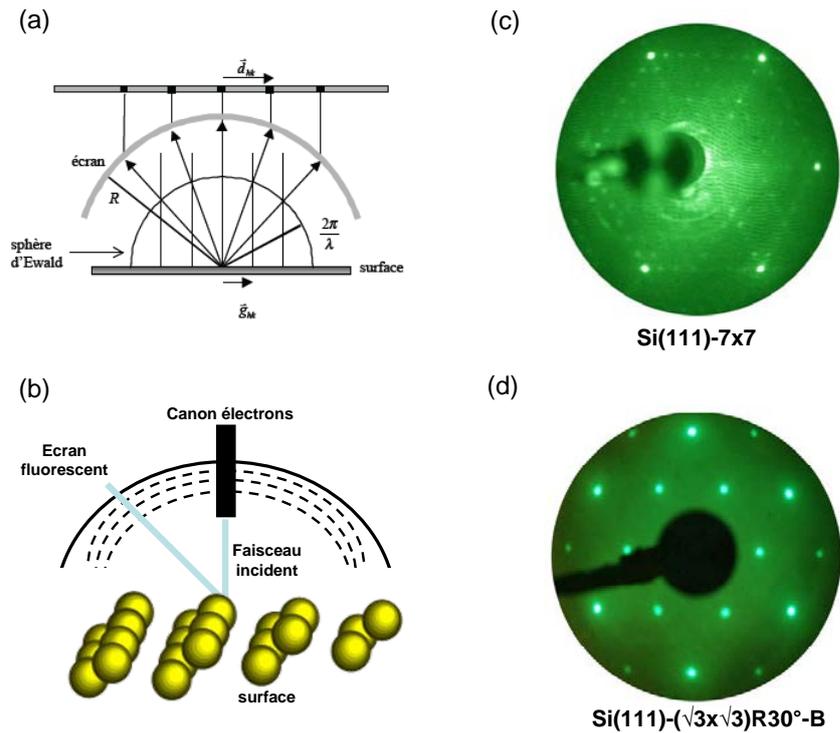


FIGURE 2.15 – (a) Visualisation de l'espace réciproque. (b) Schéma de principe LEED. Diagrammes LEED obtenus sur les interfaces :  $Si(111) - 7 \times 7$  (c) et  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (d).

caractérisée par les vecteurs de réseau  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ .

### 2.4.3 IV-LEED Dynamique

La technique (LEED) peut également être employée pour la détermination des positions atomiques de la maille (ou motif) en mesurant les intensités diffractées  $I$  en fonction de la tension d'accélération  $V$  (de l'énergie incidente) pour chaque famille de spots  $(h, k, l)$ . En effet, si on tient compte des processus multiples de diffusion des électrons sur plusieurs atomes avant d'être rétro diffusé vers l'extérieur du solide, l'intensité de chaque tache de diffraction va dépendre de la distance entre les atomes diffuseurs voisins et du déphasage induit par la reflection sur chaque atome. Ceci va donner lieu à une oscillation de l'intensité des taches de diffraction avec l'énergie ce qui génère les courbes  $I(V)$ . Pour modéliser les intensités  $I(V)$  il est nécessaire de considérer la diffusion multiple des électrons incidents produit par le potentiel électrostatique sur chaque atome voisin comme l'illustre la figure 2.16-a. Celui-ci est habituellement modélisé par un potentiel de type Muffin-tin : dans ce modèle le cristal est divisé en sphères solides centrées sur le noyau atomique, à l'intérieur desquelles le potentiel est de symétrie sphérique et des régions interstitielles à celui-ci est constant figure 2.16-b. A chaque électron incident est associé une valeur de  $E$  et un moment angulaire  $L$ , les électrons étant considérés comme des ondes planes diffusées par les ions du cristal. Nous nous intéresserons ici uniquement au processus de diffusion élastique menant à la diffraction pour des électrons de faible longueur d'onde (de l'ordre de la distance inter atomique). Nous allons tout d'abord modéliser l'électron incident par une onde plane caractérisée par sa fonction d'onde  $\psi(inc)(\vec{k}, \vec{r}) = \exp^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  arrivant sur un centre diffuseur. La théorie quantique de diffusion par un potentiel permet de montrer que cette onde va être diffusée dans la direction  $\theta$  par ce centre diffuseur. La nouvelle fonction d'onde va alors s'écrire :

$$\psi'(\vec{k}, \vec{r}) \propto \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} = \psi(\text{inc}) + \psi(\text{diff}) = \text{onde plane} + \text{onde diffusée} \quad (2.19)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction du faisceau incident et le détecteur, comme le montre la figure 2.16. La solution de l'équation de Schrödinger donne donc une onde diffusée sphérique d'amplitude  $f(\theta)$ , terme généralement appelé amplitude de diffusion.

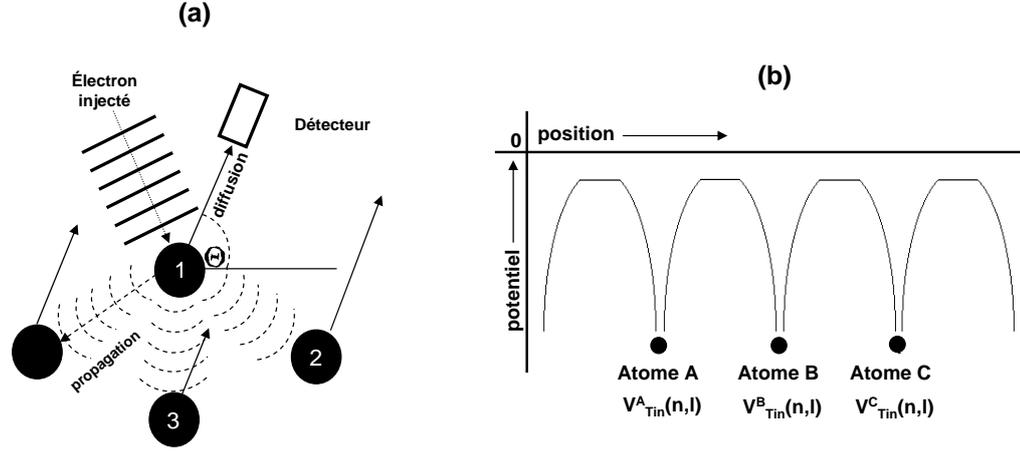


FIGURE 2.16 – (a) Diffusion d'une onde plane par un centre diffuseur (b) Les potentiels de Muffin-Tin dans une structure cristalline.

(Pour un ensemble d'électrons dans un atome, il faut tenir compte des interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons autour du noyau). En notant  $\vec{k}_i$  le vecteur d'onde du électron incident et  $\vec{k}_f$  le vecteur d'onde d'électron sortant, on montre que la différence de chemin optique s'écrit  $(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}$  où  $\vec{r}$  définit la position de l'électron par rapport à l'origine.

$$f(\theta) = \int_{\text{atome}} \rho(r) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r = f(q) \quad (2.20)$$

où  $f(\theta)$  est le facteur de diffusion du système. Les amplitudes de diffusion associées à la diffusion sur chaque centre localisé ( $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$ , etc) vont être sommées conduisant à une intensité diffracté donnée par l'expression suivant :

$$I(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \propto \left| f_1 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} + f_2 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} + f_1 f_3 e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_1} \frac{e^{ikr_{13}}}{r_{13}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_3} + \dots \right|^2 \quad (2.21)$$

où le facteur de phase est  $e^{ikr_{13}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_3}$ . Notons que pour un système de taille infinie on a simplement  $I(\vec{q}) = |f(\vec{q})|^2$  (avec  $\vec{q}$  égal à un vecteur du réseau réciproque). L'intensité diffusé va dépendre d'un facteur géométrique dépendant de l'énergie de l'électron incident  $E_i$  et de la distance typique entre atomes diffuseurs. De plus chaque atome diffuseur induit un déphasage qui va dépendre de chaque espèce chimique (phase-shift).

Ceci de la technique IV-LEED une sonde intéressante de l'arrangement atomique local (à courte distance) ce qui permet de remonté au motif atomique contenu dans la maille cristallographique. Cette technique expérimental se rapproche de la technique EXAFS (une phrase de comparaison).

L'expérience consiste à récolter les courbes  $I(V)$  en utilisant une caméra CCD permettant d'acquérir des images à une fréquence de 50-60 Hz. Un logiciel permet de contrôler et d'enregistrer les diagrammes LEED complets tout en variant l'énergie incidente du faisceau d'électrons. Les

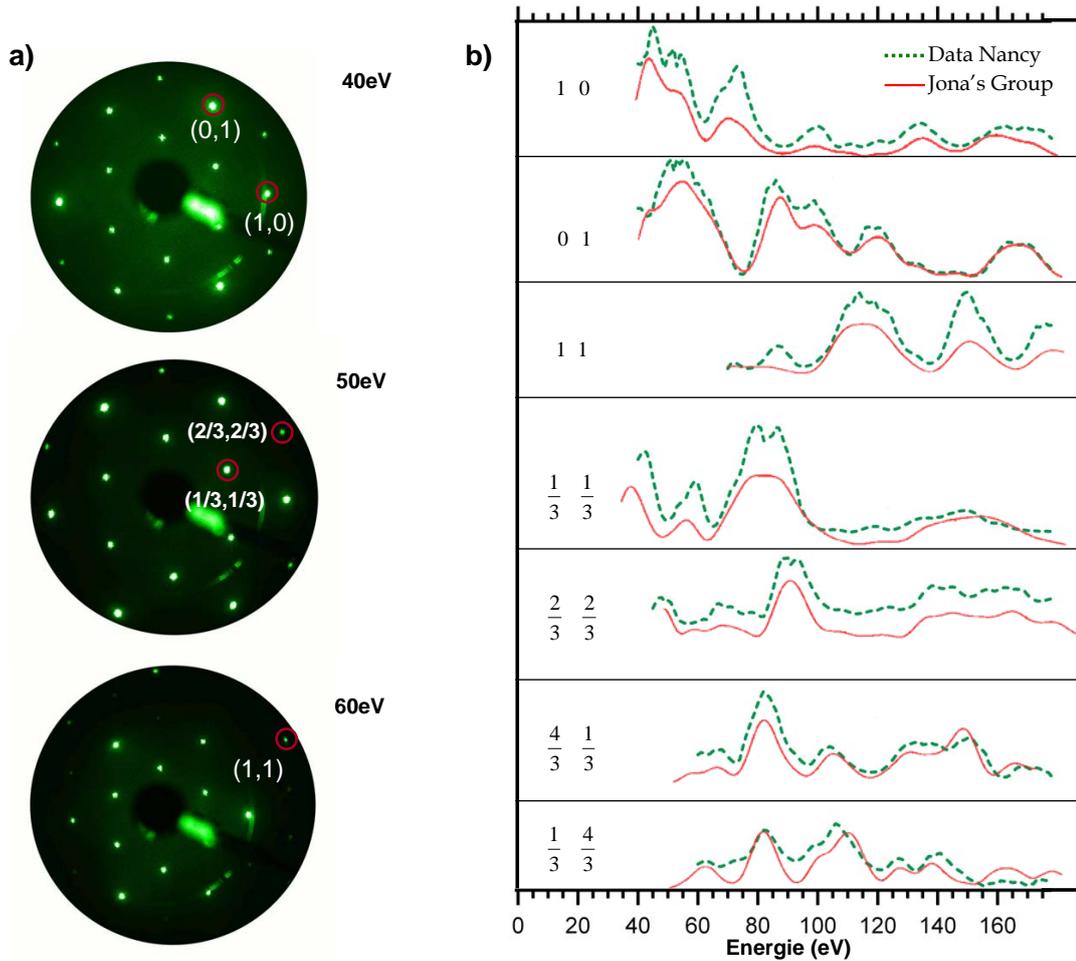


FIGURE 2.17 – (a) Images LEED du système  $Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$  les taches marquées avec un cercle représentent quelques spots suivis. (b) Courbes IV-LEED qui montrent la variation de l'intensité en fonction de l'énergie par le système  $Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$ .

images récoltées sont stockées et ensuite analysées à l'aide d'un programme dédié à l'extraction de courbes  $I(V)$ . Pour cela nous avons démarré une collaboration avec l'équipe de recherche du Prof. Aebi qui possédait une expertise dans ce domaine. Les expériences ont été mises en œuvre sur notre dispositif expérimental afin de garder la maîtrise de l'élaboration du système. Cependant, nous avons utilisé le matériel IV-LEED de l'équipe de Neuchâtel pour l'acquisition des données avec l'aide d'un membre de cette équipe (C. Didiot). L'extraction des courbes expérimentales IV-LEED a été effectuée à l'aide d'un programme développé à Neuchâtel (C. Battaglia). Dans une première étape, les images sont assemblées dans un cylindre 3D  $I(x, y, E)$ ,  $x$  et  $y$  représentant les coordonnées d'un point sur l'écran fluorescent. L'analyse consiste à extraire la variation de l'intensité de chacune des taches de diffraction  $(h, k)$  en fonction de l'énergie. Ceci a été réalisé à l'aide d'un programme de suivi des taches de diffraction qui permet d'ajuster chaque tache par un profil bidimensionnel de type gaussien pour chaque énergie. La difficulté réside essentiellement dans la contraction du diagramme de diffraction avec l'augmentation de l'énergie ainsi que dans la forte variation de l'intensité des taches, les extinctions possibles conduisant à la perte de localisation de la tache. Il faut donc toujours avoir une lecture critique du résultat et si besoin vérifier sur chaque diagramme de diffraction LEED le comportement de chacune des taches. La figure 2.17 montre les images LEED obtenues sur le substrat  $Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$  ainsi que les courbes IV-LEED correspondantes extraites pour sept taches de diffraction typiques pour la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Les profils obtenus montrent un bon accord avec celles disponibles

dans la littérature [90] validant ainsi notre procédure d'extraction des courbes IV-LEED.

L'analyse IV-LEED consiste à simuler les courbes expérimentales à partir d'un calcul des intensités diffracté reposant sur la théorie de la diffusion dynamique (programme C-LEED [91]) à partir d'une structure cristallographique initiale. Les spectres calculés sont comparés aux spectres expérimentaux et un indice de fiabilité (facteur Rp de Pendry [92]) permet de quantifier l'accord entre théorie et expérience. Tant que celui-ci ne constitue pas un minimum acceptable, le processus récursif consiste à faire varier les positions atomiques, à calculer les nouvelles intensités et les comparer à nouveau à l'expérience. Nous avons dans un premier temps modélisé les courbes obtenus sur le substrat SiB afin de valider la procédure utilisée. Dans ce cas particulier, la structure avait déjà été optimisée par d'autres équipes à l'aide de différentes techniques expérimentales (photodiffraction, IV-LEED) et théoriques (calculs ab-initio). Nous avons ensuite appliqué cette méthode pour déterminer le site d'adsorption dans le système alcalin/SiB avec succès pour le cas K/SiB (chapitre 3, section IV-LEED). A la suite de cette étude l'équipe a installé un nouveau dispositif IV-LEED sur le setup expérimental qui permettra d'utiliser cette technique de manière régulière.

## 2.5 Spectroscopie de photoélectrons

### 2.5.1 Principe de la photoémission

L'explication de l'effet photoélectrique en 1905 par Einstein est à l'origine des diverses techniques de photoémission s'appuyant sur les théories d'interactions rayonnement-matière; pourtant, celles-ci ne sont apparues que dans les années 1970 et valurent à Kai Siegbahn le prix Nobel de Physique (1981) pour sa contribution à l'élaboration de l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) regroupant diverses techniques de photoémission telles l'UPS et l'XPS. La photoémission XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) ou UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) sont des techniques d'analyse de surfaces et d'interfaces très utilisées.

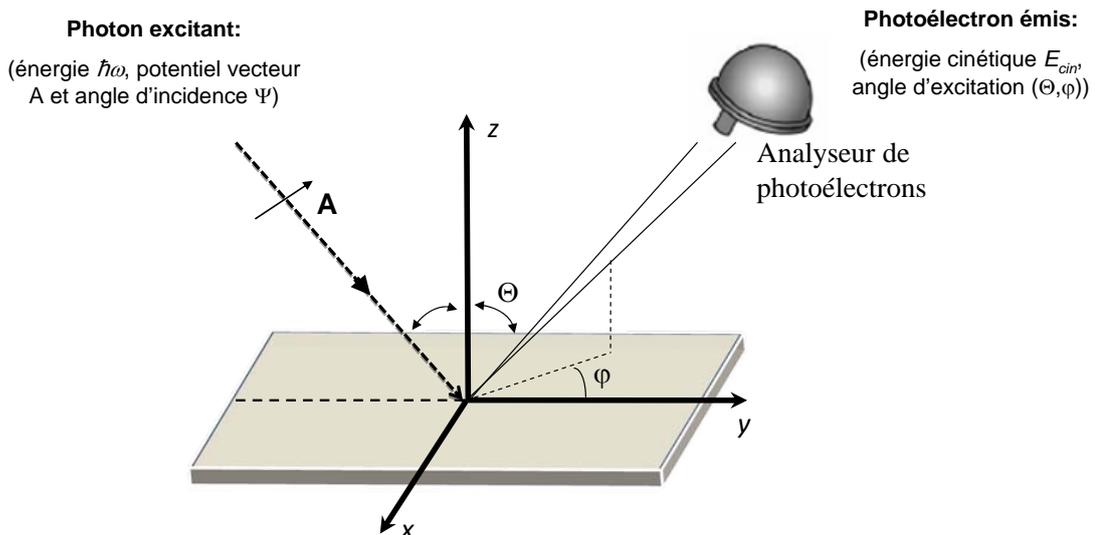


FIGURE 2.18 – Schéma de principe d'une mesure de photoémission.

Toutefois, elles ne permettent de sonder que les états électroniques occupés du solide, que ce soient des états de volume ou de surface (la photoémission inverse permet de sonder les états vides). Alors que la microscopie STM nous donne des images locales des surfaces (topographie et spectroscopie) dans l'espace réel, la photoémission UV détermine la population électronique

moyenne dans l'espace réciproque. Lorsqu'un solide est exposé à un rayonnement électromagnétique d'énergie  $h\nu$ , il peut émettre des électrons dont l'énergie cinétique  $E_c$  est donnée par la conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu + E_i - \phi_s \quad (2.22)$$

où  $E_i$  ( $E_i < 0$ ) est l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide et  $\phi_s$  est le travail de sortie du matériau. Bien évidemment dans ce processus l'énergie des photons incidents doit être suffisamment élevée pour que l'énergie de l'état final soit supérieure à l'énergie du vide. Dans une expérience de photoémission on envoie un rayonnement UV ou X monochromatique sur un échantillon (solide, liquide ou gaz), et on détecte les photoélectrons émis en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission, comme il est schématisé en figure 2.18. En photoémission on peut donc exciter tous les états dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie du rayonnement incident moins le travail de sortie. On distingue alors deux types de spectroscopies selon le rayonnement utilisé : la photoémission par rayons X (XPS en anglais), avec laquelle on peut avoir accès aux états de valence et aux états de coeur, et la photoémission Ultra-violet (UPS en anglais) qui se limite aux bandes de valence (cf. figure 2.19). Pour ces expériences, diverses sources de photons sont disponibles. Il est pourtant nécessaire de choisir convenablement la source de rayonnement pour extraire les électrons porteurs de l'information recherchée. En photoémission UV, on utilise un rayonnement ultraviolet issu de la désexcitation de l'hélium ou du néon (HeI :  $h\nu = 21,2\text{eV}$  et NeI :  $h\nu = 16,8\text{eV}$ ) pour sonder les états dont l'énergie est de l'ordre de 0 à 20 eV sous le niveau de Fermi, avec en particulier ceux de la bande de valence. En irradiant l'échantillon avec des photons dont l'énergie est dans le domaine des rayons X (XPS) (par exemple une source Mg :  $K\alpha = 1253,6\text{eV}$ ), nous avons de plus accès aux niveaux de coeur des atomes.

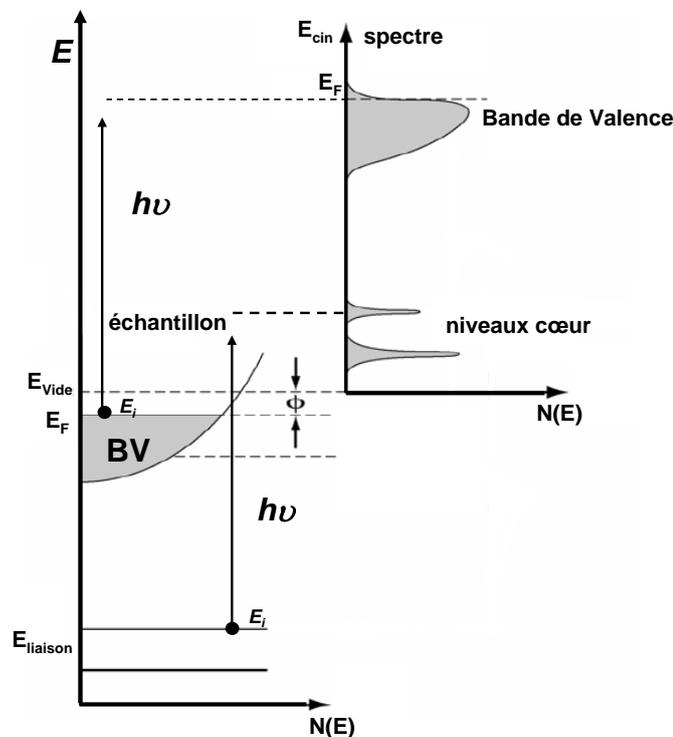


FIGURE 2.19 – Diagramme d'énergie d'un solide. Les niveaux de coeur sont accessibles en XPS, et les bandes de valence sont accessibles par XPS et UPS. D'après [93].

Les fonctions d'onde des niveaux de coeur sont très localisées et gardent un caractère es-

sentiellement atomique. Les raies de photoémission correspondantes constituent une signature spectroscopique des différents éléments constituant l'échantillon, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse chimique. Toutefois les états de coeur ne sont pas totalement découplés des autres états de coeur et des états de valence, et le couplage entre les états donne lieu à des structures plus complexes dans les spectres de photoémission X, que nous ne décrivons pas ici. Les états de bandes vont quant à eux refléter la structure électronique du solide, qui détermine les propriétés physiques du matériau. Un spectre de photoémission UV intégré en angle donne en première approximation une image de la densité d'états de l'échantillon. De plus, sur des échantillons monocristallins, la photoémission résolue en angle permet de remonter à la distribution en vecteur d'onde des photoélectrons ainsi qu'à la dispersion des états initiaux dans le solide. Les photoélectrons interagissent fortement avec les autres particules du système, et peuvent donc perdre une partie de leur énergie et modifier leur direction d'émission. Ces processus inélastiques limitent le temps de vie des photoélectrons et la distance sur laquelle ceux-ci peuvent se propager sans interaction dans le cristal. La distance moyenne entre deux interactions inélastiques est appelée libre parcours moyen  $\lambda$ . En raison du libre parcours moyen fini, le signal de photoémission est atténué exponentiellement en fonction de la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface. Ce mécanisme limite l'épaisseur sondée et donne à la photoémission une grande sensibilité à la surface. La figure 2.20 présente la dépendance en énergie du libre parcours moyen. Elle présente un comportement quasi-universel avec un minimum dans la gamme 50 – 100 eV. On peut remarquer que pour les raies UV utilisées couramment en photoémission le libre parcours moyen est de quelques Å seulement, ce qui signifie que seuls les tous premiers plans atomiques sont sondés par cette technique.

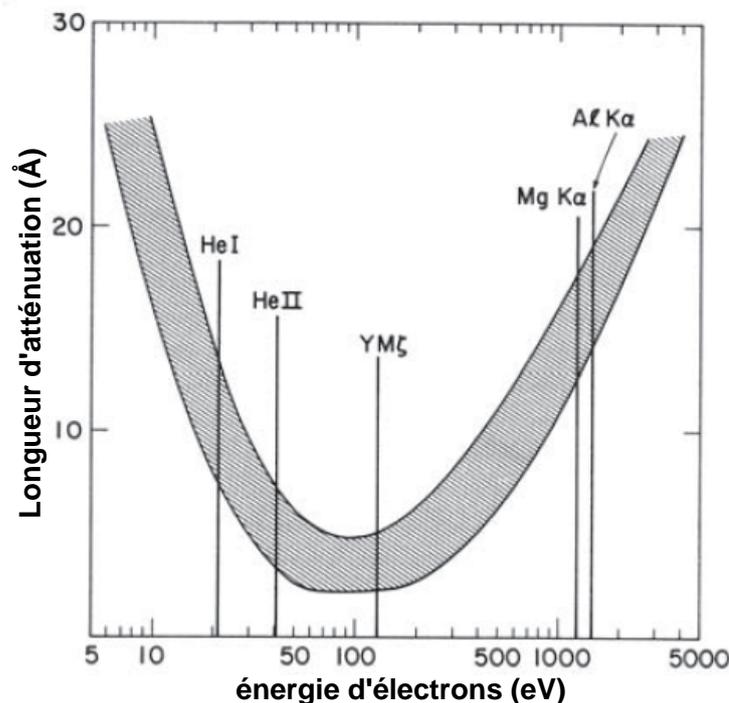


FIGURE 2.20 – Courbe “universelle” du libre parcours moyen des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. D’après [94].

## 2.5.2 Approche à un électron

### 2.5.2.1 Expression de la probabilité de transition

Comme il est présenté dans de nombreux ouvrages, l'interaction rayonnement-matière peut être traitée en perturbation. En jauge de Coulomb le Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_{int} = \sum_i \frac{q}{2m} (\vec{p}_i \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_i) \quad (2.23)$$

où  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique et  $\vec{p}_i$  la quantité de mouvement de l'électron  $i$ . En photoémission UV ou X, où la longueur d'onde du rayonnement est grande devant les dimensions caractéristiques d'un atome, on peut négliger la dépendance spatiale du potentiel vecteur. Les transitions obéissent alors aux règles de transitions dipolaires bien connues.

Le processus de photoémission s'inscrit dans le cadre de l'approximation soudaine. Dans cette approximation, l'interaction entre le photoélectron et le système est négligée. Cette approximation est justifiée dans la mesure où le photoélectron quitte le solide avec une énergie cinétique grande devant l'énergie potentielle. Dans une approche à un électron, la probabilité de transition d'un état mono électronique  $|i\rangle$  d'énergie  $\epsilon_i$  vers les états finals  $|f\rangle$  d'énergie  $\epsilon_f$ , est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\omega_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(\epsilon_i + h\nu - \epsilon_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(\epsilon_i + h\nu - \epsilon_f) \quad (2.24)$$

En théorie il suffit de connaître les états initial et final pour obtenir le spectre de photoémission à partir de cette expression. En pratique, la présence de la surface modifie cette vision simple. En effet, les fonctions propres du système ne sont pas des fonctions de Bloch tridimensionnelles car le potentiel présente une brisure de symétrie dans la direction perpendiculaire à la surface. Ainsi la fonction d'onde initiale doit s'annuler à l'extérieur du solide, et la fonction d'onde finale se comporte comme une onde plane à l'extérieur et doit décroître à l'intérieur pour tenir compte des processus de diffusion inélastique (voir paragraphe précédent). La description du processus de photoémission dans une approche à une étape est une tâche complexe car elle nécessite de prendre en compte les modifications de la fonction d'onde par la surface. Dans la grande majorité des cas on utilise une approche simplifiée, basée sur un modèle à trois étapes.

### 2.5.2.2 Le modèle à trois étapes

Le modèle à trois étapes a été introduit par Berglund et Spicer [95]. Il consiste à décomposer le processus de photoémission en trois processus indépendants : une excitation optique entre états de Bloch du solide tridimensionnel infini, suivie du transfert du photoélectron vers la surface, et enfin le franchissement de la surface.

### 2.5.2.3 Excitation optique d'un électron dans le solide

On considère un solide tridimensionnel infini décrit par la théorie des bandes. Un photon d'énergie  $h\nu$  est absorbé par un électron, induisant une transition entre deux états de bande assurant la conservation de l'impulsion et de l'énergie. Pour un photon UV, l'impulsion est négligeable par rapport à celle de l'électron, de sorte que, dans un schéma de zone réduite, l'état final a le même vecteur d'onde que l'état initial et une énergie augmentée de  $h\nu$  (cf. figure 2.21) :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i E_f = E_i + h\nu \quad (2.25)$$

On parle alors de transition directe ou verticale. Il faut noter que dans un potentiel périodique la conservation du vecteur d'onde est assurée modulo un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$ . Dans un

schéma de zone étendue, on écrira  $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$ . Par ailleurs, l'intensité de photoémission dépend de l'élément de matrice du Hamiltonien d'interaction entre les états initial et final  $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ , selon l'expression :

$$I_\epsilon = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} \left| M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \right|^2 \delta(\epsilon_i(\vec{k}_i) + h\nu - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\epsilon - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (2.26)$$

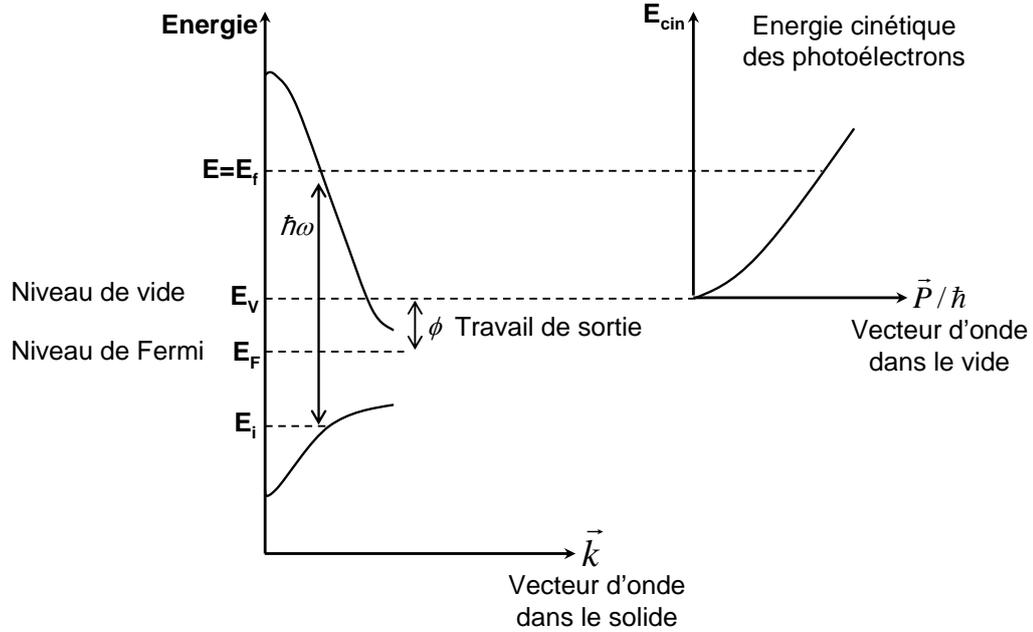


FIGURE 2.21 – Transition optique entre deux bandes dans le solide, avec l'état final au-dessus du niveau du vide.

où  $\epsilon$  est l'énergie cinétique du photoélectron à l'extérieur du cristal. L'élément de matrice  $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  dépend de la symétrie de l'état électronique sondé et de l'énergie du photon incident (section efficace). Si par exemple  $M_{fi}$  est constant, le spectre de photoémission se résume à une somme de fonctions de Dirac qui donne directement la densité d'états initiale et finale.

#### 2.5.2.4 Transfert de l'électron vers la surface

L'effet de cette étape est de diminuer le courant de photoélectrons. En effet, l'électron émis dans le solide (se déplaçant vers la surface sous la forme d'un paquet d'onde) va interagir fortement avec celui-ci par des phénomènes de diffusion inélastiques (ou non), et peut rester piégé dans le cristal. Si son énergie après diffusion est suffisante, il peut tout de même sortir du solide, mais ne porte plus d'information utile et participe alors au bruit de fond du spectre.

#### 2.5.2.5 Franchissement de la surface

Le photoélectron ne peut quitter le solide que si son énergie cinétique dans la direction normale à la surface est suffisante pour franchir le potentiel de surface. Dans l'hypothèse d'un électron libre pour le photoélectron on doit avoir

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_\perp^2 \geq E_v - E_0 \quad (2.27)$$

$E_v - E_0$  est l'énergie du vide mesurée par rapport au bas de la bande de valence, et  $k_\perp$  est la composante du vecteur d'onde dans le cristal normale à la surface. La composante parallèle

de  $\vec{k}$  est conservée lors de la transmission dans le vide, de sorte que la quantité de mouvement du photoélectron à l'extérieur du cristal  $\vec{p}_{\parallel}$  s'écrit :

$$\frac{\vec{p}_{\parallel}}{\hbar} = \vec{k}_{\parallel} \quad (2.28)$$

Cette conservation est possible modulo un vecteur du réseau réciproque, ce qui peut conduire à l'émission du photoélectron pour différents angles. Pour une conservation stricte du vecteur d'onde parallèle l'émission a lieu dans le premier cône de Mahan, et dans l'autre cas l'émission a lieu dans les cônes secondaires. L'émission dans le premier cône étant la plus probable, on néglige les cônes secondaires. On aboutit alors à une condition rappelant la loi de Snell-Descartes pour la réfraction :

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m^2}{\hbar}} E_{cin} \sin\theta \quad (2.29)$$

où  $\theta$  est l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la normale et  $E_{cin}$  est l'énergie cinétique du photoélectron (cf. figure 2.22).

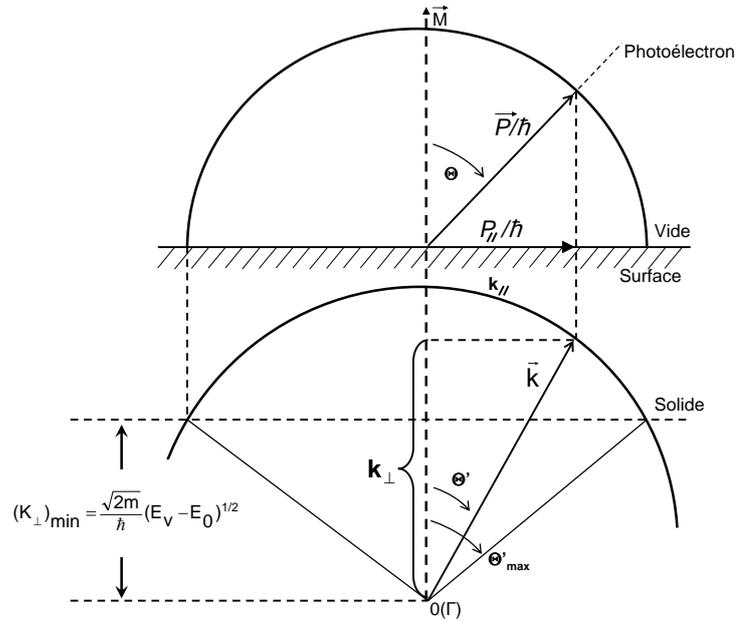


FIGURE 2.22 – Transformation du vecteur d'onde à la traversée de la surface. La composante parallèle du vecteur d'onde est conservée.

On constate qu'il n'existe aucune condition stricte sur la composante perpendiculaire du vecteur d'onde. Ce comportement provient de la brisure de potentiel à la surface : en effet, le saut du potentiel constitue un réservoir de quantité de mouvement. Pour obtenir des informations sur la composante normale du vecteur d'onde initial, il est nécessaire de connaître la composante normale dans l'état final. Pour cela on peut effectuer un calcul de structure de bandes, ou alors faire des hypothèses sur la nature de l'état final à l'intérieur du cristal. Une hypothèse légitime dans la mesure où l'énergie cinétique du photoélectron est grande devant le potentiel cristallin est de considérer que le photoélectron peut être décrit par un électron presque libre. Dans cette approximation il reste un seul paramètre à déterminer, l'énergie du bas de la bande  $E_0$ . Il vient alors pour la composante normale du vecteur d'onde

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m^2}{\hbar} (E_{cin} \cos^2\theta + E_v - E_0)} \quad (2.30)$$

Bien évidemment ces problèmes de détermination du vecteur d'onde normal ne se posent pas pour des systèmes uni- ou bi-dimensionnels, pour lesquels  $k_{\perp}$  n'est pas défini, et où la photoémission donne directement les relations de dispersion, sans hypothèse supplémentaire.

### 2.5.3 Généralités de ARPES(Angle resolved photoemission spectroscopy)

Il est appropriée effectuer une brève description du type d'information qui peut être extrait d'une expérience de photoémission. Dans une expérience typique d'ARPES les photoelectrons produits à partir de l'interaction de la radiation monochromatique et de l'échantillon cristallin ont une énergie et un momentum caractéristiques. L'énergie et le momentum sont conservés pendant le processus d'interaction, il est possible à établir une correspondance entre les mesures et ses valeurs dans le solide, et par conséquent la dispersion en énergie (map) des états électroniques.

Le processus de "band mapping" a été effectué en plusieurs étapes, une première consiste à déterminer la zone de Brillouin associée au composé  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30 - B$ , le même elle est formée par deux directions de haute symétrie comme ils sont  $\Gamma - K$  et  $\Gamma - M$  (2.23-d), pour la réalisation de l'expérience présentée dans la figure 2.23-a nous avons choisi la direction  $\Gamma - K$ , l'expérience est exécutée tournant le spectromètre d'électrons autour de l'échantillon dans le but de choisir différents angles d'émission de photoelectrons, et par conséquent différents vecteurs d'onde. La signature spectrale des états occupés est représentée par la distribution en énergie des photoelectrons (pics). Les photoelectrons avec des angles qui sont hors de l'angle normal du détecteur ne sont pas détectés avec facilité du à la taille de la fenêtre de captage de l'analyseur ( $\pm 8^\circ$ ), il faut diviser la zone en quatre spectres pour obtenir un registre complet de la ZB (figure 2.23-a). Sumant les quatre portions de la figure 2.23-a nous obtenons comme résultat un spectre  $I(E, \theta)$  dans la direction  $\Gamma - K$  qui montre la dispersion de bandes du substrat de SiB (figure 2.23-b) en direction du potentiel chimique ( $EF$ ), cette dispersion apparaît comme effet de la variation du momentum des photoelectrons détectés par l'analyseur. La ZB est constituée par un ensemble de points de l'espace de fréquence qui sont identifiées dans l'espace réciproque, ces points correspondent aux deux directions de haute symétrie de la ZB, la direction  $\Gamma - K'$  et  $\Gamma - M'$ , ces directions sont conformées par les points  $\Gamma(0^\circ, 0 \text{ \AA}^{-1})$ ,  $M'(14.96, 0.545 \text{ \AA}^{-1})$  et  $K'(17.33, 0.629 \text{ \AA}^{-1})$ . La quantité souhaitée est le vecteur  $\vec{k}_{//}$  parallèle puisque c'est elle qui permet d'obtenir une vision dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin, la relation qui permet de transformer le spectre en ( $\vec{k}_{//}$ ) est :

$$|\vec{k}_{//}| = \sqrt{\frac{2mE_k}{\hbar}} \sin\theta = 0.512\sqrt{E_k} \sin\theta \quad (2.31)$$

l'équation (2.31) permet d'obtenir  $\vec{k}_{//}$  en  $\text{\AA}^{-1}$  quand l'énergie est donnée en  $eV$ . Dans la figure 2.23-c nous pouvons observer le résultat de transformer un spectre de photoémission ( $\theta, E_{cin}$ ) en un spectre ( $\vec{k}_{//}, E_B$ ). Une variété de manières de photoémission peuvent être appliqués en accentuant différents aspects de la structure électronique, entre eux trouvons le mode de distribution de courbes d'énergie (EDC) et le mode de distribution de courbes de momentum (MDC). Le premier permet de varier la  $E_{kin}$  à  $h\nu$  constante (figure 2.24-b) et le deuxièmement maintient  $h\nu$  et  $E_{kin}$  constantes (figure 2.24-a). Dans la figure 2.24 nous pouvons observer un exemple de manières (EDC) y (MDC) sur le système bidimensionnel  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$ .

### 2.5.4 Approche à N électrons

Dans un système de particules en interaction, les grandeurs individuelles ne sont généralement pas conservées, ce sont les grandeurs associées à l'ensemble de toutes les particules qui conservent une signification physique. Par exemple, dans un gaz d'électrons sans interaction, un électron placé dans un état de Bloch donné y resterait un temps infini, alors que les corrélations vont

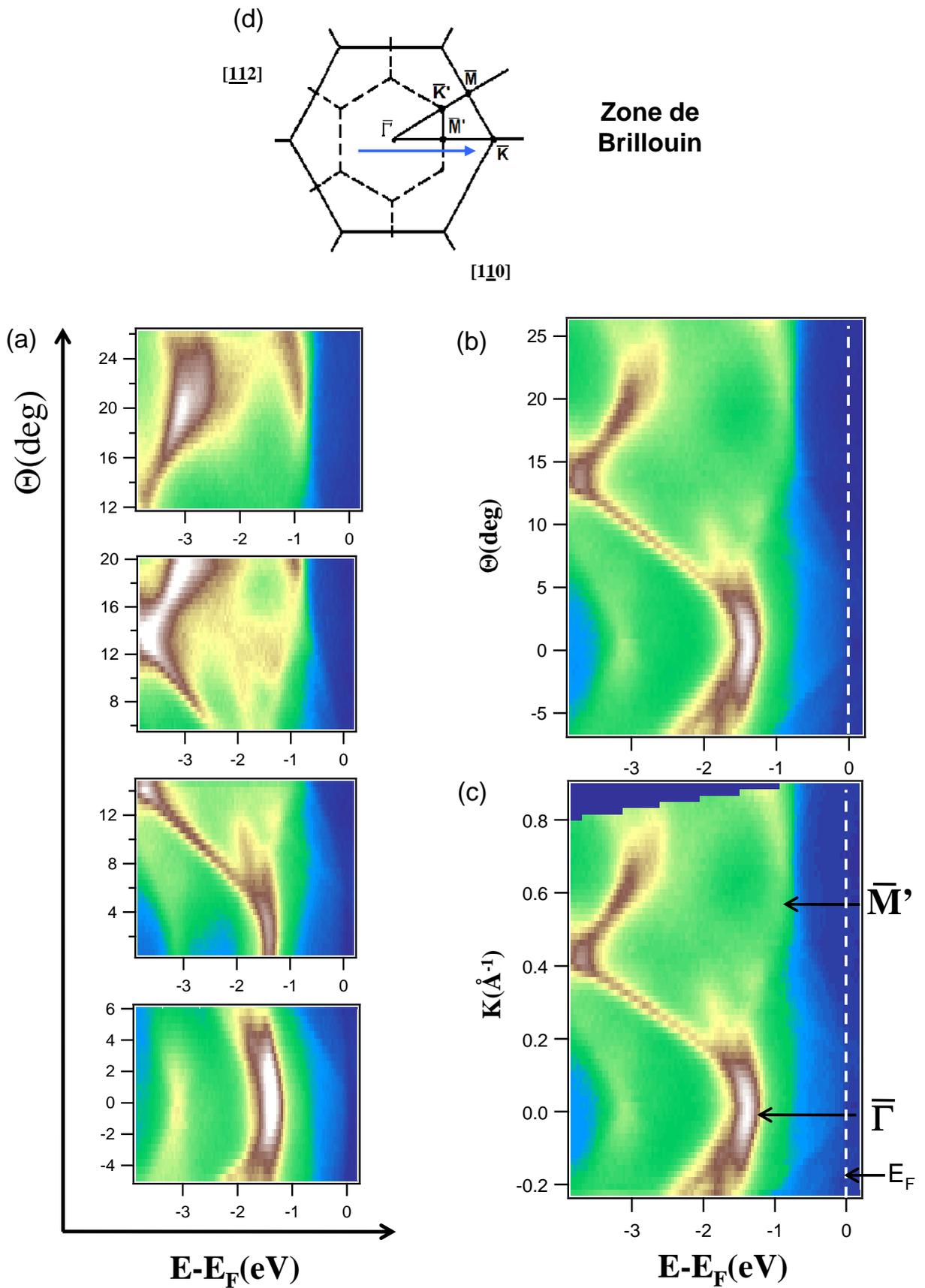


FIGURE 2.23 – Structure de bandes du  $Si(111)(\sqrt{3}x\sqrt{3})R30 - B$  dan le direction  $\Gamma - K$ .

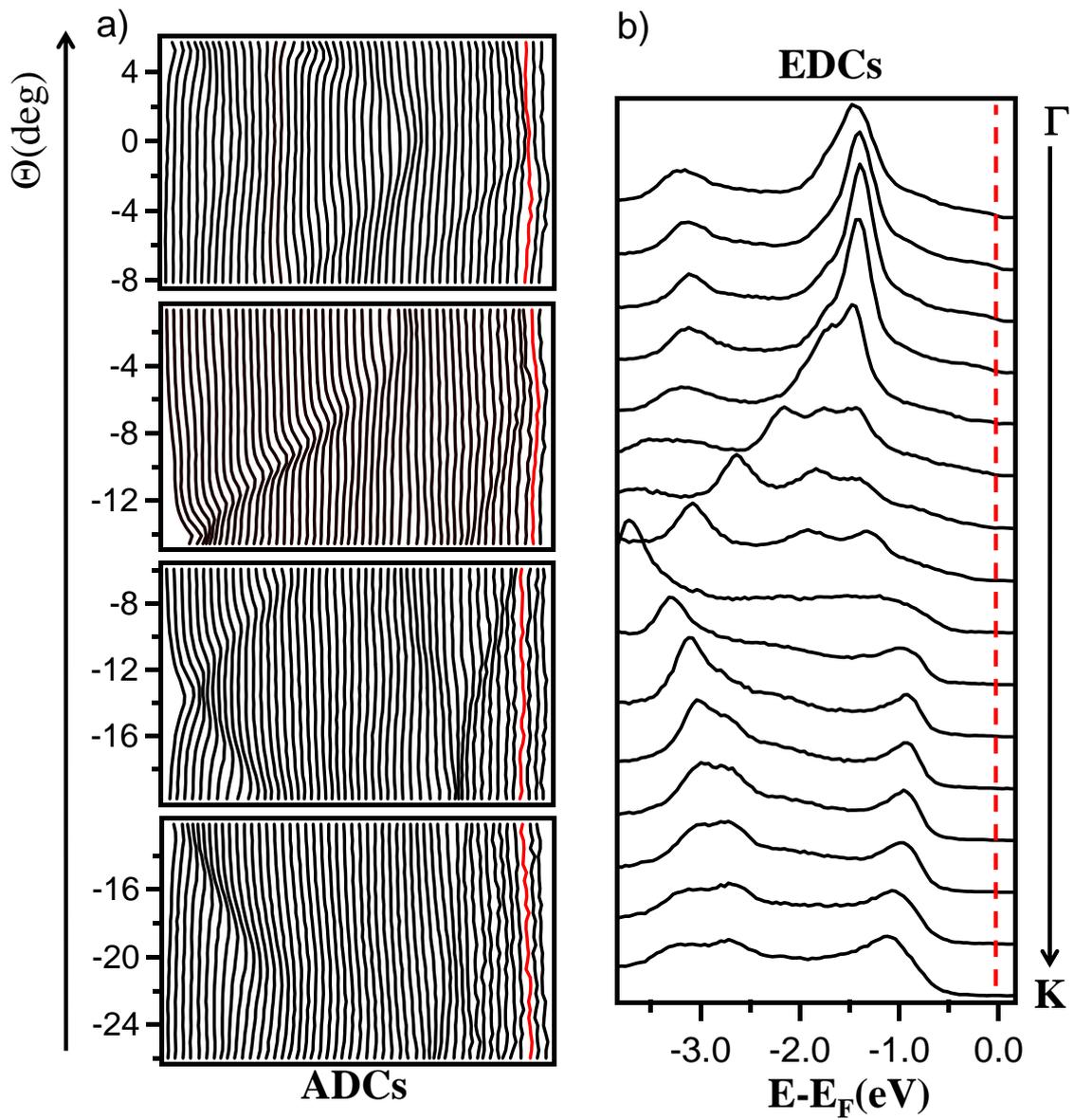


FIGURE 2.24 – Distribution de courbes (ADC) et (EDC) du  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30 - B$  en fonction de l'angle polaire dans la direction  $\Gamma - K$ .

induire des transitions entre les différents états, de sorte que l'électron ne restera qu'un temps fini dans l'état de Bloch initial.

Pour les systèmes où les corrélations peuvent être traitées en perturbation, Landau a introduit des entités presque indépendantes, appelées quasi-particules, dont le comportement rappelle celui des électrons dans un gaz d'électrons libres. Dans le modèle de Landau, l'interaction entre quasi-particules devient asymptotiquement nulle au niveau de Fermi, et augmente avec l'énergie des excitations. Les propriétés physiques de basse énergie peuvent alors être décrites par les excitations de quasi-particules. Dans de nombreux cas les expressions des grandeurs thermodynamiques issues d'une approche d'électrons libres restent valables, à condition d'utiliser des grandeurs renormalisées. Par exemple, la susceptibilité de Pauli ou le coefficient linéaire de la chaleur spécifique peuvent être décrits de la même façon que dans le cas sans interactions, mais en faisant intervenir une masse effective différente de la masse de l'électron libre, ou encore la densité d'états de quasi-particules.

Ainsi la plupart des techniques thermodynamiques font intervenir des grandeurs renormalisées car elles ne sondent que les excitations de faible énergie ( $E \approx KT$ ), associées aux quasi-particules. En revanche, la photoémission fait intervenir les excitations d'un électron, puisqu'un électron, et non une quasi-particule, est extrait du système. Au voisinage du niveau de Fermi, le spectre de photoémission reflète les excitations de faible énergie et donne par conséquent des informations sur les quasi-particules. Plus on s'éloigne du niveau de Fermi, plus on sonde des excitations de haute énergie, qui renseignent alors directement sur les interactions entre électrons.

#### 2.5.4.1 Fonction spectrale et probabilité de transition

A partir d'ici on adopte le formalisme de la seconde quantification, qui est particulièrement adapté pour traiter les problèmes à N corps. Dans ce formalisme l'interaction rayonnement-matière est simplement décrite par la destruction d'un état mono électronique initial  $i$  et la création d'un état mono électronique final  $f$ . Le Hamiltonien d'interaction s'écrit alors à partir des opérateurs création  $a^\dagger$  et annihilation  $a$  :

$$H_{int} = \sum_{if} M_{f,i} a_f^\dagger a^i \quad (2.32)$$

où la sommation porte sur tous les états initiaux et finals possibles, et  $M_{f,i}$  est l'élément de matrice de l'interaction entre les états mono électroniques initial et final. On obtient alors la probabilité de transition en prenant l'élément de matrice de l'Hamiltonien entre les états propres à N électrons décrivant le système dans son ensemble. On appellera  $|N, 0\rangle$  l'état fondamental et  $|N, s\rangle$  les états excités. La probabilité de transition s'écrit pour des photons d'énergie  $\hbar\omega$  :

$$p(\hbar) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s |\langle N, s | H_{int} | N, 0 \rangle|^2 \delta(E_s^N - E_0^N - \hbar\omega) \quad (2.33)$$

où  $E_0^N$  et  $E_s^N$  sont respectivement les énergies du système dans l'état initial et final. Dans le cadre de l'approximation soudaine, on peut écrire l'état final à N électrons comme le produit d'un état mono électronique  $|\vec{k}\rangle$  d'énergie  $\epsilon_{\vec{k}}$  et de quantité de mouvement  $\vec{k}$ , décrivant le photoélectron, avec un état à (N-1) électrons décrivant le reste du système :

$$|N, s\rangle = |\vec{k}\rangle \otimes |N-1, s\rangle = a_{\vec{k}} |N-1, s\rangle \quad (2.34)$$

On appelle  $E_s^{N-1}$  l'énergie de l'état  $|N-1, s\rangle$  :  $E_s^N = E_s^{N-1} + \epsilon_{\vec{k}}$ . En utilisant la forme du Hamiltonien de l'équation 2.33, où les états mono électroniques initial et final sont des états  $|\vec{K}\rangle$  et  $|\vec{k}\rangle$  respectivement, on obtient pour la probabilité de transition :

$$p(\epsilon_{\vec{k}}, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}}|^2 \sum_s \left| \langle N-1, s | a_{\vec{k}}^\dagger | N, 0 \rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}} - \epsilon_s - \hbar\omega) \quad (2.35)$$

où on a tenu compte de la conservation de l'impulsion et où  $\epsilon_s = E_0^N - E_s^{N-1}$ . La probabilité de transition est simplement proportionnelle à l'élément de matrice d'un opérateur de destruction. Dans l'approximation soudaine, la photoémission apparaît donc comme la réponse d'un système électronique à la destruction soudaine d'un électron. La probabilité de transition est proportionnelle à une quantité fondamentale appelée fonction spectrale  $A(\vec{K}, \omega)$ , qui décrit les excitations à un électron du système :

$$p(\epsilon_{\vec{k}}, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}}|^2 A(\vec{k}, \omega), \text{ avec } \omega = \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega \quad (2.36)$$

La fonction spectrale est composée de deux parties. L'une associée à l'élément de matrice  $\langle N-1, s | a_{\vec{k}}^\dagger | N, 0 \rangle$  et aux valeurs négatives de  $\omega$  ( $E_k < \hbar\omega$ ) décrit la photoémission, alors que l'autre, associée aux éléments de matrice  $\langle N+1, s | a_{\vec{k}} | N, 0 \rangle$  et aux valeurs positives de  $\omega$  ( $E_k > \hbar\omega$ ), décrit le spectre de photoémission inverse (réponse du système à l'ajout d'un électron). On peut noter que l'origine  $\omega = 0$  correspond au niveau de Fermi. La fonction spectrale contient les effets à N corps observés dans le signal de photoémission. Dans de nombreux cas l'élément de matrice  $M_{\vec{k}\vec{k}}$  est considéré comme constant, et on s'intéresse uniquement à la fonction spectrale.

Comme on vient de le voir, un spectre de photoémission est proportionnel à la fonction spectrale  $A(\vec{K}, \omega)$ , qui est une quantité liée au Hamiltonien du système (plus précisément, il s'agit de la partie imaginaire de la fonction de Green à une particule), et qui caractérise les corrélations électroniques dans le système.

Pour un gaz d'électrons sans interaction, on peut montrer que la fonction spectrale est une fonction de Dirac centrée sur l'énergie de l'état mono électronique que l'on excite  $\epsilon_{\vec{k}}^0$ . Cela signifie que dans le cas où les corrélations sont faibles, les excitations du système sont proches des états mono électroniques issus du calcul de structure de bandes. Par conséquent dans des systèmes faiblement corrélés, les spectres de photoémission peuvent être comparés en bonne approximation avec les calculs de structure de bandes. En revanche, en présence d'interactions électroniques, la fonction spectrale peut s'écrire :

$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \xi \left( \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^0 - \sum(\vec{k}, \omega) - i\eta} \right) \quad (2.37)$$

où tous les effets dus aux corrélations sont contenus dans la grandeur complexe  $\sum(\vec{k}, \omega)$ , appelée self-énergie. Les effets des corrélations sont de trois ordres, comme on, peut le voir schématiquement sur la figure 2.25-a :

1. La fonction spectrale est dominée par un pic relativement étroit appelé pic de quasi-particule. Sa position est déplacée par rapport au cas sans corrélation d'une quantité qui est la partie réelle de  $\sum(\vec{k}, \omega)$  et qui traduit la modification de l'énergie due aux corrélations.
2. Un deuxième effet est l'élargissement du pic de quasi-particule. Il traduit le temps de vie fini de l'excitation et sa valeur est donnée par la partie imaginaire de  $\sum(\vec{k}, \omega)$ .
3. Enfin le troisième effet est une diminution du poids spectral du pic de quasiparticule et le transfert de poids vers un continuum d'énergie (appelé partie incohérente). Ce transfert de poids spectral reflète les excitations virtuelles constituant une quasi-particule. Celle-ci est constituée d'un électron entouré d'un nuage d'excitations virtuelles (on parle de particule habillée) qui dépendent des interactions électroniques. Ce nuage est d'autant

plus important que les corrélations sont fortes. Dans le processus de photoémission, on extrait la particule nue, et les excitations virtuelles du nuage peuvent devenir réelles et contribuer au spectre à plus haute énergie.

Pour illustrer ce propos, on a représenté en 2.25-b la fonction spectrale d'une bande parabolique pour différents vecteurs d'onde. On s'est placé dans la théorie de Landau du liquide de Fermi, dans laquelle la self-énergie prend une forme asymptotique simple au voisinage du niveau de Fermi (quand  $\omega$  tend vers 0) :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Sigma(\vec{k}, \omega) = \alpha\omega + i\beta\omega^2 \quad (2.38)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres phénoménologiques qui dépendent des interactions. Ici on a choisi arbitrairement la valeur de ces deux paramètres. Les énergies monoélectroniques (dans le cas sans interactions) sont indiquées par des traits verticaux pour chaque vecteur d'onde. On peut remarquer tout d'abord que la largeur de la bande est diminuée par les corrélations électroniques, la largeur de bande étant réduite d'une quantité égale à la partie réelle de la self-énergie.

