



HAL
open science

Etude expérimentale et théorique des mécanismes d'adsorption/désorption de l'antimoine sur une surface de silicium (111)

Hazar Guesmi

► **To cite this version:**

Hazar Guesmi. Etude expérimentale et théorique des mécanismes d'adsorption/désorption de l'antimoine sur une surface de silicium (111). Matière Condensée [cond-mat]. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2005. Français. NNT : . tel-00010751

HAL Id: tel-00010751

<https://theses.hal.science/tel-00010751>

Submitted on 2 Nov 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE

TITRE

**Étude Expérimentale et Théorique des mécanismes
d'adsorption/désorption de
l'Antimoine sur une surface de Silicium (111)**

THÈSE DE DOCTORAT

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Paul CÉZANNE
Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : Matériaux, microélectronique et nanosciences

Présentée et soutenue publiquement par

Hazar GUESMI

le 11 juillet 2005

Les Directeurs de thèse :
Pierre MÜLLER & Guy TRÉGLIA

Tuteur :

Laurent LAPENA

Ecole Doctorale :

Physique et Sciences de la Matière

JURY

Mme. Marie-José CASANOVE (présidente)

Mme. Sylvie ROUSSET (examinatrice)

M. Stéphane ANDRIEU (rapporteur)

M. Bernard LEGRAND (rapporteur)

M. Pierre MÜLLER

M. Guy TRÉGLIA

Avant-propos et remerciements

Le 11 juillet 2005, j'ai eu le plaisir de présenter mes travaux de thèse devant un jury dont je tiens à remercier chaleureusement tous les membres. En particulier, j'exprime toute ma gratitude à mes rapporteurs Stéphane Andrieu et Bernard Legrand et à mes examinatrices Marie-José Casanove et Sylvie Rousset, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail. Merci à tous ceux qui étaient présents : mes familles Tunisienne et Bretonne, mes amis Marseillais et Montpelliérains, mes collègues ... Merci enfin, à tous ceux qui ont eu une pensée pour moi ce jour là.

Ce fût un des plus beaux jours de ma vie ... merci à tous, merci pour tout.

Le travail présenté dans ce manuscrit est le fruit d'une belle collaboration entre deux groupes de chercheurs passionnés du Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences (CRMCN-CNRS) : les groupes "*Morphologie et Croissance*" et "*Théorie et Simulation Numérique*".

Qu'il s'agisse d'expérimentateurs fascinés par des atomes qui bougent sur un écran et des cartes aux couleurs de l'arc en ciel qui parlent le langage des interactions, ou de théoriciens impressionnés par le foisonnement de câbles qui pendent devant des engins métalliques enrobés de papier aluminium, tous ont en commun curiosité et respect du travail des autres.

Je suis très heureuse aujourd'hui, de témoigner de ma profonde estime à tous les membres de ces deux équipes. Avec eux j'ai passé des années merveilleuses, durant lesquelles j'ai beaucoup appris.

J'aimais beaucoup ces réunions du groupe des théoriciens, où l'on parlait de tout : budget, projets, résultats ... tout le monde s'intéressant à l'avis de tout le monde. Je les revois tous : Andrés stressé quand tout le monde parle en même temps, Guy la main sur le visage calant ses lunettes avec son index, Christine et Javier calmes et attentifs, Thomas qui n'arrête pas d'enrouler sa mèche de cheveux, Roland qui parle fort et avec ses mains, Christophe qui prend des notes sur son cahier bien soigné ...

Pendant les poses du déjeuner je me réjouissais des discussions sur la politique, la religion, la culture ... tout était amusant, même les taquineries à Michel qui mange lentement.

Avec mon groupe d'expérimentateurs, j'ai partagé les repas succulents préparés par Gilbert : des gens qui apprécient "la bonne bouffe" et le bon vin sont des gens qui savent vivre ... n'est ce pas monsieur Kern?... Lui m'a toujours impressionné, c'est un grand homme et j'ai eu beaucoup d'honneur à discuter avec lui de mon travail.

Lors des réunions de travail, nous passions des heures et des heures à discuter, mes directeurs de thèse, mon tuteur et moi. Ils ne se sont jamais lassés, ils étaient toujours disponibles, attentifs et encourageant.

Je ne saurais jamais vous remercier..., Pierre et Guy mes chers directeurs et toi Laurent mon tuteur adoré.

Rigueur et ingéniosité, sagesse et optimisme, doigté et humanisme, ..., vous étiez un trio d'harmonie et de complémentarité. Je vous dois beaucoup et je remercie le ciel d'avoir eu une chance que peu de doctorants ont pu avoir.

Je n'oublierai jamais les heures de manip, tantôt passionnantes et tantôt ardues. Merci à Jean-Jacques pour sa gentillesse et son enthousiasme matinal ("*alors Hazar, ça marche comme tu veux ?*"), à Gilbert qui m'a généreusement prêté son bureau pendant trois ans, à Alain pour sa disponibilité, son dynamisme et sa patience ... malgré les multiples dommages infligés au malheureux filament de la cellule d'évaporation !

Je tiens à remercier vivement Javier et Andrés, les "*ab initio*-nistes" par excellence dont l'aide m'a été indispensable, Christine qui a su m'écouter et m'encourager, Roland pour ses conseils et sa bonne humeur, Christophe pour ses critiques, malgré tout, constructives et enfin "grand Ali" pour son éternel sourire.

Un grand merci à Bernard Legrand qui m'a fait le plaisir d'accepter de juger ce travail et de participer au jury. L'intérêt scientifique qu'il a témoigné à nos résultats m'est une belle reconnaissance dont je suis très fière.

Merci à Isabelle pour son soutien et sa tendre amitié.

Merci à Thomas, mon ami et mon complice du poisson d'avril "raté", dont la présence me rassurait lorsque le travail se prolongeait trop tard le soir.

Je ne saurais oublier les autres thésards, avec qui j'aimais bien discuter : Pascal, Hélène, Stéphane, Morgane, Marion, Julie, Kim, Stéphanie, et Fabrice le petit papa.

Merci à Roger Morin, à Bernard Aufray, Alain Baronnet et à Philippe Dumas avec qui les discussions sont toujours enrichissantes. Merci à Zoubida pour son sourire affectueux, à Alain "Didjo" qui m'a confié une belle expérience d'enseignements et à Brice enfin pour ces blagues "à"

Il faut noter toutefois que si la vie est si agréable au CRMCN, c'est aussi dû en grande partie à son personnel administratif et technique. Je les remercie tous pour leur compétence et leur sympathie, avec une pensée particulière à Véro pour son amitié, à Fred pour son talent à dépanner tous les problèmes informatiques, à Francis pour sa disponibilité, à Michelle et Françoise enfin pour leur gentillesse.

Enfin, à mes parents pour les précieuses larmes de joie versées au moment où je devenais (enfin) Docteur, à mes adorables frangines Haïfa et Lobna, à papa gâteau Yves et "mamy blue" Jojo, ... à Véro qui a fait l'aller retour (Bretagne -Marseille) pour me soutenir dans mes heures les plus difficiles ... et à toi mon cher Eric le plus tendre des "merci".

*Nous sommes ce que nous pensons.
Tout ce que nous sommes résulte de nos pensées.
Avec nos pensées, nous bâtissons notre monde.
(Bouddha)*

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	7
INTRODUCTION	11
I-ADSORPTION/DESORPTION : Concepts généraux	13
I-A. Croissance en phase vapeur	13
I-A.1. Considérations macroscopiques	13
I-A.2. Considérations microscopiques	16
I-A.3. Modes de croissance hétérogène	16
I-B. Caractéristiques générales du processus d'adsorption/désorption	17
I-B.1. Description de l'adsorption/désorption	17
I-B.2. Cinétique de désorption	17
I-B.3. Isothermes	19
I-B.4. Mécanismes élémentaires de l'adsorption/désorption	21
I-C. Caractéristiques générales de Sb et Si	23
II-INSTRUMENTATION ET MESURES	25
II-A. Dispositif expérimental	25
II-A.1. Bâti de thermodésorption	25
II-A.2. Techniques expérimentales	27
II-B. Préparation du substrat et de la source d'évaporation	30
II-B.1. Préparation de l'échantillon	30
II-B.2. Préparation de la cellule d'évaporation	31
II-C. Etalonnages	31
II-C.1. Etalonnage des températures	31
II-C.2. Etalonnage du flux	32
II-C.3. Etalonnage du Spectromètre de Masse	33

III-ETUDE EXPERIMENTALE PREALABLE DES MECANISMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE Sb/Si(111)	35
III-A. Sb adsorbé sur la surface Si(111)	35
III-A.1. Coefficient d'accommodation thermique	35
III-A.2. Coefficient de collage	35
III-B. Nature des espèces détectées	37
III-B.1. Caractéristiques du détecteur	37
III-B.2. Nature des espèces émises par la surface	38
IV-ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESORPTION	41
IV-A. Description des courbes d'adsorption/désorption : mise en évidence de trois domaines de température	41
IV-A.1. Description des courbes cinétiques	41
IV-A.2. Scénarii envisagés	43
IV-A.3. Modélisation de la cinétique	44
IV-B. Apparition d'un état transitoire à fort flux : origine physique	49
IV-B.1. Tests préliminaires	50
IV-B.2. Origine physique et essai de simulation de l'état transitoire	51
V-CARACTERISATION STRUCTURALE ET ATOMIQUE	55
V-A. Etat de l'art	55
V-B. Identification structurale et caractérisation atomique	57
V-B.1. Surface Si(111) propre	58
V-B.2. Sb/Si(111) : Structures à l'équilibre thermodynamique	61
V-B.3. Structures hors d'équilibre : 7x7d et 1x1d	67
V-C. Conclusion	69

VI-ETUDE THERMODYNAMIQUE	71
VI-A. Isothermes d'adsorption/désorption	71
VI-A.1. Grandeurs énergétiques	72
VI-A.2. Grandeurs thermodynamiques	73
VI-B. Contradiction entre résultats cinétiques et les résultats thermodynamiques	74
VI-C. Analyse des résultats	75
VI-D. Que nous apprennent les Spectres de thermodésorption ?	77
CONCLUSIONS GENERALES SUR LA PARTIE EXPERIMENTALE	81
VII-ETUDE THEORIQUE	85
VII-A. Simulation numérique	85
VII-A.1. Les méthodes sur réseau rigide (champ moyen, Monte Carlo)	85
VII-A.2. Les méthodes de relaxation (dynamique moléculaire)	86
VII-B. Détermination des potentiels d'interaction	87
VII-B.1. Approximation des liaisons fortes	87
VII-B.2. Méthodes <i>ab initio</i>	90
VII-C. Application préalable aux éléments Sb et Si : limites et artefacts	95
VII-C.1. Etude de Si et Sb massifs et optimisation des calculs	95
VII-C.2. Etude de la surface	99
VII-C.3. Etude de l'alliage Sb-Si	101
VIII-Sb/Si(111) : calculs ab-initio	103
VIII-A. Modes d'adsorption	103
VIII-A.1. Protocole	103
VIII-A.2. Résultats et interprétations	104
VIII-A.3. Evolution de l'énergie d'adsorption avec le recouvrement	110

VIII-B. Modes de substitution	112
<i>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</i>	117
<i>APPENDICE A</i>	119
<i>APPENDICE B</i>	121
<i>APPENDICE C</i>	123
<i>APPENDICE D</i>	127
<i>REFERENCES</i>	129

INTRODUCTION

L'étude au laboratoire du système Sb/Si(111) remonte aux années 1995 et plus particulièrement à la thèse de M. Ladevèze [1] consacrée à l'étude des propriétés de dopage du silicium par l'antimoine. La problématique consistait à augmenter la quantité d'antimoine incorporée dans le silicium afin d'obtenir un dopage de type n conséquent. Il avait été cependant rapidement remarqué qu'à cause de ses propriétés de surfactant, une partie importante des atomes de Sb s'accumulait en surface, limitant par là-même le dopage. L'idée de base du travail de M. Ladevèze fut alors d'utiliser des surfaces vicinales du silicium, afin de faciliter l'incorporation des atomes d'antimoine dans le volume *via* leur adsorption préférentielle en bord de marche. Malheureusement les résultats expérimentaux obtenus ainsi allaient à l'encontre de cette idée simple, l'antimoine se révélant en fait être moins lié en bord de marche que sur les terrasses (où le nombre de liaisons proches voisins est cependant plus faible !). Pour tenter d'élucider l'origine de ce résultat non-intuitif, M. Ladevèze avait ébauché une modélisation préliminaire du phénomène, basée sur des potentiels semi-empiriques très simplifiés. Cette approche lui fut cependant suffisante pour proposer, à l'issue de sa thèse, une explication possible à cette anomalie : il existerait à la surface du Si deux types d'espèces différentes à savoir des monomères Sb adsorbés sur les terrasses et des dimères adsorbés verticalement en bord de marches [2]. Ainsi la physique de l'adsorption Sb/Si(111) se montrait bien plus riche que celle qui avait été imaginée initialement. Il fut alors décidé de démarrer une étude complète des mécanismes d'adsorption/désorption de l'antimoine sur la surface nominale Si(111) pour laquelle n'existe que quelques travaux anciens mais très peu nombreux [1-6].

Notre contribution à l'étude du système Sb/Si(111) est donc consacrée à la description, l'analyse et la compréhension des mécanismes d'adsorption/désorption tant du point de vue expérimental que théorique. A cette fin, nous avons souhaité aborder le problème en plusieurs étapes :

Dans un premier temps nous souhaitons essentiellement déterminer la chimie de surface. Nous entendons par là l'identification des différentes espèces Sb_1 , Sb_2 , Sb_3 et Sb_4 susceptibles d'exister sur la surface.

Dans un deuxième temps nous voulions étudier les cinétiques d'adsorption/désorption dans différents régimes de température et de pression et proposer des scénarii qualitativement et quantitativement compatibles avec les résultats expérimentaux.

Dans un troisième temps, nous voulions aborder l'étude structurale des phases 2D d'équilibre par une étude couplée de diffraction d'électrons (approche moyenne) et de microscopie à effet tunnel (approche locale).

La quatrième étape devait être consacrée à l'étude des propriétés thermodynamiques du système Sb/Si(111). À cette fin, nous souhaitons construire le réseau d'isothermes correspondant et en déduire la plupart des caractéristiques énergétiques et/ou thermodynamiques du système.

La dernière étape (mais pas la moins importante) devait être consacrée à l'étude théorique du système. Plus particulièrement nous voulions utiliser les méthodes *ab-initio*, et Monte Carlo, afin d'analyser nos résultats expérimentaux.

Nous avons pu au cours de ces quelques années de thèse respecter ce plan de travail* et ainsi améliorer nos connaissances sur les mécanismes d'adsorption/désorption du système Sb/Si(111). Cependant, plutôt que de présenter dans ce mémoire une synthèse ré-ordonnée de nos résultats, nous avons préféré suivre un chemin linéaire conforme à notre démarche avec nos errements et questionnements. Nous verrons ainsi comment certaines contradictions entre résultats expérimentaux ont pu être partiellement levées par notre approche théorique. Nous essaierons dans une courte conclusion de proposer, à l'aune de nos résultats, un scénario possible décrivant les mécanismes d'adsorption/désorption sans cacher aucune des difficultés ainsi rencontrées. Enfin nous donnerons quelques perspectives.

* Si ce n'est peut être pour l'étude STM qui faute de temps n'est pas aussi aboutie que ce que nous l'espérions en commençant ce travail.

I-ADSORPTION/DESORPTION : Concepts généraux

Nous commençons ce mémoire par ce chapitre bibliographique dans le but de définir quelques concepts généraux classiques utilisés dans notre étude. Nous évoquerons de manière succincte les notions d'équilibre, de croissance ainsi que les caractéristiques générales des processus d'adsorption et de désorption. Nous terminerons par quelques spécificités générales des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse, à savoir, le silicium et l'antimoine.

I-A. Croissance en phase vapeur

I-A.1. Considérations macroscopiques

I-A.1.a. Equilibre entre phases infinies

L'équilibre entre deux phases infinies A et B se traduit par l'égalité de leur potentiels chimiques μ_A et μ_B . Ces derniers représentent à température (T) et pression (P) constantes, les dérivés de l'enthalpie libre (G) par rapport au nombre de particules (n) dans le système, $\mu = (\partial G / \partial n)_{T,P}$ [7].

Dans le cas simple d'un système faisant intervenir la même espèce chimique, on écrit :

$$\mu_A^{(T,P)} = \mu_B^{(T,P)} \quad (1)$$

Les deux phases restent en équilibre quand P et T changent de façon infinitésimale, soit :

$$d\mu_A^{(T,P)} = d\mu_B^{(T,P)}. \quad (2)$$

$$\Rightarrow dG_A^{(T,P)} = dG_B^{(T,P)}. \quad (3)$$

A partir de la relation de Gibbs-Duhem ($dG = -SdT + VdP$), l'équation (2) s'écrit :

$$\Rightarrow V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT. \quad (4)$$

avec V_A et V_B les volumes molaires et S_A et S_B les entropies molaires des deux phases en équilibre. L'équation (4) donne alors, l'équation dite de Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (5)$$

avec $\Delta S = S_A - S_B$, $\Delta V = V_A - V_B$ et $\Delta H = T\Delta S = H_A - H_B$ la variation de l'enthalpie.

Soit maintenant le cas où B est la phase solide de A (A est la phase vapeur du même corps), si on considère que la vapeur se comporte comme un gaz parfait ($P=RT/V$) et si on néglige le volume molaire du cristal devant le volume molaire de la phase vapeur (ce qui est en général le cas), l'équation (5) prend la forme :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (6)$$

où $\Delta H = \Delta H_{sub}$ est l'enthalpie de sublimation toujours positive.

Pour la transition entre phases vapeur/liquide, l'équation (6) reste valable avec cette fois-ci $\Delta H = \Delta H_{ev}$ l'enthalpie d'évaporation.

Si on suppose que ΔH_{sub} (ou ΔH_{ev}) ne dépend pas de la température, l'intégration de l'équation (6) entre l'états initial (T_0, P_0) et l'état final (T, P) conduit à :

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left[-\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]. \quad (7)$$

Pour l'équilibre solide/liquide, la fusion s'accompagne d'une enthalpie ΔH_f , toujours positive, et se produit à une température de fusion T_f . L'équation représentant la frontière entre les deux phases solide-liquide s'écrit :

$$P \approx P_0 + \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \right) \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad (8)$$

où ΔV_f est la variation du volume molaire, petite et positive, au moment de la fusion.

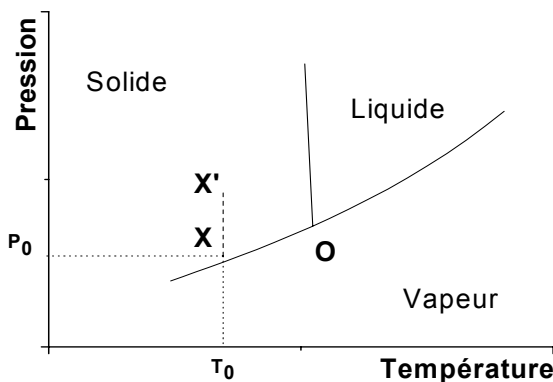


Figure I.1 : Représentation schématique d'un diagramme de phases obtenu à partir de l'équation (7) établie pour les équilibres solide/vapeur, vapeur/liquide et solide/liquide.

Deux phases sont en équilibre le long d'une ligne et les trois phases sont en équilibre au point O, appelé point triple.

I-A.1.b. Notion de saturation

Lorsqu'on se déplace le long de la ligne sur le diagramme de phases (figure I.1), les phases délimitées par cette ligne sont en équilibre. Si on s'écarte de l'une de ces lignes, l'une ou l'autre des phases devient la plus stable. Cela veut dire qu'une phase croît au détriment de l'autre jusqu'à la disparition totale de la phase la moins stable.

Soit le point X sur la figure I.1 correspondant à la position d'un cristal en équilibre avec sa vapeur dans les conditions de pression (P_0) et de température (T_0). La variation du

potentiel chimique du cristal et de la vapeur en fonction de la pression décrivant la trajectoire XX' sur la figure I.1 est représentée schématiquement sur la figure I.2.

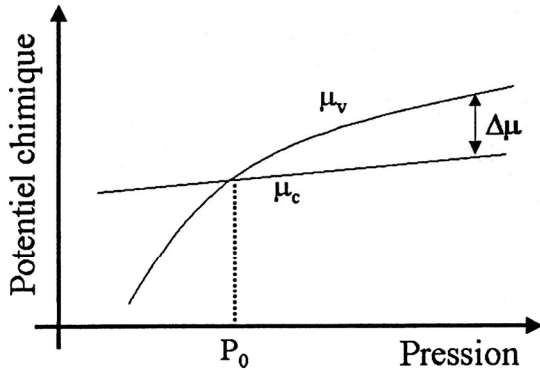


Figure I.2 : Représentation schématique de la variation des potentiels chimiques du cristal μ_c et de la vapeur μ_v d'un élément en fonction de la pression à température constante.

A température constante T_0 , le potentiel chimique de la vapeur augmente avec la pression de façon logarithmique tandis que le potentiel chimique du cristal varie linéairement avec la pression suivant une pente définie par le volume molaire du cristal. Ces deux courbes se rencontrent à la pression d'équilibre P_0 . Quand $P < P_0$ le potentiel chimique du cristal est supérieur à celui de la vapeur, par conséquent le cristal se sublime. Quand $P > P_0$ le cas inverse se produit et c'est la vapeur qui se cristallise (qui se condense sur le cristal). Cet écart à l'équilibre entre la vapeur et le cristal peut être exprimé en terme de $\Delta\mu$ défini comme la différence de potentiel chimique entre la phase première et la nouvelle phase en croissance :

$$\Delta\mu = \mu_v(P) - \mu_c(P) . \quad (9)$$

Comme à l'équilibre $\mu_v(P_0) = \mu_c(P_0)$, l'équation (9) se réécrit :

$$\Delta\mu = [\mu_v(P) - \mu_v(P_0)] - [\mu_c(P) - \mu_c(P_0)] . \quad (10)$$

Enfin pour de petites déviations par rapport à l'équilibre cette égalité prend la forme :

$$\Delta\mu \cong \int_{P_0}^P \frac{\partial\mu_v}{\partial P} dP - \int_{P_0}^P \frac{\partial\mu_c}{\partial P} dP = \int_{P_0}^P (V_v - V_c) dP \cong \int_{P_0}^P v_v dP , \quad (11)$$

d'où, toujours on considérant la vapeur comme un gaz parfait :

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0} , \quad (12)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température du système.

Lorsque $\Delta\mu > 0$ la vapeur est sursaturée, $\Delta\mu < 0$ la vapeur est sous-saturée et lorsque $\Delta\mu = 0$ le cristal est en équilibre avec sa vapeur.

I-A.2. Considérations microscopiques

A l'échelle microscopique, on considère les interactions entre les molécules de vapeur et la surface du cristal. Quand des atomes de la vapeur arrivent sur la surface, plusieurs phénomènes peuvent se produire : soit ils sont réfléchis élastiquement et repartent directement

en phase vapeur, soit ils se collent sur la surface. Une fois collés, les atomes peuvent s'adsorber, diffuser sur la surface, désorber ou s'incorporer et devenir définitivement liés au cristal.

Du phénomène d'adsorption et de désorption découle la notion du temps de séjour (τ) de l'atome entre le moment où il arrive et se colle sur la surface et le moment où il la quitte. C'est pendant cet intervalle de temps que l'atome peut diffuser et a une chance de s'incorporer. τ dépend de la température, de la sursaturation et de la nature des interactions.

I-A.2.a. L'adsorption

Soit la situation où un atome incident est piégé par le potentiel de la surface (il est alors appelé adatome). Selon le type d'interaction, il existe deux cas d'adsorption. Quand l'interaction adatome/adsorbant est une simple attraction de Van der Waals (il n'existe pas de transfert électronique) on parle de physisorption. Lorsque l'attraction s'accompagne d'un transfert électronique elle provoque une liaison forte entre l'adatome et l'adsorbant, on parle alors de chimisorption.

I-A.2.b. La diffusion

La diffusion des atomes sur la surface traduit leur tendance à se mouvoir d'un site de surface à l'autre. Un des moteurs du déplacement selon une direction donnée est la différence de potentiel chimique de l'atome lorsqu'il occupe différents sites du réseau atomique.

I-A.2.c. L'incorporation

Lorsque l'atome est chimisorbé sur la surface son incorporation peut se faire de deux façons : soit l'atome se lie à une structure déjà existante sur la surface (marches, îlots..), soit il contribue à la germination d'une nouvelle structure (îlots..).

I-A.3. Modes de croissance hétérogène

Depuis les travaux de Bauer [8], les modes de croissance d'un cristal A (adsorbat) sur un cristal B (substrat) ont été classés de façon effective en trois modes suivant la valeur du coefficient de mouillage Φ . Ce coefficient traduit la variation de l'énergie libre du système quand la surface de B entre en contact avec l'adsorbat A. A l'équilibre il est donné par l'équation de Dupré :

$$\Phi = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B = 2\gamma_A - \beta, \quad (13)$$

où β est l'énergie d'adhésion par unité d'aire du matériau A sur le matériau B, γ_{AB} est l'énergie libre d'interface A-B et γ_A et γ_B sont respectivement les énergies libres de surface de A et de B.

Si le coefficient Φ est négatif, la couche A mouille le substrat B induisant une croissance de type bidimensionnelle (2D) dite mode de croissance Frank-Van der Merwe (FM). Si par contre Φ est positif, la création de l'interface A/B coûte de l'énergie et la croissance est de type tridimensionnelle (3D) appelée mode de croissance Volmer-Weber (VW). Le troisième mode appelé mode de croissance Stranski-Krastanov (SK) correspond à une croissance 2D suivie d'une croissance 3D [9].

I-B. Caractéristiques générales du processus d'adsorption/désorption

I-B.1. Description de l'adsorption/désorption

S'il existe une probabilité non nulle pour qu'une particule de la vapeur soit piégée dans un puits de potentiel de la surface (adsorption), il existe de la même manière une probabilité non nulle pour que cette particule franchisse la barrière d'énergie de désorption et reparte dans la vapeur. On parle alors de processus d'adsorption/désorption. Ce processus est caractéristique de la nature chimique des espèces mises en jeu et dépend beaucoup de l'état de la surface.

I-B.2. Cinétique de désorption

Le flux désorbé dépend de la quantité de matière en surface susceptible de désorber. Il existe cependant différents cas de désorption, selon qu'on examine le cas de l'évaporation d'un cristal 3D (cinétique d'ordre zéro), le cas de la désorption d'un atome isolé A depuis la surface d'un matériau B (cinétique d'ordre un), ou le cas de la désorption d'une molécule A_n de cette même surface (cinétique d'ordre n). La désorption à partir d'une phase dense de la surface décrit, elle, une cinétique comprise entre 0 et 1.

I-B.2.a. Cinétique d'ordre zéro

L'évaporation d'un cristal 3D ne dépend pas du nombre d'atomes contenus dans le cristal ou à la surface du cristal. On dit que la cinétique de désorption est d'ordre zéro. Ceci est le cas par exemple pour l'évaporation confinée de type Knudsen. Le flux de particules s'évaporant $J = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$ (où P est la pression de vapeur dans la phase gazeuse) est simplement une fonction du nombre de sites en surface (par unité de surface) et du temps caractéristique d'évaporation ($\tau_{\text{évap}}$).

$$J_{\text{évap}} = \frac{N_s}{\tau_{\text{évap}}}. \quad (14)$$

Dans ce cas, la désorption se traduit par une décroissance linéaire du recouvrement de la surface θ en fonction du temps (figure I.3)

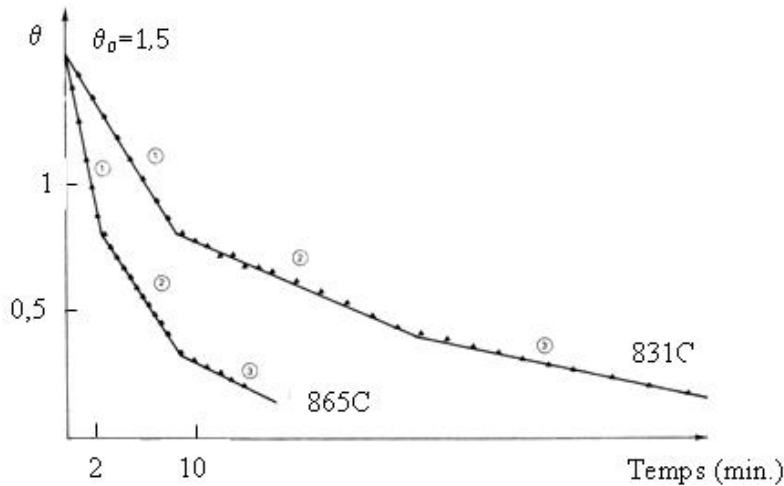


Figure I.3 : Cinétique de désorption d'ordre zéro : courbe $\theta=f(t)$, système Au/Si(111) [10]. Les différentes pentes sont liées à différentes surstructures sur la surface.

I-B.2.b. Cinétique d'ordre 1

Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, le flux désorbé est proportionnel au nombre d'atomes de surface (par unité de surface).

$$J_{des} = \frac{N_{ads}}{\tau_{des}}, \tag{15}$$

où τ_{des} est le temps caractéristique de désorption.

La cinétique de désorption $\theta(t)$ est alors décrite par une exponentielle décroissante dont l'allure est similaire à la décharge d'un condensateur. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans le chapitre IV.

I-B.2.c. Cinétique d'ordre n

Le processus de désorption ne se fait pas toujours sous forme atomique. Les atomes adsorbés sur la surface peuvent se combiner et se désorber sous forme de molécules "n-mères". Soit à l'équilibre thermodynamique, une concentration C_A de molécules A_n . Le flux de molécules désorbées peut s'écrire :

$$J_{des} = Q(T)(C_A)^n, \tag{16}$$

où $Q(T)$ est une variable dépendante de plusieurs paramètres (le mode de vibration de la molécule désorbée, son énergie d'adsorption et l'énergie de liaison entre atomes la constituant).

I-B.2.d. Cinétique de désorption d'une phase dense

L'ordre cinétique de désorption peut aussi être compris entre 0 et 1. Ce cas de désorption est caractéristique de la désorption à partir d'une phase condensée [10] de surface. Le formalisme d'une telle cinétique qui suppose des conditions d'équilibre interne entre la phase 2D condensée et le gaz 2D adsorbé est complexe. Le phénomène de la condensation bidimensionnelle de la surface rencontré dans le cas de l'antimoine sur Si(111) fera l'objet d'une modélisation détaillée.

I-B.3. Isothermes

Tracer les isothermes d'adsorption d'un système donné est un moyen permettant de caractériser toutes les propriétés thermodynamiques de la couche 2D sur la surface. Considérons maintenant l'équilibre entre une couche d'épaisseur atomique déposée sur un substrat inerte et une vapeur (gaz parfait) en écrivant l'égalité des potentiels chimiques entre les deux phases. Nous sommes ainsi conduits à déterminer la fonction de partition et le potentiel chimique de la phase adsorbée. Dans un modèle énergétique simple en interactions de paires la méthode de champ moyen (Bragg Williams) distingue deux cas selon que les atomes de la couche adsorbée interagissent entre eux ou pas.

I-B.3.a. Cas sans interactions latérales : isothermes de type Langmuir

La fonction de partition d'un atome A (parmi N atomes de la phase 2D) adsorbé sur un substrat B (ayant N_s sites de la surface) s'écrit :

$$f = f_{ad} \exp\left(-\frac{\phi_{AB}}{kT}\right) \quad (17)$$

avec $f_{ad} = q_z q_{xy}$ où $q_z = \frac{kT}{h\nu_z}$ et $q_{xy} = \frac{2\pi mkTa^2}{h^2}$.

Dans l'approximation des hautes températures, q_z est la fonction de partition de vibration d'un cristal d'Einstein tridimensionnel (A) suivant la seule direction z (ν_z est la fréquence de vibration). ϕ_{AB} , valeur négative, est l'énergie d'interaction entre l'atome A et le substrat B. q_{xy} est la fonction de partition décrivant le mouvement libre de l'atome de masse m dans une boîte bidimensionnelle d'aire a^2 .

L'équation (16) devient alors :

$$f = \frac{2\pi mk^2 T^2}{h^3 \nu_z} a^2 \exp\left(-\frac{\phi_{AB}}{kT}\right). \quad (18)$$

Par la suite nous poserons $\theta = N/N_s$ le taux de recouvrement de la surface (N_s sites) par N atomes adsorbés.

La fonction de partition de ces N atomes adsorbés (tous les sites de la surface sont supposés équivalents) s'écrit alors sous la forme générale :

$$f^{couche} = \frac{N_s!}{N!(N_s - N)!} \left[f_{ad} \exp\left(-\frac{\phi_{AB}}{kT}\right) \right]^N, \quad (19)$$

où $(N_s - N)$ représente le nombre de sites d'adsorption non occupés. (Notons que nous utiliserons l'approximation de Stirling pour les grand nombres : $\ln N! \approx N \ln N - N$).

Le potentiel chimique d'une particule adsorbée à la surface $\mu_{surf} = -kT \frac{\partial \ln f^{couche}}{\partial N} \Big|_T$ devient alors :

$$\mu_{surf} = kT \ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{f_{ad}} \exp\left(\frac{\phi_{AB}}{kT}\right) \right]. \quad (20)$$

Rappelons que le potentiel chimique de la vapeur (considérée comme gaz parfait) s'écrit

$$\mu_{gaz} = -kT \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right], \quad (21)$$

où V est le volume molaire de la vapeur.

A l'équilibre entre la phase adsorbée et la vapeur, l'égalité entre le potentiel chimique de la particule adsorbée sur la surface (19) et son potentiel dans la vapeur (20) donne la pression partielle :

$$P = P_0 \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\phi_{AB}}{kT}\right), \quad (22)$$

avec $P_0 = \frac{V_z}{a^2} (2\pi mkT)^{1/2}$.

Cette expression est connue sous le nom d'isotherme de Langmuir [11]. Une isotherme d'adsorption $\theta = f(P)$ est simplement obtenue en relevant la variation du taux de recouvrement de la surface en fonction de la pression. Pour obtenir un réseau d'isothermes il suffit alors de changer la température de la surface. Sur la figure I.4, on montre un exemple d'une série de courbes de type Langmuir.

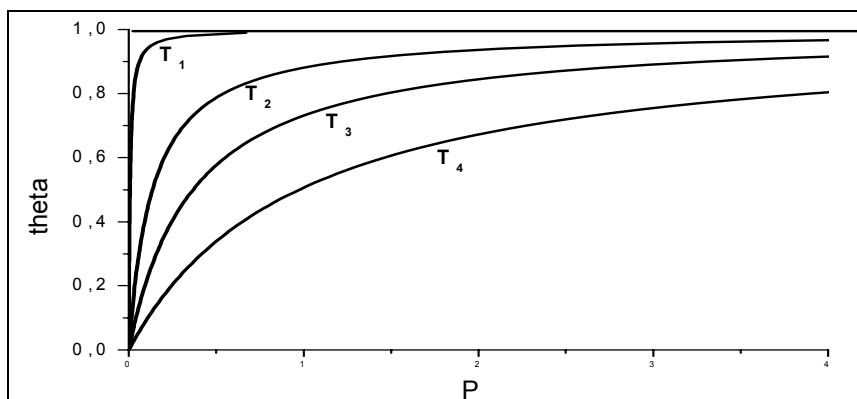


Figure I.4 : Isothermes de Langmuir d'après [12] :
 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

I-B.3.b. Cas avec interactions latérales : isothermes de type Fowler Guggenheim

Nous considérons maintenant que l'interaction entre atomes adsorbés est non négligeable. Dans un modèle de champ moyen, où tous les sites de la surface sont équivalents, l'énergie de chaque particule adsorbée est une énergie d'interaction moyenne dépendant du nombre moyen de premiers voisins. On écrit :

$$\phi = \phi_{AB} + z\theta\phi_{AA}, \quad (23)$$

ϕ_{AA} est l'énergie d'interaction latérale entre deux atomes de l'adsorbat et $z\theta$ est le nombre moyen de proches voisins dépendant du taux de recouvrement de la surface. Dans ce cas l'expression de l'isotherme devient du type Fowler Guggenheim :

$$P = P_0 \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\phi_{AB} + z\theta\phi_{AA}}{kT}\right). \quad (24)$$

L'allure générale de ces isothermes est présentée sur la figure I.5.

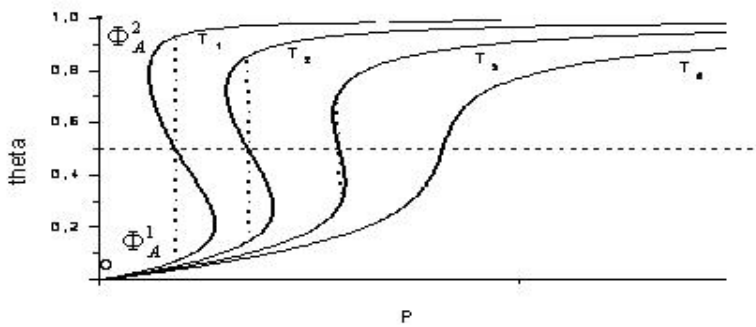


Figure I.5 : Isothermes de Fowler Guggenheim d'après [12] : $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

A très faible taux de recouvrement (le long de $O\Phi_A^1$), les interactions latérales dans la phase diluée sont négligeables et toutes les isothermes sont tangentes aux isothermes de Langmuir*. A partir d'une certaine pression le recouvrement θ varie brutalement et décrit une boucle de Van der Waals. Cette boucle caractérise une instabilité et n'a pas de signification physique, le système subit plutôt une transition verticale (apparition d'un palier vertical $\Phi_A^1 \Phi_A^2$) attestant une condensation bidimensionnelle d'une phase 2D sur la surface. La phase ainsi condensée (Φ_A^2) coexiste en équilibre avec la phase diluée (Φ_A^1). Enfin au voisinage de la monocouche (au delà de Φ_A^2) la phase bidimensionnelle se complète.

