



**4. UNE SEICHE MÂLE** *Sepia plangon* (à droite) est capable de présenter une coloration attrayante pour une femelle sur un côté et, face à un rival (non montré), d'imiter une femelle sur l'autre côté. Le rival, alors, ne l'attaque pas.



**5. DANS L'ŒUF**, quelques semaines avant l'éclosion, l'embryon de seiche (ici d'une espèce indonésienne) est une seiche miniature qui voit à travers la membrane et apprend.

périnatale chez la seiche. Depuis une dizaine d'années, l'une de nous (A.-S. Darmaillacq) s'intéresse ainsi aux capacités d'apprentissage précoce. Longtemps, on a cru que les jeunes découvraient le monde après la naissance, mais de nombreuses observations récentes montrent qu'au contraire, les stimulations extérieures sont perçues très tôt dans l'œuf par les embryons de seiche.

## Un apprentissage... dans l'œuf

En 2008, A.-S. Darmaillacq a mis en évidence que, quelques semaines avant l'éclosion, environ deux mois après la ponte, les embryons de seiche voient leur environnement à travers la capsule de l'œuf : des seiches qui ont perçu des proies avant l'éclosion ou dans les heures qui l'ont suivie orientent leur préférence vers ces proies, même s'il ne s'agit pas de leur préférence innée. Cet apprentissage, nommé « empreinte alimentaire », permet aux jeunes seiches de ne pas choisir leur proie en faisant des essais au hasard, ce qui pourrait être risqué, mais d'orienter leur choix en fonction des proies disponibles et donc de s'adapter tôt et vite à d'éventuels changements de l'environnement.

L'apprentissage des proies est lui-même élaboré. L'un de nous (L. Dickel) a montré que la perception des proies est d'une grande précision : les seiches les distinguent sur la base de leur contraste ou de leur forme ; elles élaborent aussi des catégories perceptives « crabes » versus « crevettes » et généralisent les caractéristiques apprises

à des proies ressemblantes, en regroupant dans la même catégorie des crabes blancs et des crabes noirs, par exemple.

Les seiches et poulpes adultes sont aussi capables d'apprendre des tâches aussi diverses que s'orienter dans l'espace, ne plus tenter de capturer une proie inaccessible ou au goût désagréable ou encore distinguer des formes ou des textures différentes. Les informations acquises dans ces apprentissages peuvent être retenues sur plusieurs jours consécutifs, signe d'une bonne mémoire à long terme.

Ces découvertes ont toutes contribué à faire connaître les céphalopodes. De monstres insaisissables, ces animaux ont acquis, en Europe du moins, le statut d'êtres sensibles à la douleur physique et psychologique. La révolution des pratiques de la recherche est le signe de l'évolution rapide de la relation de l'homme à l'animal sous toutes ses formes et plus seulement celles qui lui ressemblent. Et la question se posera vite sur la réglementation des pratiques associées à l'exploitation industrielle de ces animaux, telles que la pêche ou l'aquaculture.

Les céphalopodes doivent-ils être considérés comme les seuls invertébrés « sensibles » ou comme les premiers invertébrés ainsi qualifiés ? Les connaissances sur la cognition ou la perception de la douleur avancent vite sur d'autres mollusques, sur l'abeille ou certains crustacés. L'usage de ces modèles est déjà réglementé dans plusieurs pays (Nouvelle-Zélande, Australie, Canada, Norvège...). Certains disent que cette réglementation va trop loin, d'autres prétendent au contraire que le respect de l'animal quel qu'il soit doit passer avant

la recherche scientifique. Signe des temps, ces débats, jusque-là anecdotiques bien que passionnés, émergent maintenant au niveau du législateur et du chercheur. Dans plusieurs pays européens, des laboratoires travaillant sur les céphalopodes ont commencé des recherches pour combler le manque de connaissance sur le bien-être de ces animaux (douleur, anesthésie, effets des conditions d'élevage, stress...). Car pour une fois, la loi est allée plus vite que la science !

En 1991, un groupe de travail de l'Institut britannique d'éthique médicale a proposé six critères pour considérer qu'un animal ressent de la douleur physique. Deux d'entre eux sont avérés chez les céphalopodes : ces animaux ont un cerveau très développé et répondent de façon persistante à des stimulations potentiellement douloureuses. En revanche, la présence des quatre autres critères n'est que « probable » : récepteurs à la douleur, voies nerveuses directes conduisant les informations douloureuses de ces récepteurs au cerveau, récepteurs aux substances opioïdes (système antidouleur endogène) et efficacité d'analgésiques qui atténuent la douleur chez les autres espèces.

La douleur psychologique et la « conscience » sont plus difficiles à évaluer. Elles sont au cœur des études de certains chercheurs, tels que J. Mather, ou David Edelman, de l'Institut des neurosciences de San Diego. Néanmoins, les faits sont déjà là : les krakens monstrueux des Victor Hugo, Jules Verne et autres romanciers du XIX<sup>e</sup> siècle ont laissé la place à des êtres sensibles, joueurs et intelligents. ■

# Le Silicène

## sur les traces du graphène

**Le silicène est un nouveau matériau constitué d'une unique couche d'atomes de silicium. Parce qu'il allie les caractéristiques de cet élément et les propriétés électroniques du graphène, il pourrait conduire à de nombreuses d'applications.**

Un diamant ne ressemble guère à une mine de crayon, l'un est rare et cher, l'autre banal et bon marché. Pourtant, ils sont tous deux composés d'un seul type d'atomes : le carbone. Seul diffère l'agencement des atomes de carbone, c'est-à-dire la structure cristalline. L'exemple est bien connu, mais illustre qu'une simple différence de structure cristalline suffit à conférer aux matériaux des propriétés optiques, mécaniques, de conduction électrique ou thermique spécifiques. Comme le diamant et le graphite des mines de crayon – deux formes dites allotropes du carbone –, de nombreux éléments chimiques présentent plusieurs formes cristallines. L'étain, par exemple, existe sous forme d'étain « blanc », le métal usuel. Quand la température est inférieure à  $-50^{\circ}\text{C}$ , il se transforme en étain « gris » semi-conducteur et pulvérulent.