Dans le cas général il existe une différence essentielle entre les relations de dispersion du calcul de bandes et les dispersions expérimentales. En effet, le calcul de bandes décrit l'état fondamental du système, alors que la photoémission donne accès aux états excités du système au travers de la fonction spectrale  $A(k, \omega)$ . Celle-ci contient alors la signature du couplage des électrons avec tous les autres degrés de liberté du système (électron-électron, électron-phonon, électron-magnon, électron-plasmon etc.).

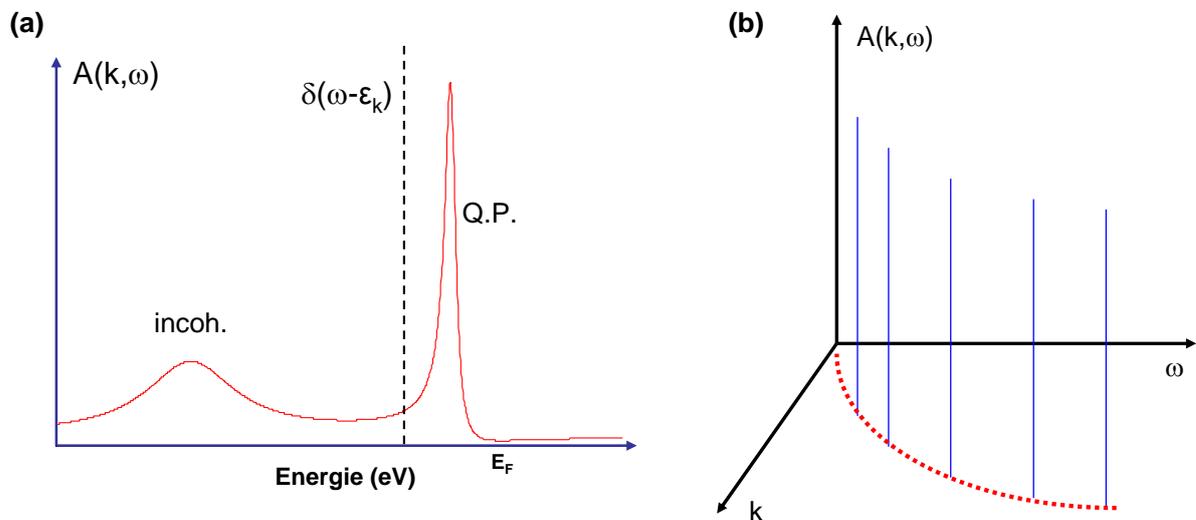


FIGURE 2.25 – (a) Représentation schématique de la fonction spectrale en présence d'interactions. La ligne pointillée représente la fonction spectrale sans interactions. (b) Fonction spectrale d'une bande parabolique pour différents vecteurs d'onde.

## 2.5.5 Photoémission à CASSIOPEE (synchrotron-SOLEIL)

### 2.5.5.1 Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement produit dans un synchrotron est un rayonnement électromagnétique polychromatique émis par des particules chargées (électrons ou positrons) animés d'une vitesse relativiste (pour des énergies allant de quelques centaines de MeV à quelques GeV) sur des trajectoires courbes. Selon la théorie électromagnétique classique, la puissance irradiée d'une particule chargée non relativiste, soumise à une accélération  $\vec{a}$ , suit l'expression de Larmor :

$$I = \frac{2e^2\vec{a}^2}{3c^3} \quad (2.39)$$

où  $e$  est la charge de Coulomb et  $c$  la célérité de la lumière.

Pour une particule relativiste, l'utilisation du formalisme quadrivectoriel permet d'obtenir une expression de la puissance irradiée où les termes d'espace et d'énergie sont séparés :

$$I = \frac{2e^2}{3m_0^2c^3} \left( \frac{d\vec{p}^2}{d\tau} \right) - \frac{1}{c^2} \left( \frac{dE}{d\tau} \right)^2 \quad (2.40)$$

où  $m_0$  est la masse de la particule au repos,  $\vec{p}$  la quantité de mouvement relativiste  $\vec{p} = \gamma m_0 v^2$  et  $d\tau = (1/\gamma)dt$  est l'intervalle de temps propre. Pour une particule chargée en orbite circulaire (de rayon de courbure  $R$ ) de vitesse  $|\vec{v}|$  constante, les variations d'énergie sont faibles par rapport aux variations de quantité de mouvement et le terme en énergie de l'équation 2.40 peut être négligé. Le terme spatial peut être exprimé dans le plan de l'orbite par l'équation :

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{\gamma m_0 v^2}{R} \quad (2.41)$$

Finalement la puissance irradiée s'exprime comme :

$$I \approx \frac{2e^2c}{3R^2} \beta^4 \left( \frac{E}{m_0c^2} \right)^4 \quad (2.42)$$

où  $\beta = v/c$ .

On peut remarquer dans cette expression l'importance de la masse au repos  $m_0$  de la particule, de l'énergie  $E$  conférée à la particule, et du rayon de courbure  $R$  de la trajectoire imposée. Pour avoir une idée des ordres de grandeur pour ces valeurs : le synchrotron SOLEIL (L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, France) (figure2.26-b) a un rayon de courbure  $R = 354.09m$ , avec une énergie de 2.75 GeV.

L'intérêt d'utiliser des particules relativistes tient dans la géométrie d'émission radiative. Pour des particules non relativistes, l'émission est isotrope autour du vecteur accélération. Pour des particules relativistes en revanche, l'émission se projette dans le sens de la vitesse, conférant à la distribution radiative une forme en fuseau.

On peut résumer les propriétés du rayonnement synchrotron émis par un électron (ou un positron) sur une orbite circulaire de la façon suivante :

1. Continuité spectrale depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X.
2. Collimation naturelle de l'ordre du milliradian. Le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture très faible, dont l'axe est tangent à la trajectoire, et la direction orienté vers l'avant. L'angle est de l'ordre de  $\chi \approx m_0c^2/E$ .
3. Source de grande brillance (nombre de photons émis pendant un seconde à l'intérieur d'une bande de fréquence donnée, divisé par l'angle solide d'émission du rayonnement et par l'aire d'une section de la source).

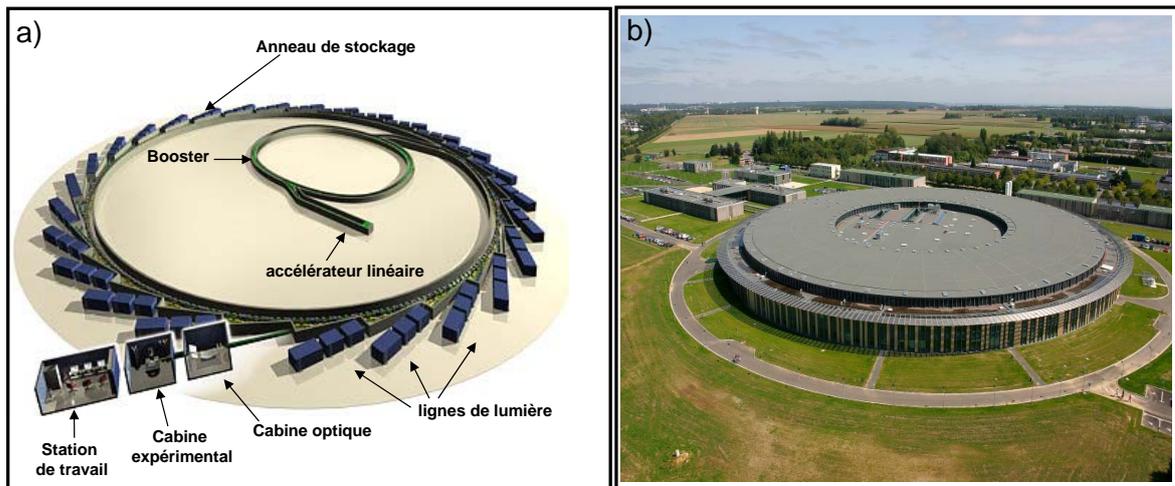


FIGURE 2.26 – (a)Croquis de lignes de lumière (b)Photo aérienne de synchrotron Soleil-France

4. Emission polarisée. La composante principale du rayonnement émis est polarisée linéairement selon le plan de l'orbite du synchrotron. La polarisation permet d'accéder à la symétrie des états (orbitales) électroniques mis en jeu dans la structure de bande mesuré par photoémission.
5. Structure temporelle pulsée. Dans un synchrotron de troisième génération (SOLEIL), les particules sont injectées sous forme de paquets, ce qui confère au rayonnement un caractère pulsé dans la gamme du MHz (7 MHz) avec des durées d'impulsion de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes (50 ps). Cette caractéristique peut permettre d'accéder à des informations temporelles sur la dynamique de relaxation des états excités.

Synchrotron	SOLEIL
Energie d'électrons :	2.75 GeV
Circonférence	354.09 m
Ligne de lumière	Cassiopée
Rang d'énergie	10-1500 eV
Taille de spot	50 x 30 $\mu m^2$
Pouvoir de résolution	$10^4$
Unduleur	HU256 et HU60

TABLE 2.1 – caractéristiques techniques du synchrotron SOLEIL et de la ligne de lumière CASSIOPE.

### 2.5.5.2 Dispositif expérimental de la ligne de lumière CASSIOPE

L'intérêt de ce dispositif pour notre étude et pour l'équipe surfaces spectroscopies est d'une part de profiter des variations de la section efficace avec l'énergie et jouer sur le rapport de sensibilité surface/volume (faire varier le libre parcours moyen avec l'énergie). D'autre part le fort pouvoir résolvant des monochromateurs actuels (50000) permet de mettre en oeuvre la photoémission à haute résolution sur les raies de coeur. Par ailleurs, il nous est possible d'effectuer des cartographies de structure de bande  $I(E, k_x, k_y)$  à très basse température en profitant de la

géométrie particulière de la branche haute résolution et pour différentes directions de polarisation de la lumière.

Les mesures présentées dans ce travail ont été réalisées sur la ligne de lumière CASSIOPEE. Celle-ci est équipée d'un dispositif expérimental constitué de trois chambres principales et un SAS d'introduction reliés entre eux par des axes de transfert, l'ensemble du dispositif étant sous ultra vide (figure 2.27).

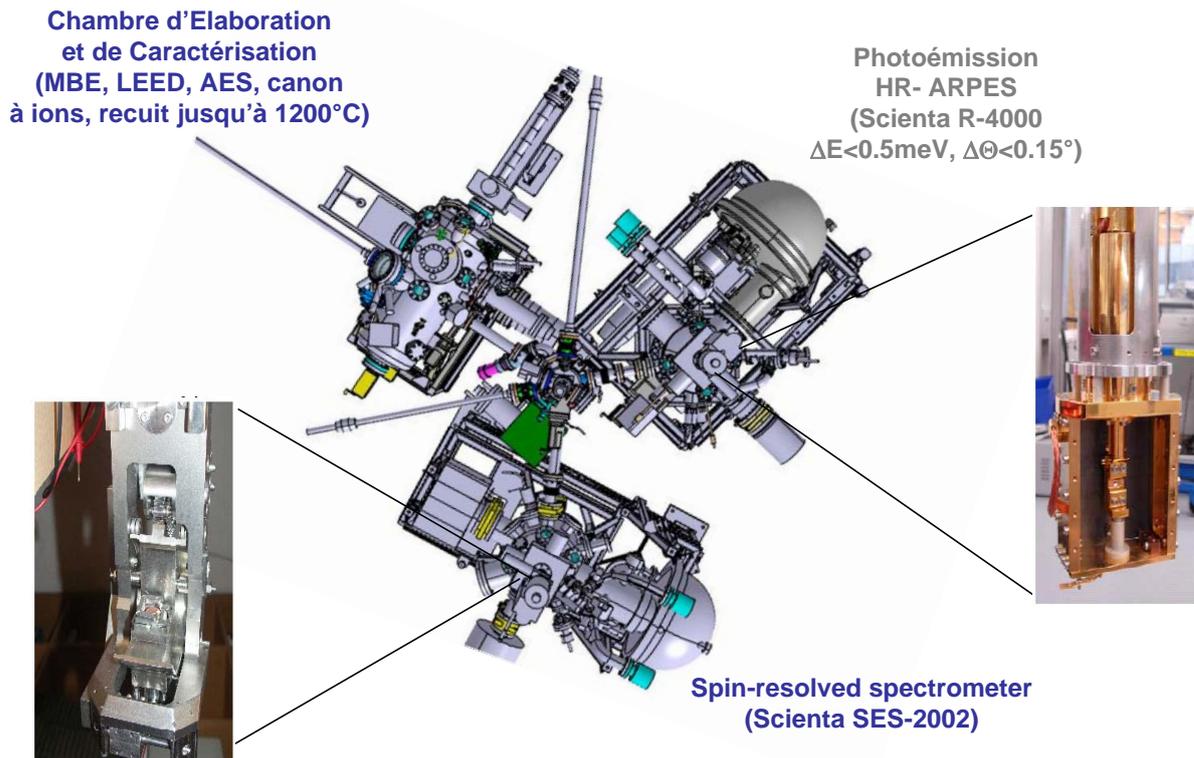


FIGURE 2.27 – Station expérimentale de la ligne de lumière CASSIOPE (SOLEIL).

Toutes les chambres sont séparées par des vannes, ce qui permet de travailler indépendamment dans l'une ou l'autre des chambres. Les trois chambres principales sont la chambre d'épithaxie pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons, la chambre de photoémission haute résolution (HR-ARPES), et une chambre équipée d'un analyseur de photoémission résolue en spin (figure 2.27). De plus, cette ligne est équipée d'un monochromateur de type 3 VLS (Variable Line Spacing) et VGD (Variable Groove Depth) à deux miroir sphériques, situé derrière un aimant de courbure, et permettant d'atteindre une large gamme d'énergie (10-1000 eV). Le pouvoir résolvant de ce monochromateur permet de mesurer des spectres de photoémission avec une résolution de la ligne de 0.4 meV à  $h\nu = 10$  eV, 1.5 meV à  $h\nu = 100$  eV et 40 meV à  $h\nu = 1000$  eV (figure 2.28-a). La figure 2.28-b montre deux spectres de photoémission associées à la raie de coeur de Si-2p mesurées respectivement à une énergie  $h\nu = 1253,6$  eV à Nancy et à  $h\nu = 230$  eV à SOLEIL pour l'interface K/SiB. Dans ce cas particulier, l'amélioration de la résolution dans le cas de mesure synchrotron laisse apparaître une structure fine qu'il serait difficile de déconvoluer à Nancy. De plus, la ligne offre la possibilité de mesurer en polarisation linéaire ou circulaire avec un taux de polarisation supérieur à 95%.

Pour permettre les études présentées dans ce travail de thèse, nous avons adapté un dispositif d'évaporation des alcalins sur la chambre d'élaboration (épithaxie). Nous avons aussi été les

premiers utilisateurs de cette chambre en particulier pour le système de recuit par courant direct.

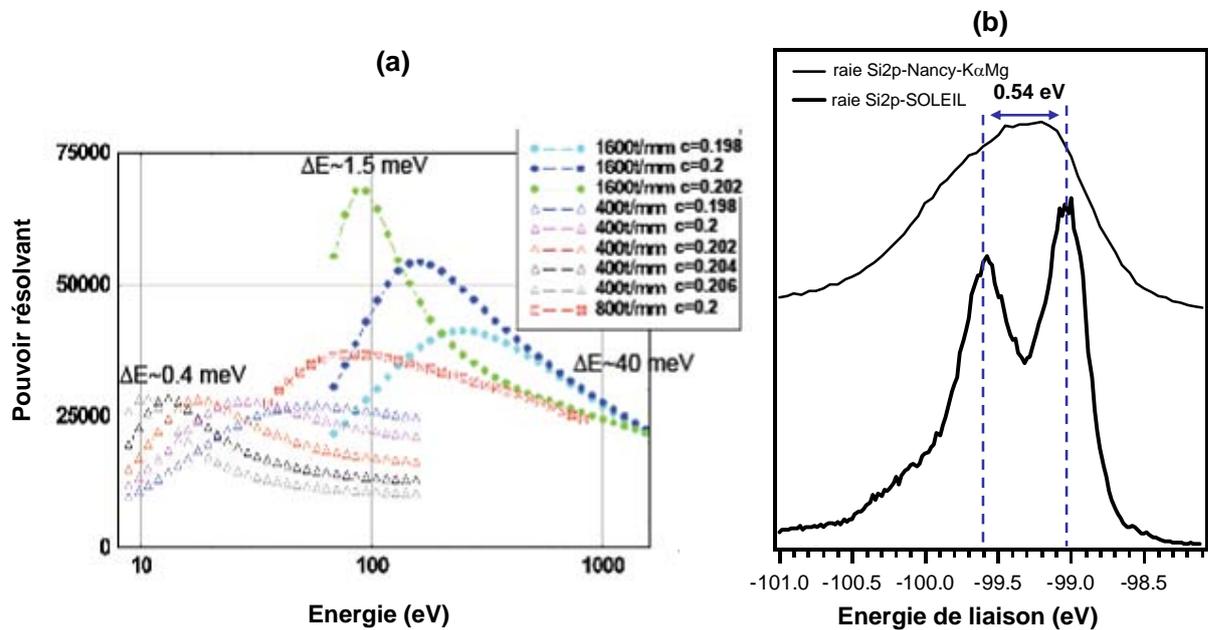


FIGURE 2.28 – (a) Pouvoir résolvant ligne de lumière CASSIOPEE.(b) Comparaison entre le pouvoir résolvant de CASSIOPEE et Nancy.

Le monochromateur de type VLS (Variable Line Space); il permet de balayer une énergie allant de 10 à 1000 eV pour couvrir l'ensemble des énergies possibles comme l'illustre la figure 2.28-a. De plus, sur une surface éclairée de l'échantillon de  $2 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ ; l'énergie peut varier de 10 à 1000 eV et la résolution spectrale  $E/\Delta E$  est de 25000 à 60000 eV (pouvoir résolvant). La figure 2.28-b montre deux spectres de raie de coeur mesurés sur la raie de Si-2p à une énergie  $h\nu = 230$  eV pour l'interface K/SiB enregistrés à Nancy et CASSIOPEE respectivement. En effet, l'expérience réalisée à SOLEIL met en évidence les deux contributions principales de la raie de Si-2p lesquelles ne sont pas observées dans le spectre obtenu à Nancy. Le pouvoir résolvant de la ligne CASSIOPEE nous a permis de mesurer les raies de coeur sur les interfaces (K,Cs)/SiB avec une résolution 2 meV bien meilleur que celle à Nancy (...meV).

### 2.5.5.3 Structure de bande et polarisation à CASSIOPEE

La géométrie d'une expérience typique de photoémission sur la branche haute résolution est décrite dans la figure 2.29-a. L'analyseur est monté à  $90^\circ$  par rapport à un montage standard. La détection des électrons se fait donc dans un plan vertical (plan oyz). La polarisation des photons incidents peut-être horizontale (PH) ou verticale (PV).

Pour les électrons émis à la normale (direction oz, état  $k_y = 0$ ), la polarisation horizontale définit la polarisation habituellement notée p (polarisation dans le plan miroir) alors que la polarisation verticale correspond à la polarisation s. Compte-tenu des règles de sélection liées à la symétrie de l'opérateur dipolaire, les états initiaux pairs par rapport au miroir plan, ce qui est le cas des états de symétrie pz, doivent être favorisés pour une polarisation horizontale. En revanche, les états initiaux impairs (px,py) sont favorisés en polarisation verticale. Pour les électrons détectés hors de la normale ( $\varphi \neq 0$ ,  $k_y \neq 0$ ) le nouveau plan miroir fait un angle  $\varphi$  avec le plan de polarisation horizontale et  $\pi/2 - \varphi$  avec le plan polarisation verticale. Ceci a pour effet d'introduire un mélange de polarisation qui va contribuer à progressivement diminuer la contri-

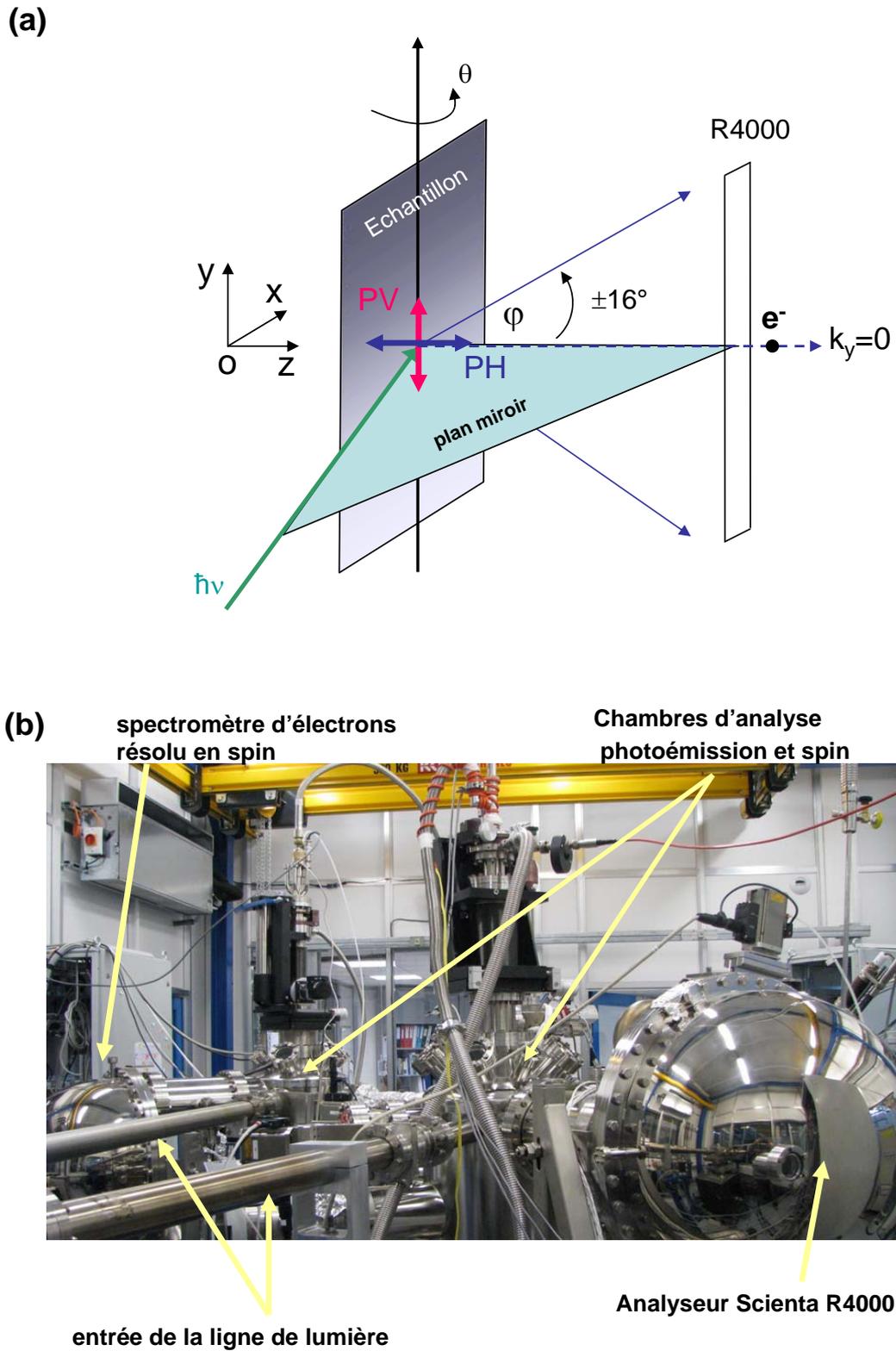


FIGURE 2.29 – (a) Schéma du principe de polarisation. (b) Dispositif expérimental de la ligne de lumière CASSIOPEE

bution des états pz et augmenter celle des états (px,py) dans le spectre de photoémission en polarisation horizontale et à l'inverse diminuer les (px,py) et augmenter les pz en polarisation verticale. Ceci a pour conséquence une variation des contributions respectives des états (px,py) et pz dans le spectre  $I(E, k_y)$  enregistrés sur le scienta quand on s'éloigne du centre de zone. Ceci complique en théorie l'interprétation des données de photoémission. Cependant, dans la mesure ou l'angle maximum de détection utilisé en pratique pour accéder au bord de zone de Brillouin correspond à moins de  $20^\circ$  ( $\theta_{K'}=17.33^\circ$  et  $\theta_{M'}=14.96^\circ$ ), ces effets de mélanges ont été considérés comme négligeables.

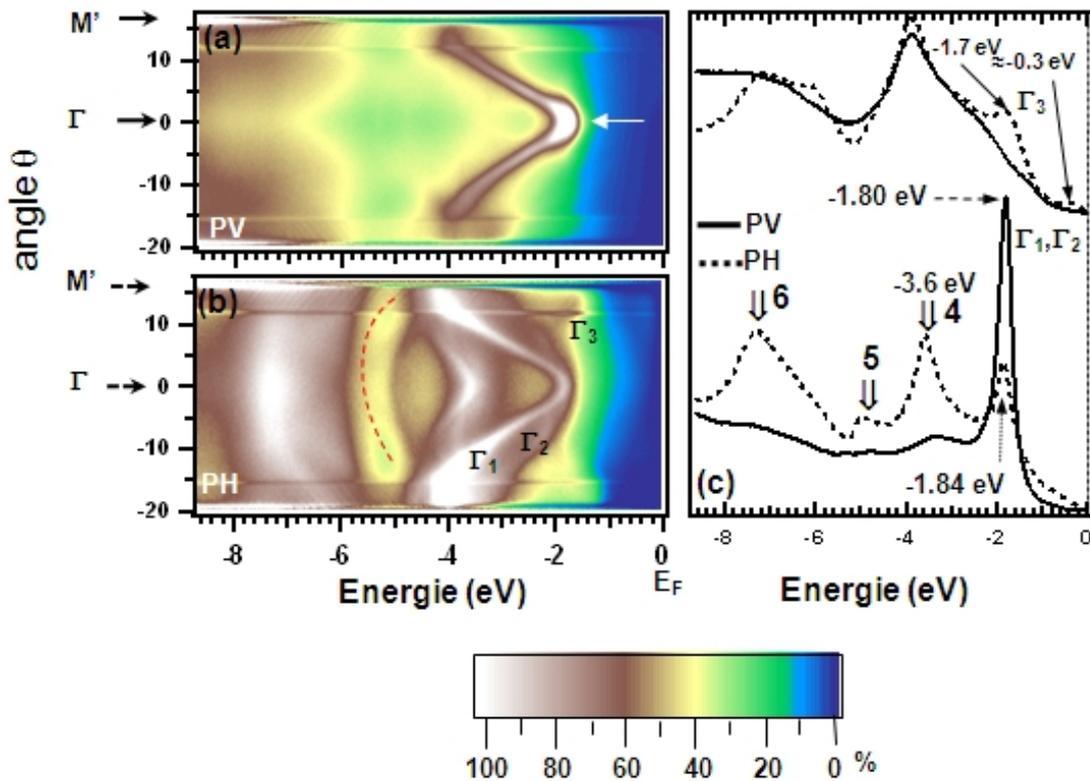


FIGURE 2.30 – Cartes d'intensité de photoémission  $I(E, \theta)$  mesurées sur un substrat SiB dans la direction  $\Gamma - M'$  pour une polarisation verticale (a) et horizontale (b) ; coupes à angle constant obtenues aux points  $\Gamma$  et  $M'$  (c).

La figure 2.30 présente deux images  $I(E, \varphi)$  de la structure de bande d'un substrat  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B enregistrées pour un polarisation verticale (figure 2.30-a) et horizontale (figure 2.30-b) prise dans la direction  $\Gamma - M'$ . La structure de bande du substrat apparaît profondément modifiée par les effets de polarisation avec la disparition d'au moins quatre bandes en polarisation verticale. On peut en déduire que le seul état visible en polarisation verticale est de symétrie px,py, mais doit posséder aussi un caractère s puisque il reste malgré tout visible en polarisation verticale. Une comparaison des spectres obtenus en centre de zone et en bord de zone pour différentes polarisations est présenté en figure 2.30-c. L'état  $\Gamma_3$  présentant un maximum en bord de zone apparaît fortement renforcé en polarisation horizontale en accord avec son caractère pz comme on le verra dans le paragraphe dédié aux résultats synchrotron.

## Chapitre 3

# Résultats expérimentaux

### 3.1 Etude du substrat $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$

#### 3.1.1 La surface de silicium (111)

Le silicium est le second élément plus abondant sur la terre après l'oxygène. Cet élément n'existe pas sous sa forme pure à l'état naturel mais sous sa forme oxydée (dioxyde de silicium  $SiO_2$ ). C'est le matériau le plus utilisé pour la fabrication de dispositifs électroniques, puisqu'il est stable à haute température et aussi parce que le dioxyde de silicium est un bon diélectrique. Pour l'utilisation de dispositifs électroniques le matériau est purifié et cristallisé dans le but d'obtenir un monocristal de silicium pur. Le silicium cristallin possède une structure de type Zinc-Blend (Diamant) avec un paramètre de réseau  $|\bar{a}| = 5.43 \text{ \AA}$  (figure 3.1-a). Cette structure diamant est constituée de deux réseaux CFC (cubique face centrée), imbriqués et décalés d'un vecteur  $|\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}|$ . Tous les sites atomiques sont équivalents, chaque atome de silicium est dans un site tétraédrique et possède 4 premiers voisins à une distance  $d_{Si-Si} = 2.21 \text{ \AA}$  et 12 seconds voisins.

La surface de Si(111) obtenue en coupant le cristal selon le plan (111) est présentée en figure 3.1-b. La maille élémentaire est hexagonale de paramètre  $|\bar{a}_{111}| = 3.83 \text{ \AA}$ . Quand la surface de silicium (111) est clivée sous ultra-vide, une reconstruction  $(2 \times 1)$  apparaît, celle-ci ayant été imagée dès 1986 par Stroscio et coll. [96]. Cependant, elle n'est pas stable à haute température et on observe plutôt une reconstruction  $(7 \times 7)$  mise en évidence d'abord par microscopie électronique à transmission (MET) dès 1985 par Takayanagi, puis par microscopie champ proche (STM) [22]. Néanmoins, la présence de dopants en volume (atomes de bore) en concentration élevée induit une reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  dont la première observation a été effectuée par diffraction d'électron rapide (RHEED) [20]. En effet, l'adsorption d'éléments chimiques du groupe III (Al, Ga, In) conduit à une reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  par substitution de l'adatom de Si en position  $T_4$  comme l'illustre la figure 3.1-c. En effet, ceux-ci possèdent un rayon covalent plus grand que celui du silicium, rendant peu favorable leur insertion dans la structure. A l'opposé, dans le cas du bore, il a été montré que du fait de son faible encombrement stérique et pour limiter les déformations induites par une distance B-Si trop courte, le bore préfère s'insérer dans la structure en substitution au site  $S_5$ . La détermination du site d'adsorption du bore (site  $S_5$  vs site  $T_4$ ) a fait l'objet de nombreux travaux dans les années 90 principalement par les techniques d'IV-LEED [97] et de photodiffraction [98] appuyés plus récemment en 2002 par des calculs ab-initio [99]. Du point de vue de la structure électronique, l'adsorption en sites  $T_4$  ou  $S_5$  des espèces trivalentes conduit à un transfert de charge depuis l'adatom de Si vers le bore supprimant ainsi les électrons non-appariés des liaisons pendantes. Ceci conduit à une passivation de la surface. On trouve dans la littérature plusieurs méthodes différentes d'élaboration qui permettent d'obtenir l'interface  $Si(111) - B$  reconstruite en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  :

1. par évaporation réactive de decaborane ( $B_{10}H_{14}$ ) sur un substrat de Si(111) porté à une température de  $900^{\circ}\text{C}$  [43].
2. par évaporation réactive d'acide métaborique  $HBO_2$  sur un substrat de Si(111) porté à une température de  $900^{\circ}\text{C}$  [100].
3. par recuit à haute température d'un substrat de Si(111) au préalable fortement dopé en atomes de bore en volume (environ  $5.10^{19}$  atomes/ $\text{cm}^3$ ). En effet, le recuit à  $900^{\circ}\text{C}$  entraîne la ségrégation d'atomes de bore à la surface majoritairement en site  $S_5$  diminuant ainsi l'énergie de surface de la restructur

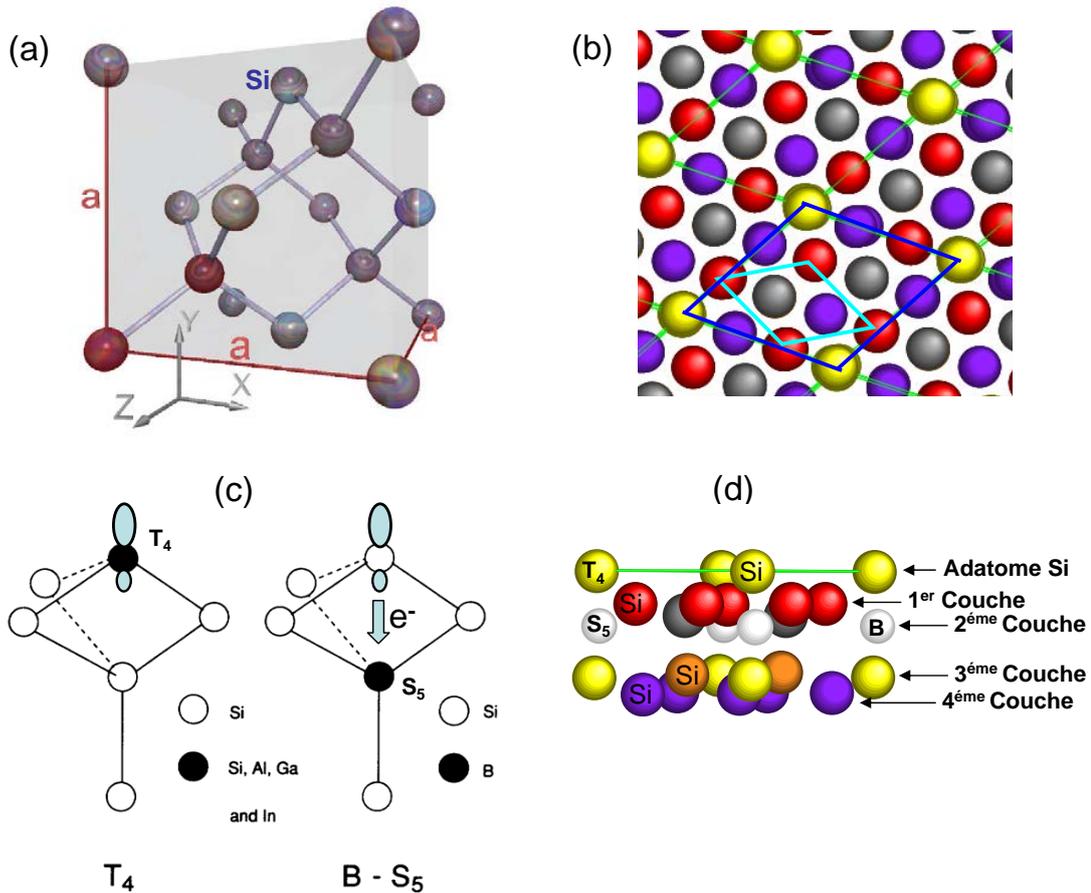


FIGURE 3.1 – (a) Structure cristalline de type diamant du silicium. (b) Structure cristalline projetée dans la direction (111) : la maille hexagonale  $1 \times 1$  est indiquée en bleu clair, la maille  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^{\circ}$  est indiquée en bleu foncé. (c) Adatome en position  $T_4$  et bore en position  $S_5$ . (d) Vue en coupe de la surface reconstruite en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

Nous avons fait le choix de préparer les échantillons par la méthode de ségrégation à haute température qui a déjà été éprouvée comme par exemple dans les études structurales par photodiffraction [98]. En revanche les différentes méthodes de préparation peuvent conduire à une forte variation de la quantité de lacunes de bore à la surface ce qui peut expliquer les fortes disparités des résultats obtenus dans la littérature.

### 3.1.2 Elaboration et caractérisation du substrat $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$

La préparation a été faite en chauffant l'échantillon par effet Joule (un courant direct de quelques ampères traverse l'échantillon) selon la méthode ci-dessous :

1. L'échantillon est lentement dégazé à 600°C pendant plusieurs heures dans une pression maintenue inférieure à  $5.10^{-9}$  mbar. La température est contrôlée à l'aide d'un pyromètre en utilisant l'émissivité du silicium monocristallin ( $\epsilon = 0.7$ )
2. Plusieurs flashes à 1200°C sont appliqués dans une pression de l'ordre  $1.10^{-9}$  mbar ( $6.10^{-10}$  pour le dernier flash). Cette étape permet d'enlever l'oxyde natif ainsi que les contaminants de surface (carbone).
3. La température est ensuite maintenue à 900°C pendant plusieurs heures afin de permettre la ségrégation du bore à la surface dans une pression inférieure à  $5.10^{-10}$  mbar.
4. Pour finir on descend lentement la température jusqu'à atteindre la température ambiante.

Quand le cristal dopé bore est préparé de cette manière, les atomes de bore migrent et se stabilisent en position substitutionnelle  $S_5$  jusqu'à obtenir la saturation. La qualité du substrat ainsi préparé a été contrôlée principalement par STM, spectroscopie Auger et photoémission.

### 3.1.3 Analyse structurale du substrat par *STM* et *LEED*

La figure 3.2-a,b présente deux images topographiques (à courant constant) d'une surface de  $Si(111)$  enrichie en bore pour une tension positive et négative c'est à dire sondant respectivement les états occupés et inoccupés. Celles-ci mettent clairement en évidence une maille hexagonale de paramètre  $\sqrt{3} \times a_{111} = 6.65 \text{ \AA}$  que nous attribuons à la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ .

Le réseau théorique du SiB projeté dans la direction perpendiculaire à la surface a été superposé à l'image topographique afin d'illustrer la correspondance entre l'image STM et la structure cristallographique : le maximum d'intensité correspond à l'empilement d'adatoms de silicium/atome de bore en deuxième couche. Les images topographiques laissent apparaître des défauts à la surface prenant la forme d'une fleur (étoile) dont le contraste dépend à la fois du signe et de l'amplitude de la tension appliquée. Ces défauts ont été attribués à un effet spectroscopique lié à la présence de lacunes de bore en deuxième couche [89]. En effet, les lacunes de bore entraînent l'apparition d'un état localisé dans le gap (liaison pendante) qui présente un maximum de densité d'état à 0.6 eV au dessus du niveau de Fermi responsable du maximum d'intensité dans l'image STM obtenu en tension négative. Cet effet spectroscopique est détaillé dans la section STM du chapitre techniques expérimentales. La migration du bore en site  $S_5$  a été déduite par des mesures IV-LEED [97], de diffraction de photoélectrons [98] et confirmée par les calculs de structure électronique. En effet, la différence d'énergie totale calculée entre les configurations  $B(S_5)$  et  $B(T_4)$  est de plus de 1 eV par maille élémentaire de surface [99]. Nous avons aussi confirmé ce site d'adsorption à partir de notre étude quantitative IV-LEED qui a donné un excellent facteur de mérite  $R_p=0.225$  pour la structure  $Si(T_4) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) : B(S_5)$ . Ce fort contraste dans les images STM nous a permis de quantifier le nombre de lacunes comme le montre la figure 3.3. En effet, le nombre de défauts dépend fortement des conditions de préparation de l'interface SiB. Il nous a été possible d'optimiser la préparation afin d'obtenir de manière régulière un taux de lacunes de bore de l'ordre de 0.015 par  $nm^2$  au moins comparable à celui communiqué par d'autres équipes ayant travaillé sur ce système [101]. Il faut souligner que la présence d'un trop grand nombre de lacunes conduit à une passivation partielle de la surface et modifie fortement la structure de bande du substrat comme nous allons le montrer par la suite.

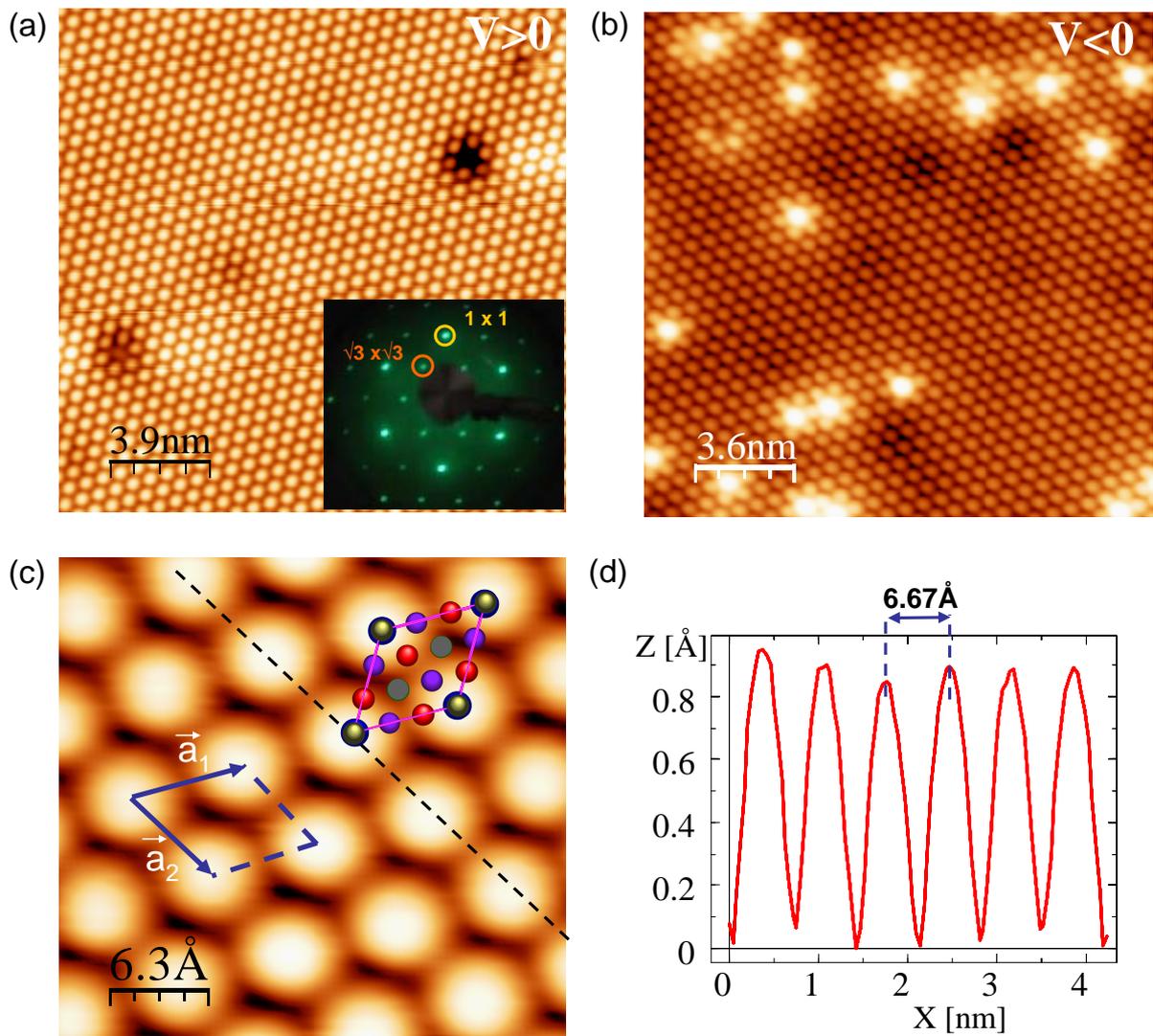


FIGURE 3.2 – Image topographique de la surface de  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$  mesurée à 80 K pour un tension positive  $V_{bias} = +1.3V$   $I_{tunnel} = 0.2nA$  (a) et pour une tension négative  $V_{bias} = -1.3V$   $I_{tunnel} = 0.2nA$  (b); insert : image LEED correspondante. (c) Zoom sur la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . (d) Profil obtenu à partir de l'image (c).

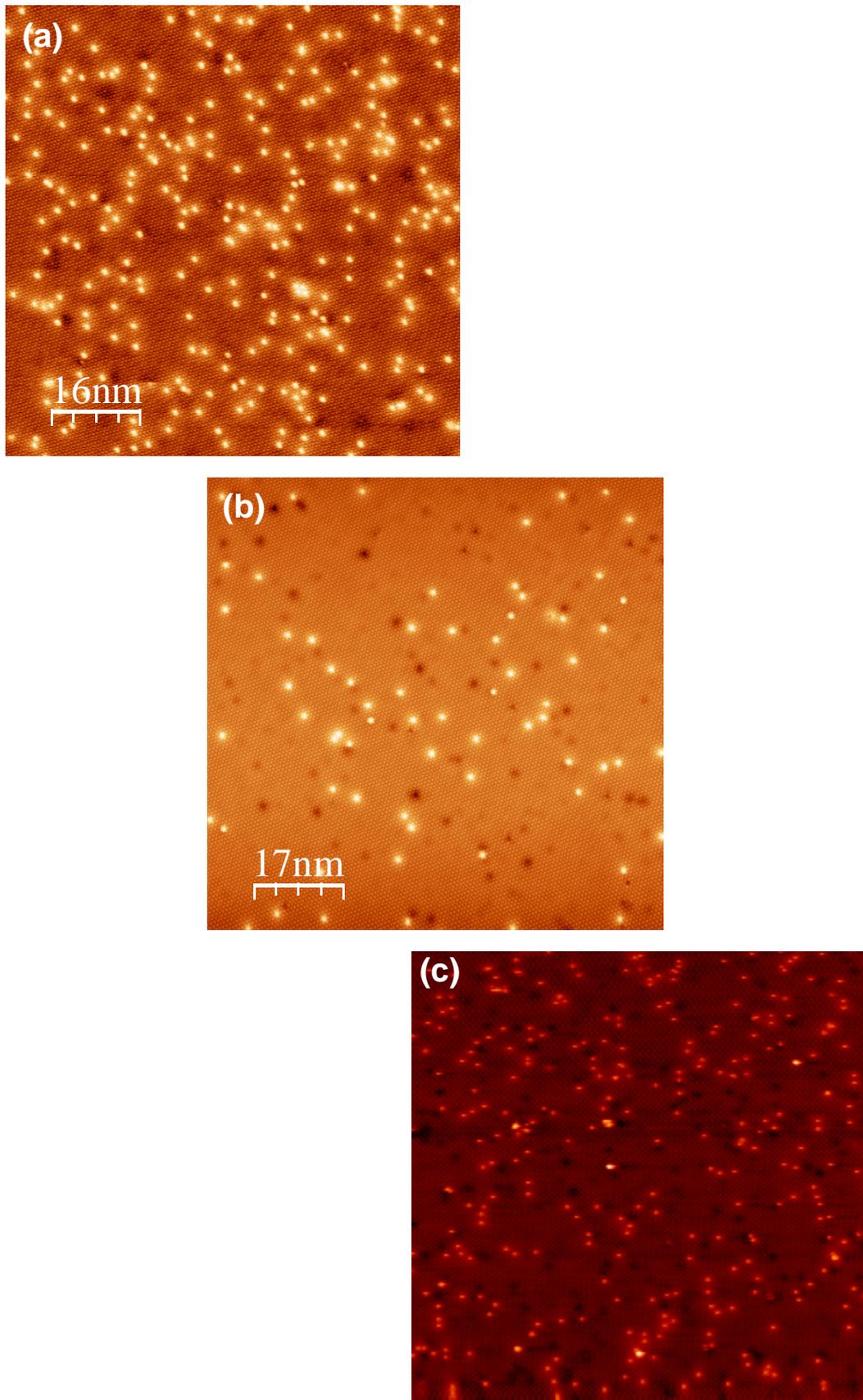


FIGURE 3.3 – Images topographiques à grande échelle obtenues en tension négative sur un substrat mal préparé (a), optimisé (b). Pour comparer nous reportons une image de la littérature [101] (c).

### 3.1.4 Caractérisation chimique du substrat de *SiB* à l'aide de la spectroscopie Auger

Les liaisons pendantes du Si(111) sont hautement réactives du fait de la présence d'un électron non-apparié. La surface est donc sensible à tous les types de contaminants en particulier le CO, les hydrocarbures, les molécules d'eau etc. Ceci a pour effet de modifier ou détruire certaines reconstructions. Il est donc nécessaire de contrôler la composition chimique de la surface pendant la préparation ce que nous avons fait à l'aide de la spectroscopie Auger. La phase critique de la préparation du substrat *SiB* se situe au moment de la désorption de l'oxyde natif (environ 1000°C) qui doit se faire dans des conditions de pression optimales. Par ailleurs, les conditions de pression sont aussi critiques pendant la période de migration du bore à la surface. En revanche une fois la surface passivée, le substrat devient peu sensible à la contamination et peut-être utilisé pendant plusieurs heures sous ultra-vide.

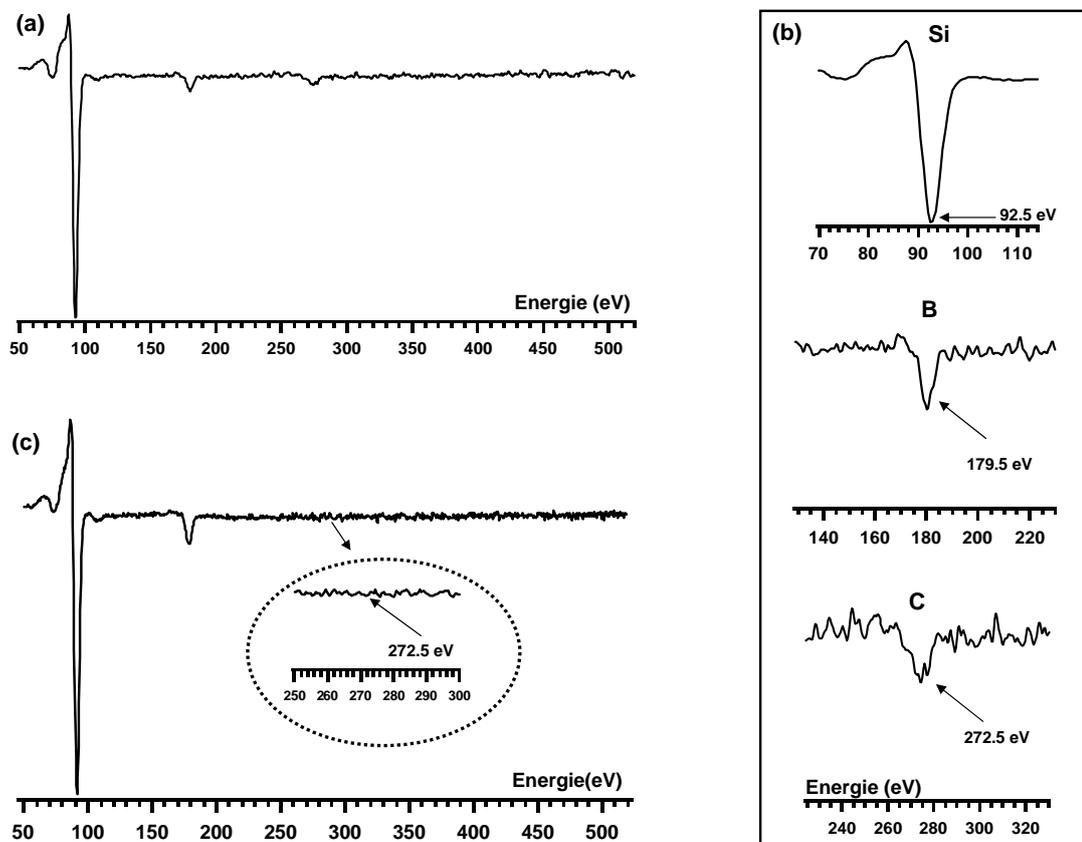


FIGURE 3.4 – Spectre Auger obtenu en dérivé dans le cas d'un substrat mal préparé (a), Zoom sur les pics principaux de Si, B et C (b), Spectre Auger obtenu pour une surface optimisée (c)

La figure 3.4 montre un spectre Auger typique obtenu sur une surface de *SiB* présentant de la contamination à base de composés carbonés. L'intensité des raies Auger est un indicateur de la concentration relative de chacun des éléments présents dans l'interface. Le suivi de ces intensités au cours des différentes étapes d'élaboration permet de corriger le procédé dans le but de s'affranchir de toute contamination. L'intensité des pics de Si (KL1) et de B (KL1) diminue nettement avec la présence d'impuretés signalées par le pic de carbone (KL1). Les intensités relatives ont été mesurées en prenant comme référence l'intensité du pic de silicium. Par exemple le rapport d'intensité entre les pics de bore et de silicium est de 5.7% en présence de contaminants et de 8% environ pour une surface non-polluée. En revanche, le rapport d'intensité entre le pic

de carbone et le pic de silicium de 3.3% indique un fort taux de pollution associé à de mauvaises conditions d'élaboration alors que ce pic a complètement disparu pour des préparations optimales (figure 3.4-c).

La méthode d'élaboration contrôlée présentée dans cette section permet d'obtenir de manière reproductible une surface non-contaminée qui minimise la présence de défauts (lacunes de bore) et produit la reconstruction en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  attendue pour une ségrégation en site  $S_5$ . Même si de nombreux résultats ont été publiés sur les propriétés chimiques, structurales et électroniques de cette interface, notre étude systématique nous a permis de mettre en évidence une variation significative des propriétés électroniques avec la densité de lacunes.

### 3.1.5 Propriétés électroniques - structure de bande du substrat

La spectroscopie par photoémission haute résolution est un outil puissant qui offre la possibilité de corréler les propriétés électroniques aux propriétés structurales d'une interface. A partir du moment où le substrat était bien caractérisé, il nous a été possible d'en déterminer ses propriétés électroniques. La surface de  $SiB$  présente une configuration  $Si(T_4) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) : B(S_5)$ . Dans cette structure, un électron est transféré depuis l'adatome de Si vers le B (figure 3.1-c) ceci a pour effet de modifier fortement la structure de bande.

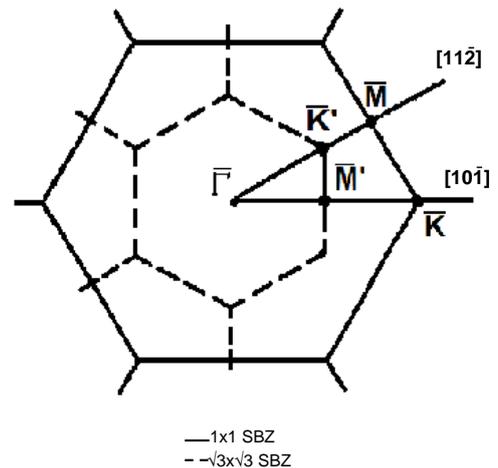
La figure 3.6 montre les cartes d'intensité  $I(E,k)$  ainsi que les coupes à vecteur d'onde constant (EDC) obtenues sur un substrat de  $SiB$  pour les deux directions de haute symétrie  $\Gamma - M' - K$  et  $\Gamma - K' - M$ , le point M et K indiquant le bord de zone de la surface non reconstruite (figure 3.5).

Les mesures ont été effectuées à 300 K avec un rayonnement He-I non polarisé. Dans ces spectres expérimentaux, on observe principalement un maximum d'intensité en centre de zone pour des énergies de liaison proche de 1.5 eV.

Ces états sont quasi-dégénérés au point  $\Gamma$ . Tandis que les états notés ( $\Gamma_1, \Gamma_2$ ) dispersent vers les hautes énergies de liaison, l'état noté  $\Gamma_3$  disperse lui en direction du niveau de Fermi présentant un maximum aux alentours de 1 eV en bords de zone reconstruite c'est à dire aux points  $M'$  et  $K'$ . Les courbes de dispersion en énergie (EDC's) dans la direction  $\Gamma - M' - K'$  sont présentés dans la section ARPES du chapitre techniques expérimentales. De plus, certains détails incluant les effets de polarisation sont discutés dans le chapitre dédié aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide du rayonnement synchrotron. On ne distingue pas d'états marqués pour des énergies inférieures à 1 eV si ce n'est un continuum de faible poids spectral autour du point  $\Gamma$ . Les états  $\Gamma_1, \Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  ont un caractère de surface prononcé alors que le continuum d'état est attribué aux états de volume formant le haut de la bande de valence.

