

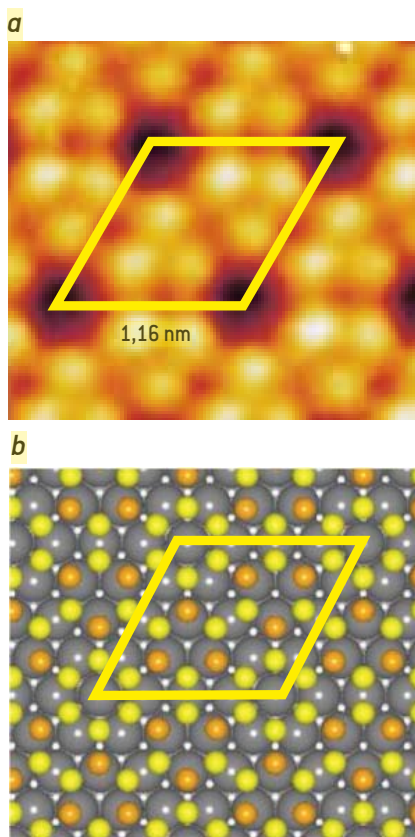
qui s'exercent entre les atomes des deux réseaux sont faibles, ce qui favorise la synthèse du silicène.

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



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.

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.

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

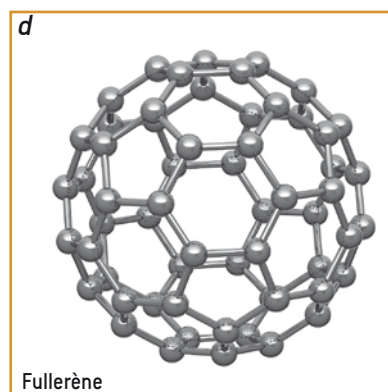
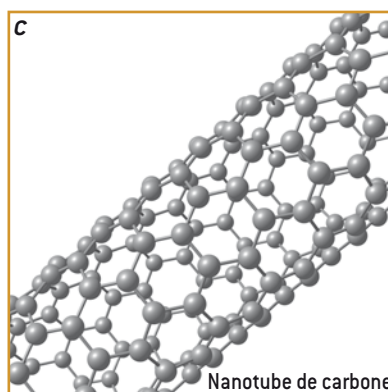
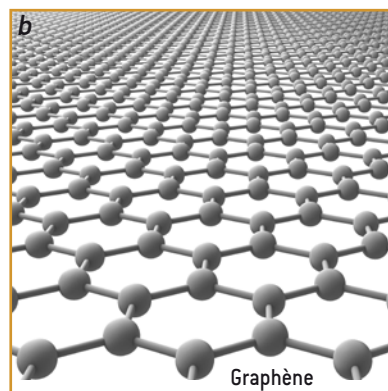
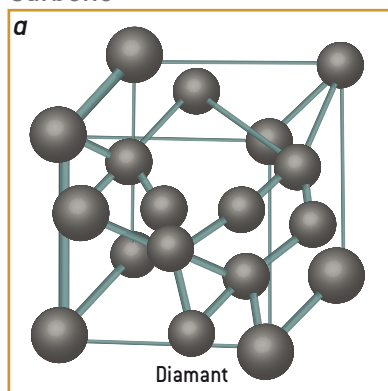
Pour modéliser l'arrangement des atomes de silicium, nous partons de la structure du silicène libre, puis la « déposons » sur le substrat d'argent. Le programme prend en compte les interactions des atomes de silicium et d'argent, et, en minimisant l'énergie totale du système, propose un système à l'équilibre. 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.

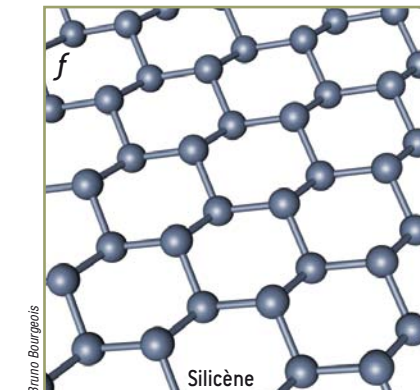
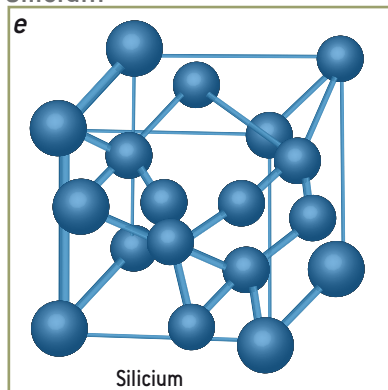
Il est cependant très difficile de mesurer les propriétés électriques du silicène. Pour évaluer la conductivité du silicène épitaxié, nous avons utilisé avec Bruno Granddier, de l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie de Lille, une sonde à quatre pointes, mais il est impossible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