Il est assez rare de découvrir de nouveaux allotropes. Pour le carbone, on se souvient de la découverte par Harry Kroto, Robert Curl et Richard Smalley du fullerène, une molécule quasi sphérique constituée

de 60 atomes de carbone. Ces chimistes ont reçu le prix Nobel de chimie en 1996 pour cette découverte. Les fullerènes ont trouvé de nombreuses applications en chimie notamment.

En 2004, un autre allotrope du carbone a suscité l'émotion : le graphène. Dans ce matériau, les atomes de carbone adoptent une structure hexagonale plane, en nid d'abeilles, et forment une monocouche atomique : c'est un matériau bidimensionnel. Les physiciens Andre Geim et Konstantin Novoselov, de l'Université de Manchester, l'ont obtenu par exfoliation d'un cristal de graphite : ils ont détaché les couches d'atomes de carbone les unes après les autres à l'aide d'un ruban adhésif et ont fini par obtenir un feuillet constitué d'une unique couche d'atomes de carbone. Leurs « expériences particulièrement innovantes » sur ce matériau bidimensionnel ont valu à leurs inventeurs le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène présente des propriétés exotiques, donnant lieu à des phénomènes

Guy Le Lay

quantiques étranges, qui tiennent essentiellement au fait que, dans ce carbone bidimensionnel, les porteurs de charge qui conduisent le courant se déplacent à une vitesse importante, ce qui permet d'envisager de nouvelles applications.

Or du carbone au silicium, il n'y a qu'une case dans le tableau périodique des éléments : juste au-dessous du carbone, on trouve le silicium. Cet élément est très utilisé dans l'industrie électronique en raison de ses propriétés de semi-conducteur. Il a été tellement étudié et utilisé que personne n'imaginait en découvrir un nouvel allotrope. Pourtant, en 2009, une forme cristalline inédite a été découverte : le silicène. Les atomes sont agencés en un réseau

hexagonal en nid d'abeilles, formant une monocouche atomique de silicium, à l'image du graphène. Ce nouveau matériau bidimensionnel, prévu théoriquement en 1994 par Kyozauro Takeda, de l'Université Waseda à Tokyo, et Kenji Shiraishi, de l'Université de Nagoya, ne semble pas exister à l'état naturel. Il a été synthétisé pour la première fois en 2009 par Patrick Vogt, de l'Université technique de Berlin, alors qu'il travaillait pour quelques mois dans mon équipe à Marseille.

Aujourd'hui, de nombreuses équipes font des recherches, essentiellement théoriques, sur le silicène. Pourquoi un tel engouement ? Ce matériau a une structure proche de celle des films bidimensionnels de carbone, et les physiciens espèrent qu'il combine les propriétés spécifiques du silicium et celles que présente son cousin le graphène.

Illustrant les enjeux liés à ces allotropes du carbone et du silicium, la Commission européenne a identifié l'étude du graphène – avec celle du cerveau humain – comme un des principaux projets de recherche pour les dix années à venir. Les recherches liées au graphène seront financées à hauteur d'un milliard d'euros sur dix ans. Mais loin de se cantonner au seul graphène, le projet s'étend aux matériaux analogues, « au-delà du graphène », et le silicène occuperait une place de choix.

Le silicène, peut-être même plus que le graphène, pourrait avoir des applications en physique des semi-conducteurs et serait plus facile à utiliser en microé-

lectronique. En effet, toute l'industrie de l'électronique repose principalement sur le silicium. Par conséquent, le silicène s'y intégrerait naturellement. L'émergence d'une électronique fondée sur le graphène imposerait de changer tous les processus de fabrication de circuits électroniques à semi-conducteurs. L'investissement serait colossal et le succès pas assuré. Cela justifie qu'une attention toute particulière soit portée au silicène aussi bien par les chercheurs que par les industriels.

Nous n'en sommes pas encore au stade de l'industrialisation. Le silicène a été synthétisé il y a seulement cinq ans et nous commençons à en préciser les caractéristiques. En effet, sa synthèse est plus

difficile que celle du graphène et même s'assurer que nous avons bien obtenu une couche monoatomique de silicium ayant les bonnes caractéristiques a nécessité des analyses poussées. Les progrès au sujet du silicène sont rapides et nous examinerons les résultats déjà obtenus.

Comme nous l'avons évoqué, on peut préparer des films de graphène par exfoliation, mais cette technique ne s'applique pas au silicène : le silicium ne présente pas, à l'état naturel, de structure cristallographique en feuillets équivalant à celle du carbone dans le graphite. Nous avons utilisé une autre technique, l'épitaxie, couramment utilisée pour fabriquer, entre autres, des plaquettes de silicium de grande qualité. Du silicium brut est chauffé à haute température dans une enceinte sous vide. Les atomes arrachés s'adsorbent à la surface du substrat. Les premiers atomes adsorbés forment des sites de nucléation sur lesquels se fixent d'autres atomes. Les forces électrostatiques entre les atomes de silicium et atomes du substrat influent sur la position des atomes qui se déposent, et l'on obtient un réseau cristallin régulier.