Les calculs ab-initio de Shi et coll. [99] obtenus pour la structure la plus probable  $Si(T_4) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) : B(S_5)$  sont présentés dans la figure 3.7-a. Les états occupés  $\Gamma_1, \Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  indiqués par des ronds noirs sont clairement identifiés dans les calculs comme des états de surface en accord avec nos données expérimentales présentées en figure 3.6. De plus, les calculs ab-initio nous permettent de déterminer la nature des états composant la structure de bande de l'interface. L'état

FIGURE 3.5 – Zone de Brillouin de la surface reconstruite



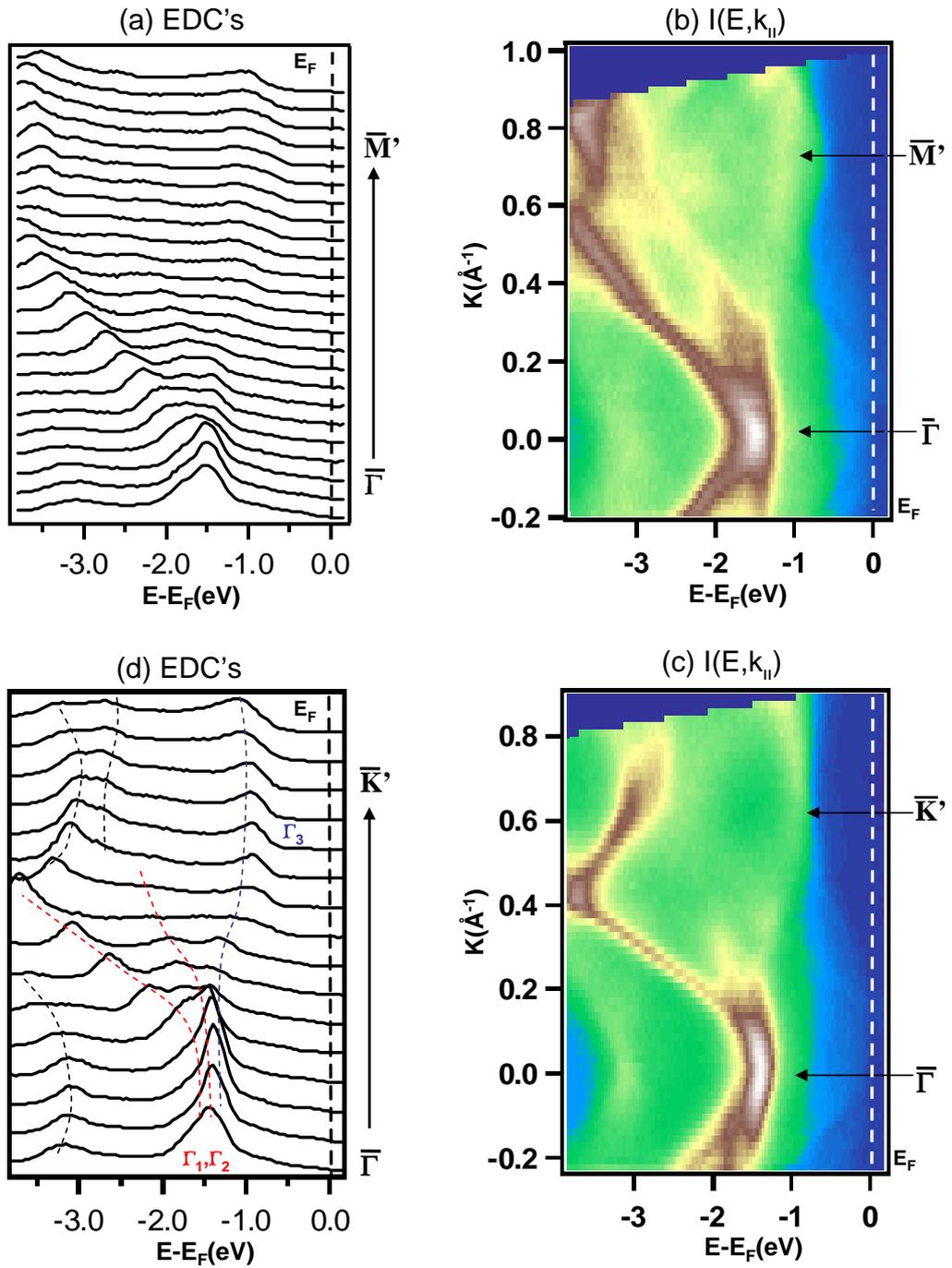


FIGURE 3.6 – (a) Coupes à vecteur d'onde constante obtenues dans la direction  $\Gamma - M'$ . Structure de bande de SiB mesurée à 300 K par photoémission dans les directions  $\Gamma - M'$  (b) et  $\Gamma - K'$  (c). Coupes à vecteur d'onde constante obtenue dans la direction  $\Gamma - K'$  (d).

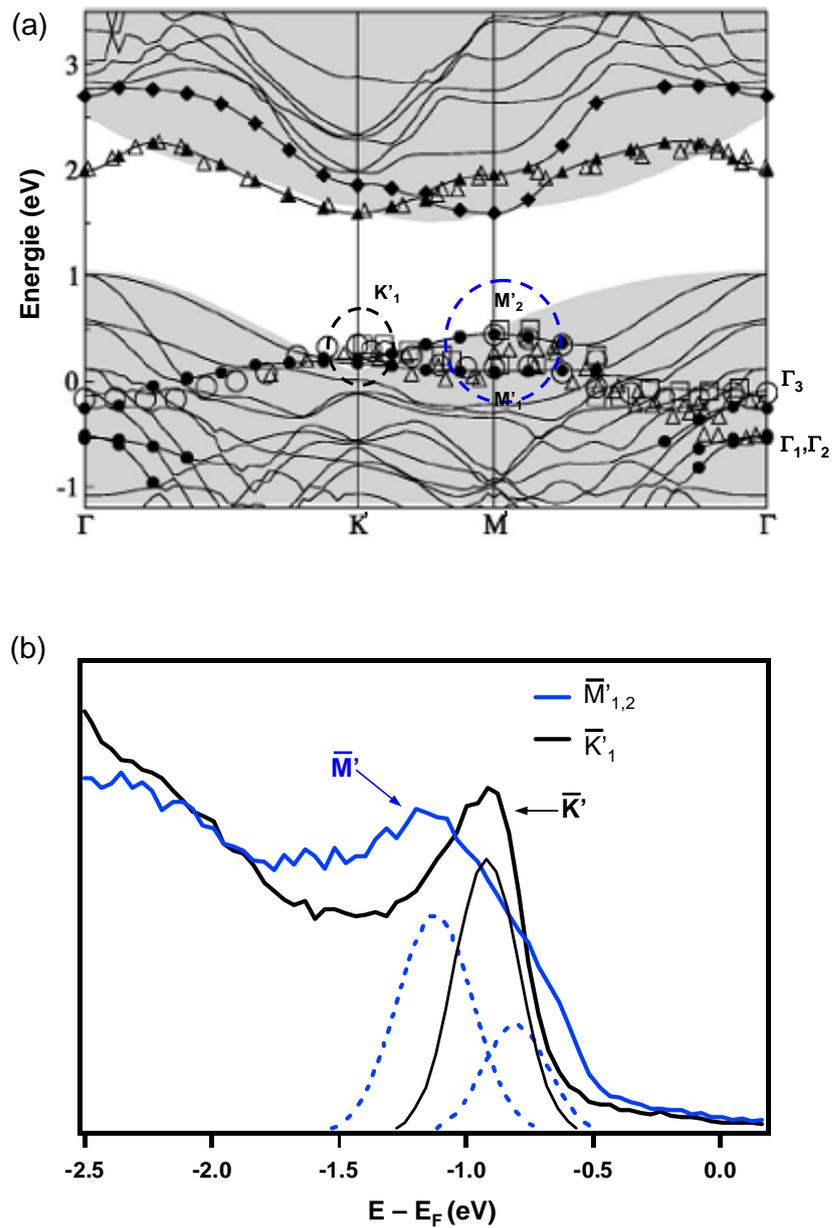


FIGURE 3.7 – (a) Structure de bande calculée pour l'interface  $Si(T_4) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) : B(S_5)$ ; les cercles, triangles et losanges noirs pleins représentent les états de surface calculés [99]; les cercles et les triangles vides sont respectivement issus des travaux expérimentaux présentés en référence [73]; (b) Spectres de photoémission de SiB obtenus aux points  $\bar{M}'$  et  $\bar{K}'$

$\Gamma_3$  implique un recouvrement entre les orbitales du bore et de l'atome de silicium en première couche (back-bond state). Il a été montré expérimentalement puis confirmé théoriquement que cet état était sensible à l'adsorption d'hydrogène [73],[99]. Les états  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  sont associés au recouvrement des orbitales des atomes de silicium en première couche avec les adatoms de silicium et sont eux peu sensibles à l'adsorption d'hydrogène. De plus, les calculs ab-initio prédisent un état dégénéré au point  $K'$  pour l'état  $\Gamma_3$ , cette dégénérescence étant levée au point  $M'$ . Nos données expérimentales présentées en figure 3.7-b mettent en évidence une seule contribution au point  $K'$  ( $E=0.92$  eV) et deux contributions au point  $M'$  ( $E_1=1.06$  eV,  $E_2=0.8$  eV), l'écart en énergie  $\Delta E=0.26$  eV étant inférieur aux prédictions théoriques ( $\Delta E=0.35$  eV). Cette levée de dégénérescence peut se comprendre simplement par des arguments de symétrie. En effet, la direction  $\Gamma - K'$  constitue un plan symétrie de la surface ce qui n'est pas le cas dans la direction  $\Gamma - M'$ . La figure 3.7-a présente une comparaison de la structure de bande calculée avec les principales données expérimentales disponibles dans la littérature. En effet, d'une part les calculs ab-initio négligent les effets à N-corps qui ont généralement pour effet de décaler en énergie les bandes. D'autre part, la position du niveau de Fermi est extrêmement dépendante de la préparation du substrat, en particulier du nombre de lacunes de bore à la surface. Nos données expérimentales sont en très bon accord avec les calculs [99] et avec celles de K. Higashiyama et coll.

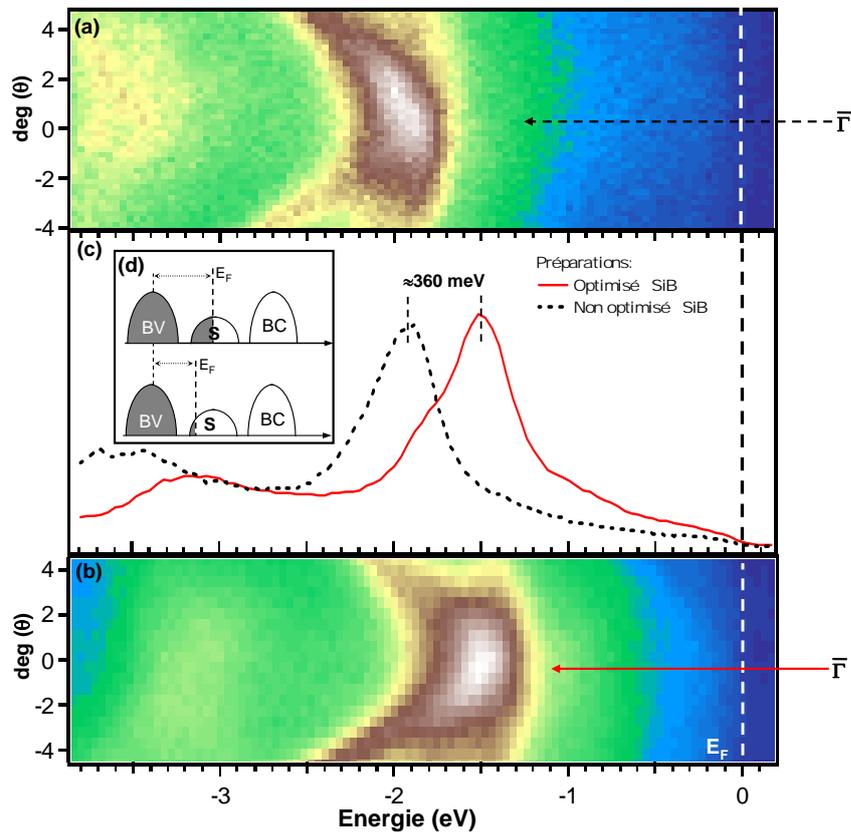


FIGURE 3.8 – Cartes d'intensité obtenues autour de l'émission normale pour un substrat mal préparé (a), optimisé (b); Coupes à émission normale correspondante (c); représentation schématique de l'évolution de la structure de bande avec la qualité de la préparation (d)

qui ont préparé le substrat par évaporation réactive [100]. Les calculs prévoient aussi deux états de surface inoccupés dont au moins un des deux a été mis en évidence par photoémission inverse [42]. Le premier état inoccupé est lui associée au recouvrement des liaisons pendantes des adatoms de silicium alors que le deuxième à plus haute énergie met en jeu un recouvrement entre l'adatome de silicium et le bore en site  $S_5$  [99]. Finalement, nos données expérimentales

confirment celles déjà publiées dans la littérature et sont en très bon accord avec les calculs de structure de bande pour une structure  $Si(T_4) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) : B(S_5)$ . On peut donc conclure, qu'un calcul de structure décrit correctement le substrat, prouve que les effets des corrélations sont faible. Cependant, on peut remarquer que l'énergie de liaison des états  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  dépend fortement de la méthode de préparation. En particulier, le taux de remplissage du site  $S_5$  par les atomes de bore peut varier, quelle que soit la méthode de préparation, avec pour conséquence la persistance d'un état localisé associé aux électrons non-appariés des liaisons pendantes causées par les lacunes de bore. Cet état est une réminiscence de la liaison pendante de la surface de  $Si(7 \times 7)$  et apparaît clairement sur les mesures de photoémission de Grehk et coll. [73]. Nous avons donc étudié l'évolution de la structure de bande du substrat en fonction du taux de migration du bore comme le montre la figure 3.8. Cette figure présente une comparaison des états  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  autour de point  $\Gamma$  pour un substrat non optimisé (a) (faible taux de migration) et un substrat quasi-idéal (b). On observe un déplacement en énergie d'environ 360 meV vers le niveau de Fermi dans le cas du substrat optimisé comme le montre la comparaison des EDC au point  $\Gamma$  (figure 3.8-c). Ceci peut s'interpréter comme un ancrage de niveau de Fermi par les états de surface localisés, le remplissage de ces états dépendant du taux de lacunes de bore comme l'indique la figure 3.8-d. De cette manière nous avons pu contrôler par photoémission la concentration en lacunes de bore pour chaque préparation.

### 3.1.6 Conclusion

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, chimiques et spectroscopiques de l'interface  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30 - B$ . Nous avons élaboré puis caractérisé par STM, LEED et spectroscopie Auger la surface. Ceci nous a permis de valider la méthode de préparation conduisant à la surface reconstruite en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  et minimisant le nombre de lacunes de bore présentes à la surface. La structure de bande du substrat a été mesurée par photoémission résolue en angle et est bien comprise dans le cadre des calculs ab-initio basé sur un modèle d'électrons sans interaction. Par ailleurs, notre étude IV-LEED présentée dans le chapitre 3 section 3.6 nous a permis de confirmer la structure cristallographique déjà publiée dans la littérature validant le site de migration du bore. Des études complémentaire de photoémission X et UV sur le substrat sont présentées dans le paragraphe rayonnement synchrotron (chapitre 3 section 3.5). Ce travail préliminaire nous a conduit à nous familiariser avec les méthodes d'élaboration et de caractérisation des interfaces semi-conductrices à base de silicium. La maîtrise de cette interface, qui avait déjà été abondamment étudiée, nous a permis de mettre en évidence des nouveaux comportements dans les composées alcalin/SiB comme le montre la suite de ce travail.

## 3.2 L'interface $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$

### 3.2.1 Elaboration et caractérisation de l'interface 0.33 MC K/SiB

Une fois le substrat maîtrisé selon la méthode exposée dans la section précédente, nous avons procédé à l'élaboration de l'interface K/SiB. L'évaporation des alcalins se fait à partir d'un getter (SAES Getter) contenant un composé à base de potassium. Celui-ci est chauffé à haute température par un courant direct de  $I = 4.8$  A. Après avoir soigneusement dégazé le dispositif plusieurs fois au dessus de la température d'évaporation ( $I=5$  A) et constaté l'impossibilité d'atteindre un régime stable en température dans un délai raisonnable sans vider le contenu du getter, nous avons adopté la procédure suivante :

1. on augmente le courant dans le getter jusqu'à 4.8 A et on le laisse stabiliser 10 minutes à la température d'évaporation.
2. on effectue le dépôt à cette même température dans une pression inférieure à  $8.10^{-10}$  mbar pendant quelques minutes.

La vitesse d'évaporation avec cette méthode est d'environ 1/12ème de mono couche par minute. La préparation de cette interface a été contrôlée par spectroscopie Auger, LEED et photoémission UV. La figure 3.9-a présente un spectre Auger correspondant à une durée d'évaporation d'environ 120 s. Nous pouvons observer les transition Auger basse énergie provenant des trois espèces chimiques qui constituent l'interface ( $Si_{KL1}$ ,  $B_{KL1}$  et  $K_{LM1}$ ). La cinétique Auger, obtenue en mesurant le rapport d'intensité K/Si en fonction du temps d'évaporation met en évidence une croissance rapide de la quantité de potassium déposée à la surface suivie d'une saturation au delà de 150 s (pour un courant de 4.8 A). Nos mesures indiquent qu'au delà d'un certain taux de recouvrement le coefficient de collage du potassium s'annule pour un substrat maintenu à température ambiante. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que l'évaporation des alcalins abaisse généralement le travail de sortie du substrat.

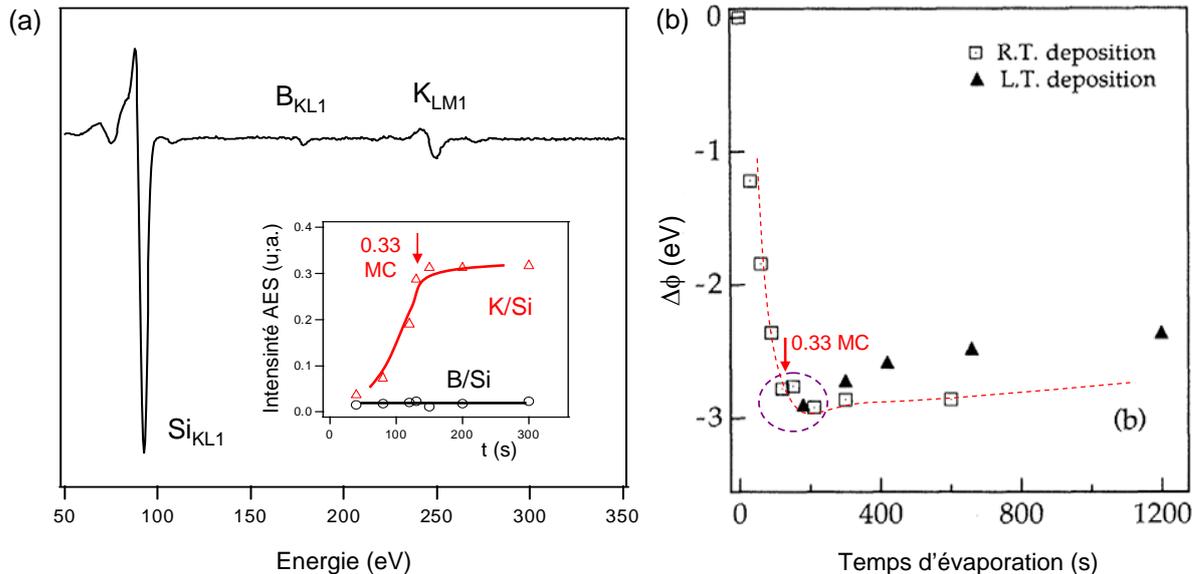


FIGURE 3.9 – (a) Spectre Auger caractéristique d'un dépôt de K/SiB; insert : cinétique Auger ; (b) Variation du travail de sortie de l'interface K/SiB d'après la référence [43].

Dans le cas particulier de l'interface K/SiB, les travaux expérimentaux montrent une variation brutale du travail de sortie ( $\Delta\phi=-2.9$  eV), (figure 3.9-b) suivi d'une saturation qui est interprétée comme le taux de recouvrement optimal [43]. Celui-ci devrait correspondre à un

atome de potassium par maille élémentaire reconstruite en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (0.33 monocouche). D'après notre cinétique Auger, ce taux optimal correspond à environ 150 s pour un courant d'évaporation de 4.8 A. Malgré tout, il est possible d'élaborer des couches plus épaisses à partir d'un substrat refroidi basse température [102].

Les diagrammes LEED obtenus avant et après dépôt sont présentés dans les figures 3.10-a,b pour un dépôt proche du taux optimal et pour une énergie incidente de 50 eV. Cette figure met en évidence que le dépôt d'alcalin n'induit pas de reconstruction supplémentaire à la surface visible en LEED à température ambiante, la périodicité du réseau restant inchangée.

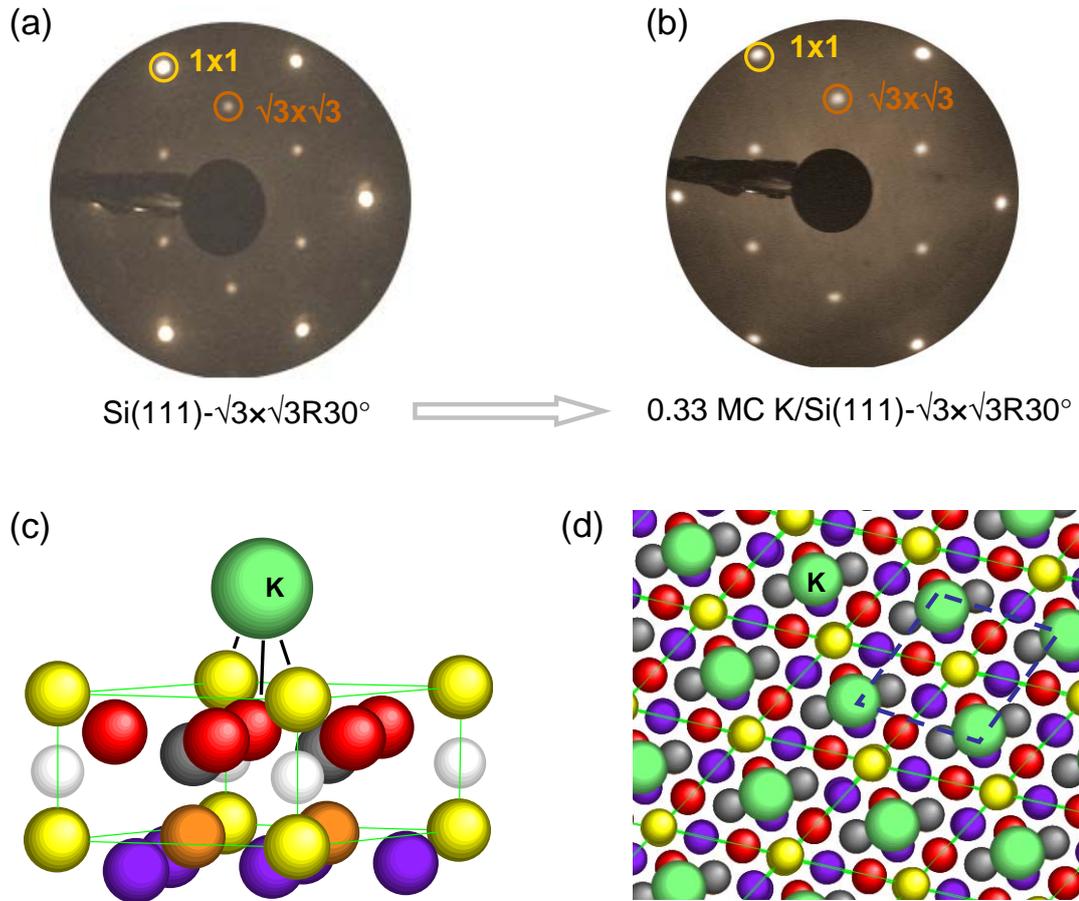


FIGURE 3.10 – Diagrammes LEED : Substrat SiB (a), surface K/SiB (b) ; (c) Vue en coupe de l'interface de K/SiB ; (d) Structure cristalline projeté de la surface K/SiB.

Néanmoins, l'insertion d'atomes supplémentaires dans la structure conduit à un renforcement des taches de surstructure associées à la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  pour certaines énergies caractéristiques comme le montre notre étude IV-LEED. La persistance de la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  pour un taux optimal est en accord avec les calculs ab-initio [99]. En effet, ceux-ci prédisent au moins trois sites possibles d'adsorption pour les atomes de potassium ( $H_3$ ,  $T_4'$  et  $T_1$ ) conduisant à une reconstruction de type  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Le site  $H_3$ , présenté dans les figures 3.10-c,d, est le site le plus probable. Les énergies totales des configurations  $H_3$ ,  $T_4'$  et  $T_1$  sont respectivement -0.97 eV, -0.87 eV et 0 eV [99]. Le site  $H_3$  correspond à un adatome de K situé au centre de la maille reconstruite formée par quatre adatoms de Si. L'atome de K forme alors une liaison avec deux adatoms de Si, et une liaison avec un atome de Si de la première couche (figure 3.10-c). Comme il n'existait pas d'études précises du site d'adsorption

dans la littérature, nous avons réalisé une étude quantitative par IV-LEED. Pour cela, nous avons effectué un ajustement des courbes expérimentales  $I(V)$  pour au moins six taches de diffraction associées à la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  à l'aide d'un algorithme d'optimisation de la structure (Section IV-LEED, Chapitre 3). La configuration  $K(H_3)/Si(T_4)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ : B(S_5)$  a donné le meilleur facteur de mérite  $R_p = 0.219$  (contre 0.324 pour  $K(T_4)$  et 0.398 pour  $K(T_1)$ ) corroborant ainsi les calculs ab-initio.

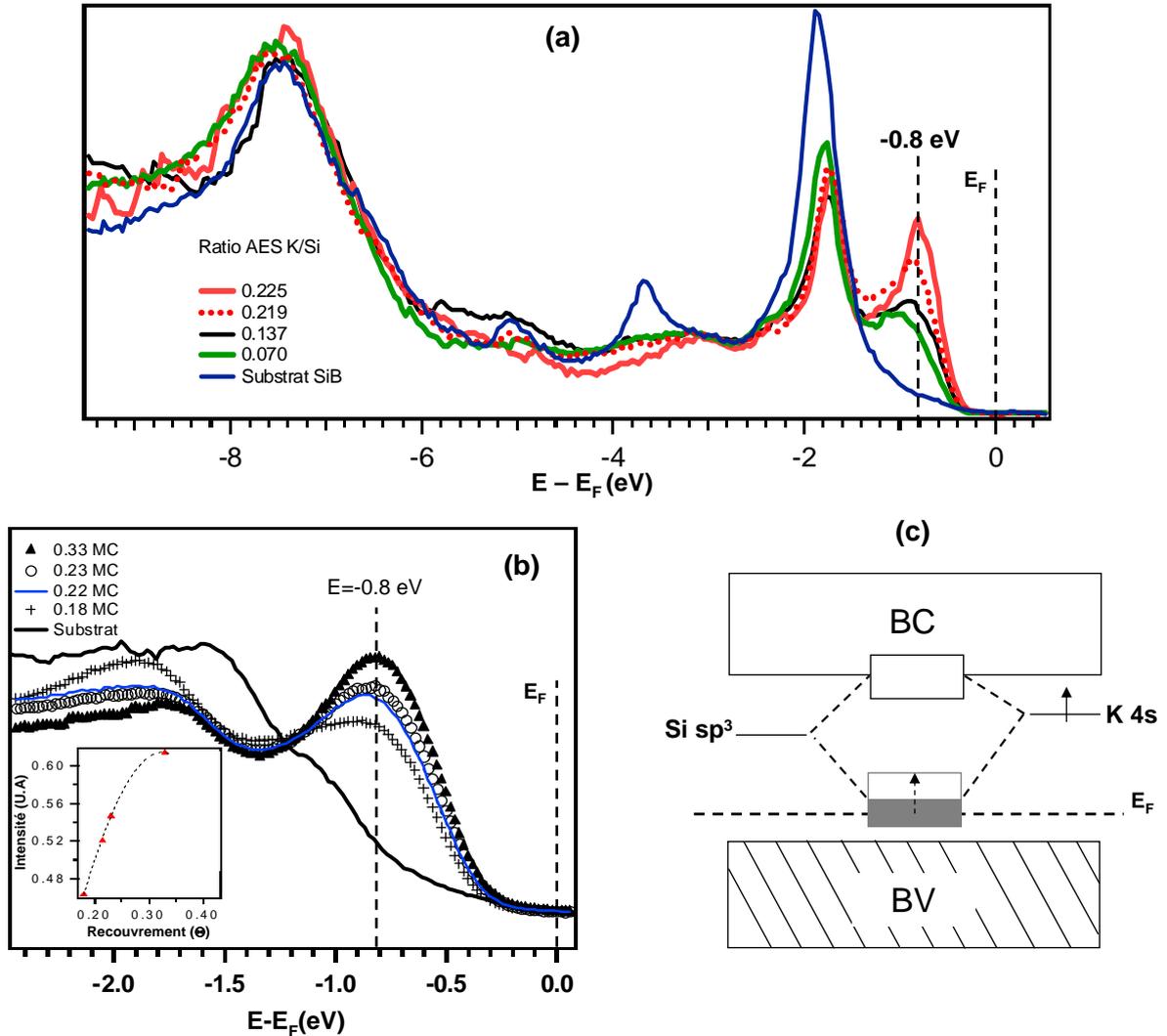


FIGURE 3.11 – (a) Spectre général de photoémission sur la bande de valence de l’interface K/SiB en centre de zone pour différents taux de couverture ; (b) Zoom sur l’évolution de l’état de surface induit par K avec le taux de recouvrement ; (c) Représentation schématique de la structure de bande.

L’adsorption de potassium induit un nouvel état électronique de surface reporté dans la littérature dès 1993 [43]. La figure 3.11-a présente l’évolution de la bande de valence avec le taux de recouvrement. La figure 3.11-b présente un zoom proche du niveau de Fermi intégré sur quelques degrés en milieu de zone. Pour les faibles taux de recouvrement, nous n’avons pas observé de changements dans les propriétés électroniques de l’interface. Au delà d’environ 1/6 de mono couche un nouvel état apparaît dans le gap de la structure de bande du substrat dont la position moyenne en énergie est de l’ordre de 0.8 eV. Celui-ci croît avec le taux de recouvrement, son intensité est maximum pour 0.33 monocouche de K déposée comme le montre la variation de

son intensité avec le taux de recouvrement présenté en insert de la figure 3.11-b . En revanche, sa position en énergie est peu dépendante du taux de dépôt, celui-ci se comportant plutôt comme un état localisé. La figure 3.11-c présente un schéma de principe sur l'origine possible de ce nouvel état : La formation d'une liaison iono-covalente impliquant l'adatome de K portant un électron 4s et l'adatome de Si via sa liaison pendante  $s-pz$  vide conduit à l'apparition d'une nouvelle bande de surface (état liant) dans le gap du volume. A saturation, le nombre d'atomes de K étant égal au nombre d'adatoms de Si et chaque atome de K contribuant pour un électron de valence, on doit retrouver un électron non-apparié par cellule unité  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . D'après la théorie des bandes ce nouvel état est demi-rempli et par conséquent l'interface K/SiB devrait être métallique. Dans le schéma simplifié de la figure 3.11-c et compte-tenu de la différence d'électronégativité du silicium par rapport au potassium ( $\Delta E=1.1$  eV), l'adsorption du K doit induire un transfert de charge vers la surface de SiB. Ce transfert de charge a été mis en évidence dès 1990 par une étude par photoémission sur les niveaux de coeur du B1s et du Si2p [72]. Notre étude réalisée sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL, en particulier nos mesures de photoémission à haute résolution sur les raies de coeur, nous ont permis de corroborer ces premiers résultats mettant en évidence un déplacement chimique de plus de 1 eV à la fois pour la raie du B1s et du Si2p attestant d'un fort transfert de charge. Une analyse complète de ces aspects est détaillée dans le chapitre 3, section 3.5.

### 3.2.2 Structure de bande et état de surface à 300K

La figure 3.12 présente une comparaison de la structure de bande que nous avons mesuré à 300 K pour un taux de recouvrement optimal dans la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  avec des calculs ab-initio récents obtenus pour la structure  $K(H_3)/Si(T_4)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ :B(S_5)$  [99].

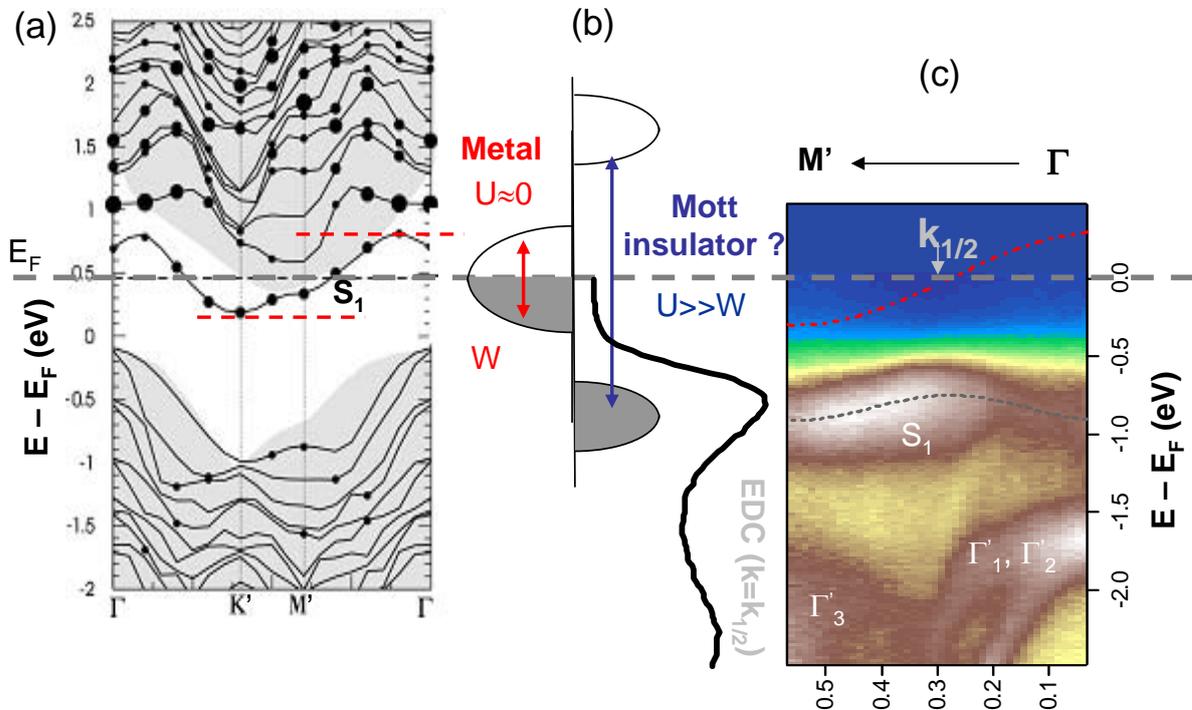


FIGURE 3.12 – (a) Structure de bande calculée pour l'interface  $K(H_3)/Si(T_4) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) : B(S_5)$  ; les cercles noirs pleins représentent les états de surface calculés [99] ; (b) Schéma simplifié de la structure électronique ; (c) Carte d'intensité de photoémission mesuré à 300 K dans la direction  $\Gamma - M'$  pour l'interface K/SiB.

En accord avec le modèle simplifié présenté dans la figure 3.11-b, les calculs montrent que l'interaction entre les orbitales K-4s et l'état inoccupé associé aux liaisons pendantes portées par les adatoms de silicium du substrat résulte dans l'apparition d'une nouvelle bande de surface demi-remplie à caractère métallique. En revanche, comme cela a déjà été mis en évidence dans des travaux antérieurs [43], le poids spectral induit par l'adsorption du potassium s'annule bien avant le niveau de Fermi laissant apparaître une interface fortement isolante (figure 3.11-b, figure 3.12-c).

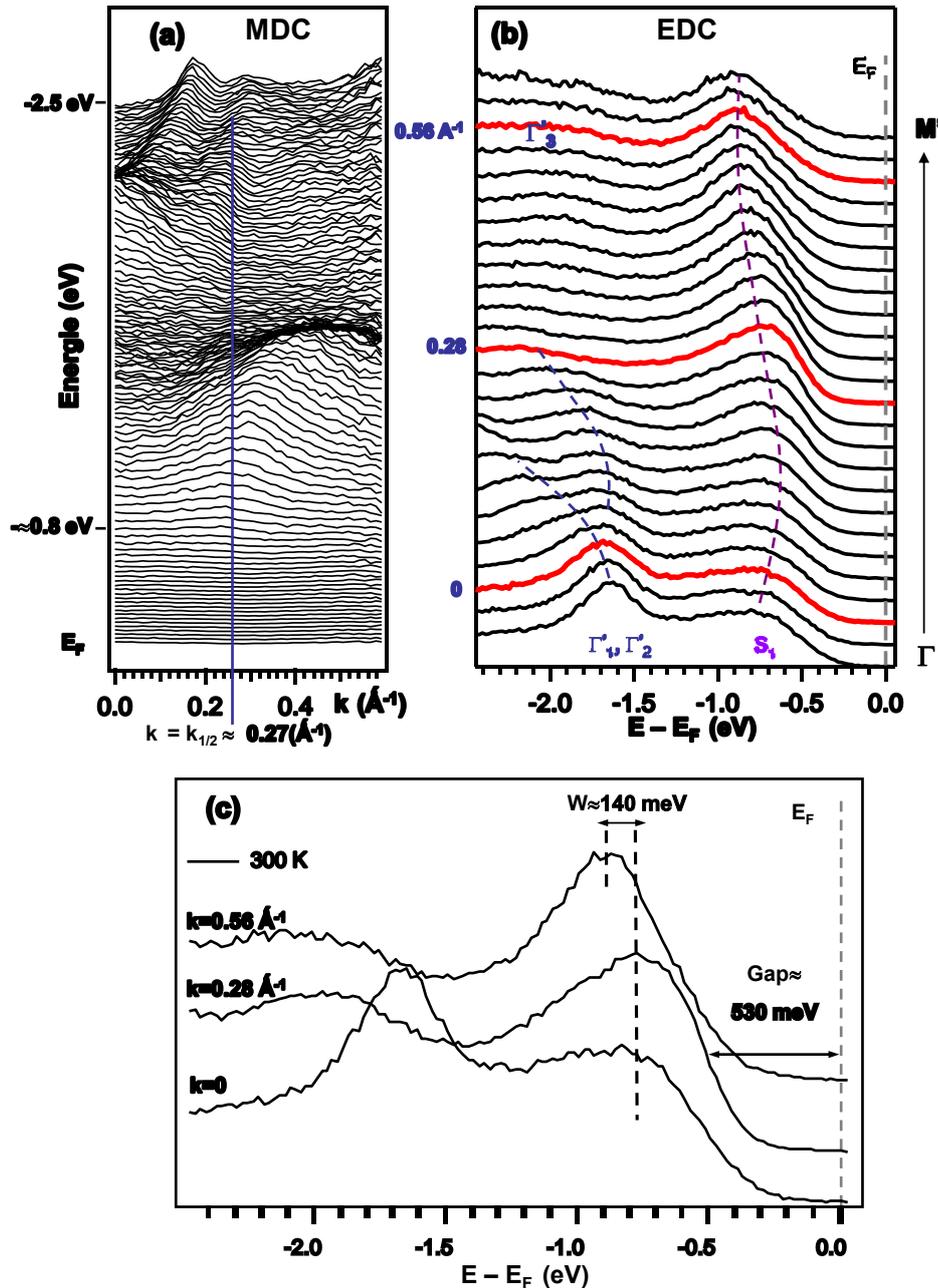


FIGURE 3.13 – (a) Spectres de photoémission à énergie constante obtenus dans la direction  $\Gamma - M'$  pour la surface  $K/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - B$ . (b) Spectres de photoémission à vecteur d'onde constant. (c) Sélection de 3 EDC (courbes rouges) pour  $k=0, 0.28$  et  $0.56 \text{ \AA}^{-1}$ .

Nos mesures de photémission résolue en angle présentées dans les figures 3.12-c et 3.13-a,b,c constituent la première étude haute résolution de la structure de bande de l'interface K/SiB. On

observe principalement quatre états : les états  $\Gamma'_1, \Gamma'_2$  visibles en centre de zone et  $\Gamma'_3$  en bord de zone reconstruite s'interprètent comme des réminiscences des états du substrat SiB. Ceux-ci sont fortement atténués avec le dépôt et décalés vers les hautes énergies de liaison (environ 250 meV pour les états  $\Gamma'_1, \Gamma'_2$ ). L'état  $S_1$  correspond au nouvel état de surface induit par le potassium et présente une dispersion significative. Celle-ci présente un minimum au point  $M'$  en accord avec les calculs. En revanche, il montre un repliement en milieu de zone de Brillouin reconstruite au vecteur d'onde  $k=k_{1/2} \approx 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  entraînant l'apparition d'une bande interdite (gap) de plus de 500 meV. Ceci est clairement mis en évidence sur les coupes à énergie constante présentées en figure 3.13-a. Le poids spectral tombe à zéro au vecteur d'onde  $k_{1/2} \approx 0.27$  et est associé à un repliement de la bande sur les coupes à vecteur d'onde constant présentées en figure 3.13-b. Un comportement similaire a été observé dans la direction  $\Gamma - K'$ . Ce résultat est clairement en contradiction avec les prédictions du calcul de structure de bande qui prévoit une interface métallique, l'état de surface coupant le niveau de Fermi en milieu de zone dans la direction  $\Gamma - K'$  et au 3/4 de zone dans la direction  $\Gamma - M'$  figure 3.12-a. On remarque que le poids spectral apparaît essentiellement dans la partie non-repliée de la bande de surface pour  $k > 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ . La mesure de l'écart en énergie entre le minimum et le maximum de la bande met en évidence une forte renormalisation de la largeur de bande expérimentale  $W/2 \approx 140 \text{ meV}$  comparée à la demi-largeur calculée  $W/2 \approx 300 \text{ meV}$ . (figure 3.12-c). De plus il apparaît sur l'image présentée en figure 3.12-c que l'état de surface induit par le K, de part son repliement, vient se superposer au continuum d'états de volume présentant du poids spectral en centre de zone. Ceci peut contribuer à une mauvaise interprétation de la position, de la largeur et de l'intensité de l'état de surface dans la première partie de la zone de Brillouin. Pour finir, nos mesures de photoémission montrent une forte variation de la forme de raie avec la dispersion ainsi qu'un fort élargissement qui sera discuté au paragraphe suivant.

Ce comportement isolant de l'interface K/SiB pour un taux de recouvrement optimal a été tout d'abord interprété comme résultant d'une transition métal-isolant induite par les corrélations électroniques [42]. En effet, la réduction de la largeur de bande à la surface dû à la diminution de la coordinence, le faible recouvrement des orbitales pendantes causé par les grandes distances inter-adatoms ( $6.65 \text{ \AA}$ ) ainsi que la valeur significative de la répulsion coulombienne intra-site  $U$  (de l'ordre de 1.5 eV, [57]) pour des électrons des liaisons pendantes peut conduire à remplir le critère de Harrison  $U/W \gg 1$  d'apparition d'une phase de Mott. Ceci a été illustré schématiquement dans la figure 3.12-b. Sous l'effet des interactions électron-électron l'état de surface demi-rempli se scinde en un état plein et un état vide, ces deux états étant séparés par le gap de Mott. Dans notre cas particulier, l'énergie de liaison de l'état  $S_1$  ( $E = 0.75 \text{ eV}$ ) est comparable à  $U/2$  en accord avec le modèle de l'isolant de Mott. L'interface K/SiB a été postulée pour être le premier isolant de Mott-Hubbard bidimensionnel basé sur des état sp [42, 74]. La nouvelle mise en évidence du repliement de la bande à  $k = k_{1/2}$  dans nos données expérimentales est aussi attendu pour un isolant de Mott [103]. Même si à la fois les données de la littérature et nos données expérimentales plus récentes obtenus à 300 K plaident en faveur d'un état fondamental du type isolant de Mott, l'étude en température présentée par la suite met en évidence le rôle important des interactions avec le réseau.

### 3.2.3 Analyse de la forme de raie

En plus de tout ce qui a été discuté dans le paragraphe précédent, on observe un élargissement systématique de l'ensemble des EDC mesurées dans toute la zone de Brillouin. A l'image des analyses habituellement faites pour interpréter les données de photoémission dans les oxydes de métaux de transition [104], les fullérenes [105], certains composés organiques de basse dimension et même dans le Si(111)-7×7 [28],[89], cet élargissement peut résulter d'un fort couplage électron-phonon (effet Franck-Condon). L'origine de cet élargissement peut s'expliquer à partir du système modèle que constitue la molécule d'hydrogène. Dans son état fondamental, la molécule d'hydrogène est caractérisée par la configuration électronique  $1\sigma^2$  ( $1\sigma$  désigne l'orbitale liante figure 3.14-a) et par des noyaux séparés par la distance moyenne  $d_0$ .

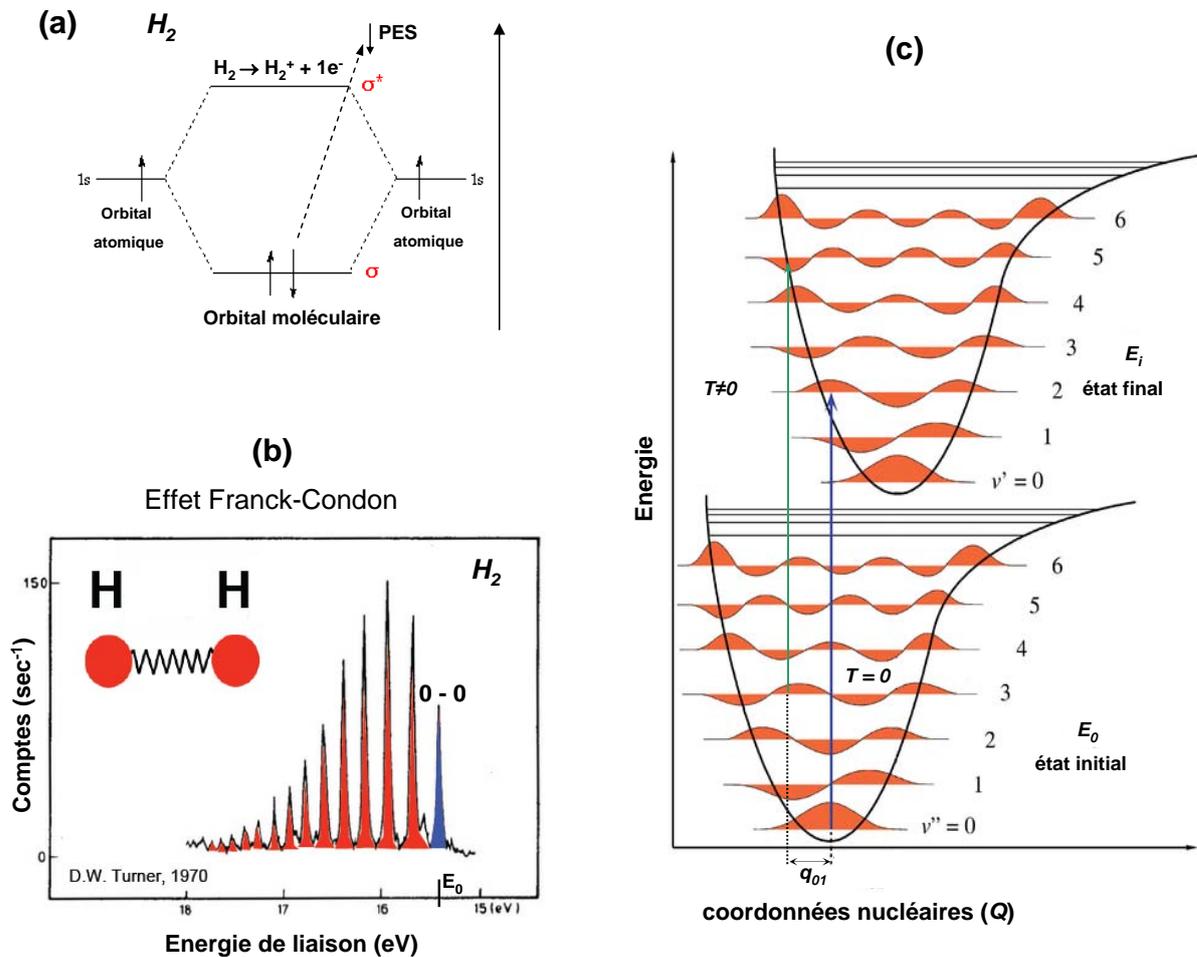


FIGURE 3.14 – (a) Diagramme de configuration électronique de la molécule de hydrogène pendant le processus de photoexcitation. (b) Spectre de photoémission de la Molécule de hydrogène ( $H_2$ ). (c) Représentation schématique du principe de Franck-Condon.

Lors du processus de photoémission, un électron est émis et la configuration finale est  $1\sigma^1$  et une distance inter-atomique d'équilibre  $d$ . Le processus de photoémission pouvant être décrit dans le cadre de l'approximation soudaine, l'état vibratoire immédiatement après l'émission correspond à l'état initial de l'oscillateur : les noyaux n'ont pas eu le temps de se déplacer. On doit projeter l'état vibratoire initial  $|\phi_i^{(0)}\rangle$  sur les états propres de l'oscillateur dans l'état final  $|\phi_f^{(n)}\rangle$ .

$$|\phi_i^{(0)}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n |\phi_f^{(n)}\rangle$$

avec  $\alpha_n = \langle \phi_f^{(n)} | \phi_i^{(0)} \rangle$ .  $\alpha_n$  dépend donc du déplacement de l'oscillateur, c'est à dire de  $d - d_0$ . On a donc la possibilité de trouver le système  $H_2^+$  dans plusieurs états vibratoires final. Cela correspond au système  $H_2^+$  en présence de 0 phonon (état fondamental), 1,2 ...n phonons (états excités). La conservation de l'énergie totale conduit, pour n phonons dans l'état final, à une énergie cinétique du photoélectron réduite de  $n\hbar\omega$ . Le spectre de photoémission va donc être constitué de pics séparés d'un quantum d'énergie vibrationnel  $\hbar\omega$  comme le montre la figure 3.14-b, chaque pic correspondant à un état vibratoire différent. L'intensité  $I(n)$  du pic d'énergie  $E^n = E^0 - n\hbar\omega$  est simplement donné par  $|\alpha_n|^2$ . Le calcul pour un oscillateur harmonique conduit à [106] :

$$I(n) \approx g^n \exp(-g)/n! \quad (3.1)$$

où  $g$  est un nombre sans dimension qui mesure l'intensité du couplage électron-phonon et est dans ce modèle très simple proportionnel au déplacement  $d - d_0$  de l'oscillateur. Pour un faible couplage  $g$ , le pic prépondérant est le pic à 0 phonon et la distribution  $I(n)$  est une distribution de poisson alors que pour un couplage fort, on obtient une distribution gaussienne. On peut également introduire l'effet de la température. A température finie, la probabilité d'avoir dans l'état initial, l'état excité à n phonons est proportionnel au terme de Boltzman  $\exp(-n\hbar\omega/kT)$ , ce qui a pour effet de modifier les probabilités de transition et par conséquent la forme de raie. La solution analytique dans le cas du couplage à un oscillateur harmonique est donnée par :

$$I(n, T) \approx \exp[-g(2N + 1)] f_B [2g[N(N + 1)]^{1/2}] \exp[n(\beta\omega_0/2)] \quad (3.2)$$

où  $N = 1/\exp(\beta\omega_0 - 1)$ ,  $\beta = 1/k_B T$  et  $f_B$  est une fonction de Bessel. La dépendance en température dans la limite couplage fort est illustrée sur la figure 3.15-b. l'effet principal est un élargissement du spectre de photoémission et une redistribution du poids spectral.

Dans un solide, les raies correspondant aux différents états vibratoires finals ne sont pas résolues, et le spectre de photoémission apparaît comme une structure large qui est l'enveloppe des différentes raies. La largeur du spectre de photoémission due à cet effet Franck-Condon est typiquement  $\langle n \rangle \hbar\omega$  où  $\langle n \rangle$  est le nombre moyen de phonons dans l'état final. La figure 3.15-a présente une série de spectres que nous avons calculés à 300 K à partir du modèle de Franck-Condon dans le cas d'un couplage avec un mode de vibration d'énergie  $\hbar\omega = 55$  meV et pour différentes valeur de  $g$ . Dans le régime de couplage faible  $g < 1$  on observe un élargissement de la raie de photoémission sans déplacement en énergie. Ce régime est équivalent à l'élargissement observé dans les métaux dans le cadre du modèle de Debye (couplage des électrons de conduction à un continuum de phonon [16]). En revanche, dans le régime du couplage fort  $g > 1$  on observe un déplacement du maximum du spectre de photoémission ainsi qu'un fort élargissement gaussien. Par ailleurs la figure 3.15-b présente l'évolution en température de l'enveloppe du spectre de photoémission obtenu pour  $g = 8$  et  $\hbar\omega = 55$  meV. L'abaissement de la température conduit à un rétrécissement de la largeur de raie pour des températures comparables à l'énergie de phonon (régime 100-400 K) puis à une saturation dès lors que l'énergie thermique devient négligeable (30-100 K). Notons que le décalage en énergie dépend peu de la température et est fixée en premier approximation par le produit  $g\hbar\omega = 440$  meV.

Nous avons tenté de reproduire le spectre expérimental de photoémission obtenu à température ambiante à l'aide du modèle Franck-Condon. Pour cela, nous avons tenté d'ajuster le flanc

basse énergie du spectre obtenu en milieu de zone à  $k = k_{1/2}$ . En effet, celui-ci comporte un fort élargissement à haute énergie de liaison lié au recouvrement avec les états du substrat, en particulier le continuum des états de volume. Afin d'éviter d'introduire trop de paramètres, nous nous sommes concentrés sur la partie basse énergie. Ce spectre large, de demi-largeur à mi-hauteur de l'ordre 240 meV porte la signature de l'effet Franck-Condon et du rôle des phonons dans la forme de raie. La figure 3.15-c montre qu'un bon accord sur la largeur de raie est obtenu pour le jeux de paramètres  $g = 8$  et  $\hbar\omega = 55$  meV. Néanmoins, la position de la raie de photoémission ne peut être expliquée dans le cadre seul de ce modèle simpliste et nécessite vraisemblablement de prendre en compte aussi l'interaction électron-électron ( $U$ ) pour reproduire la position de la raie. Nous reviendrons plus tard sur l'estimation de ces paramètres dans la discussion de la dépendance en température des spectres de photoémission.

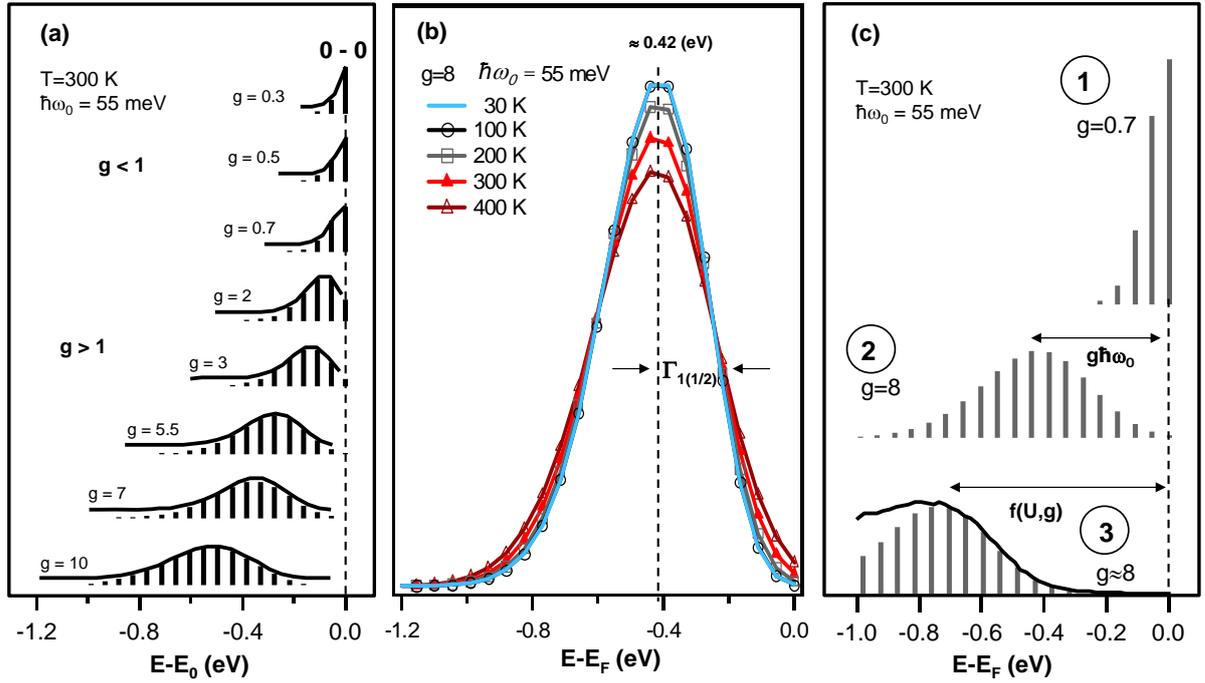


FIGURE 3.15 – (a) Spectres calculés à partir du modèle Franck-Condon pour différentes valeurs de  $g$ ; (b) Simulation de l'effet d'élargissement par la température pour  $g$  et  $\hbar\omega_0$  constants; (c) Spectres Franck-Condon en couplage faible (1), en couplage fort (2) et ajustement de nos données expérimentales (3).

