

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

électronique. 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

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 ultraminces 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

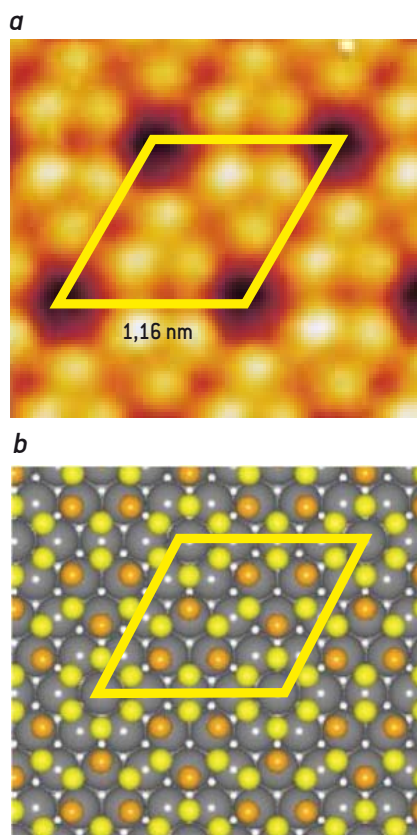
des atomes de silicium, dans le cas du silicène « libre » – c'est-à-dire en l'absence des contraintes imposées par un substrat – crée une ondulation régulière dans le réseau : la structure en nid d'abeilles est déformée. On peut alors définir deux ensembles parmi les atomes du réseau, qui constituent 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.