Pour le silicène, le choix du substrat est déterminant, notamment la structure cristalline de sa surface. Nous avons utilisé un monocristal d'argent qui présente, en surface, une structure hexagonale. De surcroît, d'après les calculs théoriques, quatre mailles du réseau cristallin de l'argent correspondent quasiment à trois mailles de silicène. Cela signifie que les contraintes

## L'ESSENTIEL

- Le silicène est constitué d'une monocouche d'atomes de silicium. Sa structure est proche de celle du graphène.
- Le silicène a été synthétisé pour la première fois en 2009.
- Ses propriétés pourraient combiner celles du graphène et celles du silicium, élément essentiel des dispositifs électroniques.
- Les chercheurs commencent à mesurer ses caractéristiques : sa structure cristalline et ses propriétés électroniques.

qui s'exercent entre les atomes des deux réseaux sont faibles, ce qui favorise la synthèse du silicène.

Il y a encore un autre avantage à utiliser un substrat d'argent avec le silicium. J'ai eu l'occasion d'étudier lors de travaux antérieurs le système qui consistait à inverser le rôle de l'argent et celui du silicium. En effet, j'ai étudié pendant plusieurs années la croissance épitaxiale de films ultramincés d'argent sur la surface hexagonale d'un substrat de silicium monocristallin porté à quelque 400 °C. Je cherchais à caractériser les propriétés structurales et électroniques de l'interface ainsi formée. Cette dernière est particulièrement intéressante, car elle est abrupte : les deux types d'atomes ne se mélangent pas pendant la croissance, ni par diffusion d'atomes de métal dans le semi-conducteur et *vice versa*, ni par formation d'alliages.

## Un film ondulé

Ainsi, sachant que la relation d'épitaxie théorique était favorable et que l'interface présentait des propriétés intéressantes, nous espérions pouvoir synthétiser du silicène en inversant la démarche que j'avais suivie lors de mes travaux antérieurs. Nous avons déposé sur la surface hexagonale d'un cristal d'argent des atomes de silicium sublimés (le solide passe directement à l'état gazeux). Ces atomes sont libérés par un barreau de silicium porté à 1200 °C par effet Joule – la chaleur est produite par le passage d'un courant électrique dans le barreau. L'expérience a lieu dans une enceinte où règne un vide poussé, ou ultravide.

Or la majorité des chimistes pensaient que le silicène ne pourrait être synthétisé dans ces conditions. Pourtant, d'excellentes couches de graphène sont obtenues par condensation de carbone sur la surface d'un métal, tel le cuivre, porté à haute température. Pourquoi cette opération est-elle plus difficile avec le silicium ? À cause de la géométrie des liaisons atomiques du silicène, un peu différente de celle des liaisons atomiques du graphène. Dans le graphène, les atomes de carbone dessinent une structure en nid d'abeilles plane. Au contraire, les calculs théoriques sur le silicène montrent que les liaisons entre les atomes de silicium ne sont pas toutes situées dans un même plan (voir l'encadré page ci-contre). Ainsi, l'assemblage

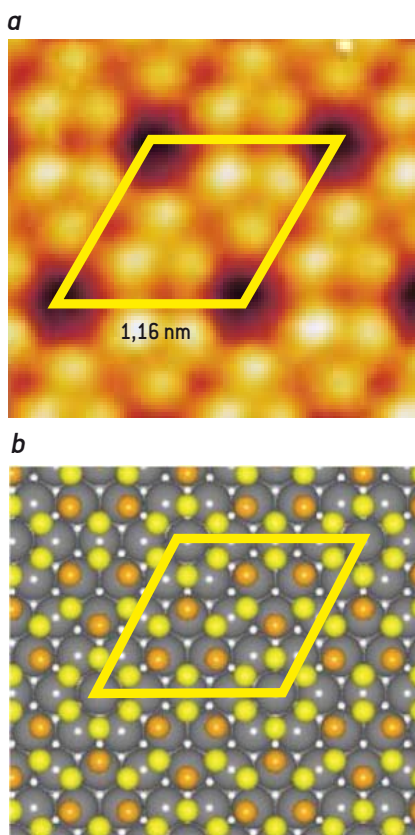
des atomes de silicium, dans le cas du silicène « libre » – c'est-à-dire en l'absence des contraintes imposées par un substrat – crée une ondulation régulière dans le réseau : la structure en nid d'abeilles est déformée. On peut alors définir deux ensembles parmi les atomes du réseau, qui constituent deux sous-réseaux, formant chacun un plan. Ces deux plans parallèles sont distants d'environ 0,04 nanomètre.

## Nid d'abeilles ou pétales de fleurs ?

Toutefois, comme on ne sait pas fabriquer du silicène libre, sa synthèse requiert un substrat. La structure non plane du silicène est-elle un obstacle pour sa formation sur le substrat ? Au contraire ! L'ondulation du silicène favoriserait son adaptation à divers substrats, son réseau s'ajustant à celui du substrat : la maille change d'orientation, voire de taille, par une sorte d'effet accordéon.

Et, en effet, nous avons synthétisé du silicène sur un substrat d'argent. Les conditions pour obtenir les meilleurs résultats correspondaient à une température du substrat d'environ 220 °C dans un vide extrême d'environ  $10^{-8}$  pascal ou  $10^{-13}$  fois la pression atmosphérique normale. L'orientation de la maille du silicène est alors parallèle à celle de l'argent et le rapport d'épitaxie est exactement de trois mailles de silicène pour quatre mailles de l'argent de surface (nous notons cette relation d'épitaxie  $3 \times 3 / 4 \times 4$ ). La géométrie du silicène ainsi obtenu diffère un peu de celle du silicène libre théorique, en raison des contraintes imposées par le substrat. C'est aussi le cas pour l'argent dont la surface est modifiée par la présence du silicium.