Lorsque la température du substrat augmente, la transition verticale ($\Phi_A^1 \Phi_A^2$) se déplace vers les pressions élevées et son amplitude diminue et s'annule pour $T=T_c$. En d'autres termes, si on calcule la dérivée $d\theta/dP$ de l'isotherme en $\theta=1/2$, celle-ci devient infinie pour une température critique $T_c = z\phi_{AA}/4k$. Lorsque la température du substrat est supérieure à cette température critique, les isothermes ne présentent plus de transition verticale brutale et la concentration de surface augmente de manière continue avec la pression : on dit alors que la couche bidimensionnelle est dans un état supercritique.

I-B.4. Mécanismes élémentaires de l'adsorption/désorption

Dans des conditions d'équilibre local, le flux émis par une surface a les mêmes caractéristiques que le flux de particules incidentes venant frapper la surface. Il ne faut cependant pas confondre le flux désorbé et le flux émis par la surface. Ce dernier peut en effet être constitué d'une fraction désorbée et d'une fraction réfléchie.

* Ce qui n'est pas apparent sur les figures en raison des échelles de pression très différentes

I-B.4.a. Lois générales et écart aux lois

De façon générale, un flux (J) adsorbé ou désorbé par une surface portée à une température T_s peut être écrit sous la forme :

$$J = \int \frac{\partial^4 J}{\partial \varphi \partial \theta_i \partial v \partial \varepsilon} d\varphi d\theta_i dv d\varepsilon \quad (25)$$

où φ est l'angle azimutal, θ_i l'angle que fait le flux avec la normale à la surface, ε l'énergie interne (potentielle) des particules et v la vitesse des particules dans le flux émis. Selon la théorie cinétique des gaz, le flux incident obéit aux lois suivantes :

$$\frac{\partial J}{\partial v} \propto v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT_s}}. \quad (\text{Loi de Maxwell}) \quad (26)$$

$$\frac{\partial J}{\partial \theta_i} \propto \cos(\theta_i). \quad (\text{Loi de Knudsen}) \quad (27)$$

$$\frac{\partial J}{\partial \varepsilon} \propto e^{-\frac{\varepsilon}{kT_s}}. \quad (\text{Loi de Boltzmann}) \quad (28)$$

Il pourrait paraître naturel de penser que le flux adsorbé et le flux désorbé obéissent aux mêmes lois. Il n'en est rien pour au moins deux raisons.

D'une part les particules incidentes n'ont aucune raison (a priori) d'être à la même température que les particules désorbées, d'autre part le flux émis par la surface peut être formé à la fois de particules réfléchies et de particules désorbées dont les caractéristiques sont très différentes.

I-B.4.b. Coefficient d'accommodation thermique et écart aux lois de Maxwell et de Boltzmann

Considérons dans un premier temps le problème de l'accommodation thermique des particules incidentes. Soit une molécule de gaz à une température T_i s'adsorbant sur une surface de température T_s , la molécule adsorbée peut avant désorption échanger de l'énergie avec le substrat, et ainsi s'accommoder ou pas thermiquement. On définit le coefficient d'accommodation thermique Γ :

$$\Gamma = (T - T_i)/(T_s - T_i), \quad (29)$$

où T la température de la molécule désorbée est comprise entre T_i et T_s .

Lorsque $\Gamma = 1$, les molécules sont après désorption à la température T_s du substrat, on dit alors qu'il y a eu accommodation thermique totale entre la molécule et le substrat.

Lorsque $\Gamma = 0$, $T = T_i$, les molécules de gaz émises par la surface n'ont échangé aucune quantité de chaleur avec la surface et, de ce fait, sont émises avec une énergie cinétique correspondant à la température du flux incident.

Dans le cas intermédiaire $0 < \Gamma < 1$, les particules sont dites partiellement accommodées et ont après désorption une température comprise entre celle du flux incident et celle de la surface.

I-B.4.c. Coefficient de collage et écart à la loi de Knudsen

Du point de vue de l'émission angulaire du flux, la loi de Knudsen suppose qu'à l'équilibre thermodynamique le flux incident, envoyé sous un angle i par rapport à la surface, suit une loi en $\cos(\theta_i)$. plus précisément nous noterons

$$J_{\text{émis}}(\theta_i) = K \cos(\theta_i), \quad (30)$$

où K est une constante d'étalonnage ne dépendant que de l'appareil de mesure.

De façon générale, le flux émis par une surface peut être composé de deux parties :

- Une fraction réfléchi ($1-\alpha(\theta_i)$), où α est le coefficient de collage (voir chapitre III) éventuellement fonction de l'angle d'incidence (θ_i) : ce flux réfléchi correspond à des particules qui subissent un choc élastique avec la surface et retournent immédiatement dans la phase vapeur. On notera ce flux

$$J_{\text{réfléchi}}(\theta_i) = K (1-\alpha(\theta_i)) \cos(\theta_i). \quad (31)$$

- Une fraction désorbée correspondant aux particules qui ont été capturées dans un puits de potentiel de la surface et qui s'adsorbent selon une loi angulaire a priori inconnue notée $D(\theta_i)$. On a de ce fait

$$J_{\text{désorbé}} = K D(\theta_i). \quad (32)$$

Si on considère maintenant que l'équilibre local entre le flux adsorbé et le flux émis existe, ($J_{\text{émis}} = J_{\text{désorbé}} + J_{\text{réfléchi}}$), on obtient alors :

$$\cos(\theta_i) = D(\theta_i) + [1-\alpha(\theta_i)] \cos(\theta_i), \quad (33)$$

et donc,

$$D(\theta_i) = \alpha(\theta_i) \cos(\theta_i), \quad (34)$$

définit la loi angulaire de désorption.

Il est ainsi clair que pour avoir un flux désorbé obéissant à une loi en $\cos(\theta_i)$, il faudrait avoir un coefficient de collage $\alpha(\theta_i)$ égal à l'unité. Notons que le coefficient de collage dépend de l'état de la surface (structure, propreté..), de sa température et de plusieurs autres facteurs, tel que l'existence des marches sur la surface [13] et/ou le processus d'adsorption/désorption dissociative [14] etc...

I-C. Caractéristiques générales de Sb et Si

Si et Sb* ont des structures cristallines très différentes. Si est un semi-conducteur de structure cubique diamant et Sb un semi-métal du groupe V, qui cristallise dans un système rhomboédrique formé de parallélépipèdes.

* Le nom "antimoine" dérive vraisemblablement de l'arabe al-uthmud, qui signifie "brillant". Le symbole Sb trouve son origine dans son nom latin stibium.

Sur la surface de Si(111) l'antimoine croît couche par couche [4, 15, 16]. Dans le cas d'un alliage Sb-Si, le diagramme de phases (figure I.6) montre que ces deux éléments sont très peu miscibles.

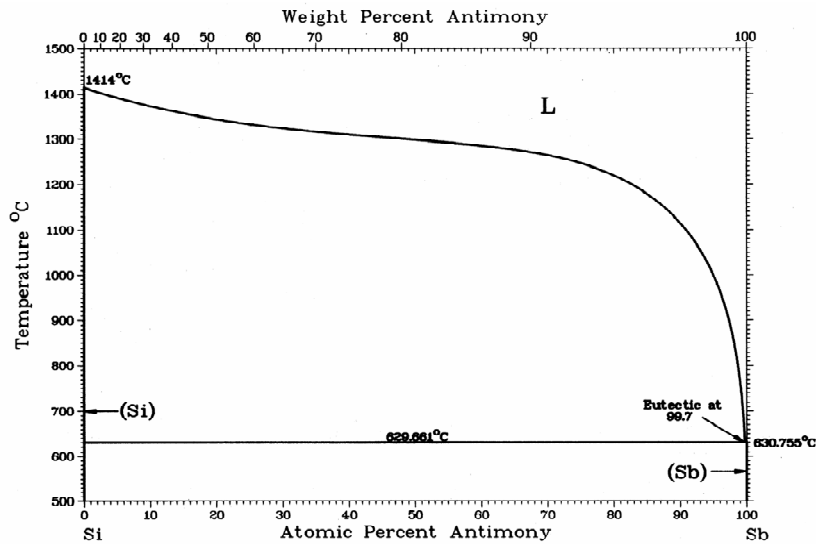


Figure I.6: Diagramme de phase Si-Sb selon [17]

Dans le tableau I.1 sont reportées quelques caractéristiques des éléments Si et Sb.

	Si	Sb
Structure	Cubique diamant	rhomboédrique
Rayon atomique (Å)	1.17	1.45
Masse volumique (g/cm ³)	2.329	6.68
Température de fusion (°C)	1410	631
Energie de cohésion (eV/atome)	-4.2	-2.7
Energie de surface (erg/cm ²)	1240 (0.9eV/atome)	535 (0.4eV/atome)
Nombre de sites de surface (111) (atome/cm ²)	7.84.10 ¹⁴	

Tableau I.1 : Grandeurs physiques relative à Si et à Sb

II-INSTRUMENTATION ET MESURES

II-A. Dispositif expérimental

II-A.1. Bâti de thermodésorption

Le bâti de thermodésorption est constitué de deux enceintes (figure II.1) maintenues sous ultra-vide (UHV) possédant chacune sa propre pompe ionique. Le système de pompage est complété par l'adjonction d'un sublimateur de titane refroidi à l'eau et d'un piège cryogénique. L'ensemble permet d'obtenir une pression résiduelle de 10^{-10} Torr pendant un dépôt.

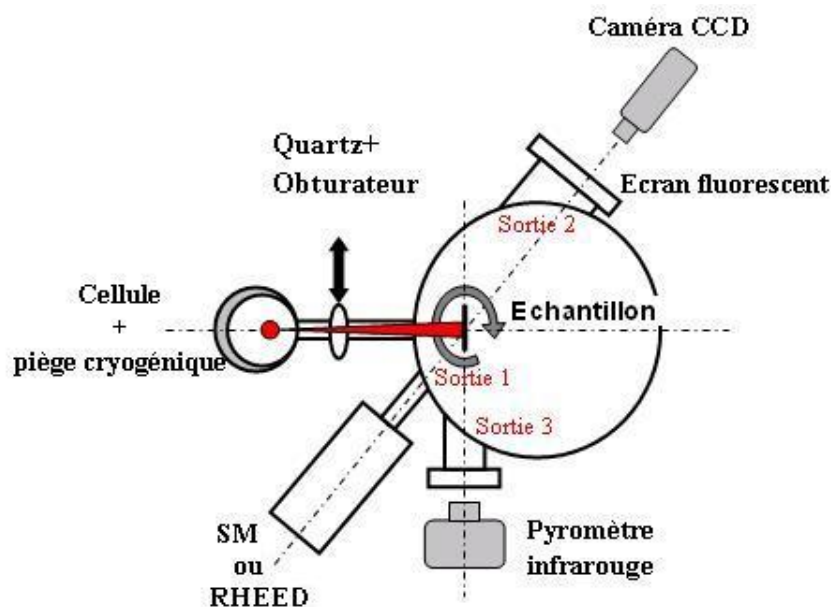


Figure II.1 : Bâti de thermodésorption.

-L'enceinte principale, reliée à une pompe ionique de 200 l/s, contient l'échantillon. Selon le type d'analyse, un ou plusieurs appareillages peuvent être connectés sur différentes brides (sorties 1, 2 et 3). Dans la configuration utilisée pour les expériences de thermodésorption, un Spectromètre de Masse (SM) (voir II-A.2.1) est positionné sur la sortie 1 et un hublot transparent ferme la sortie 2. Dans la configuration dédiée à l'analyse structurale de la surface (voir paragraphe II-A.2.2) on remplace le SM par un canon à électrons et on installe sur la sortie 2 un écran fluorescent permettant de visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon. Dans les deux configurations, la sortie 3 équipée d'un hublot est utilisée pour mesurer la température de l'échantillon à l'aide d'un pyromètre optique.

-L'enceinte secondaire, connectée à une pompe ionique de 25 l/s, contient la cellule d'évaporation devant laquelle peut être positionné un cristal de quartz permettant la calibration du flux émis par la cellule (voir paragraphe II-C).

II-A.1.a. Manipulateur, porte-échantillon et échantillon

Le manipulateur installé sur l'enceinte principale permet d'effectuer des mouvements de translation (verticale et horizontale) et de rotation de l'échantillon. Le porte-échantillon en molybdène assure les contacts électriques et le maintien mécanique de l'échantillon.

L'échantillon est maintenu par des mors en molybdène entre lesquels on intercale des feuilles de tantale ($25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) permettant la dilatation thermique de l'échantillon.

L'échantillon de Si(111) utilisé, dont la taille est d'environ $25 \times 5 \times 0.35\ \text{mm}^3$, est obtenu par clivage à partir de plaquettes commerciales de silicium (obtenu par tirage Czochralski). Il est dopé p et a une résistivité de l'ordre de $0.85 / 1.15\ \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

II-A.1.b. Evaporateur d'antimoine

L'évaporateur installé dans l'enceinte secondaire est une cellule à effusion de type Knudsen. Cette cellule (figure II.2) est constituée d'un creuset en molybdène surmonté d'un couvercle. Elle est chauffée par l'intermédiaire d'un filament de tungstène enroulé autour du creuset. Trois écrans thermiques (réflecteurs) concentriques permettent d'éviter les déperditions de chaleur. Le réservoir peut contenir environ 10 g de pastilles d'antimoine pur à 99.999 %. Un orifice de 1 mm de diamètre permet d'obtenir un flux de Sb dirigé vers l'échantillon.

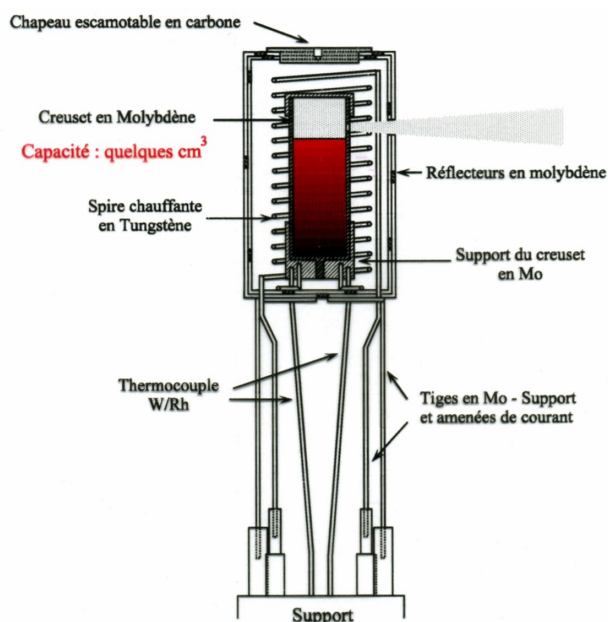


Figure II.2 : Cellule d'évaporation (réalisation : A. Ranguis)

Notons qu'afin d'éviter l'obturation accidentelle du trou (orifice) par lequel est émis le flux d'antimoine, un filament traversé par un courant (3.5A, 10V) est positionné autour de l'orifice évitant une éventuelle condensation indésirable.

II-A.1.c. Obturateur et microbalance à quartz

L'obturateur et la microbalance à quartz sont situés entre les enceintes secondaire et primaire (Fig II.1). L'obturateur manuel (temps de réponse de 0.1s) assure l'ouverture et la fermeture de la cellule et donc le passage et l'arrêt du flux d'antimoine vers l'échantillon. La

microbalance à quartz munie de son résonateur (le cristal de quartz) permet, en la positionnant en face de l'évaporateur, de mesurer l'épaisseur du dépôt par unité de surface et de temps et donc d'accéder à la valeur du flux émis par la cellule.

II-A.2. Techniques expérimentales

II-A.2.a. La Spectrométrie de Masse (SM)

La spectrométrie de masse est une méthode précise de mesure des masses atomiques et moléculaires par séparation des atomes ou des molécules ionisés contenus dans un faisceau [18].

Le Spectromètre de Masse SM (Balzers QMG 420) est de type quadripolaire (figure II.3). Il est constitué d'une chambre d'ionisation, d'un filtre de masse à barres quadripolaires, d'un collecteur d'ions avec déviation électrostatique et d'un photomultiplicateur. L'appareil est connecté à l'enceinte principale (sortie 1 figure II.1) et est placé suivant la normale à la surface de l'échantillon. La tête d'ionisation est située à proximité du substrat (3 cm) pour une sensibilité de mesure optimale.

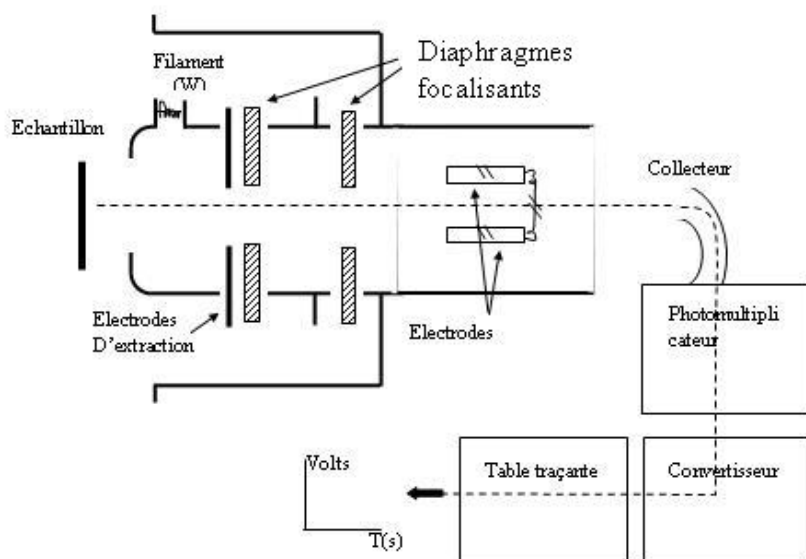


Figure II.3 : Spectromètre de Masse.

Dans la chambre d'ionisation, des électrons sont produits par simple chauffage d'un filament de tungstène (figure II.3). Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel afin d'acquies une énergie suffisante pour ioniser les atomes de la vapeur vus par le SM. Les ions formés sont extraits de la chambre d'ionisation grâce à une électrode d'extraction. Avant d'entrer dans le filtre, le flux d'ions est focalisé à l'aide de deux diaphragmes. Le filtre de masse, composé de quatre électrodes (barres cylindriques parallèles) auxquelles est appliquée une combinaison de tension continue (U) et alternative ($V \cos \omega t$) permet alors de sélectionner les masses des différents ions qui les traversent. Des spectres de masse sont enregistrés en faisant varier U et V tout en gardant constante la fréquence $\nu = \omega/2\pi$. Quand le rapport U/V est constant, seuls les ions d'un même rapport m/e sont collectés et envoyés vers un photomultiplicateur suivi d'un convertisseur courant-tension. Le signal en tension est alors enregistré sur table traçante en fonction du temps.

II-A.2.b. La diffraction des électrons de haute énergie (RHEED)

La diffraction des électrons de haute énergie connue sous l'acronyme RHEED provenant de l'anglais Reflection High Energy Electron Diffraction est une technique de caractérisation structurale de surface.

L'ensemble de l'appareillage est constitué d'un canon à électrons connecté à l'entrée 1 de l'enceinte principale (figure II.1) et d'un écran fluorescent suivi d'une caméra CCD installé sur l'entrée 2 (en face de l'entrée 1). A partir du canon à électrons, un faisceau électronique quasi-monochromatique de haute énergie (dans notre cas, 20 keV) vient sonder sous incidence rasante ($\sim 1^\circ$) un ou deux plans atomiques de la surface. L'interaction des électrons avec le réseau atomique périodique de surface entraîne la formation d'un diagramme de diffraction visualisé sur l'écran fluorescent et enregistré à l'aide d'une caméra numérique.

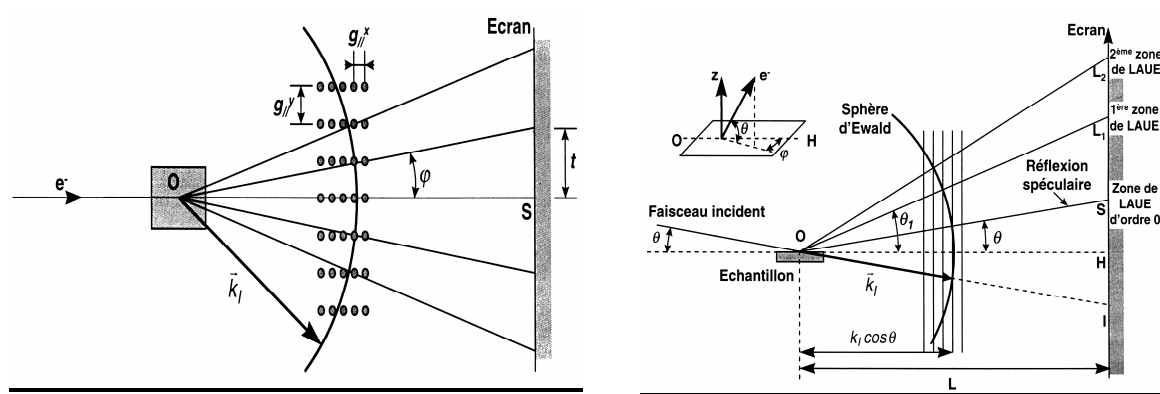


Figure II.4 : Principe d'une mesure RHEED d'après I. Hernandez-Calderon [19]. Sur les figures de gauche et de droite sont respectivement présentées les vues de dessus et de côté de l'intersection de la sphère d'EWALD avec le réseau réciproque.

Les figures de diffraction observées sur l'écran fluorescent (figure II.4) représentent l'intersection du réseau réciproque de la surface et de la sphère d'Ewald de rayon k , où k est le module du vecteur d'onde des électrons du faisceau incident ($k=2\pi/\lambda$). Compte tenu d'une part de la faible dispersion de l'énergie des électrons (épaisseur non nulle de la sphère d'Ewald) et d'autre part de la taille finie des domaines de diffraction (réseau réciproque constitué de bâtonnets), l'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque bidimensionnel donne un cliché de diffraction formé de tiges parallèles. La distance entre deux tiges est inversement proportionnelle au paramètre de maille de surface dans la direction perpendiculaire au faisceau incident. Notons que pour obtenir le réseau réciproque complet, il est nécessaire d'enregistrer plusieurs clichés obtenus dans différents azimuts.

II-A.2.c. La diffraction des électrons lents (LEED)

La diffraction des électrons lents, en anglais Low Energy Electron Diffraction (LEED) est aussi une technique d'analyse structurale de surface dans laquelle, contrairement au RHEED, le faisceau incident est normal à la surface et l'énergie des électrons est faible (quelques dizaines voir une centaine eV). Comme la technique du RHEED mais pour des raisons différentes (ici liées à l'énergie des électrons), les électrons du LEED ne sondent que quelques monocouches de la surface. Un des avantages majeurs du LEED est d'obtenir

directement une image complète du réseau réciproque : il n'est donc pas nécessaire de changer d'azimut. Le LEED installé dans le bâti STM permet de vérifier la qualité structurale de surface.

II-A.2.d. La microscopie à effet tunnel (STM)

La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy) est une méthode d'étude des surfaces à l'échelle atomique. Elle permet d'imager des surfaces métalliques ou semi-conductrices. Le principe du STM est basé sur le phénomène de franchissement par effet tunnel d'une barrière de potentiel par des électrons. Une pointe métallique et une surface conductrice, séparées par un espace vide (quelques dizaines d'Angstrom), constituent deux milieux où les électrons circulent librement, séparés par une barrière de potentiel. Le rapprochement des deux objets (pointe-surface) à quelques distances atomiques crée un recouvrement des fonctions d'ondes de leurs états électroniques. Attirés par la différence de potentiel, les électrons transitent par effet tunnel entre la pointe-sonde et la surface. Enfin, en balayant la surface par la pointe, ajustée en permanence de manière à ce que l'intensité du courant tunnel soit constante, ou que la hauteur par rapport à la surface soit constante, on obtient une répartition spatiale des états électroniques permettant la visualisation, dans l'espace direct, de l'arrangement atomique de la surface.

A l'aide d'un STM, on peut aussi faire de la spectroscopie à effet tunnel (STS). Dans ce cas la pointe est immobile au dessus d'une position (xyz) donnée et on enregistre le courant tunnel I en fonction de la tension appliquée V . Le courant tunnel est fonction de la densité locale qui dépend de la géométrie de la surface.

Le bâti expérimental dévolu au STM est totalement indépendant du bâti de thermodésorption. Il est constitué de 2 modules maintenus sous ultra-vide (pression comprise entre 10^{-10} et 10^{-11} Torr), séparés par des vannes et possédant chacun un système de pompage (pompe ionique et sublimateur de titane) : lorsqu'un module est remis à l'air, l'autre peut rester sous UHV.

Les deux modules constituant le bâti STM sont une chambre de préparation et une chambre d'analyse.

-La chambre de préparation (préparation de l'échantillon) est constituée d'un porte-échantillon, d'un évaporateur et d'un four à chauffage par courant direct ou par rayonnement. Le porte-échantillon est conçu pour être à la fois facilement transférable et bien adapté aux deux modes de chauffage. Dans cette chambre a été installée une cellule d'évaporation d'antimoine qui reproduit les mêmes conditions de dépôt que dans l'expérience de thermodésorption.

-La chambre d'analyse comporte, elle, une zone de nettoyage de pointe, un LEED et une zone d'analyse. Dans la zone d'analyse se trouve la tête STM positionnée perpendiculairement au support porte-échantillon et composée d'une fine pointe métallique dont le déplacement est contrôlé par un système piézoélectrique lui permettant de balayer l'espace dans les trois directions. Le LEED permet la caractérisation de la structure de l'échantillon après la préparation et avant l'analyse.

Le transfert de l'échantillon d'une chambre à l'autre se fait par l'intermédiaire de plusieurs cannes de transfert.

II-B. Préparation du substrat et de la source d'évaporation

II-B.1. Préparation de l'échantillon

II-B.1.a. Le silicium (111)

Notre étude concerne spécifiquement la surface plane (nominale) du silicium Si(111). Nous rappellerons donc quelques éléments concernant la structure de volume et de surface du silicium.

Le silicium est un semi conducteur de structure diamant et de paramètre de maille égal à 5.43 Å. Le réseau est CFC (figure II.5.a) avec un motif constitué de deux atomes de coordonnées (0 ; 0 ; 0) et (1/4 ; 1/4 ; 1/4). La surface coupée selon la direction <111> (figure II.5.b) a un paramètre de réseau de 3.84 Å et est constituée d'un empilement de bicouches hexagonales mettant en jeu des liaisons intra-plans entre seconds voisins.

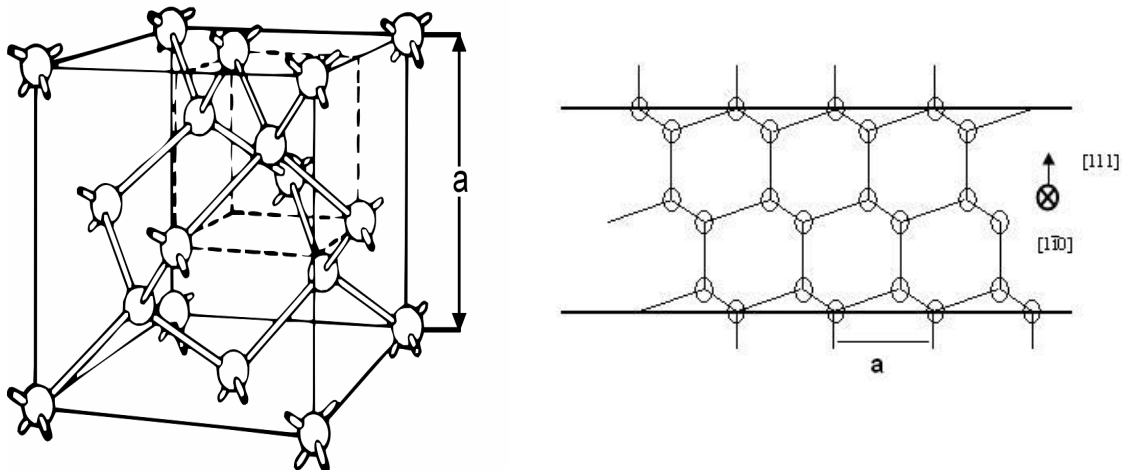


Figure II.5.a : Structure cubique diamant de Si : **Figure II.5.b :** Surface Si(111) : paramètre de réseau $a=5.43$ Å $a=3.84$ Å

L'arrangement des atomes en surface dépend de la température. Pour une température supérieure à 830°C ($\pm 20^\circ\text{C}$ selon les auteurs) la surface (111) présente une périodicité 1x1. En dessous de cette température la surface propre se reconstruit de manière à minimiser son énergie libre en une structure 7x7 (c'est-à-dire un paramètre de maille sept fois plus grand que celui de la maille nominale 1x1). La température de transition 7x7 \rightarrow 1x1 (830°C) peut éventuellement servir de référence pour vérifier l'étalonnage de la température.

II-B.1.b. Nettoyage de l'échantillon

La propreté de la surface du substrat est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface. Dans notre cas on procède au nettoyage de l'échantillon en deux étapes.

La première étape consiste en un nettoyage chimique *ex-situ* qui permet de minimiser le nombre d'impuretés présentes sur la surface. L'échantillon est ainsi plongé successivement dans des bains d'alcool pour le dégraissage, de trichloro-éthane pour le désoxyder et enfin d'acétone pour enlever les contaminants organiques, le tout sous agitation par ultrasons.

La deuxième étape du nettoyage est faite *in situ*. Après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte ultravide (enceinte primaire) il est flashé thermiquement pendant quelques secondes à 1250°C, température à laquelle les impuretés de carbone désorbent.

Afin de favoriser l'apparition de larges terrasses, l'échantillon est ensuite maintenu à 1100°C pendant quelques dizaines de minutes [20, 21]. L'obtention d'un cliché de diffraction de la 7x7 est une garantie de l'état de propreté de la surface.

II-B.2. Préparation de la cellule d'évaporation

Avant d'introduire l'antimoine dans la cellule d'évaporation, celle-ci est nettoyée *ex-situ* de la même façon que l'échantillon de silicium, puis elle est dégazée dans le vide pendant quelques heures dans une petite enceinte UV dévolue à cette tâche. Après dégazage, la cellule est sortie de l'enceinte, remplie de pastilles d'antimoine et installée dans l'enceinte secondaire de notre bâti expérimental.

II-C. Etalonnages

II-C.1. Etalonnage des températures

On mesure la température de notre échantillon à l'aide d'un pyromètre infra-rouge bichromatique qui fonctionne dans une gamme de température comprise entre 350 et 1350 °C. Afin d'étalonner le pyromètre bichromatique, il est nécessaire de connaître le rapport d'émissivité du silicium $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ pour les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 utilisées (soit respectivement 0.8 μm et 1.05 μm). Ce rapport est obtenu par un autre étalonnage pour les températures entre 800 à 1350 °C à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament dont les écarts entre les valeurs de la température de luminance et les valeurs vraies sont connues [22]. La valeur du rapport $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ obtenu est de 0.989.

Afin de vérifier l'exactitude de l'étalonnage dans le domaine des basses températures (inaccessible avec le pyromètre à disparition de filament), ces mesures thermiques sont comparées à celles déjà réalisées à l'aide d'un thermocouple Platine/Platine-Rhodié (Pt/Pt-Rh) appliqué à l'arrière de l'échantillon. Dans la figure II.6 sont présentés les résultats de calibration du pyromètre dans les deux modes mono et bichromatique et ceux du thermocouple.

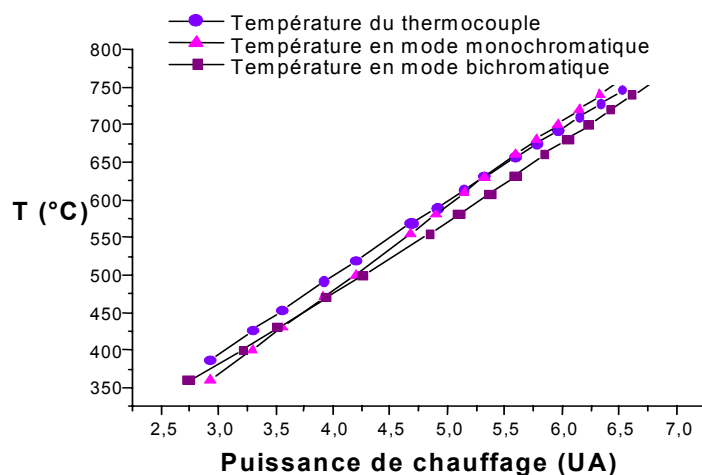


Figure II.6 : Courbes de calibration : pyromètre en mode bichromatique, en mode monochromatique et thermocouple

Les courbes de calibration du pyromètre bichromatique-thermocouple sont des droites quasi-parallèles avec un écart moyen d'à peu près 20°C pour le thermocouple. Les températures en mode monochromatique coïncident avec les températures du thermocouple pour la gamme supérieure à 600°C. Ainsi dans nos expériences les températures de l'échantillon mesurées en mode monochromatique sont obtenues avec une incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ dans la gamme de température comprise entre 600 °C et 900 °C et une incertitude de $\pm 20^\circ\text{C}$ dans la gamme des températures inférieures à 600 °C

II-C.2. Etalonnage du flux

L'étalonnage du flux avant toute nouvelle expérience est une étape déterminante qui demande un soin particulier. En effet une mesure fiable et précise de la quantité déposée sur la surface implique non seulement l'obtention d'un flux incident stable au cours du temps mais de plus, l'assurance d'un bon alignement de l'ensemble source-obturbateur-échantillon de façon à obtenir un dépôt homogène centré sur l'échantillon. Afin de limiter l'amplitude des fluctuations initiales du flux, la température de la cellule est initialement augmentée par paliers jusqu'à une température suffisamment supérieure à la température de sublimation de l'antimoine. Notons que par la méthode de torsion-effusion, Niwa et Yoshiyama [23] ont mesuré la pression et la masse moléculaire de la vapeur à partir de l'antimoine solide et ont montré que celui-ci s'évapore à $T=530^\circ\text{C}$ et se compose de 100% de tétramères Sb_4 dans la limite des erreurs expérimentales.

Afin de vérifier que le flux arrivant sur la surface de l'échantillon est parfaitement centré, on effectue un dépôt de quelques minutes (dépôt épais) sur le substrat maintenu à température ambiante (pas de désorption). Le dépôt épais ainsi obtenu est visible à l'œil nu, on peut alors, modifier les positions relatives de l'évaporateur et du substrat de silicium, si le dépôt n'est pas centré.

Une fois le flux stabilisé, sa mesure est obtenue à l'aide d'un cristal de quartz. Celui-ci délivre un signal tension en fonction du temps dont la pente est proportionnelle à la vitesse de dépôt (e). Le flux réel déposé sur la surface du silicium est alors donné par la relation

$$J(t) = \frac{\rho}{m} e \frac{1}{6.25} \text{ atomes/s/cm}^2 \quad (1)$$

avec $\rho = 6.68 \text{ g/cm}^3$: densité de l'antimoine
 $m = M/N$: masse de Sb_1
 $M = 121 \text{ g/mol}$: masse molaire de Sb_1
 $N = 6.022 \cdot 10^{23}$: nombre d'Avogadro

et 6.25 est le facteur géométrique correctif dû au rapport du carré des distances source-quartz et source-cristal.

Dans l'ensemble de notre étude on utilise des flux de l'ordre de $4.8 \cdot 10^{11}$ - $1.6 \cdot 10^{13}$ atomes/s/cm² (pour mémoire il y a environ $7.84 \cdot 10^{14}$ atomes/cm² sur la surface de Si(111)).

II-C.3. Etalonnage du Spectromètre de Masse

Rappelons que le signal détecté par le Spectromètre de Masse est le résultat des molécules ou atomes ionisés, filtrés selon leur masse puis convertis en un signal électrique.

Ce signal $V(t)_{\text{spectro}}$ est directement proportionnel au flux des atomes de Sb provenant de la surface et est inversement proportionnel à la racine carrée de leur température.

On écrit :

$$V(t)_{\text{spectro}} = KJ(t)RT^{-1/2}, \quad (2)$$

où T est la température des atomes, $J(t)$ le flux incident, R la résistance du convertisseur courant-tension et K une constante de calibration. La mesure de $V(t)_{\text{spectro}}$ pour un flux connu (mesuré par le cristal de quartz) permet, connaissant la résistance R et la température des molécules, de remonter à la valeur de la constante de calibration K .

Dans la pratique, lors de la procédure de calibration, le flux émis par la cellule est totalement réfléchi par la surface de l'échantillon lorsque celui-ci est porté à très haute température (1100 °C). On montrera dans le chapitre III que les atomes d'antimoine entrant dans la chambre d'ionisation du SM ont la même température que celle du substrat. On écrit alors :

$$K = \frac{V_{\text{mesuré}} T_{\text{substrat}}^{1/2}}{J_{\text{mesuré}} R}. \quad (3)$$

III-ETUDE EXPERIMENTALE PREALABLE DES MECANISMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION DE Sb/Si(111)

III-A. Sb adsorbé sur la surface Si(111)

III-A.1. Coefficient d'accommodation thermique

La connaissance du coefficient d'accommodation thermique et donc de la température du flux désorbé est un paramètre nécessaire à notre description. Rappelons que le signal $V(t)_{\text{spectro}}$ délivré par le Spectromètre de Masse (équation 2 Chapitre II) est inversement proportionnel à la racine carrée de la température T des molécules entrant dans la chambre d'ionisation. Pour déterminer le coefficient d'accommodation thermique, on mesure le signal du SM pour un flux donné d'antimoine en fonction de la température du substrat S_i . Les résultats reportés dans la figure III.1 montrent une droite de pente proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la température de l'échantillon. Ainsi, dans le cas de l'antimoine s'adsorbant sur une surface de Si(111), le coefficient d'accommodation thermique est égal à l'unité dans la limite des erreurs expérimentales.