### 3.3 Étude de la nouvelle phase $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -0.33MC-K/SiB

#### 3.3.1 Propriétés structurales de la reconstruction $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ à basse température

A l'aide de la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) nous avons mis en évidence dans la section précédente l'existence d'un état de surface induit par le potassium caractérisé par un fort couplage avec les modes de vibration du réseau ( $g = 8$  et  $\hbar\omega_0 = 55$  meV). Comme cela a été suggéré dans le cas de certaines surfaces présentant un fort couplage e-ph, on peut se demander si celui-ci peut favoriser l'apparition de nouvelles reconstructions de surface, en particulier à basse température. Dans le but de tester cette hypothèse, nous avons étudié les propriétés structurales de l'interface K/SiB en fonction de la température, à l'aide des techniques de diffraction des électrons lents (LEED) et microscopie à effet tunnel (STM).

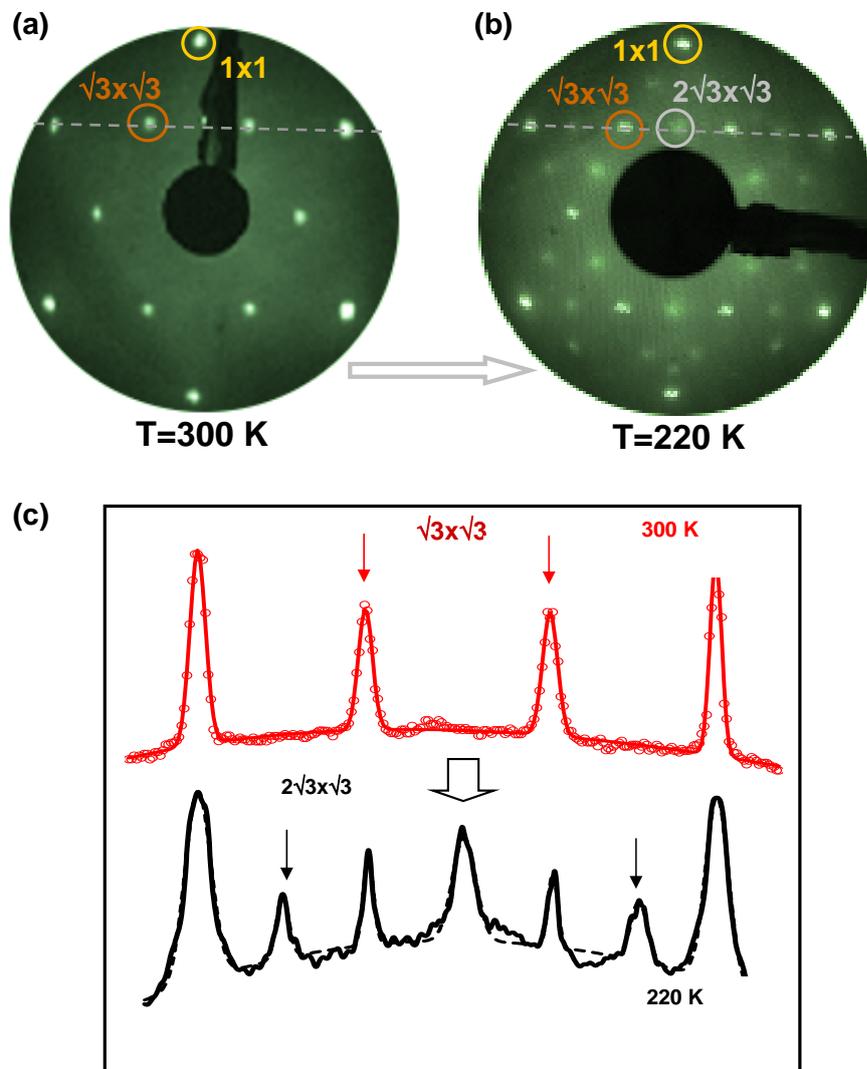


FIGURE 3.16 – Clichés LEED de l'interface K/SiB obtenus pour un taux optimal à :  $T = 300$  K (a) et  $T = 220$  K (b). (c) Profils obtenus à partir des images (a) et (b).

Les images LEED obtenues à 300 et 200 K pour un taux optimal de couverture (0.33 MC K/SiB) sont présentées en figures 3.16-a,b. De nouvelles taches de diffraction apparaissent à basse température mettant en évidence une nouvelle reconstruction de surface du type  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

indiquant un doublement des paramètres de maille. La finesse des taches de surstructure (figure 3.16-c), cependant plus large que celles mesurées à haute température, indique clairement un nouvel ordre structural à longue distance.

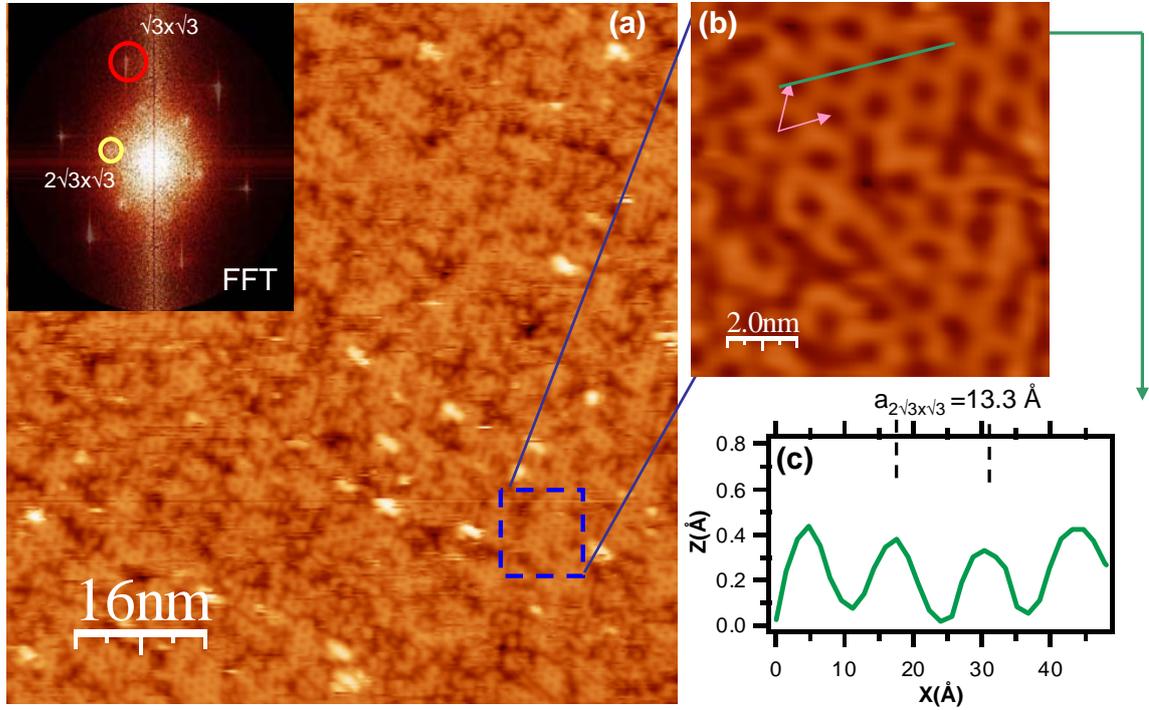


FIGURE 3.17 – (a) Image topographique de la surface de  $0.33 \text{ MC K/Si}(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  mesurée à 80 K pour  $V_{\text{bias}} = +1.3$ ,  $I_{\text{tunnel}} = 0.2 \text{ nA}$ ; Insert : transformée de Fourier obtenue à partir de l'image (a) et superposée à celle obtenue sur le substrat SiB; (b) Zoom sur la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ; (c) Profil obtenu à partir de l'image (b).

Cette nouvelle reconstruction de surface n'est observée que pour des taux de couverture proches du taux optimal déterminé par spectroscopie Auger, dès lors que le transfert de charge a eu lieu et que l'état de surface est formé d'après la photoémission. La température de transition vers cette nouvelle phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  a été identifiée autour de la température ambiante ( $T_c \approx 270 \text{ K}$ ). Cependant, nous avons constaté que l'établissement de ce nouvel ordre à longue distance dimérisé ainsi que la température exacte de transition sont sensiblement dépendants de la qualité de la préparation du substrat, vraisemblablement à cause de la variation de la quantité de lacunes de bore à la surface qui contribuent à désordonner le système. L'extraction de la longueur de cohérence structurale à partir des élargissements des différents pics de surstructure conduit à  $\xi_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}}$  de l'ordre de  $60 \text{ Å}$  (environ 10 mailles) pour la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  alors que  $\xi_{2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})}$  est plutôt de  $35 \text{ Å}$  (3 paramétrées de maille) indiquant un certain désordre associé à la reconstruction en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ .

Nous avons essayé de caractériser cette nouvelle phase dimérisée à l'aide de la microscopie champ proche (STM). La figure 3.17-a présente une image topographique à grande échelle enregistrée à 80 K pour un taux optimal de recouvrement. Il faut préciser ici que l'obtention d'images STM de qualité permettant l'analyse présentée par la suite s'est faite au prix d'un long et fastidieux travail d'optimisation des conditions de mesure. Tout d'abord la pointe Pt-Ir est optimisée en imageant le substrat SiB ce qui nous a aussi permis de déterminer sa qualité, en particulier de minimiser la quantité de lacunes de bore. Les substrats utilisés étaient suffisamment dopés en

volume pour être imagés de 4 à 300 K. Cependant, nous n'avons pu enregistrer de spectres de conductivité différentielle donnant accès à la structure de bande locale du fait de l'impossibilité de travailler à très bas courant (inférieur à 0.2 nA) avec notre dispositif afin d'éviter les effets de courbure de bande contribuant à déformer la densité d'états locale mesurée. Une fois le dépôt effectué, l'approche de la pointe se faisait à bas courant tunnel (0.2 nA) suivie de la recherche d'une zone présentant de faibles corrugations à grande échelle. Ensuite, une série d'impulsions de tension utilisée jusqu'à obtenir une image représentative de la phase recherchée, ce qui pouvait prendre plusieurs heures. L'image à grande échelle présentée dans la figure 3.17-a met en évidence une reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  sur toute la surface, celle-ci présentant cependant un certain caractère désordonné. La transformée de Fourier (2D-FFT) obtenu à partir d'une image topographique de  $80 \times 80 \text{ nm}^2$  présentée en insert de la figure 3.17-a met en évidence un ordre du type  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . Celle-ci est superposée à la FFT obtenu sur le substrat SiB reconstruit en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  pour comparaison. Une image topographique de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  à été extraite de l'image à grande échelle (figure 3.17-b) montrant le quadruplement de la nouvelle maille hexagonale de surface. En effet, le profil extrait de cette image nous a permis de mesurer le nouveau paramètre de maille de la surface reconstruit  $|\bar{a}| \approx 13.3 \text{ \AA}$ . Il faut noter que, le diagramme LEED présenté en figure 3.16 ne permet pas de distinguer entre une reconstruction mono-domaine du type  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  et une reconstruction du type  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  comportant trois domaines tournés de  $120^\circ$ . Les images STM permettent d'éliminer ce deuxième cas de figure en mettant en évidence un vrai quadruplement de la maille de surface. Ce résultat est extrêmement important quant à la recherche de l'arrangement atomique à la surface associé à cette nouvelle reconstruction ainsi que pour ses conséquences sur la structure de bande calculée. La longueur de cohérence pour le domaine en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  obtenus à partir du LEED (3 mailles élémentaires) est compatible avec l'ordre à courte distance observé sur les images STM.

Cette nouvelle phase basse température est caractérisée à la fois par une distorsion de réseau mis en évidence par LEED et une modulation de la densité de charge comme le montrent les images STM impliquant une dimérisation via un quadruplement de la maille de surface. Cette reconstruction n'a jamais été mise en évidence dans ce système. Ceci peut s'expliquer par la qualité du substrat utilisée et la propreté du dépôt d'alcalin. La qualité de la préparation du substrat, en particulier la concentration en lacunes de bore influe fortement sur la qualité de l'ordre à longue distance sondé par le LEED. Nous avons aussi remarqué que cette reconstruction disparaissait rapidement en LEED en cas de remontée en pression à  $10^{-8}$  mbar dans la chambre de préparation. Une étude complémentaire des propriétés structurales incluant les taux de couverture intermédiaires est présentée dans le cas de dépôt de Césium (chapitre 3, section 3.4).

### 3.3.2 L'état de surface à la transition $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

Dans le but d'identifier la nature intrinsèque des différentes phases induites par le dopage en potassium, nous avons étudié l'évolution de la structure de bande avec la température à l'aide de la photoémission haute résolution (ARPES).

La figure 3.18 présente les cartes d'intensité  $I(E, k)$  à 300 K (a) et 100 K (b) ainsi que des coupes à vecteur d'onde constant (c et d) obtenues dans la direction  $\Gamma - M'$  au cours de la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  pour un taux de recouvrement optimal. Tout d'abord, on observe une redistribution du poids spectral vers les hautes énergies de liaison sur toute la bande induisant un décalage d'environ 80 meV du spectre de photoémission mesuré en milieu de zone de Brillouin ( $k = k_{1/2}$ ). La figure 3.19-a présente l'évolution du spectre à  $k = k_{1/2}$  en fonction de la température. On observe un décalage entre 300 et 200 K associé à la formation de la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  tandis que seule la largeur de raie est modifiée entre 200 et 100 K. La mise en place de la phase basse température conduit donc à une augmentation sensible du gap mesuré

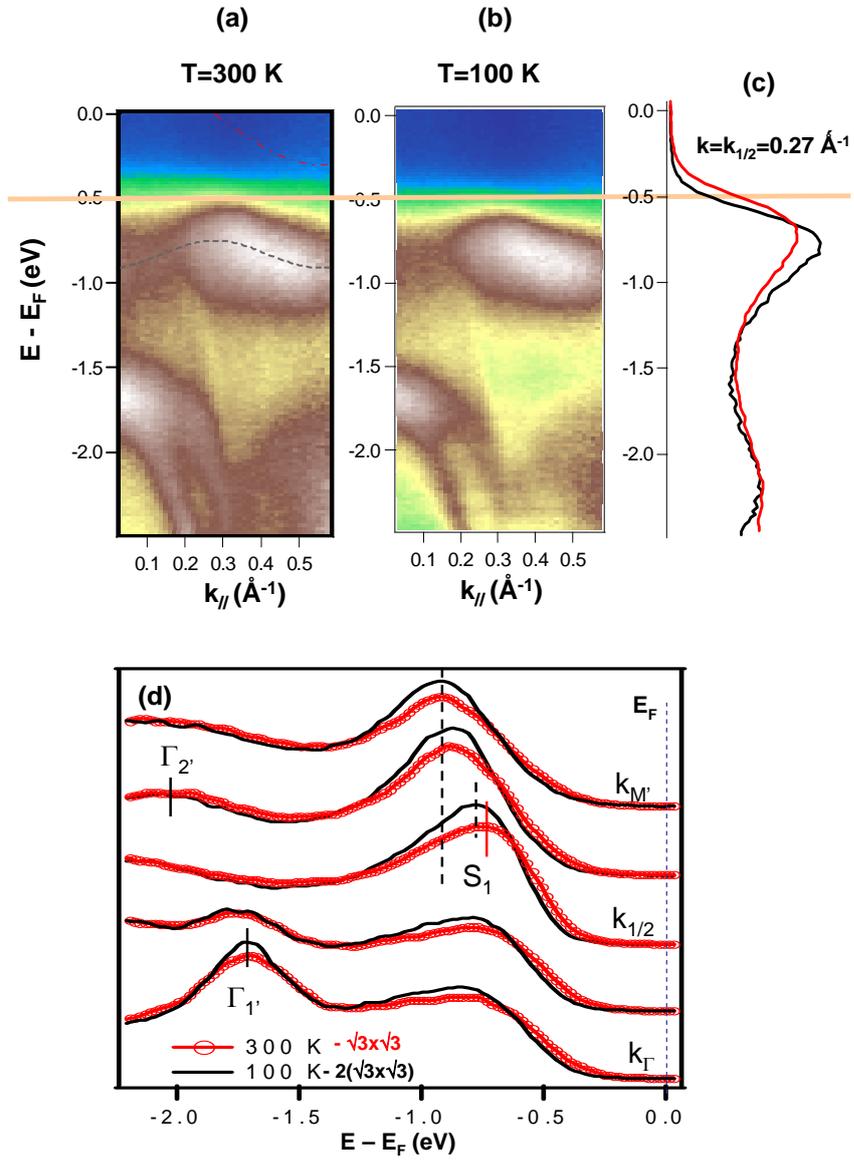


FIGURE 3.18 – (a) Cartes d’intensité de photoémission pour l’interface de K/Si(111)B mesurées à 300 K (a) et 100 K (b); coupes à vecteur d’onde constant au point  $k = k_{1/2}$  (c) dans la direction  $\Gamma - M'$  (d).

par photoémission en accord avec une stabilisation en énergie de la structure électronique de la surface et une réduction de la largeur de bande à  $W/2_{2\sqrt{3}} \approx 100$  meV. Par ailleurs, la figure 3.18-d, montre que seul l'état induit par le potassium ( $S_1$ ) subit cette stabilisation en énergie, les autres raies n'étant pas déplacées. Ceci montre que ce transfert de poids spectral n'est pas lié à un quelconque effet de charge dû à une interface trop isolante et que seul l'état  $S_1$  est majoritairement impliqué dans la réorganisation de la surface.

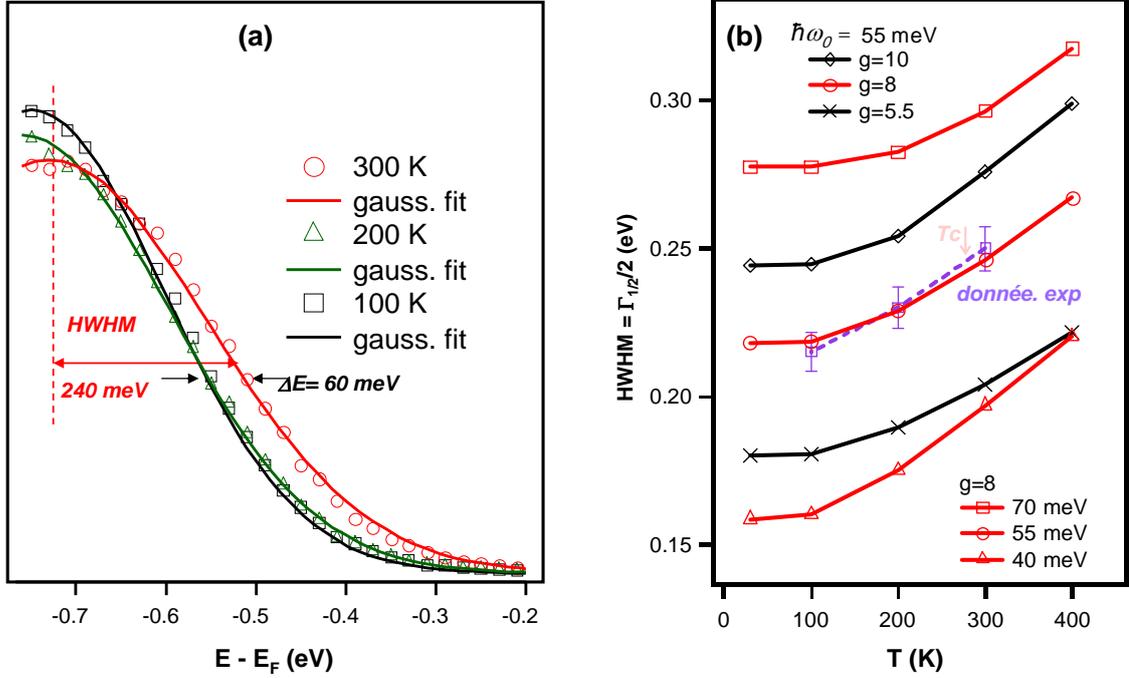


FIGURE 3.19 – (a) Ajustements gaussiens des spectres mesurés à  $k = k_{1/2}$ ; (b) Comparaison des demi-largeurs de raies expérimentales et calculées pour différents jeux de paramètres ( $g, \hbar\omega_0$ ).

En plus des modifications de la structure électronique liées à l'apparition de la nouvelle phase reconstruite, on observe un affinement systématique des spectres à mesure que la température décroît comme le montre les figures 3.18, 3.20 et 3.19-a. En effet, on observe une variation de la largeur de raie non seulement entre 300 K (phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) et 200 K (phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ) mais aussi entre 200 et 100 K, ces deux dernières séries de spectres étant mesurées dans la même phase basse température associée à la reconstruction en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . Ce comportement vient renforcer le modèle d'élargissement Franck-Condon proposé pour décrire les spectres de photoémission à température ambiante. En effet, à température non nulle le peuplement des niveaux vibrationnels excités entraîne un élargissement additionnel de la raie de photoémission. Nous avons simulé cet élargissement à partir du modèle de Franck-Condon à température non nulle dont les expressions analytiques sont données dans la littérature pour un mode de phonon unique [106]. La figure 3.19-a présente un ajustement gaussien du flanc du spectre à  $k = k_{1/2}$  pour le température à 300 K, 200 K et 100 K dont on a extrait la demi-largeur  $\Gamma_{1/2}/2$ . La comparaison des valeurs calculées pour différents jeux paramètres ( $g, \hbar\omega_0$  et  $T$ ) avec nos résultats expérimentaux est présentée en figure 3.19-b.

Dans la limite haute température ( $K_B T \geq \hbar\omega_0$ ), la demi-largeur calculée varie linéairement. Cette variation est d'autant plus importante que l'énergie de phonon est petite et que le couplage e-ph est grand. Ce résultat est valable dans le cadre du modèle d'Einstein utilisé ici (couplage avec un seul mode de vibration) mais reste valable dans le cas du modèle de Debye utilisé dans les métaux [16]. Un fort élargissement de l'état de surface avec la température a été mis en

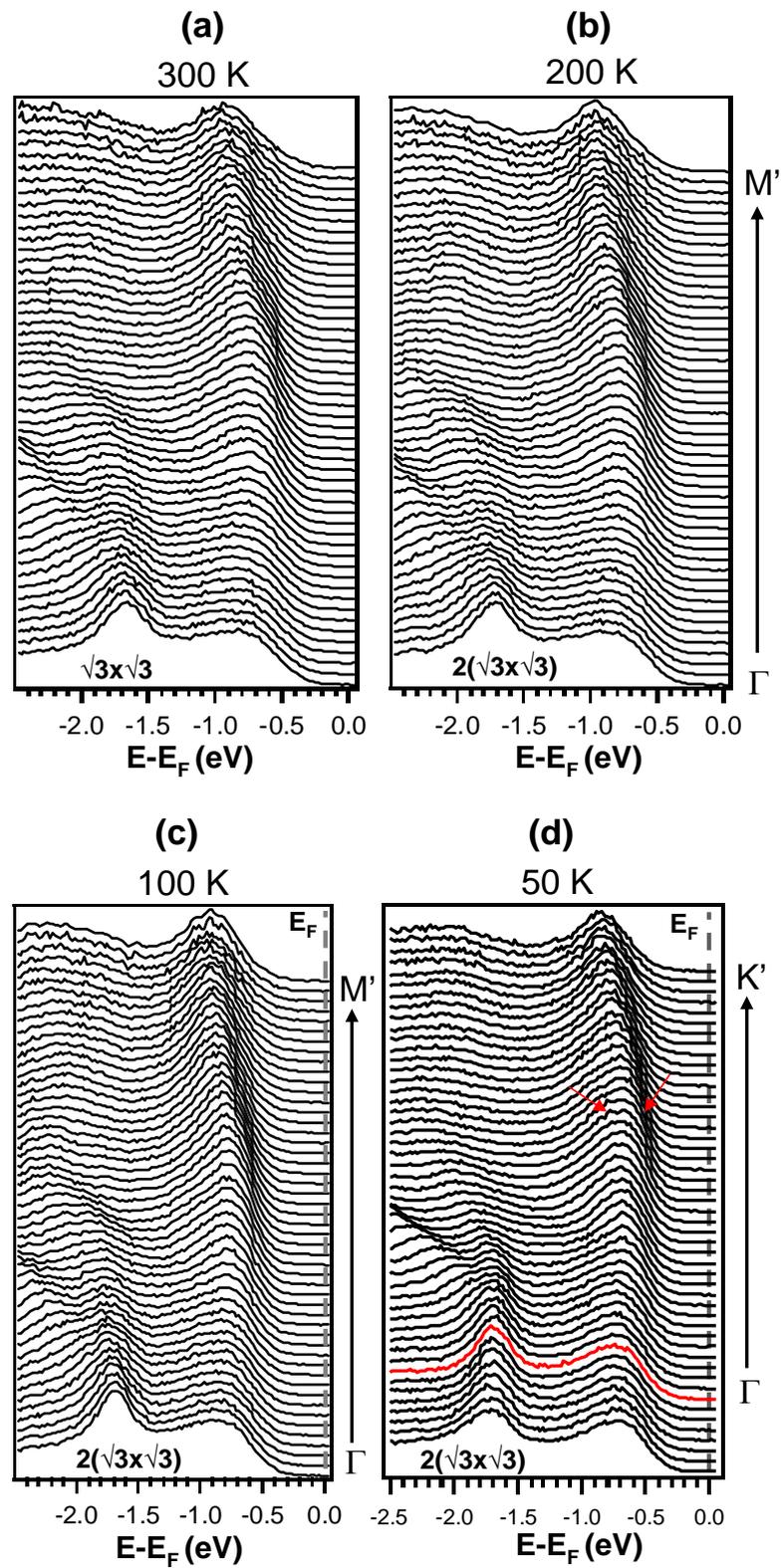


FIGURE 3.20 – Structures de bandes mesurées par ARPES au taux optimal dans les directions  $\Gamma - M'$  à  $T = 300$  K (a),  $T = 200$  K (b),  $T = 100$  K (c) et pour  $T = 50$  K dans la direction  $\Gamma - K'$  (d).

évidence récemment sur la surface métallique de  $Si(111) - 7 \times 7$  (chapitre I, figure 1.11 et [28]). Dans la limite basse température la largeur de raie sature à une valeur fixée par le produit  $g\hbar\omega_0$ . L'ajustement des points expérimentaux montre à nouveau un bon accord avec les paramètres  $g = 8$ ,  $\hbar\omega_0 = 55$  meV confirmant le fort couplage e-ph caractérisant ces surfaces. Le transfert de poids spectral observé sur les spectres de photoémission à la transition indique une corrélation entre l'établissement de la nouvelle reconstruction de surface  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  et la stabilisation de la structure électronique. De plus, la forte variation de la largeur de raie avec la température démontre l'existence d'un fort couplage e-ph.

Contrairement à ce qu'indiquaient les résultats publiés dans la littérature sur cette interface, nos résultats démontrent la forte implication du réseau dans l'état fondamental de l'interface 0.33 MC  $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B. La figure 3.20 présente les courbes de dispersion mesurées dans les phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (300 K) et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  (200, 100 et 50 K) pour les directions  $\Gamma - M'$  et  $\Gamma - K'$ . D'une manière générale on observe bien un affinement des spectres ainsi qu'une diminution de la largeur de bande à basse température. On observe par ailleurs, une bande additionnelle peu intense ainsi qu'un continuum d'états qui vient se superposer à l'état de surface aux environs du point  $\Gamma$ . Ceci contribue à masquer sensiblement le repliement de l'état de surface. Pour finir, l'état de surface  $S_1$  induit par le potassium contiendrait peut-être plusieurs contributions visibles au point  $k = k_{1/2}$  de la dispersion obtenue dans la direction  $\Gamma - K'$ . L'origine de ces contributions pourrait venir soit de la nouvelle structure de bande associée au quadruplement de la maille soit de la forme complexe de la fonction spectrale  $A(E, k)$  [81, 82].

### 3.3.3 Conclusion

Dans cette partie du travail nous avons mis en évidence une nouvelle reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  à basse température pour un taux de recouvrement optimal. Cette phase correspond à un quadruplement de la maille hexagonale de surface associée à un réarrangement de la structure observé en LEED et accompagne un ordre de charge caractérisé par STM. La longueur de corrélation structurale est de quelques mailles de  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  en accord avec le désordre observé en STM. De plus, nous mettons en évidence une stabilisation de l'état de surface au cours de la transition isolant - isolant et une diminution de la largeur de bande. Le repliement de l'état de surface en milieu de zone est observé quelle que soit la phase considérée  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ou  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . La forte réduction de la largeur de raie de photémission avec la température indique un fort couplage avec le réseau dans ce système.

### 3.4 Effets de substitution K-Cs

La substitution par un autre élément alcalin dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 3.21, peut conduire à un réarrangement local des adatoms ou bien à modifier le transfert de charge alcalin-surface. A l'image des substitutions réalisées dans les composés synthétisés par voie chimique, ceci peut donner lieu à une modification des paramètres microscopiques tels que la largeur de bande, la répulsion e-e ou bien le couplage e-ph.

GROUPE							
1 IA							
PÉRIODE	1	1 1.0079 <b>H</b> HYDROGÈNE					
	2	3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM					
	3	11 22.990 <b>Na</b> SODIUM					
	4	19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM					
	5	37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM					
	6	55 132.91 <b>Cs</b> CÉSIIUM					
	7	87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM					
			<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Rb</b>	<b>Cs</b>
		<b>Rayon ionique/rayon Covalent (Å)</b>	1.54/1.88	1.02/1.54	1.51/1.96	1.48/2.11	1.74/2.25
		<b>Distance alcalin-alcalin (métal) (Å)</b>	3.10	3.72	4.54	4.95	5.76
		<b>Electronégativité</b>	0.98	0.93	0.82	0.82	0.73

FIGURE 3.21 – Comparaison des propriétés physico-chimiques des alcalins.

Dans la mesure où l'on disposait déjà de quelques résultats dans la littérature sur l'interface Cs/SiB et ayant démontré l'existence d'une nouvelle reconstruction pour la surface K/SiB, nous nous sommes attachés dans un deuxième temps à étendre notre étude et notre savoir-faire à l'interface  $Cs/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ .

#### 3.4.1 Structure de bande de l'interface Cs/SiB dans la phase $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

La figure 3.22 présente l'étude de l'interface  $Cs/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  par spectroscopie Auger, LEED et photoémission en fonction du taux de couverture. Le césium est aussi évaporé à partir d'un getter chauffé par un courant d'environ 5 A qui nous permet d'atteindre une vitesse d'évaporation comparable au potassium (1/10 de monocouche par minute). Les transitions Auger du Cs à basse énergie (45 eV) et haute énergie (560 eV) sont clairement visibles sur le spectre général présenté en figure 3.22-a. A l'image de ce que nous avons déjà démontré pour le K, le ratio entre le pic de Si et le pic basse énergie du Cs sature aux environs de 180 s d'exposition. D'après la littérature, ceci doit correspondre au taux de couverture optimal et au minimum de travail de sortie [102].

Cependant, contrairement à la surface K/SiB un poids spectral non négligeable apparaît proche du niveau de Fermi conférant à l'interface Cs/SiB un caractère pseudo-métallique du fait de l'absence de marche de Fermi comme l'illustre la figure 3.22-b.

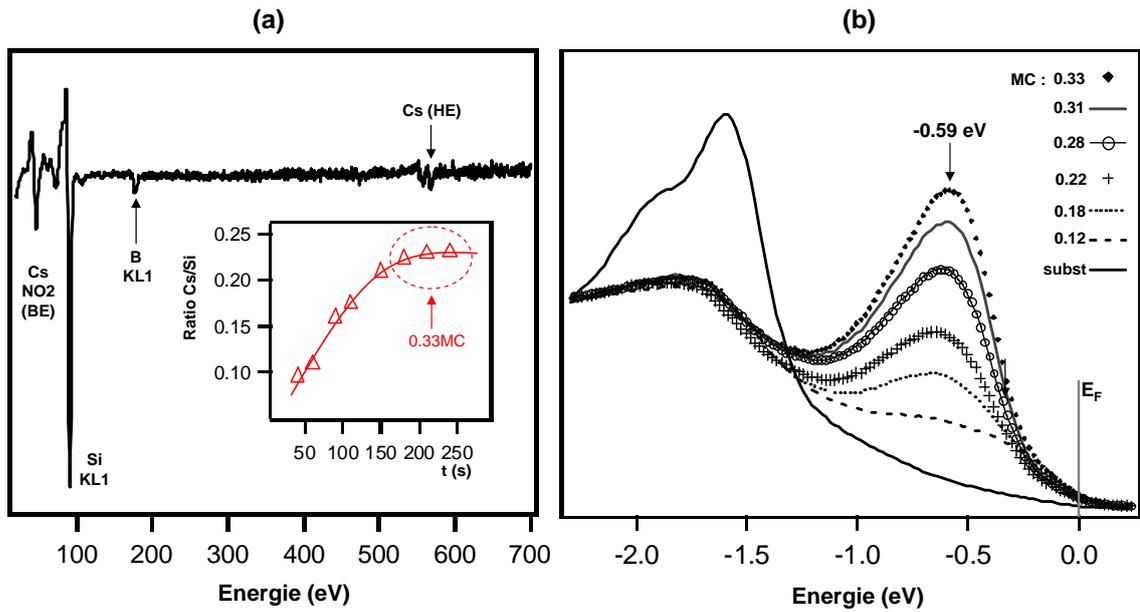


FIGURE 3.22 – (a) Spectre Auger caractéristique d’un dépôt de *Cs* sur *Si*(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )*R*30°-B; Insert : cinétique Auger correspondant à cette interface; (b) Spectres de photoémission intégrés autour du point  $\Gamma$  en fonction du taux de couverture.

La figure 3.24-a présente les courbes de dispersion obtenues dans la direction  $\Gamma - K'$  à une température de 300 K pour un taux de recouvrement optimal. La forme générale de la bande de surface induite par le Cs est semblable à celle obtenue pour le dépôt de potassium : un minimum au point  $K'$ , un maximum en milieu de zone indiquant un repliement de la bande et un second minimum en centre de zone. Cependant, on observe l’apparition d’une contribution supplémentaire proche du niveau de Fermi possédant un maximum en centre de zone (figure 3.24-b). Au voisinage du centre de zone, l’ajustement de données expérimentales nécessite d’introduire trois contributions à l’état de surface. Deux de trois contributions sont associées au substrat la dernière est attribuée à l’état de surface induit par le Cs. Ces contributions additionnelles en centre de zone contribuent à masquer le repliement de l’état de surface. De plus, on observe une réduction plus importante des états de surface  $\Gamma'_1, \Gamma'_2$  du substrat situés au delà de -1.5 eV d’énergie de liaison. La largeur de bande mesurée  $W_{Cs}/2 \approx 200$  meV est plus élevée que pour le K mettant en évidence une augmentation sensible de l’intégrale de saut dans le cas du Cs ( $t_K \approx 0.05$  eV  $\rightarrow t_{Cs} \approx 0.03$  eV). Finalement, la figure 3.24-c présente une comparaison des spectres intégrés de photoémission obtenus pour un taux optimal d’évaporation dans le cas du Cs et du K. Celle-ci met en évidence un décalage de 0.12 eV du maximum de la bande de surface conduisant à une réduction de la bande interdite et à l’apparition de poids spectral dans le cas du Cs. Si l’interprétation en terme d’isolant de Mott est valide, nos résultats mettent en évidence une forte réduction du gap de Mott conduisant à une valeur de  $U_{Cs} \approx 1.3$  eV dans

FIGURE 3.23 – Diagramme LEED de la su

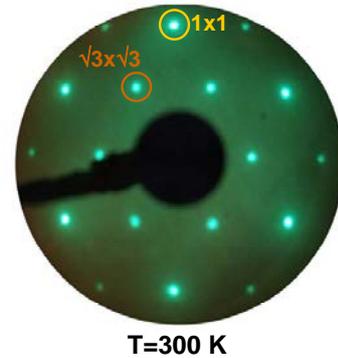


Figure 3.23 is a circular LEED diagram showing a pattern of diffraction spots. Two spots are highlighted with circles and labeled '1x1' and ' $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ '. Below the diagram, the temperature is indicated as 'T=300 K'.

le cas du Cs contre  $U_K \approx 1.6$  eV dans le cas du K. Même si les deux interfaces 0.33 MC *alcalin*/Si(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-B présentent de fortes similitudes dans leurs propriétés structurales et électroniques à température ambiante, les paramètres microscopiques ( $t, U$ ) semblent être modifiés. Le caractère pseudo-métallique de l'interface Cs/SiB est associé à un état qu'on identifie à un état du substrat et ne correspond pas à une métallisation de l'état de surface à notre avis.

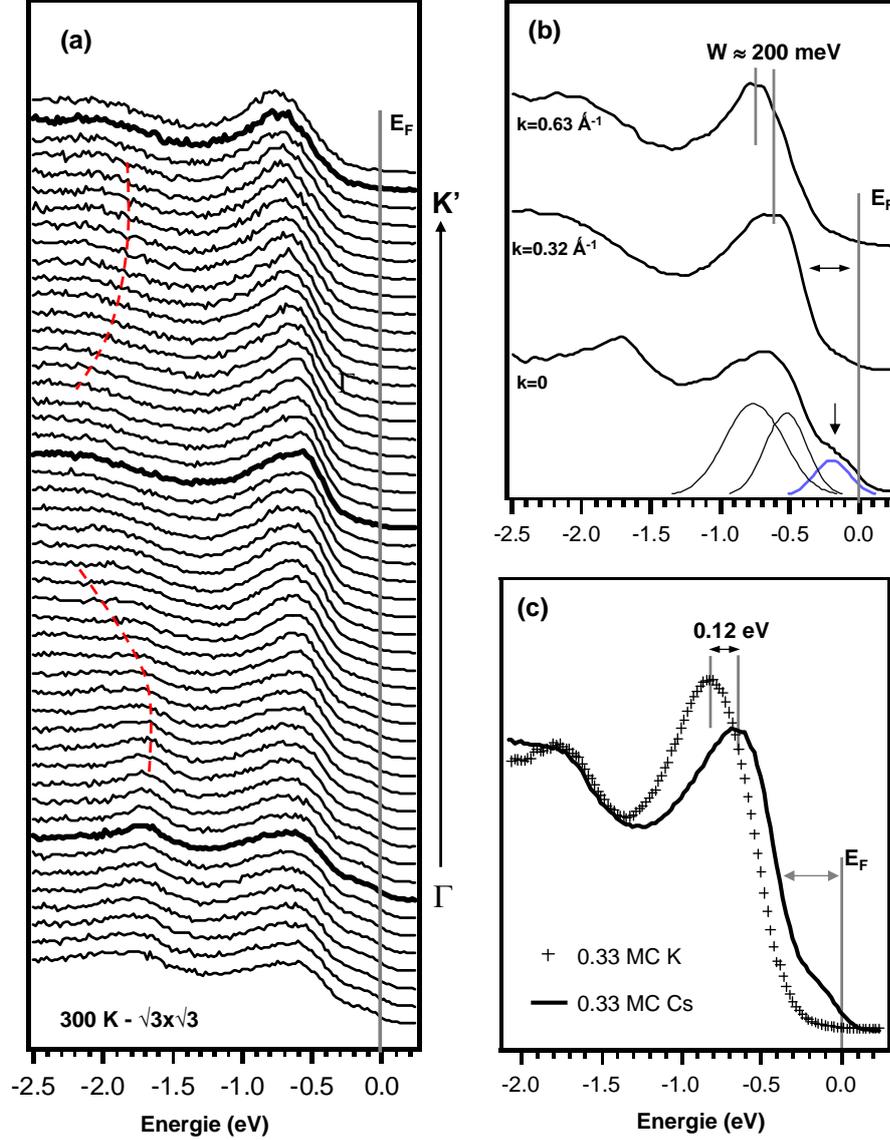


FIGURE 3.24 – (a) Courbes de dispersion pour l'interface 0.33 MC Cs/SiB à  $T=300$  K dans la direction  $\Gamma - K'$ ; (b) coupes à vecteurs d'onde constants obtenus à  $\Gamma - K'/2 - K'$  et ajustement des contributions en centre de zone; (c) Comparaison des spectres intégrés de photoémission pour les interfaces K/SiB et Cs/SiB au taux optimal de recouvrement.

### 3.4.2 La transition $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ dans l'interface Cs/SiB

Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques en fonction de la température afin d'identifier une éventuelle phase dimerisée du type  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  induite par le Cs. La figure 3.25-a présente une image de diffraction LEED prise à 220 K qui exhibe l'apparition de taches

supplémentaires mettant en évidence une nouvelle reconstruction en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ .

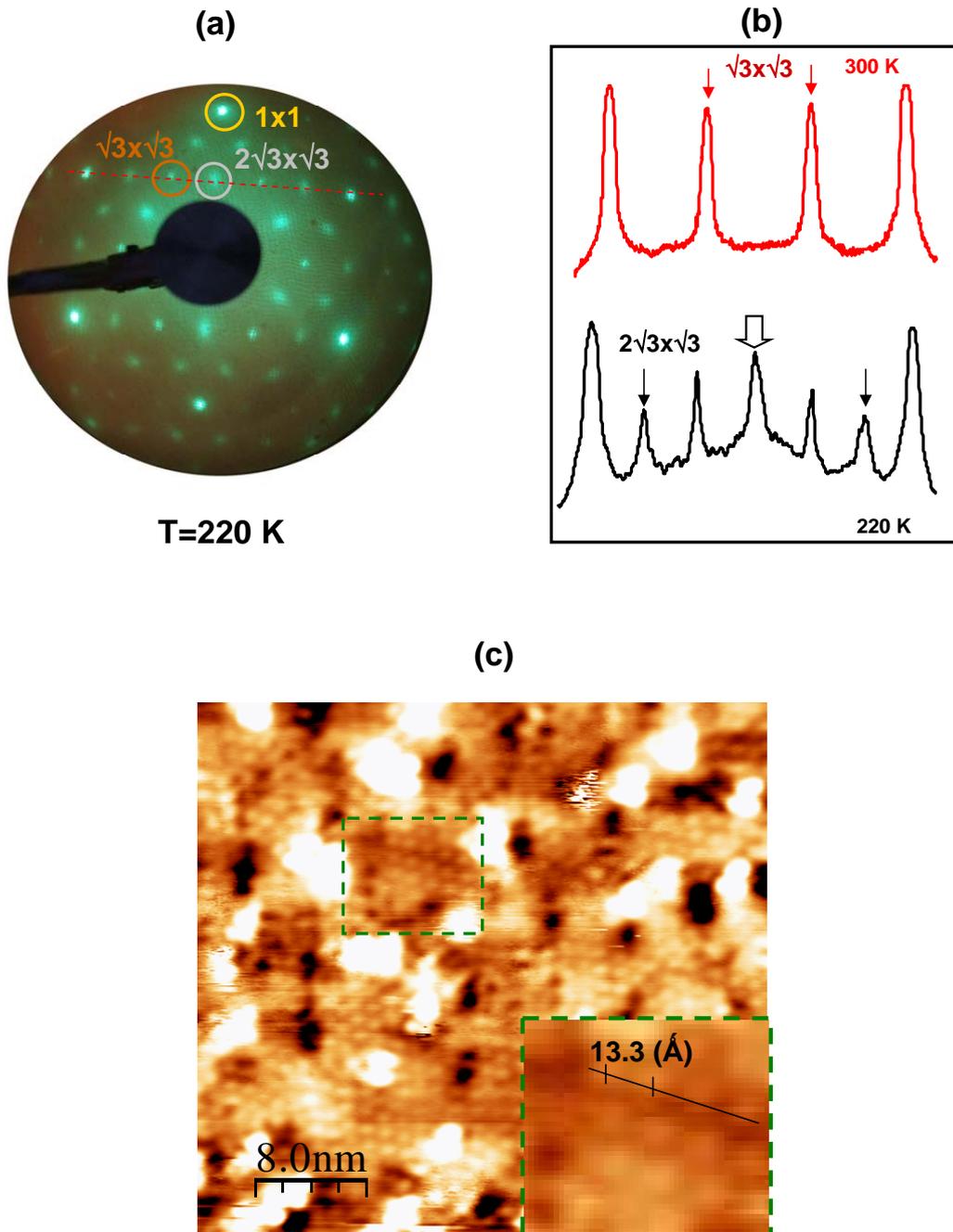


FIGURE 3.25 – Cliché LEED de l'interface  $0.33\text{ MC Cs/SiB}$  à  $T = 220\text{ K}$  (a) ; Profils extraits des clichés LEED obtenus à  $300$  et  $220\text{ K}$  (b) ; Image topographique de la surface de  $Cs/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  mesuré à  $80\text{ K}$  pour une tension  $V_{bias} = -1.2\text{ V}$  et un courant  $I_{tunnel} = 0.2\text{ nA}$  (c).

Les profils extraits à  $300$  et  $220\text{ K}$  mettent en évidence l'apparition d'un ordre à longue distance en dessous de la température ambiante ( $T_c \approx 270\text{ K}$ ) impliquant une dimérisation du réseau hexagonal de surface semblable à celle observée dans le cas du  $\text{K}$ . La figure 3.25-c présente une image STM à grande échelle mesurée sur un dépôt de  $\text{Cs}$  proche du taux optimal. Contrairement au dépôt de  $\text{K}$ , la couche de  $\text{Cs}$  a été imagée en tension négative. Il apparaît bien une reconstruction du type  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  comme l'indique la mesure du paramètre de maille présentée

dans l'insert de la figure 3.25-c. Les maxima d'intensité associés à cette nouvelle reconstruction apparaissent ici en tension négative comme des sphères d'intensité maximale. A l'inverse, les images en tension positive obtenues sur le dépôt de K présentent en figure 3.17 laissent apparaître des sphères d'intensité minimale entourées d'hexagones d'intensité maximale présentant un réseau en nid d'abeille. L'image du dépôt de Cs apparaît donc comme le négatif de l'image du dépôt de K. Ces images STM confirment aussi le quadruplement de la maille à basse température pour la couche de Cs. Elles donnent des indications en faveur d'un décalage spatiale de la densité d'états locale de part et d'autre du gap. En effet, dans le cas d'un gap induit par un potentiel de surstructure, on s'attend à un déphasage d'un demi-période entre la modulation de la densité de charge obtenue pour des énergies inférieures mais proches du bas du gap ( $V > 0$ ) et celles mesurées pour des énergies supérieures au haut du gap ( $V < 0$ ). Ces images montrent aussi qu'il est possible aussi d'obtenir une surface avec un peu de Cs en excès comme le montre les îlots additionnels.

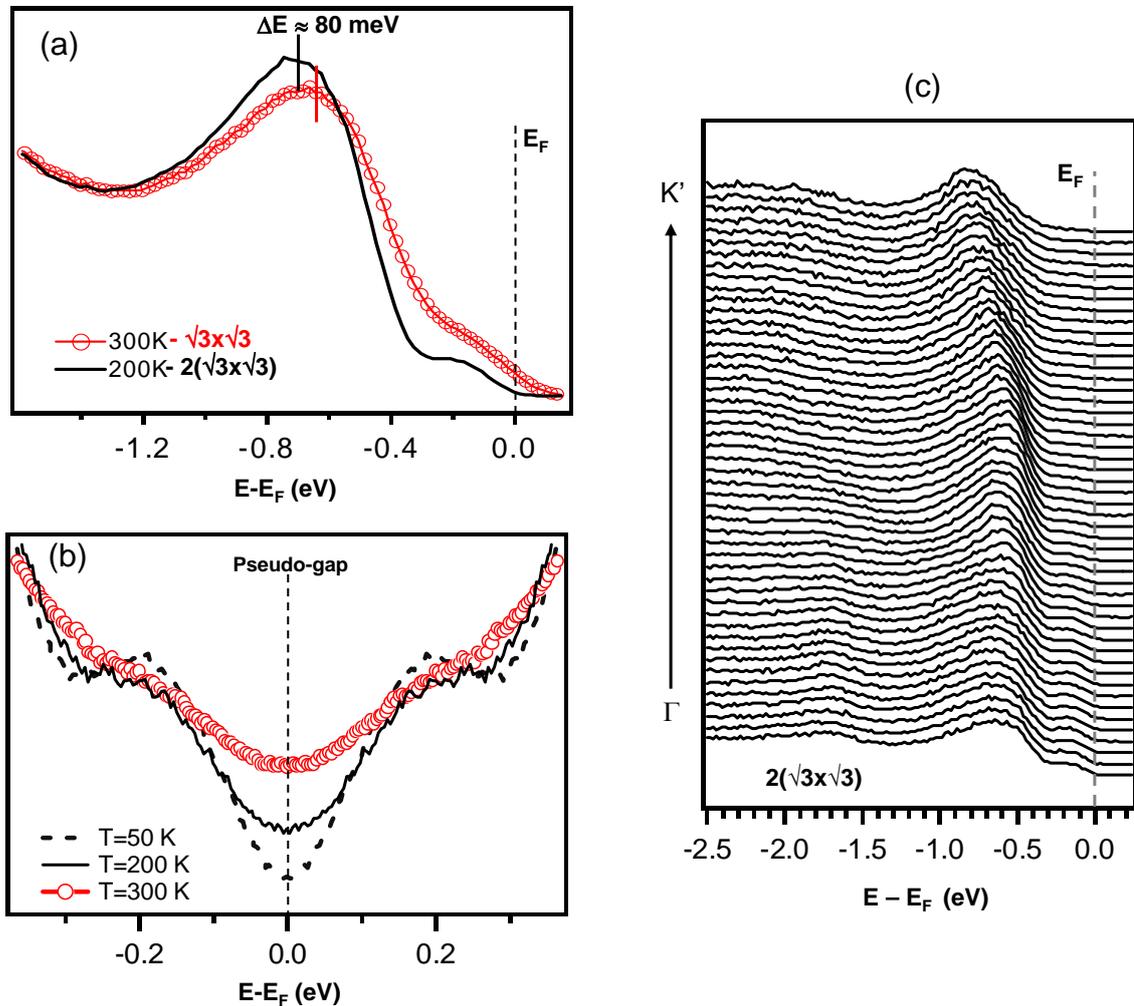


FIGURE 3.26 – (a) Comparaison de spectres de photoémission intégrés mesurés à 300 K et 200 K pour l'interface 0.33 MC Cs/SiB; (b) Evolution avec la température des spectres symétrisés proche du niveau de Fermi; (c) Courbes de dispersion obtenus à 50 K dans la direction  $\Gamma - K'$  pour un taux optimal.

La figure 3.26-a présente une comparaison des spectres intégrés de photoémission à 300 et

200 K obtenus pour un taux de couverture optimal de Cs dans la direction  $\Gamma - K'$ . D'abord, nous pouvons observer une redistribution du poids spectral vers les hautes énergies de liaison sur toute la bande induisant un décalage d'environ 80 meV du maximum de la bande de surface à 200 K. Cette redistribution de poids spectral entre 300 et 200 K est associée à la formation de la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  donc à une augmentation du gap et à la stabilisation de la bande à basse température. La figure 3.26-b montre la dépendance en température des spectres de photoémission intégrés et symétrisés autour du point  $\Gamma$ . La symétrisation des spectres permet de s'affranchir de la fonction de Fermi. En effet, la diminution de la température met en évidence une diminution sensible du poids spectral à l'intérieur du gap associé à l'affinement systématique de cette bande additionnelle de surface. A nouveau cet affinement de raie de photoémission avec la température peut-être attribué à un élargissement Franck-Condon important. Nous avons par ailleurs vérifié la saturation de la largeur de raie en dessus de 100 K. La figure 3.26-c présente les courbes de dispersion obtenues dans la direction  $\Gamma - K'$  à une température de 100 K pour un taux de recouvrement optimal. La forme générale de la bande de surface induit par le Cs dans la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est semblable à celle obtenu sur le K. La bande principale présente une structure fine comportant au moins deux contributions. Le caractère pseudo-métallique est induit par une raie additionnelle n'apparaissant qu'en centre de zone (au point  $\Gamma$ ) et dont le maximum est à 200 meV du niveau de Fermi. Son élargissement à température finie ( $T > 100$  K) entraîne l'apparition de poids spectral au niveau de Fermi. L'interface Cs/SiB présente donc, un caractère métallique à température ambiante et un pseudo-gap à basse température, ce caractère métallique n'étant pas attribué à l'état de surface induit par l'alcalin. Une étude détaillée de l'origine de cet état additionnel est présenté dans le chapitre 3, section rayonnement synchrotron.

### 3.4.3 Quelques résultats complémentaires sur la croissance (K,Cs)/SiB

Dans le but de compléter les données expérimentales sur la croissance des interfaces alcalin/SiB, nous avons étudié un peu plus en détail par LEED et STM les taux de recouvrement intermédiaires. Ne disposant pas d'une étude systématique par LEED et STM en fonction du taux de recouvrement pour les deux interfaces (K,Cs)/SiB, les résultats présentés dans ce paragraphe constituent seulement une indication qualitative des différentes phases observées pour des taux de couverture intermédiaires.

Dans le régime des faibles taux de couverture ( $t < 5$  s) correspondant à quelques atomes d'alcalin déposés sur la surface on observe dans le cas du Cs la formation de petits clusters, avec une distribution de taille de cluster centrée sur la taille d'une maille reconstruite  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  ( $13.3 \text{ \AA} \times 13.3 \text{ \AA}$ ) (figure 3.27). Le substrat est lui toujours reconstruit en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . On distingue nettement les clusters (pointillés rouge) et les lacunes de bore (pointillés vert). Cette tendance à former des clusters de tailles identiques pourrait-être une indication d'une interaction localement forte entre les alcalins et la surface de manière à former une entité moléculaire qui serait constituée de quatre adatoms de Cs en liaison avec un atome central de Si.

Si on augmente le taux de recouvrement ( $10 < t < 60$  s), le substrat transite depuis la structure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  vers une phase reconstruite en  $2 \times 1$  à la fois dans le cas du K et du Cs. Par exemple, la figure 3.28 met en évidence dans le cas du dépôt K la formation de domaines reconstruits en  $2 \times 1$  ( $1 \times \sqrt{3}$ ) séparés entre eux par des parois de domaines. De plus, on note la présence d'îlots monocouche de grande taille, vraisemblablement constitués par les alcalins. Cependant, on observe la présence de zones de forte intensité sur les îlots d'alcalins qu'on pourrait attribuer à de la contamination du fait de leur forte réactivité. Nous avons aussi observé une reconstruction du substrat en  $2 \times 1$  dans le cas de l'interface Cs/SiB (figure 3.29).

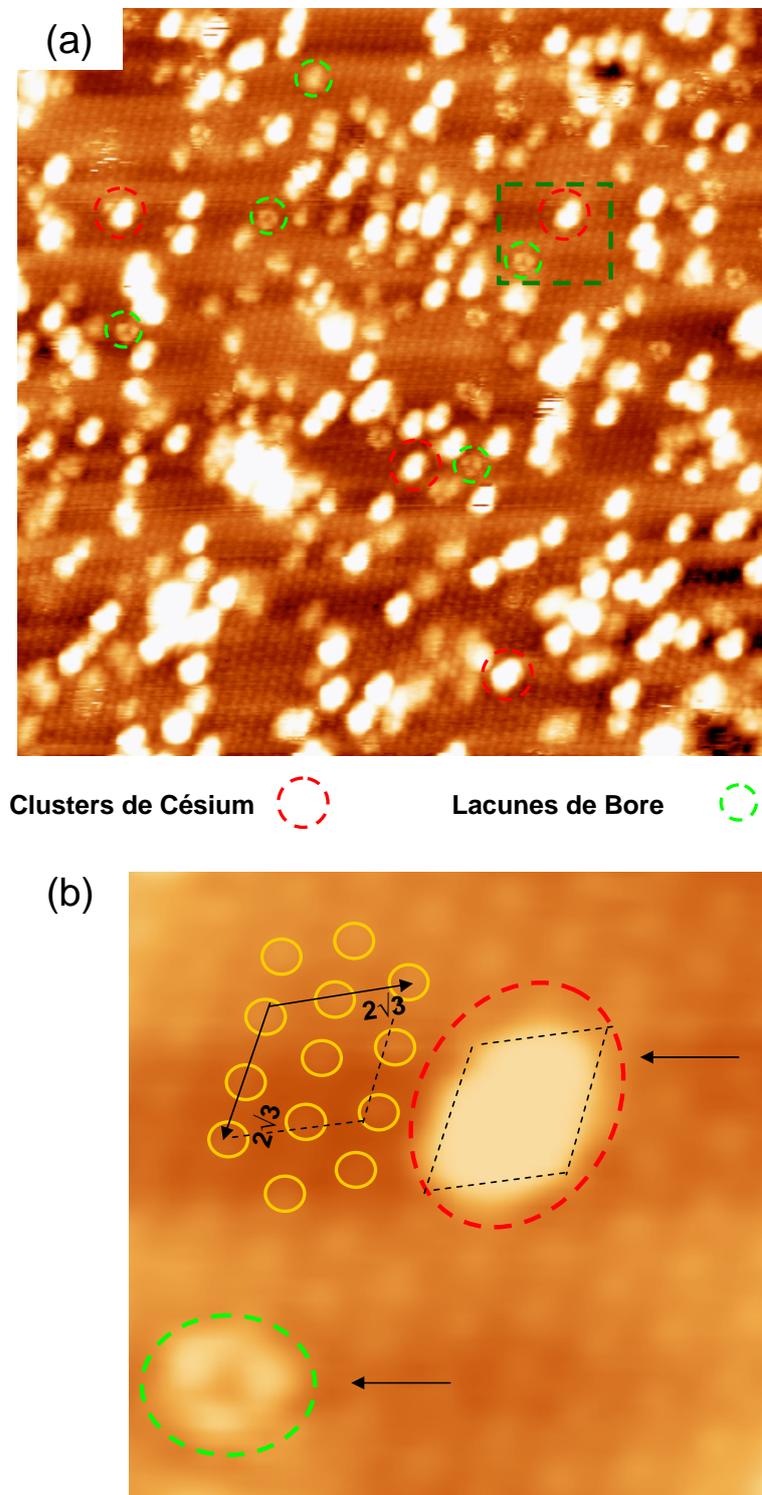


FIGURE 3.27 – (a) Image STM  $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$  obtenue pour un très faible taux de couverture ( $< 5\text{ s}$ ) ( $V = -1.4\text{ V}$  et  $I = 0.33\text{ nA}$ ); (b) Zoom de  $7.1\text{ nm} \times 5.9\text{ nm}$  extrait de l'image précédente.