Nous avons analysé la structure de l'interface avec un microscope à effet tunnel ainsi qu'au microscope à force atomique. Les observations révèlent un arrangement en « pétales de fleurs » qui confirme indirectement la présence du silicène (voir la figure 1a). En effet, le microscope à effet tunnel détecte seulement les atomes les plus proches de la pointe du microscope. En outre, les atomes du substrat d'argent déforment la structure ondulée théorique du silicène et certains atomes de silicium sont plus hauts que les autres (voir la figure 1b). Par conséquent, les atomes de silicium inférieurs ne sont pas visibles, car ils ne contribuent quasiment pas à l'effet tunnel.



**1. LE SILICÈNE** observé au microscope à effet tunnel ne montre pas la structure en « nid d'abeilles » établie par la théorie mais une structure en « pétales de fleurs » (a). Sur une modélisation (b), on observe que le substrat d'argent (en gris) déforme la structure du silicène libre. Certains atomes de silicium qui reposent sur des atomes d'argent sont repoussés vers le haut (en orange) tandis que d'autres occupent des creux présents dans le substrat (en jaune). Cela signifie que la microscopie à effet tunnel visualise seulement les atomes de silicium les plus éloignés du substrat. Les atomes de silicium les plus proches du substrat et les atomes d'argent ne sont pas visibles. Les losanges matérialisent la même cellule de base.

Le motif en nid d'abeilles apparaît donc incomplet, et c'est la raison pour laquelle nous observons un motif en pétales de fleurs.

Si nous n'avons encore jamais vu directement son réseau, comment s'assurer que nous synthétisons bien du silicène ? Il faut chercher d'autres signatures de ce matériau. Une première piste consiste à modéliser la forme que prend le silicène sur un substrat d'argent et à la comparer à la structure révélée par un microscope à effet tunnel.

## La modélisation en renfort

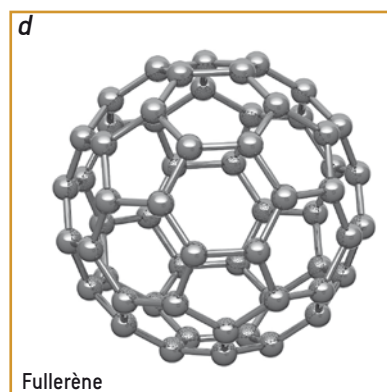
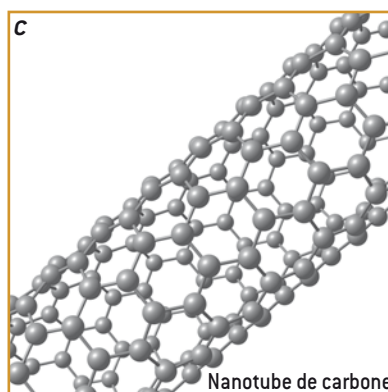
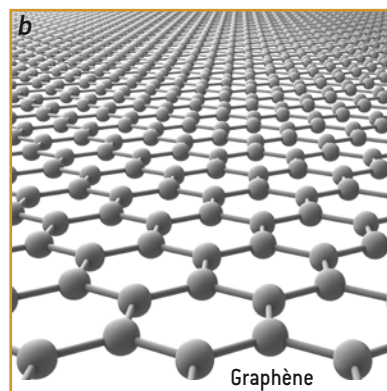
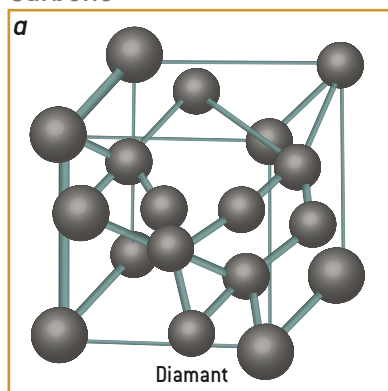
Pour modéliser l'arrangement des atomes de silicium, nous partons de la structure du silicène libre, puis la « déposons » sur le substrat d'argent. Le programme prend en compte les interactions des atomes de silicium et d'argent, et, en minimisant l'énergie totale du système, propose un système à l'équilibre. Dans quelle mesure ce silicène épitaxié théorique correspond-il au silicène obtenu expérimentalement ? Utilisant ce type de simulation, Bénédicte Ealet, du Centre interdisciplinaire de nanoscience de Marseille, a montré que le silicène modélisé dans ces calculs donne une image en pétales de fleurs en accord avec ce que nous observons.

La deuxième approche consiste à mesurer certaines caractéristiques spécifiques du silicène. Si les mesures correspondent à ce que prévoit la théorie, ce serait une autre façon de confirmer qu'il s'agit bien de silicène. Par exemple, dans le silicène libre, les atomes peuvent être répartis en deux groupes qui forment deux plans parallèles. La configuration sans ondulations du graphène correspondrait au cas limite où les deux plans sont confondus. L'écart entre les deux plans du silicène impliquerait des propriétés électroniques différentes entre le silicène et le graphène. Toutefois, la distance entre les deux plans est suffisamment petite pour que le silicène présente, en théorie, des propriétés de conduction électrique très proches de celles du graphène.