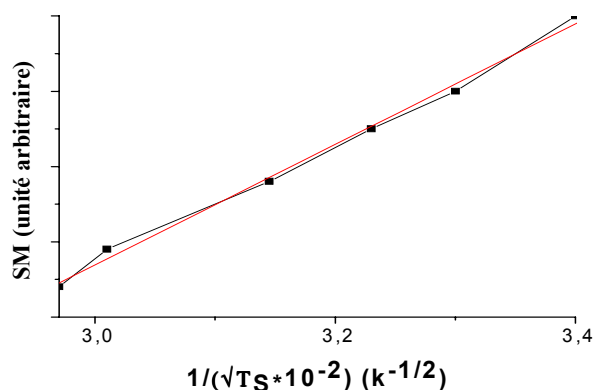


Figure III.1 : Signal SM proportionnel à $(1/T)^{1/2}$, T est la température du substrat Si(111)

III-A.2. Coefficient de collage

Soit une quantité d'atomes envoyés sur la surface, deux processus peuvent alors se produire : une proportion du flux est réfléchi et une proportion est collée sur la surface puis adsorbée. On définit alors le coefficient de collage α comme le rapport du flux adsorbé sur le flux incident.

$$\alpha = J_{\text{ads}} / J_i \quad (1)$$

Pour déterminer le coefficient de collage α , on mesure à l'équilibre la fraction d'atomes adsorbés par une surface portée à une température constante. A cette fin, un flux J_i est envoyé sur la surface maintenue à une température T_s . On enregistre le signal délivré par le Spectromètre de Masse en fonction du temps durant l'adsorption (obturateur ouvert) puis la désorption (obturateur fermé).

Typiquement, l'allure du signal enregistré (figure III.2) comporte trois parties [24] :

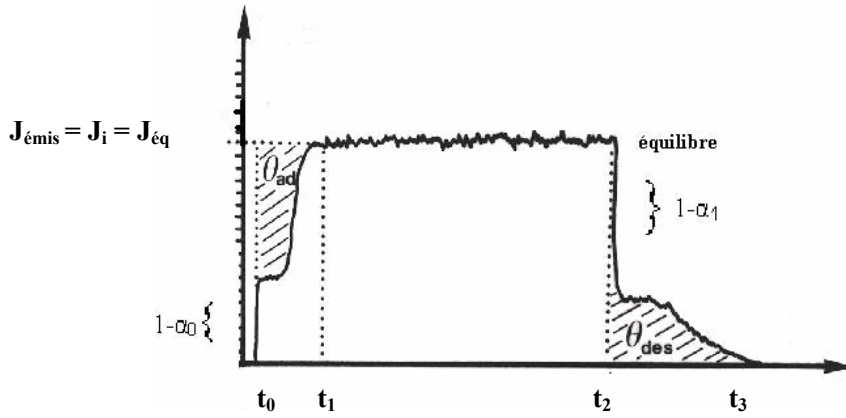


Figure III.2 : représentation schématique du signal du SM [24].

Dès l'ouverture de l'obturateur à $t = t_0$, l'échantillon est soumis à un flux de particules. Une fraction $(1-\alpha_0)$ des atomes incidents est réfléchi entraînant une augmentation brutale du signal de 0 à $I(t_0) = K (1-\alpha_0) J_i$. Rappelons que K est la constante d'étalonnage du SM. Après une période transitoire, le signal atteint à $t = t_1$ une valeur constante I_{eq} correspondant à l'équilibre entre le flux incident J_i et le flux émis $J_{\text{émis}}$. On note ($I_{\text{eq}} = K J_i = K J_{\text{émis}}$).

Quand on coupe le faisceau incident (un certain recouvrement d'équilibre θ_{eq} étant atteint), on enregistre à $t = t_2$ une chute brutale du signal jusqu'à $I(t_2) = K (1-\alpha_1) J_{\text{eq}}$ correspondant à une fraction réfléchi $(1-\alpha_1)$. Ensuite le signal continue à s'atténuer progressivement pour redevenir nul lorsque tous les atomes déjà adsorbés sont désorbés ($t = t_3$).

Le graphe $I(t)$ permet donc de déterminer d'une part les coefficients de collage α_0 et α_1 , correspondant respectivement à un recouvrement initial nul et au recouvrement final, et d'autre part les quantités d'atomes adsorbés θ_{ads} et désorbés θ_{des} correspondant respectivement aux deux aires hachurées à gauche et à droite sur la figure. Plus précisément nous avons donc :

$$\alpha_0 = 1 - I(t_0)/I_{\text{eq}} \quad (2)$$

$$\alpha_1 = 1 - I(t_2)/I_{\text{eq}} \quad (3)$$

$$\theta_{\text{ads}} = \int_{t_0}^{t_1} (J_{\text{eq}} - J_i) dt \quad (4)$$

$$\theta_{\text{des}} = \int_{t_2}^{t_3} J_{\text{émis}} dt \quad (5)$$

Dans le cas du système Sb/Si(111) nous verrons que le signal SM dépend fortement de la température. Plus précisément, nous définirons trois domaines de température dans lesquels les courbes cinétiques $I(t)$ sont totalement différentes. La description détaillée de ces courbes est intégrée dans le chapitre de l'étude cinétique de l'adsorption/désorption. Nous nous contenterons ici de présenter sur la figure III.3 l'évolution du coefficient de collage $\alpha(\theta)$ de Sb/Si(111) à une température $T_s = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Le procédé expérimental est détaillé dans l'appendice A.

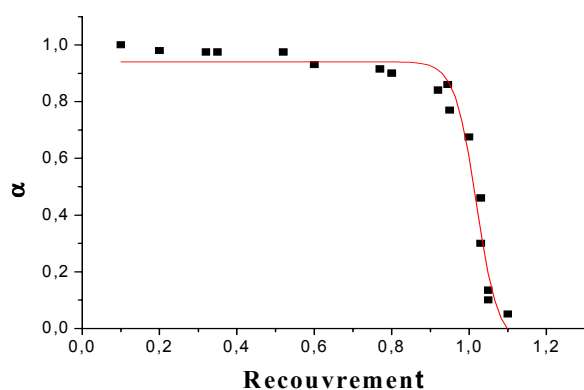


Figure III.3 : Variation du coefficient de collage avec le recouvrement à $T_s = 400^\circ\text{C}$ selon [5]

Pour de faibles et moyens recouvrements ($\theta < 0.7 \text{ MC}^\wedge$), on remarque que le coefficient de collage a pour valeur 1 et ne varie quasiment pas avec le recouvrement. Pour de forts recouvrements ($\theta > 0.7 \text{ MC}$), α décroît rapidement jusqu'à s'annuler à la saturation de la monocouche (1MC). Signalons qu'un même comportement a été rapporté par Barnett et al [6] dans le cas de l'adsorption de $\text{Sb}_4/\text{Si}(100)$.

Notons que l'énergie de liaison de Sb_4 sur une couche de Sb_1 chimisorbés est beaucoup plus petite que l'énergie de liaison de Sb_1 sur la surface de Si [4], c'est pourquoi la saturation de la couche n'excède pas 1MC, sauf dans la limite de très forts flux.

III-B. Nature des espèces détectées

III-B.1. Caractéristiques du détecteur

L'utilisation de la technique de Spectrométrie de Masse est un moyen efficace pour mesurer précisément les espèces composant le flux émis par la surface. Cependant, l'ambiguïté majeure de cette technique réside dans le fait de la dissociation des espèces détectées dans la chambre d'ionisation, ce qui complique beaucoup la distinction entre espèces désorbées et espèces réfléchies. Il faut alors, avant d'effectuer les mesures, s'assurer que l'énergie d'ionisation du SM n'est pas de nature à modifier l'équilibre entre les espèces Sb_n existant dans le flux.

Barnett et al. [6] ont mesuré la quantité relative des espèces Sb_n détectées par un SM en fonction de l'énergie d'ionisation E_i . Les résultats montrent que l'intensité des quatre pics Sb_1 , Sb_2 , Sb_3 et Sb_4 varie avec l'énergie d'ionisation. Pour une faible énergie ($E_i < 20 \text{ eV}$), la sensibilité n'est pas suffisante pour détecter les espèces les moins lourdes. Pour une forte énergie, les espèces Sb_4 sont dissociées en espèces plus légères Sb_n avec $n < 4$. Il est donc nécessaire, pour pouvoir étudier les proportions relatives des différentes espèces, de bien choisir l'énergie d'ionisation du SM. Malheureusement, nous ne pouvons pas éviter la dissociation des espèces avec notre appareillage. Le SM utilisé est donc configuré de manière à dissocier ($E_i = 100 \text{ eV}$) toutes les espèces détectées en molécules légères telles que des monomères Sb_1 et des dimères Sb_2 .

La tête du SM est placée directement en face de l'évaporateur qui ne délivre que des Sb_4 dans les conditions de fonctionnement utilisées. La figure III.4 présente un histogramme

[^] Monocouche (MC) : un atome d'antimoine pour un atome de silicium.

de la quantité des espèces détectées. On remarque ainsi que tous les tétramères Sb_4 entrant dans la chambre d'ionisation sont uniquement dissociés en monomères Sb_1 et dimères Sb_2 . Le rapport Sb_1/Sb_2 est égal à $1.5 \pm 10\%$ et est alors caractéristique du flux de tétramères Sb_4 . La valeur de ce rapport implique qu'une molécule Sb_4 se dissocie en moyenne dans la chambre d'ionisation du SM en 3,44 atomes sous forme de monomère et de 0,56 dimère (voir appendice B).

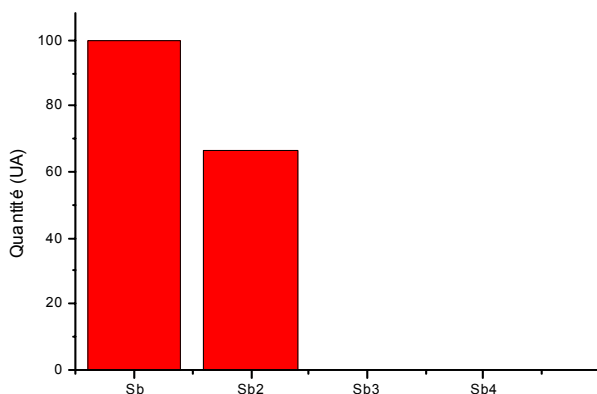


Figure III.4 : histogramme représentant les différentes espèces détectées par le SM

Notons que ce rapport, propre aux paramètres expérimentaux du SM utilisé (tels que la tension d'ionisation, la tension d'extraction...), dépend légèrement du flux incident (fluctuation de 10% pour des flux de l'ordre de $4,78 \cdot 10^{11}$ - $1,53 \cdot 10^{13}$ atomes/s/cm²). Ceci peut facilement s'expliquer par l'influence de « l'inertie du SM » dans les conditions de quasi saturation de la chambre d'ionisation. Ajoutons par ailleurs, que les espèces Sb_3 n'ont jamais été détectées.

III-B.2. Nature des espèces émises par la surface

Ayant caractérisé le coefficient de dissociation du SM, il est maintenant possible d'identifier les différentes espèces désorbées et/ou réfléchies en fonction de la valeur du flux d'antimoine et de la température du substrat. En se positionnant sur le canal 1 du SM (masse molaire 121 g)[▲] et dès l'ouverture de l'obturateur, nous enregistrons le signal des espèces Sb_1 . Celui-ci augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre (voir figure III.2). On refait la même expérience en se positionnant sur l'autre canal du SM, le canal 2, correspondant à la détection des dimères Sb_2 (masse molaire = 242 g). On atteint un nouveau régime stationnaire propre à cette dernière espèce. On rapporte ensuite les différentes hauteurs de palier, correspondant au flux d'équilibre, ainsi obtenus pour les monomères Sb_1 et dimères Sb_2 en unités arbitraires. On répète la procédure pour des températures variables pour un flux de $4,78 \cdot 10^{11}$ atomes/s/cm² puis pour un flux de $5,8 \cdot 10^{12}$ atomes/s/cm². On obtient ainsi les graphes portés sur la figure III.5. a et b.

[▲] La masse molaire du monomère Sb_1 est égale à 121g. Le centre de masse est 121.76 et la plage de détection imposée au SM comprend les isotopes allant de 121 (isotope naturel à 57.36%) à 123 (isotope naturel à 42.64%)

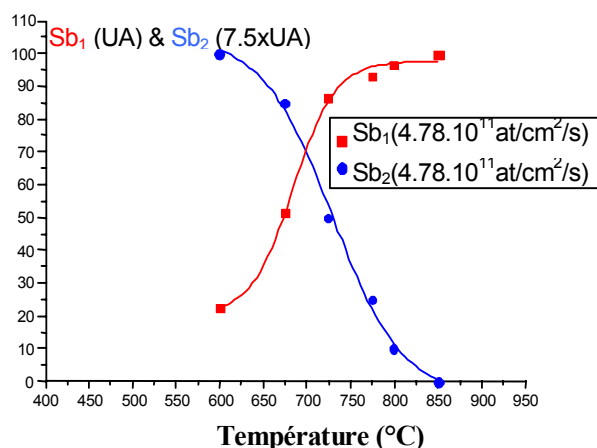


Figure III.5.a : courbes d'intensité des espèces Sb_1 et Sb_2 en fonction de la température pour un flux $4,78.10^{11}$ atomes/s/cm²

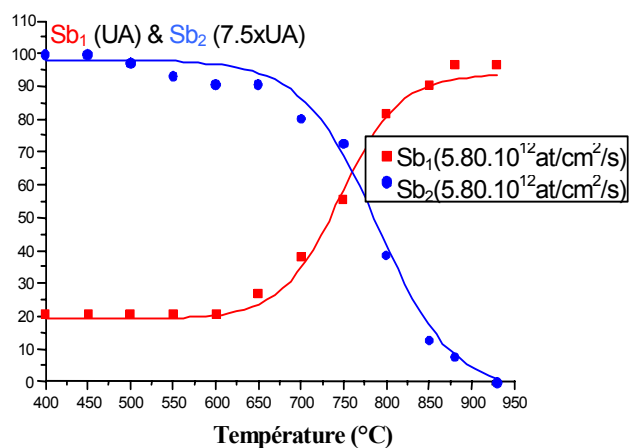


Figure III.5.b : courbes d'intensité des espèces Sb_1 et Sb_2 en fonction de la température pour un flux $5,8.10^{12}$ atomes/s/cm²

On remarque que le signal enregistré pour les dimères Sb_2 est maximum à basse température ($T < 600^\circ\text{C}$) et minimum à haute température alors que celui des espèces Sb_1 présente un comportement inverse.

Sur la figure III. 6 nous représentons de façon différente ces résultats en traçant sur le même graphique le rapport Sb_1/Sb_2 en fonction de la température T_s de l'échantillon. Nous reportons également la valeur $Sb_1/Sb_2 = 1,5 \pm 10\%$ caractéristique d'un flux ne contenant que des molécules Sb_4 .

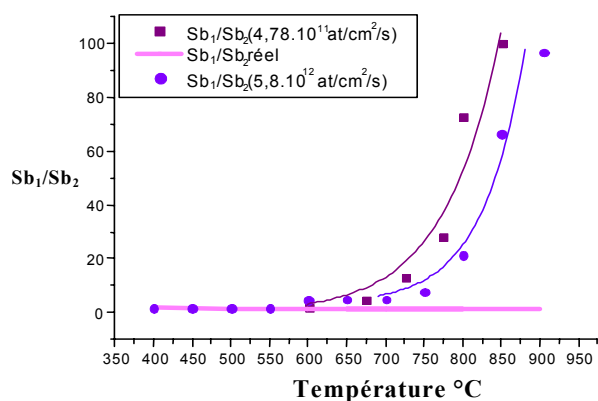


Figure III.6 : rapport Sb_1/Sb_2 mesuré en fonction de la température de l'échantillon

Sur les deux courbes le rapport Sb_1/Sb_2 croît fortement à partir d'une certaine valeur de température du substrat. Les deux courbes, qui augmentent à partir d'une température $T = 600^\circ\text{C}$, montrent que la proportion de Sb_2 détectée augmente avec le flux. A basse température et indépendamment du recouvrement, ce rapport est de $Sb_1/Sb_2 = 1,5 \pm 10\%$ caractéristique de la seule présence de tétramères Sb_4 .

De tous ces résultats, on peut déduire que pour un gamme de flux incident entre $4,78.10^{11}$ atomes/s/cm² et $5,8.10^{12}$ atomes/s/cm² (utilisée par la suite) :

- A basse température ($T < 600^\circ\text{C}$), seuls les tétramères Sb_4 sont désorbés et/ ou réfléchis par la surface. Ceci est confirmé par le fait que la couche de monomères Sb_1 ne peut désorber qu'à partir de $T = 600^\circ\text{C}$.

- Pour les hautes températures ($T > 800$ °C) seules les espèces Sb_1 désorbent de la surface de Si (111). Notons toutefois que pour de très forts flux une légère proportion d'espèces Sb_4 peut être détectée.
- Enfin dans une gamme de température intermédiaire (600 °C $< T < 800$ °C), les deux espèces coexistent.

Notons qu'il a été observé que pour une surface vicinale de Si, le rapport Sb_1/Sb_2 augmente avec la densité de marches. Ce rapport bien inférieur à 1.5 atteste de la présence de dimères Sb_2 en bord de marche [5]

IV-ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESORPTION

Dans cette partie nous allons analyser les processus d'adsorption et de désorption de l'antimoine sur la surface de Si(111). A cette fin nous décrirons, au cours d'une expérience d'adsorption/désorption, l'allure des courbes $I(t)$ enregistrées par le SM. Nous tenterons alors, à l'aide de l'allure des courbes, de proposer un scénario plausible décrivant les mécanismes d'adsorption/désorption. Enfin nous terminerons par une approche plus quantitative consistant en une description phénoménologique analytique des courbes cinétiques.

IV-A. Description des courbes d'adsorption/désorption : mise en évidence de trois domaines de température

Avant d'entrer dans les détails de cette étude rappelons quelques acquis expérimentaux issus du chapitre précédent :

- La quantité totale d'antimoine émise par la surface est la somme des espèces Sb_1 et Sb_2 enregistrées respectivement sur les canaux 1 et 2 du SM.
- La détection de tétramères Sb_4 se traduit par un rapport $Sb_1/Sb_2 = 1.5 \pm 10\%$.
- Dans le cas d'une surface de silicium parfaitement plane (pas de marches), tous les dimères Sb_2 détectés par le SM proviennent d'une dissociation des tétramères Sb_4 dans la chambre d'ionisation alors que les monomères Sb_1 proviennent à la fois de la dissociation et des monomères Sb_1 désorbés.

Le principe d'obtention des courbes d'adsorption/désorption consiste à mesurer, dans le domaine de la sous mono-couche, la quantité d'antimoine adsorbée puis désorbée par une surface portée à une température T_S constante. À cette fin, un flux de Sb connu (préalablement étalonné) est envoyé sur la surface Si maintenue à une température constante. Le signal détecté par le SM est enregistré en fonction du temps pour l'espèce Sb_1 puis Sb_2 (il suffit pour cela de changer de canal sur le SM) avec et sans flux incident.

Nous avons ainsi mis en évidence trois gammes de températures ($T < 600^\circ\text{C}$, $T > 800^\circ\text{C}$ et $600^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$) caractérisées par des courbes cinétiques $I(t)$ d'allures différentes. Les figures IV.1, 2 et 3 montrent respectivement les résultats obtenus pour les températures 550°C , 810°C et 720°C représentatives de chaque domaine.

Dans les domaines des hautes et moyennes températures, nous séparerons le cas des courbes obtenues dans des conditions de fort flux. Celles-ci présentent une signature particulière et seront longuement développées dans un deuxième temps.

IV-A.1. Description des courbes cinétiques

IV-A.1.a. Description des courbes $I(t)$ obtenues à basse température ($T < 600^\circ\text{C}$)

Deux caractéristiques essentielles sont observées sur les courbes obtenues à basse température :

- L'allure du signal est identique pour les espèces Sb_1 et Sb_2 . Malgré le fait que leurs intensités respectives varient en fonction du flux, le rapport $Sb_1/Sb_2 = 1.5 \pm 10\%$ reste constant, indiquant que dans ce domaine de température seule l'espèce Sb_4 est émise par la surface.
- Lors de l'ouverture de l'obturateur (figure IV. 1), apparaît un temps de latence de quelques secondes, où aucune émission n'est détectée, puis l'intensité du signal augmente décrivant une forme en "S" jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Lorsqu'on referme l'obturateur, le signal chute de façon abrupte et on retrouve quasi-instantanément le bruit de fond de départ.

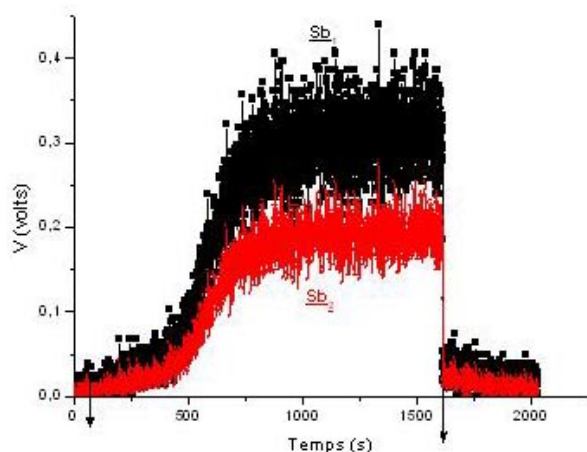


Figure IV.1 : Signal délivré par le SM pour l'espèce Sb_1 et Sb_2 lors de l'adsorption/désorption de $Sb/Si(111)$, les flèches correspondent respectivement à l'ouverture et à la fermeture du diaphragme. L'échantillon de Si est porté à une température de $550\text{ }^\circ\text{C}$ et la valeur du flux utilisés est de $2.29.10^{11}$ atomes/ s/cm^2

IV-A.1.b. Description des courbes $I(t)$ obtenues à haute température ($T > 800^\circ\text{C}$)

Sur la figure IV.2 sont présentés les deux signaux enregistrés pour Sb_1 et Sb_2 . On remarque que le rapport Sb_2/Sb_1 est quasiment nul. Cela indique que, dans cette gamme de température, seuls des monomères Sb_1 sont désorbés par la surface.

L'allure de la courbe adsorption/désorption de l'espèce Sb_1 rappelle celle de la charge/décharge d'un condensateur. Dès l'ouverture du diaphragme le signal augmente de façon continue. Une fois l'équilibre atteint, on ferme l'obturateur et la désorption se fait progressivement (cinétique d'ordre 1) jusqu'au bruit de fond de départ.

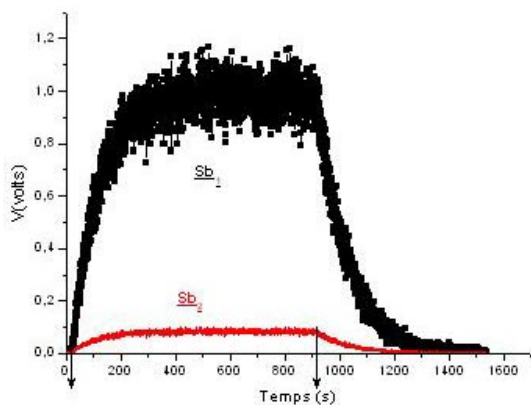


Figure IV. 2 : Signal délivré par le SM pour l'espèce Sb_1 et Sb_2 lors de l'adsorption/désorption de $Sb/Si(111)$, les flèches correspondent respectivement à l'ouverture et à la fermeture du diaphragme. L'échantillon de Si est porté à une température de $810\text{ }^\circ\text{C}$ et la valeur du flux utilisés est de $8.42.10^{11}$ atomes/ s/cm^2

IV-A.1.c. Description des courbes $I(t)$ obtenues à température intermédiaire ($600^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$) et à faible flux

On a vu dans le chapitre précédent que dans la gamme de température $600^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$ la proportion de molécules Sb_2 augmente avec la valeur du flux incident. Dans ce régime, la température est au-dessus de la température de désorption des monomères Sb_1 et en dessous de la température pour laquelle la durée de vie des précurseurs Sb_4 est nulle. On est donc dans un régime où les deux espèces Sb_1 et Sb_2 (Sb_4) coexistent. L'allure des deux signaux enregistrés pour Sb_1 et Sb_2 (figure IV.3) est relativement semblable. On retrouve d'une part à l'adsorption la forme en "S" caractéristique du régime des faibles températures, et d'autre part à la désorption, la forme en exponentielle décroissante après une chute brutale partielle dont la hauteur dépend de la température et du flux.

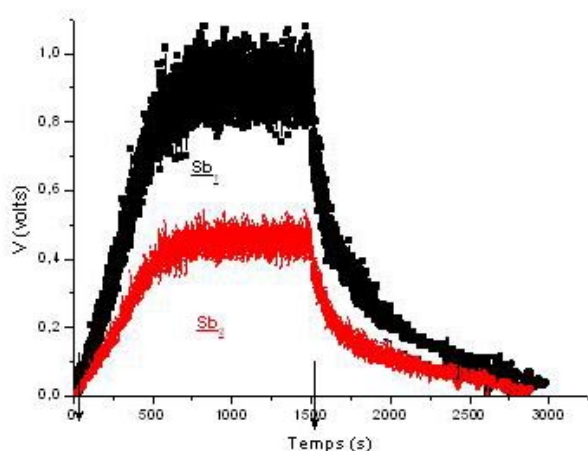


Figure IV.3 : Signal délivré par le SM pour l'espèce Sb_1 et Sb_2 lors de l'adsorption/désorption de $\text{Sb}/\text{Si}(111)$, les flèches correspondent respectivement à l'ouverture et à la fermeture du diaphragme. L'échantillon de Si est porté à une température de 720°C et la valeur du flux utilisés est de $7.61 \cdot 10^{11}$ atomes/ cm^2

IV-A.2. Scénarii envisagés

IV-A.2.a. Scénario à basse température

Sur la surface propre de Si , arrive un flux composé de tétramères Sb_4 (ouverture de l'obturateur). Une fois physisorbés sur la surface chaude, ces tétramères se dissocient avant de se chimisorber sous forme de monomères dans les sites vacants de la surface. A $T < 600^{\circ}\text{C}$ les espèces Sb_1 ne peuvent pas désorber[♥]. Les tétramères arrivant sur des sites déjà occupés sont simplement réfléchis par la surface. Ainsi des Sb_4 ne peuvent être détectés par le SM qu'une fois que la surface est partiellement recouverte de Sb_1 (retard au démarrage). Plus les sites de la surface sont occupés, plus les tétramères sont réfléchis (croissance du signal). Quand l'état stationnaire est établi, c'est-à-dire qu'il y a égalité entre le flux incident et le flux réfléchi, le système est à l'équilibre. Lorsqu'on ferme la cellule, les Sb_4 ne peuvent plus être réfléchis (plus de flux incident), les monomères ne peuvent pas être désorbés (température faible) et donc le signal du SM devient brutalement nul. Cette description suppose donc que le coefficient de collage des molécules Sb_4 sur la surface est une fonction du nombre de sites occupés par des monomères Sb_1 . Pour une surface complètement recouverte ($\theta=1$), tous les Sb_4 sont réfléchis et le coefficient de collage α est égal à zéro (la chute brutale $1-\alpha_1(\theta_{\text{eq}})=1$ sur la Figure III.2).

[♥] A 600°C , le temps de désorption de l'Antimoine sur le Silicium est de l'ordre de plusieurs milliers de secondes [4, 21].

IV-A.2.b. Scénario à haute température

Vu la température du substrat ($T > 800^\circ\text{C}$), les tétramères Sb_4 sont dissociés avant même de physisorber et on a une simple chimisorption de monomères Sb_1 . La physisorption des molécules Sb_4 n'étant pas nécessaire (contrairement au cas des basses températures), on est donc dans un régime usuel sans précurseur dans lequel il n'y a qu'adsorption et désorption de monomères Sb_1 . L'état stationnaire correspond à l'égalité entre le flux de tétramères Sb_4 incidents et le flux de monomères Sb_1 désorbés (état d'équilibre). Lorsqu'on ferme l'obturateur, la désorption est de premier ordre et l'absence de toute chute brutale du signal $1 - \alpha_1$ (θ_{eq}) atteste d'un coefficient de collage α unité.

IV-A.2.c. Scénario à température intermédiaire

Le scénario envisagé dans ce domaine de température est complexe car il réunit les caractéristiques des basses et des hautes températures. On y retrouve la physisorption et la dissociation partielles des Sb_4 , la chimisorption et la désorption des Sb_1 et la réflexion des Sb_4 non physisorbés.

IV-A.3. Modélisation de la cinétique

Afin de vérifier les scénarii proposés et en tirer des informations quantitatives décrivant correctement la physique de l'adsorption de Sb sur Si(111), notre attention s'est vite portée sur la modélisation des cinétiques dans les trois domaines de température à l'aide d'équations analytiques. La résolution de ces équations se fait à l'aide du logiciel "MATHCAD".

IV-A.3.a. A basse température

Pour expliquer les caractéristiques de ce régime nous avons testé deux modèles dont un proposé par Barnett et al. pour décrire les mécanismes d'adsorption/désorption de Sb/Si(100) [6]. Différents dans le principe, les deux modèles se basent sur le fait qu'à basse température une couche de monomères Sb_1 est adsorbée sur la surface de façon irréversible (pas de désorption de monomères) et que la probabilité de désorption et/ou de réflexion des précurseurs Sb_4 augmente avec le recouvrement en Sb_1 .

Modèle de Barnett et al.

Dans ce modèle les auteurs supposent que les molécules Sb_4 qui arrivent sur la surface sont des précurseurs physisorbés dont la probabilité de dissociation et de chimisorption ne dépend que de la probabilité de trouver quatre sites vacants sur la surface. Dans un modèle de champ moyen, cette probabilité est proportionnelle à $(1 - \theta)^4$ où $\theta = \frac{N_{\text{Sb}}}{N_s}$ est le recouvrement.

n_{Sb_1} étant le nombre d'atome Sb_1 adsorbés et N_s est le nombre de sites de surface Si(111). Les équations cinétiques décrivant l'évolution des espèces Sb_1 et Sb_4 à la surface s'écrivent donc :

$$\frac{dn_{Sb_1}}{dt} = 4J(1-\theta)^4 + 4n_{Sb_4}K_m(1-\theta)^4, \quad (1)$$

$$\frac{dn_{Sb_4}}{dt} = J[1-(1-\theta)^4] - n_{Sb_4}K_m(1-\theta)^4 - n_{Sb_4}K_4, \quad (2)$$

où K_m est le coefficient de migration et K_4 est le coefficient de désorption d'une molécule Sb_4 .

Dans l'équation (1) la variation de la quantité Sb_1 sur la surface correspond à la somme des monomères instantanément chimisorbés $4J(1-\theta)^4$ et des tétramères Sb_4 qui ont migré à la surface avec une probabilité K_m et se sont dissociés avec une probabilité $(1-\theta)^4$.

Dans l'équation (2) décrivant le bilan des espèces Sb_4 sur la surface, $J[1-(1-\theta)^4]$ est le nombre de tétramères non réfléchis et donc physisorbés, $n_{Sb_4}K_m(1-\theta)^4$ est le nombre de tétramères dissociés en Sb_1 (avec une probabilité en $(1-\theta)^4$) et le dernier terme $n_{Sb_4}K_4$ correspond à la probabilité de désorption de tétramères Sb_4 .

Les deux équations différentielles couplées (1) et (2) sont résolues et les intensités enregistrées par le SM (espèces émises par la surface) s'écrivent :

$$I_{Sb_1} = 0 \text{ (pas de désorption à } T < 600^\circ\text{C)}, \quad (3)$$

$$I_{Sb_4} = C^{te} n_{Sb_4} K_4. \quad (4)$$

Le coefficient de proportionnalité C^{te} dépend de la constante d'étalonnage.

L'ajustement de la courbe expérimentale (Fig IV.4) par ce modèle à deux paramètres ajustables K_m et K_4 (voir appendice C) décrit bien l'adsorption mais mal la désorption. En particulier, on ne retrouve pas la chute brutale du signal de désorption.

Modèle développé dans ce travail

Dans ce modèle, on considère que toute molécule entrant en contact avec la surface chaude est soit dissociée soit réfléchi. La probabilité de dissociation des tétramères Sb_4 dépend seulement du coefficient de collage $\alpha(\theta)$. Sachant que dans cette gamme de température il n'y a pas de désorption de monomères Sb_1 , les seules espèces présentes sur la surface sont des monomères Sb_1 chimisorbés :

$$\frac{dn_{Sb_4}}{dt} = 4J\alpha(\theta), \quad (5)$$

$$\frac{dn_{Sb_4}}{dt} = 0. \quad (6)$$

Le coefficient de collage $\alpha(\theta)$ peut être exprimé à partir de calculs de physique statistique (voir appendice C). Il s'écrit :

$$\alpha(\theta) = \frac{(1-\theta)^n}{(1-\theta)^n + P}, \quad (7)$$

où $(1-\theta)^n$ est la probabilité de dissociation et de chimisorption de la molécule Sb_4 sur la surface de Si ayant n sites vacants et P est le rapport des probabilités de désorption et de chimisorption de la molécule Sb_4 .

Après résolution des deux équations différentielles non couplées (5 et 6), les intensités détectées par le SM s'écrivent :

$$I_{Sb_4} = 0 \text{ (Pas de désorption à } T < 600^\circ\text{C)}, \quad (8)$$

$$I_{Sb_4} = C^{te} J [1 - \alpha(\theta)]. \quad (9)$$

Si on considère comme Barnett et al. que la probabilité de dissociation des tétramères Sb_4 dépend de la disponibilité de quatre sites vacants sur la surface, alors $n = 4$, l'ajustement des données expérimentales par notre modèle, avec cette fois un seul paramètre ajustable P , qui est de l'ordre de 10^{-3} , rend aussi bien compte de la forme de l'adsorption que de la désorption (figure IV.4). La faible valeur de P vérifie notre hypothèse concernant la quasi-absence de désorption sous forme de tétramères.

Enfin, il est possible d'améliorer l'ajustement pour des valeurs de n plus petites. Selon les conditions expérimentales de flux, les meilleurs ajustements sont obtenus pour $2.25 < n < 4$. Nous montrerons dans l'appendice C que ceci est parfaitement compatible avec une analyse statistique plus détaillée des mécanismes de collage.

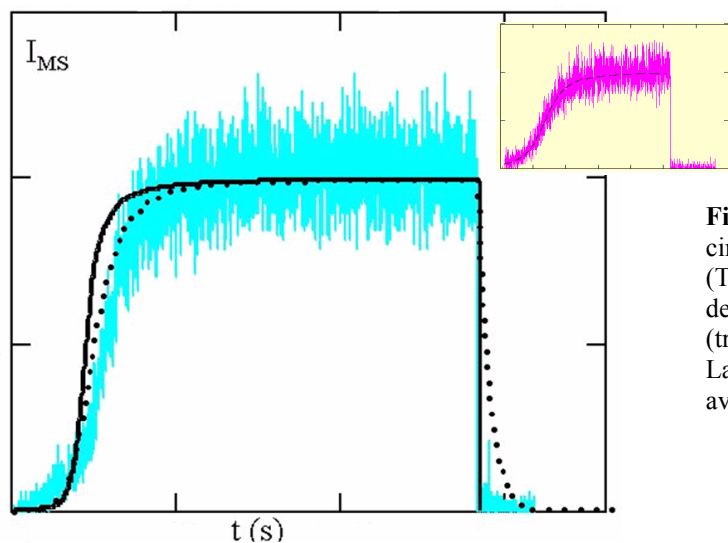


Figure IV.4 : Ajustement de la courbe cinétique des basses températures ($T= 550^{\circ}\text{C}$ $J= 4.8.10^{11}$ atomes/s/cm²). Modèle de Barnett et al. (trait pointillé), notre modèle (trait plein).

La figure in set montre un meilleur ajustement avec notre modèle pour une valeur de $n=3.2$

IV-A.3.b. A haute température

La présence d'une seule espèce Sb_1 rend la modélisation du régime haute température simple. La cinétique d'adsorption/désorption peut être décrite par une seule équation différentielle :

$$\frac{dn_{\text{Sb}_1}}{dt} = 4J - K_1 n_{\text{Sb}_1}, \quad (10)$$

où K_1 est le coefficient de désorption de l'espèce Sb_1 et $4J$ la quantité de monomères incidents.

L'équation (10) traduit le fait que toute molécule Sb_4 arrivant sur la surface chaude est instantanément dissociée, chimisorbée puis désorbée. La résolution de cette équation donne donc :

$$n_{\text{Sb}_1} = \frac{4J}{K_1} (1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{à l'adsorption,} \quad (11)$$

$$n_{\text{Sb}_1} = \frac{4J}{K_1} e^{-K_1 t} \quad \text{à la désorption} \quad (12)$$

Les intensités I_{ads} et $I_{\text{dés}}$ enregistrées par le SM respectivement pendant l'adsorption et la désorption sont alors

$$I_{\text{ads}}(t) = C^{te} \left(\frac{4J}{K_1} \right) (1 - e^{-K_1 t}), \quad (13)$$

$$I_{\text{dés}}(t) = C^{te} \left(\frac{4J}{K_1} \right) e^{-K_1 t}. \quad (14)$$

L'ajustement des courbes cinétiques avec les expressions analytiques précédentes (13 et 14) (figure IV.5) nous permet de déterminer les paramètres physiques caractéristiques du mode d'adsorption.

