

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

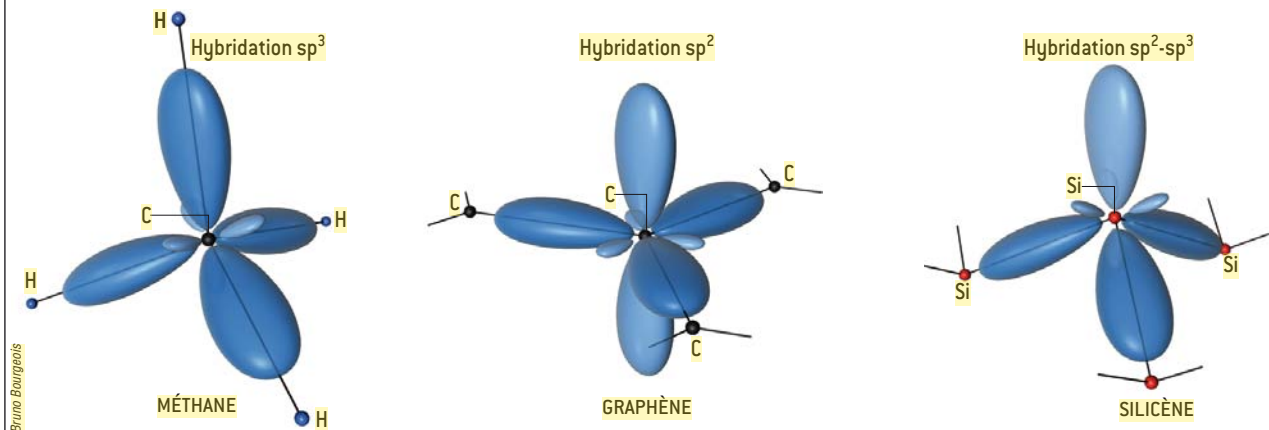
UNE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE PARTICULIÈRE

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 (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

Les 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 (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, 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. ■