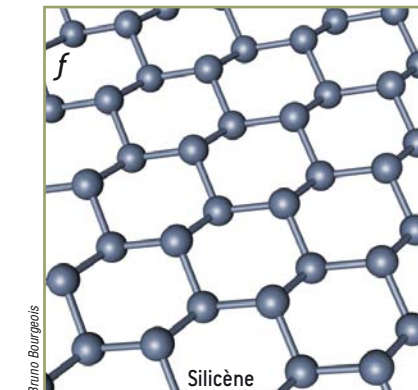
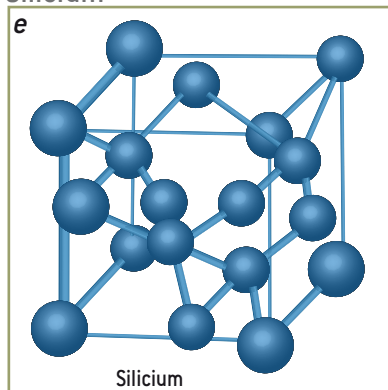
Il est cependant très difficile de mesurer les propriétés électriques du silicène. Pour évaluer la conductivité du silicène épitaxié, nous avons utilisé avec Bruno Granddier, de l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie de Lille, une sonde à quatre pointes, mais il est impossible de le faire sur une seule

## ALLOTROPES DU CARBONE ET DU SILICIUM

### Carbone

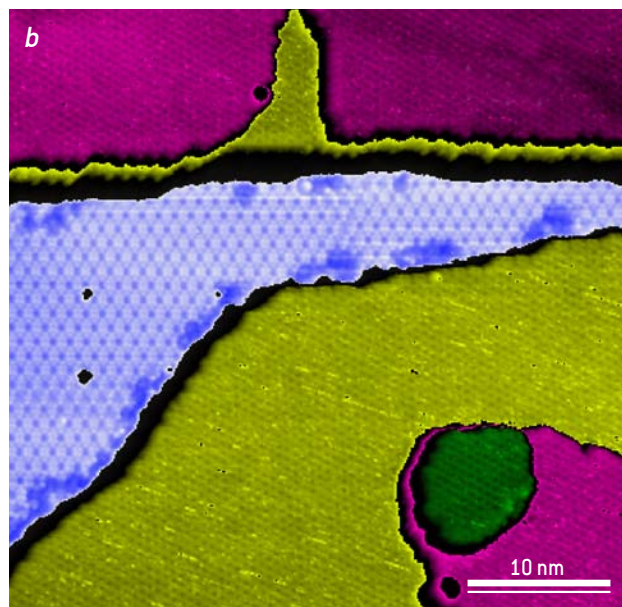
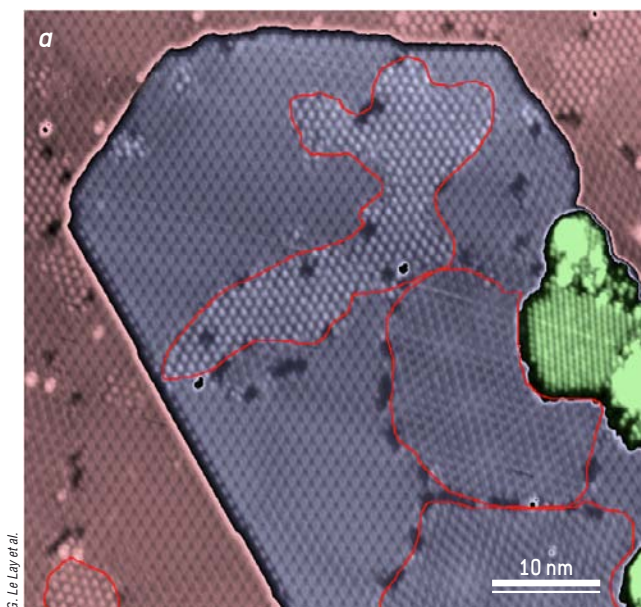


### Silicium



Les matériaux constitués uniquement d'atomes de carbone existent sous des formes très différentes, qualifiées d'allotropes. Les plus connus sont le diamant (**a**) et le graphite qui est une superposition de couches bidimensionnelles, où les atomes dessinent des structures hexagonales en « nid d'abeilles ». En 2004, les physiciens Andre Geim et Konstantin Novoselov ont isolé une couche unique de graphite, le graphène (**b**). Les propriétés de conduction du graphène laissent entrevoir de nombreuses applications en électronique. Chaque allotrope présente des propriétés différentes : les nanotubes (**c**) ont une conduction thermique et une conduction électrique élevées ainsi qu'une résistance mécanique importante. Les fullerènes (**d**) ont de nombreuses applications en chimie. Le silicium existe principalement sous la forme cristalline similaire à celle du diamant (**e**). Récemment, des physiciens ont réussi à synthétiser une monocouche de silicium comparable au graphène, mais moins plane, le silicène (**f**). Ce dernier pourrait associer des caractéristiques du graphène et du silicium.

© a. Potapov/Alexander, b. Mather, c. Fournier/2005, d. Harper 3D/Shutterstock.com



**2. LES IMAGES DU SILICÈNE** au microscope à effet tunnel révèlent des caractéristiques variées de ce matériau. On observe des domaines dont l'orientation des mailles diffère [a, les zones bleues entourées de rouge]. La méthode permet aussi de visualiser des empilements de plusieurs couches de silicène [b, en bleu, vert, rose et vert foncé].

couche de silicène sans créer un court-circuit avec le substrat d'argent, qui est un très bon conducteur.

Il est donc nécessaire d'utiliser une structure multicouche où plusieurs couches de silicène sont superposées. L'utilisation du silicène multicouche est beaucoup plus pratique et ses propriétés sont intrinsèques, c'est-à-dire que le substrat n'a pas d'influence sur les couches éloignées.

Avec Paola De Padova et Claudio Quaresima, de l'Institut sur la structure de la matière de Rome, ainsi que Maria-Carmen Asensio et José Avila, du Centre de rayonnement synchrotron SOLEIL en Île-de-France, nous avons utilisé une autre technique, la spectroscopie de photoélectrons, pour étudier les propriétés électroniques du silicène réel. Cette méthode consiste à exposer le matériau à un faisceau intense de photons à une longueur d'onde précise pour lui arracher des électrons qui renseignent sur sa structure électronique. Nous avons ainsi montré que le silicène multicouche se comporte comme un semi-métal, comme le graphène en simple couche : les porteurs de charge s'y déplacent à des vitesses très importantes (voir l'encadré page 36). Un semi-métal présente, dans une certaine mesure, une configuration électronique intermédiaire entre un métal et un semi-conducteur.