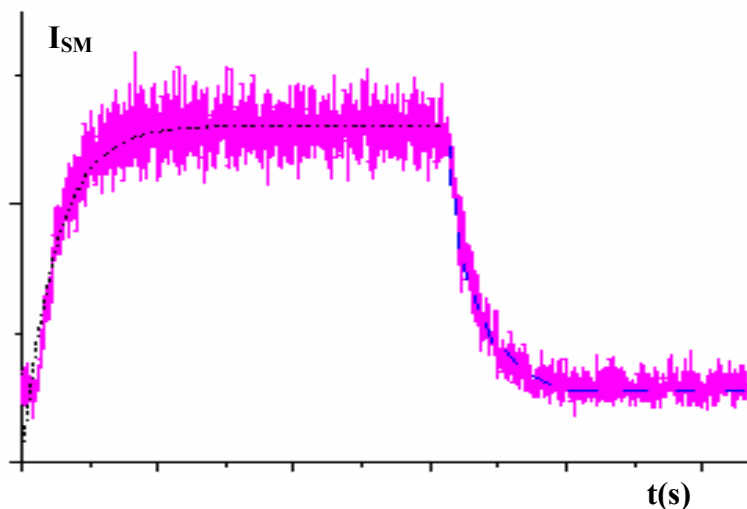


Figure IV.5 : Ajustement de la courbe cinétique obtenue à haute température ($T=850\text{ °C}$, $J= 1.8.10^{12}$ atomes/s/cm²) avec les expressions analytiques (13) et (14)

Sachant qu'à une température donnée, la valeur du coefficient de désorption K_1 est inversement proportionnelle au temps de séjour τ de l'espèce Sb_1 sur la surface, on écrit :

$$K_1 = \frac{1}{\tau} = \nu_z \exp\left(-\frac{E_{ads}}{kT}\right) \quad (15)$$

où ν_z est la fréquence de saut du monomère Sb_1 , E_{ads} l'énergie d'adsorption et k la constante de Boltzmann.

Après ajustement des courbes obtenues à plusieurs températures entre 780 °C et 880 °C , nous relevons les valeurs $\tau=f(T)$ et traçons dans un diagramme d'Arrhenius $\ln\tau=f(1/T)$ (fig IV.6).

On obtient l'énergie d'adsorption $E_{ads} = 2.85 \pm 0.1\text{eV}$ et la fréquence de saut $\nu_z = 1.627.10^{12} \pm 5.10^4$ vibrations/s. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par désorption Auger ($E_{ads} = 2.7 \pm 0.1\text{eV}$) [1] et spectrométrie de masse par la méthode du vidage fractionné ($E_{ads} = 2.9 \pm 0.1\text{eV}$) [5].

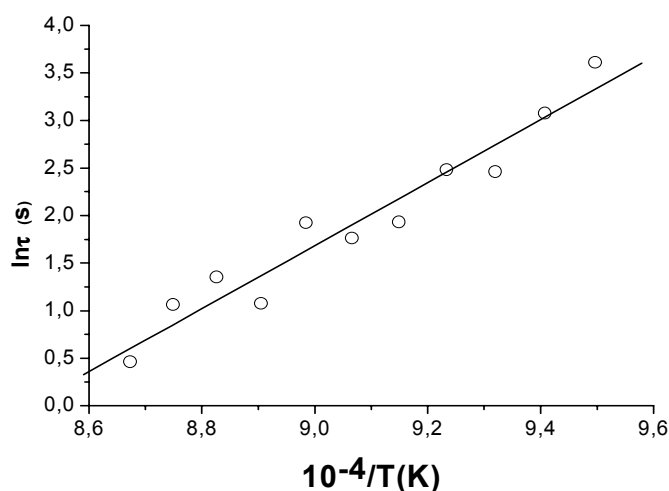


Figure IV.6 : Diagramme d'Arrhenius $\ln \tau = f(1/T)$ pour $780^\circ\text{C} < T < 880^\circ\text{C}$.

Notons que pour de très forts flux apparaît une phase transitoire sur laquelle nous reviendrons au paragraphe suivant.

IV-A.3.c. A température intermédiaire

Dans ce domaine de température, les choses sont plus complexes. On peut considérer dans un premier temps que de façon analogue à la description des modèles à basse température, la probabilité de chimisorption des atomes Sb_1 dépend de la probabilité de physisorption puis de dissociation des tétramères Sb_4 . Cependant dans le domaine de températures considéré ($T > 600^\circ\text{C}$) les adatoms Sb_1 peuvent se désorber. De ce fait, il est possible de décrire partiellement la cinétique $I(t)$ en introduisant simplement un terme supplémentaire décrivant la désorption de Sb_1 dans les équations cinétiques utilisées à basse température.

IV-B. Apparition d'un état transitoire à fort flux : origine physique

Il faut noter par ailleurs que cette description des courbes cinétiques n'est valable que pour des faibles flux. En effet pour des forts flux, l'allure des courbes cinétiques pour les régimes de moyennes et de hautes températures présente, en plus des caractéristiques propres à chaque domaine, une signature particulière. Plus précisément, à un recouvrement supérieur à la moitié de la monocouche, les courbes $I(t)$ enregistrées à $T > 700^\circ\text{C}$ présentent un état quasi-stationnaire avant l'état d'équilibre. Cet état transitoire présent dans les deux signaux enregistrés Sb_1 et Sb_2 (si Sb_2 détecté) existe à l'adsorption comme à la désorption (figure IV. 7).

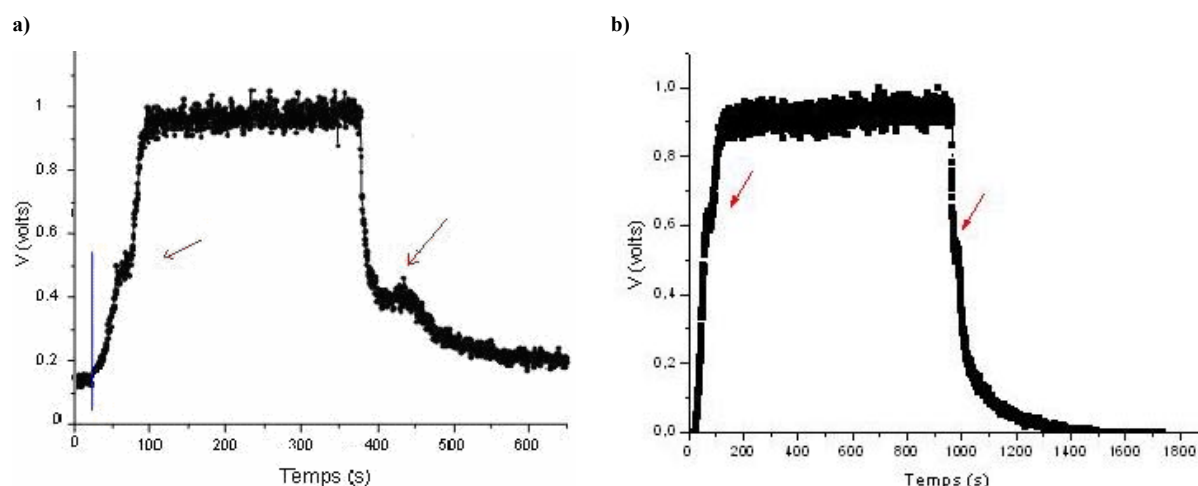


Figure IV.7 : Apparition de l'état quasi-stationnaire (flèches rouges). a) Signal Sb_1 enregistré à $T=750^\circ\text{C}$ et $J=9.5 \cdot 10^{11}$ atomes/s/cm². b) Signal Sb_1 enregistré à $T=820^\circ\text{C}$; $J=1.9 \cdot 10^{12}$ atomes/s/cm².

IV-B.1. Tests préliminaires

L'observation d'un état quasi-stationnaire avant qu'un vrai état d'équilibre ne soit atteint a suscité beaucoup d'interrogations sur les causes et les conditions de son apparition. Notons par ailleurs qu'un tel état transitoire n'est pas observé lors de l'adsorption de l'antimoine sur Si (100) et Si (110) [6, 25, 26]. Il n'a pas non plus été signalé par les autres auteurs travaillant sur le système Sb/Si(111) [3,4].

Dans un premier temps nous avons suspecté l'existence d'une éventuelle source de contamination ou la présence de défauts sur la surface qui auraient comme conséquence la modification de la cinétique du système. Après plusieurs vérifications concernant les conditions de vide, les étalonnages et la propreté des échantillons utilisés, le phénomène s'avère reproductible pour les températures $T > 700^\circ\text{C}$ sous des conditions de fort flux utilisé.

L'étape suivante a été de vérifier une éventuelle liaison entre la formation de plusieurs paliers (pseudo-palier et palier d'équilibre) et l'apparition de cristallites sur la surface. L'état transitoire serait alors en réalité le vrai état d'équilibre 2D, et ce qu'on appelle état stationnaire ne serait que la formation d'îlots tridimensionnels sur la surface. Pour cela, il existe une procédure expérimentale permettant de s'assurer de l'état d'équilibre du système. Lorsqu'on suppose qu'une situation d'équilibre est atteinte, on coupe durant quelques secondes le chauffage de l'échantillon. Le signal délivré par le spectromètre de masse chute et donc le nombre de particules désorbées de la surface de silicium diminue. On rétablit ensuite instantanément le chauffage de l'échantillon : l'échantillon est alors à la température T_s . Le signal délivré par le SM croît : le nombre de particules désorbées par la surface augmente puis le signal se stabilise. Trois cas peuvent se produire :

- le signal se stabilise rapidement à une valeur d'équilibre correspondante à celle obtenue avant l'arrêt brutal du chauffage de l'échantillon (Fig IV.8.a.). Ce cas indique que l'équilibre du système est atteint.
- Les niveaux du signal avant et après impulsion thermique diffèrent (Fig IV.8.b). Dans ce cas l'équilibre n'était pas encore atteint.

- Le signal chute brutalement puis augmente pour retrouver un niveau supérieur au niveau précédent (Fig IV.8.c). Ce cas traduit un phénomène irréversible caractéristique de la formation de cristallites [27].

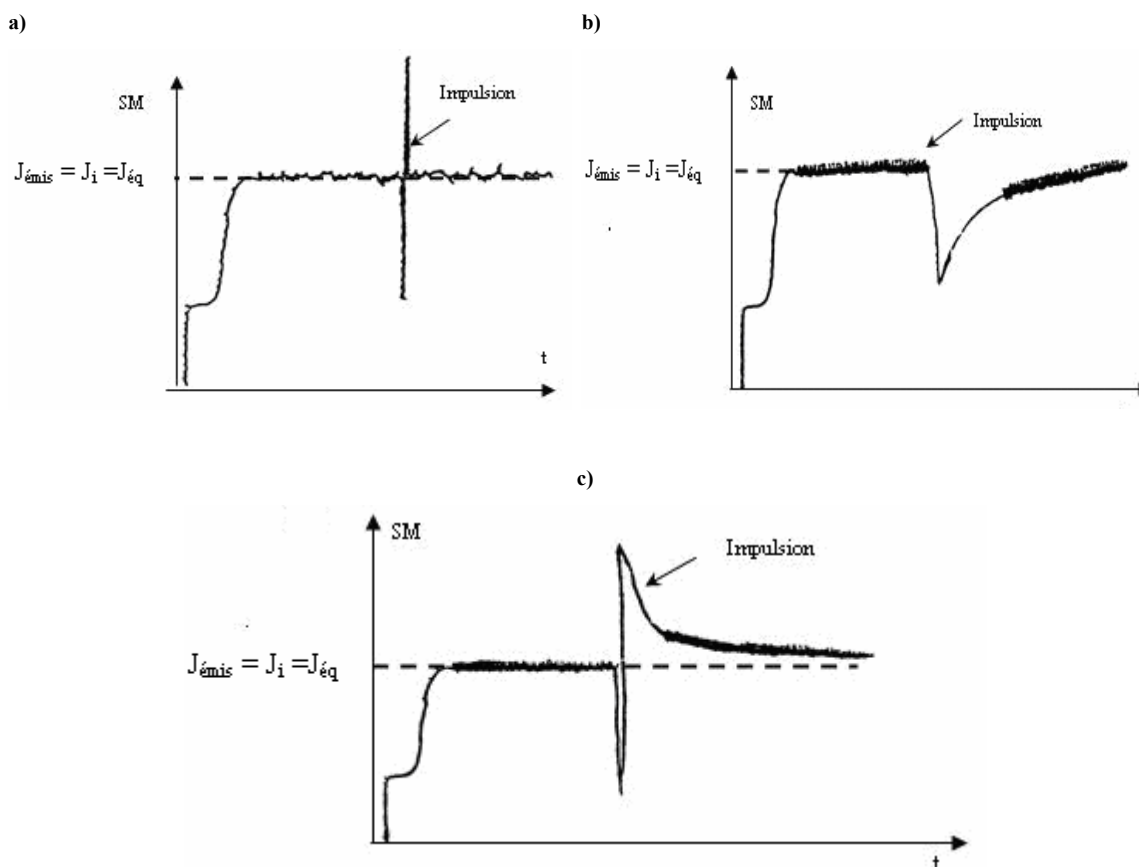


Figure IV. 8 : test sur l'état du système. a) L'équilibre thermodynamique est atteint. b) L'équilibre thermodynamique n'est pas encore atteint. c) Croissance de cristallites sur la surface d'après [27].

Le résultat de ces tests montre que l'état stationnaire correspond bien à l'état d'équilibre du système et que l'état quasi-stationnaire n'est réellement qu'un état transitoire.

Enfin la dernière étape a été d'identifier le recouvrement critique à partir duquel le pseudo-palier se manifeste. Le résultat est qu'à partir d'un recouvrement supérieur à la demi monocouche (selon la température du substrat), commence à apparaître une légère déformation sur la courbe de l'adsorption et de la désorption qui devient un état quasi-stationnaire nettement visible pour un recouvrement $\theta_c \geq 0.7$ monocouche.

IV-B.2. Origine physique et essai de simulation de l'état transitoire

La forme de ce pseudo-palier correspond à une cinétique d'ordre n avec $0 < n < 1$. Elle peut être caractéristique de la formation (condensation) d'une phase bidimensionnelle de surface [28]. Cette condensation étant également observée pour des températures élevées ($T=830$ °C) où les tétramères Sb_4 sont supposés se dissocier avant même d'entrer en contact avec la surface, l'apparition de ce palier est indépendante de la présence de plusieurs espèces (Sb_1 , Sb_4) à la surface et est probablement un phénomène très général ayant lieu dès que les adatoms se condensent en une phase 2D dense sur la surface.

Un scénario possible serait donc qu'au delà d'une certaine densité critique θ_c les adatoms de la phase diluée de surface se condensent et forment une phase 2D dense. Nous avons, dans un premier temps, fait un modèle ne faisant intervenir qu'une seule espèce Sb_I susceptible de se condenser au-delà d'une certaine densité critique. La surface est supposée recouverte par une phase diluée et des îlots denses.

Le processus d'adsorption et de désorption de la phase condensée se fait par les lisières vers ou à partir de la phase diluée. Les équations ainsi obtenues sont :

$$\frac{dn_{Sb_I}}{dt} = 4J \left[1 - \frac{N}{N_s} \right] - K_{12} n_{Sb_I} \sqrt{N} + K_{21} \sqrt{N} - K_1 n_{Sb_I}. \quad (16)$$

$$\frac{dN}{dt} = K_{12} n_{Sb_I} \sqrt{N} - K_{21} \sqrt{N} - K_2 \sqrt{N}. \quad (17)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{4JN}{N_s} - K_{1p} n_1. \quad (18)$$

où n_{Sb_I} est la quantité d'adatoms Sb_I présents sur la surface Si(111) nue, et n_1 celle sur les îlots de la phase 2D ; N et N_s sont respectivement le nombre d'atomes dans les îlots et le nombre de sites Si sur la surface de sorte que (N/N_s) est le recouvrement de la surface par les îlots 2D exprimé en fraction de monocouche. Ainsi, nous avons séparé le flux d'adatoms en deux espèces : les adatoms situés sur la couche de Si ($J[1-N/N_s]$) et les adatoms situés sur les îlots 2D soit $(J.N/N_s)$. K_{12} présente la probabilité de pompage du gaz 2D vers la lisière des îlots (le nombre de sites de lisière étant proportionnel à \sqrt{N}), K_{21} la probabilité de pompage de la lisière des îlots vers le gaz 2D et enfin, K_1 et K_2 les probabilités de désorption des adatoms et des atomes situés respectivement sur la surface et en lisière.

Notons cependant qu'un bon ajustement des courbes expérimentales n'a pu être obtenu qu'en ajoutant une troisième espèce d'adatoms situés en deuxième couche (n_1), et qui par définition n'ont pas un contact direct avec la surface. Ces adatoms n_1 , qui n'excèdent pas le dixième de la monocouche, se désorbent avec un coefficient de désorption K_{1p} différent de K_1 .

Les équations différentielles couplées (16,17 et 18) sont résolues pour une densité d'adsorption $\theta \geq \theta_c$. L'intensité du signal enregistrée par le SM s'écrit

$$I = C_{te} (K_1 n_{Sb_I} + K_{1p} n_1 + K_2 \sqrt{N}). \quad (19)$$

Sur la figure IV.9 sont reportés les ajustements ainsi obtenus pour une température de 750°C.

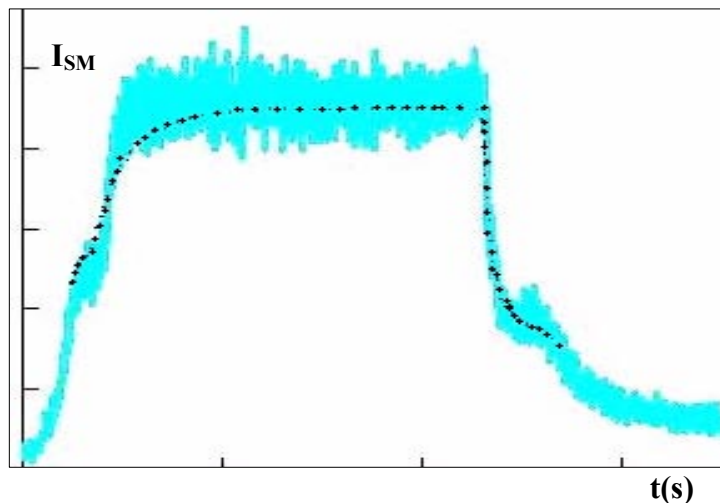


Figure IV.9 : Ajustement de l'apparition de la phase (trait en pointillés) à partir de $\theta_c = 0.77$.

Ces résultats permettent de retrouver les paliers (état quasi stationnaire) à l'adsorption et à la désorption. Notons que les paliers ne sont pas au même niveau conformément à l'expérience. Pour $\theta < \theta_c$ les équations différentielles doivent être résolues d'une part, en annulant tous les termes en N et \sqrt{N} (plus de phase 2D) ce qui permettrait de décrire le mode d'adsorption/désorption des régimes hautes températures, et d'autre part, en intégrant le processus d'équilibre entre les espèces Sb_1 et Sb_4 pour rendre compte de la forme des cinétiques dans le régime des températures intermédiaires.

Soulignons tout de même que si le mécanisme de condensation 2D ainsi imaginé permet de retrouver les courbes cinétiques, d'autres processus pourraient peut-être permettre d'aboutir au même résultat expérimental. On pourrait en particulier imaginer qu'une simple adsorption en deuxième couche donne le même résultat. Les quelques essais de simulation effectués dans ce sens ne nous ont cependant pas permis de restituer le palier correspondant à l'état transitoire. Leur présence semble toutefois nécessaire pour simuler complètement les courbes d'adsorption/désorption ($K_{1p} \neq 0$ dans l'équation (18)).

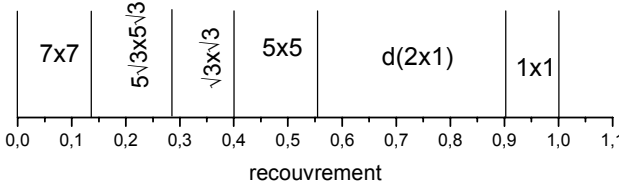
Notons par ailleurs, qu'il nous faut distinguer le recouvrement critique θ_c auquel apparaît la signature cinétique de l'état transitoire, du recouvrement d'équilibre $\theta_{c\text{ eq}}$ pour lequel la phase existe à l'équilibre. Compte tenu du nombre de paramètres ajustables nous n'avons pas envisagé l'étude systématique de l'évolution avec la température des multiples paramètres issus de la simulation. Nous pouvons cependant remarquer qu'il est possible d'obtenir certaines conditions expérimentales pour lesquelles les deux paliers (état quasi-stationnaire révélateur de la formation de la phase 2D et de l'état d'équilibre) coïncident, c'est à dire pour lesquelles $\theta_c = \theta_{c\text{ eq}}$. On trouve ainsi que la valeur minimale de θ_c est de $0.6 \pm 0.1MC$.

V-CARACTERISATION STRUCTURALE ET ATOMIQUE

V-A. Etat de l'art

Depuis deux décennies la surface (111) de Si en présence de Sb a fait l'objet de nombreuses études. Dans la littérature l'antimoine adsorbé sur la surface Si(111) est qualifié comme étant l'élément du groupe V ayant le comportement structural le plus complexe. Les avis sur l'existence ou la coexistence de différentes surstructures ou sur les positions atomiques de Sb sont très variés et parfois contradictoires. Le tableau ci-dessous retrace par ordre chronologique quelques résultats référencés de la littérature.

Auteurs	Techniques et procédés expérimentaux	Résultats
Tabe et Kajiyama.1983 [29]	RHEED : observation en cours de dépôt de Sb	Le cliché RHEED de la 7x7 de la surface propre se transforme en une 1x1.
Metzger et Allen 1984 [4]	LEED : observation en cours de dépôt	Pendant le premier stade de l'adsorption, la structure 7x7 de la surface Si devient diffuse. Elle disparaît au profil de la 1x1 pour $\theta=1MC$.
C. Park et al. 1988 [15]	LEED et XPS : analyse pendant la désorption	Plusieurs surstructures générées en fonction de T et de θ : diagramme $T=f(\theta)$ (figure V. 1).
S. Andrieu 1991 [30]	Ellipsométrie et LEED : analyse pendant l'adsorption et la désorption	Les surstructures pendant l'adsorption sont différentes de celles générées pendant la désorption : diagrammes de phases $T=f(\theta)$ (figure V. 2).
H. B. Elswijk et al. 1991 [21]	STM et STS : après le dépôt à une température donnée, les structures sont figées et analysées.	Des modèles atomiques des différentes structures observées sont proposés : <ul style="list-style-type: none"> • $\theta=1/10MC$: Sb se substitue aux adatoms de la structure 7x7 de la surface de Si propre. • $\theta=1/3MC$: les atomes Sb adsorbés sur des site T_4 induisent des structures 7x7 distordues et $\sqrt{3}x\sqrt{3}-R30^\circ$. • $\theta=1MC$: des domaines 2x1 (chaînes en zigzag), $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ (trimère de Sb) et 1x1 (en îlots) coexistent.
R. G. Ryland et al. 1996 [31]	STM : observation à RT après dépôt de Sb à 600°C	La transition de la structure 7x7 en une 7x7-d (diffuse) induit la formation d'îlots de Si. La formation de trous générés lors de la transition 7x7d- $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ conduit à une interface rugueuse.

<p>Y. Kusumi et al. 1997 [32]</p>	<p>STM : observation pendant la désorption de la monocouche de Sb</p>	<p>La séquence dynamique des différentes surstructures est identifiée : $(\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2 \times 1 \rightarrow 5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3} \rightarrow 5 \times 5)$. La résolution atomique de la $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ est observée pour la première fois et un modèle est proposé.</p>
<p>V. Paliwal et al. 2002 [16]</p>	<p>AES, LEED et EELS : désorption de la monocouche structurée 1×1</p>	 <p>Un nouveau diagramme de phases est établi. En désorbant la monocouche structurée 1×1, deux nouvelles phases apparaissent : 5×5 à 0.5MC et la $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ à 0.2MC.</p>
<p>S.M. Shivaprasad et al. 2004 [33]</p>	<p>XPS et LEED : dépôt et analyse à température ambiante.</p>	<p>La structure 7×7 de l'interface Sb-Si reste intacte jusqu'à un recouvrement d'une monocouche de Sb. Elle se transforme par la suite en une 1×1.</p>

On remarque à travers ce tableau l'évolution dans la compréhension du système Sb/Si(111). Cependant, et malgré les diverses techniques utilisées, le comportement structural du système demeure partiellement flou. La divergence des résultats est due au fait que la plupart des auteurs utilisent des procédés qui conduisent à l'obtention de structures hors équilibre.

C. Y. Park et al [15] sont les premiers à avoir observé par LEED les domaines d'existence des structures Sb/Si en fonction du recouvrement de Sb et de la température du substrat. La procédure utilisée est la suivante : après le dépôt de quelques monocouches (MC) de Sb sur la surface propre de Si(111), le substrat est chauffé et les différentes structures générées par la désorption sont enregistrées et forment le diagramme $T=f(\theta)$ illustré dans la figure V.1.

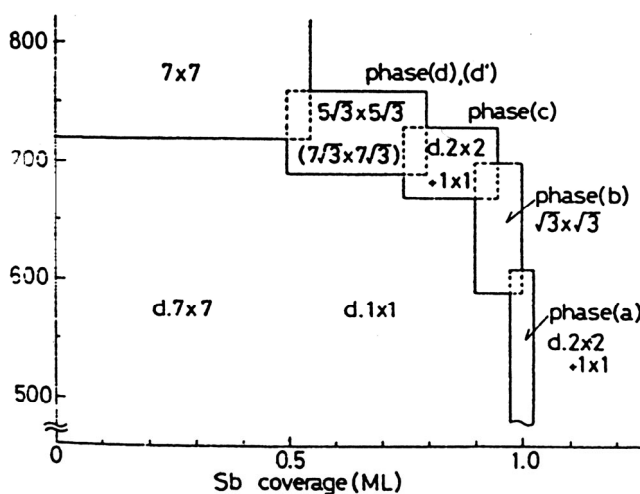


Figure V.1 : Domaine d'existence des surstructures de Sb en fonction du recouvrement et de la température de la surface de Si. [15].

S. Andrieu [30] est allé plus loin, en distinguant les structures apparaissant pendant l'adsorption puis pendant la désorption. Il montre que les surstructures générées pendant l'adsorption sont différentes de celles observées pendant la désorption (du moins en ce qui concerne la température et le recouvrement lors de leur apparition). Les deux diagrammes de phases proposés (figures V.2) montrent que pendant l'adsorption la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ est observée pour une température de substrat supérieure à 725 °C dans un petit domaine autour de $\theta = 0.7MC$ alors que pendant la désorption celle-ci est observée pour $0.5 < \theta < 0.8$ et $600^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$. Les structures $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ et 2×1 présentent aussi la même caractéristique.

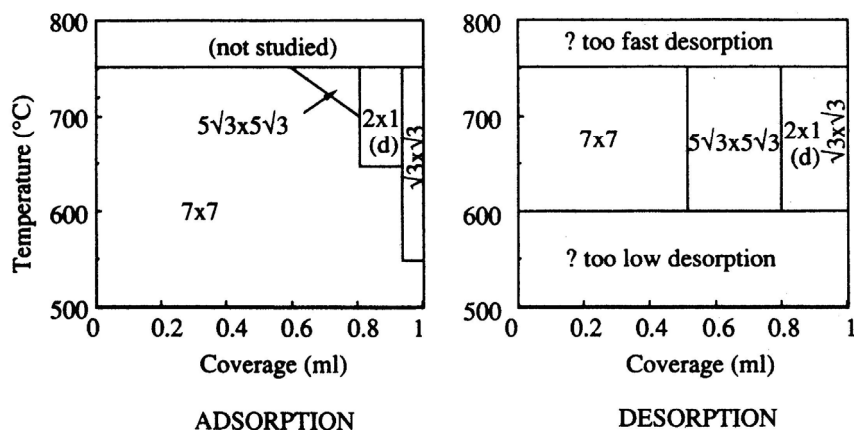


Figure V.2 : Diagramme de phase pendant l'adsorption et la désorption de Sb sur Si(111) [30].

V-B. Identification structurale et caractérisation atomique

Dans le cadre de cette étude nous avons décidé de nous intéresser essentiellement aux structures de Sb sur Si(111) dans des conditions d'équilibre thermodynamique. On pourrait définir un diagramme d'équilibre (θ , T) comme l'intersection des diagrammes d'adsorption et de désorption proposés par S. Andrieu. A ce stade de travail nous avons cependant tenté une autre approche en identifiant d'abord les différentes phases à l'équilibre, en calculant ensuite leurs sursaturations respectives pour finir enfin par la caractérisation de l'arrangement atomique associé à chacune d'elles. A cette fin nous avons utilisé deux techniques.

La première technique est celle de la diffraction des électrons de haute énergie (RHEED). Nous avons installé dans le bâti de thermodésorption un canon RHEED (voir chapitre II). Celui-ci envoie sur la surface de Si, exposée ou non au flux d'antimoine, un faisceau d'électrons monochromatique sous une incidence rasante de 1° . Les intensités diffractées par la surface sont "collectées" sur un écran fluorescent. Cette technique nous permet d'observer, en présence d'un flux de Sb donné, les différentes transitions structurales et d'identifier la structure d'équilibre à température fixée. Les expériences précédentes de Spectrométrie de Masse nous servent comme référence pour prévoir à flux et température donnés le temps nécessaire pour établir l'équilibre du système. La netteté du cliché RHEED et sa constance en cours de dépôt sont aussi des signatures de l'équilibre.

La deuxième technique est la microscopie par effet tunnel (STM). Elle nous permet d'observer le réarrangement atomique des structures identifiées en équilibre. L'observation de la formation des surstructures en temps réel est une tâche rendue difficile par les problèmes de contamination de la pointe par l'antimoine (Sb est un agent très polluant à cause de sa très

forte pression de vapeur). De ce fait, nous avons procédé différemment, à savoir nous avons commencé par déposer sur la surface chaude une quantité connue de Sb (dans des conditions d'équilibre) sans la pointe STM, puis nous avons figé les structures de surface (en baissant de façon brutale la température de l'échantillon). Nous avons ensuite vérifié par LEED que la structure de surface obtenue correspondait bien à celle observée par RHEED dans les mêmes conditions d'équilibre, et enfin nous avons imagé la surface.

Dans ce qui suit nous commençons par l'analyse de la structure de la surface propre de Si(111). En ce qui concerne le Sb déposé sur la surface Si, n'ayant pas accès directement aux valeurs du recouvrement, les différentes structures à l'équilibre (en cours de dépôt) sont présentées sous forme d'un diagramme $\Delta\mu$. Chaque structure d'équilibre est ensuite analysée en détail. Dans chaque cas nous présentons les clichés RHEED obtenus dans deux azimuts différents selon que les électrons incidents sont selon les directions $[2\bar{1}\bar{1}]$ (azimut 0°) ou $[1\bar{0}\bar{1}]$ (azimut 30°). Notons que le substrat Si utilisé est formé de larges terrasses de l'ordre de 100 nm.

V-B.1. Surface Si(111) propre

V-B.1.a. Observation de la 7×7

Depuis son observation en diffraction d'électrons lents (LEED) en 1959 [34], la surface de silicium (111) reconstruite 7×7 a été beaucoup étudiée. La figure V.3 présente les clichés RHEED obtenus sur une surface de Si(111) propre dans le domaine des températures inférieures à 830°C (température de transition $7\times 7 \rightarrow 1\times 1$) dans les deux azimuts 0° et 30° .

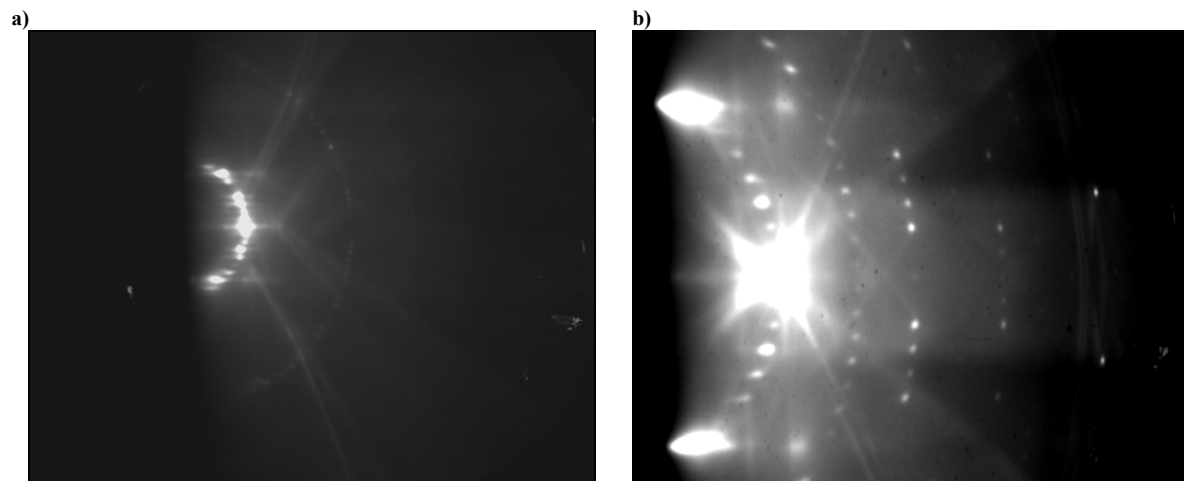


Figure V.3 : a) Cliché RHEED de la reconstruction (7×7) de Si(111) obtenu selon l'azimut 0° . b) : Cliché RHEED de la reconstruction (7×7) de Si(111) obtenu selon l'azimut 30° .

Selon les deux azimuts et en jouant sur l'incidence, on peut voir nettement les taches entières $(10, 00 \text{ et } 10)$ de la 7×7 , les six taches fractionnaires ainsi que les six zones de Laue. Lorsque les électrons sont envoyés selon la direction $[2\bar{1}\bar{1}]$ (azimut 0°), c'est la diagonale de la 7×7 qui est sondée. Lorsqu'on fait une rotation de 30° (électrons selon la direction $[1\bar{0}\bar{1}]$), on sonde le côté de la 7×7 . On vérifie sur nos clichés que la distance $[\bar{1}0, 10]$ dans l'azimut 30° est $\sqrt{3}$ fois plus grande que la distance $[\bar{1}0, 10]$ dans l'azimut 0° .

Sur la figure V.4 sont représentées des reconstructions schématiques de la 7×7 et de la cellule unité 1×1 déduites du cliché RHEED ainsi que les directions cristallographiques de la surface de Si(111).

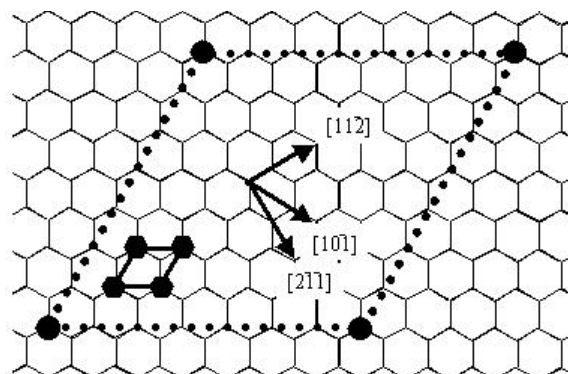


Figure V.4 : Représentation schématique des reconstructions (1×1) et (7×7) de la surface du silicium (111).

L'hexagone est le motif élémentaire de la bicouche (6 atomes de Si sur 2 couches).

V-B.1.b. Le modèle atomique DAS de la 7×7

En étudiant la reconstruction 7×7 de la surface Si(111) sous ultraviolet en diffraction d'électrons par transmission (TED) [35], Takayanagi et al. ont proposé en 1985 un modèle atomique nommé "Dimer-Adatom-Stacking-fault (DAS)", maintenant unanimement accepté et en accord avec les premières images tunnel de la 7×7 obtenues par Binnig et al. [36]. Le modèle DAS de la 7×7 (figure V.5.a) est caractérisé par 12 adatoms (atomes saturant les liaisons pendantes de la première couche) arrangés en deux demi-cellules reconstruites 2×2 , 6 "rest-atomes" (atomes de la première couche non saturés par un adatome) et 1 "corner-hole" (lacune).