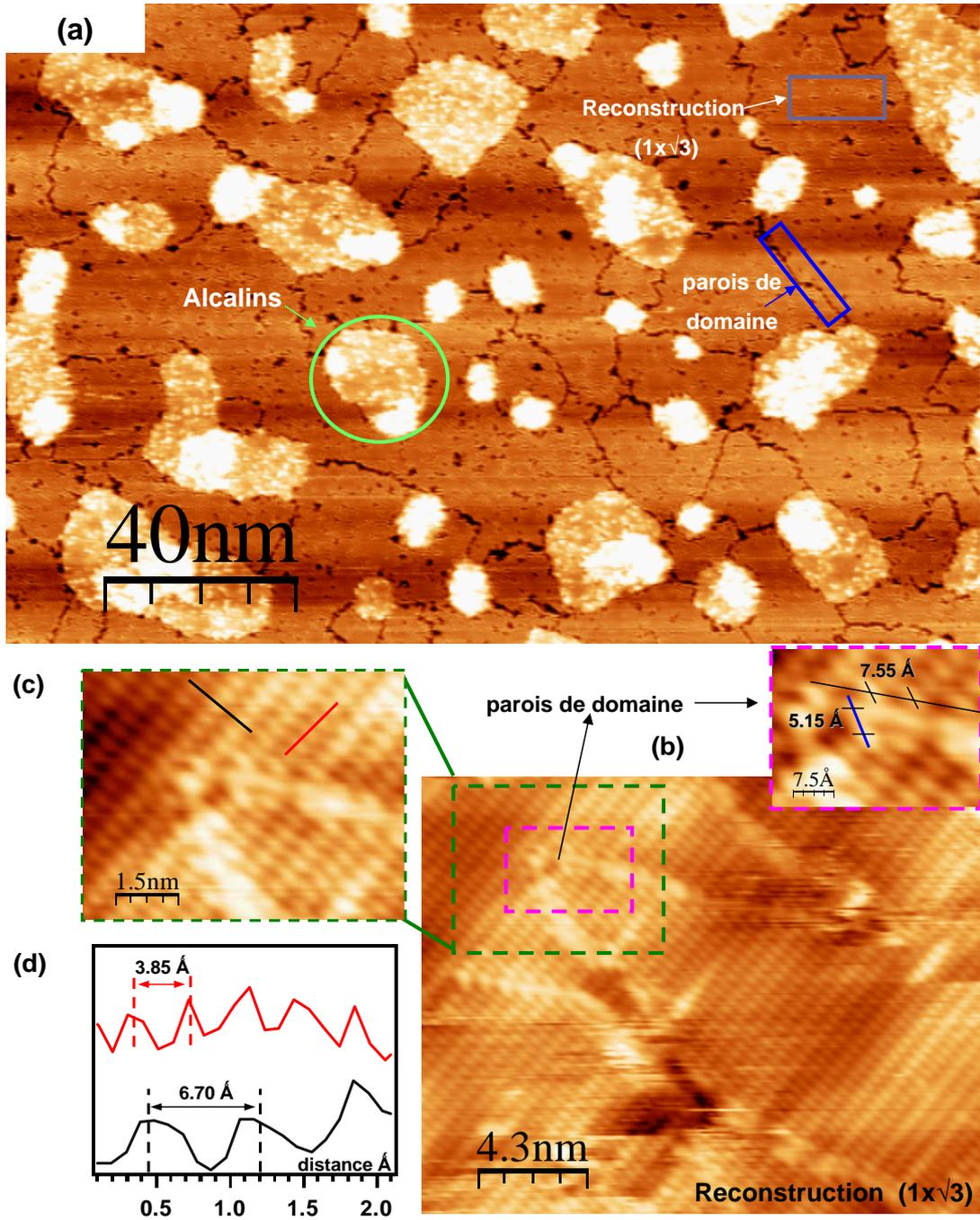


FIGURE 3.28 – (a) Image STM à grande échelle obtenue pour un taux dépôt de 20 s de K/SiB ; (b) Zomm sur les domaines de  $1 \times \sqrt{3}$  ( $2 \times 1$ ) ; (c,d) profils topographiques de la reconstruction  $2 \times 1$ .

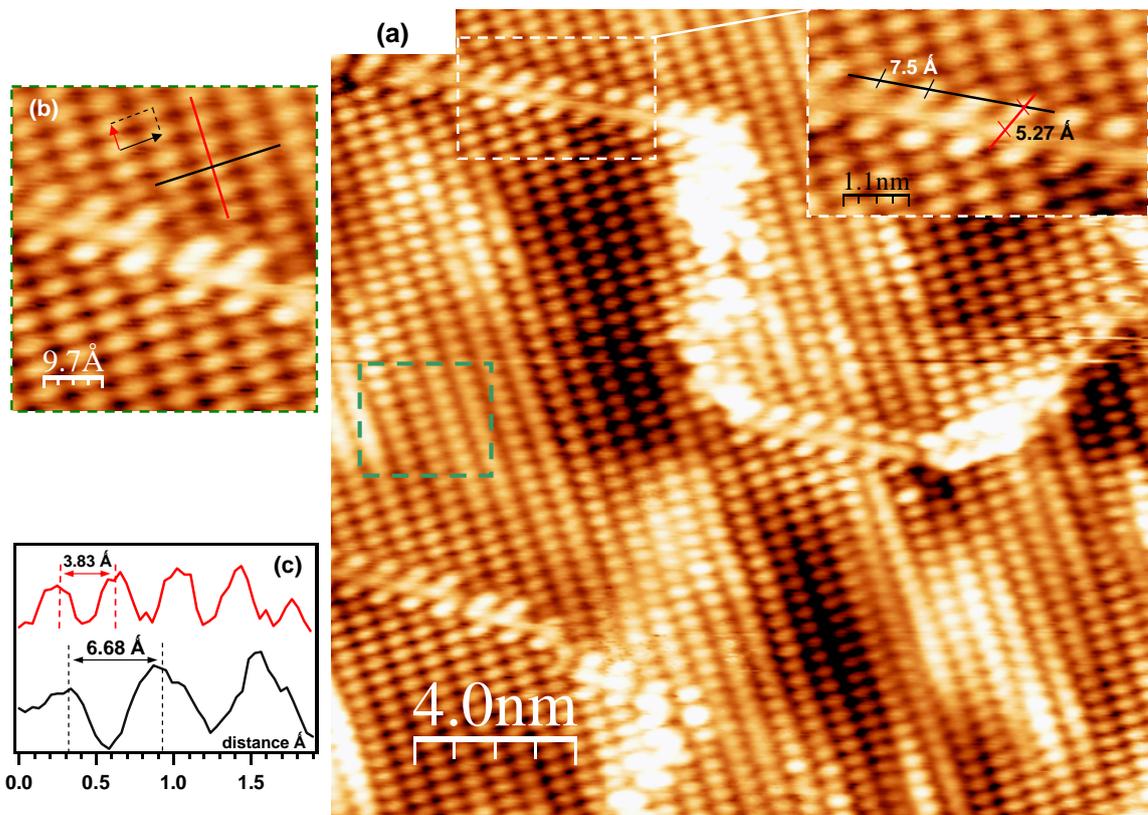


FIGURE 3.29 – (a) Image STM à grande échelle obtenue pour un taux dépôt de 10 s de Cs/SiB; (b) Zomm sur les domaines de  $1 \times \sqrt{3}$  ( $2 \times 1$ ); (c) profils topographiques de la reconstruction  $2 \times 1$ .

Pour des taux de couverture intermédiaires compris entre 80-130 s ( $<0.3$  MC), nous avons observé par LEED une reconstruction en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  à température ambiante donnant naissance à une  $3 \times 3$  à basse température (figure 3.30-b). Au delà de 0.3 MC, c'est à dire proche du taux optimal nous obtenons une  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  à température ambiante donnant naissance à une  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  à basse température comme cela a déjà été présenté pour le Cs et le K (figure 3.30-c).

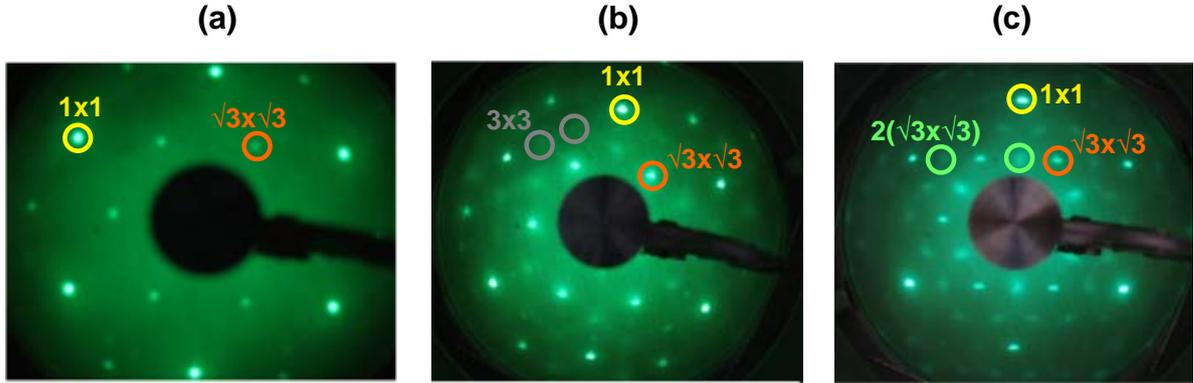


FIGURE 3.30 – Clichés LEED obtenus à 300 K (a) et à 200 K (b) pour un dépôt Cs de 100 s et à 200 K pour un dépôt de 150 s (c).

Finalement les interfaces alcalins/SiB présentent une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  à température ambiante pour des taux de couverture compris entre 0.2 et 0.33 MC. De plus, on observe une transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  ou  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  à basse température lesquelles dépendent du taux de couverture. L'obtention de la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est associée à la saturation de la surface en alcalins supposée correspondre au taux optimal de 0.33 MC alcalin/SiB.

#### 3.4.4 Conclusion

En conclusion, le comportement global est identique pour les deux types d'alcalins. La nouvelle structure dimérisée  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  semble générique du système alcalin/SiB, ainsi que les forts élargissements de raie de photoémission avec la température. Les états de surfaces induits par les alcalins se ressemblent fortement avec cependant une augmentation sensible de la largeur de bande associée à une réduction du gap dans le cas de l'interface Cs/SiB.

### 3.5 Résultats synchrotron

Dans le but de profiter des particularités du rayonnement synchrotron et en particulier de la ligne de photoémission CASSIOPEE, nous avons réalisé deux séries d'expériences pendant la dernière année de thèse. Notre première séjour en décembre 2008 correspondait aux premières mesures de photoémission utilisant les outils d'élaboration de la chambre MBE de cette ligne de lumière dédiée à la photoémission. Pour cela, en partenariat avec nos collaborateurs sur la ligne, nous avons construit un dispositif d'évaporation des alcalins adapté à la géométrie de la chambre MBE et modifié le système de chauffage par courant direct nécessaire à la préparation du substrat. Nous avons mis à profit nos connaissances acquises à Nancy en matière d'élaboration du système afin d'être reproductible dans la qualité de la préparation. Dans une première étape nous avons optimisé la préparation du substrat (migration du bore) en contrôlant l'évolution de la structure de bande. En effet, comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 3, la position en énergie des bandes de surface est extrêmement sensible aux lacunes de bore présentes en grand nombre en cas de mauvaise préparation. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à quantifier le transfert de charge en fonction du taux de recouvrement d'alcalin pour les deux interfaces  $(K, Cs)/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  en se focalisant principalement sur les raies de coeur profitant à la fois de la résolution en énergie et des sections efficaces. Pour finir, profitant de la géométrie avantageuse de la chambre de photoémission haute résolution, nous avons réalisé un "band-mapping" au taux optimal de couverture pour chacune des deux interfaces  $(K, Cs)/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  et étudié en détail la structure de bande du substrat.

#### 3.5.1 Etudes des effets de la polarisation sur la bande de valence

Compte-tenu des résultats présentés dans la section dédiée au substrat du chapitre 3, la structure de bande, en particulier la position en énergie des bandes de surface, est un moyen de contrôler la préparation des substrats  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . De plus, l'étude des effets de polarisation sur la structure de bande nous a permis d'identifier la symétrie des états électroniques impliqués dans cette étude. En effet, la polarisation des photons incidents peut-être horizontale (PH) ou verticale (PV). Pour les électrons émis à la normale (direction oz, état  $k_y = 0$ ), la polarisation horizontale définit la polarisation habituellement notée p (polarisation dans le plan miroir) alors que la polarisation verticale correspond à la polarisation s. Les détails expérimentaux concernant la géométrie de l'expérience sont présentés dans le chapitre 2, section rayonnement synchrotron dans la figure 2.29.

La figure 3.31 présente une comparaison des structures de bandes mesurées dans la direction  $\Gamma - M'$  pour une polarisation horizontale (p) (figure 3.31-a) et verticale (s) (figure 3.31-b) pour un substrat préparé correctement comparé à un substrat préparé avec une forte densité de lacunes. La structure de bande du substrat apparaît profondément modifiée par les effets de polarisation avec la disparition d'au moins quatre bandes en polarisation verticale. On peut en déduire que le seul état visible en polarisation verticale est de symétrie px,py. Une comparaison des spectres obtenus en centre et en bord de zone pour différentes polarisations est pour les deux types de préparation est présentée en figure 3.31-c et 3.31-f. L'état  $\Gamma_3$ , présentant un maximum en bord de zone, apparaît fortement renforcé en polarisation horizontale en accord avec son caractère pz prévu par le calcul ab-initio [99]. En effet, cet état est associée au recouvrement entre les orbitales du bore et des atomes de silicium en première couche (backbond state) et est attendu à 1.28 eV en accord avec nos résultats (1.3 eV). Les états  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  possèdent la même symétrie (pz) puisque ils disparaissent tous les deux en polarisation verticale. En revanche, l'état  $\Gamma_1$  dominant en polarisation verticale correspond donc bien à une hybridation entre les états px-py des adatoms de Si avec les atomes de Si en première couche. La mesure de la position en énergie des états  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  (-1.8 eV) nous a conduit à penser que de nombreuses lacunes de bore sont présentes à la surface pour ce qui est des données présentées dans la figure 3.31-f. Ceci est en accord avec l'observation d'un état supplémentaire proche du niveau de Fermi observé seulement

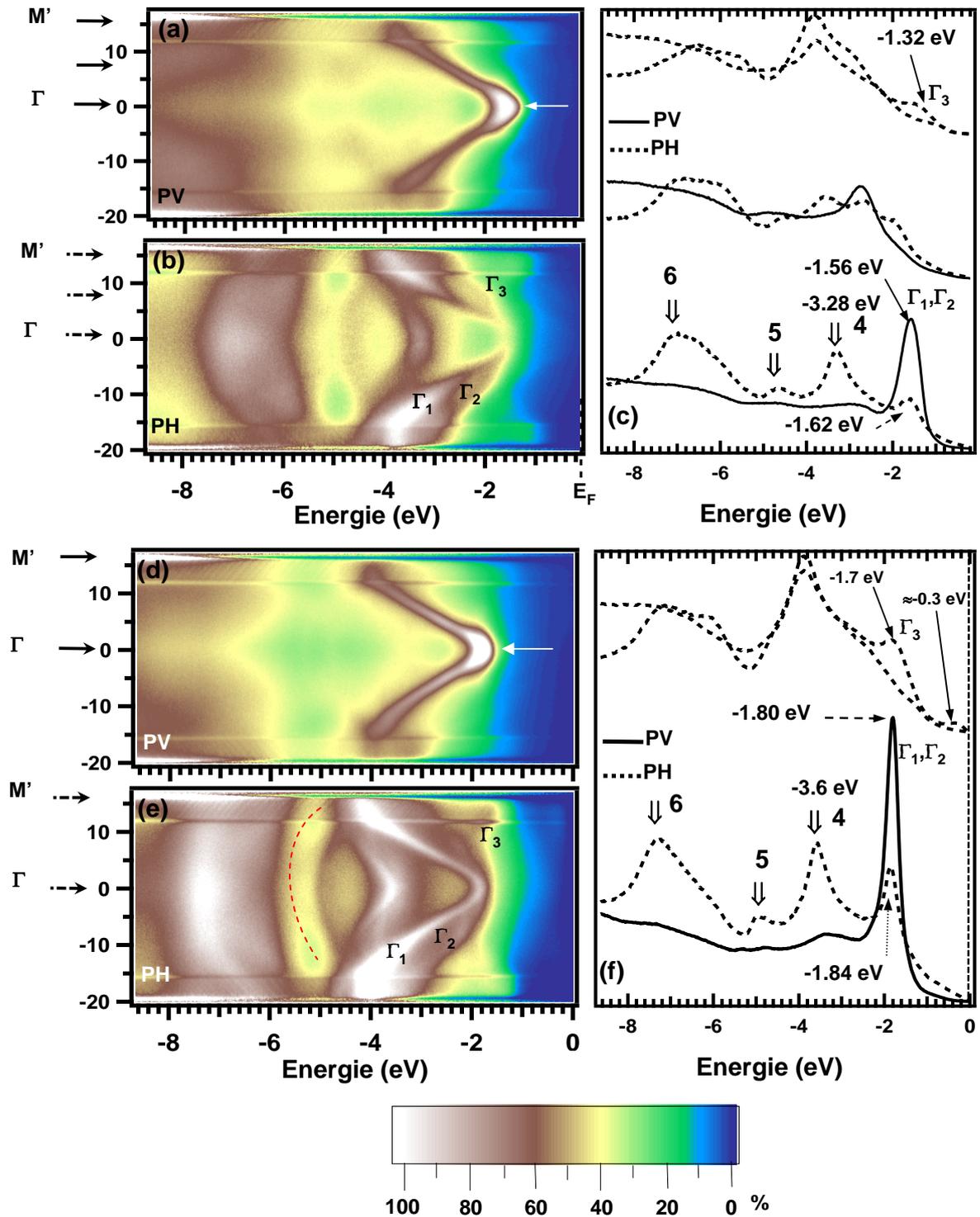


FIGURE 3.31 – Cartes d'intensité  $I(E, \varphi)$  obtenus sur un substrat présentant une faible (a,b,c) ou forte (d,e,f) densité de lacunes en polarisation horizontale (PH) et verticale (PV) ; les figures (c) et (f) présentent les coupes à angle constant à  $\Gamma$ ,  $M'/2$  et  $M'$ .

en polarisation horizontale. En effet, nous interprétons cet état comme une réminiscence de l'état de surface associé aux liaisons pendantes de la surface de  $Si(111) - 7 \times 7$  en accord avec une symétrie du type s-pz. En revanche on observe sur la figure 3.31-c un rapprochement vers le niveau de Fermi des états  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  en accord avec nos résultats obtenus à Nancy et ceux présentés dans la littérature [100]. De plus, l'état attribué aux liaisons pendantes non passivées par le bore (lacunes de bore) a disparu pour cette préparation. Ceci nous a permis de valider notre préparation dans la chambre d'élaboration de la ligne CASSIOPEE en accord avec les expériences réalisées dans notre dispositif expérimental à Nancy.

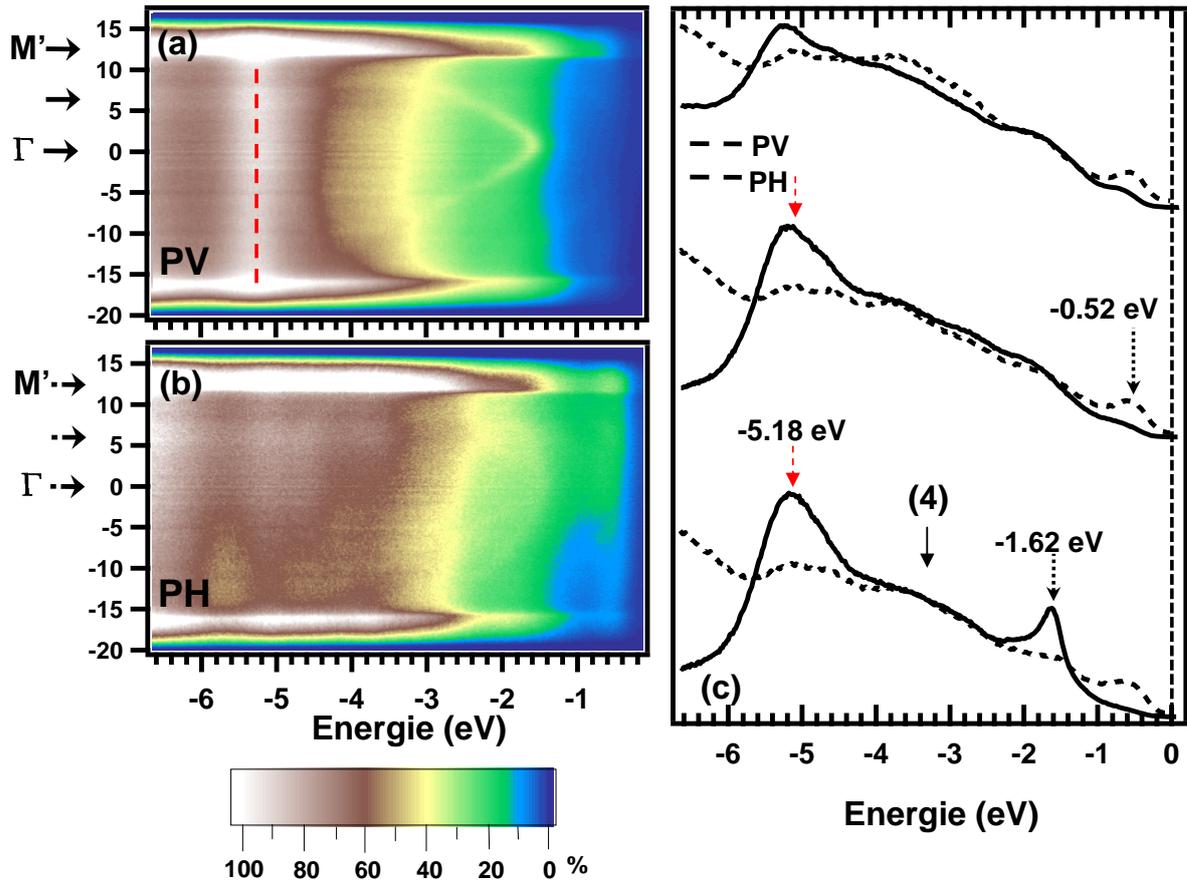


FIGURE 3.32 – Cartes d'intensité  $I(E, \varphi)$  obtenus dans la direction  $\Gamma, M'$  sur l'interface Cs/SiB en polarisation verticale (PV) (a) et horizontale (PH) (b); coupes à angle constant à  $\Gamma, M'/2$  et  $M'$ (c).

La figure 3.32 présente les effets de polarisation sur la structure de bande mesurée à 300 K après dépôt de Cs pour un taux de couverture proche de l'optimal. On peut remarquer que l'état 4 (-3.6 eV), dominant en polarisation horizontale sur le substrat avant dépôt, a complètement disparu quelle que soit la polarisation utilisée. Cet état est certainement un état de surface et est extrêmement sensible à l'adsorption des alcalins. De plus, on observe la présence d'un état déplacé à -1.62 eV réminiscent de l'état  $\Gamma_1$  toujours dominant en polarisation verticale mais fortement atténué par rapport au substrat. Il apparaît aussi une nouvelle contribution vers -5 eV qui pourrait-être attribuée à une réplique d'une raie de coeur associée à un ordre supérieur de diffraction par le monochromateur. L'état de surface induit par le dépôt d'alcalin est dominant pour une polarisation horizontale indiquant un fort caractère pz. Ceci constitue une démonstration expérimentale importante du caractère pz de cet état, ce qui nous permet de conclure

à la formation d'un état liant issue de l'hybridation de l'état 6s du Césium avec l'état  $3pz$  du Silicium. Dans la configuration  $Cs(H_3)Si(T_4)B(S_5)$  l'hybridation avec deux adatoms de Si et un atome de Si en première couche est envisageable. Finalement, on peut attribuer cet état aux liaisons pendantes associées aux adatoms de Si, celui-ci présentant les mêmes caractéristiques que celui réminiscent de la surface  $7 \times 7$  observée sur un substrat mal préparé (figure 3.31-a,b).

En conclusion, l'étude des effets de polarisation sur la structure de bande mesurée avant et après dépôt nous a permis d'identifier la nature des états électroniques caractérisant ces interfaces, en particulier la nature  $pz$  de l'état induit par le dopage à l'aide des alcalins. Cela nous a permis aussi de valider la préparation des échantillons ce qui n'est jamais chose facile à reproduire hors de son dispositif expérimental et en temps limité sur une ligne synchrotron (quelques jours).

### 3.5.2 Evolution des raies de coeur avec le taux de couverture

Nous avons réalisé ensuite un étude systématique du substrat ainsi que des dépôts d'alcalins à partir d'un certain nombre des raies de coeur (Si-2p, B-1s, K-2p, K-3p et Cs-4d) dans le but de mettre en évidence les transferts de charge induits par la présence des alcalins à la surface. En effet, la position en énergie des raies de coeur est en principe extrêmement sensible à l'environnement chimique local via le déplacement chimique. Combiné au jeu des sections efficaces ainsi qu'à la possibilité d'enregistrer des raies de coeur avec une très bonne résolution en énergie, cette étude devait nous permettre d'avancer dans la compréhension du système. Les résultats obtenus à la fois sur le substrat, les interfaces K/SiB et Cs/SiB sont par la suite présentés ensemble dans cette section dans le but d'avoir une vision globale des comportements observés.

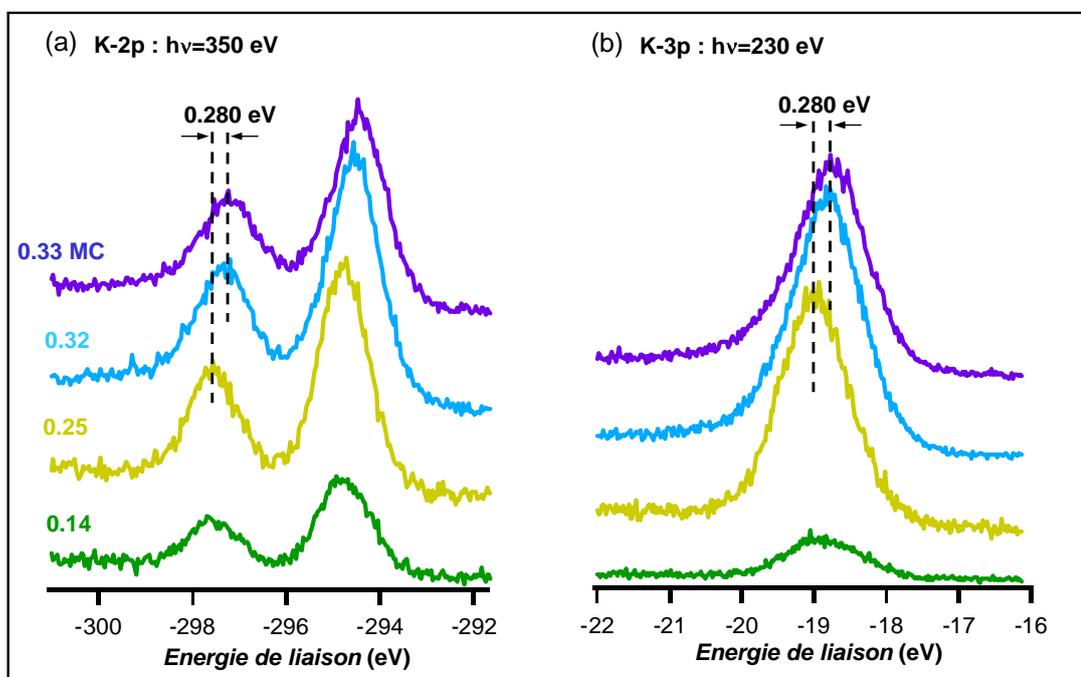


FIGURE 3.33 – Raies de coeur K-2p (a) et K-3p (b) en fonction du taux de couverture sur un substrat maintenu à 300 K.

Nous avons fait le compromis dans un premier temps d'enregistrer les raies Si-2p, B-1s, K-3p à 230 eV d'énergie incidente (onduleur HU60) et 350 eV pour accéder au K-2p et Cs-4d. Cette

énergie incidente relativement basse nous a permis de rester sensible à la surface et de profiter des sections efficaces plus favorables. La figure 3.33 présente l'évolution des raies K-2p et K-3p avec le taux de couverture pour l'interface K/SiB. Premièrement, on observe bien une augmentation de l'intensité des raies puis une saturation au delà d'un certain taux de recouvrement une fois l'intensité normalisée au courant dans l'anneau. Ceci nous a permis d'identifier avec précision le taux optimal nécessaire à l'obtention de l'interface 0.33 monocouche K/SiB. De plus, il apparaît clairement un décalage des spectres vers les basse énergies de liaisons (de l'ordre de 300 meV) au delà d'un certain taux de couverture intermédiaire (environ 0.2 MC). Ceci semble indiquer une augmentation sensible de la densité électronique au site du K indiquant une redistribution des charges au delà de ce taux de recouvrement intermédiaire. Ce comportement a déjà été mis en évidence dans la littérature [43].

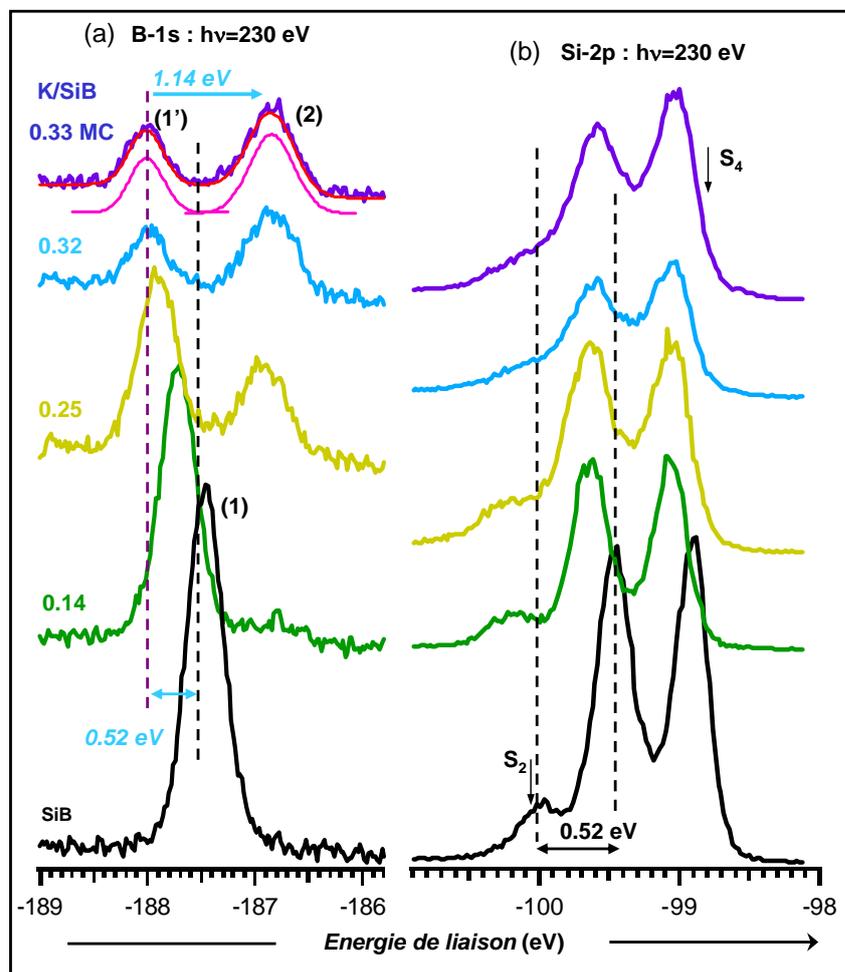


FIGURE 3.34 – Raies de coeur B-1s (a) et Si-2p (b) pour l'interface K/SiB en fonction du taux de couverture sur un substrat maintenu à 300 K

La figure 3.34 présente pour le même taux de couverture les variations correspondantes observées pour le B-1s et le Si-2p. La raie de B-1s présente une seule structure, relativement fine (FWHM=300 meV) en accord avec la présence d'un seul site de bore à la surface pour le substrat  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B (contribution (1) figure 3.34-a). Au fur et à mesure que l'on recouvre la surface avec du K, la raie se décale vers les hautes énergies de liaison pour finir par se dédoubler au delà de 0.2 monocouche. Ensuite la deuxième contribution croît au dépend de la

première indiquant un transfert de poids spectral de l'une vers l'autre. Il est intéressant de noter que la deuxième contribution à la raie de B-1s apparaît au même temps que le décalage observé sur les deux raies de coeur du K. Au delà d'un certain taux de couverture la proportion des deux contributions sature indiquant la proximité du taux optimal. Une analyse quantitative de ce dernier spectre indique un rapport 2 dans les aires associées aux deux contributions et un écart en énergie de 1.14 eV entre les deux maxima. Le décalage global de la raie de B-1s sature à 0.52 eV à l'approche du taux optimal. Nous attribuons ce décalage à des effets de courbure de bande (band-bending) liés à la formation de l'interface alcalin (métal)/substrat SiB (semi-conducteur). En effet, l'ajustement des niveaux de Fermi de la surface et du volume modifie l'énergie de liaison des états de coeur en surface. Ce décalage est aussi visible sur l'évolution du spectre de Si-2p avec le taux de recouvrement en potassium (figure 3.34-b). Après avoir retiré les effets de courbure de bande, la contribution (1') pourrait correspondre aux atomes de bore pour lesquels l'environnement chimique local a peu changé avec le dépôt. La diminution d'intensité de cette contribution indique que le nombre de ces sites diminue avec le dépôt dès lors que la deuxième contribution apparaît. La contribution (2) peut s'expliquer par l'apparition de sites de bore dont l'environnement chimique local a été modifié par une augmentation substantielle de la densité électronique locale.

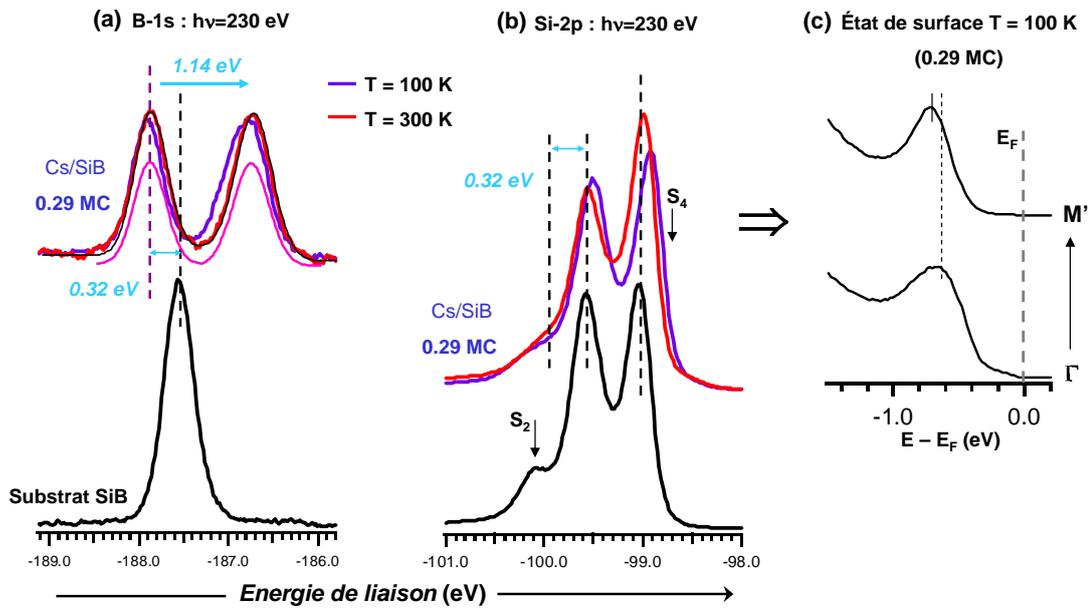


FIGURE 3.35 – Raies de coeur B-1s (a) et Si-2p (b) pour l'interface Cs/SiB en fonction du taux de couverture sur un substrat maintenu à 300 K puis refroidit à 100 K ;(c) état de surface mesuré à 100 K pour le même taux de recouvrement.

Seul un fort transfert de charge au site du bore peut expliquer un décalage de plus de 1 eV vers les basses énergies de liaison. Ceci pourrait s'interpréter comme une conséquence indirecte du transfert de charge vers les liaisons pendantes portées par les adatoms de Si situés au dessus des atomes de bore. De plus, la persistance de deux contributions au taux optimal indiquerait une modulation de la densité électronique à la surface conduisant à une alternance de liaisons pendantes fortement occupées et faiblement occupées. Dans le cas du Si-2p le grand nombre de sites de silicium d'environnements chimiques différents à la fois en surface et en volume donne lieu à une multitude de contributions compliquant l'analyse quantitative de ces spectres. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif on peut noter l'apparition d'une nouvelle contribution (S<sub>4</sub>) contribuant à l'élargissement du pic à basse énergie de liaison indiquant un transfert de charge

vers une fraction des atomes de Si de la surface. De plus, on peut remarquer la diminution progressive de la contribution à haute énergie de liaison (notée  $S_2$ ) avec l'augmentation du taux de couverture indiquant une réduction du nombre d'adatoms de Si dont les orbitales pendantes sont vides.

Par comparaison, nous présentons les résultats obtenus sur les dépôts de Cs à température ambiante (phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) et à basse température (phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ) dans la figure 3.35. Nous observons à nouveau deux contributions sur la raie de B-1s à l'approche du taux optimal, le décalage en énergie entre ces deux contributions étant les mêmes que pour le dépôt de K (1.14 eV). Néanmoins, le décalage global du spectre vers les hautes énergies de liaisons (0.32 eV) indique un effet de courbure de bande moins important dans le cas de l'interface Cs/SiB. Dans le cas de la raie de Si-2p, un comportement tout à fait similaire est observé avec le dépôt de Cs avec la présence d'une nouvelle contribution à basse énergie de liaison ( $S_4$ , figure 3.35-b) ainsi qu'une diminution de la contribution à haute énergie de liaison ( $S_2$ ). La même étude a été réalisée à basse température ( $T=100$  K) conduisant à des raies de B-1s et Si-2p sensiblement équivalentes. Néanmoins, le petit décalage vers les basses énergies de liaison observé systématiquement sur la raie de Si-2p pourrait indiquer une amélioration du transfert de charge depuis l'alcalin vers la surface à basse température. L'état de surface relativement bien formé mesuré sur ce dépôt de Cs indique la proximité du taux de couverture optimal (figure 3.35-c).

Nous n'avons pas étudié en détail l'évolution de la raie de Cs-4d avec le taux de couverture mais les données expérimentales de la littérature indiquent un décalage vers les basses énergies de liaison au delà d'un certain taux de recouvrement [102]. Ceci est à rapprocher du décalage que nous avons observé sur les raies du potassium et indique bien une réorganisation de la surface au delà d'un taux de couverture intermédiaire ( $>0.2$  mono couche) impliquant un faible transfert de charge relocalisée sur les alcalins à l'approche du taux optimal des alcalins. Finalement, cette étude de l'évolution des raies de coeur avec le taux de couverture met en évidence un comportement en tout point similaire dans les deux interfaces K/SiB et Cs/SiB. Une analyse qualitative de ces résultats conduit à la mise en évidence d'une réorganisation de la surface au delà d'un certain taux de couverture impliquant un transfert de charge vers une fraction d'atomes de Si et l'apparition de deux sites de Bore distincts. Il est important de noter que ces résultats ne dépendent pas du type de phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ou  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  observé en LEED et peu de la température dans la gamme 100 K  $\rightarrow$  450 K, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

### 3.5.3 Analyse quantitative et transferts de charge

Nous avons tout d'abord essayé de quantifier le nombre d'atomes d'alcalins présents à la surface. Pour cela nous avons calculé les aires associées aux pics de B-1s sur le substrat ( $A_1=6319$ ) et de K-3p au taux optimal ( $A_2=2663$ ) dans l'interface K/SiB, ceux-ci ayant été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales à quelques minutes d'intervalle. Après correction de leurs sections efficaces respectives (0.99 pour le B-1s et 0.42 pour le K-3p à 230 eV), le rapport des aires est de 0.99 semblant indiquer la présence d'un atome de K pour un atome de B conduisant à un taux de couverture de 1 atome de K par maille élémentaire  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (0.33 monocouche).

De plus, nous avons tenté de faire une analyse quantitative de l'évolution des spectres obtenus sur le Si-2p pour les deux interfaces K/SiB et Cs/SiB. Celle-ci est présentée dans la figure 3.37. Dans le cas du substrat SiB, nous avons effectué un ajustement de la raie de Si-2p sur la base de quatre contributions décrites précisément dans la figure 3.36 : (i) V représente la contribution des atomes de Si en volume, (ii)  $S_1$  les atomes de Si en deuxième et troisième couche non liés à l'atome de bore ; (iii)  $S_2$  la contribution des adatoms de Si, (iv)  $S_3$  la contribution des atomes de Si en première et deuxième couche liés aux atomes de bore. Les aires ajustées de chacune de ces

contributions correspondent qualitativement au nombre d'atomes susceptibles de contribuer au spectre si on tient compte qualitativement du libre parcours moyen des photoélectrons (surface vs volume). Les figures 3.37-b,c montrent l'ajustement réalisé pour des dépôts proches du taux optimal dans le cas du K et du Cs. Dans les deux cas, la diminution de la contribution à haute énergie de liaison ( $S_2$ ) est bien prise en compte et se fait au profit de la nouvelle contribution  $S_4$ .

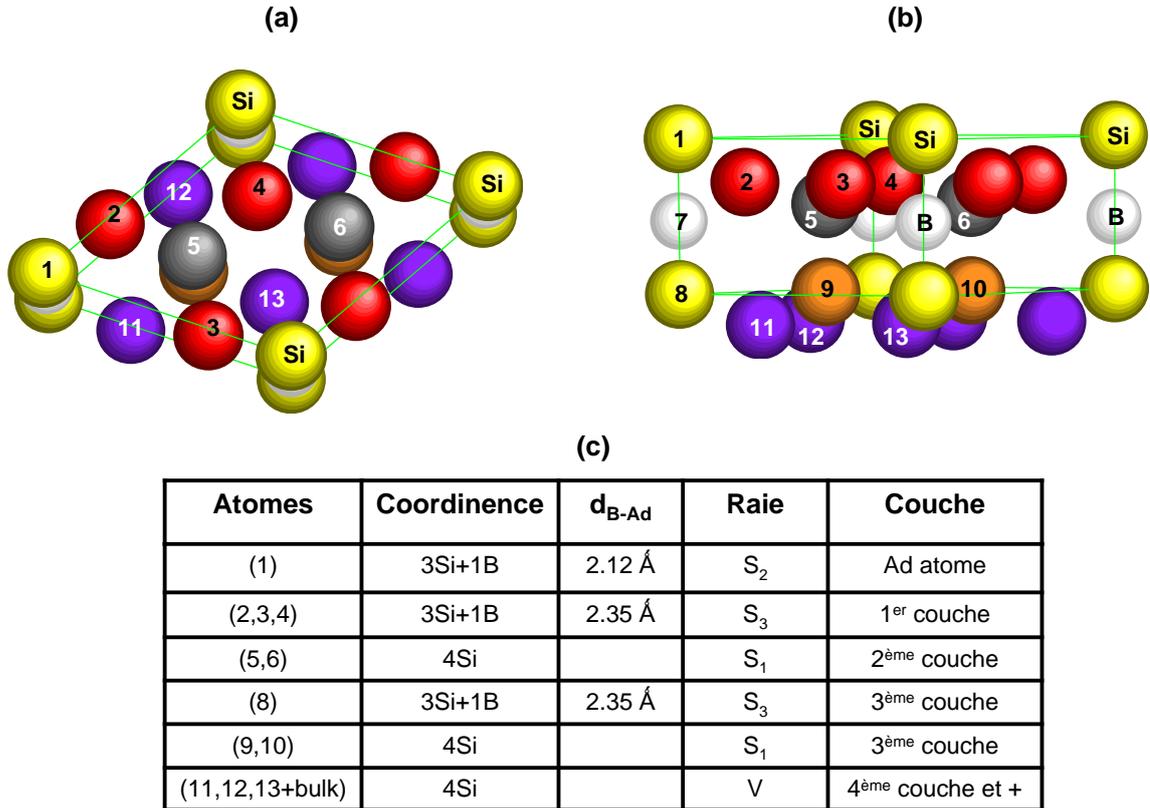


FIGURE 3.36 – Vue projetée (a) et en coupe (b) du substrat SiB ; tableau d'identification des différentes contributions à la raie de coeur Si-2p en fonction de l'environnement local (c).

Cependant, l'ajustement des spectres nécessite de ne pas annuler la contribution  $S_2$ . Du point de vue de l'évolution de la raie de coeur du Si-2p, il apparaît donc aussi deux sites distincts pour les adatoms de Si ( $S_2$  et  $S_4$ ) à l'image de ce qui a été observé sur la raie B-1s. Les trois autres ( $S_1$ ,  $S_3$  et V) contributions sont quasiment inchangées. Ceci renforce l'idée d'un transfert de charge de l'alcalin vers une partie seulement des adatoms de Si entraînant une modulation de la charge portée par les adatoms. Ceci est visible directement dans les spectres de photoémission du Si-2p et indirectement dans les spectres associés au bore B-1s. Les paramètres associés à la déconvolution des spectres du Si-2p indiquent un ratio  $S_4/S_2 \approx 2$  à la fois pour K/SiB et Cs/SiB en accord avec le ratio obtenu entre les contributions (2) et (1') du B-1s. Remarquons que ce rapport 2 pour 1 dans le nombre de sites de B-1s et Si-2p (adatoms) pourrait aussi s'interpréter comme la contribution de trois sites différents contribuant de manière équivalente au poids spectral, deux de ces trois sites étant presque équivalents en termes de déplacements chimiques.

Dans le but de confirmer ceci nous avons réalisé très récemment (Octobre 2009) une étude de la raie de coeur Si-2p en fonction de l'énergie présentée en figure 3.38. L'évolution de la raie de Si-2p entre 132 et 350 eV nous permet d'identifier clairement la contribution principalement de surface à haute énergie de liaison et celle issue de silicium en volume à basse énergie de liaison

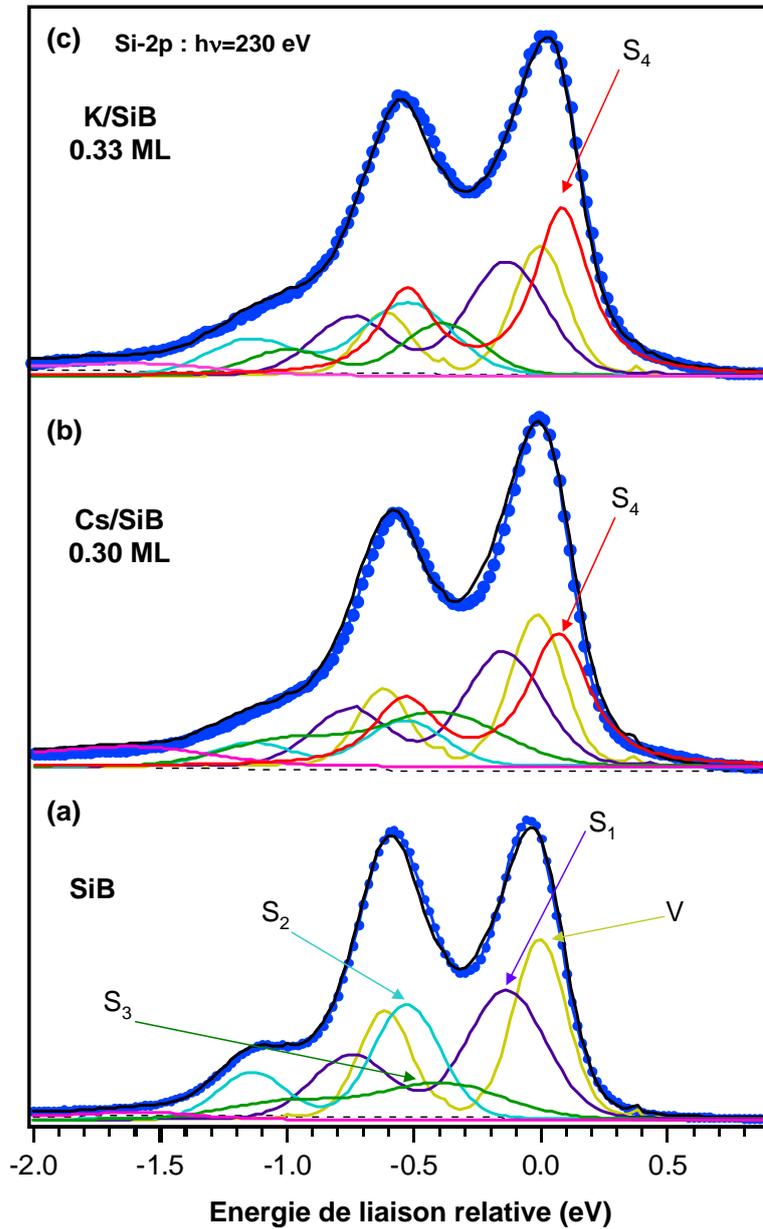


FIGURE 3.37 – Comparaison des raies de coeur Si-2p associées au substrat (a) et aux interfaces Cs/SiB (b) et K/SiB (c).

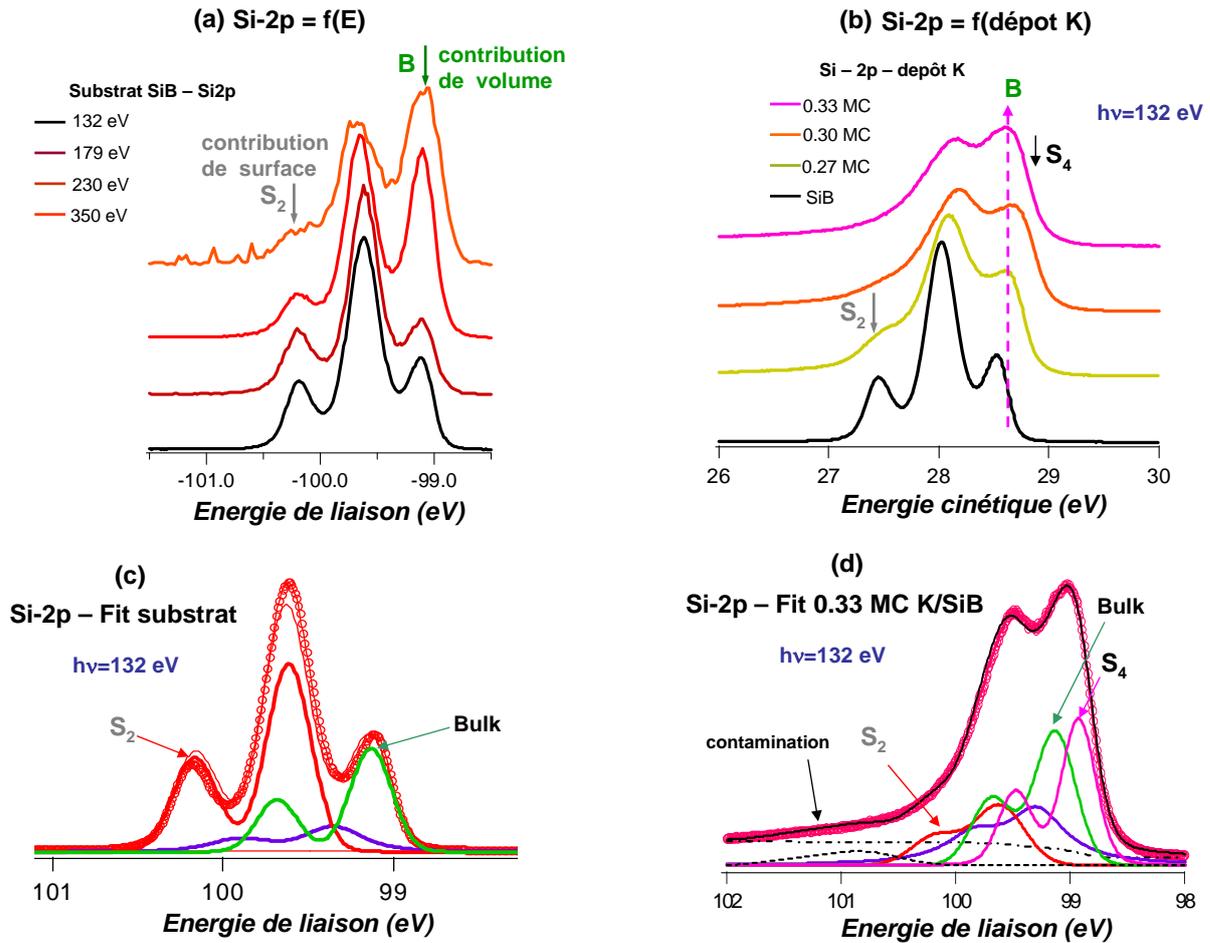


FIGURE 3.38 – Raies de coeur du Si-2p en fonction de l'énergie mesurées sur le substrat de SiB (a); (b) Raies de Si-2p mesurées à 132 eV en fonction du taux de couverture de potassium; ajustement de la raie du Si-2p du substrat SiB (c) et pour un dépôt optimal (d).

(99.2 eV). En effet, le libre parcours moyen des photoélectrons associés à la raie de Si-2p est minimum pour des énergies de photons proche de 150 eV. Ceci a pour conséquence de renforcer le signal provenant de la surface dans cette gamme d'énergie alors qu'à 350 eV le signal du volume domine (figure 3.38-a). Comme cela a déjà été observé à 230 eV, l'étude de la raie de Si-2p indique une diminution de l'état  $S_2$  et une augmentation de l'état  $S_4$  en fonction du taux de couverture (figure 3.38-b). Les figures 3.38-c,d présentent un ajustement de la raie de Si-2p enregistrée à  $h\nu = 132$  eV pour le substrat et un dépôt optimal. Dans le cas du substrat, seules trois contributions sont nécessaires pour ajuster le spectre expérimental : une pour le volume, une pour les adatoms de Si ( $S_2$ ) et une regroupant les contributions  $S_1$  et  $S_3$  nécessaires à l'ajustement à plus haute énergie (230 eV). Pour décrire la raie au taux optimal, nous avons rajouté la contribution  $S_4$  à basse énergie de liaison et diminué la contribution  $S_2$  en accord avec notre ajustement de spectre à 230 eV. Par ailleurs, du fait de la forte sensibilité à la surface à  $h\nu = 132$  eV nous avons été obligé de rajouter une contribution supplémentaire à très haute énergie de liaison attribuée à la contamination ( $E \approx 101.2$  eV). Cet ajustement vient donc confirmer celui réalisé à 230 eV (figure 3.37).

En conclusion de ce paragraphe, s'il apparaît clairement un transfert de charge induit par l'alcalin vers la surface (dopage en électron) il semble aussi qu'un ordre de charge s'installe

avec une alternance de l'occupation des orbitales pendantes qui entraîne l'apparition d'au moins deux sites de bore distincts aussi que de deux sites d'adatoms de Si distincts. L'un des deux sites correspond d'après de ce travail à une non-occupation de l'orbitale pendante à l'image de ce qu'on observe sur le substrat. Le fait que le nombre de sites distincts ne dépendent pas de l'ordre à longue distance  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ou  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  observé en LEED laisse à penser que l'ordre local sondé par la photoémission sur les raies de coeur, présente bien une modulation de charge au sein des liaisons pendantes quel que soit l'ordre cristallographique à longue distance  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ou  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . A l'image de ce qui a été observé pour la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  dans (Pb,Sn)/Ge(111), les spectres de photoémission associés aux raies de coeur ne présentent pas de différences majeures dans les deux phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ .

## 3.5.4 “Band-mapping” et surface de Fermi

Afin de profiter de la géométrie du dispositif de photoémission sur la branche haute résolution de la ligne CASSIOPEE ( $CX_2$ ), nous avons réalisé des cartographies de structure de bandes (band-mapping) à énergie constante  $I(E = E_0, k_x, k_y)$  pour une énergie incidente  $h\nu = 21$  eV. Pour cela, on enregistre la structure de bande complète dans la direction verticale  $I(E, \varphi, \vartheta = \vartheta_0) \rightarrow I(E, k_y, k_x = k_0)$  à l’aide de l’analyseur R-4000 pour chaque valeur d’angle  $\vartheta = \vartheta_0$  c’est à dire pour chaque valeur  $k_x = k_0$  comme illustré en figure 3.39.