Par ailleurs, Alessandro Molle, de l'Institut de microélectronique et des micro-

#### ■ L'AUTEUR



**Guy LE LAY** est professeur émérite à l'Université d'Aix-Marseille et au Laboratoire de physique des interactions ioniques et moléculaires, unité mixte du CNRS.

systèmes à Milan, et Michel Houssa, de l'Université catholique de Louvain, et leurs équipes ont obtenu une autre signature caractéristique du silicène réel en monocouche par spectroscopie Raman, où l'on mesure en réflexion la réponse optique du silicène sur lequel on focalise un faisceau laser. Le signal réfléchi par la monocouche est similaire à celui mesuré pour le graphène, confirmant une nouvelle fois que leurs propriétés électroniques sont très voisines.

### Un matériau facile à doper

Le graphène est un matériau plutôt inerte, difficile à doper et, par conséquent, à transformer en semi-conducteur. Ainsi, l'ajout d'hydrogène transforme le graphène en semi-conducteur, mais le matériau est instable. Au contraire, le silicène réagit facilement avec d'autres éléments, ce qui permet, en principe, de le doper et de lui conférer les propriétés d'un semi-conducteur. Cela explique l'intérêt que suscite le silicène pour l'industrie de l'électronique.

La forte réactivité du silicène a cependant un inconvénient majeur : il s'oxyde facilement à l'air. Il réagit beaucoup moins à l'oxygène que le silicium usuel, mais il faut néanmoins prendre en compte ce phénomène lors de l'utilisation du silicène. Deux solutions permettent d'éviter cette difficulté. La première consiste à superposer

#### ■ BIBLIOGRAPHIE

E. Scalise *et al.*, Two-dimensional Si nanosheets with local hexagonal structure on a MoS<sub>2</sub> surface, *Advanced Materials*, vol. 26, n° 13, pp. 2096-2101, 2014.

P. Vogt *et al.*, Synthesis and sheet resistance of multilayer silicene, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, 021602, 2014.

A. Resta *et al.*, Atomic structures of silicene layers grown on Ag(111), *Nature Scientific Reports*, vol. 3, p. 2399, 2013.

P. Vogt *et al.*, Silicene : compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, P. 155501, 2012.

plusieurs dizaines de couches pour protéger les couches inférieures. Récemment, l'équipe de P. De Padova, en collaboration avec mes collègues Eric Salomon, Thierry Angot et moi-même, a montré que seules les couches les plus externes s'oxydent après une exposition à l'air ambiant pendant 24 heures. La seconde approche consiste à encapsuler le silicène en le recouvrant d'un matériau protecteur. Ainsi, l'équipe d'A. Molle y est parvenue en le recouvrant *in situ* d'un film d'aluminium, qui s'oxyde partiellement à l'air, mais protège le silicène situé au-dessous.

## Une structure en terrasses

Nous avons aussi étudié le réseau cristallin du silicène. La structure  $3\times 3/4\times 4$  est la plus stable et la première à avoir été observée pour le silicène, mais d'autres apparaissent et peuvent éventuellement coexister sur la même surface d'argent pour des températures un peu plus élevées. Cela reflète une certaine « flexibilité » du silicène, liée à sa forme ondulée et à l'effet accordéon d'adaptation.

Schématiquement, ces domaines semblent correspondre à des rotations du réseau de silicène par rapport à la couche dite nominale  $3\times 3/4\times 4$ , suivies d'une extension d'environ deux pour cent de la dimension de la maille. Mais cette légère dilatation du silicène conduit à de nouvelles relations d'épitaxie de la couche vis-à-vis du substrat. Et la densité en atomes de silicium étant environ quatre pour cent inférieure à celle de la structure nominale, les diverses propriétés de conduction pourraient changer.

Nous avons observé expérimentalement ces différents domaines cristallins avec Andrea Resta et d'autres collègues (voir la figure 2a), mais nous n'avons pas encore mesuré les caractéristiques de ces structures. Cependant, la présence de plusieurs domaines sur un même substrat implique celle de frontières entre les domaines, ce qui perturbe la circulation des charges électriques. En effet, les charges peuvent être réfléchies sur ces défauts ou y rester piégées. L'idéal serait d'avoir un système présentant une seule structure cristalline.

Quand on synthétise du silicène multicouche, les feuillets se superposent en se

décalant l'un par rapport à l'autre, à la façon des cultures en terrasses des rizières d'Asie du Sud ou des bancaous de Provence, des parcelles de cultures en gradins délimitées par des murs de pierre.

Ces feuillets présentent une nouvelle structure, notée  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  tournée de 30 degrés par rapport à la structure nominale  $3\times 3/4\times 4$  du silicène en première couche. Nous avons aussi constaté que pour les domaines différents de la structure nominale, la structure suivante est également  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ , mais l'orientation diffère. Souvent, des domaines de structures cristallines différentes coexistent sur la première couche. Dans la deuxième couche, on a une structure unique, mais l'orientation des domaines varie en fonction de celle des domaines sous-jacents.