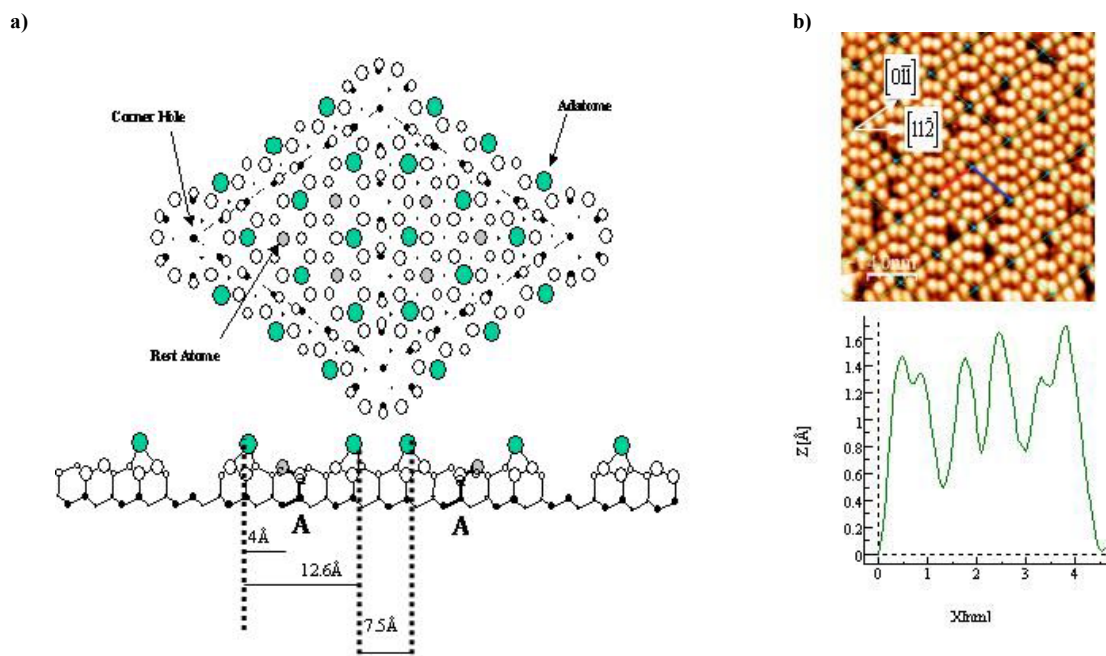


Figure V.5 : a) Le modèle de Dimer-Adatom-Stacking-fault de la 7×7 [36]. b) Mesure des amplitudes atomiques selon la direction $[1\bar{1}2]$: les pics correspondent aux positions des adatoms et des rest-atomes.

Cette reconstruction complexe contient 102 atomes :

- 48 atomes au dessus de la 1x1 du Si(111) (comprenant les dimères),
- 42 atomes ("rest-atomes" compris) dans la couche supérieure. Cette couche de 42 atomes, due à une dimérisation en bord de cellule, correspond à une diminution du nombre d'atomes par rapport à la 1x1 qui en contient 49 atomes,
- 12 adatoms.

Notons que les reconstructions de surface apparaissent de manière à minimiser l'énergie libre de surface ; ainsi, la surface 7x7 apporte 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 7x7 est dissymétrique. La couche d'atomes notée a (première couche au dessus du plan 1x1 noté A) n'est pas parfaite et présente une faute d'empilement. La figure V.5. a. (bas) décrit la séquence d'empilement Aac et Aab dans les deux demi-cellules. Sur cette figure sont également représentées les distances entre les adatoms et les "rest-atomes" mesurées à partir de nos images STM (Figure V.5. b). Lorsqu'on effectue un profil selon la diagonale de la structure 7x7 ($7\sqrt{3}$ fois plus grande que la cellule unité 1x1), on détecte bien la position haute des adatoms et la position basse des "rest-atomes" (dédoublément des deux pics extrêmes).

V-B.1.c. Propriétés électronique de la 7x7

Les images STM de la 7x7 (figure V.6) dépendent fortement de la valeur de la différence de potentiel V entre pointe et échantillon et de la polarité. En particulier, l'image de gauche en polarité négative 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. Ces contrastes sont absents sur l'image en polarité positive (image de droite).

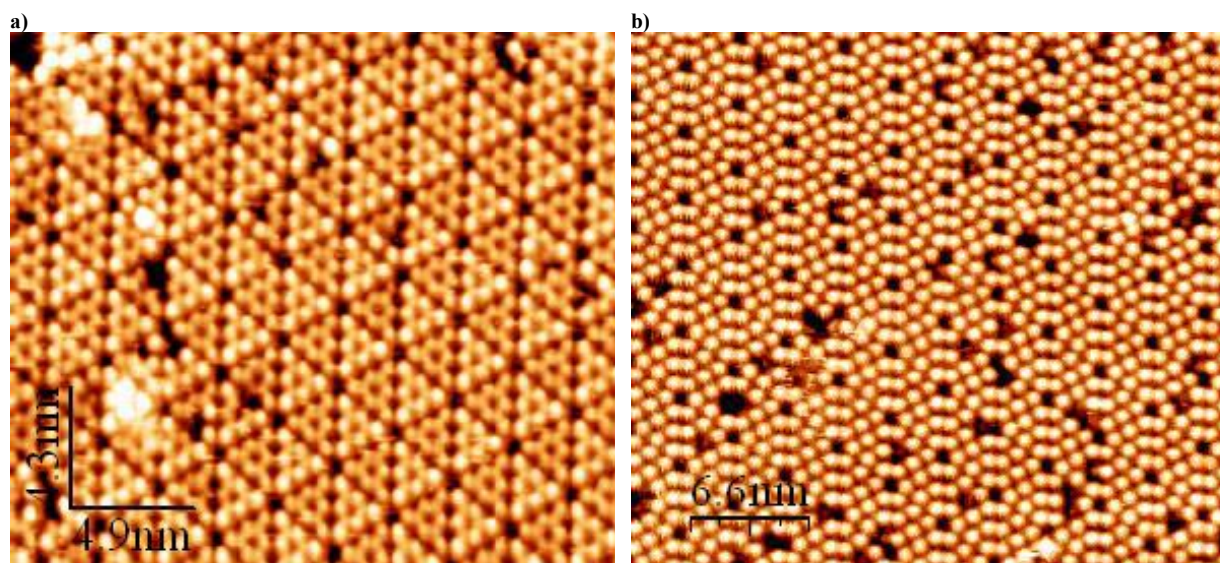


Figure V.6 : a) Surface Si(111) : structure de la 7x7 en polarité négative (-1.9V). b) Structure de la 7x7 en polarité positive (1.9V).

R. J. Hamers et al. [37] ont expliqué ces observations en comparant leurs résultats en spectroscopie tunnel (courbes $I_t(V)$: mesure locale de l'intensité du courant tunnel en fonction de la tension) avec des résultats en photoémission UPS et IPS (Ultraviolet/Inverse Photoemission Spectroscopy) [38].

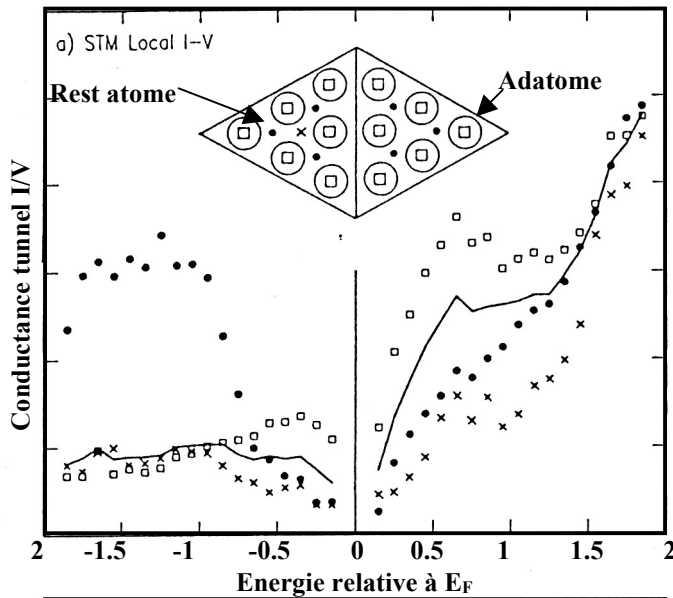


Figure V.7 : Conductance I/V pour divers points de la 7×7 : les points noirs correspondent à la détection des "rest-atomes" et les carrés vides correspondent à la détection des adatoms [37].

La figure V. 7 montre bien qu'en polarité négative, la contribution au courant tunnel est essentiellement due aux "rest-atomes" ; on est donc sensible au défaut d'empilement. Cette dissymétrie est observée quelle que soit la tension en polarité négative, en dessous de $-0,6$ V. Pour des tensions entre $-0,15$ V et $-0,6$ V, le courant tunnel provient essentiellement d'états occupés près du niveau de Fermi situés sur les adatoms. C'est cet état de surface (lié aux adatoms) qui est responsable du caractère métallique de la surface. En revanche, en polarité positive, la contribution la plus importante provient des adatoms. Ils apparaissent de manière uniforme sur l'image STM (figure V.6.b). Cependant, d'après la figure V.7 on remarque que la dissymétrie peut être observée à partir d'une polarité de $1,4$ V lorsque l'intensité due aux "rest-atomes" est plus importante. Pour notre part nous n'avons pas observé de telle dissymétrie jusqu'à une différence de potentiel en polarité positive de 2 V.

V-B.2. Sb/Si(111) : Structures à l'équilibre thermodynamique

Afin de construire un vrai diagramme de phases d'équilibre, la surface propre de Si maintenue à une température constante est exposée à un flux d'antimoine préalablement étalonné. Pour suivre lentement l'évolution structurale de la surface nous avons choisi d'utiliser un faible flux de l'ordre de $5 \cdot 10^{11}$ atomes/s/cm². Il se trouve alors que dans le domaine de pression associé à ces flux (de l'ordre de 10^{-9} torr), l'antimoine se comporte comme un gaz parfait. Il est alors possible d'associer à chaque flux d'équilibre ($P = J\sqrt{2\pi mkT}$) une sursaturation $\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_\infty}$ où P_∞ est la pression saturante de l'antimoine dans un cristal 3D [39] (voir Appendice D). Nous pouvons ainsi tracer un diagramme unidimensionnel dans lequel les structures 2D déterminées à l'équilibre par RHEED sont associées aux différentes valeurs de $\Delta\mu$. Notons que nous avons exclu de l'étude

le domaine de température $T < 600^\circ\text{C}$ où le phénomène d'adsorption est irréversible et $T > 830^\circ\text{C}$ où l'équilibre est très long (voire impossible) à atteindre.

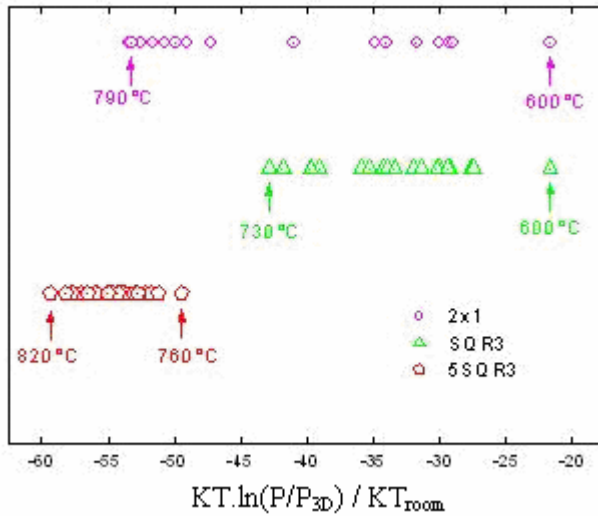


Figure V.8 : Diagramme de phase unidimensionnel : structures observées en équilibre pendant le dépôt et $\Delta\mu$ associées.

La figure V.8 représente trois diagrammes 1D (un pour chaque surstructure), arbitrairement décalés verticalement. Le diagramme ainsi construit est extrêmement simple. Il permet de remarquer que :

(1) à l'équilibre thermodynamique seules trois structures sont observées : $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}R30^\circ$ (notée $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$), $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ (notée $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) et la 2×1 .

(2) toutes les phases 2D d'équilibre croissent à $\Delta\mu < 0$, comme il se doit pour une croissance de type Frank-Van der Merwe

(3) les structures $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et 2×1 coexistent dans un large domaine de $\Delta\mu < 0$. Ceci est en bon accord avec plusieurs résultats de la littérature notamment ceux de S. Andrieu [30].

(4) La structure $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ ne peut être formée que dans un domaine de sous-saturation étroit.

V-B.2.a. Les structures $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et 2×1

Observation par RHEED

Soit la surface Si maintenue à une température constante de 650°C . A cette température les adatoms de Sb désorbent. Dès l'ouverture du flux et à l'azimut 0° on remarque que la structure 7×7 -Si commence à devenir diffuse ($7 \times 7d$) et s'atténue progressivement pour disparaître totalement après quelques secondes au profit de taches entières d'une 1×1 diffuse ($1 \times 1d$). Cette "structure" disparaît au bout de quelques minutes et une structure de type $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ s'établit. On observe un allongement des taches entières qui s'accompagne de l'apparition de taches fractionnaires situées à $\pm 1/3$ et $\pm 2/3$ par rapport à la tache entière (00) (voir figure V.9). La $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ reste visible tout au long de la durée du dépôt (structure d'équilibre). À la fermeture du flux, elle disparaît progressivement au profit de la $1 \times 1d$ puis de la 7×7 de la surface propre Si. Sur la figure V.9 est présentée la reconstruction $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ de surface pour $T = 650^\circ\text{C}$ selon l'azimut 0° et l'azimut 30° .

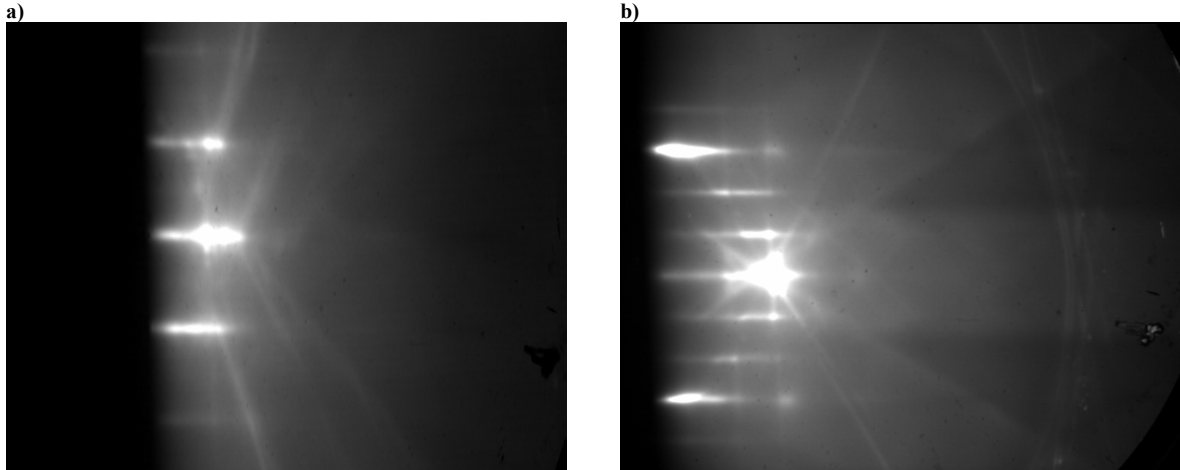


Figure V.9 : Cliché de la $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30° obtenu après environ 2 min de dépôt. $T= 650$ °C et $J= 1.81.10^{11}$ atomes/s/cm². a) selon l'azimut 0°. b) selon l'azimut 30°.

La représentation schématique de la figure V.10 montre que lorsqu'on envoie les électrons selon la direction $[2\bar{1}\bar{1}]$ (azimut 0°) on sonde le côté de la $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (nœuds triangulaires). Par contre lorsqu'on envoie les électrons selon la direction $[10\bar{1}]$ (azimut 30°), on sonde une distance $\sqrt{3}$ fois plus grande, d'où la présence de taches fractionnaires situées à $\pm 1/3$ et $\pm 2/3$ de la réflexion spéculaire.

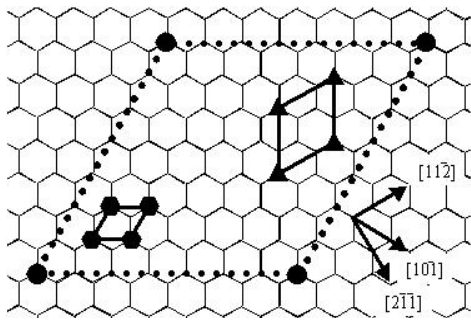


Figure V.10 : Représentation schématique des reconstructions 7x7 (symboles ronds) et $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° (symboles triangulaires) de la surface (111) du silicium. La maille élémentaire 1x1 est présentée par des symboles hexagonaux.

Il arrive souvent que les structures à l'équilibre consistent en une coexistence de la 2x1 et de la $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, les clichés RHEED montrent une structure $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ selon l'azimut 0° et une structure 2x1 selon l'azimut 30°. La périodicité de la 2x1 se traduit par des taches entières (10, 00 et $0\bar{1}$) et des fractionnaires $\pm 1/2$.

Réarrangement atomique

Il est possible d'imager le réarrangement atomique des structures d'équilibre en effectuant des expériences par STM dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. À cette fin un dépôt d'une monocouche est réalisé sur une surface maintenue à une température de 650°C. L'alimentation de l'échantillon est ensuite brutalement coupée et les reconstructions de la surface sont figées et imagées.

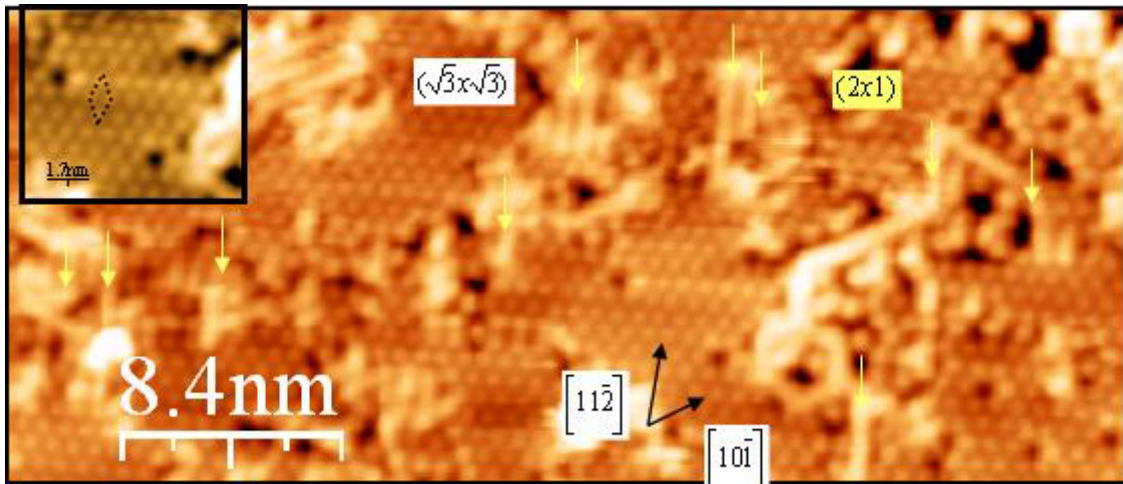


Figure V.11 : Image STM ($V = -2.9V$) de la surface pour un recouvrement voisin de la monocouche. Les flèches en jaune montrent les structures 2×1 . La figure in set montre la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$.

La figure V. 11 montre que la surface correspond essentiellement à une structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. La structure 2×1 se traduit par des "bâtons" qui apparaissent selon les trois directions symétriques de la surface, soit la $[11\bar{2}]$ plus des rotations de 120° . Lorsqu'on enregistre un profil sur chaque nœud de la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ on détecte trois pics. Le motif de la $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est donc un trimère (figure V.12). La distance entre les pics est d'environ 3\AA . Cette distance est très proche de la distance entre premiers voisins dans le cristal d'antimoine (2.91\AA).

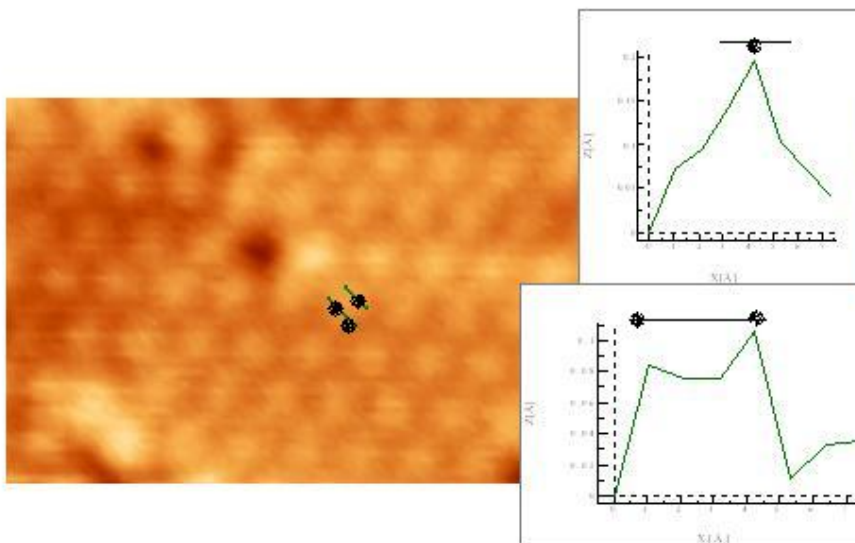


Figure V.12 : détection des pics correspondant au trimère : la distance entre les pics est de 3\AA

L'identification d'une $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ à un réseau de trimères est supportée par plusieurs résultats antérieurs. Des études théoriques [40] prédisent que les trimères de la colonne V stabilisent les structures, des résultats de diffraction de photoélectrons [41] mettent en évidence des trimères et les modèles de Elswijk et al. [21] présentent la structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ sous forme de trimères Sb et la structure 2×1 sous forme de chaîne en zigzag (figure V.13). Rappelons cependant que l'analyse par SM nous a montré que la désorption sous forme de trimère n'existe pas. Les trimères doivent donc se dissocier avant désorption.

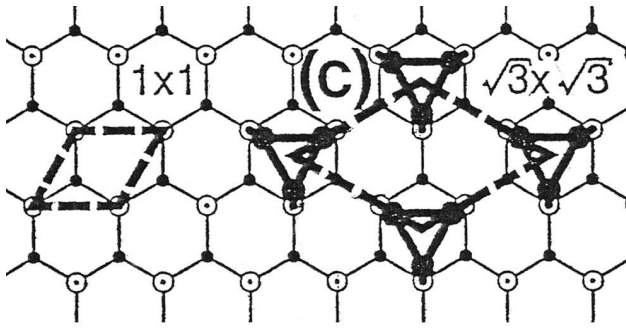


Figure V.13.a : La structure $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ de la monocouche complète est constituée de trimères Sb. Chaque atome de Sb possède deux liaisons avec deux Sb et une liaison avec un atome Si du plan (111). Cette reconstruction correspond ainsi à un ensemble de pseudo-molécules Sb_3 centrées sur des sites T_4 de la surface Si(111). La distance Sb-Sb est égale à $3.1 \pm 0.2\text{\AA}$ [21].

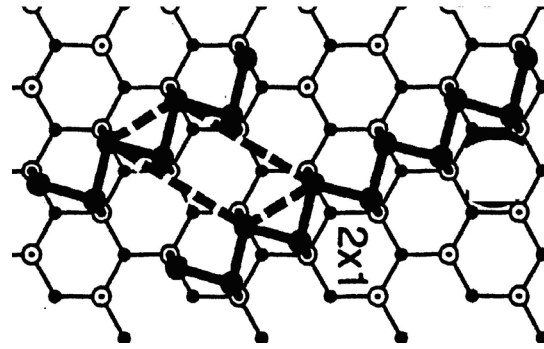


Figure V.13.b : La reconstruction 2×2 est constituée de trois domaines de 2×1 . Sur la Figure une seule configuration 2×1 est représentée, on obtient les deux autres par rotation de 120° . Dans cette reconstruction de chaîne en zigzag chaque atome de Sb possède trois liaisons : deux avec Sb et une avec Si. [21].

V-B.2.b. Obtention de la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$

Observation par RHEED

Soit l'échantillon de Si maintenu à une température de 810°C , au bout d'une dizaine de secondes de dépôt ($9.26.10^{11}$ atomes/ s/cm^2), et après les disparitions successives de la 7×7 et de la $1\times 1d$, la structure de type $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ devient nettement visible. Cette structure est observée dans les deux azimuts (figure V.14) : selon l'azimut 0° , les taches entières plus quatre fractionnaires sont accompagnées de quinze zones de Laüe (seules douze sont visibles dans le cliché présenté) et selon l'azimut 30° , les taches entières plus quatorze fractionnaires sont accompagnées de cinq zones de Laüe. Après la fermeture de l'obturateur, la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ s'atténue petit à petit. Au bout de 10 mn elle disparaît au profit de la $1\times 1d$ puis se reconstruit en 7×7 .

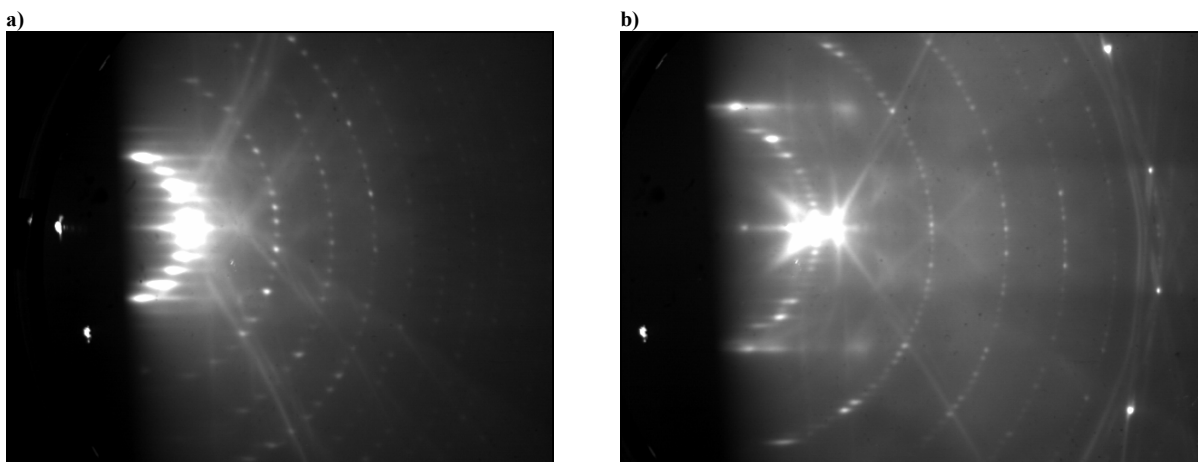


Figure V.14 : Cliché obtenu après 1.30 mn de dépôt sur un substrat maintenu à $T=810^\circ\text{C}$. a) reconstruction ($5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$) selon l'azimut 0° . b) reconstruction ($5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$) selon l'azimut 30° .

On présente dans la figure V.15 les reconstructions de la surface de silicium (111) en cours de croissance selon l'azimut 0° et l'azimut 30° .

Quand on envoie les électrons selon la direction $[2\bar{1}\bar{1}]$ (azimut 0°), on sonde le côté de la $(5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3})$ (nœuds étoilés) qui présente une distance cinq fois plus grande que la diagonale de la (1×1) . Alors que si on envoie les électrons selon la direction $[10\bar{1}]$ (azimut 30°), on sonde une distance $\sqrt{3}$ fois plus grande que celle du côté de la $(5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3})$.

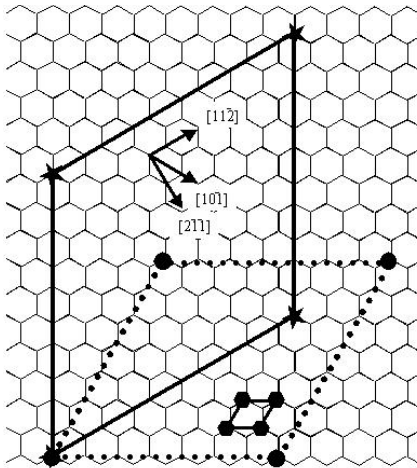


Figure V. 15 : Représentation des reconstructions (1×1) , (7×7) et $(5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3})$ de la surface (111) du silicium.

Réarrangement atomique

Nos essais d'observation par STM de la surface dans les mêmes conditions de température et flux n'ont pas été fructueux. La désorption instantanée des atomes de Sb dans ce domaine de température (dépôt à $T \cong 800^\circ\text{C}$) conduit à des surfaces très mal structurées. Les seules images de la $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ qu'on a pu obtenir présentent donc des structures hors équilibre avec un recouvrement de la surface inférieur à celui d'équilibre.

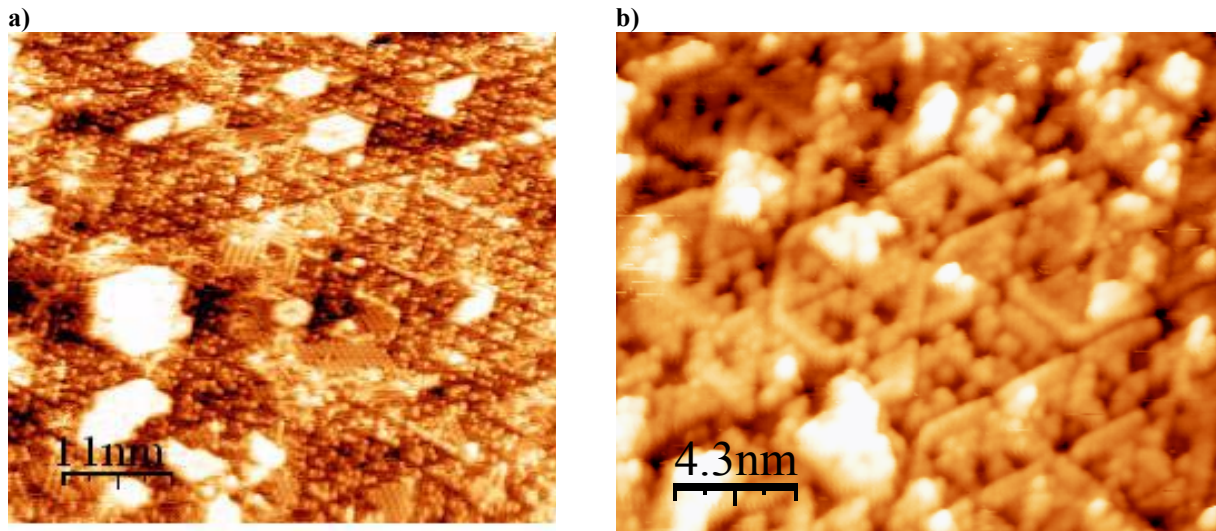


Figure V. 16 : Surface Sb/Si(111) imagée ($V = -2.9\text{V}$) (a) après quelques minutes de dépôt de Sb à $T=650^\circ\text{C}$. b) après un dépôt de Sb d'une dizaine de minutes à $T=750^\circ\text{C}$.

La figure V.16.a montre l'état de la surface après le dépôt de Sb pendant quelques minutes à $T=650^\circ\text{C}$. On remarque sur la surface des domaines de la 1×2 et de la $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. La structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ est aussi présente sur cette figure et elle est caractérisée par des îlots hexagonaux. La figure V.16.b montre la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ après un dépôt à 750°C d'une

dizaine de minutes. Les hexagones de la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ sont mal définis, ce qui est probablement dû à la désorption de Sb.

La structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ est une structure très complexe. Le premier modèle a été proposé en 1997 par K. H. Park et al. [42]. La structure de base est une "5x5 DAS" et la cellule unité est formée de six régions triangulaires dont trois moitiés fautées (FH) et trois non fautées (UH) (figure V. 17). Les trois (FH) ne comportent pas d'adatoms et les atomes de Sb remplacent les "rest-atomes" de Si. Parmi les trois (UH) deux comportent chacune trois adatoms (TAUH) et une a un seul adatome (SAUH). L'arrangement périodique de ces sous-unités forme la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$.

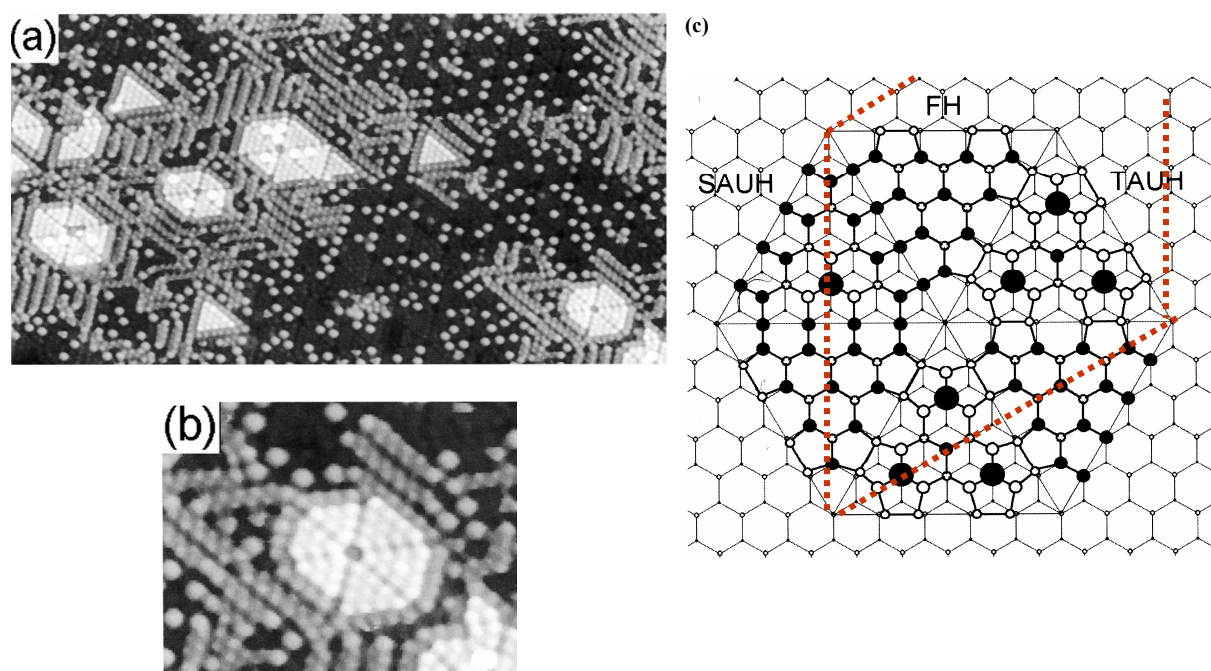


Figure V.17 : (a,b) Le réarrangement atomique de la $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ vus par STM [44]. c) Modèle proposé par Park et al. [42]. Les lignes en pointilles rouges indiquent la maille $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$.

Si la structure de base de la $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ est communément admise, la composition chimique, elle, est encore sujet à interrogations. K. H. Park et al. [42, 43] ont montré par des études en STM et ensuite par calculs *ab initio* que la majorité des adatoms au dessus des (UH) sont des atomes de Sb. Y. Kusumi et al. [32] les ont identifiés comme étant des atomes de Si. Récemment, A. Saranin et al. reportent [44] que la structure $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ n'a pas de composition stœchiométrique définie mais préserve sa structure de base dans un domaine relativement large par la substitution des dimères de Si par des atomes Sb.

V-B.3. Structures hors d'équilibre : 7x7d et 1x1d

La 7x7 diffuse

Dès les premières secondes de dépôt et quelle que soit la température de l'échantillon ($T < 830^\circ\text{C}$), la structure 7x7 de la surface propre devient diffuse. L'identification de l'arrangement atomique de cette surstructure a été effectuée sur un échantillon maintenu à une température de 480°C où on a réalisé un dépôt de 1/5MC (figure V.18).

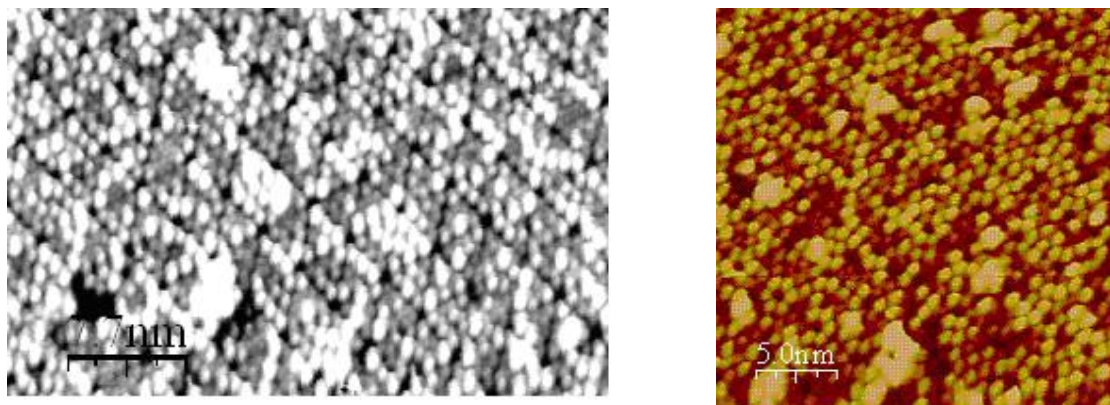


Figure V.18 : Deux portions de la surface imagée après un dépôt de 1/5MC à 480°C. $V=-2.88V$

Sur cette figure on remarque qu'à faible recouvrement la structure 7x7 du substrat reste visible bien que couverte de quelques îlots. Les taches brillantes supposées être des adatoms de Sb ne forment pas de structure ordonnée. Elles se trouvent essentiellement autour des "corner-holes" et sur la position des adatoms de la partie fautée de la structure DAS 7x7. Sur la figure V.19 on a superposé à cette image la structure de la 7x7.