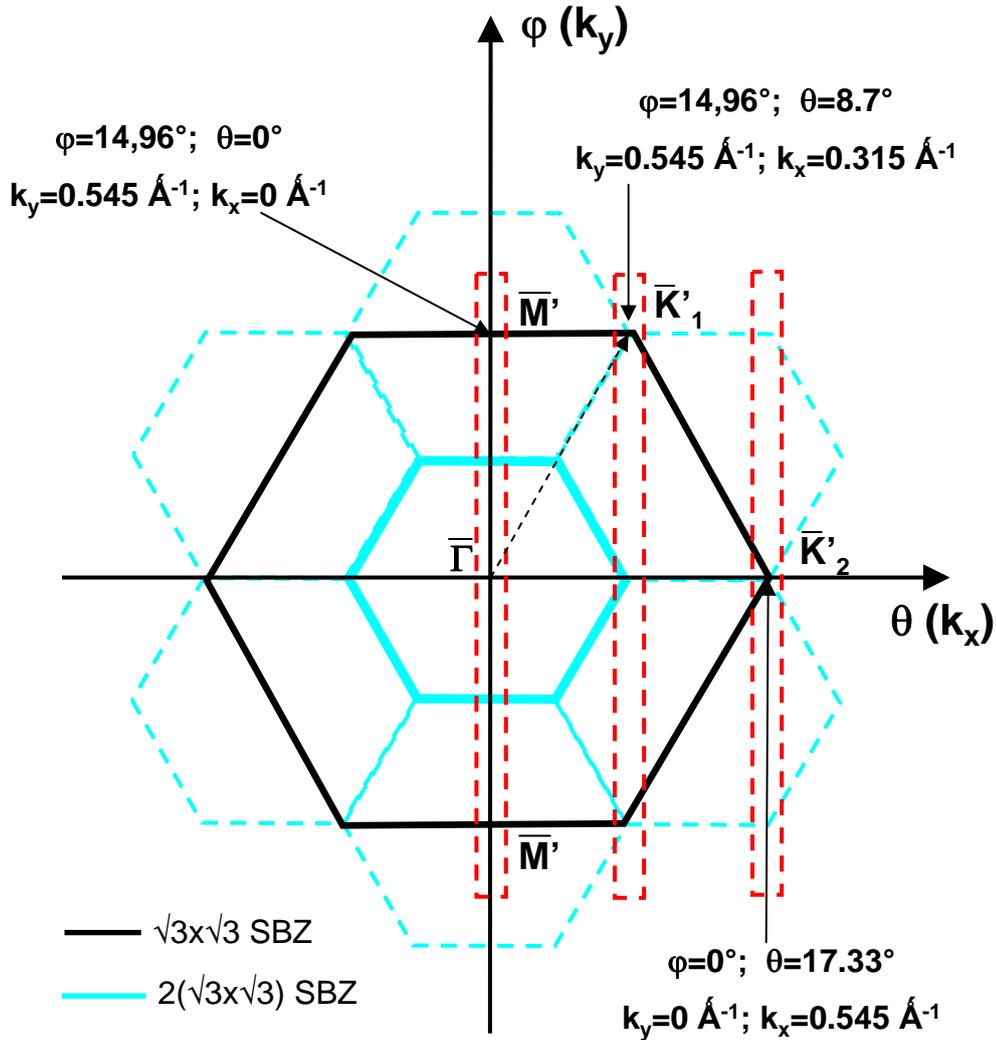


FIGURE 3.39 – Représentation schématique des zones de Brillouin  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  dans le plan  $k_x, k_y$  et angles correspondants associés à quelques points de haute symétrie pour une énergie incidente  $h\nu = 21$  eV.

De cette manière, on peut déterminer la densité d’états dans toute la zone de Brillouin associée à la reconstruction en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  par tranche verticale. Par exemple, pour  $\vartheta = 0$  ( $k_x = 0$ ) la carte d’intensité  $I(E, k_y, k_x = 0)$  peut-être obtenue pour des valeurs d’angles  $\phi$  comprises entre  $-18^\circ$  et  $+18^\circ$  correspondant à des vecteurs d’onde extrêmes  $k_y \approx \pm 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  permettant de parcourir la direction  $M' - \Gamma - M'$ . Ensuite, il suffit d’effectuer le même type d’enregistrement pour différentes valeurs de  $\vartheta$  (donc de  $k_x$ ) jusqu’à la valeur de  $\vartheta = 17,33^\circ$  associée au point  $k'_2$ . On peut analyser chaque tranche séparément en fonction de E et  $k_y$  pour un  $k_x$  donné (figure

3.41) ou bien retransformer ces coupes en une image 2D du type  $I(E = E_0, k_x, k_y)$  (figure 3.42 à l'aide d'une routine IGOR (mise à disposition gracieusement par V. Brouet-LPS). Le résultat de cette étude est présenté en figure 3.41, 3.40 et 3.42 dans le cas de l'interface de 0.33 MC Cs/SiB à  $T=100$  K dans la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . Les différentes cartes d'intensité  $I(E, \varphi, \vartheta = \vartheta_0)$  sont présentées pour différentes valeurs de  $\vartheta$  variant de  $+4^\circ$  à  $-16^\circ$  en figure 3.41. La structure de bande dans la direction  $M' - \Gamma - M'$  ( $\vartheta = 0$ , figure 3.41-b) met en évidence la dispersion de l'état de surface induit par l'alcalin (trait bleu).

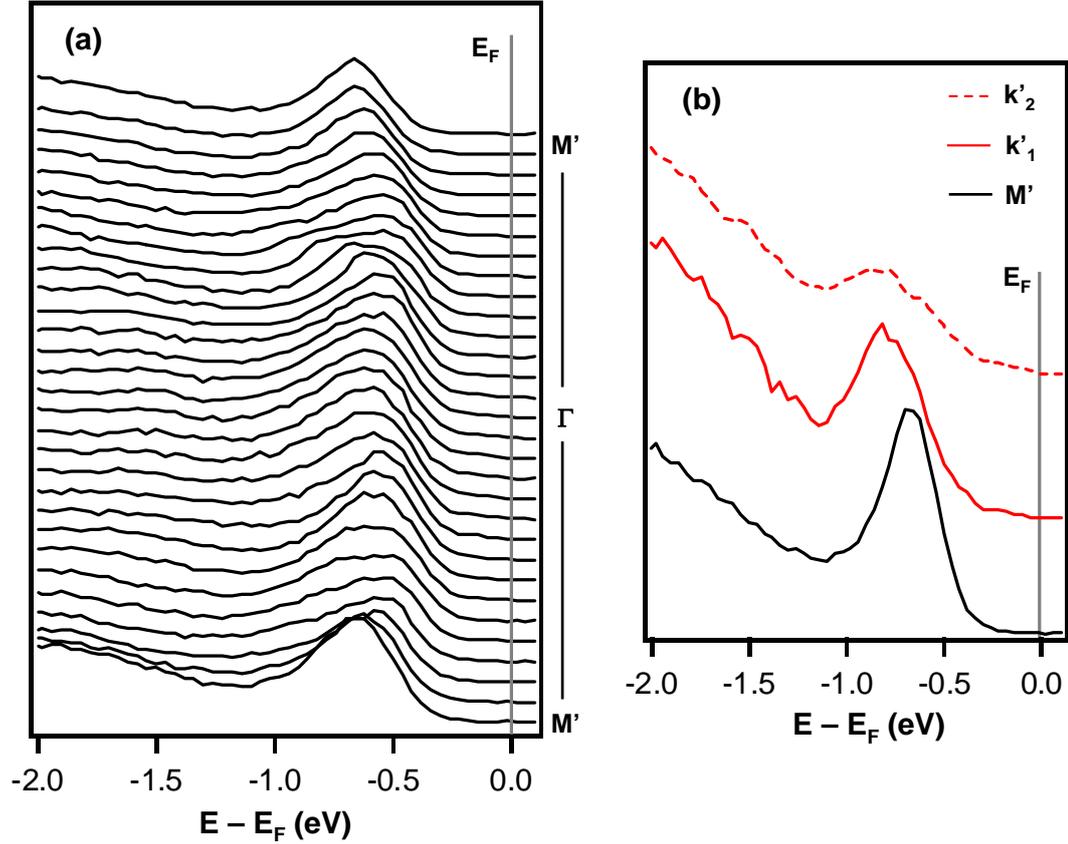


FIGURE 3.40 – Coupes à vecteur d'onde constant obtenues pour la direction  $M' - \Gamma - M'$  (figure 3.41-b) (a), et pour les points  $M', k'_1$  et  $k'_2$  (b) pour un dépôt optimal de 0.33 MC Cs/SiB.

Par ailleurs, on observe un état supplémentaire fortement dispersif dont le maximum est en centre de zone ( $\Gamma$ ) (pointillé jaune). On distingue aussi nettement un continuum d'états dont le maximum se superpose à l'état de surface induit par le Cs à basse énergie en centre de zone. En revanche, dès l'instant où on s'écarte du point  $\Gamma$  l'état supplémentaire se décale à plus haute énergie de liaison (figure 3.41-c,d,e). Cet état supplémentaire contribue donc au poids spectral à basse énergie essentiellement en centre de zone. D'après notre étude la plus récente (mesures synchrotron Octobre 2009), cet état serait un état de volume, sensiblement influencé par le dépôt d'alcalins, d'intensité plus forte dans le cas du Cs par rapport au K. Sa contribution au poids spectral de l'état de surface  $S_1$  induit par l'alcalin dépend subtilement de la polarisation, du taux de couverture et du type d'alcalins. Il est responsable du poids spectral additionnel observé en centre de zone dans le cas du Cs, contribue à masquer la dispersion précise de l'état  $S_1$  et donne un caractère pseudo-métallique à l'interface Cs/SiB [127]. La figure 3.40 présente les coupes à vecteurs d'onde constants extraites de la carte d'intensité présentée en figure 3.41-b ainsi que les coupes obtenues aux points  $M', k'_1$  et  $k'_2$ . Ces données confirment le repliement de l'état de surface à demi-zone de Brillouin malgré l'état additionnel attribué au substrat. Les positions

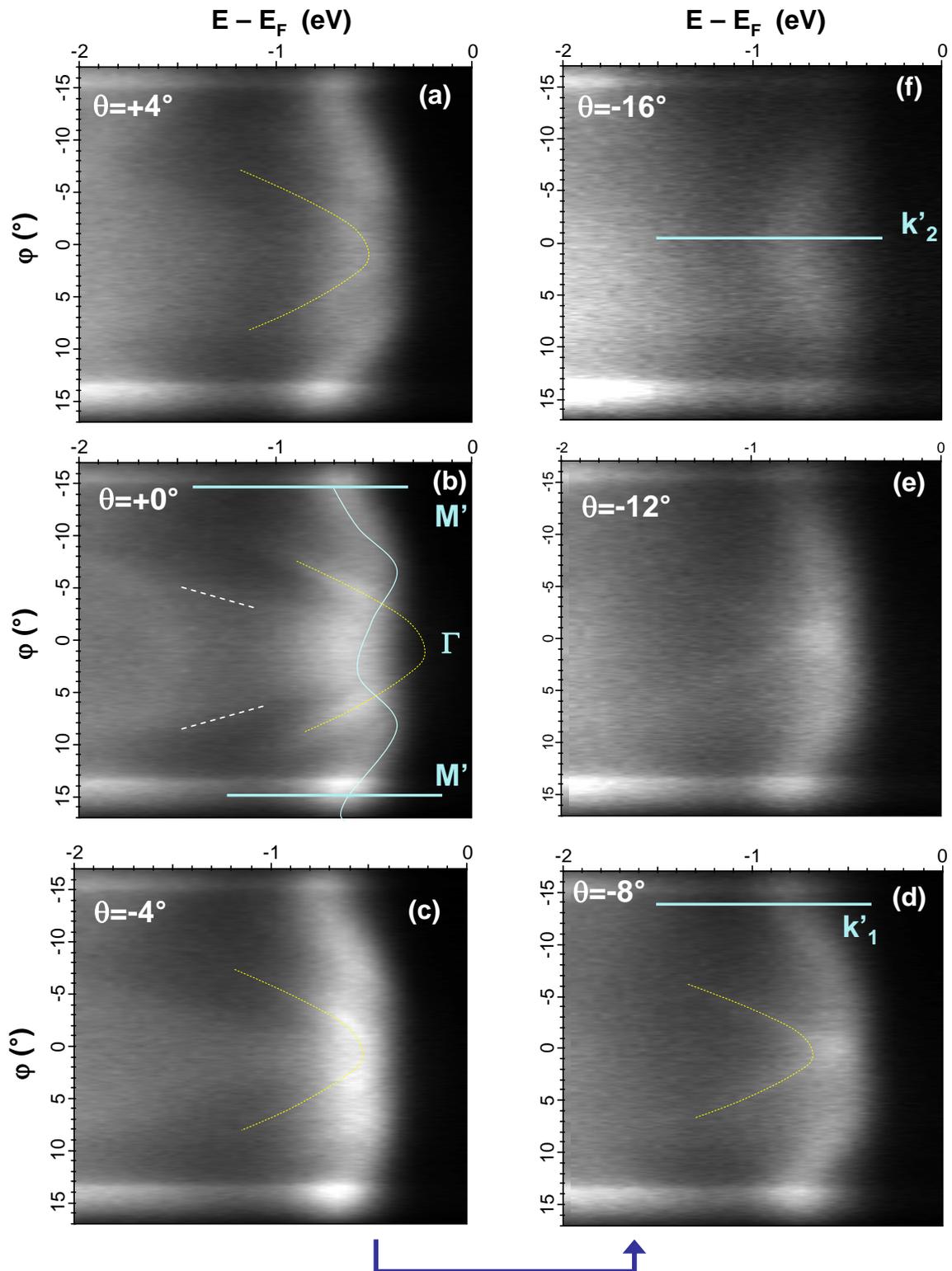


FIGURE 3.41 – Cartes d'intensité de photoémission  $I(E, \varphi, \vartheta = \vartheta_0)$  pour différentes valeurs de  $\vartheta_0$  enregistrées selon le principe décrit en figure 3.39 pour un dépôt optimal de 0.33 MC Cs/SiB.

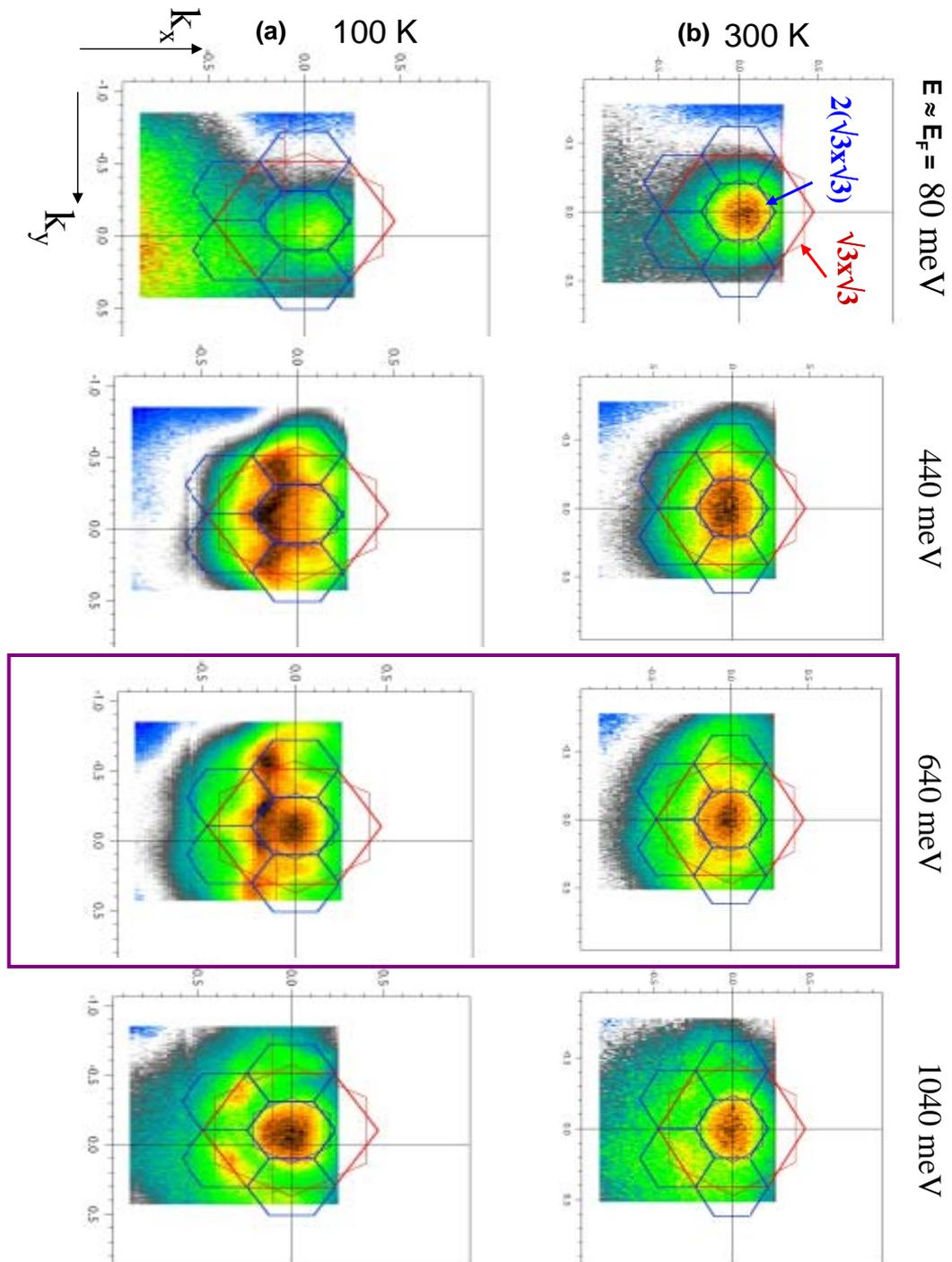


FIGURE 3.42 – Cartographie d'intensité  $I(E = E_0 k_x, k_y)$  réalisée à 100 K (a), à 300 K (b) pour un dépôt optimal de 0.33 MC Cs/SiB.

en énergie de l'état induit par l'alcalin au point  $M'$  (0.66 eV),  $K'$  (0.78 eV) et à demi-zone (0.54 eV) indiquent une largeur de bande de 240 meV dans la direction  $\Gamma - K'$  et 120 meV dans la direction  $\Gamma - M'$ . Le fait que l'état  $S_1$  soit plus profonde au point  $K'$  qu'au point  $M'$  est en accord qualitatif avec les calculs ab-initio effectués dans le cas du K/SiB. Dans le cas du Cs/SiB, les données de photoémission collecté à la fois sur notre dispositif expérimental et sur la ligne CASSIOPEE mettent en évidence une dispersion nettement plus importante dans le cas du Cs en accord avec une largeur de bande plus élevée. Cette remarque est à rapprocher de la réduction du gap dans le cas de l'interface 0.33 MC Cs/SiB.

La figure 3.42 présente le cartographie d'intensité de photoémission à énergie constante en fonction des vecteurs d'onde  $k_x, k_y$  obtenus à  $T=300$  K (phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) et  $T=100$  K (phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ). A 300 K, le poids spectral pour des énergies proche de l'énergie de Fermi est maximum en centre de zone. Celui-ci est attribue à un état du substrat. En accord avec les résultats présentés en section 3.4, on observe une forte réduction de poids spectral au niveau de Fermi à 100 K. Pour des énergies plus élevées, le poids spectral observé provient essentiellement de l'état  $S_1$  induit par le Cs. Pour des énergies de l'ordre de 400 à 700 meV, la périodicité de la structure de bande est bien établie à basse température (100 K) et correspond à la périodicité de la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . De plus, même si l'élargissement des structures à haute température a pour effet de masquer les détails, il semble que la périodicité  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  soit conservée dans la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Ceci est en accord avec les données de photoémission présentées dans les sections 3.2, 3.3 et 3.4 qui montrent peu de changement dans les propriétés électroniques associées aux phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  mis à part une faible augmentation du gap. A plus haute énergie ( $>1$  eV), le poids spectral observé provient des états associés au substrat et sa périodicité est associée à la reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  sous-jacente.

Pour finir, les cartographies d'intensité de photoémission mesurées à CASSIOPEE nous ont permis d'identifier plus clairement les différentes contributions au spectre de photoémission et de confirmer la périodicité  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  associée principalement à l'état de surface induit par les dépôts d'alcalins, en accord avec le quadruplement de la maille de surface observé par LEED et STM.

### 3.6 Analyse structurale quantitative par I(V)-LEED

#### 3.6.1 Calcul des déphasages et principes d'optimisation de la structure

La procédure d'extraction des courbes IV-LEED est décrite dans le chapitre 2, section LEED. On va tout d'abord expliquer ici le travail nécessaire à l'analyse des courbes IV-LEED et à la modélisation théorique. Pour le calcul des intensités on a utilisé l'approximation de potentiel Muffin tin. Dans ce modèle, le cristal est divisé en sphères solides centrées sur le noyau atomique à l'intérieur desquelles le potentiel (Muffin tin) est de symétrie sphérique. En revanche, dans les régions interstitielles celui-ci est constant. L'onde plane associée à chaque électron incident d'énergie  $E$  est décomposée en ondes sphériques de moment angulaire  $L$ , diffusées principalement par les ions du cristal. La diffusion élastique sur chaque atome produit un déphasage  $\delta_l(E)$  dépendant de l'espèce chimique considérée et de l'énergie pour chaque composante du moment cinétique. L'Hamiltonien décrivant la diffusion de l'électron par le potentiel  $V(r)$  s'écrit :

$$H = V(r) + \frac{L^2}{2mr^2} + \frac{P}{2m} \quad (3.3)$$

L'expression  $V(r) + L^2/2mr^2$  décrit le potentiel effectif que perçoit l'électron s'approchant de l'ion, la partie  $V(r)$  correspondant à un potentiel attractif et  $L^2/2mr^2$  au potentiel centrifuge (répulsif).

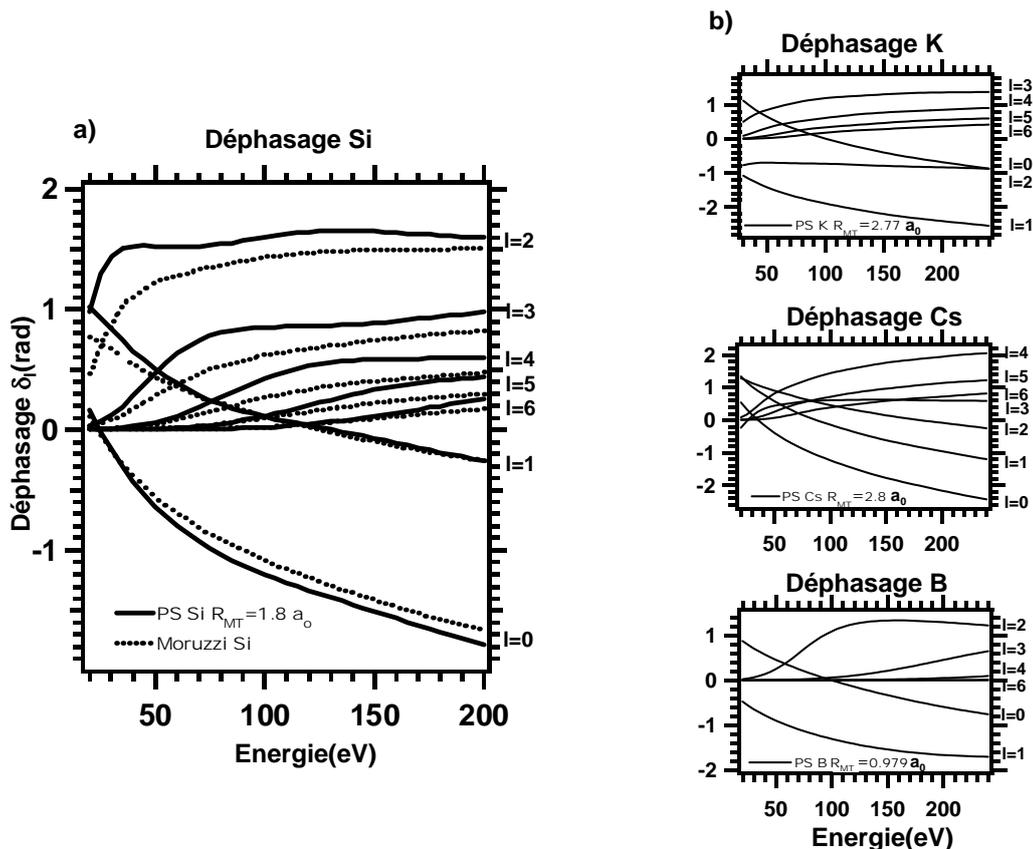


FIGURE 3.43 – (a) déphasage calculé pour le Si ( $(R_{MT})= 1.8a_0$ ) comparé à la littérature [90]; (b) déphasages calculés pour le K, Cs, B.

Il faut donc calculer les déphasages pour chaque type d'atomes. Les déphasages ont été obtenus à l'aide des programmes de calcul de Barbieri/Van Hove [107]. Dans une première étape,

la densité de charge de chacun des éléments doit être déterminée en résolvant soit l'équation de Dirac-Fock pour l'atome libre dans le cas relativiste soit l'équation de Hartree-Fock dans le cas non-relativiste. Dans une deuxième étape, les densités de charge atomiques sont sommées afin d'obtenir la densité de charge réelle associée à la structure cristalline en question. Pour le calcul des déphasages, il n'est pas nécessaire de connaître la position exacte des atomes dans la structure car ceux-ci n'en dépendent pas fortement. Pour finir les déphasages sont calculées en résolvant l'équation de Dirac ou Hartree-Fock pour le potentiel de muffin tin.

La mise en oeuvre du calcul des déphasages a été d'abord réalisée pour le Si en utilisant un rayon Muffin tin de  $1.8a_o$  (figure 3.43-a). Le résultat de ce calcul est comparable au déphasage donné par la littérature dans le cas du Silicium [107] ce qui nous a permis de valider notre calcul. La figure 3.43-b nous montre le calcul qui a été fait pour les différents éléments constituant l'interface  $(Cs, K)/SiB$ .

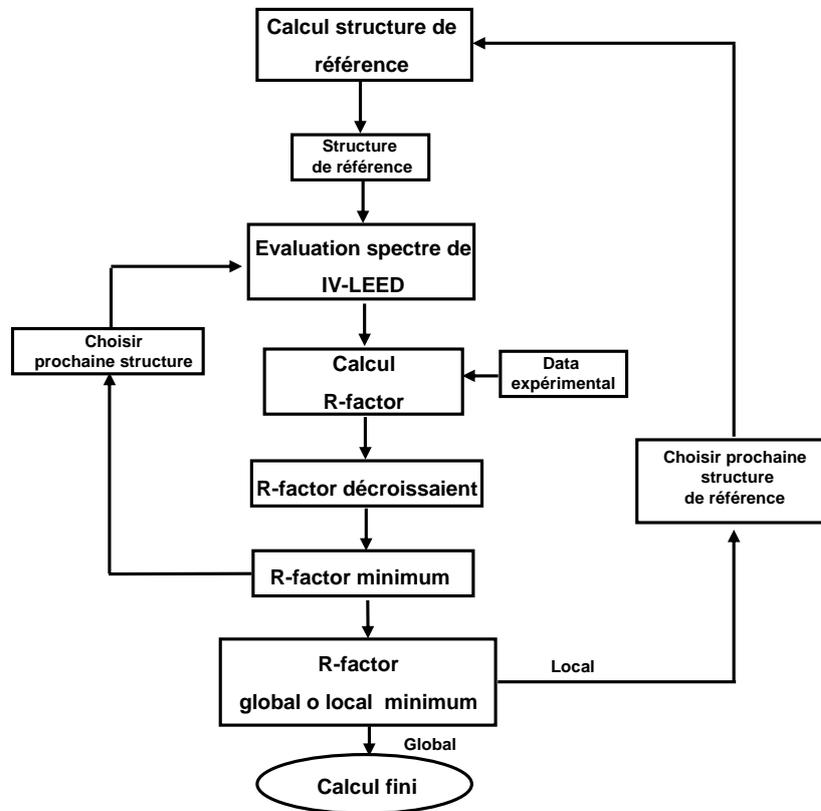


FIGURE 3.44 – Schéma de principe de l'optimisation utilisé dans le programme CLEED.

La théorie de la diffusion dynamique a ensuite été appliquée pour le calcul théorique des courbes IV-LEED à l'aide du programme CLEED développé par Held [91] et Pendry [92]. La méthode considère le cristal comme un ensemble de couches adjacentes de faibles épaisseurs (un groupe de couches). Pour chaque groupe, les matrices de dispersion sont calculées à l'aide des harmoniques sphériques. Le résultat de chaque groupe est transformé dans une représentation d'onde plane. Les paramètres nécessaires à l'exécution du programme CLEED sont entre autres : (i) l'ensemble des coordonnées de la structure cristalline, (ii) les températures de Debye associées à chaque atome de la maille, et (iii) le potentiel optique dont la valeur est primordial puisque fixée une fois pour toute au démarrage du calcul. La partie réelle de ce potentiel optique va contribuer au déplacement global en énergie des maxima d'intensité, sa partie imaginaire contribuant à l'élargissement des structures. En effet, le potentiel optique a une forte influence

sur le libre parcours moyen des électrons et constituée un paramètre de convergence important. Les courbes théoriques sont ensuite comparées aux courbes expérimentales en utilisant un facteur d'accord quantitatif (facteur-R), la seule comparaison visuelle des oscillations ne permettant pas de conclure. Différents types de facteur-R sont proposés dans la littérature [108], mais le plus communément utilisé est le factor-R de Pendry [92]. Le programme CLEED que nous avons utilisé permet d'optimiser la structure automatiquement par un algorithme récursif dont le schéma de principe est présenté dans la figure 3.44. On postule une structure de départ, on calcul les courbes IV-LEED pour les taches de diffraction sélectionnées et on évalue le facteur-R en comparant aux données expérimentales. Si le facteur de fiabilité obtenu à cette étape est inférieur au précédent alors on continue l'optimisation en changeant sensiblement les positions atomiques. On peut choisir initialement d'optimiser seulement les coordonnées atomiques perpendiculairement à la surface ( $z$ ) ou bien dans toutes les directions de l'espace ( $x, y$  et  $z$ ). L'optimisation a lieu sur tous les atomes appartenant à l'ensemble des couches atomiques définissant la surface. En revanche, ceux constituant le volume contribuent aux intensités diffractées mais ne donne pas lieu à optimisation. Une optimisation réussie conduit à un facteur-R inférieur à 0.3. En dessous de 0.4, l'optimisation est acceptable et au delà de 0.4 celle-ci doit être considérée comme médiocre [92]. Le calcul complet a d'abord été validé sur le substrat de SiB, sa structure ayant déjà été résolue dans la littérature [97]. Nous avons ensuite tenté de déterminer le site d'adsorption des alcalins sur cette surface dans le but d'en comprendre les propriétés électroniques.

### 3.6.2 Analyse structurale du substrat $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$

Les courbes IV-LEED mesurées sur le substrat SiB préparé selon la méthode décrite dans le chapitre 3, section substrat, sont présentées sur la figure 3.45 pour six familles de taches de diffraction. La méthode d'extraction des courbes  $I(V)$  est discutée dans le chapitre 2 section 2.3.5 (IV-LEED).

Dans le but de modéliser cette dépendance en énergie, nous avons utilisé une structure d'essai correspondant à une maille reconstruite en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  incluant les six premières couches atomiques pour définir la surface (tableau 3.1) et quatre couches supplémentaires pour le volume. Des tests additionnels ont été réalisés afin d'évaluer le nombre des couches de surface/volume permettant une modélisation correcte des résultats expérimentaux. Les coordonnées initiales (tableau 3.1) utilisées pour chacun des atomes de la maille ont été calculées à partir de la structure issue des expériences de photodiffraction [98]. Nous avons utilisé pour ce calcul un potentiel optique correspondant à une partie réelle de  $V_{or}=5$  eV et une partie imaginaire  $V_{oi}=-6$  eV, et exécuté un processus d'optimisation de quelques jours, qui a produit les courbes IV-LEED théoriques superposées aux courbes expérimentales présentées en figure 3.45. Les courbes expérimentales et théoriques sont en bon accord comme l'indiquent les facteurs-R partiels associés à chaque famille de taches. Le facteur R de fiabilité global est de 0.225 indiquant une bonne optimisation. Les nouvelles positions atomiques sont reportées dans le tableau 3.1 et la structure optimisée correspondante est représentée en figure 3.46.

Ceci montre que le site de migration du bore en position  $S_5$  correspond bien à la structure  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ . De plus, notre facteur-R est assez proche de celui obtenu par cette même technique (IV-LEED) dans la littérature ( $R_p=0.222$  [92]), en accord avec les calculs ab-initio [99] ainsi qu'avec les résultats de photodiffraction [98]. Une comparaison directe des distances inter-atomiques optimisées et de celles obtenues par photodiffraction est présentée dans le tableau 3.2. Celui-ci met en évidence un très bon accord entre les deux techniques en particulier pour la distance adatome de silicium - atome de bore en deuxième couche (2.23 Å) et entre atome de bore - atome de silicium en troisième couche (2.10 Å), les atomes de bore induisant une contraction du dernier plan atomique (4.98 Å en lieu de 5.08Å).

En conclusion, nous avons mené à bien une analyse détaillée de la structure du substrat

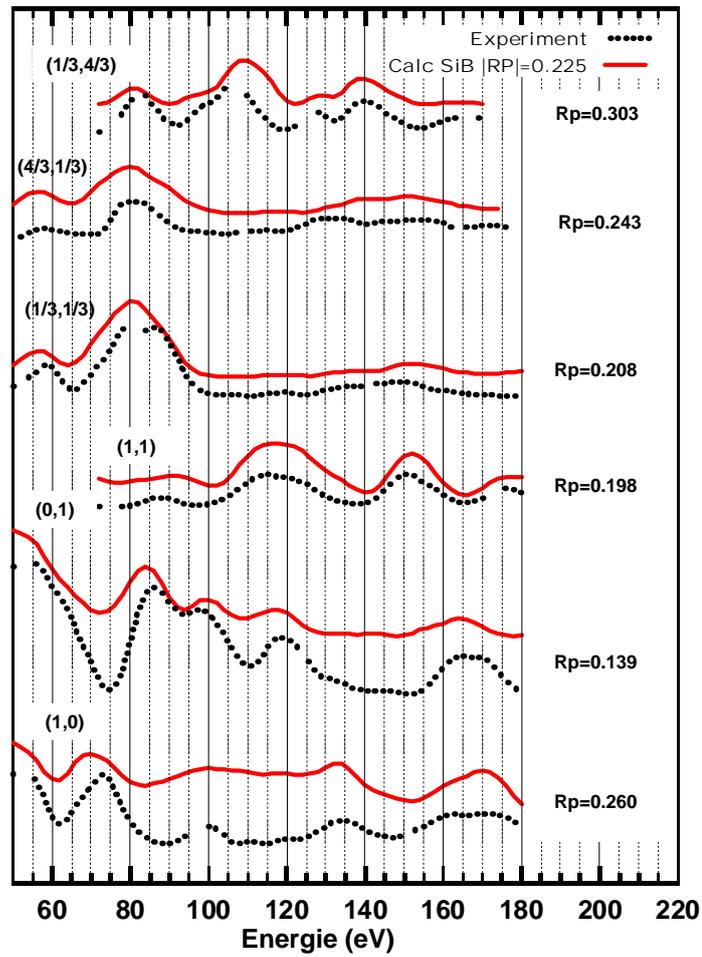


FIGURE 3.45 – Courbes IV -LEED expérimentales (pointillés) et théoriques (trait plan rouge) pour différentes taches de diffraction (h,k) obtenues sur le substrat  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$

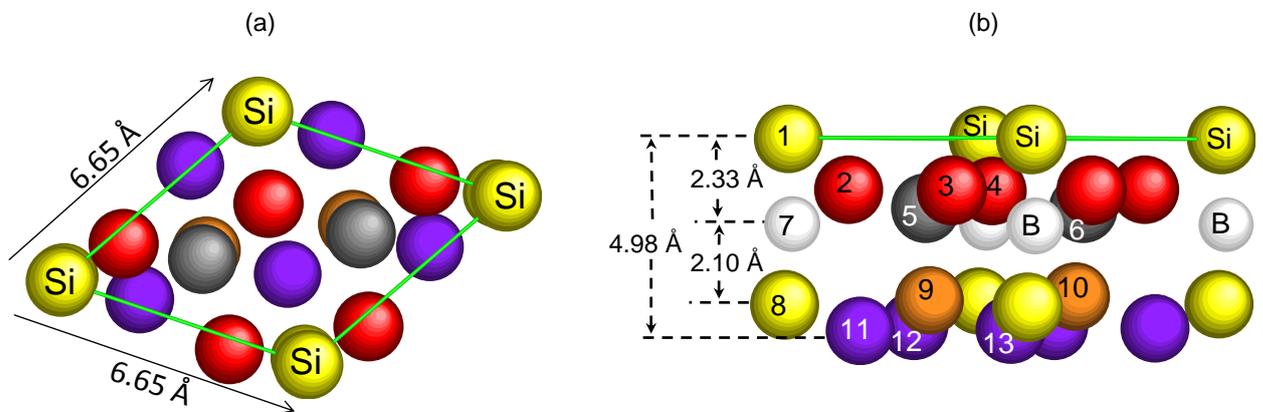


FIGURE 3.46 – Structure optimisée du substrat  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ ; (a) vue dessus; (b) vue de coté

Atome	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Temp.Debye(K)
1-Si	(0.000)0.000	(0.000)0.000	(7.180)7.264	295
2-Si	(2.216)1.955	(0.000)0.053	(6.000)5.918	415
3-Si	(2.216)2.300	(-3.839)-4.091	(6.000)5.918	415
4-Si	(5.541)5.717	(-1.920)-1.721	(6.000)5.918	415
5-Si	(3.325)3.325	(-1.920)-1.920	(5.440)5.435	515
6-Si	(6.651)6.651	(-3.839)-3.839	(5.440)5.493	515
7-B	(0.000)0.000	(0.000)0.000	(5.040)4.983	1250
8-Si	(0.000)0.000	(0.000)0.000	(3.140)2.963	640
9-Si	(3.325)3.325	(-1.920)-1.920	(3.140)3.102	640
10-Si	(6.651)6.651	(-3.839)-3.839	(3.140)3.129	640
11-Si	(1.108)1.137	(-1.920)-1.927	(2.360)2.307	640
12-Si	(4.433)4.413	(0.000)-0.022	(2.360)2.307	640
13-Si	(4.433)4.424	(-3.839)-3.811	(2.360)2.307	640

TABLE 3.1 – Coordonnées cristallographiques de la structure de  $Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  (Les valeurs entre parenthèses correspondent à la structure d'essai et les autres au résultat après optimisation).

Distance	Calcul(Å)	Littérature(Å)
dZSiad(d <sub>1-7</sub> )	2.230	2.140±0.13
dZSi3b(d <sub>7-8</sub> )	2.100	1.980±0.04
dZSi5	5.110	5.200±0.20
dZSi2(d <sub>5-3</sub> )	0.410	0.490±0.35
dZSi4(d <sub>11-7</sub> )	3.390	3.530±0.09
dZSi1(d <sub>2-7</sub> )	2.020	2.210±0.13
dZSi3a	1.810	1.900±0.16

TABLE 3.2 – Comparaison entre les distances calculées par IV-LEED et la littérature [98].

$Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$  à partir de la technique IV-LEED, conduisant à la structure déjà proposée dans la littérature [97]. Cependant, cette étude nous a permis de valider notre procédure d'ajustement des spectres expérimentaux et d'envisager la possibilité de déterminer le site d'adsorption dans l'interface alcalin/SiB.

### 3.6.3 Analyse structurale de l'interface $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$

Les calculs ab-initio proposent à partir d'un calcul de minimisation de l'énergie totale l'existence d'au moins trois sites d'adsorption (ou structures stables) présentés en figure 3.47 :  $K(H3)Si(T4)B(S5)$  ( $\delta=-0.97$  eV),  $K(T4')Si(T4)B(S5)$  ( $\delta=-0.87$  eV) et  $K(T1)Si(T4)B(S5)$  ( $\delta=0$  eV) [99]. Toutes ces structures donnent lieu à une reconstruction du type  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Dans le cas du site  $T_1$ , l'alcalin forme une liaison monovalente avec l'adatome de silicium. Cependant, le calcul montre que ce site est peu probable. L'adsorption en  $T_4'$  donne lieu à une liaison tétravalente avec trois atomes de silicium de la première couche et un atome de silicium de la deuxième couche. Cependant, il n'y a pas d'adatoms de silicium parmi les quatre premiers voisins. En revanche, pour le site  $H_3$  l'alcalin forme une liaison trivalente avec deux adatoms de silicium et un silicium de la première couche.

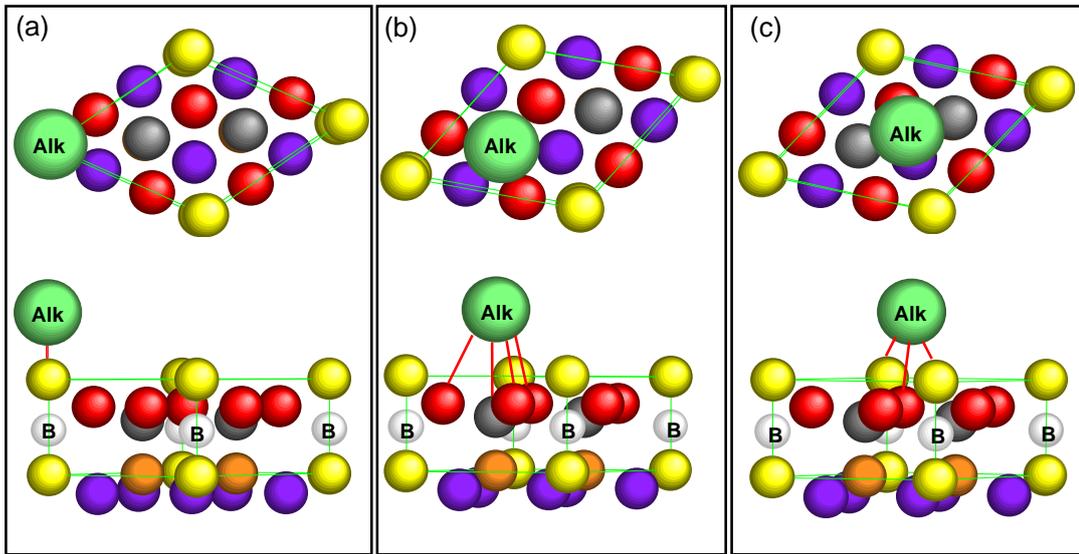


FIGURE 3.47 – vue de dessus et vue de coté de la maille élémentaire pour les sites d'adsorption des alcalins : (a)  $T_1$ , (b)  $T_4'$  et (c)  $H_3$ .

Les courbes IV-LEED mesurées sur l'interface K/SiB pour un dépôt optimal, sont présentées sur la figure 3.48 pour les six mêmes familles de taches de diffraction que dans le cas du substrat. Pour le calcul IV-LEED sur ce système, nous avons déterminé une structure d'essai correspondant aux six couches atomiques utilisées pour optimiser le substrat augmentées d'un atome de potassium en site  $H_3$ ,  $T_4'$  ou  $T_1$ , ceux-ci formant la septième couche.

La position verticale initiale des adatoms de potassium référencée au plan formé par les adatoms de silicium correspondait aux résultats des calculs ab-initio ( $\delta Z_{T_4'} = 2.55 \text{ \AA}$ ,  $\delta Z_{T_1} = 2.10 \text{ \AA}$  et  $\delta Z_{H_3} = 2.01 \text{ \AA}$ ) [99]. Les positions initiales des atomes sont répertoriées dans le tableau 3.3 pour le cas particulier du site  $H_3$ . Un processus d'optimisation a été effectué avec un potentiel optique de 5 eV pour les trois sites d'adsorption.

Le résultat de cette optimisation a conduit à un facteur d'accord  $R_p = 0.219$  pour le site  $H_3$  (figure 3.48),  $R_p = 0.324$  pour le site  $T_4'$  (figure 3.50-a) et  $R_p = 0.398$  pour le site  $T_1$  (figure 3.50-b). Ce résultat est en très bon accord avec le calcul ab-initio. Les spectres calculés dans le cas

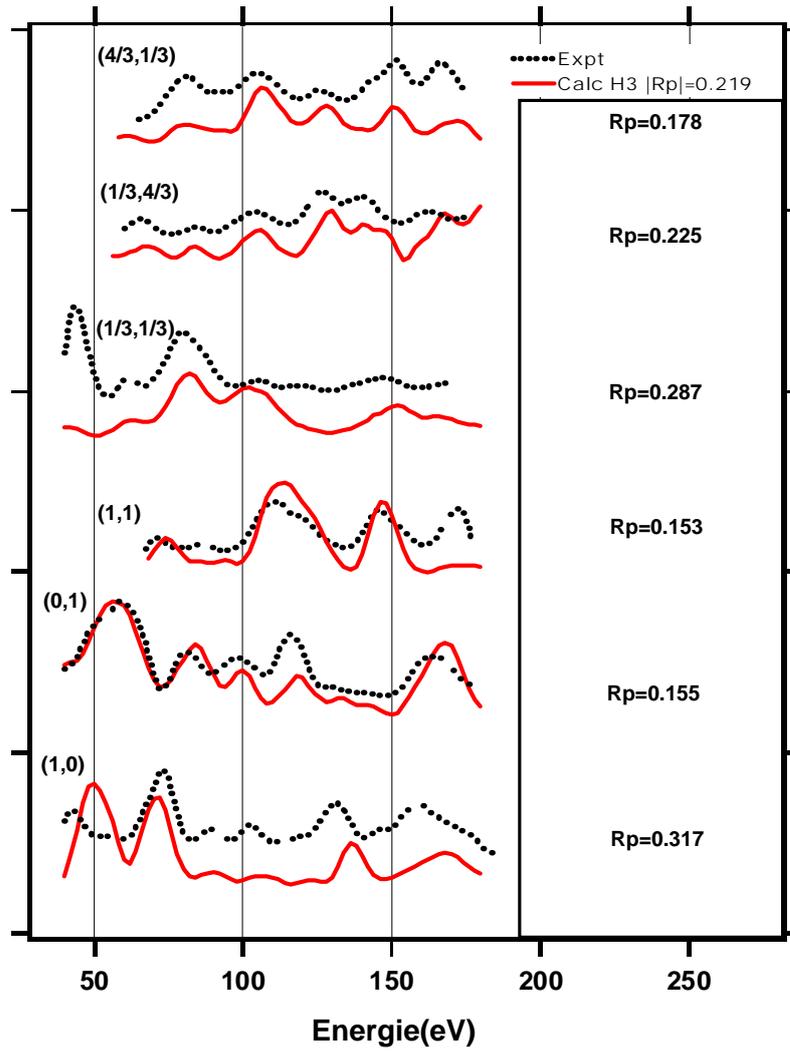


FIGURE 3.48 – Courbes expérimentales et calculées pour plusieurs taches de diffraction (h,k) dans le cas de l'interface  $K(H_3)/Si(T_4)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-B(S_5)$ .

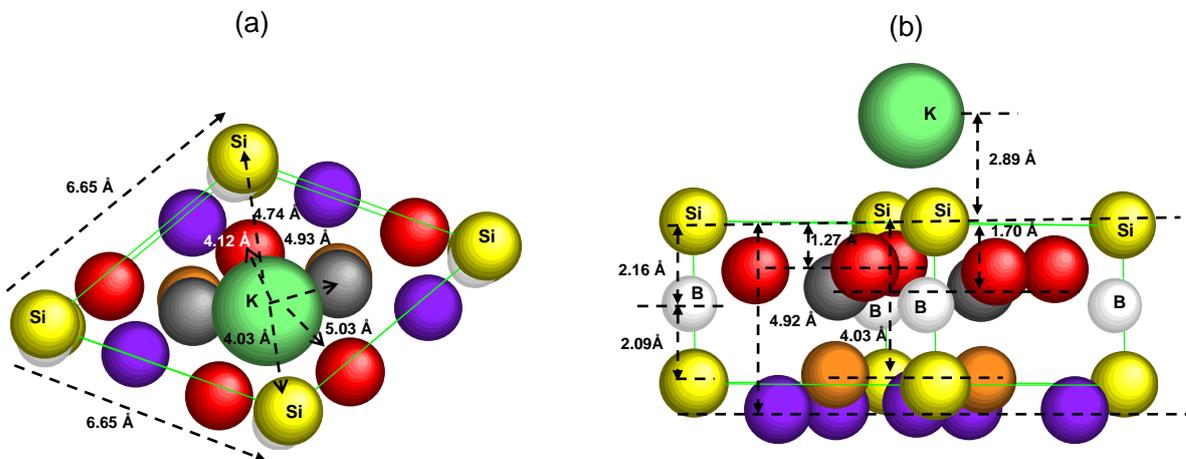


FIGURE 3.49 – Structure optimisée du  $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-B$ ; (a) vue dessus; (b) vue de côté

Atome	x(Å)	y(Å)	z(Å)	Temp.Debye(K)
K	(4.988)4.816	(-2.880)-2.951	(10.100)10.085	100
1-Si	(0.000)0.058	(0.000)-0.054	(7.180)7.198	295
2-Si	(2.216)2.003	(0.000)-0.008	(6.000)5.928	415
3-Si	(2.216)2.410	(-3.839)-4.074	(6.000)6.136	415
4-Si	(5.541)5.481	(-1.920)-1.737	(6.000)6.006	415
5-Si	(3.325)3.141	(-1.920)-1.967	(5.440)5.501	515
6-Si	(6.651)6.544	(-3.839)-3.859	(5.440)5.493	515
7-B	(0.000)-0.037	(0.000)-0.011	(5.040)5.035	1250
8-Si	(0.000)0.105	(0.000)-0.079	(3.140)2.950	640
9-Si	(3.325)3.369	(-1.920)-1.825	(3.140)3.172	640
10-Si	(6.651)6.653	(-3.839)-3.840	(3.140)3.064	640
11-Si	(1.108)1.224	(-1.920)-2.028	(2.360)2.288	640
12-Si	(4.433)4.489	(0.000)-0.055	(2.360)2.276	640
13-Si	(4.433)4.412	(-3.839)-3.796	(2.360)2.299	640

TABLE 3.3 – Coordonnées cristallographiques de la structure de  $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-B$  (Les valeurs entre parenthèses correspondent à la structure d'essai et les autres au résultat de l'optimisation).

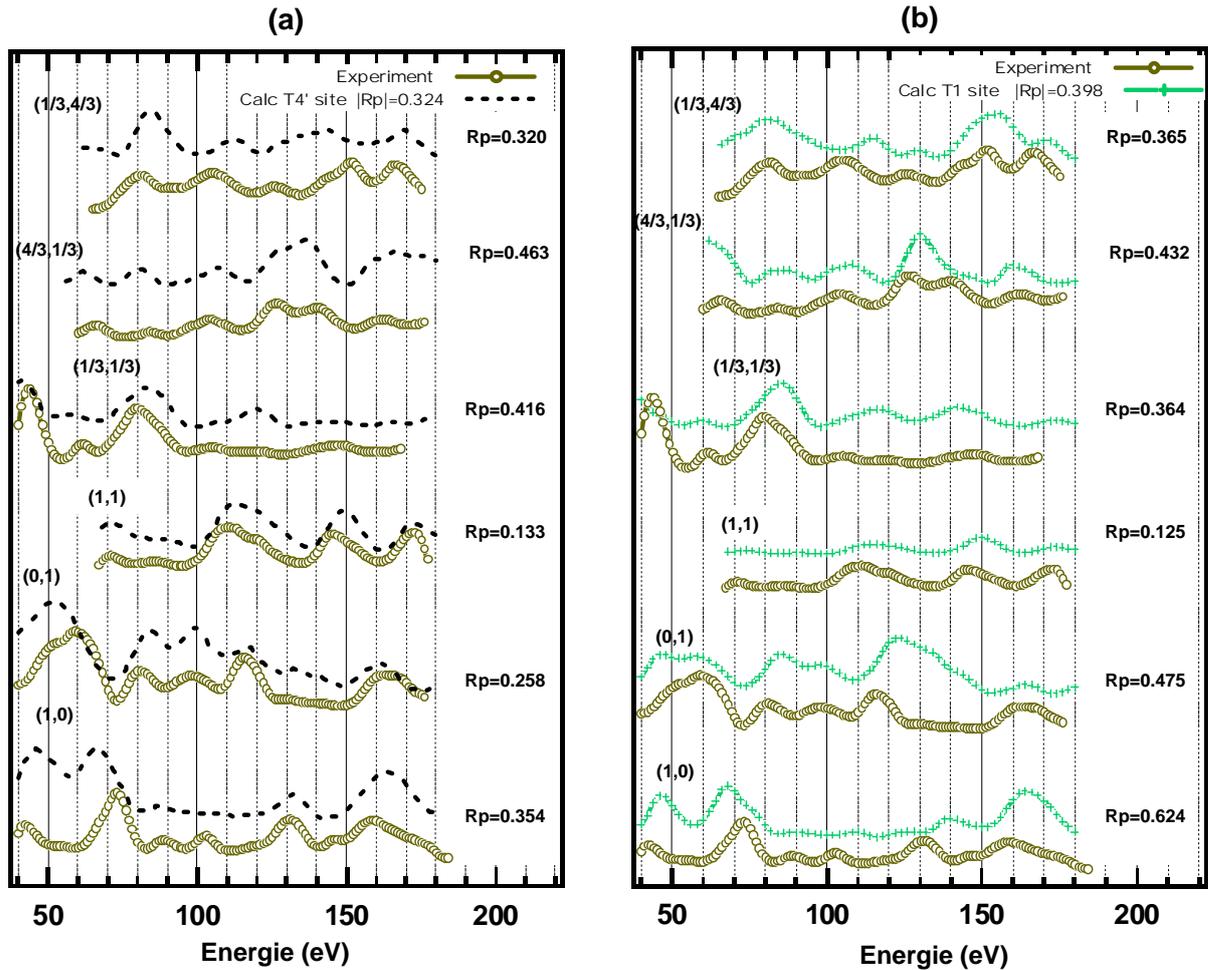


FIGURE 3.50 – Courbes expérimentales et calculées pour plusieurs taches de diffraction (h,k) dans le cas de l'interface  $K(H_3)/Si(T_4)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-B(S_5)$ ; (a) site  $T_{4'}$  et  $T_1$  (b).

du site  $H_3$  sont présentés dans la figure 3.48 et montrent un excellent accord avec les spectres expérimentaux. En particulier les maxima coïncident presque tous. A l'inverse les spectres calculés pour les deux autres sites présentés en figure 3.50 mettent en évidence quelques désaccords. Les nouvelles positions atomiques sont reportées dans le tableau 3.3 et la structure optimisée correspondante est représentée en figure 3.49. Ces résultats, démontrent que le site d'adsorption du potassium en position  $H_3$  caractérise bien la structure moyenne (no dimerisée) de  $0.33 \text{ MC } K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$ . La position verticale calculée des adatoms de potassium référencée au plan formé par les adatoms de silicium est donnée par  $\delta Z_{T_{4'}} = 2.55 \text{ \AA}$ ,  $\delta Z_{H_3} = 2.84 \text{ \AA}$  et  $\delta Z_{T_1} = 3.83 \text{ \AA}$ . Celle-ci est fortement corrélée au nombre de liaisons formées avec le substrat (coordination). De plus, nous avons remarqué que l'adsorption de l'alcalin induit soit une contraction (site  $H_3$ ) soit une relaxation ( $T_{4'}, T_1$ ) de la liaison adatome de silicium - atome de bore ( $S_5$ ). En effet, la longueur de cette liaison est de  $2.55 \text{ \AA}$  pour le site  $T_1$ ,  $2.33 \text{ \AA}$  pour le site  $T_{4'}$  et de  $2.162 \text{ \AA}$  pour le site  $H_3$ . Pour comparaison, elle est de  $2.3 \text{ \AA}$  pour le substrat de SiB. Seuls les sites  $T_1$  et  $H_3$  donnent lieu à 1 ou 2 adatoms de silicium en premier voisin. Dans le cas du site  $H_3$ , les trois premiers voisins sont à une distance de  $4.12 \text{ \AA}$  pour l'atome de silicium en première couche,  $4.03 \text{ \AA}$  et  $4.74 \text{ \AA}$  pour les deux adatoms de Si. Le site  $H_3$  favorise donc l'interaction avec la surface en particulier avec les adatoms de Si. Ceci peut expliquer le transfert de charge entre l'alcalin et les adatoms de silicium à la surface. La contraction de la distance B-Si adatoms proviendrait du transfert de charge vers l'adatome entraînant un transfert de charge vers le bore du fait de la différence d'électronégativité entre le bore et le silicium. En effet, l'analyse des raies de cœur met en évidence un transfert de charge important au niveau d'au moins un atome de bore sur deux (chapitre 3, section synchrotron). On peut remarquer aussi que l'optimisation a conduit à rapprocher l'alcalin d'un des deux adatoms de silicium conduisant à un transfert de charge différent (maximum pour la distance la plus courte et minimum pour la distance plus longue). Par ailleurs, la formation de liaisons multiples avec les premiers voisins de Si est cohérent avec l'étude effectuée sur  $K/Si(111) - 7 \times 7$  [109]. Dans le cas du cristal KSi les alcalins forment des liaisons triples avec chaque unité tétraédrale  $Si_4$  [110].