Nous ignorons encore pourquoi nous obtenons la configuration unique  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ , mais il est probable que les interactions du silicium et de l'argent deviennent négligeables et que ce soit la structure intrinsèque du silicène – définie par les seules interactions des atomes de silicium – qui impose cette maille. La structure atomique  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  a une signature

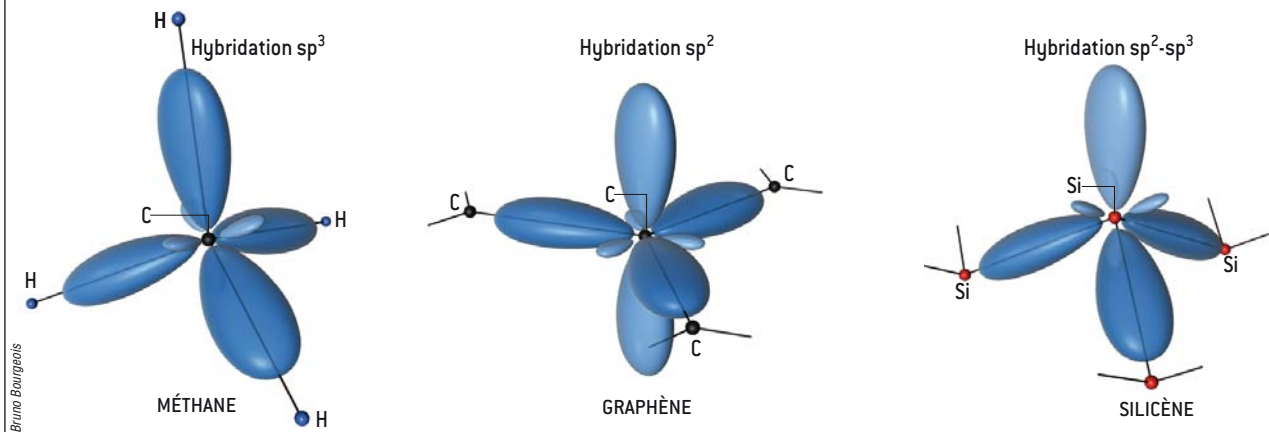
## UNE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE PARTICULIÈRE

Le carbone et le silicium appartiennent à la même colonne du tableau périodique des éléments. Ils possèdent tous les deux quatre électrons de valence dont l'occupation de l'espace est décrite par des fonctions mathématiques, les orbitales atomiques, solutions des équations de la mécanique quantique. Les orbitales se distinguent notamment par leur forme et leur énergie.

Par exemple, les orbitales *s* sont sphériques et les orbitales *p* sont constituées de deux lobes raccordés au noyau de l'atome. Pour déterminer la géométrie des liaisons entre atomes, il faut prendre en compte l'hybridation – ou mélange – des orbitales. Pour les orbitales *s* et *p*, plusieurs configurations sont possibles. La configuration stable du méthane ( $\text{CH}_4$ ) est notée  $sp^3$ , les quatre orbitales

séparées de 109,5 degrés forment un tétraèdre. Le graphène adopte l'hybridation  $sp^2$ . Trois liaisons occupées par les électrons sont dans un plan et sont séparées par des angles de 120 degrés ; une quatrième orbitale est perpendiculaire au plan. Le silicène, quant à lui, présente une hybridation intermédiaire entre  $sp^2$  et  $sp^3$ . Cette configuration est responsable de sa forme ondulée.

Dans le silicène, la configuration mixte  $sp^2$ - $sp^3$  des atomes confère au matériau une plus grande réactivité chimique que celle du graphène. Les atomes du silicène se lient plus facilement à d'autres éléments. En dopant le silicène, c'est-à-dire en lui ajoutant d'autres atomes, il est possible de le transformer en semi-conducteur. Le graphène, inerte, est plus difficile à doper.



## Les porteurs de charge rapides du graphène et du silicène

**L**es porteurs de charge dans le graphène se comportent comme s'ils avaient une masse nulle. Ils se distinguent ainsi des électrons usuels dans les solides : on parle spécifiquement de fermions de Dirac.

Ces porteurs de charges peuvent se déplacer à de grandes vitesses correspondant à des mobilités élevées, pouvant atteindre  $10^6$  centimètres carrés par volt et par seconde à température ambiante, soit 1000 fois les valeurs de mobilité dans le silicium.

Le graphène et le silicène sont des semi-métaux : la largeur de la bande d'énergie interdite est nulle entre la bande de valence – la bande d'énergie la plus élevée et totalement occupée par des électrons à zéro kelvin – et la bande de

conduction – la bande d'énergie juste au-dessus, vide ou partiellement remplie à zéro kelvin. Mais cela ne suffit pas pour expliquer la vitesse des porteurs de charge. Il faut s'intéresser à la relation de dispersion, qui relie l'énergie de la particule et sa quantité de mouvement. Elle caractérise le comportement du porteur de charge lors de sa propagation dans un matériau.

On peut obtenir des relations de dispersion théoriques en étudiant différents types de porteurs de charge dans les cristaux. Ainsi, des porteurs

libres non relativistes sont décrits à partir de l'équation de Schrödinger. La relation de dispersion est alors quadratique, c'est-à-dire que l'énergie est proportionnelle au carré de la quantité de mouvement.

L'équation de Dirac prend en compte la théorie de la relativité restreinte. La relation de dispersion est linéaire pour des porteurs de charge de masse nulle à basse énergie, près des points de contact entre la bande de conduction et la bande de valence : l'énergie est alors proportionnelle à la vitesse.