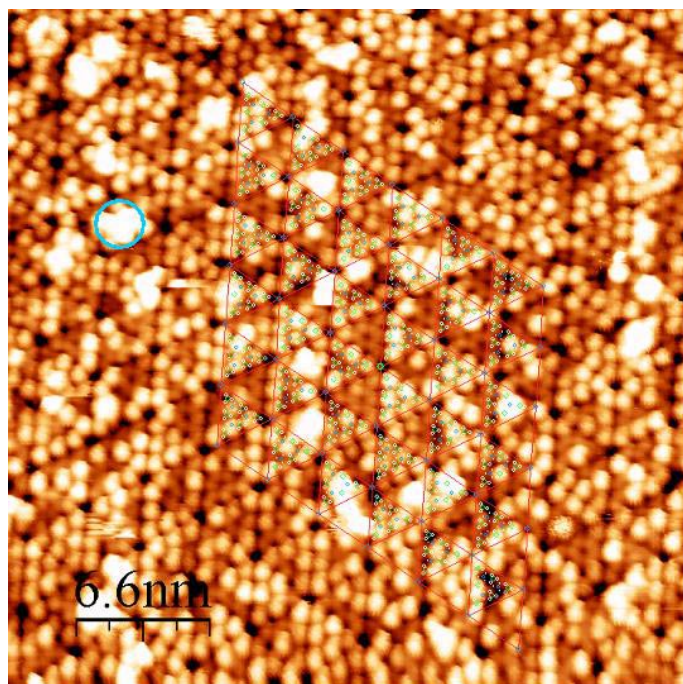


Figure V.19 : Image STM de la surface à 1/5 MC : structure de la 7x7 diffuse par rapport à 7x7 idéale : les atomes de Sb se trouvent en majorité sur la partie fautée de la 7x7. Exemple d'un îlot sur la surface entouré en bleu.

La surface imagée ci-dessus ressemble beaucoup à celles publiées et analysées par plusieurs auteurs dans la littérature. En utilisant la méthode d'inversion de polarité, H. B. Elswijk et al. [21], ont montré que pendant les premiers stades de l'adsorption les atomes Sb se substituent à des adatoms de Si qui résident essentiellement dans les parties fautées de la DAS 7x7. Les îlots observés sur la surface (cercle bleu sur la figure V.19), probablement à l'origine de la structure diffuse donnée par la méthode de diffraction des électrons, peuvent être formés soit par des atomes de Si qui ont diffusé suite à cette substitution soit par des atomes de Sb.

R. G. Ryland et al [31] montrent, à partir de mesures qualitatives, le phénomène de substitution ainsi que l'origine de la diffusion des atomes de Si dans la formation des îlots. Selon eux, plus le recouvrement augmente, plus le nombre d'atomes Si diffusés augmente et

donc plus la surface se recouvre d'îlots de Si. La conversion de la 7×7 en une 7×7 diffuse implique qu'un atome de Sb remplace un adatome de Si jusqu'à ce que tous les douze adatoms des cellules unités 7×7 soient remplacés. La 7×7 diffuse doit donc être observée jusqu'à un recouvrement de 0.245MC (12 adatoms/49 atomes de Si(111)). Les îlots étant formés de bicouches de Si doivent donc couvrir 12% de la surface.

Pour identifier la nature chimique des îlots observés sur la surface, nous avons utilisé l'effet de désorption de Sb. En fait, on a chauffé la surface à une température supérieure à la température de désorption de Sb ($T > 600^\circ\text{C}$) et inférieure à la température de désorption de Si ($T < 1100^\circ\text{C}$). La surface ainsi imagée comportait les mêmes îlots indiquant qu'ils sont composés d'atomes de Si. La hauteur des îlots mesure à peu près 0.25 nm, ce qui correspond à la hauteur d'une bicouche Si.

La 1×1 diffuse

A un recouvrement de quelques dixièmes de la monocouche sur un substrat maintenu à 480°C , on a observé par LEED la même structure 1×1 que celle identifiée systématiquement avant l'établissement de l'équilibre. La structure atomique de la surface (figure V.20) montre qu'aucune structure ordonnée n'existe. La périodicité 7×7 du substrat est à peine visible et les taches brillantes correspondant aux atomes Sb isolés semblent se mettre autour des "corner-holes" et d'une façon complètement aléatoire sur la surface. La distance la plus proche entre deux atomes est de 9\AA .

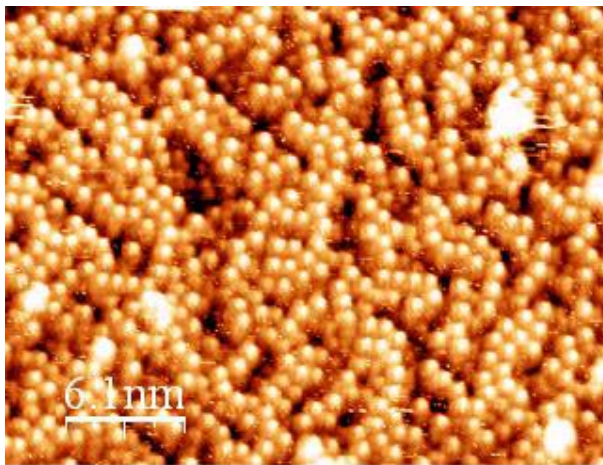


Figure V.20 : Image STM de la surface après un dépôt d'environ $1/3\text{MC}$ à $T=480^\circ\text{C}$.

V-C. Conclusion

Les structures d'équilibre du système Sb/Si(111) identifiées dans le cadre de ce travail se résument ainsi :

- La $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et la 2×1 coexistent dans le même domaine de sous-saturation. La structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ est formée de trimères de Sb centrés sur des sites T_4 . Chaque atome de Sb forme deux liaisons avec ses voisins Sb et sature une liaison pendante de l'atome Si en dessous. Les atomes de Sb dans la structure 2×1 sont liés de la même façon, mais forment une configuration différente (chaîne en zigzag).

-
- Dans un domaine étroit de la sous-saturation de la monocouche de Sb, la structure $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ peut être obtenue. Nous avons remarqué que cette structure s'établit au bout de quelques minutes en adsorption et disparaît beaucoup plus lentement lors de la désorption. Ceci peut être lié avec la formation de la phase bidimensionnelle mise en évidence dans notre étude cinétique. Pour mémoire, dans le régime des moyennes et hautes températures et pour des recouvrements supérieurs à 0.5MC, les paliers quasi-stationnaires sur les courbes cinétiques sont étroits et proches du palier d'équilibre pendant l'adsorption et larges et en position plus basse lors de la désorption. Le réarrangement atomique de la structure $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ est complexe et demeure flou.
 - Enfin notons pour terminer, que n'ayant eu accès au STM que pendant un mois, les résultats restent partiels. D'autres expériences de STM doivent donc être effectuées si possible dans des conditions d'équilibre thermodynamique. A l'issue de ces expériences, des études complémentaires par STS afin de résoudre complètement les problèmes posés par ce système devront être envisagées.

VI-ETUDE THERMODYNAMIQUE

Après l'étude cinétique et structurale nous nous intéressons maintenant à l'étude des propriétés thermodynamiques du système Sb/Si(111). À cette fin nous établirons les isothermes d'adsorption/désorption puis les interpréterons à partir d'une théorie de champ moyen.

VI-A. Isothermes d'adsorption/désorption

La détermination du recouvrement θ et de la pression P (rappelons que $P=J\sqrt{2\pi mkT}$ où J est le flux à l'équilibre et m est la masse de Sb) à partir des courbes cinétiques (voir chapitre III : figure 2) permet de tracer les isothermes $\theta=f(P)$ pour différentes températures du substrat. Notons cependant que nous ne pouvons tracer un réseau d'isothermes que dans la gamme de température $600^{\circ}\text{C}<T<850^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire dans une gamme où il y a désorption de Sb ($T>600^{\circ}\text{C}$) et où il est possible, dans nos conditions expérimentales, d'équilibrer le flux désorbé ($T<850^{\circ}\text{C}$).

Compte tenu de la complexité du système dans le domaine des températures intermédiaires où coexistent sur la surface les espèces Sb_1 et Sb_4 , nous avons choisi de construire le réseau d'isothermes dans le domaine de température $780^{\circ}\text{C}<T<830^{\circ}\text{C}$, de façon à n'avoir sur la surface que des espèces Sb_1 . Dans ces conditions les mécanismes d'adsorption/désorption sont simples (voir chapitre IV) et toutes les espèces détectées par le SM sont des monomères désorbés.

Forts de la constatation selon laquelle, à l'équilibre, le recouvrement des espèces adsorbées est égal au recouvrement des espèces désorbées (aux erreurs expérimentales près), nous pourrions exclure l'hypothèse d'une incorporation des atomes d'antimoine dans le volume.

Nous présentons sur la figure VI.1.a le réseau d'isothermes obtenu pour $780^{\circ}\text{C}<T<830^{\circ}\text{C}$. Chaque point expérimental correspond à la moyenne du taux de recouvrement θ pour une pression P donnée et les barres d'erreurs reproduisent la dispersion des résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales de flux et de température.

On remarque que le recouvrement augmente de façon continue avec la pression de vapeur de Sb jusqu'à la saturation de la monocouche. Par définition[♦], $\theta=1$ correspond à une quantité d'atomes de Sb égale au nombre de sites de la surface Si(111) structurée 1×1 soit $7.85.10^{14}$ sites/cm².

[♦] Ceci lève une polémique ancienne relevée par S. Andrieu [3]. La stœchiométrie à saturation est bien de $\theta=1\text{MC}$, soit un atome de Sb pour un atome de Si, et non pas 0.7MC comme le prétendaient certains auteurs [4, 28] travaillant dans des conditions thermodynamiques mal définies.

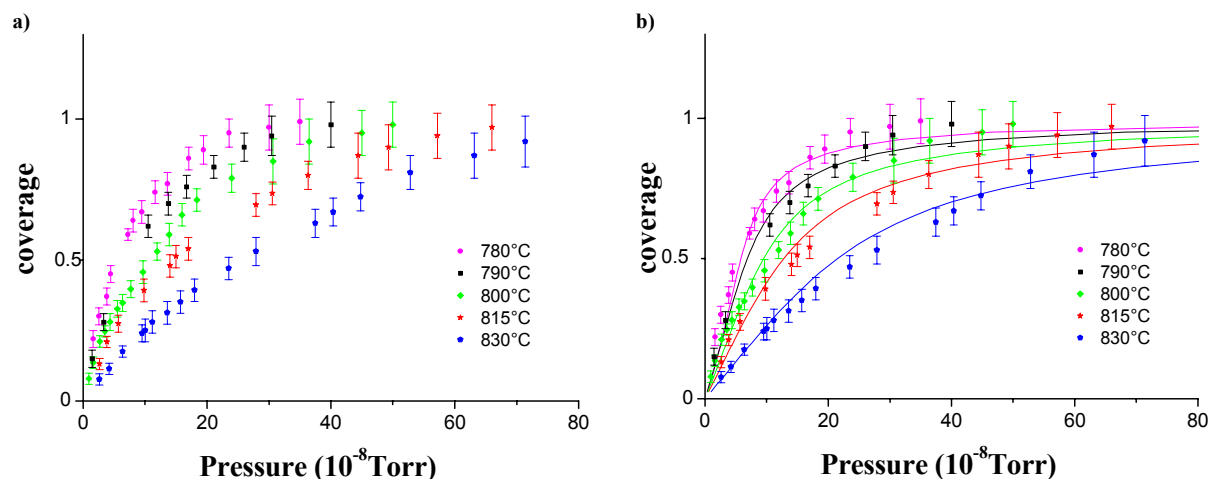


Figure VI. 1 : Isothermes d'adsorption : a) points expérimentaux, b) ajustement des points expérimentaux avec le modèle de Bragg-Williams

VI-A.1. Grandeurs énergétiques

La forme monotone continue des isothermes peut être caractéristique d'une adsorption localisée sans interactions latérales (isothermes de Langmuir). De façon quantitative on peut ajuster les points expérimentaux par un modèle de champ moyen de type Bragg-Williams. Ce modèle, introduit dans le chapitre I, suppose que l'énergie ϕ (appelée par la suite énergie d'adsorption) de chaque particule A d'antimoine adsorbée sur un site B de la surface de silicium (tous les sites de la surface sont équivalents) s'écrit comme la somme de l'énergie d'interaction verticale avec le substrat ϕ_{AB} et de l'énergie d'interaction latérale ϕ_{AA} dépendant du nombre moyen de ses premiers voisins (ici $Z = 6$ compte tenu de la symétrie de la surface Si(111)).

$$\phi = \phi_{AB} + z\theta\phi_{AA}. \quad (\text{Chapitre I. équation 23}) \quad (1)$$

La pression d'équilibre s'écrit en fonction du recouvrement (Chapitre I. équation 24)

$$P = P_0 \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\phi_{AB} + z\theta\phi_{AA}}{kT}\right) \quad (2)$$

Les points expérimentaux s'ajustent avec le modèle proposé (figure VI.1.b) pour des valeurs de $\phi_{AB} = -2.95 \text{ eV} \pm 0.03 \text{ eV}$ et de $\phi_{AA} = -0.02 \text{ eV} \pm 0.006 \text{ eV}$.

La valeur ainsi obtenue de ϕ est en complet accord avec la valeur obtenue en ajustant les courbes cinétiques obtenues à haute température ($-2.85 \pm 0.1 \text{ eV}$). La valeur de ϕ_{AA} très faible montre qu'il n'y a quasiment pas d'interactions latérales entre les adatoms de Sb. ϕ se trouve donc quasi-indépendante du recouvrement, ce qui est la caractéristique principale des isothermes de Langmuir.

VI-A.2. Grandeurs thermodynamiques

L'expression théorique du modèle des isothermes de Bragg-Williams se simplifie pour $\theta = 1/2$. La pression bidimensionnelle P_{2D} définie à $\theta = 1/2$ s'écrit alors :

$$P_{2D} = K_{2D} \exp\left(-\frac{\Delta H_{2D}}{kT}\right), \quad (3)$$

avec $K_{2D} = \exp\left(\frac{\Delta S_{2D}}{k}\right)$.

K_{2D} traduit le terme entropique de la sublimation de la phase 2D (ΔS_{2D}) et ΔH_{2D} est son enthalpie.

Pour chaque isotherme nous relevons P_{2D} mesuré à $\theta = 1/2$. Sur la figure VI.2 nous traçons $\ln P_{2D}$ en fonction de $1/T$.

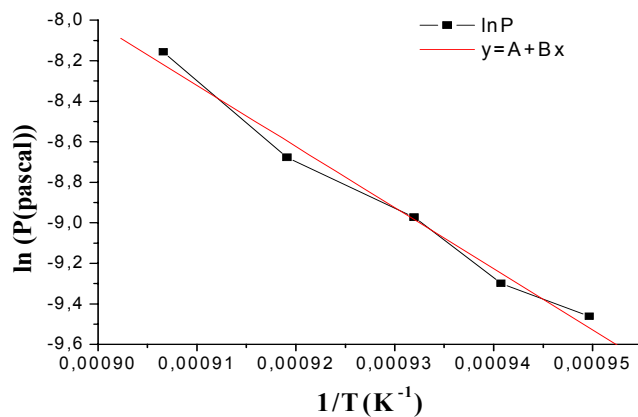


Figure VI. 2 : Graphe $\ln P_{2D} = f(1/T)$. Points expérimentaux (points noirs) ajustement (trait rouge).

Nous obtenons une droite d'Arrhenius dont l'ordonnée à l'origine $\ln P_{2D} = \ln K_{2D}$ donne la valeur du terme entropique

$$\ln K_{2D} = 20.70 \pm 2.55.$$

Soit $K_{2D} = 9.8 \cdot 10^8$ et l'entropie de sublimation $\Delta S_{2D} = 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$.

K_{2D} , qui s'écrit aussi dans un modèle simple (voir chapitre I) $K_{2D} = \frac{\nu}{a^2} \sqrt{2\pi m k T}$ où a^2 , pour un gaz de réseau, est l'aire qu'occuperait un atome de Sb sur la surface Si(111). Connaissant la valeur de la fréquence de vibration ν pour la gamme de température explorée ($T \cong 1078 \text{ K}$), on trouve :

$$a^2 = 2.28 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cong \pi (r_{0(\text{Sb})})^2$$

Notons que dans ce modèle la variation de ν avec T reste inférieure à 10% dans la gamme de température considérée.

A partir du graphe on peut relever aussi la valeur de l'enthalpie de sublimation

$$\Delta H_{2D} = 2.94 \pm 0.2 \text{ eV}$$

VI-B. Contradiction entre résultats cinétiques et les résultats thermodynamiques

Les résultats ainsi obtenus sont en complet accord avec certains résultats concernant le comportement thermodynamique de l'antimoine sur la surface Si(111). En se basant sur des expériences de thermodésorption par spectroscopie, Metzger et Allen [4] ont en effet montré que la désorption de Sb est quasi-indépendante du recouvrement entre 0 et 1MC. S. Andrieu en 1990 [45] rapporte également que l'adsorption de Sb sur Si(111) est de type Langmuir.

Néanmoins, l'allure des isothermes caractérisée par l'absence (ou presque) de toute interaction latérale est en complète contradiction avec notre interprétation des courbes cinétiques. Rappelons en effet que notre interprétation de l'observation d'un état quasi stationnaire sur les courbes cinétiques d'adsorption et de désorption s'appuie sur l'existence d'une condensation bidimensionnelle de surface. L'apparition d'une telle phase dense ne peut avoir lieu que s'il existe une interaction attractive significative entre les atomes de Sb et se traduit normalement par un saut (transition de premier ordre) sur les isothermes d'adsorption (voir chapitre I). Ce phénomène n'est cependant pas visible sur le réseau d'isothermes enregistré ! Trois hypothèses sont possibles pour expliquer cette contradiction. Soit les barres d'erreur, importantes, relevées sur les isothermes "cachent" une petite marche, soit la transition de phase est partiellement masquée par un mécanisme d'adsorption/désorption particulier et à imaginer, soit enfin l'interprétation de nos courbes cinétiques n'est pas bonne. Les deux premières raisons nous ont encouragés à regarder d'un peu plus près nos isothermes. En particulier il est aisé de voir (malgré les barres d'erreur) que les isothermes calculés à partir de l'ajustement précédent s'écartent des points expérimentaux pour des fortes valeurs de θ . Plus exactement, alors que pour les faibles recouvrements, le modèle de champ moyen reproduit bien les points expérimentaux, pour de fortes valeurs de θ le meilleur ajustement passe par l'extrémité inférieure des barres d'erreur. Ainsi malgré le fait que le meilleur ajustement passe par toutes les barres d'erreur on peut suspecter un comportement différent à bas et haut θ .

Cette différence de comportement peut être mise en évidence plus clairement en dérivant les valeurs de l'énergie d'adsorption ϕ à partir de l'expression 2 et en traçant à partir des valeurs de ϕ de chaque point expérimental $\theta=f(P)$ le diagramme $\phi=f(\theta)$.

$$\phi = kT \left(\ln \frac{P}{P_0} - \ln \frac{\theta}{1-\theta} \right). \quad (3)$$

A fort recouvrement la figure VI.3.a. met en évidence un écart entre les points ainsi obtenus et la variation de type quasi-Langmuir[♦] de l'énergie d'adsorption $\phi = \phi_{AB} + z\theta\phi_{AA}$ avec $\phi_{AB} = -2.95$ eV et $\phi_{AA} = -0.02$ eV.

[♦] Stricto sensu l'existence d'un terme $z\theta\phi_{AA}$ ne permet pas de considérer l'isotherme comme une isotherme de Langmuir. Cependant, compte tenu de la faible valeur $z\theta\phi_{AA}$ (variant entre 0 et 0.1eV pour θ variant entre 0 et 1MC) nous qualifierons cette isotherme de quasi-Langmuir.

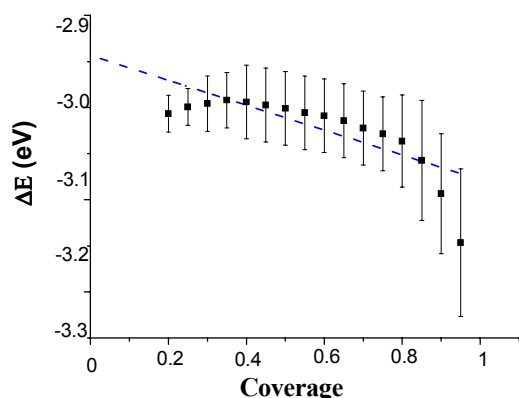


Figure VI.3.a : Variation de l'énergie d'adsorption avec le recouvrement (points noir) comparée avec la valeur issue de l'ajustement de l'ensemble des données expérimentales avec le modèle de Bragg-Williams (trait pointillé).

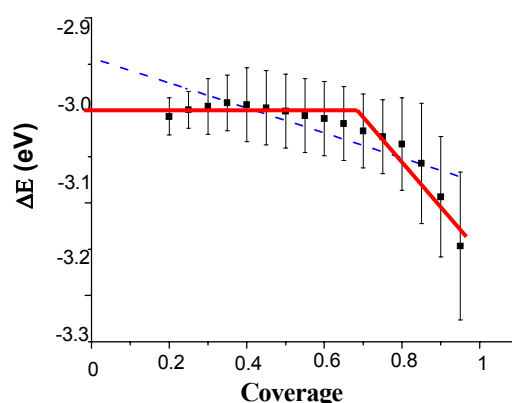


Figure VI.3.b : Variation de l'énergie d'adsorption avec le recouvrement (points noir) décrites par deux régimes (traits pleins rouges).

Sur cette figure, et indépendamment des barres d'erreurs, on remarque que si l'énergie d'adsorption augmente (en valeur absolue) avec le recouvrement, sa variation peut être mieux décrite en distinguant deux régimes d'adsorption (figure VI.3.b). Un premier régime (i), à bas recouvrement $\theta \leq 0.7MC$ pour lequel l'énergie d'adsorption est une constante indépendante du recouvrement et un deuxième régime (ii) pour $0.7 \leq \theta \leq 1MC$, où l'énergie d'adsorption augmente en valeur absolue avec le recouvrement [46].

- (i) $\theta \leq 0.7MC : \phi_{AB}' = -3.00 \text{ eV}$ et $\phi_{AA}' = 0 \text{ eV}$
- (ii) $\theta \geq 0.7MC : \phi_{AB}'' = -2.65 \text{ eV}$ et $\phi_{AA}'' = -0.08 \text{ eV}$

La valeur constante de l'énergie d'adsorption à bas recouvrement (régime (i)) correspond cette fois-ci à un vrai comportement de type Langmuir (c'est-à-dire sans aucune interaction latérale). Ce comportement peut être relié à l'absence de structures 2D d'équilibre pour les faibles recouvrements. Le deuxième régime met en évidence une interaction attractive entre atomes d'antimoine compatible avec la formation de phases 2D denses pour $\theta \geq 0.7MC$.

La séparation en deux domaines d'adsorption suggère donc fortement que se forme en début d'adsorption un gaz 2D de Sb qui, au delà d'un certain recouvrement critique, se transforme en une phase dense. Ceci est en accord qualitatif avec notre interprétation des données cinétiques.

VI-C. Analyse des résultats

Rappelons maintenant que pour les systèmes caractérisés par une condensation bidimensionnelle sur la surface d'une phase 2D, la dérivée $d\theta/dP$ de l'isotherme devient infinie pour la température critique $T_c = T_c^{cm}$ ($T_c^{cm} = -Z\phi_{AA}''/4k$ en champ moyen), au delà de laquelle le gaz se comporte comme un fluide supercritique.

Connaissant la valeur de l'interaction ϕ_{AA}'' , on déduit $T_c^{cm} = 1177 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour obtenir la température critique exacte, il faut corriger T_c^{cm} par un facteur correctif $T_c^{cm} = \alpha T_c$ qui pour

le réseau hexagonal vaut $\alpha = 5/3$ [47]. La température critique du système Sb/Si(111) est égale à : $T_c \cong 600^\circ\text{C}$.

Ainsi d'un point de vue thermodynamique nos isothermes sont dans le domaine supercritique où le recouvrement de la surface augmente de manière continue avec la pression malgré la formation possible d'une phase condensée sur la surface. Nous reviendrons sur ce point dans la conclusion générale.

On trace maintenant l'isotherme théorique pour $T = 800^\circ\text{C}$ obtenue à partir des valeurs de l'ajustement précédent (les deux régimes (i) et (ii)). On superpose cette isotherme[♦] à l'isotherme expérimentale obtenue à $T = 800^\circ\text{C}$. Sur le graphe de la figure VI.4 on peut voir que l'isotherme théorique obtenue par ajustement avec les deux régimes (i) et (ii) décrit mieux l'expérience que celle obtenue par un seul régime (quasi-Langmuir). Ceci veut vraisemblablement dire que l'énergie d'adsorption de la phase diluée ($\theta \leq 0.7\text{MC}$) est différente de celle de la phase dense ($\theta \geq 0.7\text{MC}$).

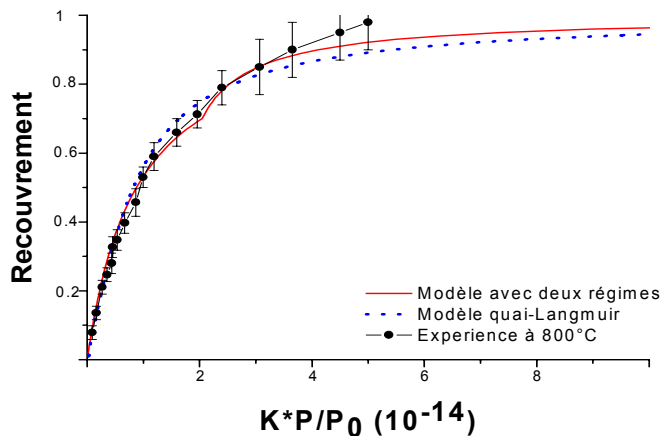


Figure VI.4 : isotherme issue du modèle de Bragg Williams (trait en pointillé bleu), isotherme calculé à partir des deux régimes (i) et (ii) (trait plein rouge) et isotherme expérimentale à 800°C (points noirs)

Nous avons au chapitre V étudié les structures d'équilibre du système. Nous avons notamment donné un diagramme de phase unidimensionnel (figure V. 8) où les structures d'équilibre sont données en fonction de la sous-saturation $\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_\infty}$. Il est maintenant tentant, *via* nos connaissances expérimentales des isothermes et donc de la relation $\theta(P)$, de transformer ce diagramme 1D en un vrai diagramme de phase $\theta(T)$. Cependant compte tenu d'une part de l'inadéquation partielle du modèle de champ moyen utilisé (présence évidente de deux régimes) et d'autre part des barres d'erreurs assez élevées (notamment sur la valeur de K_{2D}) il est quasiment impossible de retrouver un diagramme $\theta(T)$ cohérent (Plus précisément, on peut à peu près trouver ce que l'on veut). Ainsi, l'idée du diagramme de phase a été abandonnée mais une analyse plus généraliste, faisant apparaître le lien entre les cinétiques d'adsorption/désorption et l'apparition des différentes structures, sera proposée dans la conclusion générale de la partie expérimentale.

[♦] Compte tenu de la surestimation de la température critique calculée par le modèle théorique, les isothermes sont recalculées en introduisant un facteur correctif, soit $T / T_c^{em} = T_{(800^\circ\text{C})} / T_c = 1.23$. Notons que pour la même raison la pression (axe des abscisses) a été décalée d'un

facteur $K = \exp\left(\frac{(\alpha - 1)\phi_{AB}}{kT}\right)$.

VI-D. Que nous apprennent les Spectres de thermodésorption ?

Le principe des expériences de thermodésorption consiste à déposer l'antimoine à une température où il y a condensation totale. Après avoir coupé le flux, l'échantillon de Si est soumis à une rampe linéaire de température pendant laquelle les espèces Sb désorbent. Le spectre $I(t)$ ainsi enregistré est composé de pics. La position d'un pic est une image de l'énergie de liaison. S'il existe plusieurs états de liaisons à la surface dont les énergies sont suffisamment éloignées les unes des autres, on peut observer plusieurs pics distincts.

Metzger et Allen [4] ont conduit une série d'expériences de thermodésorption Sb/Si(111) pour différents recouvrement initiaux allant de 0.05 à 1 MC. Ils ont ainsi montré que l'énergie de désorption ne dépend pas du recouvrement. Par ajustement des pics de désorption par des expressions théoriques, ils ont également pu obtenir les valeurs de l'énergie d'adsorption et de la fréquence de vibration. Nous reportons dans le tableau suivant (tableau VI.1) leur valeurs obtenues de ϕ et ν ainsi que celles relevées par d'autres auteurs. Notons que compte tenu des méthodes utilisées parfois indirectes nous accordons un crédit plus important aux valeurs de S. Andrieu [30] et de ce présent travail en raison des conditions d'équilibre thermodynamique.

Auteurs	ϕ (ev/atome)	ν (s^{-1})
Metzger et al. [4]	-2.46 ± 0.1	$1.5 \cdot 10^9$
S. Andrieu [30]	-2.65 ± 0.15	$4 \cdot 10^{11}$
M. Ladevèze et al. [2]	-2.7 ± 0.05	$(4 \cdot 10^{11})^\diamond -$
P. Müller et al. [5]	$-2.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ et $-3.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ (voir ci dessous)	$-\diamond\diamond-$
Ce travail (ajustement courbes cinétiques de haute température)	-2.85 ± 0.1	$1.62 \cdot 10^{12}$

Tableau VI.1 : Valeurs de l'énergie d'adsorption ϕ et la fréquence de vibration ν rapportées par plusieurs auteurs.

P. Müller et al [5] ont également effectué des expériences de thermodésorption. Les spectres de désorption qu'ils rapportent sur la surface nominale Si(111) obtenus après la désorption de 0.7MC et 1MC de Sb sont reportés sur la figure VI.5.

\diamond Pour calculer la valeur de l'énergie d'adsorption M. Ladevèze et al [2] ont utilisé la valeur de la fréquence de vibration relevée par S. Andrieu [3].

$\diamond\diamond$ La méthode de vidage fractionné ne fait pas appel au paramètre dépendant de la fréquence de vibration

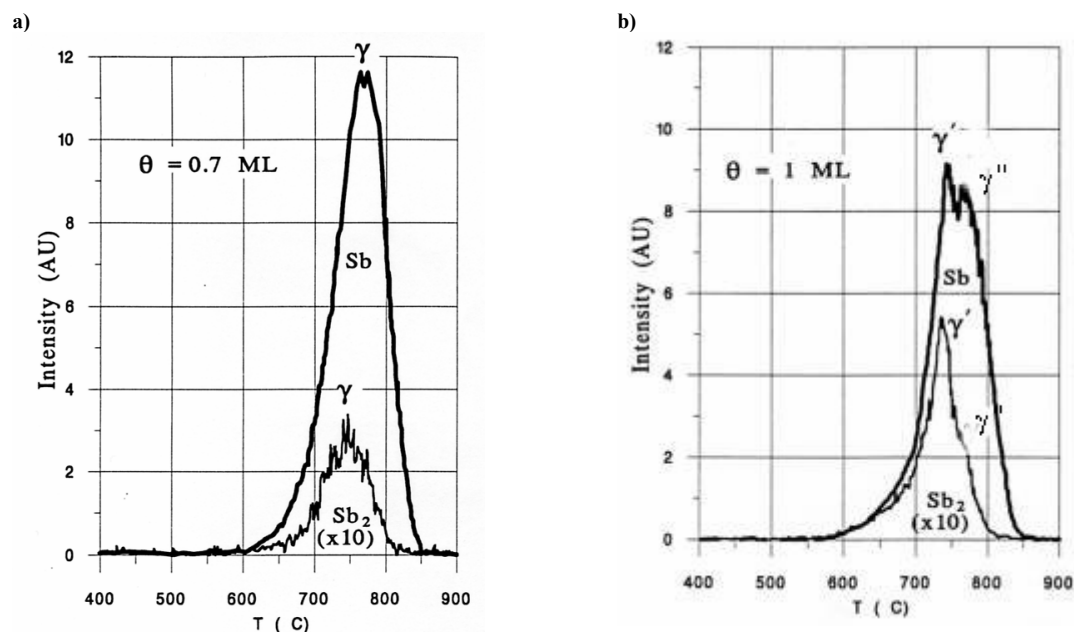


Figure VI.5 : Spectres de thermodésorption par spectrométrie de masse obtenus en désorbant 0.7MC (a) et 1MC (b) d'antimoine déposées à température ambiante sur la surface plane de Si(111). Les petits spectres (x10) correspondent à la désorption de Sb_2 . les deux spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales [5].

A faible recouvrement ($\theta \leq 0.7MC$) le spectre de thermodésorption est formé d'un pic γ centré autour de 775 °C. A fort recouvrement ($\theta=1MC$) le pic se dédouble en deux composantes γ' et γ'' . Notons que le dédoublement commence à apparaître sur le pic γ puis devient nettement visible pour $\theta=1MC$.

Nous reportons sur la figure VI.6 l'évolution du pic γ en fonction du recouvrement ainsi que sa transformation en deux pics γ' et γ'' à partir de $\theta=0.7MC$. Notons que les spectres représentés ont été obtenus sur une surface vicinale, mais les résultats sont qualitativement les mêmes pour une surface nominale.

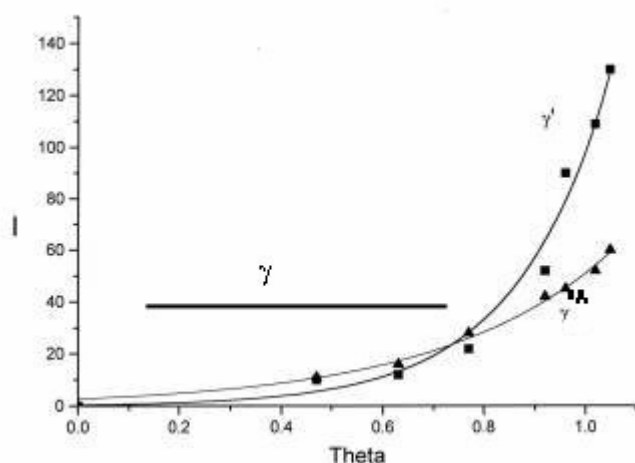


Figure VI.6 : Dépendance des intensités des pics γ' et γ'' en fonction du recouvrement. Ces résultats concernent la surface vicinale [5]

Il apparaît ainsi clairement que deux régimes de désorption coexistent dès que le recouvrement est supérieur à un recouvrement critique $\theta_c=0.7MC$. Les énergies d'adsorption

correspondant aux pics γ' et γ'' ont été mesurées par la méthode du vidage fractionné et sont reportées dans le tableau VI.2.

Pic γ' (T=740°C)	$-2.9 \pm 0.1\text{eV}$	Pic γ'' (T=775°C)	$-3 \pm 0.1\text{eV}$
-------------------------	-------------------------	--------------------------	-----------------------

Tableau VI.2 : Valeurs de l'énergie d'adsorption ϕ pour les pics γ' et γ'' extraites du spectre de thermodésorption à $\theta = 1\text{MC}$ [5]

Il est tentant de relier l'apparition d'un nouveau régime de désorption au changement de pente observé sur la figure VI.3.b. Quelques réserves viennent cependant limiter la portée de ce résultat :

- Le simple changement de pente $\phi=f(\theta)$ devrait donner un simple déplacement d'environ 0.1 eV du pic γ et non pas son dédoublement (avec cependant γ' et γ'' séparés de 0.1eV !).
- Les spectres de désorption, enregistrés sur le canal 2 du SM et centrés sur les dimères Sb_2 , montrent clairement que le spectre ISb_2 se décompose lui aussi en deux pics γ' et γ'' . L'évolution de $I\gamma'/I\gamma''$ avec θ est difficile à comprendre. Il en résulterait qu'une partie des espèces désorbées le soit sous forme de Sb_2 , une autre sous forme de Sb_1 et que ce rapport évolue avec le taux de recouvrement. Dans tous les cas cependant, le nombre de molécule Sb_2 qui désorbent reste faible par rapport au nombre de monomères Sb_1 (le rapport $\text{ISb}_2/\text{ISb}_1$ varie d'environ 1/50 à 1/15 pour les recouvrements entre 0.7MC et 1MC).
- Soulignons à ce niveau qu'il ne nous est pas possible d'exclure qu'une partie au moins du pic γ'' ait pour origine la désorption, sous forme de dimères Sb_2 , d'espèces adsorbées en deuxième couche.

CONCLUSIONS GENERALES SUR LA PARTIE EXPERIMENTALE

Nous souhaitons à ce niveau de la rédaction dégager les acquis et les questions soulevés par l'ensemble de nos expériences.

Les acquis expérimentaux

Nous distinguerons plusieurs types de résultats :

- *i) Influence de l'état de surface sur la nature des espèces :*

Notre étude par SM nous a permis de montrer que la nature des espèces présentes sur la surface dépend de l'état de la surface. Pour une surface nominale et dans le domaine de la monocouche, seuls des monomères Sb sont adsorbés*.

- *ii) Mise en évidence de trois types de comportements en fonction de la température :*

Nous avons mis en évidence trois domaines de température où les mécanismes d'adsorption/désorption sont différents :

1. Pour $T < 600^\circ\text{C}$, les tétramères Sb_4 incidents sont physisorbés, dissociés puis chimisorbés sous forme de monomères Sb_1 . Le coefficient de collage varie avec le recouvrement de la monocouche de sorte que tout tétramère arrivant sur un site occupé est simplement réfléchi.
2. Pour $T > 800^\circ\text{C}$, les tétramères Sb_4 sont dissociés dès leur arrivée sur la surface. On a donc une chimisorption sans précurseurs.
3. Dans le domaine de température intermédiaire $600^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ on assiste à une compétition entre les deux mécanismes.

- *iii) Description des courbes cinétiques :*

Dans les trois domaines de température prédéfinis, nous avons pu proposer un modèle analytique permettant de décrire les mécanismes d'adsorption/désorption.