En conclusion, nous avons réalisé une analyse détaillée de la structure moyenne de l'interface K/SiB reconstruite en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  à partir de la technique IV-LEED, conduisant à la structure K(H<sub>3</sub>)/SiB proposée par le calcul ab-initio et présenté dans la figure 3.49. Ces résultats constituent la première détermination expérimentale des coordonnées atomiques pour cette interface confirmant ainsi le site d'adsorption  $H_3$ . L'optimisation de la structure  $K/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$  nous a permis de déterminer une structure moyenne. Néanmoins, il a été aussi montré dans ces systèmes très récemment que les adatoms de potassium pouvaient être mobiles entre deux sites  $T_{4'}$  associés à chaque demi-cellule  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  conduisant ainsi à une position moyenne  $H_3$ . Associé à ce mouvement latéral des atomes de potassium pourrait-être associée une variation de hauteur des adatoms de Si impliqués dans la liaison K-Si [111]. Une optimisation dans la maille reconstruite en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  permettrait de résoudre complètement la structure mais ceci nécessite d'une part de postuler une forme de dimérisation et d'autre part un temps de calcul extrêmement long. Une tentative est actuellement en cours.

### 3.6.4 Analyse structurale de l'interface $Cs/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - B$

Il n'existait pas d'études préalables sur la configuration de l'interface Cs/SiB tant au point de vue théorique qu'expérimental. Cependant, les expériences de photoémission et de diffraction (LEED) montrent un comportement similaire pour les deux interfaces K/SiB et Cs/SiB. En effet, les deux surfaces présentent des propriétés électroniques et structurales très proches : (i) un état de surface induit par la présence de l'alcalin et dont la structure fine est comparable, (ii) une reconstruction en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  pour un taux de couverture proche de  $1/3$  de mono couche. Néanmoins, la différence d'électronégativité et d'encombrement stérique peut donner

lieu à des différences significatives. Nous avons essayé d'optimiser les mêmes structures que pour le cas du K. En effet, nous avons proposé comme configurations possibles :  $Cs(H_3)Si(T_4)B(S_5)$ ,  $Cs(T_4')Si(T_4)B(S_5)$  et  $K(T_1)Si(T_4)B(S_5)$ . Nous avons exécuté la procédure d'optimisation de la même manière que pour le cas du potassium. Les courbes IV-LEED mesurées sur l'interface Cs/SiB pour un dépôt optimal, sont présentées dans la figure 3.51 pour les six mêmes familles de taches de diffraction que pour le K. Les simulations obtenues pour le sites  $H_3$  sont présentés en figure 3.51. En effet, le site  $H_3$  présente un facteur de fiabilité de  $R_p=0.415$  meilleur que les sites  $T_4'$  (0.646) et  $T_1$  (0.702).

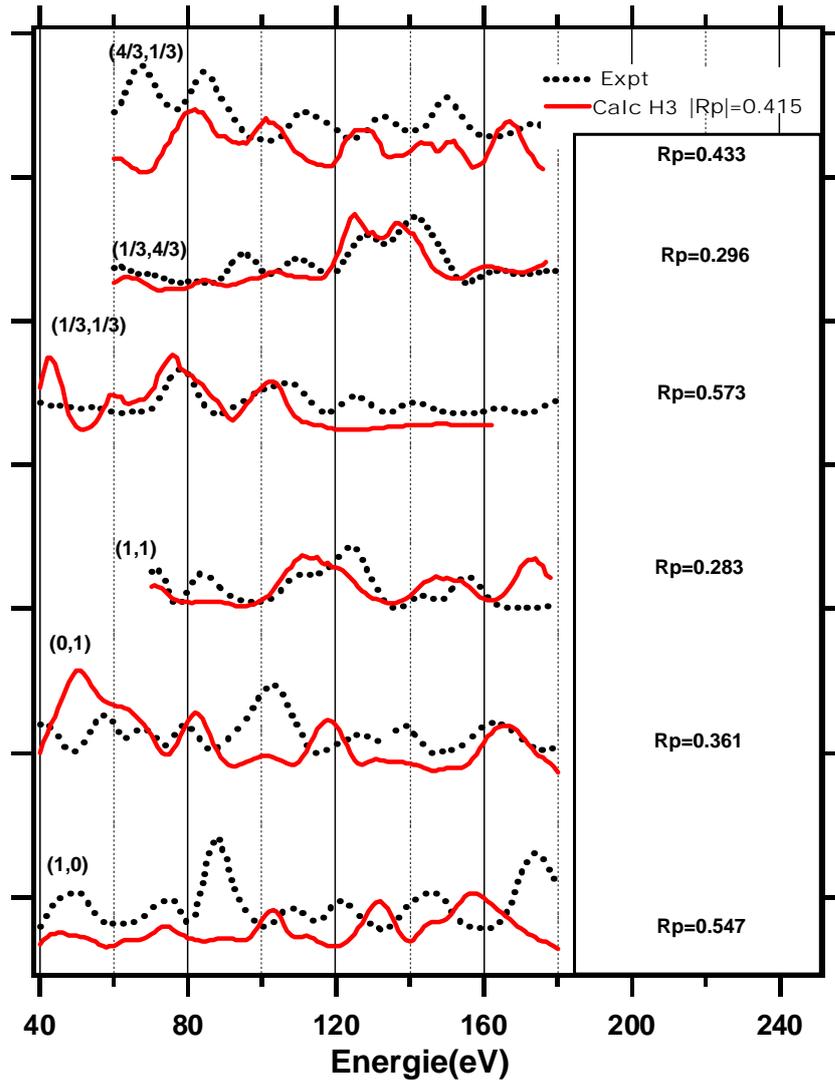


FIGURE 3.51 – courbes IV -LEED expérimentales (pointillés) et théoriques (trait plan rouge) pour différentes taches de diffraction  $(h,k)$  obtenu sur le substrat  $Cs/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B

Ceci met en évidence la même tendance à valider le site  $H_3$  comme le cas du K. Cependant, les courbes IV-LEED présentées en figure 3.51 montrent des différences importantes par rapport aux courbes expérimentales mises en évidence quantitativement par un mauvais facteur de fiabilité. L'origine de mauvais accord entre les courbes théoriques et expérimentales pourrait être la non prise en compte des effets relativiste dans l'évaluation des déphasages. En effet le numéro atomique du Cs ( $Z=55$ ) est sensiblement plus élevé que celui du B ( $Z=5$ ), Si ( $Z=14$ ) et K ( $Z=19$ ) conduisant certainement à des effets relativistes plus marqués. Divers paramètres ont été

modifiés (position atomique, potentiel optique, température de Debye...) mais ceux-ci n'ont pas permis d'améliorer le facteur d'accord. Il nous faudrait pouvoir étendre ces calculs à la version relativiste du programme des calculs des déphasages (chapitre 2, section LEED). Finalement, nous ne pouvons donc pas conclure dans ce travail sur le site d'adsorption dans le cas de l'interface Cs/SiB à cause du mauvais facteur de fiabilité obtenu.

### 3.6.5 Conclusion

En conclusion, nous avons étudié en détail les interfaces  $(K, Cs)/Si(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -B à partir de la technique IV-LEED. Ce travail constitue la première étude expérimentale permettant de déterminer la structure cristallographique de ces interfaces semi-conductrices. En accord avec le calcul ab-initio, nous avons démontré que le site le plus probable d'adsorption de l'alcalin est en moyenne dans le cas du potassium le site  $H_3$ . Nous avons déterminé les coordonnées atomiques optimisées de l'interface 0.33 MC K/SiB reconstruite en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  et montré que l'adsorption de l'alcalin entraîne une contraction de la liaison entre l'adotome de Si et l'atome de bore en sub-surface. Ce travail a démarré par une collaboration avec l'équipe de Neuchatel (Prof.P.Aebi, Dr.C.Battaglia, Dr.C.Didiot) sur la partie expérimentale ainsi que sur l'extraction de courbes IV-LEED. Le calcul des déphasages puis l'optimisation de la structure ont quand à eux été effectués au sein de l'équipe. Ce travail était complètement nouveau et l'expertise acquise pourra-être utilisée à l'avenir pour résoudre d'autres structures peut-être moins compliquées. Suite à ce travail, l'équipe a fait l'acquisition d'une nouvelle interface LEED permettant l'enregistrement des courbes IV-LEED pour une utilisation plus régulière de cette technique.

# Chapitre 4

## Discussion

### 4.1 Bilan des résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III montrent que nous avons une compréhension fine des propriétés structurales et électroniques du substrat. La maîtrise de sa préparation nous a permis de contrôler sa qualité et en particulier de maîtriser la densité de lacunes et son influence sur la structure de bande en accord avec les calculs ab-initio. L'étude expérimentale de l'effet du dépôt des alcalins sur les propriétés structurales et électroniques de l'interface alcalin/SiB a été réalisée à l'aide de différentes techniques expérimentales qui nous ont permis de tirer un certain nombre de conclusions énumérées ci-dessous :

1. L'état de surface induit par l'adsorption d'alcalin se développe au delà d'un certain taux de couverture et son intensité est maximum à l'approche du taux optimal. Ceci est vrai à la fois pour les dépôts de potassium et de césium. Le taux optimal a été identifié par spectroscopie Auger. Celui-ci devrait correspondre à un atome d'alcalin par maille par analogie avec les travaux de la littérature, ce que nous avons confirmé par un analyses quantitative de raies XPS.
2. La mesure précise de la dispersion de l'état de surface par ARPES à température ambiante apporte la preuve d'un repliement de la bande en milieu de zone de Brillouin  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et d'une largeur de bande fortement réduite par rapport aux calculs ab-initio. La position en énergie de la bande dépend du type d'alcalin avec réduction du gap et apparition de poids spectral au niveau de Fermi dans le cas du Cs. Cet état de surface présente une structure fine complexe commune aux deux interfaces (K,Cs)/SiB : au moins deux contributions qu'il est nécessaire d'identifier avec un fort élargissement dépendant de la température associé à un effet Franck-Condon mettant en évidence un fort couplage avec le réseau. Son caractère s-pz a été mis en évidence par l'étude des effets de polarisation à l'aide du rayonnement synchrotron et est en accord avec la symétrie déterminée par le calcul de structure de bande.
3. Une nouvelle phase dimérisée  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  a été mise en évidence proche du taux optimal en dessous de la température ambiante par LEED et STM. Celle-ci a été mise en évidence à la fois pour le dépôt de potassium et de césium ce qui prouve le caractère général de cette nouvelle reconstruction pour les couches ultra-minces d'alcalin/SiB. Qualitativement nous avons constaté que la température de transition dépendait du nombre de lacunes (agissant comme des défauts) et qu'il était même possible pour de très bons substrats d'obtenir cette reconstruction à température ambiante. Cette transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  possède un caractère réversible dans la mesure où il est possible d'atteindre la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  en dessous d'une certaine température de transition  $T_c$  puis de remonter dans la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Néanmoins, après avoir effectué ce premier cycle il nous est impossible d'atteindre à nouveau la phase dimérisée d'après le LEED. Ceci peut

s'expliquer par l'extrême sensibilité de la reconstruction à la contamination qui entraîne l'impossibilité d'obtenir à nouveau un ordre à longue distance à plus basse température. Finalement, la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est robuste dans le sens où on peut l'obtenir à chaque préparation dès l'instant où la qualité de la préparation du substrat est avérée. En revanche, l'ordre à longue distance sondé par le LEED est extrêmement sensible à toute perturbation. Nous postulons que cette phase dimérisée  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  constitue bien l'état fondamental du système qu'il soit ordonné à courte ou longue distance.

4. Nous avons mis en évidence des modifications de l'état de surface associées à l'apparition de la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  qui consiste en une stabilisation en énergie ainsi qu'une réduction de la largeur de bande en accord avec le caractère plus isolant de la phase dimérisée. L'analyse quantitative de largeur de raies en fonction de la température nous a permis d'extraire une valeur de couplage électron-phonon ainsi qu'une énergie caractéristique de phonon associée au couplage de ces électrons de surface avec le réseau sous-jacent. On observe le même comportement pour le potassium et le césium avec cependant, un état supplémentaire dans le césium proche du niveau de Fermi. Cet état est finalement associé au substrat, son poids spectral est faible dans le cas de l'interface K/SiB mais contribue significativement dans l'interface Cs/SiB. Les cartographies de structure de bande réalisées pour le dépôt de Cs sont en accord avec la symétrie  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  quelles que soient les phases étudiées.
5. L'étude de raies des coeurs à l'aide du rayonnement synchrotron nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux sites de Bore et deux sites d'adatoms de silicium à la surface quel que soit le type d'alcalin déposé et le type de phase identifiée en LEED ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) ou  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ . De plus, dès lors que le transfert de charge se fait, c'est-à-dire que la deuxième contribution du B1s apparaît on observe une mise en ordre au niveau des raies de coeur associées à l'alcalin mettant ainsi en évidence son interaction avec la surface. Le rapport approximativement 1 : 2 mesurés sur les raies B-1s et Si-2p pourrait-être aussi une indication de l'existence de trois sites différents dont deux seraient assez proches en énergie.
6. L'étude IV-LEED nous a permis de déterminer le site d'adsorption  $H_3$  comme le plus probable parmi les sites possibles ( $H_3, T_4, T_1$ ) associés à la structure moyenne  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  pour l'adsorption des atomes d'alcalins sur la surface de SiB en accord avec les calculs ab-initio.
7. L'étude LEED/STM en fonction du taux de couverture laisse apparaître une reconstruction du substrat  $2 \times 1$  pour le faible taux de recouvrement, une reconstruction  $(3 \times 3)$  pour le taux de couverture intermédiaire laissant place à une  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  à l'approche du taux optimal à basse température.

## 4.2 Approche en couplage faible : calculs ab-initio et instabilités de la surface de Fermi

### 4.2.1 Structure de bandes et surface de Fermi

La reconstruction en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  n'a jamais été mise en évidence ni expérimentalement ni proposée sur la base de calculs théoriques au moins pour les interfaces alcalins/SiB en particulier. Néanmoins, ce type de reconstruction a déjà été observée dans les interfaces *Er/Si*( $7 \times 7$ ) [48], Sn/Si(111) au delà de 0.33 MC [112] et SiC(0001) dans certaines conditions de préparation [76]. Il est logique dans un premier temps de vouloir corréler un modèle de structure avec les propriétés électroniques sur la base des calculs de structure de bande. Les calculs ab-initio récents dans le cas du système K/SiB ont prédit l'adsorption en site  $H_3$  à raison d'un adatome de potassium par maille  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , la symétrie de réseau étant conservée au taux optimal. Ces calculs mettent

aussi en évidence un transfert de charge ( $e^{-1}$ ) vers l'orbitale pendante de l'adotome de Si qui conduit à la formation d'un état de surface de type liant métallique demi-rempli de symétrie s-pz à caractère Si-3pz fortement marqué. En revanche, l'état anti-liant est non-occupé et possède un caractère majoritairement K-4s (figure 3.12-a, et référence [99]).

Cet état est en tout point similaire à celui observé dans les interfaces Pb,Sn/Si(111) et Ge(111) (cf. Chapitre I), sa largeur de bande calculée est de 0.56 eV (contre 0.45 eV dans Sn/Ge(111), 0.25 eV dans Sn/Si(111) et SiC(0001)) et le minimum de la bande est observé au point K' de la zone de Brillouin reconstruite en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Les calculs ab-initio montrent que celui-ci intercepte le niveau de Fermi quasiment en milieu de zone dans la direction  $\Gamma$ -K' et environ au 2/3 de zone dans la direction  $\Gamma$ -M' conduisant à une surface de Fermi calculée prenant la forme d'une étoile à six branches très proche de celle calculée dans la phase haute température  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  de l'interface Pb/Ge(111) (figure 4.1, [62]).

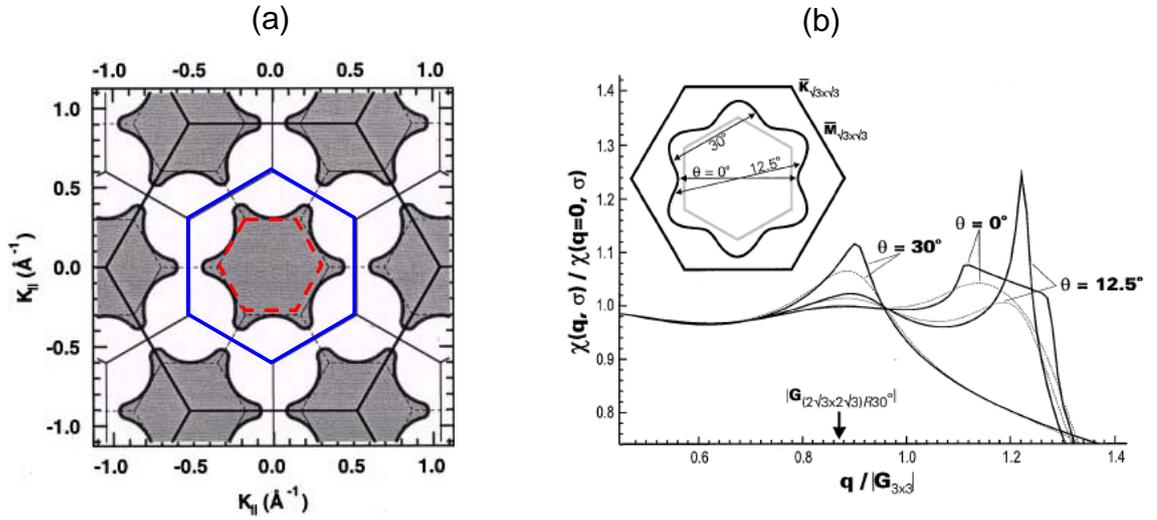


FIGURE 4.1 – Représentation schématique des zones de Brillouin correspondant à : (a)  $1 \times 1$  (trait noir),  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (trait bleu) et  $3 \times 3$  (trait rouge) et contour de Fermi calculé pour l'interface Pb/Ge(111) (fleur); (b) Fonction de Lindhard calculée à  $T \approx 0$  (trait noir) et à température ambiante (trait pointillé); insert : zone de Brillouin et contour de Fermi calculés pour l'interface Sn/Ge(111) (fleur).

Cependant, expérimentalement nous observons une phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  fortement isolante à la fois pour K/SiB et dans une moindre mesure Cs/SiB, ceux-ci ne présentant pas de surface de Fermi mais plutôt un gap supérieur à 500 meV. En revanche, le band mapping réalisé sur le dépôt optimal de Cs à  $E - E_F \approx 600$  meV permet de mettre en évidence une pseudo-surface de Fermi presque circulaire finalement assez proche des surfaces de Fermi mesurées pour Pb,Sn/Ge(111) et Sn/Si(111). En revanche, pour les systèmes Pb,Sn/Ge(111), la phase haute température est bien métallique et la surface de Fermi est celle présenté en figure 4.1-a, [62]. Dans ces systèmes, la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  est une transition connectant deux phases métalliques. En effet, seul un gap partiel est ouvert en quelques points de la surface de Fermi. Cette mise en ordre a été d'abord analysée comme une transition du type onde de densité de charges induit par le couplage avec le réseau [60, 61]. La faible possibilité d'emboîtement de la surface de Fermi a conduit à considérer d'autres mécanismes comme l'interaction électron-électron [56], ou la mise en ordre magnétique [64]. Finalement, le modèle de fluctuations dynamiques permet de comprendre cette transition ordre désordre : la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  est en réalité une structure moyenne à haute température issue de la fluctuation des atomes de la reconstruction  $3 \times 3$  [65],[66]. En

effet, le modèle  $1U2D$  propose que l'ordre  $3 \times 3$  soit associé au mouvement vertical des adatoms de silicium avec 1 adatome de Sn haut et deux adatoms de Sn bas en accord avec les images STM. Dans ce modèle, la structure de bande de surface comporte un état plein associé aux adatoms de Sn en position basse présentant un gap, un état demi-rempli métallique associé aux adatoms de Sn en position haute ainsi qu'un état inoccupé supplémentaire en accord avec la structure de bande et la surface de Fermi mesurée [113, 114]. La déconvolution de raie XPS de Sn-4d met en évidence trois contributions principales, l'une étant associée à l'atome haut  $C_1$  et les deux autres aux deux atomes bas  $C_2, C_3$ . Dès mesures STM récentes montrent une légère différence de hauteur entre les deux atomes bas ce qui valide la déconvolution des raies XPS. Les atomes en position haute correspondent à la densité de charge maximum en accord avec la plus faible énergie de liaison pour la contribution  $C_1$  [67]. Le fait que la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  soit en réalité une  $3 \times 3$  fluctuante, est démontré par la persistance des trois contributions au spectres XPS à température ambiante celui-ci étant finalement peut modifié à la transition. En revanche, le STM met en évidence une  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  car cette technique effectue une moyenne dans le temps. Néanmoins, l'étude des fluctuations temporelles du courant tunnel met cependant en évidence ces fluctuations à l'échelle atomique [115]. Dans le cas de Sn/Si(111), la phase  $3 \times 3$  n'a jamais été mis en évidence en LEED et il a été montré que la distorsion verticale associée aux adatoms de Sn était inférieure à  $0.06 \text{ \AA}$  soit à un facteur 5 plus petit que celle obtenue dans Sn/Ge(111) [52]. Dans Sn/Ge(111), la phase intermédiaire reconstruite en  $3 \times 3$  est métallique, son caractère métallique étant assuré par un état de surface demi-rempli. Néanmoins, en accord avec les prédictions du modèle de fluctuations dynamiques, le système transite en dessous de 30 K vers un phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  isolante associée à un état isolant de Mott [68]. Pour Sn/Si(111) le même type de transition vers une phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  isolante est observée avec un gap inférieure 100 meV [52].

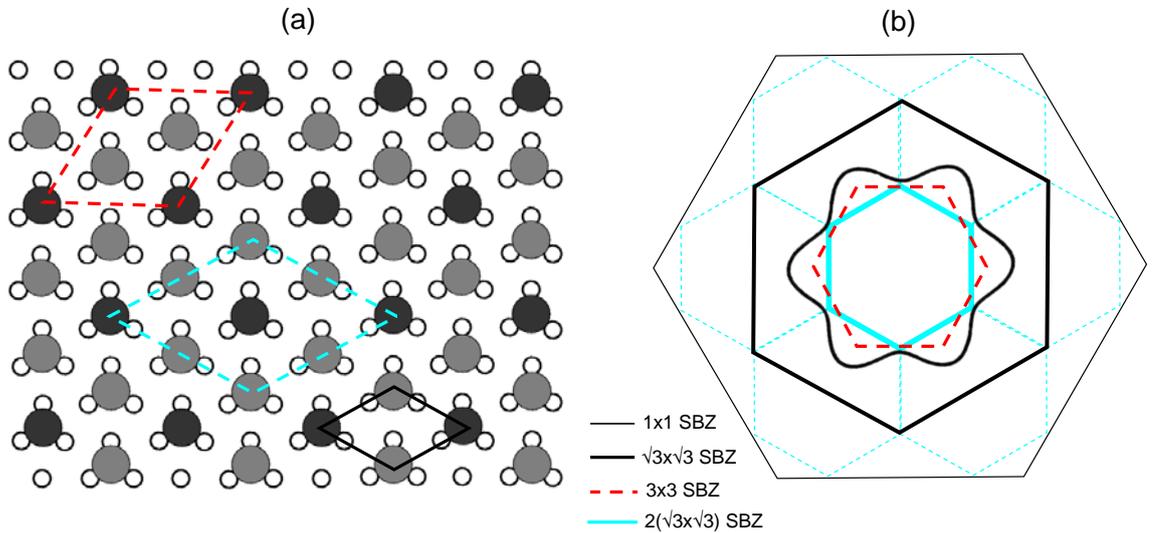


FIGURE 4.2 – (a) Représentation schématique des reconstructions :  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ,  $3 \times 3$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ; (b) Surfaces de Fermi pour les reconstructions :  $1 \times 1$ ,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ,  $3 \times 3$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ .

Finalement, les reconstructions  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $3 \times 3$  sont en compétition dans ces interfaces semi-conductrices présentant un réseau triangulaire d'adatoms. Il est important de constater la similarité des phases  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  observée pour K/SiB et  $3 \times 3$  observé dans Pb,Sn/Ge(111) comme le montré les figures 4.1,4.2. En effet, la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est une phase possible dans le système Pb,Sn/Ge(111) compte-tenu de la forme de la surface de Fermi qui laisse apparaître trois vecteurs d'emboîtement partiel de la surface de Fermi qui sont

$2k_F = q_{2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})} = 1.04 \times q_{3 \times 3}$ ,  $2k_F = 1.2 \times q_{3 \times 3}$  et  $2k_F = q_{3 \times 3}$  comme illustré en figure 4.1-b. Seuls le premier ( $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ) et le dernier cas ( $3 \times 3$ ) correspondent à une direction de haute symétrie. Il est intéressant de remarquer que les zones de Brillouin reconstruite en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  et en  $3 \times 3$  sont presque de même taille ( $a_{3 \times 3} = 11.55 \text{ \AA}$  et  $a_{2\sqrt{3}} = 13.3 \text{ \AA}$ ) mais tournées de  $30^\circ$  l'une par rapport à l'autre (figure 4.2-b). En effet, le point  $M''_{3 \times 3}$  ( $k=0.31 \text{ \AA}^{-1}$ ) est confondu avec le point  $K''_{2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})}$  ( $k=0.31 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ainsi la forme réelle de la surface de Fermi pourrait favoriser l'une ou l'autre des reconstructions dans un approche où le couplage électron-phonon jouerait un rôle. Il est donc naturel d'observer une phase reconstruite en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  dans ces systèmes ce que nous mettons en évidence pour les couches ultra-minces d'alcalins/SiB.

Néanmoins, l'interprétation des propriétés physique des interfaces alcalin/SiB en termes d'onde de densité de charge en couplage faible (transition de Peierls) est à exclure pour les raisons suivantes : (i) la transition est de type isolant-isolant avec une absence de surface de Fermi dans la phase haute température ; (ii) le gap est peu modifié à la transition et n'est pas relié à la température de transition par un loi BCS. En revanche, le repliement de la bande à  $k = k_{1/2}$  ainsi que la forte dépendance en température de la largeur de raie laisse à penser qu'on attend plutôt un régime de couplage fort.

#### 4.2.2 Modèle de fluctuations dynamiques-reconstruction $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$

Compte-tenu des similitudes entre les reconstructions en  $3 \times 3$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  on peut se demander si le modèle de fluctuations dynamiques peut permettre d'expliquer l'établissement de la reconstruction en  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  dans l'interface alcalin/SiB. Pour cela, nous avons pris contact avec F.Flores et J.Ortega de l'université autonome de Madrid qui sur la base de nos travaux expérimentaux ont essayé de simuler cette nouvelle reconstruction par le calcul. Les calculs ab-initio présentés ici sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinant un code de type orbitale localisée (FIREBALL96) avec un code de type onde plane [66]. La recherche de la configuration d'énergie minimale a été effectuée à l'aide du code FIREBALL96 alors que le code basé sur les ondes planes a été utilisé pour affiner les résultats.

La structure reconstruite en  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  proposée à partir de ces calculs est associée à un minimum d'énergie totale  $\Delta E_T = E_{\sqrt{3} \times \sqrt{3}} - E_{2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}} = 0.14 \text{ eV}$ . Cette reconstruction est associée à un mouvement latéral des atomes de K depuis le site  $H_3$  vers les site  $T_4'$  (figure 4.3). Dans le même temps, les adatoms de Si les plus proches des potassium s'élèvent par rapport au plan de la surface alors que les autres adatoms de Si, plus éloignés s'abaissent (figure 4.3). La différence de hauteur entre les adatoms de Si en position haute et basse est d'environ  $0.3 \text{ \AA}$ . Ceci est comparable aux valeurs obtenus pour Sn/Ge(111) ( $0.3 \text{ \AA}$ ) et Pb/Ge(111) ( $0.4 \text{ \AA}$ ) [66]. La structure électronique calculée respectivement pour les phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  est présentée dans le figure 4.4.

Dans la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  on observe un état de surface demi-rempli de symétrie s-pz conférant à la surface un caractère métallique. Tous les adatoms de Si contribuent de la même façon à cet état (figure 4.4-b,c). En revanche, la phase reconstruite en  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  laisse apparaître un gap total de  $300 \text{ meV}$  dans la structure de bande conférant à la surface un caractère semi-conducteur. Dans ce cas, les adatoms de Si en position haute contribuent à la densité d'états occupés (figure 4.4-e) alors que ceux en position basse contribuent à la densité d'états inoccupés (figure 4.4-f). La figure 4.5 présente des calculs de dynamique moléculaire qui montrent l'évolution de la hauteur des adatoms de Si haut et bas en fonction du temps pour trois températures différentes (figure 4.5-a,b-c) ainsi que les déplacements latéraux observés pour chaque atome de surface (K et adatoms de Si) (figure 4.5-d). Les fluctuations de hauteur augmentent avec la température jusqu'à inversion des hauteurs des adatoms en fonction du temps, ceci conduisant à désordonner la reconstruction en  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$ .

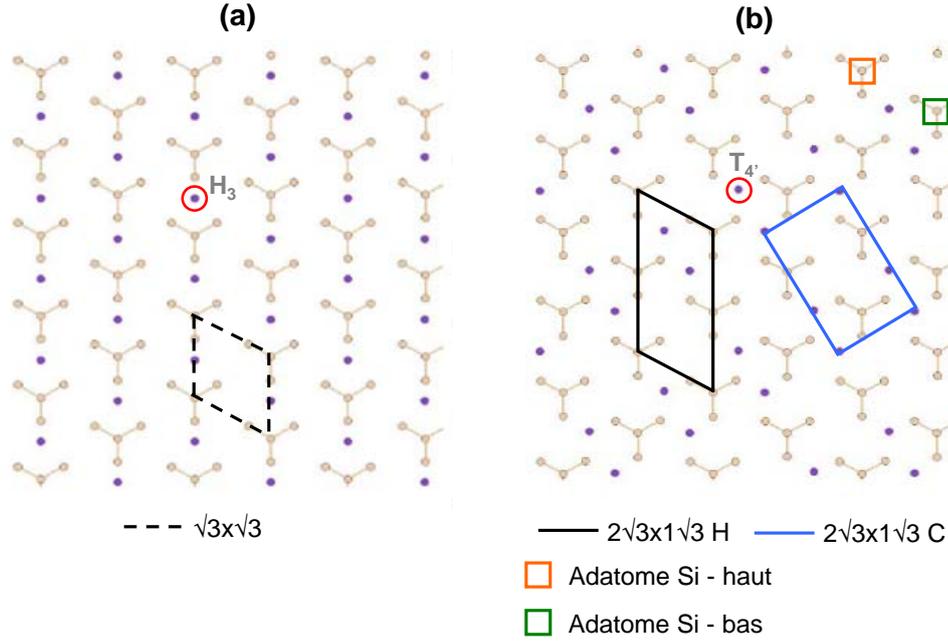


FIGURE 4.3 – Représentation schématique des phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (a) ;  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  (b).

En effet, au delà de la température ambiante les fluctuations de hauteur induites par la température sont supérieures à la différence de hauteur entre les adatoms de Si haut et bas. Dans ces conditions la phase haute température  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ne présente pas une structure plane mais plutôt fluctuante associée à la fluctuation de la phase  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$ . De plus, le mouvement vertical des adatoms de Si est accompagné d'un mouvement latéral des adatoms de potassium entre les sites  $H_3$  et  $T_{4'}$  (figure 4.5-d). En moyenne, le site préférentiel d'adsorption est donc bien le site  $H_3$ . A l'image de la transition  $3 \times 3 \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  observée dans Pb,Sn/Ge(111), la transition  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3} \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  mise en évidence par les calculs ab-initio est une transition du type ordre-désordre induite par les fluctuations dynamiques [66]. Malheureusement, nous ne disposant pas des spectres de phonons calculés pour la surface K/SiB. Néanmoins, le mécanisme proposé à la fois pour les interfaces Pb,Sn/Ge(111) et K/SiB doit impliquer un mode de phonon de faible énergie ( $< 10$  meV) [111]. Une modulation de la densité de charge est attendue pour les adatoms de Si en position haute et basse conduisant ainsi à deux sites d'adatoms de silicium présentant un environnement local différent.

Même si ce modèle des fluctuations dynamiques permet de comprendre la transition  $3 \times 3 \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  dans Pb,Sn/Ge(111), il semble ne pas pouvoir décrire la transition  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . En effet, les diagrammes LEED présentés dans ce travail expérimental pourraient s'expliquer par une reconstruction  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  présentant trois domaines à  $120^\circ$ . Néanmoins, nos résultats STM sur les couches de K,Cs/SiB au taux optimal mettent clairement en évidence le quadruplement de la maille de surface à l'échelle atomique en accord avec une reconstruction  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ . De plus, les mesures de photoémission résolues en angle indiquent clairement l'existence d'un gap élevé dans la phase haute température ( $2\Delta > 1.5$  eV) augmentant significativement dans la phase basse température. Ceci constitue un désaccord profond avec le caractère métallique associé à la  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  fluctuante dans les calculs ab-initio. En revanche, à l'image des études XPS réalisées dans les interfaces Pb,Sn/Ge(111), nos mesures de photoémission sur les raies de coeur démontrent l'existence de plusieurs sites en surface associés à une modulation de la densité de charge et ce quel que soit la phase considérée. Dans le cas particulier des interfaces K,Cs/SiB, il existe au moins deux sites de bore ainsi que deux sites d'adatoms de Si en surface

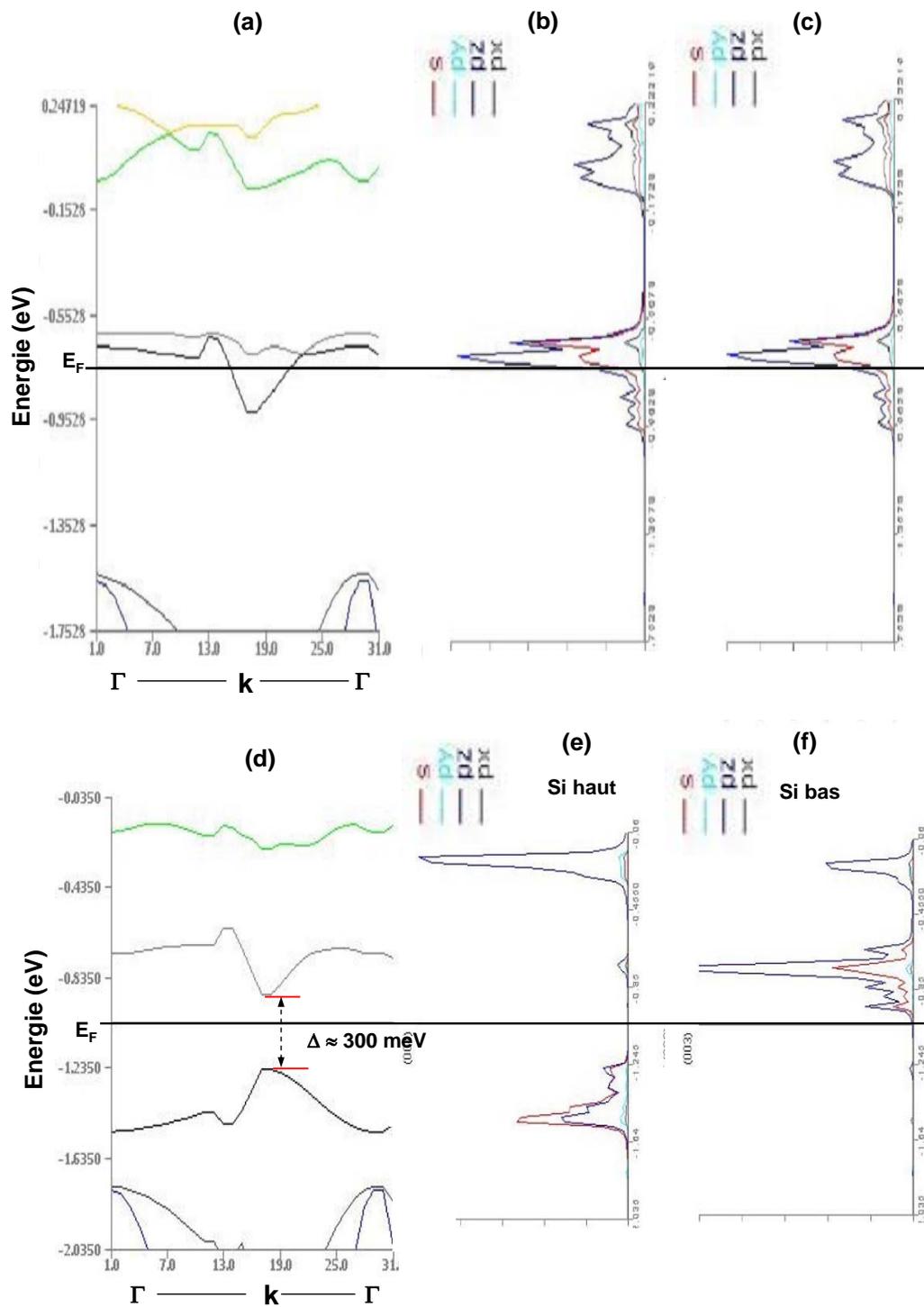


FIGURE 4.4 – (a) Structure électronique calculée pour la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ; densité d'états électroniques calculés pour la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  associés à deux adatoms de Si haut (b) bas (c); Structure électronique calculée pour la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ ; Spectres de densité d'états électroniques associés à la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ , calculés pour un adatome de Si haute (e) et un adatome de Si bas (f).

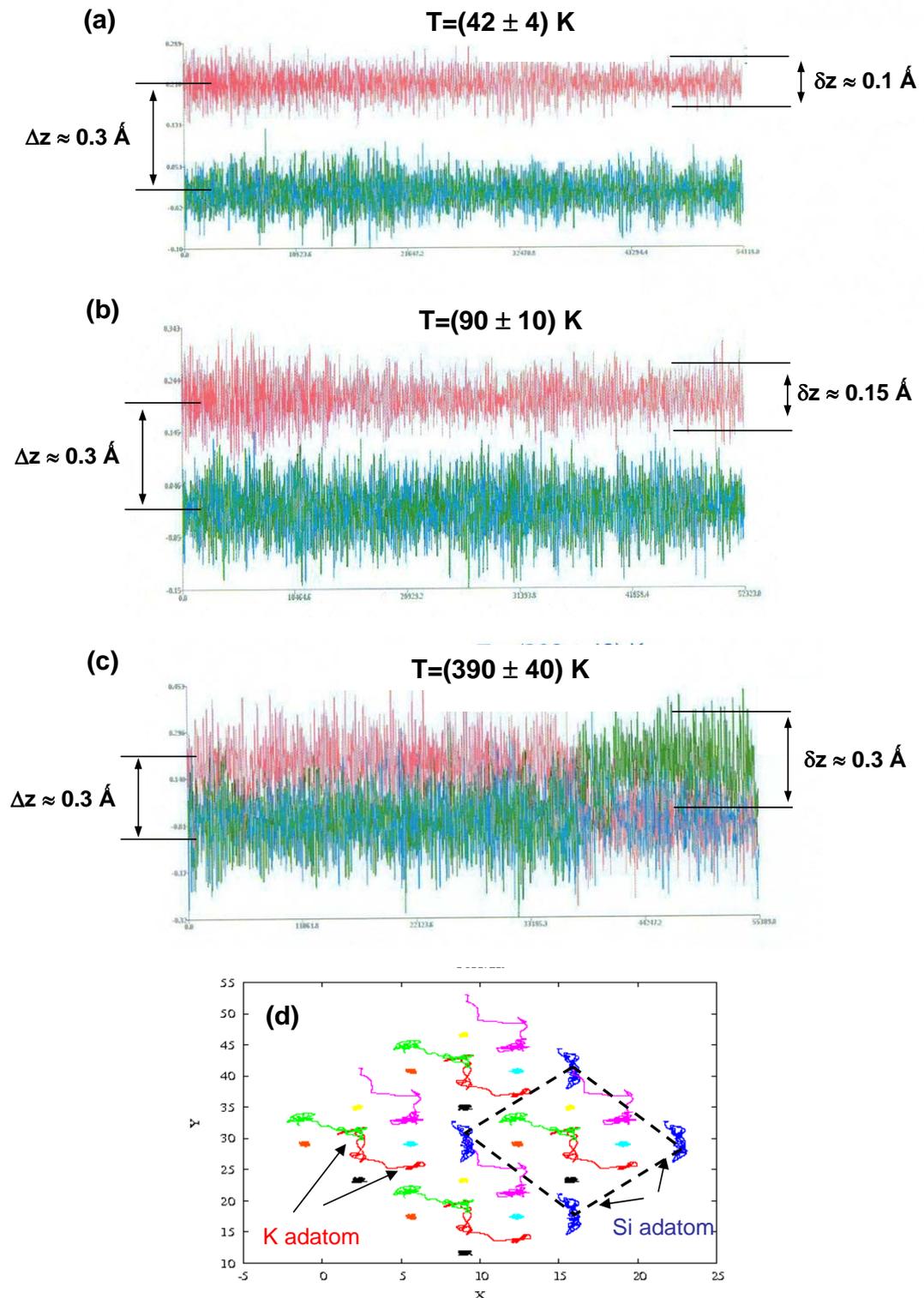


FIGURE 4.5 – Calculs de dynamique moléculaire de la hauteur des adatoms de Si haut et bas en fonction du temps pour trois températures différentes : (a) 42 K, (b) 90 K et (c) 390 K; (d) Calculs des déplacements latéraux observés pour chaque atome de surface (K et adatoms de Si).

associé à les environnements locaux différents. En accord avec le modèle de fluctuations dynamiques proposé, un de deux sites pourrait correspondre à une densité de charge équivalente à celle observée sur le substrat indiquant un faible transfert électronique de l'alcalin vers ces sites correspondant à des adatoms de Si en position basse. A l'inverse, le transfert de charge vers les adatoms de Si en position haute serait plus important en accord avec la distance  $K - Si_{Ad}$  plus courte. De plus, le site d'adsorption  $H_3$  déterminé par optimisation de la structure moyenne  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  par IV-LEED est en bon accord avec la position moyenne de l'alcalin dans la structure  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  fluctuante (haute température).

Même s'il existe des fortes similitudes entre les interfaces Pb,Sn/Ge(111) et K,Cs/SiB il apparaît difficile de comprendre nos données expérimentales à l'aide des calculs de structure de bande et en particulier dans le cadre du modèle de fluctuations dynamiques. Un gap de plus de 1.5 eV ne peut-être expliqué qu'en prenant en compte un fort couplage électron-phonon et/ou une forte interaction électron-électron. On pourrait imaginer une transition ordre-désordre  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  favorisant l'apparition d'une phase de Mott à cause de la réduction de la largeur de bande qui entraînerait une augmentation du rapport  $U/W$ . Ceci pourrait expliquer la forte valeur du gap, bien au delà de celle donnée par les calculs ab-initio. Dans ce cas la phase de Mott serait associée à une phase présentant une modulation de charge comme dans le cas du composé  $1T - TaSe_2$  [13].

## 4.3 Approche en couplage fort : le modèle de Holstein-Hubbard

### 4.3.1 Le modèle de Holstein-Hubbard

Dans tous les cas, il apparaît difficile d'expliquer nos données expérimentales sur la base des théories de couplage faible ou bien sur des arguments de structure de bandes seuls. Il est donc nécessaire d'aller plus loin en faisant appel à des modèles à N-corps intégrant à la fois le couplage e-ph et les interactions e-e. En effet, ces deux aspects semblent être les ingrédients nécessaires à la description des propriétés physiques de ces interfaces alcalins/SiB, en particulier pour une description correcte de l'état fondamental. Dans ces conditions, le modèle de Holstein-Hubbard constitue le modèle générique qui permet de prendre en compte à la fois le couplage avec le réseau sous la forme du couplage des électrons avec un phonon localisé d'énergie  $\hbar\omega_o$  ainsi que la répulsion de Coulomb  $U$  défavorisant la double-occupation d'un site. Les paramètres microscopiques associés au Hamiltonian de Holstein-Hubbard (équation 4.1) décrivant le système sont l'intégrale de saut  $t$ , l'énergie de phonon  $\hbar\omega_o$ , la répulsion de coulomb  $U$  ainsi que le couplage e-ph  $g$ .

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \hbar\omega_o \sum_i a_i^\dagger a_i + g\hbar\omega_o \sum_i (a_i^\dagger + a_i)(n_i - 1) \quad (4.1)$$

Les propriétés physiques associées à ce modèle sont gouvernées d'une part par l'énergie cinétique de délocalisation matérialisée par la largeur de bande  $W$  ( $W=4t$  à 1D,  $W=8t$  à 2D etc.) conférant au système un caractère itinérant et d'autre part par les interactions e-e et e-ph qui tendent à immobiliser les porteurs de charge au profit respectivement d'une phase isolant de Mott ou isolant bipolaronique. En effet, dans les milieux à caractère ionique, les porteurs de charge se couplent fortement aux modes de vibration du réseau prenant un caractère polaronique dans la limite de couplage fort, ceux-ci étant caractérisés par une mobilité fortement réduite. Une localisation des porteurs peut-être obtenue par appariement des électrons sur un même site ou bien sur des sites voisins conduisant à la formation de bipolarons.

Ce modèle a été très étudié ces 15 dernières années car c'est le modèle de base permettant d'étudier l'influence du couplage électron-phonon sur les propriétés physiques des systèmes corrélés tels que les cuprates, les manganites, les fullérènes etc. Il a été étudié en dimension 1 [103], en dimension 2 [116], et récemment en dimension infini par les techniques DMFT [117, 118]. Dans la limite où  $U \gg g$ , on est ramené au modèle de Hubbard ( $g=0$ ) qui devient le modèle t-J à demi-remplissage dans la limite basse énergie avec  $J$  de l'ordre de  $J \approx 4t^2/U$ . Celui-ci a été abondamment étudié à 1D ainsi qu'à 2D en topologie carrée et triangulaire. L'état fondamental est un état de type isolant de Mott présentant un gap  $2\Delta \approx U$ . Dans la limite  $g \gg U$ , on est ramené au modèle de Holstein ( $U=0$ ). En dimension  $D>1$  et pour des fréquences des phonons habituelles, un ordre de type onde de densité de charge apparaît au delà d'un certain couplage électron-phonon critique  $g_c$  tel que  $2g_c\hbar\omega_o/W = 0.4$  [119]. En couplage faible, l'établissement du gap de Peierls est directement lié à la brisure de symétrie du réseau à la transition métal-isolant. Celle-ci est plutôt du type displacive avec un gap petit ( $<100$  meV) et impliquant de faibles distorsions de réseau ( $<0.1$  Å) (cf. Chapitre, Section 1.2). En couplage fort, les changements de phases structuraux sont souvent associés à des transitions isolant-isolant présentant un caractère ordre-désordre prononcé. Les déplacements atomiques impliqués sont en général supérieurs à 0.1 Å et les gaps gouvernant l'énergie de stabilisation de l'onde de densité de charge supérieurs à 100 meV [18]. En fonction du ratio d'adiabaticité  $\alpha = \hbar\omega_o/t$ , l'état isolant est plutôt un isolant de bande traditionnel pour  $\alpha \ll 1$  ou bien un isolant bipolaronique pour  $\alpha \gg 1$  et  $g \gg 1$ . Dans le régime où on doit prendre en compte à la fois le couplage e-ph et les interactions e-e le modèle de Holstein-Hubbard peut-être mappé sur un modèle de Hubbard effectif dans lequel l'interaction e-e est renormalisée par le couplage e-ph  $V_{renorm} = U - 2g\hbar\omega_o$ ,  $E_{BP} = 2g\hbar\omega_o$  définissant l'énergie de formation des bipolarons. Ainsi en couplage fort, il y a compétition entre l'interaction e-e et le couplage e-ph pour déterminer l'état fondamental du système comme le montre le diagramme de phase à  $T=0$  K obtenu en dimension infini et présenté en figure 4.6 [117]. Dans la limite  $V_{renorm} > 0$ , le système se stabilise dans une phase du type isolant de Mott (MI, figure 4.6).

Dans le cas où  $2g\hbar\omega_o > U$ , l'interaction renormalisée devient attractive ce qui favorise la double occupation d'un site (négative U-centers) conduisant à un état fondamental de type isolant-bipolaronique (BPI, figure 4.6). Ainsi l'énergie élastique favorise localement l'appariement des électrons. Les deux types de phases isolantes (BPI vs MI) sont connectées par une ligne de transition du premier ordre isolant-isolant correspondant à  $U = 2g\hbar\omega_o$ . En règle générale, la formation de bipolarons localisés est accompagnée d'une modulation des paramètres de réseau associée à un ordre de charge caractérisé par une alternance de sites doublement occupés et vides. Ces régimes polaroniques et bipolaroniques ont été proposés pour décrire les propriétés physiques d'un certain nombre de matériaux ioniques comme les oxydes de titane [120], les oxydes de vanadium [121], certains oxydes de Fer [122] ou bien certains composés unidimensionnels comme  $(TaSe_4)_2I$  [13]. En particulier une grosse activité théorique a été développée au début des années 80 en liaison avec la théorie de la supraconductivité [123, 10, 124, 139, 140]. En effet, il a été prédit une transition à  $T=0$  K entre une phase isolante-bipolaronique et une phase supraconductrice en fonction de l'intensité du couplage e-ph [10]. Cette théorie a aussi été fortement discutée en liaison avec l'apparition de la supraconductivité à haute  $T_c$  [140]. Récemment la formation de bipolarons en topologie triangulaire a été proposée comme le moyen d'atteindre la supraconductivité à température ambiante [141].

### 4.3.2 Analyse des données dans le cadre du modèle de Holstein-Hubbard

Dans une approche en couplage fort, la transition métal-isolant est associée à la température de transition calculée en champ moyen  $T_{MF}$  ( $2\Delta/k_B T_{MF} \approx 3.5$ ) qui est en général très élevée ( $> 1000$  K). La phase isolante à température intermédiaire présente un gap mais le réseau n'est ordonné qu'à courte distance. En dessous d'une certaine température d'ordre (50-500 K), le

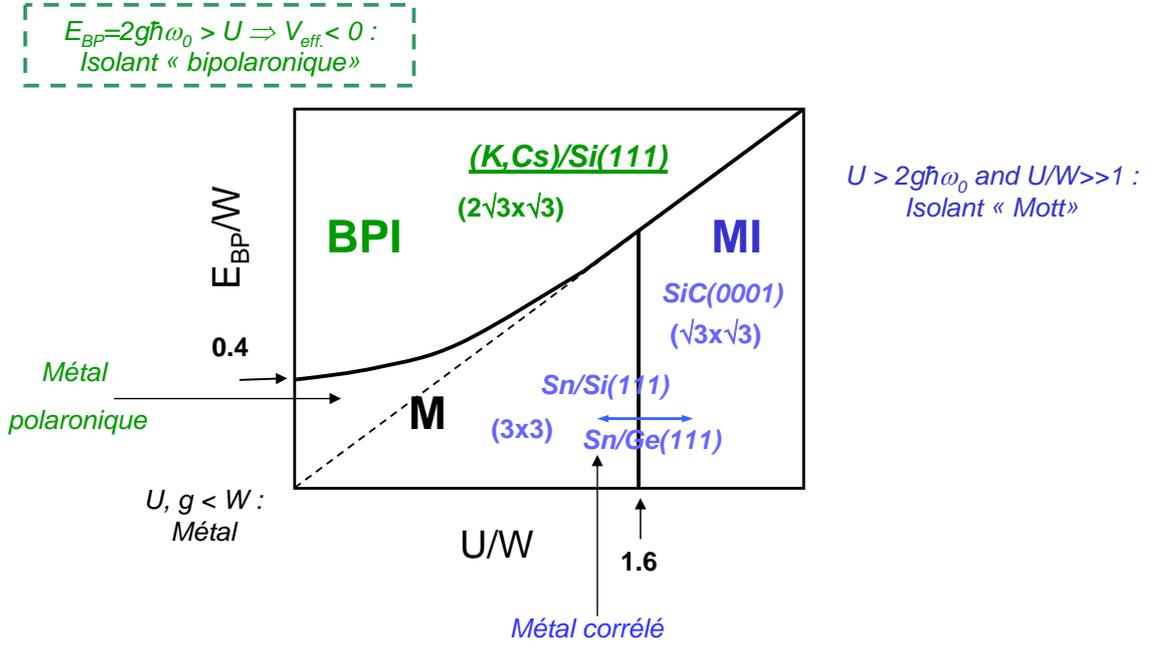


FIGURE 4.6 – Diagramme de phase  $(E_{BP}, U)$  associé au modèle de Holstein-Hubbard obtenu pour des calculs DMFT en dimension infini

réseau s'ordonne à longue distance sans changements majeurs des propriétés électroniques. La mise en ordre du réseau à longue distance est donc découplée de la mise en ordre électronique. De plus, les longueurs de corrélation sont faibles, au plus quelques mailles élémentaires. Il a été démontré que cette limite de couplage fort pouvait-être atteinte à la surface, en particulier pour certains bandes  $d$  localisées associées aux surfaces de W(001) et Mo(001) [19]. Le régime de couplage intermédiaire a été observé dans le cas d'états  $p$  dans les interfaces Sn, In/Cu(001) [18] avec dans ce cas des signatures à la fois du caractère ordre-désordre (grand gap) et displacif (grande longueur de corrélation structurale).

Le repliement de l'état de surface mise en évidence par photoémission au vecteur d'onde  $q_{2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})}$  associé au grand gap présent à la fois dans les phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (haute température) et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  (basse température) sont une indication en faveur d'une phase dimerisée ordonnée à courte distance. La mise en évidence d'au moins deux sites différents en termes de densité de charge locale par XPS à la fois pour les adatoms de Si ainsi que pour les atomes de B dans les phases haute et basse température plaide en faveur d'un ordre de charge local déjà établie dans la phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . L'établissement de la phase  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  en dessus de 270 K correspond à la mise en ordre à longue distance du réseau observée par LEED et de la modulation de charge mise en évidence par STM. Il a été montré que dans le régime de couplage fort les propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi ne constituent pas une condition nécessaire à la mise en ordre du réseau [125]. Cette transition isolant-isolant  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  peut donc s'interpréter comme une transition du type onde de densité de charge induite par le couplage électron-phonon dans le régime de couplage fort. Ceci est corroboré par les faibles longueurs de corrélation structurales ( $\xi \approx 3$  paramètres de maille) mise en évidence par LEED et STM associées à des valeurs de gap élevées  $2\Delta_{ARPES}^K = 1.6$  eV et  $2\Delta_{ARPES}^S = 1.3$  eV mesurés par photoémission.

Néanmoins, le fait d'observer (i) une forme de raie fortement dépendant de la température mettant en évidence un fort couplage avec un mode de phonon particulier, (ii) un ordre de charge interprété comme une alternance de sites doublement occupés et vides, pourrait-être une indication de la réalisation dans ces systèmes d'une phase de type isolant-bipolaronique sur un réseau triangulaire. En effet, le ratio d'adiabaticité est proche de 1 ( $\hbar\omega_o/t \approx 0.8 - 1$ ) plaçant le système dans la limite polaronique.

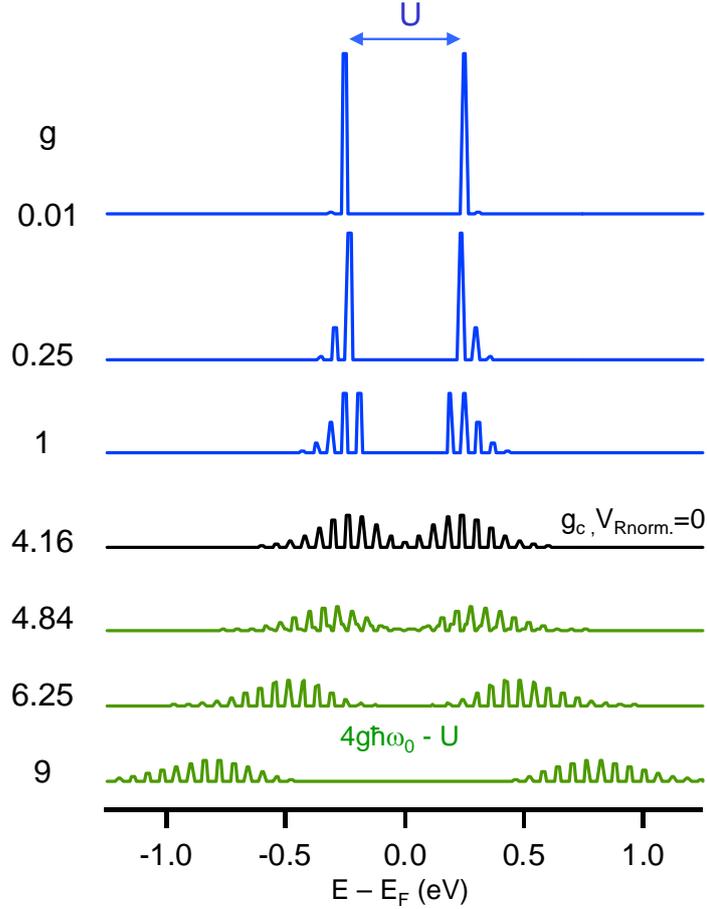


FIGURE 4.7 – Comportement de la fonction spectrale  $A(E)$  en fonction de  $g$  pour une valeur de  $U$  fixée

Dans le but d'identifier les effets de différents couplages ( $g, U$ ) sur les spectres de photoémission nous avons calculé la fonction spectrale  $A(E)$  dans un modèle de type Holstein-Hubbard en ne prenant en compte que le terme d'interaction e-e et le couplage e-ph sur la base des références [126, 106]. Le comportement de la fonction spectrale  $A(E)$  en fonction de  $g$  pour une valeur de  $U$  fixée est présentée en figure 4.7.