En mesurant la relation entre l'énergie et la quantité de mouvement, on détermine la nature des porteurs de charge. Pour s'assurer que le silicène contient des fermions de Dirac,

les physiciens utilisent la spectroscopie de photoélectrons. Cette technique repose sur l'effet photoélectrique, découvert par le physicien allemand Heinrich Hertz et interprété par Albert Einstein en 1905. On utilise un faisceau lumineux d'énergie réglable dans le domaine des ultraviolets ou des rayons X pour arracher des électrons au matériau. L'énergie des photons et l'énergie cinétique des électrons recueillis indiquent l'énergie des électrons dans le silicène et l'angle d'émission des électrons donne leur quantité de mouvement. Il est ainsi possible de mesurer la relation de dispersion du silicène et de démontrer la présence de fermions de Dirac.

spectroscopique qui correspond à des propriétés électroniques très voisines de celles du graphène obtenu par épitaxie sur la surface d'un métal. Nous l'avons mis en évidence au Centre de rayonnement synchrotron SOLEIL, et le groupe de Kehui Wu de l'Académie des sciences de Pékin l'a fait par spectroscopie avec un microscope à effet tunnel. La hauteur des « terrasses » successives est d'environ 0,3 nanomètre, ce qui correspond à une distance assez importante entre couches de silicène. En effet, la distance entre deux atomes de silicium est de 0,235 nanomètre pour la liaison covalente forte dans le silicium usuel. La distance de 0,3 nanomètre implique des liaisons différentes entre couches de silicène, probablement de type van der Waals, comme dans le cas des feuillets du graphène.

### Des applications qui restent à découvrir

Aujourd'hui, on sait fabriquer du silicène et on peut en étudier les propriétés. Mais son utilisation industrielle, notamment en électronique, se heurte à une difficulté expérimentale importante : la nature du substrat. Le silicène en monocouche et son substrat sont indissociables, les deux maté-

riaux étant fortement liés. Pour les séparer, il faudrait utiliser des réactions chimiques qui, vraisemblablement, détruiraient le film de silicène. L'argent est le substrat métallique le plus utilisé, mais il en existe seulement deux autres connus à ce jour.

Des chercheurs de l'Académie des sciences de Pékin, autour de Hong-Jun Gao, avec Werner Hofer de l'Université de Liverpool, ont réussi à synthétiser une monocouche de silicène par épitaxie sur un cristal d'iridium (mais ce métal est cher et sa surface plus difficile à préparer). Antoine Fleurence, alors postdoctorant dans le groupe de Yukiko Yamada-Takamura de l'Institut avancé de sciences et technologie du Japon, JAIST, a découvert qu'une couche de silicène peut croître à la surface d'un film de diborure de zirconium ( $\text{ZrB}_2$ , une céramique métallique) préalablement formé sur un substrat de silicium. Les atomes de silicium diffusent à travers le film de diborure de zirconium et forment une monocouche de silicène.

Jusqu'à récemment, seuls ces trois substrats étaient utilisés, mais ils sont tous les trois métalliques ! Pour les applications en micro- ou nanoélectronique, il est indispensable d'utiliser un substrat isolant ou semi-conducteur pour éviter tout court-circuit. L'obtention de systèmes

multicouches résistants à l'air, comme nous les avons évoqués, est très encourageante, car ils pourraient faciliter leur transfert sur d'autres substrats non métalliques. Ainsi, l'équipe d'A. Molle a récemment obtenu des couches bidimensionnelles de silicium de structure locale hexagonale sur une surface de sulfure de molybdène,  $\text{MoS}_2$ , qui est un semi-conducteur. Ce résultat ouvre la voie à des applications potentielles pour des diodes ou des transistors à effet de champ bidimensionnels ou des dispositifs qui, par empilement de matériaux à deux dimensions, auraient des propriétés électroniques ou optiques intéressantes.

Le graphène a ouvert la voie à de nombreux matériaux bidimensionnels prometteurs. On trouve par exemple le germanène, constitué uniquement de germanium, ou encore les dichalcogénures qui associent des métaux de transition (tels le molybdène ou le tungstène) et du soufre ou du sélénium. Les chimistes cherchent à identifier toutes leurs propriétés, des moyens de les doper et des applications industrielles. Aujourd'hui, le champ est vierge, mais le silicène, qui présente la structure du graphène et qui est constitué de silicium, l'élément roi de l'électronique, sera sans doute le premier sur la liste de ces applications. ■

# SciLogs

La nouvelle communauté de  
blogueurs scientifiques francophones

De blogs en blogs,  
explorez la science en direct  
avec ceux qui la font,  
commentez les articles  
et participez au débat !

## Complexités

Vos raisonnements et conceptions seront remis en question par [Jean-Paul Delahaye](#), auteur de la rubrique Logique et Calcul dans *Pour la Science*. Dans son blog, il présente des jeux et énigmes mathématiques, des paradoxes logiques et numériques et des nouveautés en informatique.

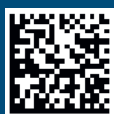
## Signal sur bruit

Découvrez les réflexions de l'astrophysicien [Richard Taillet](#). Matière noire, énergie sombre et autres découvertes en physique et astrophysique... votre soif de connaissance sera assouvie !

## Best of Bestioles

Explorez chaque semaine les merveilles du monde animal, dans le blog de [Loïc Mangin](#), rédacteur en chef adjoint de la revue *Pour la Science*. Insectes, mammifères, crustacés, amphibiens et bien d'autres n'auront bientôt plus de secrets pour vous !

Retrouvez aussi les autres communautés « SciLogs » :  
déjà plus de 140 blogueurs scientifiques à l'international !



Connectez-vous  
maintenant  
pour découvrir  
[www.SciLogs.fr](http://www.SciLogs.fr) !



Suivez les dernières actualités  
des blogueurs également  
sur les réseaux sociaux

Proposé par **POUR LA SCIENCE**

# La fin de l'âge sombre

Michael Lemonick

**Après l'émission du rayonnement du fond diffus cosmologique, l'Univers a progressivement été plongé dans l'obscurité jusqu'à l'apparition des premières étoiles. À quoi ressemblaient ces astres et quand sont-ils apparus ?**

**LES PREMIÈRES ÉTOILES** de l'Univers étaient gigantesques, parfois plus de 100 fois plus massives que le Soleil. Elles auraient contribué à dissiper le brouillard qui enveloppait l'Univers primordial avant de mourir dans des explosions de supernovae, telles celles figurées sur cette vue d'artiste.