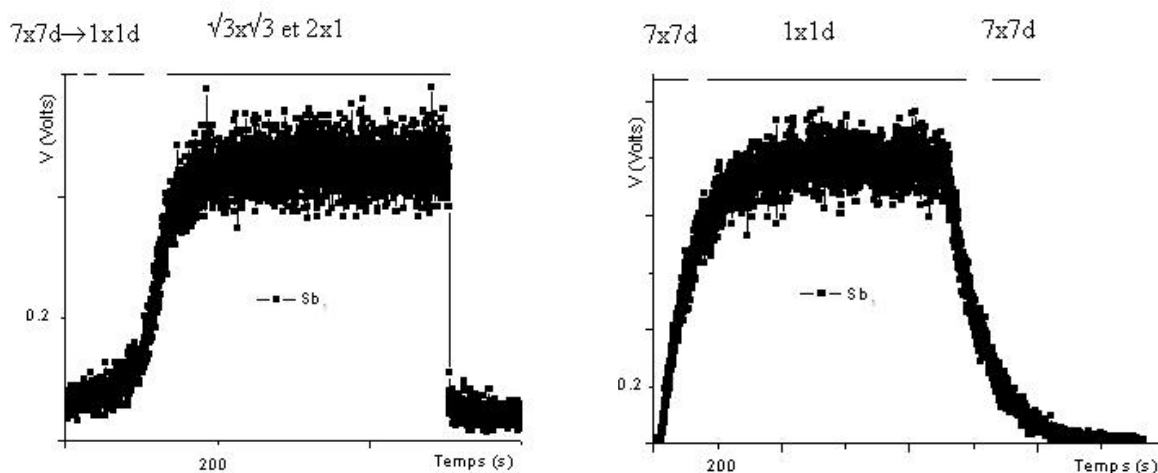
1. À basse température cela nous a conduit à nous interroger sur l'évolution du coefficient de collage avec le recouvrement. Nous avons aussi montré qu'il n'existe pas de désorption de l'espèce Sb_4 .
2. À haute température cela nous a permis, à partir d'un modèle simple analogue à la charge/décharge d'un condensateur, de déterminer les paramètres énergétiques décrivant l'adsorption/désorption.
3. Dans le domaine de température et de recouvrement où apparaît un état quasi-stationnaire, nous avons pu simuler les courbes cinétiques en considérant que, à partir d'un recouvrement critique ($\theta_{c\text{ eq}} > 0.7\text{MC}$), se forme une phase 2D dense par condensation d'un gaz dilué d'adatoms. Cette phase est vraisemblablement à mettre en relation avec l'apparition de la structure $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$. Notons cependant que nous avons été conduits, pour rendre compte des résultats expérimentaux, à considérer que certains adatoms (moins d'un dixième de monocouche) pouvaient se mettre en deuxième couche.

* Notons cependant que pour des forts flux quelques tétramères Sb_4 semblent se désorber et/ou être réfléchis.

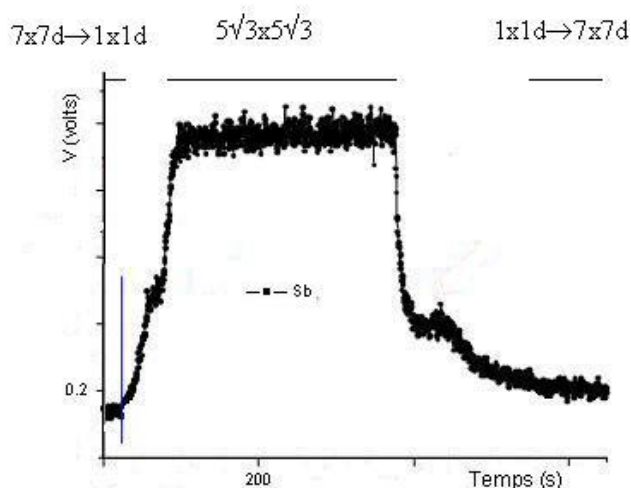
- iv) *Mise en évidence des phases d'équilibre :*

Généralement on trouve dans la littérature des diagrammes de phases "bidimensionnelles" hors équilibre ! Nous avons donc pris soin de déterminer un diagramme de phase dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Le diagramme de phases unidimensionnel en fonction de $\Delta\mu$ ainsi construit contient un faible nombre de phase. Plus précisément seules les structures $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, 2×1 et $5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ existent à l'équilibre, les phases rapportées par ailleurs étant donc des phases hors équilibre : ($5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3}$ pour $\theta=0.2MC$ [48], $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ pour $\theta=0.3MC$ [21], 5×5 pour $\theta=0.41MC$, $7\sqrt{3}\times 7\sqrt{3}$ à $0.5MC$ [49] etc...).

Par ailleurs nous avons pu faire un lien entre les cinétiques d'adsorption/désorption et l'apparition/disparition des différentes structures. Les résultats sont synthétisés dans le récapitulatif suivant :



A faible température ($T < 600^\circ\text{C}$) : saturation de la monocouche. À forte température ($T > 800^\circ\text{C}$) et faible recouvrement.



Apparition de la phase 2D $T > 750^\circ\text{C}$ et $\theta_{ccq} > 0.7MC$.

Nous avons essayé d'étudier par STM l'arrangement atomique de chacune des phases. Malheureusement, faute de temps, cette étude partielle et très incomplète mérite d'être reprise. Nous pensons notamment à des études par STM sous flux.

- v) *Propriétés d'équilibre de Sb/Si* : la construction d'un réseau d'isothermes nous a permis de mettre en évidence les résultats suivants :
 1. Dans le domaine de température considéré, la complétion de la monocouche Sb/Si(111) est de 1MC, c'est-à-dire un atome de Si pour un atome de Sb.
 2. Les isothermes se comportent à première vue comme des isothermes de Langmuir. Plus précisément, compte tenu de la faible valeur de l'énergie latérale entre les atomes Sb, nous avons qualifié ces isothermes de quasi-Langmuir.
 3. Malgré les barres d'erreurs expérimentales, les isothermes semblent cependant être mieux décrites en considérant qu'il existe deux régimes d'adsorption : le premier, à bas recouvrement ($\theta < 0.7MC$), où les isothermes révèlent un vrai comportement de type Langmuir ($\phi = -3.00$ eV) ; le second régime à haut recouvrement ($\theta > 0.7MC$), où l'énergie d'adsorption varie linéairement avec le recouvrement. Il apparaît ainsi autour de $\theta = 0.7MC$ une transition entre une adsorption sans interaction latérale et une adsorption avec interaction latérale attractive.

Un élément commun à tous nos résultats ressort clairement. Autour de $\theta = 0.7MC$ existe :

- ✓ Une signature cinétique spécifique à la formation d'une phase dense (palier quasi-stationnaire)
- ✓ La structure cristallographique $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$.
- ✓ Une interaction attractive entre les atomes de Sb.
- ✓ Le dédoublement du pic de thermodésorption γ en γ' et γ'' [5].

Les questions soulevées par ce travail

Au-delà des petites questions de détail, deux interrogations demeurent essentielles à nos yeux :

- i) Les barres d'erreur expérimentales obtenues sur les isothermes sont bien plus importantes que celles que nous avons relevées pour d'autres systèmes étudiés avec le même appareillage. Quelle est l'origine de cette incertitude ? Est-elle liée à la présence possible d'espèces Sb_4 réfléchies à haute température et à fort flux comme le laisse suggérer la figure III.6 et la présence des pics γ' et γ'' sur les spectres de thermodésorption ? Ces barres d'erreur sont-elles susceptibles de masquer l'observation de la transition 2D sur les isothermes ou sommes-nous plutôt en présence d'un mécanisme particulier permettant à la fois une condensation 2D et une isotherme de Langmuir ?

En tout état de cause, en ce qui concerne les barres d'erreur, une réponse pourrait peut-être être apportée par une étude des isothermes d'adsorption/désorption dans des conditions expérimentales permettant de distinguer les différentes espèces (n-mères) impliquées dans le mécanisme. Mais fondamentalement, l'origine de telles incertitudes reste pour nous mystérieuse.

-
- ii) Quelle est l'origine de l'apparent changement de régime d'adsorption autour de $\theta = 0.7MC$, en d'autres termes, par quel mécanisme passe-t-on d'une adsorption sans interaction latérale à une adsorption avec interaction attractive ?

Une réponse à cette question peut éventuellement être obtenue par une étude atomistique et électronique des mécanismes d'adsorption/désorption. C'est l'objet de la partie théorique qui suit.

VII-ETUDE THEORIQUE

L'étude expérimentale qui précède a clairement mis en évidence deux phénomènes à l'interprétation *à priori* contradictoire. Ainsi, l'étude cinétique suggère qu'au delà du recouvrement critique $\theta = 0.7MC$, une phase 2D dense se forme par condensation d'un gaz dilué d'adatoms, alors que la construction du réseau d'isothermes met en évidence un comportement de type Langmuir, donc un régime d'interactions entre adatoms négligeables peu cohérent avec la formation de cette phase. Il a été possible de lever partiellement cette contradiction en remarquant que, malgré les barres d'erreurs expérimentales, les isothermes sont mieux décrites en supposant qu'il existe deux régimes d'adsorption : le premier ($\theta < 0.7MC$) où l'énergie d'adsorption ne dépend (quasiment) pas du recouvrement (Langmuir) et le second ($\theta > 0.7MC$), où elle en dépend de façon linéaire. Il apparaît ainsi autour de $\theta = 0.7MC$ une transition entre une adsorption sans interactions latérales et une adsorption avec interactions latérales attractives. Mais encore faut-il comprendre quelle peut bien être l'origine d'un tel changement de régime, en d'autres termes, par quel mécanisme passe-t-on d'une adsorption sans interaction latérale à une adsorption avec interactions attractives.

C'est à cette question que peut répondre une modélisation atomistique des mécanismes d'adsorption/désorption. Une telle modélisation nécessite la mise en œuvre de techniques permettant de décrire (prévoir) les structures atomique (morphologie) et chimique (ordre), à la fois à l'équilibre et en dehors de celui-ci (évolution cinétique). Il faut donc mettre en œuvre des algorithmes de simulations permettant de déplacer et/ou échanger des atomes qui interagissent les uns avec les autres *via* un potentiel déterminé de façon aussi réaliste que possible. D'où les deux types d'outils utilisés que nous allons décrire ci-dessous : méthodes de mécanique statistique puis de structure électronique (potentiels interatomiques).

VII-A. Simulation numérique

C'est dans le registre de la physique statistique qu'on trouve les techniques de simulation numérique à l'échelle atomique qui permettent de déterminer les propriétés physiques d'un système de particules en interaction. Qu'il s'agisse de méthodes sur réseau rigide (champ moyen, Monte Carlo) lorsqu'on ne se préoccupe que d'ordre chimique (entre deux espèces, voire une espèce et des lacunes dans le cas de l'adsorption) ou hors réseau dans lesquelles on relaxe les positions atomiques (dynamique moléculaire) pour caractériser les structures d'équilibre d'un système ainsi que son évolution.

VII-A.1. Les méthodes sur réseau rigide (champ moyen, Monte Carlo)

Si l'on se préoccupe principalement d'ordre entre atomes d'espèce différente ou entre adatoms et lacunes sur un substrat, il est suffisant de supposer que ces atomes (lacunes) occupent des sites définis d'un réseau rigide (structure cristallographique, maillage). Les méthodes statistiques permettant de définir la configuration d'un tel système à l'équilibre ou lors de son évolution vers l'équilibre sont alors plus ou moins complexes selon le degré d'approximation choisi pour décrire l'ordre entre les particules. Au plus bas ordre, on trouve la méthode de champ moyen dite "à un site" (du type Bragg Williams, introduit d'une façon

généralisée dans le chapitre I), dans laquelle l'occupation du site dépend uniquement de la probabilité (concentration, recouvrement) de l'espèce concernée, sans se préoccuper de son environnement. On peut ainsi rendre compte de l'ordre à longue distance mais on néglige tout ordre local, l'interaction d'un atome avec les autres étant remplacée par ce qu'on appelle un champ moyen, le plus souvent déterminé de façon autocohérente ou par minimisation de l'énergie libre du système. Si l'on veut prendre en compte ces effets d'environnement local (microstructure) sur la cinétique et la thermodynamique du système, on peut faire appel à des approximations de champ moyen à plusieurs sites (CVM), voire à des simulations "exactes" de type Monte Carlo.

Ces dernières décrivent l'évolution du système de manière stochastique dans un espace échantillonné constitué de tous les états possibles. Plus précisément, rappelons que pour un système dynamique à température constante tout observable physique, outre ceux moyennés dans le temps, peut s'écrire comme une moyenne d'ensemble sur toutes les valeurs possibles des coordonnées (r_i , $i=1, 2, \dots, N$).

$$\langle M \rangle = \int dr_1 \dots \int dr_N M(r_1 \dots r_N) \exp(-\beta E^{pot}(r_1 \dots r_N)) / Z, \quad (1)$$

où le terme exponentiel comprend le terme de Boltzmann ($\beta=1/k_B T$) et l'énergie potentielle du système. Z est la fonction de partition.

Pour les valeurs d'énergie potentielle élevée le terme en exponentielle contribue peu à cette moyenne. Le nombre d'états étant très grand seule une partie limitée contribue de façon significative à l'expression (1). L'idée centrale est donc de ne garder que les configurations de plus basse énergie. A cette fin l'espace est échantillonné autour de la région où les intégrands de l'équation (1) ont un poids substantiel grâce à une méthode sélective. Un algorithme particulièrement efficace pour échantillonner l'espace selon une distribution de Boltzmann est celui proposé par Métropolis et al. [50]. Celui-ci part d'une configuration initiale d'énergie E^0 , que l'on modifie de façon infinitésimale de façon à obtenir une configuration voisine d'énergie E' , que l'on accepte systématiquement si $E' < E^0$, et selon une probabilité $\exp(-(E' - E^0)/kT)$ sinon. On itère ensuite la procédure jusqu'à ce que le système fluctue régulièrement autour de son équilibre. Les observables sont alors obtenus en prenant la moyenne de ces valeurs instantanées.

Dans ce travail, ces méthodes peuvent être utilisées pour décrire les isothermes d'équilibre d'adsorption. On a déjà eu l'illustration dans le chapitre expérimental de la façon dont la méthode de champ moyen (Bragg-Williams) appliquée à un modèle énergétique en interactions de paires (Ising) conduit à des isothermes de Langmuir ou de Fowler selon la valeur du paramètre d'interaction. L'utilisation d'un Monte Carlo adatom-lacune nous permettrait de mettre en évidence l'effet de microstructures (phase 2D) sur ces isothermes. Notons que ces méthodes ne sont pas limitées à des modèles énergétiques en interaction de paires, même si c'est essentiellement l'usage que nous en ferons ici.

VII-A.2. Les méthodes de relaxation (dynamique moléculaire)

Basée sur les équations de Newton, la dynamique moléculaire permet de suivre la trajectoire temporelle d'une collection d'atomes de position r_i en intégrant la relation fondamentale de la dynamique :

$$\vec{F}_i = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (2)$$

où \vec{F}_i est la force s'exerçant sur l'atome d'indice i .

Cet algorithme d'intégration de l'équation de Newton (2) permet de suivre la dynamique (position atomique à chaque instant t) d'un système constitué de N atomes, à partir de la connaissance de leurs conditions initiales (positions et vitesses).

VII-B. Détermination des potentiels d'interaction

Nous venons de voir que toutes les simulations, décrites brièvement ici, requièrent la connaissance de l'énergie du système. La définition d'un potentiel interatomique réaliste est donc l'ingrédient nécessaire à toute simulation numérique. Il existe en théorie plusieurs modèles qui traitent de manière plus ou moins approchée l'énergie potentielle entre atomes, depuis les méthodes complètement empiriques (par exemple de type Lennard-Jones), où l'énergie potentielle d'un système est calculée comme la somme sur toutes les paires des interactions entre atomes définie en fonction de la distance qui les séparent, en passant par des potentiels empiriques à N corps, puis à des descriptions plus précises mais paramétrées de la structure électronique (en Liaisons Fortes par exemple), jusqu'à sa description par des méthodes *ab-initio* qui ne requièrent aucun paramètre empirique.

L'étude théorique du processus de l'adsorption de l'antimoine sur une surface (111) du silicium nécessite de choisir l'un ou l'autre de ces niveaux d'approximation. Il convient toutefois de remarquer que les méthodes semi-empiriques (paires, N corps) ont généralement été développées d'une façon spécifique pour un seul type de liaison chimique (gaz rare, ionique, covalent, métallique) et qu'il existe peu de façon de dériver une forme analytique de potentiel dans les cas mixtes du type métal/semi-conducteur ou métal/isolant. La solution adoptée est alors de faire appel aux méthodes *ab initio*, soit pour répondre directement aux questions quand il s'agit de comparer les stabilités relatives de systèmes pas trop complexes, soit en les utilisant comme référence pour en dériver des potentiels analytiques quand l'objet de l'étude met en jeu des simulations plus compliquées (cinétiques, grandes mailles). C'est le choix adopté ici, après quelques tentatives semi-empiriques que nous allons rappeler tout d'abord car, cohérentes ou pas avec le système étudié, elles ont largement contribué à résoudre certaines énigmes.

VII-B.1. Approximation des liaisons fortes

La bande de valence du silicium est à moitié remplie puisqu'elle contient quatre électrons dans des orbitales sp^3 . Elle présente un caractère covalent bien mis en évidence par l'approximation des Liaisons Fortes dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_{i,\lambda} |i,\lambda\rangle \varepsilon_{\lambda}^0 \langle i,\lambda| + \sum_{\lambda\mu,ij} |i,\lambda\rangle \beta_{i,j}^{\lambda,\mu} \langle j,\mu|. \quad (3)$$

Ce hamiltonien contient deux paramètres : un terme diagonal ε_{λ}^0 qui représente l'énergie du niveau atomique de l'orbitale λ , et un terme de saut $\beta_{i,j}^{\lambda,\mu}$ qui représente l'intégrale de saut entre l'orbitale λ au site i et l'orbitale μ au site j . L'intégrale de saut s'exprime en fonction de quatre paramètres : $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ et $pp\pi$, qui sont obtenus en ajustant la structure de bande du silicium [51].

- intégrales de saut : $ss\sigma = -2.36\text{eV}$, $sp\sigma = 1.86\text{eV}$, $pp\sigma = 2.86\text{eV}$, $pp\pi = -0.95\text{eV}$
- niveaux atomiques : $\varepsilon_s^0 = -5.19\text{eV}$, $\varepsilon_p^0 = 1.06\text{eV}$.

Un avantage de cette méthode est de donner simplement accès à la densité d'états électroniques **locale** au site i pour l'orbitale λ sans avoir à passer dans l'espace réciproque, en l'écrivant sous la forme :

$$n_{i\lambda}(E) = -\frac{\text{Im}}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle i\lambda | G(E - i\varepsilon) | i\lambda \rangle, \quad (4)$$

où $G(E) = [E - H]^{-1}$ est la fonction de Green, que l'on peut calculer sous forme d'une fraction continue dont les coefficients sont directement reliés aux premiers moments de la densité d'états. Lors du calcul sur des sites de défauts (surface, marche), il faut toutefois prendre en compte la modification de l'environnement par rapport au volume ce qui implique une redistribution de la charge qui entraîne une modification du potentiel qu'il faut traiter de façon auto-cohérente. Cela se traduit par un décalage du niveau atomique de l'orbitale λ au site i $\delta\varepsilon_{i\lambda}$ spécifique de chaque site inéquivalent. Dans le cas des métaux, la règle d'auto-cohérence se réduit à une condition de neutralité par orbitale [52]. Les choses sont moins simples à la surface des semi-conducteurs où des transferts de charges peuvent se produire, sur lesquels nous reviendrons dans le cadre de notre étude *ab initio*. Toutefois, dans un contexte qualitatif, la même règle de neutralité (nombre d'électrons : $N_i(E_F) = N_{\text{volume}}(E_F) = 4$) a été appliquée pour décrire l'effet de la coupure de liaisons sur la densité locale à la surface (111) de Si [51]. On voit sur la figure qu'il apparaît alors un état de surface en plein milieu du gap de la densité d'états de volume correspondant à la création d'une liaison pendante.

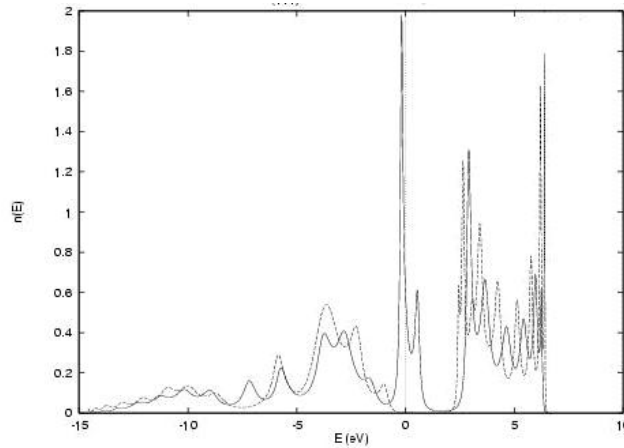


Figure VII.1 : densité d'états $n_i(E)$ de Si volume (en pointillé) et Si surface (111) (en plein) en Liaisons Fortes [51].

Une fois la densité locale déterminée, on peut calculer l'énergie au site i , qui se décompose en deux termes : un terme de bande attractif et un terme répulsif.

$$E_i = E_i^b + E_i^r. \quad (5)$$

Le terme de bande E_i^b est issu de l'élargissement du niveau atomique en une bande continue d'états. Il s'obtient en sommant toutes les énergies jusqu'au niveau de Fermi E_F (intégration sur la densité d'états) :

$$E_i^b = \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{E_F} (E - \varepsilon_{\lambda}^0) n_{i\lambda}(E, \delta\varepsilon_{i\lambda}) dE - N_{i\lambda}(E_F) \delta\varepsilon_{i\lambda}, \quad (6)$$

avec $N_{i\lambda}$ le remplissage de la bande λ au site i :

$$N_{i\lambda}(E_F) = \int_{-\infty}^{E_F} n_{i\lambda}(E, \delta\epsilon_{i\lambda}) dE. \quad (7)$$

Le terme répulsif E_r^i quant à lui est mal traité par le formalisme des Liaisons Fortes. Il est remplacé par une contribution empirique de type Born-Mayer qui s'écrit comme une somme d'interactions de paires entre atomes i et j distants de r_{ij} :

$$E_r^i = \sum_{j, r_{ij}} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]. \quad (8)$$

Malgré la simplicité du calcul de la densité locale, le calcul de l'énergie de bande (6) demeure encore trop compliqué pour être introduit dans les simulations numériques du type de celles développées dans le paragraphe précédent. Il faut donc avoir recours à des approximations supplémentaires.

La première idée est d'utiliser la même approximation que dans le cas des systèmes à base de métaux de transition, à savoir remplacer la vraie densité d'états par une densité d'états schématisée ayant le même second moment (approximation du second moment : SMA). On obtient ainsi un potentiel à N corps qui s'écrit sous la forme d'une racine carrée de somme d'interactions de paires, qui permet une description correcte des relaxations et des reconstructions de surface :

$$E_i^b = - \left\{ \sum_{j, r_{ij}} \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

C'est un tel potentiel qu'a utilisé Marielle Ladevèze [51] pour analyser l'influence de l'état de surface (nominale, puis vicinale) sur l'adsorption de Sb/Si(111) en relaxant le système par simulation numérique en dynamique moléculaire. Les quatre paramètres (ξ , A , p , q) caractérisant les interactions Sb-Sb et Si-Si étaient ajustés sur les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion, du paramètre du réseau, du module de compressibilité ainsi que sur l'équation d'état "universelle" entre potentiel et distance [53]. Les paramètres mixtes Sb-Si étaient choisis comme la moyenne des paramètres des éléments purs.

M. Ladevèze a ainsi étudié les modes d'adsorption des molécules de Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄ sur les deux types de surface. Son résultat essentiel est que l'adsorption de molécules Sb₂ sur la surface désorientée doit conduire à l'existence simultanée de monomères (molécules dissociées spontanément) sur la terrasse (surface nominale), et de dimères non dissociés debout contre les marches. En ce qui concerne l'adsorption d'un monomère isolé sur une terrasse, le site de symétrie ternaire est préféré au site apical, comme dans une adsorption de type "métal/métal". Au niveau de la marche (surface vicinale), les molécules non dissociées et adsorbées verticalement présentent une légère élongation.

Malheureusement, en dépit du bon accord avec les expériences concernant les deux types de mode d'adsorption (dissociative sur les terrasses, moléculaire en bord de marche), certains résultats comme la stabilité du site ternaire pour l'atome isolé pourrait être des artefacts dus à l'utilisation d'une approximation (SMA) qui, si elle est bien justifiée pour les métaux, l'est sensiblement moins pour les covalents, dans la mesure où elle ne prend en compte que les distances entre proches voisins et pas les effets orientationnels. Cela apparaît clairement sur les densités d'états schématisées ci-dessous (figure VII.2), où l'on voit que

l'approximation rectangulaire est mal adaptée à une densité présentant un gap ! Pour en rendre compte, il faudrait aller au moins jusqu'au 4^{ème} moment [54] mais au détriment du caractère analytique du potentiel. Ainsi le SMA privilégie les structures compactes, ce qui est correct pour les métaux de transition (exemple cfc : 12 atomes voisins), mais pas les structures plus ouvertes de type diamant. Ceci rend délicat l'usage de ce potentiel au-delà d'une étude préliminaire comme celle que nous venons de citer qu'il faut considérer comme essentiellement qualitative.

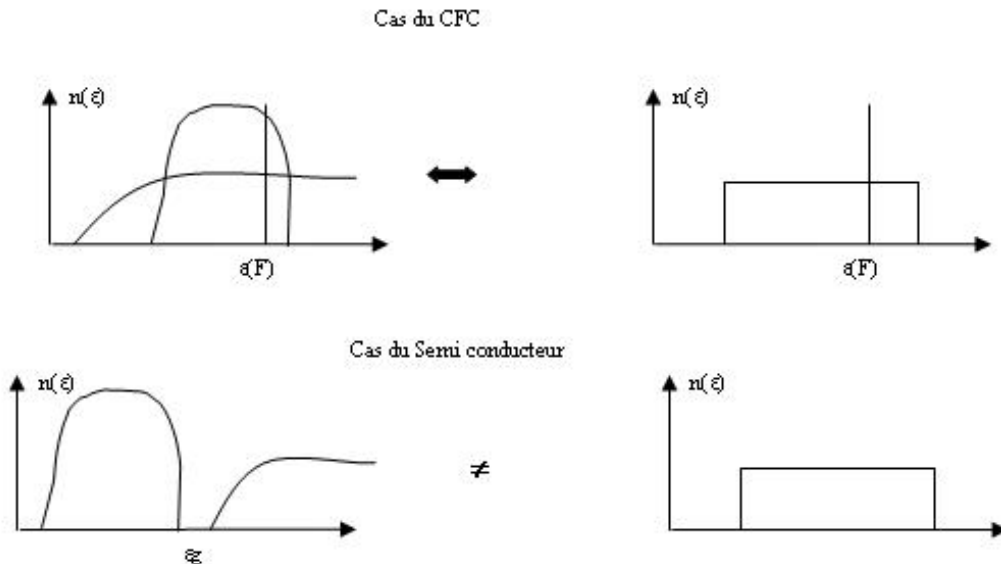


Figure VII.2 : Présentation schématique de la densité d'états pour le cas des métaux de transition et les semi-conducteurs. Non compatibilité de la méthode SMA dans le cas des semi-conducteurs.

Pour remédier à ce problème la description des surfaces nominales et vicinales de Si (111) a tout d'abord été améliorée. Ainsi D. Becquet [55] a choisi un potentiel interatomique mieux adapté, du type potentiel de Tersoff [56], qui traite correctement la corrélation entre la liaison chimique et l'environnement local, mais donne comme état fondamental la phase cc plutôt que la phase diamant. Ce potentiel a été corrigé par Dodson pour retrouver la structure diamant comme état fondamental tout en gardant une très bonne description de la surface, avec en particulier $E_{\text{surf(terrasse)}} = 0.806 \text{ eV/atome}$ (1.01 J/m^2) par rapport à une valeur expérimentale $E_{\text{surf(nominale)}} = 0.899 \text{ eV/atome}$ (1.24 J/m^2) [57]. Avec cette méthode, D. Becquet a été capable de rendre compte de façon satisfaisante des phénomènes de relaxation atomique mis en jeu sur les surfaces, nominale et vicinale, de Si (111). Ce potentiel est certes mieux adapté pour traiter la surface de silicium, mais malheureusement tout a fait inadapté pour décrire la liaison Sb-Si.

VII-B.2. Méthodes *ab initio*

Il apparaît donc nécessaire de mettre en œuvre une description de la structure électronique qui rende compte de la différence de nature chimique des liaisons dans Sb et Si, ainsi qu'à leur interface. Il sera ainsi possible de calculer la variation de l'énergie d'adsorption avec le site d'adsorption et le taux de recouvrement, et de dresser une carte d'énergie potentielle permettant la définition d'un potentiel analytique Sb-Si. Il nous faut donc une

méthode qui donne accès à la distribution de charge électronique, à la structure de bande et aux densité d'états locales (LDOS) dont sont dérivées les énergies mises en jeu, une méthode utilisable quel que soit l'élément chimique considéré et qui ne dépende pas de paramètres à ajuster sur des données expérimentales ... bref une méthode *ab initio* !!

VII-B.2.a. Principe et problématique

Les méthodes *ab initio* sont des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes à N corps (phases condensées d'atomes à plusieurs électrons). La particularité de ces méthodes est qu'elles ne nécessitent aucune paramétrisation. Elles demeurent toutefois basées sur des hypothèses astucieuses qui, en ramenant le problème de N électrons en interaction à un système de N équations couplées "à un électron", traitent plus ou moins bien les interactions entre électrons induites par leur forte répulsion coulombienne, qu'il s'agisse de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ou de l'approximation de Hartree-Fock (HF).

L'équation de Schrödinger d'un système à N électrons, supposés appariés (sans spin) et interagissant avec le champs électrostatique créé par M noyaux, s'écrit :

$$H\Omega = E\Omega, \quad (10)$$

avec $\Omega \equiv \phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$

H est l'opérateur hamiltonien et Ω représente la fonction d'onde totale du système, qui dans l'approximation de Born-Oppenheimer est le produit de la fonction d'onde ψ des électrons de position r avec celle ϕ des noyaux de position R . La fonction d'onde électronique, et par conséquent l'hamiltonien électronique, met en jeu, outre les énergies cinétiques et les charges électroniques, des interactions mutuelles d'électrons qui représentent un problème à N corps délicat à résoudre.

VII-B.2.b. Approximation de Hartree-Fock (HF)

L'approximation HF consiste à modéliser cette fonction d'onde multi-électronique ψ par un produit antisymétrisé de fonctions d'ondes "à un électron". Pour bien prendre en compte les interactions coulombiennes et d'échange, chaque atome se trouve entouré d'une région dans l'espace appelée "trou d'échange", qui est fortement appauvrie en électrons de même spin, mais en aucun cas en électrons de spin opposé. C'est ce dernier cas de figure (répulsion de Coulomb entre électrons de spin opposé) qu'on appelle effet de corrélation et qui est mal traité par cette approximation.

VII-B.2.c. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de sa densité de charge $n(r)$. La valeur minimale de cette énergie est obtenue pour la densité $n_0(r)$ de l'état fondamental [58]. Ainsi pour N électrons évoluant dans le potentiel $v(r)$ dû aux noyaux, il existe une fonctionnelle $F[n(r)]$, indépendante de $v(r)$, telle que l'énergie E_0 de l'état fondamental est donnée par :

$$E_0 = \min \left\{ \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \right\}, \quad (11)$$

avec

$$F[n] = E_{cin}^0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{r-r'} drdr' + E_{xc}[n]. \quad (12)$$

E_{cin}^0 : énergie cinétique pour un gaz d'électrons de densité $[n(r)]$ sans interaction.

$E_{xc}[n]$: terme d'échange et de corrélation.

Le calcul des variations de $E[n]$ conduit à :

$$\int \delta n dr \left(\frac{\delta E_{cin}^0[n]}{\delta n} + v(r) + \int \frac{n(r')}{r-r'} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \mu \right) = 0, \quad (13)$$

où μ est le potentiel chimique associé à la contrainte sur le nombre d'électrons $\int n(r)dr = N$.

Par analogie avec le cas du problème "à un électron", ce principe variationnel se ramène à résoudre N équations de Schrödinger effectives "à un électron" (ou équation de Kohn-Sham [59])

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \mu_i \psi_i(r), \quad (14)$$

décrivant son mouvement dans le potentiel effectif : $v_{eff}(r) = v(r) + v_H + v_{xc}(r)$, où $v(r)$ est le potentiel d'interaction électron-noyau et les deux autres termes sont les potentiels d'interaction électron-électron (Hartree : $v_H = \int \frac{n(r')}{r-r'} dr'$); et d'échange-corrélation :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}.$$

En pratique, ces équations couplées autocohérentes sont résolues par itération. On part d'une fonction $n(r)$ d'essai, on en déduit $v_{eff}(r)$, puis on résout l'équation de Schrödinger, ce qui donne les nouveaux $\psi_i(r)$ et une nouvelle densité $n(r) = \sum_i \psi_i^2(r)$. Il reste toutefois à expliciter $E_{xc}[n]$, ce qu'on ne sait pas faire de façon exacte, de sorte qu'on a recours à des approximations.

VII-B.2.d. Approximation LDA et amélioration

Pour remédier à ce problème l'approximation la plus usitée est de supposer que $E_{xc}[n]$ est purement locale (LDA : approximation de la densité locale), ce qui revient à l'assimiler pour chaque r à la contribution d'échange-corrélation d'un gaz uniforme d'électrons (ξ_{xc}^0) de même densité, que l'on sait calculer par ailleurs :

$$E_{xc} = \int n(r) \xi_{xc}^0(n(r)) dr. \quad (15)$$

Cette approximation locale (LDA) peut entraîner un certain nombre d'artefacts dans les systèmes où la densité de charge varie vite. Il est possible de les corriger partiellement par des fonctionnelles dites "Approximation du Gradient Généralisé" (GGA), qui introduisent des termes qui dépendent du gradient de la charge $n(r)$ dans l'énergie d'échange-corrélation ou dans le potentiel correspondant. Ces corrections améliorent sensiblement les valeurs calculées de l'énergie totale, de celle de l'atome et des différences d'énergie structurale.

VII-B.2.e. Méthode d'ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham (14), la méthode (LAPW) traite, *via* la géométrie "muffin-tin", les fonctions d'onde des électrons dans des bases orbitales de la façon la plus efficace possible. En effet la résolution consiste à diviser la cellule unité en deux régions, des sphères (de rayon R_t) non jointives centrées sur les noyaux (I) et une région interstitielle (II) (voir figure VII.3), dans lesquelles les bases de fonctions d'onde sont différentes.

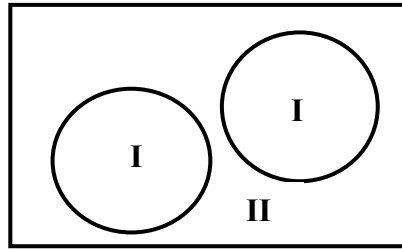


Figure VII.3 : Présentation schématique du partage de la cellule unité en sphères atomiques (I) et région interstitielle (II).

A l'intérieur des sphères atomiques (I) ($r < R_t$), on utilise une combinaison linéaire de produits de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques.

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} \left[A_{lm,k_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l(r, E_l) \right] y_{lm}(\hat{r}), \quad (16)$$

où $u_l(r, E_l)$ est la solution radiale à l'intérieur de la sphère R_t de l'équation de Schrödinger linéarisée autour de l'énergie E_l (choisie normalement au centre de la bande I) et $\dot{u}_l(r, E_l)$ est la dérivée par rapport à l'énergie de $u_l(r, E_l)$. Les paramètres A_{lm} et B_{lm} , fonctions de k_n (voir ci-dessous), sont déterminés de façon à ce que cette fonction de base augmente chaque onde plane correspondant à la fonction de base dans la région interstitielle, les fonctions étant raccordées continûment à la frontière des deux régions.

L'onde plane développée dans la région interstitielle (II) s'écrit :

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\omega} e^{ik_n \cdot r}, \quad (17)$$

où $k_n = k + K_n$; K_n sont les vecteurs du réseau réciproque et k est le vecteur d'onde à l'intérieur de la zone de Brillouin. Chaque onde plane de la région interstitielle est ainsi "augmentée" par une fonction quasi-atmique dans chaque sphère.

Les solutions des équations de Kohn-Sham sont développées dans cette base combinée, dont la convergence est contrôlée par un paramètre de coupure, $R_{mt} \cdot K_{max}$, où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère de la cellule unité et K_{max} la valeur maximale de vecteur d'onde du développement. On prend en général : $6 < R_{mt} \cdot K_{max} < 9$.

VII. B.2.f. Mode de calcul

Pour nos calculs, on utilise la version Wien 97, du code Full-Potentiel LAPW développé par P. Balha et al. [60].