Dans le régime de couplage faible  $g \ll 1$ , la fonction spectrale présente deux contributions de part et d'autre du niveau de Fermi représentant la bande de Hubbard inférieure séparée de la bande de Hubbard supérieure par le gap de Mott  $2\Delta = U$ . L'augmentation de  $g$  conduit à habiller ou élargir la bande de Hubbard inférieure par les modes de phonons. Au couplage critique  $g_c = U/2\hbar\omega_o$  l'élargissement dû aux phonons conduit à l'apparition de poids spectral proche du niveau de Fermi. Au delà du couplage critique la fonction spectrale est constituée de deux

contributions fortement élargies par les phonons, mais cette fois-ci le gap total est dans ce cas donné par  $\Delta = 4g\hbar\omega_o - U$ . Ainsi, dans un isolant-bipolaronique le gap mesuré par photoémission est donné par  $\Delta_{ARPES} = 2g\hbar\omega_o - U/2 = E_{BP} - U/2$  [127]. Nos données de photoémission dans l'interface K/SiB mettent en évidence un fort couplage  $g \approx 8$  avec un mode de phonon d'énergie  $\hbar\omega_o \approx 55$  meV conduisant à  $2g\hbar\omega_o \approx 880$  meV. A l'inverse, la première analyse faite en 1997 dans le modèle de Hubbard interprétait le gap mesuré par ARPES à température ambiante par  $\Delta_{ARPES} = U/2 \approx 800$  meV. Ainsi nous avons tenté de simuler nos données expérimentales dans le cadre du modèle HH pour différentes valeurs de paramètres  $g, U$  (figure 4.8-b).

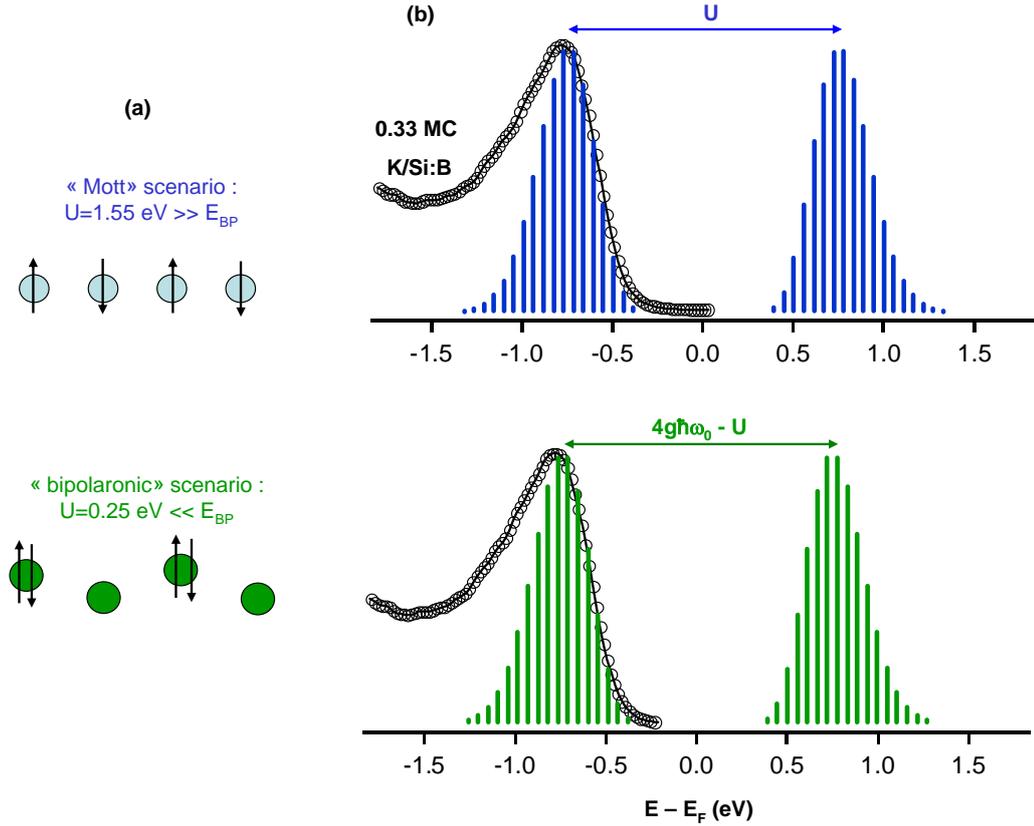


FIGURE 4.8 – (a) Représentation schématique des phases structurales à 1D avec un site occupé par atome (scénario de Mott) et alternance de sites doublement occupés (scénario bipolaronique); (b) Ajustement des données expérimentales dans le régime de Mott (haut) et bipolaronique (bas).

Il est en effet possible d'ajuster les données expérimentales dans le régime de Mott pour des paramètres  $U = 1.55$  eV,  $g = 8$  et  $\hbar\omega_o = 55$  meV. Le couplage avec les phonons conduit juste dans ce cas à un élargissement de la bande de Hubbard inférieure dépendant de la température. Ce comportement est complètement équivalent à celui observé par photoémission dans les cuprates pour lesquels le couplage e-ph conduit à un élargissement de la bande Hubbard inférieure [128, 104, 129]. Dans ce modèle la différence de position de la bande de Hubbard observée dans le cas du K et Cs pourrait s'expliquer par une réduction de 0.3 eV de  $U$  dans le cas de Cs. Par ailleurs, à l'image de ce qui a été observé par substitution  $O_{16}-O_{18}$  dans les cuprates, il n'est pas exclue d'observer dans ce régime de Mott un effet isotopique substantiel, la substitution K-Cs pouvant entraîner la modification de  $g$  ou bien de  $\hbar\omega_o$  [130, 131]. En principe la phase de Mott est une phase uniforme c'est à dire ne présentent pas de modulation des paramètres de réseau ni de modifications du taux d'occupation de chaque site (figure 4.8-a). C'est par exemple

le cas pour la transition métal-isolant ( $3 \times 3 \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) observée en dessous de 30 K dans Sn/Ge(111), la phase basse température présentant une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  associée à un seul site d'adotome de Sn par maille [68]. Si le gap est associée à une phase de Mott cela conduit à une répulsion électronique  $U \approx 0.2 - 0.3$  eV. Il en va de même pour Sn/Si(111) avec une transition métal-isolant en dessous de 100 K et un gap conduisant à la même valeur de  $U$  [59, 68]. Néanmoins dans certains composés, comme dans le cas  $1T - TaSe_2$  il a été montré que l'établissement d'une onde de densité de charge pouvait conduire à une diminution de la largeur de bande favorisant ainsi l'apparition d'un état du type isolant de Mott [132]. D'autre part, en présence d'une interaction d'échange antiferromagnétique, le couplage avec le réseau peut conduire à une transition du type spin-Peierls correspondant à l'apparition d'un couplage d'échange alterné associé à une distorsion de réseau [83]. Néanmoins, cette interprétation conduit curieusement à une valeur de  $U$  très élevé ( $>1.6$  eV) assez loin de celle obtenue pour Sn/Ge(111) et Sn/Si(111).

A l'inverse dans le régime de l'isolant-bipolaronique il est possible d'ajuster les données expérimentales avec  $U \approx 0.25$  eV,  $g \approx 8$  et  $\hbar\omega_o = 55$  meV. Dans ce cas, l'énergie de formation des bipolarons  $E_{BP} = 2g\hbar\omega_o \approx 880$  meV est sensiblement renormalisée par la répulsion de Coulomb supposée plus faible  $U/2 \approx 0.25$  eV conduisant à un gap mesuré en photoémission principalement déterminé par le couplage avec le réseau. Dans ce modèle, la diminution de la position en énergie de l'état de surface dans le cas du Cs par rapport au K peut s'interpréter soit par une diminution du produit  $g\hbar\omega_o$  soit par une augmentation de  $U$ . Du fait de la plus faible électronégativité du Cs (par rapport au K), on s'attendrait à une augmentation de la polarisabilité du milieu donc de  $g$ . En revanche, le Cs ( $A=132$ ) étant plus lourd que le K ( $A=39$ ) il devrait contribuer à abaisser fortement les fréquences de vibration à condition qu'il soit impliqué dans les modes de vibration typiques de cette surface. Néanmoins, la comparaison de l'état de surface mesuré à 100 K dans la direction  $\Gamma - K'$  pour les deux interfaces 0.33 MC (K,Cs)/SiB met en évidence un produit  $g\hbar\omega_o$  sensiblement identique.

Aucune étude expérimental de spectroscopie par perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HR-EELS) et théorique du spectre de phonons n'a été effectuée à ce jour sur ces interfaces alcalin/SiB. Néanmoins, on trouve un certain nombre d'informations dans la littérature concernant ces deux aspects sur les surfaces de  $Si - 7 \times 7$  ainsi que sur les interfaces *alcalin/Si - 7 \times 7*. Les calculs du spectre de phonons associé à la surface de Si(111) reconstruit en  $7 \times 7$  mettent en évidence un mode de vibration localisé d'énergie  $570 \text{ cm}^{-1} \approx 66$  meV ainsi qu'au moins deux autres modes de vibration à 285 (33 meV) et  $356 \text{ cm}^{-1}$  (41 meV) en accord avec les spectres HR-EELS expérimentaux. Le mode à 66 meV est associé à une élongation du tétraèdre de Si incluant le mouvement vertical de l'adotome alors que les deux autres modes sont plutôt des modes de cisaillement [133, 134]. Le couplage des électrons de surface avec ces modes de phonons a été clairement mis en évidence par la dépendance en température des spectres de photoémission mesurés sur la surfaces de  $Si(111) - 7 \times 7$  [28]. En dépit du caractère métallique de cet état de surface, un fort couplage e-ph a été déduit de la variation linéaire de la largeur de raie avec la température conduisant à une renormalisation de la masse effective proche du niveau de Fermi [28]. D'autre part, des mesures récentes de spectroscopie tunnel sur les lacunes de bore de la surface de SiB reconstruite en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  mettent en évidence un fort couplage ( $g \approx 9$ ) des électrons participant au transport tunnel avec un mode de phonon d'énergie  $\hbar\omega_o = 31$  meV. Celui-ci est à nouveau associé à une élongation du tétraèdre de Si incluant l'adotome de Si à la surface et l'atome de B en subsurface. Les déplacements atomiques calculés associés à la relaxation du tétraèdre sont supérieures à 0.25 Å en accord avec le caractère fort du couplage. [89],[135]. Un mode de vibration localisé d'énergie 55 meV a été aussi mesuré dans l'interface  $K/Si(111) - 3 \times 1$  par HREELS, celui-ci étant attribué principalement aux vibrations verticales et latérales des atomes de Si en surface [136]. Par ailleurs il a été montré que les atomes de K et Cs intervenaient peu dans l'énergie de vibration en question. L'ordre de grandeur des

énergies typiques ( $\hbar\omega_o \approx 30 - 70$  meV), les modes de vibration caractérisant ces surfaces ainsi que l'intensité du couplage e-ph ( $g$ ) sont en bon accord avec nos simulations des spectres de photoémission. Dans la phase isolant-bipolaronique, on s'attend à une onde de densité de charge commensurable avec le réseau associée à une alternance de sites doublement occupés et vides ce qui est compatible avec nos mesures de photoémission sur les raies de coeur, LEED et STM. La vision moléculaire associée au modèle HH, en particulier le couplage avec un mode de phonon localisé, implique naturellement une longueur de corrélation structurale faible en accord avec nos donnés. Les calculs ab-initio mettant en évidence la possibilité de réaliser une structure  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  plaident en faveur d'une modulation de la liaison adatome de Si-surface gouvernée par le transfert de charge alcalin-adatome Si. Ceci est compatible avec le modèle d'onde de densité de charge en couplage fort dans la limite de l'isolant-bipolaronique que nous proposons ici [137].

Il intéressant de noter que le système alcalin/SiB n'est pas la seule interface pour laquelle la limite de l'isolant bipolaronique est supposée être atteinte. Dans les interfaces alcalin/GaAs(110), il a été montré que la capture de l'électron transféré depuis l'alcalin vers l'orbital pendante du Ga conduisait localement à une distorsion du réseau qui pourrait compenser totalement la répulsion de Coulomb [138]. Dans ce cas particulier l'interaction e-e renormalisée  $V_{renorm}$  a été évaluée à  $V_{norm} = -0.61$  eV pour le dépôt de Na,  $-0.35$  eV pour le K, celle-ci étant positive dans le cas du Cs. Ainsi dans le cas du Na et du K, l'interaction attractive médiée par le réseau assure le caractère isolant de l'interface [Penino-95]. Il a aussi été montré que la localisation par des effets polaroniques était favorisée en surface par la faible largeur de bande W et le caractère bidimensionnel [142, 123, 37].

Le composé modèle dont l'état fondamental est un état isolant-bipolaronique avéré est le composé  $Ti_4O_7$ . Celui-ci présente une phase métallique à haute température  $T > 150$  K, puis une phase intermédiaire semi-conductrice ordonnée à courte distance pour  $130 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ , ainsi qu'une phase semi-conductrice ordonnée à longue distance en dessous de  $130 \text{ K}$  associée à un doublement des paramètres de maille [120]. La phase métallique haute température est malgré tout associée à une forte résistivité électrique et une faible densité d'états au niveau de Fermi [143]. La plupart des changements de la structure électronique de  $Ti_4O_7$  ont lieu à la transition métal-isolant associée à la formation de paires  $Ti^{+3} - Ti^{+3}$  assimilées à la formation de bipolarons. Le fait que ces paires soit ordonnées ( $T < 130 \text{ K}$ ) ou bien désordonnées voire mobiles ( $130 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ ) n'influe pas significativement sur le poids spectral mesurées par photoémission [143]. Néanmoins, la diffusion des électrons pièges par une distorsion locale du réseau conduit à un processus de transport activé thermiquement (énergie d'activation) clairement mis en évidence dans le cas  $Ti_4O_7$  [120]. Le modèle de l'isolant bipolaronique a aussi été utilisé pour décrire les propriétés électroniques des Bronze de Vanadium [121] ainsi que la transition de Verwey dans l'oxyde de Fer  $Fe_2O_3$  [122].

A l'image du comportement observé dans  $Ti_4O_7$ , la reconstruction  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  est associée à un ordre de charge à longue distance et une distorsion de réseau impliquant un doublement des paramètres de maille. Les différences des propriétés électroniques mesurés par photoémission entre les phases  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  sont faibles : (i) la dispersion de l'état de surface, en particulier son repliement en milieu de zone est identique dans les deux phases ; (ii) le gap est faiblement renormalisé ( $\Delta E \approx 60$  meV) ; (iii) les mesures de photoémission sur les raies de coeur indiquent un ordre de charge à courte distance identique dans les deux phases. De plus, nos donnés de photoémission mettent en évidence un couplage fort avec un mode de phonon localisé compatible avec le spectre de phonons attendu dans ces systèmes. La phase  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  pourrait donc constituer une phase ordonnée à courte distance organisée en domaines de petits tailles et présentant des fluctuations dynamiques.

#### 4.4 modèles possibles de structure

Aucune de nos techniques expérimentales nous a permis à ce jour de déterminer la structure exacte des deux interfaces (K,Cs)/SiB. Il est possible néanmoins, de discuter les modèles possibles de structure compatibles avec nos résultats expérimentaux.

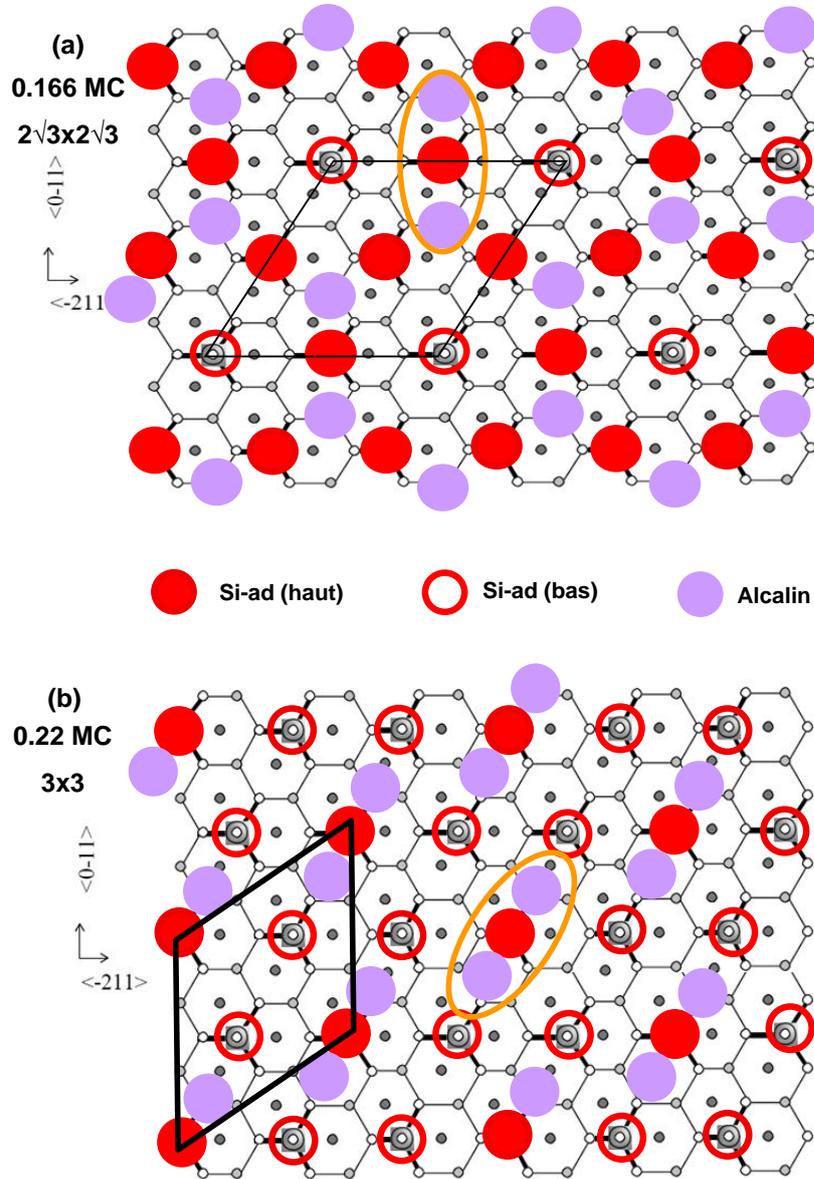


FIGURE 4.9 – Modèles de structure pour l'interface alcalin/SiB à 0.16 MC (a) et 0.22 MC (b).

Les figures 4.9, 4.10 et 4.11 présentent les différentes reconstructions possibles pour des taux de recouvrement compris entre  $1/6$  et  $1/2$  monocouche (MC). Ces structures potentielles ont été imaginées sur la base de quatre critères : (i) leur compatibilité avec l'existence de deux sites d'adatoms de silicium et de bore associés à une modulation du transfert de charge, celui-ci étant nul pour au moins un des deux sites ; (ii) en supposant que le transfert de charge soit associé à un déplacement latéral des alcalins entraînant un déplacement vertical des adatoms de Si vers le haut pour un raccourcissement de la distance alcalin-Si favorisant le transfert, et vers le bas pour un allongement de cette distance défavorisant le transfert de charge ; (iii) en essayant de respecter la symétrie de la modulation de charge états occupés/inoccupés observée par STM ;

(iv) en respectant le taux de recouvrement.

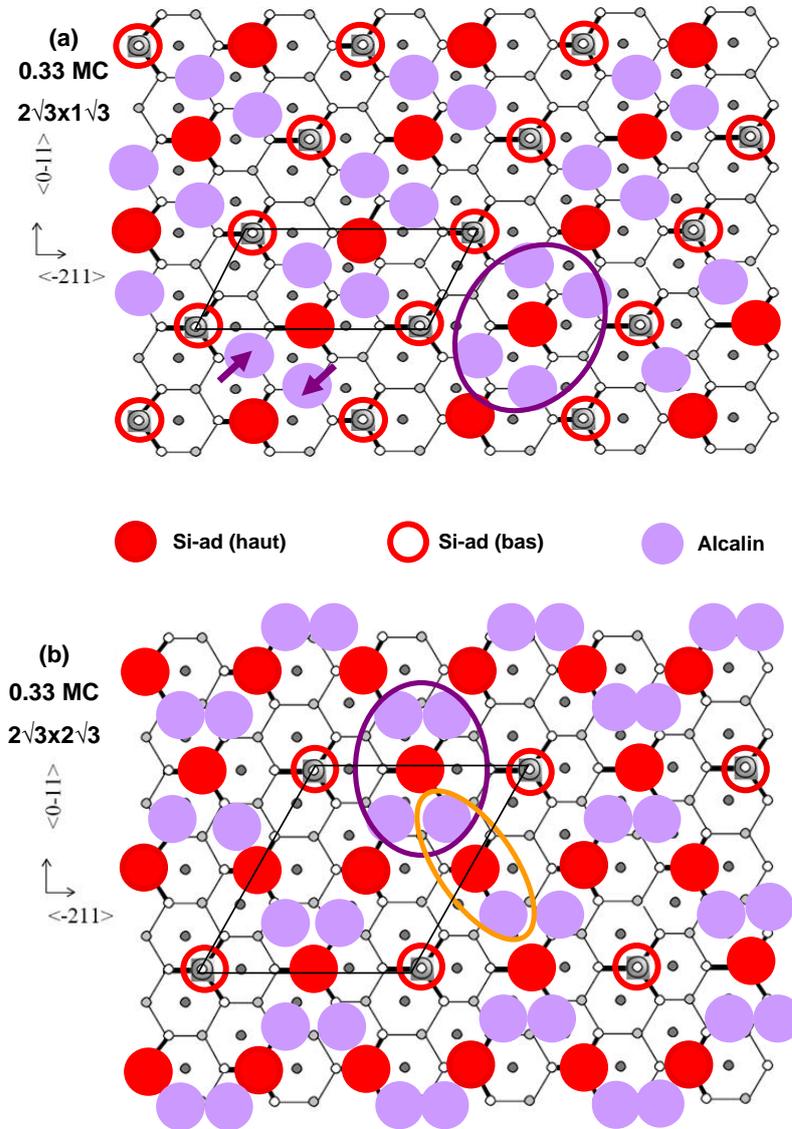


FIGURE 4.10 – Modèles de structure à 0.33 MC d'alcalin/SiB pour les reconstructions  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  (a) et  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  (b).

Même si le taux de couverture optimal a été identifié à  $1/3$  de MC dans la littérature, ce que nous avons confirmé par notre étude quantitative en XPS, le modèle de structure  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  proposé en figure 4.9-a pour  $1/6$  de MC pourrait-être en accord avec une partie de nos travaux. Il comporte deux sites d'adatoms de Si dans un rapport 1 : 3. Le transfert de charge implique un réseau en nid d'abeille alternant  $K_{ad}$  et  $S_{i_{ad}}$  qui correspondrait à l'image STM associée aux états occupés. En revanche, dans les états inoccupés on imagerait les adatoms de Si bas possédant une liaison pendante vide en accord avec l'XPS. De plus, le site d'adsorption serait ici le site  $T'_4$  en désaccord avec nos résultats d'IV-LEED. Le remplissage électronique correspond à 2 électrons pour 4  $S_{i_{ad}}$  par maille  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  ce qui correspond formellement au  $1/4$  remplissage donc à une surface métallique en désaccord avec le caractère fortement isolant observé par photoémission. De plus, cela supposerait qu'on se soit trompé d'un facteur 2 dans l'évaluation quantitative du taux de recouvrement. Si on augmente légèrement le taux de couverture de  $0.16 \rightarrow 0.22$  MC,

on peut comprendre l'apparition d'une reconstruction  $3 \times 3$  en accord avec nos données LEED. Celle-ci correspondrait à un adatome de Si en liaison avec deux alcalins et deux adatoms de Si peu liés en accord avec la raie XPS de B-1s obtenue à environ 0.25 MC (figure 4.9-b). Du point de vue du STM, cette reconstruction en  $3 \times 3$  serait tournée de  $30^\circ$  par rapport à la  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  à 0.16 MC et le contraste états occupés/inoccupés serait inversé, le réseau en nid d'abeille apparaissant cette fois-ci en tension positive. Le site d'adsorption pourrait-être dans ce cas aussi bien le site  $H_3$  que le site  $T'_4$ . Du point de vue des propriétés électroniques, on compte deux électrons pour trois adatoms de Si par maille  $3 \times 3$ .

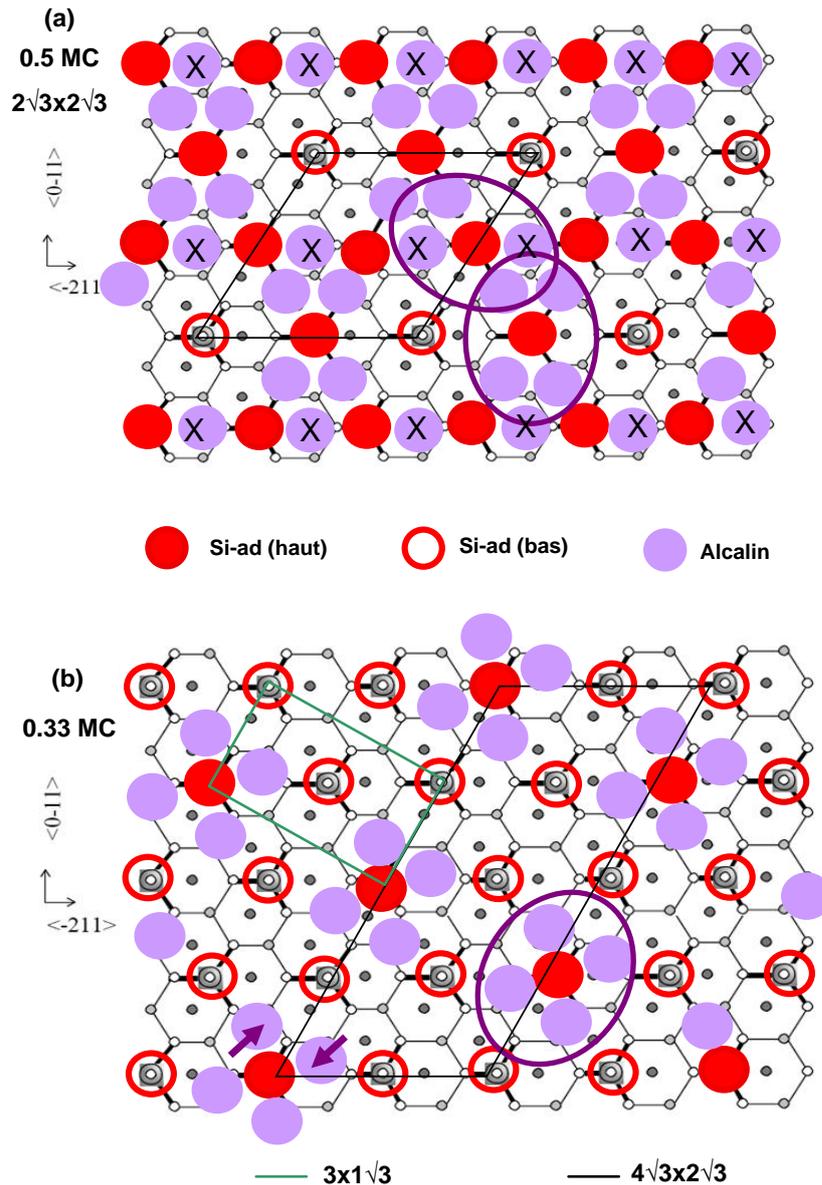


FIGURE 4.11 – Modèles de structure pour l'interface alcalin/SiB à 0.5 MC (a) et 0.33 MC (b).

Si on compare à l'interface 0.33 MC Sn/Si(111) il y a un électron de moins par maille  $3 \times 3$  ce qui pourrait expliquer le caractère isolant de l'interface 0.22 MC alcalin/SiB. Le cas de la reconstruction en  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  au taux de couverture optimal 0.33 MC (figure 4.10-a) à déjà été discuté dans la section consacrée au modèle des fluctuations dynamiques (section 4.2.2). Elle est en contradiction avec les images STM et les spectres de photoémission sur les raies de coeur

car elle supposerait un même nombre de sites d'adatoms de Si haut et bas. En revanche, il est possible d'imaginer une reconstruction  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  pour ce taux de recouvrement optimal à l'image de celle présente en figure 4.10-b. Celle-ci implique trois sites différentes d'adatoms de Si : un site sans transfert de charge, un site correspondant à un adatome de Si en liaison avec deux alcalins et un site correspondant à un adatome de Si en liaison avec quatre alcalins. Les deux adatoms de Si en liaison avec les alcalins contribueraient à la raie XPS à basse énergie de liaison alors que le site sans transfert de charge contribuerait à la raie XPS haute énergie de liaison, le ratio expérimental des deux contributions correspondant approximativement au ratio théorique 1 : 2. Ce modèle semble aussi compatible avec nos résultats STM : les électrons sont délocalisés sur le réseau en nid d'abeille formé par les liaisons *Alcalin-Si<sub>ad</sub>* avec au centre un adatome de Si sans électron additionnel. Dans ce cas, le site d'adsorption est bien le site  $H_3$  compatible avec nos données IV-LEED. Pour ce taux de couverture, on note la présence de quatre électrons de valence pour quatre adatoms de Si conduisant bien au demi-remplissage. Néanmoins, la modulation des intégrales de saut pourrait conduire à deux bandes pleines et deux bandes vides séparées par un gap à l'image de ce qui a été calculé pour la reconstruction  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  [111]. Pour des taux de recouvrement compris entre 0.33 et 0.5 MC (figure 4.11-a), la reconstruction en  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  pourrait-être conservée puis qu'il suffirait d'ajouter un adatome d'alcalin pour combler le troisième site  $H_3$  disponible dans une demi-maille  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (atome signalé par un croix). Pour finir une reconstruction  $4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  (figure 4.11-b) peut-être obtenue en dimérisant la reconstruction  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  présentée dans la figure 4.10-a perpendiculairement à la première dimérisation. Cette reconstruction est cependant en désaccord avec les raies XPS et les images STM.

Un aspect important à prendre en considération est la distance alcalin-alcalin dans les différents modèles de structure présentées. En effet en dessous de 0.22 MC, la distance minimale alcalin-alcalin est voisine de 6.65 Å c'est-à-dire bien supérieure à la distance observée dans le métal (4.54 Å (K) et 5.76 Å (Cs)). Pour des taux de couverture supérieurs, la distance alcalin-alcalin est fortement réduite à  $d_{T_4'-T_4} \approx 3.84$  Å (figure 4.10-a) pour la reconstruction  $2\sqrt{3} \times 1\sqrt{3}$  et  $d_{H_3-T_4} \approx 3.32$  Å (figure 4.10-b) pour la reconstruction  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ . Ceci explique certainement le décalage de raies XPS associées au K-2p, K-3p et Cs-4d vers les basses énergies de liaison au delà d'environ 0.25 MC en accord avec l'augmentation sensible de la densité électronique au site d'alcalin. Les calculs ab-initio présentés en section 4.2.2 mettent aussi en évidence l'impossibilité d'aller au delà du taux de couverture 0.33 MC correspondant à un atome d'alcalin par maille  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  ou 4 atomes d'alcalins par maille  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ . Une proposition a été faite de tester les différentes structures à 0.16, 0.33 et 0.5 MC par des méthodes ab-initio [111].

Pour finir, le modèle de structure associé à la reconstruction  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  correspondant au taux de couverture optimal est en adéquation avec le modèle de l'isolant bipolaronique développé sur un réseau triangulaire. Il présente une alternance de sites inoccupés et occupés donc une forte modulation de la densité de charge. Cependant, la distribution de charge associée aux liaisons pendantes occupées est certainement plus complexe que la simple double occupation de chaque orbitale pendante associée aux adatoms hauts qui n'est de toute façon pas complètement possible vu le nombre d'électrons disponibles (4 électrons pour trois adatoms de Si haut).

## 4.5 Conclusions et perspectives

Après une étude systématique des propriétés structurales et électroniques du substrat  $Si(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-B}$ , nous nous sommes intéressés dans ce travail aux couches ultra-minces de (K,Cs)/SiB en nous focalisant sur la relation structure/propriétés électroniques proche du taux optimal (0.33 MC). Nous avons mis en évidence une adsorption en site  $H_3$  associée à l'apparition d'un état de surface induit par le dépôt d'alcalin de symétrie  $pz$  en accord avec les calculs *ab initio*. Celui-ci présente un repliement de la dispersion en milieu de zone de Brillouin associé à un gap important plus élevé dans le cas du K. Le poids spectral additionnel proche du niveau de Fermi mesuré dans le cas du césium est attribué à un état du substrat modifié par les dépôts. Nous avons mis en évidence une nouvelle reconstruction de surface  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  en dessous de la température ambiante impliquant une distorsion de réseau et une modulation de charge associées au quadruplement de la maille de surface. Son apparition est associée à une faible augmentation du gap démontrant un gain d'énergie pour les électrons participant à l'état de surface. La structure de bande est en accord avec la symétrie  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  pour les deux types de reconstruction. De plus, la dépendance en température des spectres de photoémission suggère un fort élargissement Franck-Condon mettant en évidence un fort couplage électron-phonon. L'étude des raies de coeur met en évidence un ordre de charge local à la surface identique pour les deux reconstructions  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  et  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ .

Les travaux antérieurs ainsi que les calculs de structure de bande plus récents que nous avons suscités et qui ont été effectués sur la base du modèle de fluctuations dynamiques déjà proposés pour décrire la transition  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 3 \times 3$  dans (Pb,Sn)/Ge(111) ne permettent pas d'expliquer cette nouvelle reconstruction. Un scénario basé sur l'établissement d'une onde de densité de charge dans la limite d'un fort couplage avec le réseau est proposé. Celui-ci est en accord avec la nature fortement isolante caractérisant les propriétés électroniques des deux phases associées à un ordre local identique. Cette proposition invite à reconsidérer le postulat proposé précédemment comme quoi l'état fondamental de ces interfaces serait un état de type isolant de Mott associé à une répulsion coulombienne sur site de plus de 1.6 eV. Sur la base du modèle de Holstein-Hubbard, prenant en compte à la fois les interactions électron-électron et le couplage électron-phonon, Il est proposé que la limite de l'isolant bi-polaronique soit atteinte dans le cas des couches ultra-minces d'alcalins/SiB à l'image de ce qui a déjà été proposé pour les couches minces d'alcalins/GaAs(110). Les simulations des données expérimentales de photoémission dans le cadre de ce modèle montrent que, dans la limite où le couplage avec le réseau domine la répulsion coulombienne intra-site, celle-ci serait ramenée à 0.3 eV ce qui se rapproche des valeurs proposées pour les autres interfaces semi-conductrices. Ces simulations n'excluent pas cependant un état isolant de Mott présentant un fort couplage avec le réseau. Dans ce cas, le couplage avec le réseau introduirait un gap dans les propriétés électroniques de l'interface contribuant à diminuer la largeur de bande favorisant ainsi l'apparition d'un état fondamental de type Mott augmentant ainsi la valeur du gap.

Il reste donc évidemment un certain nombre de questions ouvertes comme en particulier le modèle de structure exact associé à la nouvelle reconstruction  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  mise en évidence dans ces travaux. En effet, étant donné le demi-remplissage formel de la bande de surface, seule une structure modulée (dimérisée) ou bien la prise en compte des corrélations électroniques peuvent expliquer un état fondamental isolant. Cependant, il est difficile d'obtenir des valeurs de gap aussi élevées à partir uniquement d'un modèle de structure de bande. Dans ce but, une tentative d'optimisation de la structure dimérisée  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  est en cours actuellement. Il pourrait-être envisagé sinon de réaliser une étude par diffraction X de surface dans les mois qui viennent. De plus, il serait intéressant de disposer du spectre théorique et expérimental typique des phonons caractérisant la surface. Nous prévoyons donc par la suite de réaliser une étude par spectroscopie

par pertes d'électrons (HREELS). Une étude préliminaire des travaux de la littérature, en particulier sur les couches minces *d'alcalins/Si(111) - 7 × 7*, montre qu'il est tout à fait envisageable d'avoir accès au spectre de phonons dans la gamme d'énergie qui nous intéresse. Une étude des propriétés magnétiques de ces interfaces permettrait de faire la démonstration de l'existence (ou non) de magnétisme à la surface des semi-conducteurs en liaison avec les études qui pourraient être réalisées sur les matériaux similaires SiC(0001), Pb,Sn/Ge(111) et Sn/Si(111). Par ailleurs, l'étude préliminaire récente menée dans l'équipe sur l'interface Na/SiB, met en évidence un gap légèrement plus élevé que dans le cas du potassium mettant en évidence une réduction systématique du gap en fonction du type d'alcalin. Au-delà, il pourrait-être intéressant de doper en porteurs de charge ces surfaces afin d'induire un état réellement métallique ou bien de vérifier les prédictions théoriques concernant la possible apparition d'une phase supraconductrice en accord avec les prédictions très récentes. En particulier, il a été postulé il y a longtemps que le fort couplage électron-phonon, en particulier dans le silicium dopé Bore, pouvait permettre d'induire une transition isolant/supraconducteur dans le contexte de la physique des polarons et bi-polarons. Dans le cas particulier des interfaces alcalins/SiB, cela est possible en réalisant des substitutions alcalin/alcalino-terreux ou bien halogènes/alcalins.

Dans le contexte plus large des travaux réalisés dans l'équipe, l'expérience nouvelle acquise en matière de préparation des surfaces semi-conductrices va pouvoir être mise à profit pour développer d'autres thématiques. En effet, l'élaboration de couches minces, de nanostructures ou bien la réalisation d'architectures moléculaires sur des substrats semi-conducteurs constituent un moyen de découpler les propriétés électroniques du dépôt de celles du substrat. La structure électronique basse énergie se développe pour partie dans le gap du substrat limitant ainsi les interactions adsorbat/substrat. De plus, la maîtrise nouvelle du dopage via les alcalins, celle-ci ayant aussi été transférée sur la ligne CASSIOPEE, peut apporter beaucoup pour tous les études futures nécessitant le dopage en électron.

# Bibliographie

- [1] N.F. Mott, Phys. Soc. London Sect. **A62**, 416 (1949).
- [2] N.F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 667 (1968).
- [3] I. Masatoshi, F. Atsushi et T. Yoshinori, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [4] K. Hermann, A. Chakrabarti, A. Haras, M. Witko et B. Tepper, phys. stat. sol. (a). **187**, 1 (2001).
- [5] R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi et S. Shin, Physical Review B. **78**, 7 (2008).
- [6] M. Onoda, H. Ohta et H. Nagasawa, Solid State Commun. **79**, 281 (1991).
- [7] A. Fukushima, F. Iga, I. H. Inoue, K. Murata et Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 409 (1994).
- [8] G. Sangiovanni, A. Toschi, E. Koch, K. Held, M. Capone, C. Castellani, O. Gunnarsson, S.-K. Mo, J. W. Allen, H.-D. Kim, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga et P. Metcalf, Physical Review B . **73**, 20 (2006).
- [9] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. D. Denlinger, J. W. Allen, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro et P. Metcalf, Physical Review B . **74**, 20 (2006).
- [10] B. K. Chakraverty, J. de Physique. **40**, L-99 (1979).
- [11] K. Maiti, Kumar, A. Sarma, D. Weschke et E. Kaindl, Phys. Rev. B. **70**, 19 (2004).
- [12] Sarma, D. D, Chainani, A. Krishnakumar, S. R. Vescovo, E. Carbone, C. Eberhardt, W. Rader, O. Jung, Ch. Hellwig, Ch. Gudat, W. Srikanth, H. Raychaudhuri, Phys. Rev. Lett. **80**, 18 (1998).
- [13] Perfetti, L. et Georges, A. et Florens, S. et Biermann, S. et Mitrovic, S. et Berger, H. et Tomm, Y. et Höchst, H. et Grioni, M, Phys. Rev. Lett. **90**, 16 (2003).
- [14] R. Eguchi, T. Kiss, S. Tsuda, T. Shimojima, T. Mizokami, A. Chainani, S. Shin, I.H. Inoue, T. Togashi, S. Watanabe, C.Q. Zhang, C.T. Chen, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame et M. Taniguchi, Physica B : Condensed Matter. **378-380**, 0921 (2006).
- [15] Akira Sekiyama et Shigemasa Suga, Journal of Electron Spectroscopy et Related Phenomena. **137**, 681 (2004).
- [16] E. W. Plummer, J. Shi, S. J. Tang, E. Rotenberg, et S. D. Kevan, Prog. Surf. Sci. **74**, 251-268 (2003).
- [17] R. E. Peierls, Oxford University Press, London. 108 (1955).
- [18] Tetsuya Aruga, Surface Science Reports. **11**, 283 (2006).
- [19] T. Aruga, J. Phys. : Condens. Matter. **14**, 8393 (2002).
- [20] R.E. Schlier et H.E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
- [21] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi et M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [22] G. Binnig, H. Rohrer, C Gergber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).

- [23] Ye-Liang Wang, Hai-Ming Guo, Zhi-Hui Qin, Hai-Feng Ma, et Hong-Jun Gao, *Journal of Nanomaterials*. **2008**, 18 (2008).
- [24] T. Hoshino, K. Kumamoto, T. Ishimaru et I. Ohdomari, *Phys. Rev. B*. **51**, 14594 (1995).
- [25] H.J. Gossmann, J.C. Bean, L.C. Feldman, E.G. MacRae, I.K. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1106 (1985).
- [26] U. Köhler, O. Jusko, G. Pietsch, B. Müller, M. Henzler, *Surf. Sci.* **248**, 321 (1991).
- [27] R.J. Hamers, R.M. Tromp et J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 72 (1986).
- [28] I. Barke et Fan Zheng et A. R. Konicek et R. C. Hatch et F. J. Himpsel, *Physical Review Letters*. **96**, 21 (2006).
- [29] Losio, R. et Altmann, K. N. et Himpsel, F. J., *Phys. Rev. B*. **61**, 16 (2000).
- [30] T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki, T.J. Sagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 696 (1984).
- [31] J. Aarts, A.J. Hoeven, P.K. Larsen, *Phys. Rev. B*. **37**, 8190 (1988).
- [32] S. Modesti et H. Gutzmann et J. Wiebe et R. Wiesendanger, *Physical Review B*. **80**, 12 (2009).
- [33] Feenstra, R. M. et Stroscio, Joseph A., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 19 (1987).
- [34] K.C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 223 (1982)
- [35] Feenstra, R. M., *Phys. Rev. B*. **44**, 24 (1991).
- [36] Lee, Sung-Hoon et Kang, Myung-Ho, *Phys. Rev. B*. **54**, 3 (1996).
- [37] Chen, C. D. et Selloni, A. et Tosatti, E, *Phys. Rev. B*. **30**, 7067 (1984).
- [38] Chang, K. J. et Chadi, D. J., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 14 (1988).
- [39] James Edward Quinn, "LEED Studies of Atomic Structures of  $Si111(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -metal Surface Phases", State University of New York. (1992).
- [40] Crain, J. N. et Altmann, K. N. et Bromberger, C. et Himpsel, F. J, *Phys. Rev. B*. **66**, 205302 (2002).
- [41] Tomihiro Hashizume, Mitsuhiro Katayama, Dong-Ryul Jeon, Masakazu Aono et Toshio Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1263 (1993).
- [42] Weitering, H. H. et Shi, X. et Johnson, P. D. et Chen, J. et DiNardo, N. J. et Kempa, K., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1331 (1997).
- [43] Weitering, H. H. et Chen, J. et DiNardo, N. J. et Plummer, E. W., *Phys. Rev. B*. **48**, 8119 (1993).
- [44] H. M. Zhang, et R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B*. **74**, 195329 (2006).
- [45] Wan, K. J. et Lin, X. F. et Nogami, J., *Phys. Rev. B*. **47**, 20 (1993).
- [46] Jędrzej Schmeidel, Herbert Pfnür, et Christoph Tegenkamp, *Phys. Rev. B*. **80**, 115304 (2009).
- [47] Pelletier, S. et Ehret, E. et Gautier, B. et Palmino, F. et Labrune, J. C. et Wetzels, P. et Pirri, C. et Gewinner, G, *Phys. Rev. B*. **60**, 11645 (1999).
- [48] Frank Palmino, Etudes d'interfaces terre rare/semiconducteur et réalisation de croissances nanostructurées : Er/Si, Sm/Si et Pb/Sm-Si. HDR, (Université de Franche-Comté France 2003).
- [49] Gang Chen, Xunmin Ding, Zheshen Li et Xun Wang, *J. Phys. : Condens. Matter*. **14**, 10075 (2002).
- [50] Sakamoto Kazuyuki, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. **2**, 210 (2004).
- [51] Profeta, G. et Continenza, A. et Ottaviano, L. et Mannstadt, W. et Freeman, A. J., *Phys. Rev. B*. **62**, 3 (2000).

- [52] S. Modesti, L. Petaccia, G. Ceballos, I. Vobornik, G. Panaccione, G. Rossi, L. Ottaviano, R. Larciprete, S. Lizzit, et A. Goldoni. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 126401 (2007).
- [53] Martin Svec, Pavel Jelínek, Pavel Shukryna, César González, et Vladimír Cháb, *Physical Review B.* **77**, 12 (2008).
- [54] G. Profeta et E. Tosatti, *Physical Review Letters.* **98**, 8 (2007).
- [55] G. Profeta, L. Ottaviano, S. Santucci, et A. Continenza, *Physical Review B.* **66**, 081303(2002).
- [56] Goldoni, A. et Cepek, C. et Modesti, S., *Physical Review B.* **55**, 7 (1997).
- [57] F. Flores, J. Ortega, R. Perez, *Surf. Sci. Lett.* **6**, 411 (1999).
- [58] G. Santoro, S. Scandolo, E. Tosatti, *Phys. Rev. B.* **59**, 1891 (1999).
- [59] G. Ballabio, S. Scandolo et E. Tosatti, *Physical Review B.* **61**, 20 (2000).
- [60] J. M. Carpinelli et al., *Nature (London).* **381**, 398 (1996).
- [61] Carpinelli, J. M. et Weitering, H. H. et Bartkowiak, M. et Stumpf, R. et Plummer, E. W., *Physical Review Letters.* **79**, 15 (1997).
- [62] Mascaraque, A. et Avila, J. et Michel, E. G. et Asensio, M. C, *Phys. Rev. B* **57**, 23 (1998).
- [63] P.L. de Andres, F.J. Garcia-Vidal, K. Reuter, et F. Flores, *Surf. Sci.* **66**, 1 (2001).
- [64] Rodríguez-Meza, M. A, *Physical Review B.* **64**, 23 (2001).
- [65] Avila, J. et Mascaraque, A. et Michel, E. G. et Asensio, M. C. et LeLay, G. et Ortega, J. et Pérez, R. et Flores, F, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 442 (1999).
- [66] Ortega José, Perez Rubén, Flores Fernando, *J. Phys. : Condens. Matter.* **14**, 24 (2002).
- [67] A. Tejada et R. Cortes et J. Lobo-Checa et C. Didiot et B. Kierren et D. Malterre et E. G. Michel et A. Mascaraque, *Physical Review Letters.* **100**, 2 (2008).
- [68] R. Cortes, A. Tejada, J. Lobo, C. Didiot, B. Kierren, D. Malterre, E. G. Michel, et A. Mascaraque, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 126103 (2006).
- [69] S. Colonna et F. Ronci et A. Cricenti et G. Le Lay. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 186102 (2008).
- [70] Stefano Colonna et Fabio Ronci et Antonio Cricenti et Guy Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 18 (2008).
- [71] G. Profeta, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 086401 (2007).
- [72] Y. Ma, J. E. Rowe, E. E. Chaban, C. T. Chen, R. L. Headrick, G. M. Meigs, S. Modesti, et F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2173 (1990).
- [73] T. M. GrehkP. et Mårtensson J. et M. Nicholls, *Phys. Rev. B.* **46**, 2357 (1992).
- [74] C.S. Hellberg, S.C. Erwin, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1003 (1999).
- [75] L.I. Johansson, Fredrik Owman, Per Matertensson, *Surface Science.* **360**, 478 (1996).
- [76] F. Amy et P. Soukiassian et C. Brylinski, *Applied Physics Letters.* **85**, 926 (2004).
- [77] Anisimov, V. I. et Bedin, A. E. et Korotin, M. A. et Santoro, G. et Scandolo, S. et Tosatti, E., *Surface Science.* **61**, 3 (2000).
- [78] Fazekas P. et Anderson P W., *Phil. Mag.* **30**, 432 (1974).
- [79] Huse, David A. et Elser, Veit, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 24 (1988).
- [80] Arnold, G. B. et Mata, G. J., *Phys. Rev. B.* **42**, 13 (1990).
- [81] Manuel, C.J. Gazza, A.E. Feiguin et A. E. Trumper, *J. Phys. : Condens. Matter.* **15**, 2435 (2003).
- [82] A.E. Trumper, C. Gazza, L.O. Manuel, *Phys. Rev. B.* **69**, 184407 (2004).
- [83] Fagot-Revurat, Y. et Mehring, M. et Kremer, R. K, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4176 (2000).

- [84] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6**, page 205, (1925).
- [85] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [86] J. Bardeen, *Physical Review Letters.* **6**, 57 (1961).
- [87] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 57 (1982).
- [88] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [89] M. Berthe, A. Urbieto, L. Perdigo, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Delerue, D. Stievenard, R. Rurali, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 206801 (2006).
- [90] F. Jona, [www.matscieng.sunysb.edu/ivdata/](http://www.matscieng.sunysb.edu/ivdata/) (2007).
- [91] G. Held, communication privé (2008).
- [92] J.B. Pendry, *J. Phys. C : Solid St. Phys* **13**, (1980).
- [93] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy, Principles and applications*, Springer-Verlag (1995).
- [94] L. Ley et M. Cardona, *Photoemission in solids I*, Springer-Verlag (1978).
- [95] C.N. Berglund et W.E. Spicer, *Phys. Rev. A.* **136**, 1030 (1964).
- [96] Stroschio, Joseph A. et Feenstra, R. M. et Fein, A. P, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 20 (1986).
- [97] H.Huang et S.Y. Tong, *Phys. Rev. B* **41**, 5 (1990).
- [98] P. Baumgartel, J.J Paggel, M. Hasselblatt, K. Horn, V. Fernandez, O. Shaff, J.H. Weaver, et A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **59**, 20 (1999).
- [99] H.Q. Shi, M.W. Radny. P.V. Smith, *Phys. Rev. B.* **70**, 235325 (2004).
- [100] K. Higashiyama, S. Yamazaki, H. Ohnuki, H. Fukutani, *Solid State Communications.* **87**, 5 (1993).
- [101] Frank Palmino, communication privé (2007).
- [102] Grehk, T. M. et Göthelid, M. et Karlsson, U. O. et Johansson, L. S. O. et Gray, S. M. et Magnusson, K. O, *Phys. Rev. B.* **52**, 6 (1995).
- [103] H. Fehske et al., *Phys. Rev. B.* **69**, 165115 (2004).
- [104] K. M. Shen, F. Ronning, W. Meevasana, D. H. Lu, N. J. C. Ingle, F. Baumberger, W. S. Lee, L. L. Miller, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, et Z.-X. Shen. *Phys. Rev. B.* **75**, 075115 (2007).
- [105] Saito, Mineo et Miyamoto, Yoshiyuki, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 3 (2001).
- [106] G.D. Mahan, *Many-Particles Physics* (Plenum, New-york, 1981).
- [107] Van Hove, communication privé (2008).
- [108] P.J. Rous, John Pendry : *His Contributions to the Development of LEED Surface Crystallography.* Lawrence Berkeley National Laboratory (2008).
- [109] Cho et E. Kaxiras, *Surf. Sci.* **396**, L261 (1998).
- [110] Villars et L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985).
- [111] Jose Ortega, Communication privée.
- [112] Törnevik, C. et Hammar, M. et Nilsson, N. G. et Flodström, S. A, *Phys. Rev. B.* **44**, 13144 (1991).
- [113] R. I. G. Uhrberg et T. Balasubramanian, *Phys. Rev. B.* **81**, 10 (1998).
- [114] A Tejada, R Cortes, J Lobo, E G Michel et A Mascaraque, *J. Phys. : Condens. Matter.* **19**, 355008 (2007).
- [115] Fabio Ronci, Stefano Colonna, Stephen D. Thorpe, et Antonio Cricenti, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 156101 (2005).

- [116] E. Berger, P. Valasek, W. Von Der Linden, Phys. Rev. B. **52**, 4806 (1995).
- [117] G.S. Jeon et al., Phys. Rev. B. **70**, 125114 (2004).
- [118] G. Sangiovanni et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 026401 (2005).
- [119] D. Meyer, A.C. Hewson, Phys. Rev. Lett. **89**, 196401 (2002).
- [120] S. Lakkis et al., Phys. Rev. B. **14**, 1429 (1976).
- [121] Chakraverty, B. K. et Sienko, M. J. et Bonnerot, J, Phys. Rev. B. **17**, 3781 (1978).
- [122] D. Schrupp, M. Sing, M. Tsunekawa, H. Fujiwara, S. Kasai, A. Sekiyama, S. Suga, T. Muro, V. A. M. Brabers et R. Claessen, Europhys. Lett. **70**, 789 (2005).
- [123] Anderson, P. W, Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).
- [124] B. K. Chakraverty, J. de Physique. **42**, 1351 (1981).
- [125] U. Gobel, A. S. Alexandrov, et H. Capellmann, Z.Phys.B. **96**, 47 (1994).
- [126] Bari, Robert A, Phys. Rev. B. **9**, 4329 (1974).
- [127] Cedric Tournier, Thèse en cours.
- [128] Shen, K. M. et Ronning, F. et Lu, D. H. et Lee, W. S. et Ingle, N. J. C. et Meevasana, W. et Baumberger, F. et Damascelli, A. et Armitage, N. P. et Miller, L. L. et Kohsaka, Y. et Azuma, M. et Takano, M. et Takagi, H. et Shen, Z.-X, Phys. Rev. Letters. **93**, 267002 (2004).
- [129] Rösch, O. et Gunnarsson, O. et Zhou, X. J. et Yoshida, T. et Sasagawa, T. et Fujimori, A. et Hussain, Z. et Shen, Z.-X. et Uchida, S, Phys. Rev. Letters. **95**, 227002 (2005).
- [130] G.H. Gweon et al., Nature **430**, 187-190 (2004).
- [131] G.-H. Gweon et S. Y. Zhou et M. C. Watson et T. Sasagawa et H. Takagi et A. Lanzara, Phys. Rev. Letters. **97**, 227001 (2006).
- [132] Markus Hoinkis, Phase transitions in low-dimensional transition metal compounds. Universität Augsburg. Germany (2006).
- [133] Daum, W. et Ibach, H. et Müller, J. E, Phys. Rev. B. **59**, 1593 (1987).
- [134] Kim, Jeongnim et Yeh, Mei-Ling et Khan, Furrukh S. et Wilkins, John W, Phys. Rev. B. **52**, 14709 (1995).
- [135] M. Berthe, R. Stiufluc, B. Grandidier, D. Deresmes, C. Delerue, D. Stiévenard, Science. **319**, 436 (2008).
- [136] Hidenori Ashima et Kazuyuki Sakamoto et Hideo Takeda et Wakio Uchida, Surface Science. **514**, 332 (2002).
- [137] L. A. Cardenas et Y. Fagot-Revurat et L. Moreau et B. Kierren et D. Malterre, Phys. Rev. Lett. **103**, 046804 (2009).
- [138] Pankratov, Oleg et Scheffler, Matthias, Phys. Rev. Lett. **71**, 2797 (1993).
- [139] Alexandrov, A. et Ranninger, Phys. Rev. B. **23**, 1796 (1981).
- [140] Alexandrov, A. S, Phys. Rev. B. **61**, 12315 (2000).
- [141] J. P. Hague et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 037002 (2007).
- [142] Allan, G. et Lannoo, M, Phys. Rev. Lett. **66**, 1209 (1991).
- [143] Abbate, M. et Potze, R. et Sawatzky, G. A. et Schlenker, C. et Lin, H. J. et Tjeng, L. H. et Chen, C. T. et Teehan, D. et Turner, T. S, Phys. Rev. B. **51**, 10150 (1995).