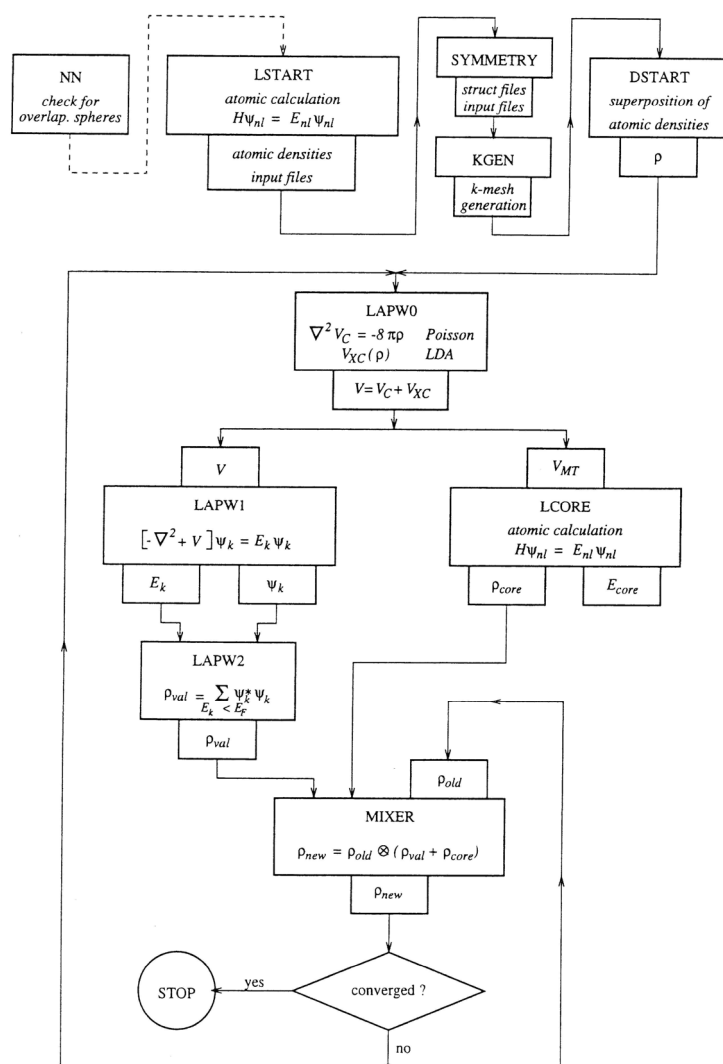


Figure VII.4 : Organigramme du programme FP.LAPW utilisé dans le code Wien 97 [60].

La figure (VII.4) ci dessus illustre l'organisation de l'algorithme de calcul en Wien 97 pour une structure atomique donnée.

Basé sur le concept de la DFT, l'ensemble du programme Wien 97 est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit

ci-dessous : Une fois la structure atomique de l'élément étudié définie, on exécute de manière successive les 'C-SHELL' suivants :

- NN : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure R_{mt} qu'on propose ($R_{mt} = 2$ u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives.
- LSTART : génère la densité d'atomes libres et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bande.
- SYMMETRY : génère à partir de la structure donnée les opérations de symétrie du groupe d'espace, détermine le groupe ponctuel pour les sites atomiques individuels, génère l'expansion du réseau harmonique contrôlé par le rayon de coupure $R_{mt} \cdot K_{max}$ (en général entre 6 et 9) et détermine la matrice locale de rotation.
- KGEN : génère le nombre de points K qui divise la zone de Brillouin
- DSTART : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

C'est ainsi qu'un cycle auto-cohérent est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

LAPW2 : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

LCORE : compte les états de cœur et les densités.

MIXER : mixe toutes les densités.

VII-C. Application préalable aux éléments Sb et Si : limites et artefacts

VII-C.1. Etude de Si et Sb massifs et optimisation des calculs

Comme étape préliminaire, pour optimiser les conditions de calculs citées ci-dessus, et l'adaptation du code Wien à traiter un atome lourd comme Sb, nous avons commencé par étudier le silicium et l'antimoine massifs. Toutefois, avant d'aborder ces étapes il n'est pas inutile de rappeler la structure cristallographique de ces deux éléments.

Le silicium s'hybride en sp^3 ce qui le conduit à adopter une structure diamant, typique de la liaison covalente. Dans cette structure, chaque atome a quatre liaisons très directionnelles avec 4 premiers voisins à 2.35 Å, 12 seconds voisins à 3.84 Å, 12 troisièmes à 4.50 Å et 6 quatrièmes à 5.43 Å (distance caractéristique du paramètre du réseau) [51].

L'antimoine, atome lourd du groupe V, a une structure très complexe. Il cristallise dans le système rhomboédrique formé de parallélépipèdes dont les arêtes mesurent 2.92 Å, 3.37 Å, 6.20 Å, et forment un angle de 87° [61]. D'après BRAGG, les atomes d'antimoine sont arrangés comme ceux du diamant, mais cette structure est étirée le long d'un axe ternaire. Ce réseau peut aussi être analysé comme un réseau cubique simple de paramètre 2.96 Å [51], ayant subi une distorsion de Peierls, conduisant à la formation de 3 distances courtes et 3 longues en proches voisins. Ici, nous considérerons pour simplifier que ce réseau cubique simple n'est pas distordu, chaque atome de Sb à 6 atomes premiers voisins à 2.96 Å, 12 atomes seconds voisins à 4.19 Å, 8 atomes troisièmes voisins à 5.13 Å et 6 atomes quatrièmes voisins à 5.92 Å. Nous verrons dans ce qui suit que le choix de cette structure n'a guère

d'importance dans la mesure où notre étude sur l'adsorption ne requiert que l'énergie de l'atome isolé de Sb.

VII-C.1.a. Paramètres de calcul

Rappelons que dans le principe de la FP-LAPW chaque onde plane est augmentée par la fonction quasi atomique de chaque sphère. C'est dans cette base de fonctions d'onde qu'on cherche les solutions des équations de Kohn-Sham (ou Schrödinger), dont la convergence est contrôlée par les paramètres de coupure : K_{\max} qui contrôle le nombre d'ondes planes utilisées dans le calcul. On peut ensuite remonter aux densités d'états par intégration dans la zone de Brillouin, ce que l'on fait ici de façon discrète par une somme sur un certain nombre de points K . Il est donc crucial de bien déterminer :

- Le rayon de coupure K_{\max} , qui doit être assez grand pour que le développement converge mais pas trop pour ne pas alourdir les calculs.
- Le nombre de points K , qui lui aussi doit être assez grand pour bien rendre compte de l'évolution de la densité d'état mais pas trop afin d'éviter au programme de faire des opérations inutiles.

Dans la mesure où notre critère de stabilité de mode d'adsorption sera de type énergétique, c'est sur la convergence de l'énergie du volume que nous baserons notre choix pour optimiser les paramètres de calcul.

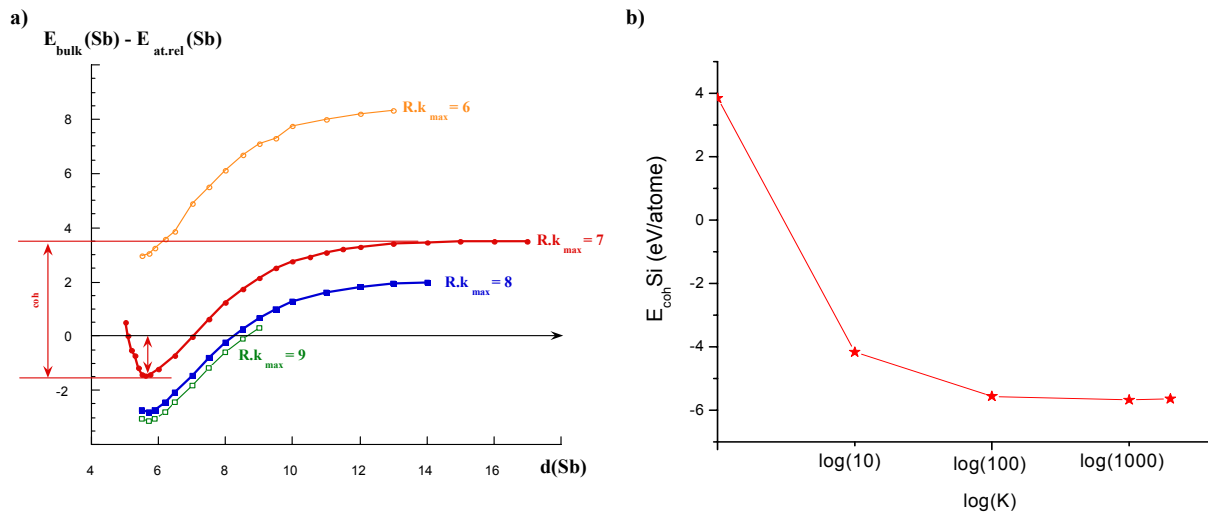


Figure VII.5 : La sensibilité de l'énergie aux différentes valeurs des paramètres $R_{\text{mt}}K_{\max}$ et K . a) Dans un ordre croissant : la stabilité de l'énergie de cohésion de Sb (calculée à partir de l'énergie de l'atome isolé traité par Wien) pour $K=100$ et $R_{\text{mt}}K_{\max}=6, 7, 8$ et 9 . b) La stabilité de l'énergie totale de Si pour $R_{\text{mt}}K_{\max}=7$ et $K=1, 10, 100, 1000$ et 2000 .

La figure VII.5 illustre la sensibilité du calcul de la variation de l'énergie d'un atome de volume par rapport à une dilatation du paramètre de réseau, pour différentes valeurs des paramètres $R_{\text{mt}}K_{\max}$ et K . Sur cette figure on soustrait l'énergie de l'atome isolé donnée par le même programme (qui ne varie pas en fonction des paramètres). On remarque que si on dilate le volume jusqu'à ce que les atomes n'interagissent plus, cette différence d'énergie ne tend pas vers 0 à l'infini. En effet, le code WIEN calcule la valeur d'énergie de l'atome libre ($E_{\text{atom libre}}$) avec un traitement des effets relativistes différent de celui appliqué en volume. Ainsi, pour garder un maximum de cohérence dans les calculs, la véritable référence de l'atome isolé

doit être prise comme la valeur asymptotique quand les atomes sont infiniment éloignés. C'est ce que nous ferons par la suite pour définir l'énergie de cohésion.

En ce qui concerne le dilemme entre une valeur suffisamment élevée du paramètre $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ mais pas trop pour ne pas alourdir les temps de calcul, notre choix s'est porté sur la valeur $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}=7$. Le choix du nombre de points K qui divise la zone de Brillouin est beaucoup plus clair, nous prendrons $K=100$. Tous les calculs qui suivent seront effectués à partir de ce choix de paramètres.

VII-C.1.b. Structure électronique du volume

Le calcul des densités d'états (LDOS) de volume, dans une structure cfc avec deux atomes par maille pour Si et en cubique simple pour Sb, nous a permis de retrouver les caractéristiques de chaque élément : Si semi-conducteur, Sb métallique (figure VII.6). Sur la même figure (en bas) nous présentons le remplissage respectif des bandes de valence en prenant comme origine le niveau de Fermi (Si : $3s^23p^2$, Sb : $4d^{10}5s^25p^3$). Une fraction d'environ 10% pour Si et plus de 25% pour Sb part dans les régions interstitielles.

La faible valeur de la largeur du gap (0.5 eV au lieu de 1.17 eV pour Si) est un des artefacts usuels en DFT puisqu'elle est développée pour étudier l'état fondamental alors que la mesure expérimentale du gap fait appel à des spectroscopies d'états excités. Notons qu'il est possible de traiter mieux ces excitations [62] mais ce ne sera pas nécessaire ici.

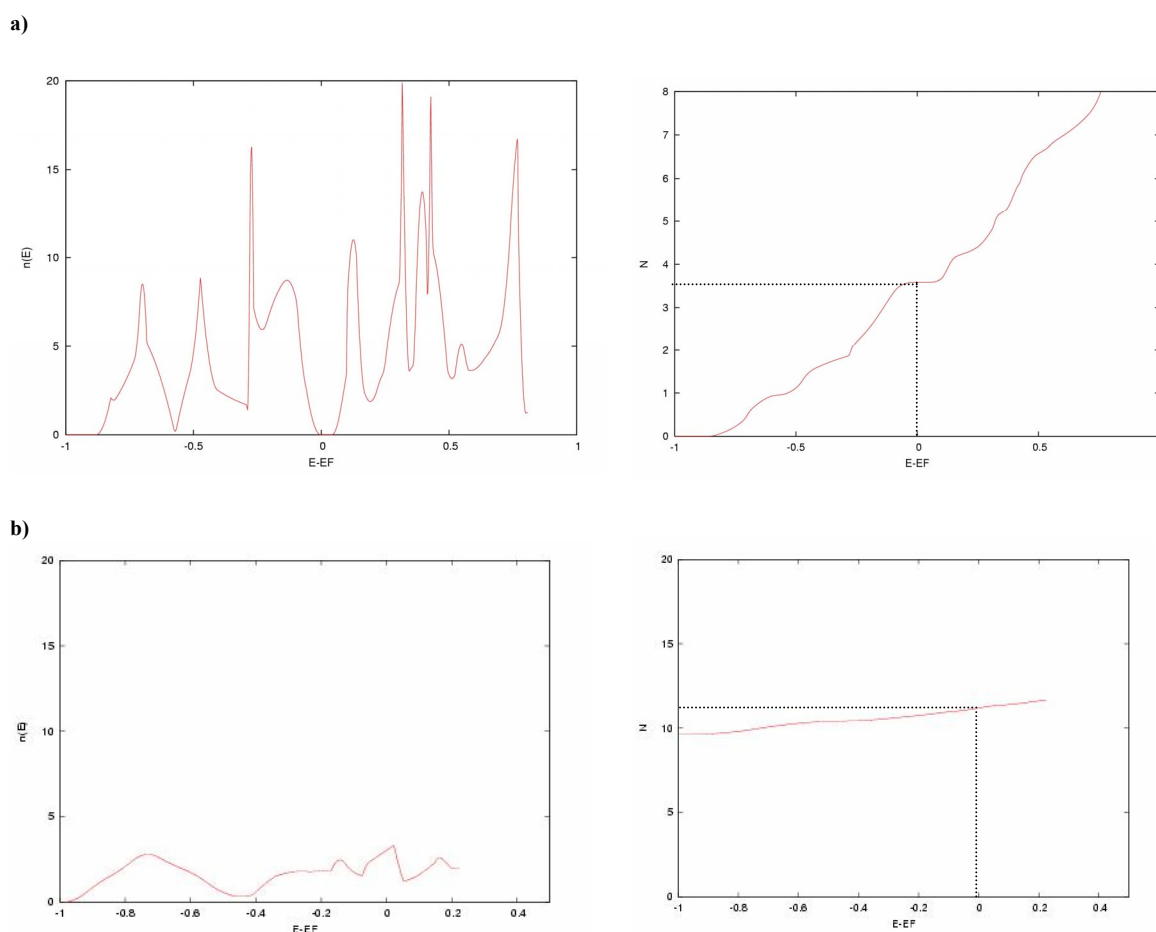


Figure :VII.6: Densités d'états de volume et remplissage des électrons pour Si (a) et Sb (b). Les échelles d'énergie ($E-E_F$) sont en Rhy.

VII-C.1.c. Paramètres énergétiques

Les propriétés de l'état fondamental d'un système sont déterminées par la variation de son énergie totale avec le paramètre de maille (a) comme détaillé dans la figure VII.7 pour Si et Sb. Le paramètre d'équilibre d_0 est celui qui correspond au minimum d'énergie. Pour a très grand (tend vers l'infini), on tend vers l'énergie de l'atome isolé, de sorte que l'énergie de cohésion (E_{coh}) est obtenue en retranchant cette énergie à celle correspondant au minimum.

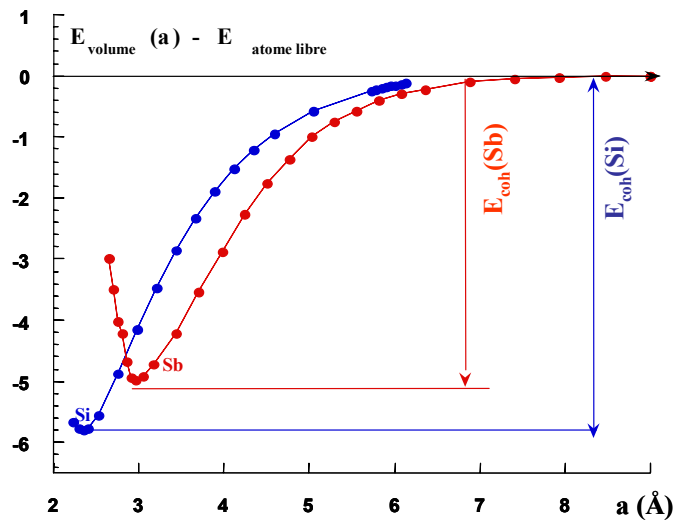


Figure VII.7 : Energie de cohésion de Sb et Si.

Sur le tableau VII.1 nous présentons les résultats pour les deux éléments Si et Sb.

	Energie de cohésion (eV/at)		d_0 (Å)	
	Expérimentale	Calculée	Expérimental	Calculé
Si	-4.2	-5.67	2.35	2.35
Sb	-2.7	-4.97	2.92-3.37	2.96

Tableau VII.1 : Calcul de E_{coh} et d_0 pour Si et Sb. Comparaison avec les valeurs expérimentales.

Si la comparaison des valeurs des paramètres d'équilibre d_0 avec l'expérience est très satisfaisante, celle des énergies de cohésion est moins probante. On trouve ainsi, pour Si une surévaluation de l'énergie de cohésion d'à peu près 20%, ce qui est tout à fait standard en LDA (connue pour surestimer l'énergie de cohésion d'environ 30% et de sous-estimer le paramètre de réseau d'environ 3% [52]) et qui pourrait être corrigé en GGA. Malheureusement, cette augmentation est de 84% pour Sb, ce qui nous empêchera de faire des règles de trois dans ce qui suit pour comparer les énergies d'adsorption à l'expérience.

La forte valeur de l'énergie de cohésion de Sb nous a fait interroger sur la pertinence du choix de la structure cristallographique simplifiée (cs), d'autant qu'une étude de la distribution électronique met en évidence une grande perte d'électrons dans les interstices. Dans le but d'analyser l'effet du choix de la structure sur la distribution spatiale des électrons, nous avons testé celui-ci en fonction de la compacité. A cette fin l'antimoine a été calculé dans d'autres structures plus et moins ouvertes. Le tableau VII.2 montre les énergies de cohésion et les paramètres d'équilibre d_0 qui correspondent à la stabilité de Sb dans les structures diamant, cubique simple (cs) et cubique à faces centrées (cfc). Pour chaque structure est représentée également la population électronique au niveau de Fermi, à l'intérieur des sphères et dans les interstices. On vérifie que cette distribution dépend peu de

la structure et que, si la structure compacte cfc est aussi stable que la cs, elle l'est pour un paramètre de maille peu compatible avec la réalité.

Structure	Energie de cohésion (eV/at)	d_0 (Å)	Remplissage total	Remplissage dans les sphères	Remplissage dans les interstices
diamant	-4.62	2.97	15	11.17	3.83
cs	-4.97	2.96	15	11.19	3.81
cfc	-4.98	3.25	15	11.19	3.81

Tableau VII.2 : Comparaison du traitement de Sb dans les structures diamant, cubique simple et cubique à faces centrées.

VII-C.2. Etude de la surface

VII-C.2.a. Préparation de la surface Si(111)

Dans une structure périodique de réseau 2D hexagonal et de paramètre de maille 3.84Å , nous avons construit un système semi-infini (supercellule) formé par une succession de couches minces (slabs) composées d'un nombre fini de plans de Si et séparées de façon périodique par des espaces vides (présentation schématique sur la figure VII.8).

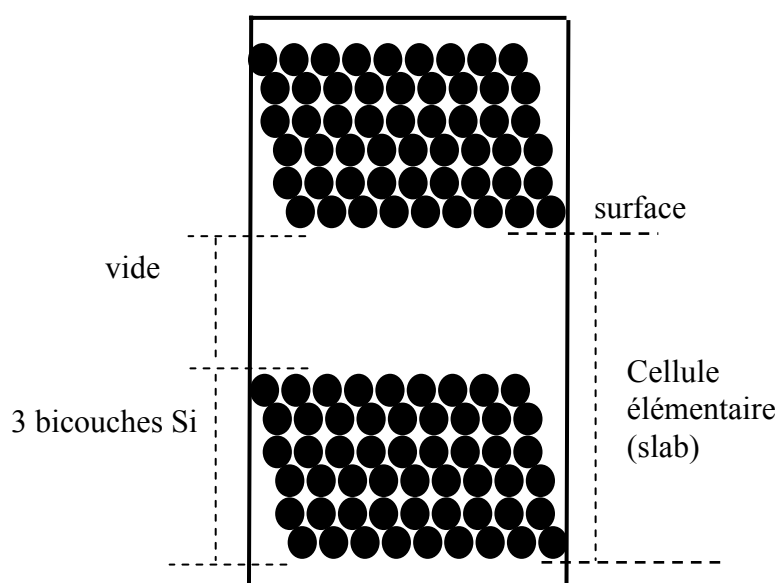


Figure VII.8 : Présentation schématique de la super-cellule de Si(111).

La première étape consiste à déterminer d'une part le plus petit nombre de couches de Si permettant de retrouver des paramètres de volume au centre, et d'autre part l'épaisseur minimale de la région vide pour que les films n'interagissent pas entre eux. Le tableau VII.3 illustre les différentes valeurs de l'énergie de la couche mince construite selon plusieurs modèles (voir légende).

$E_{Si_{134}}(Rhy)$	-3468.268	$E_{Si_{164}}(Rhy)$	-6936.726	$E_{Si_{134}}(Rhy)$	-3468.268
$E_{Si_{136}}(Rhy)$	-3468.264	$E_{Si_{166}}(Rhy)$	-6936.722	$E_{Si_{434}}(Rhy)/4$	-3468.267

Tableau VII.3 : Valeurs de l'énergie totale d'une couche mince Si mnp ; m : nombre d'atomes de Si par maille, n : nombre de bicouches de Si, p : nombre de bicouches de vide.

Nous constatons ainsi que quelle que soit l'épaisseur de la couche mince (trois ou six bicouches de Si), une épaisseur de quatre bicouches de vide est suffisante. Sur ce tableau figure aussi l'effet négligeable de l'extension latérale de la couche mince pour une même épaisseur de la couche de vide ($E_{Si\ 434} = 4x E_{Si\ 134}$), qui sera utile dans le cas de surstructures de surface à grande maille. On estime alors (effet de taille (temps de calcul) et de symétrie inclus) que pour une dimension de vide équivalente à quatre bicouches de Si, il n'existe plus d'interaction entre les surfaces et leurs images. Ainsi pour nos calculs nous choisirons respectivement la couche mince Si_{134} et Si_{434} (un atome par maille et deux atomes par maille) comme référence de la surface unité 1x1 et de la surface 2x2.

VII-C.2.b. Structure électronique de la surface

En ce qui concerne les propriétés du volume au centre de la couche mince nous reportons sur la figure VII.9.a les densités d'états de volume dans la couche mince en comparaison avec le "vrai" volume de la structure diamant (deux cfc imbriqués). Nous pouvons remarquer la légère influence de la surface ressentie encore dans les plans profonds de la couche mince, artefact qui ne pose pas de problème au niveau du calcul d'énergie d'adsorption où nous ferons à chaque fois la différence d'énergie entre une même couche mince de Si avec ou sans Sb.

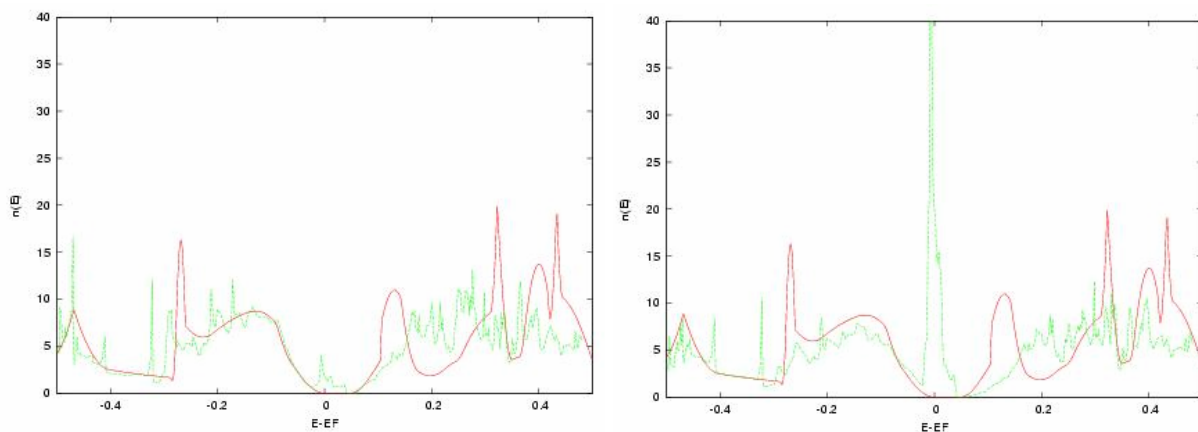


Figure VII.9.a : LDOS de Si en volume dans la structure diamant (en rouge) et LDOS de Si en volume dans la couche mince (en vert).

Figure VII.9.b : LDOS de Si en volume dans la structure diamant (en rouge) et LDOS du premier plan Si de la couche mince (en vert).

De la même façon on superpose dans la figure VII.9.b les LDOS du plan de la surface de la couche mince et du volume. On retrouve l'effet remarquable de la coupure de liaison, déjà mis en évidence par le calcul en liaisons fortes (figure VII.1) avec l'apparition d'un état de surface au plein milieu du gap du volume, signature de la liaison pendante.

VII-C.2.c. Energie de la surface Si(111)

L'énergie de la surface γ d'un solide est l'énergie nécessaire pour cliver le cristal selon une direction donnée. Connaissant l'énergie du silicium volumique et l'énergie du film mince Si(111), cette énergie s'écrit :

$$\gamma = \frac{1}{2}(E_{Si(111)} - NE_{volume}) \quad (18)$$

où N est le nombre d'atome de Si dans le film mince et le facteur 1/2 est dû à la création de deux surfaces. La valeur de l'énergie de la surface Si(111) calculée ici est illustrée dans le tableau VII.4 où elle est comparée à la valeur expérimentale ainsi qu'à la valeur trouvée en utilisant le potentiel de Tersoff-Dodson. Comme pour l'énergie de cohésion, la LDA surestime systématiquement l'énergie de surface.

Méthode	Calculé par Wien (ici)	Expérimentale [57]	Dodson + relaxation [55]
γ (ev/at)	1.12	0.99 (77°K)	0.67

Tableau VII.4 : Valeurs de l'énergie de surface calculée par Wien 97 comparées à d'autres valeurs de la littérature ainsi qu'aux données expérimentales.

VII-C.2.d. Sb plan

Afin de pouvoir par la suite séparer dans le calcul de l'énergie d'adsorption les contributions dues au fait de fabriquer une couche 2D hexagonale de Sb à partir de la vapeur, puis de la déposer sur le substrat de Si, nous avons calculé l'énergie totale d'une couche libre de Sb dans un réseau hexagonal. La relaxation de la couche de Sb (ayant le même nombre de voisins (6) que dans le volume), conduit à une énergie "de cohésion" moins élevée qu'en volume ($E = -4.17$ eV/atome), pour une distance d'équilibre équivalente ($a = 3.08$ Å au lieu de 2.96 Å). La dilatation au paramètre de Si (111) (3.84 Å) déstabilisera donc profondément la couche ($E = -2.81$ eV/atome).

VII.C.3. Etude de l'alliage Sb-Si

Une fois testée l'adaptation du Code Wien à rendre compte de façon satisfaisante des propriétés essentielles (énergie de cohésion, de surface, paramètre de réseau) des deux éléments purs Si et Sb, il restait à vérifier son aptitude à rendre compte de la thermodynamique de l'alliage Sb-Si, à savoir l'existence d'une lacune de miscibilité dans le diagramme de phases (cf. chapitre 1). En d'autres termes, il fallait d'abord vérifier qualitativement la tendance du système à préférer la séparation de phases plutôt que la formation de phases ordonnées, puis de façon plus quantitative calculer l'ordre de grandeur des énergies d'alliage mises en jeu.

Dans un premier temps, nous avons donc considéré une phase hypothétique parfaitement ordonnée à l'équiconcentration ($Sb_{0.5}Si_{0.5}$), construite sur le réseau diamant de Si (puisque dans le système Sb/Si, c'est le substrat de Si qui impose son réseau). Notons que la structure diamant est non frustrée à l'équiconcentration et permet donc de construire un composé dans lequel toutes les paires de premiers voisins sont mixtes. L'énergie d'alliage ordonné du système s'écrit alors :

$$\Delta E_{al-ord} = E_{coh}(SbSi) - E_{coh}(Sb) - E_{coh}(Si) \quad (19)$$

où les énergies de cohésion des éléments purs Sb et Si sont calculées dans leurs structures "d'origine" (cs pour Sb et diamant pour Si).

Les résultats donnés dans le tableau ci-dessous (tableau VII.5) mettent bien en évidence la tendance à la démixtion du système puisque $\Delta E_{al.ord} > 0$. Par ailleurs, le paramètre d'équilibre d_0 adopté par l'alliage (2.57 Å) suit à peu près une loi de Vegard : $d_0(Si_{0.5}-Sb_{0.5}) = 0.5 \cdot (d_0(Si) + 0.5 d_0(Sb))$.

$E_{coh}(Sb)$ (eV/atome)	Sb : d_0 (Å)	$E_{coh}(Si)$ (eV/atome)	Si : d_0 (Å)	$E_{coh}(SbSi)$ (eV/2 atomes)	$Si_{0.5}-Sb_{0.5}$: d_0 (Å)	$\Delta E_{al.ord}$ eV/at
-4.97	2.96	-5.67	2.35	-10.06	2.57	0.29

Tableau VII.5 : Valeurs des énergies de cohésion de Sb dans la structure (cs), de Si dans la structure (diamant) et du mélange ordonné $Sb_{0.5}-Si_{0.5}$ dans la structure (diamant).

D'un point de vue plus quantitatif on sait que, si les énergies de cohésion ne peuvent pas s'écrire sous forme d'interactions de paires, la partie de cette énergie qui dans un alliage dépend de la configuration chimique (énergies d'ordre, de démixtion, de mélange, de solution) se ramène (sur un seul et même réseau) à un modèle d'Ising [63] mettant en jeu l'unique paramètre :

$$V = \frac{1}{2}(V^{SbSb} + V^{SiSi} - 2V^{SbSi}), \quad (20)$$

où V^{SbSb} , V^{SiSi} , et V^{SbSi} sont les interactions entre les diverses espèces chimiques restreintes aux premiers voisins dans les éléments purs et dans l'alliage. Ainsi, dans notre cas :

$$\Delta E_{al.ord} = -Z(V/2) \text{ avec } Z=4 \text{ (diamant)}. \quad (21)$$

Il est donc tentant de déduire de nos calculs l'interaction de paire d'alliage pour le système Sb-Si. Malheureusement, ce modèle d'Ising n'est justifié que si on compare des énergies calculées sur le même réseau cristallographique. Nous avons donc refait le calcul de $\Delta E_{al.ord}$ en considérant que Sb dans son état initial adopte une structure diamant ($E_{coh} = -4.62$ eV/at, $d_0 = 2.97$). On trouve alors une valeur deux fois plus faible que l'énergie de l'alliage ordonné, mais toujours de même signe ($\Delta E_{al.ord} = 0.11$ eV/at). Ce qui conduit à $V = -0.055$ eV/at.

Il reste à comparer cette valeur à celle tirée du diagramme de phases expérimental. En l'absence de données exploitables* dans ce système, nous ne pouvons pas aller plus loin dans notre analyse.

* La seule donnée (fonction de V) qu'on peut dériver du diagramme de phase Sb-Si est la valeur de la limite de solubilité $c_s = 10^{-3}$ pour $T = 1300^\circ C$ [16], mais il est difficile d'en tirer une valeur de V pour un diagramme de phase incohérent tel que celui de Sb-Si (effet de taille et de structure).

VIII-Sb/Si(111) : calculs *ab-initio*

VIII-A. Modes d'adsorption

VIII-A.1. Protocole

Dans ce chapitre, nous allons comparer les différents modes d'adsorption d'atomes d'antimoine sur une surface Si(111), à divers recouvrements, pour tenter de déterminer quel est le plus stable. Il nous faut donc un critère pour comparer les stabilités respectives de ces divers modes. Nous avons choisi la minimisation de l'énergie d'adsorption, calculée comme la différence d'énergie entre un état initial où les atomes d'antimoine sont dans leur vapeur et les atomes de Si cristallisés dans un substrat semi-infini terminé par une surface (111) et un état final relaxé où ce substrat est recouvert par les adatoms de Sb :

$$E_{ads} = \frac{E_{tot(Sb/Si)} - E_{tot(Si(111))}}{N_{Sb}} - E_{vap(Sb)}, \quad (1)$$

où $E_{tot}(Si(111))$ et $E_{tot}(Sb/Si)$ sont respectivement les énergies totales de la supercellule de Si propre et de la supercellule dont les surfaces sont recouvertes de Sb. $E_{vap}(Sb)$ est l'énergie de l'atome Sb libre (calculée par dilatation du volume vers l'infini) et N_{Sb} est le nombre d'atomes Sb déposés sur les deux surfaces.

Dans ce qui suit, nous adopterons une maille de surface 1x1 (un atome par maille) pour le calcul de l'énergie d'adsorption de la monocouche complète ($\theta = 1$ MC : un atome de Sb pour un atome de Si) et une maille 2x2 pour celui des recouvrements inférieurs, dans lesquels la maille de surface contiendra successivement 1 atome de Sb ($\theta = 1/4$), 2 atomes de Sb ($\theta = 1/2$), et 3 atomes de Sb ($\theta = 3/4$). L'étude de l'évolution des caractéristiques de l'adsorption en fonction du recouvrement nous permettra d'analyser les contributions respectives des liaisons Sb-Si et Sb-Sb au comportement global du système. Notons que remplir cette maille 2x2 complètement par 4 atomes nous permet de retrouver 4 mailles 1x1 donc $\theta=1$. Nous avons donc pris soin de vérifier leur concordance énergétique et électronique, malgré la perte des symétries de la surface "génératrice" 1x1 dans le code utilisé, qui rend les calculs plus lourds. En effet la surface 1x1 du silicium est de symétrie 3m (axes d'ordre 3 plus les miroirs perpendiculaires). Quand on agrandit cette surface à une 2x2, et vu que les symétries mises en jeu ne sont que sphériques, des atomes équivalents d'un même plan ne se retrouvent plus (e.g. les atomes équivalents sur les positions (0, 0, z) de la cellule 1x1 se positionnent en (0,0,z) et (0.5,0,z) dans la cellule 2x2, ces derniers ne se générant que par symétrie de translation). Ainsi la disparition des symétries de la supercellule qui n'a aucune influence sur les énergies, coûte considérablement en temps de calcul. Inversement, comme le réseau réciproque de la surface 2x2 est quatre fois plus petit que celui de la 1x1, on utilise un nombre de points K égal au quart du précédent soit 25 (nombre de points qui divise la zone de Brillouin (voir chapitre VII)).

Quand on examine la géométrie de la surface Si(111), celle-ci révèle trois sites d'adsorption de haute symétrie pouvant loger un atome d'antimoine : un site apical ("Top") au-dessus d'un atome de Si, un site ternaire hcp "T4" au-dessus d'un atome de Si de sous couche, et un site ternaire cfc "H3" au-dessus d'un creux (figure VIII.1). Le site "en pont"

entre deux Si de la surface est trop défavorable pour entrer en compétition avec les autres sites.

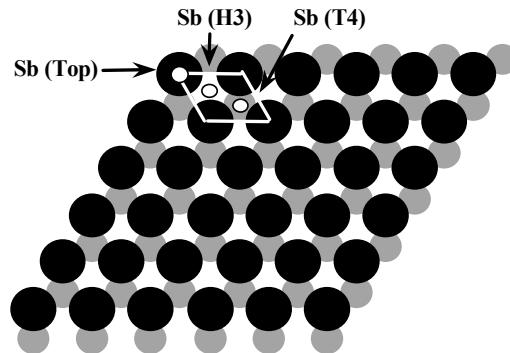


Figure VIII.1 : Présentation schématique des différents sites d'adsorption sur la surface Si (111).

Ces trois sites inéquivalents ont des coordinences très différentes (voir tableau VIII.1), de sorte que la comparaison de leurs caractéristiques d'adsorption nous permettra d'analyser l'influence du nombre de liaisons Sb-Si sur le processus d'adsorption.

Site d'adsorption / θ	1MC	0.75MC	0.5MC	0.25MC
Top (1 ^{ers} voisins, 2 ^{èmes} voisins, 3 ^{èmes} voisins, 4 ^{èmes} voisins)	(1Si, 6Sb, 3Si, 6Si)	(1Si, 4Sb, 3Si, 6Si)	(1Si, 2Sb, 3Si, 6Si)	(1Si, 3Si, 6Si, 3Si)
T4 (1 ^{ers} voisins, 2 ^{èmes} voisins, 3 ^{èmes} voisins, 4 ^{èmes} voisins)	(1Si, 3Si, 6Sb, 6Si)	(1Si, 3Si, 4Sb, 6Si)	(1Si, 3Si, 2Sb, 6Si)	(1Si, 3Si, 6Si, 3Si)
H3 (1 ^{ers} voisins, 2 ^{èmes} voisins, 3 ^{èmes} voisins, 4 ^{èmes} voisins)	(3Si, 3Si, 6Sb, 3Si)	(3Si, 3Si, 4Sb, 3Si)	(3Si, 3Si, 2Sb, 3Si)	(3Si, 3Si, 3Si, 3Si)

Tableau VIII.1 : Evolution du nombre de voisins de l'adatom de Sb ainsi que leur nature en fonction du recouvrement quand celui-ci est positionné sur un des 3 sites de la surface.

VIII-A.2. Résultats et interprétations

VIII-A.2.a. Energie d'adsorption et sites préférentiels

Dans ce qui suit nous présentons les résultats de l'adsorption de 1, 3/4, 1/2, et 1/4 de la monocouche d'atomes de Sb déposés à chaque fois sur un des trois sites Top, T4 et H3. Notons que seule la distance verticale entre l'atome de Sb et le plan de la surface est relaxée, la valeur de l'énergie d'adsorption correspondant à celle du minimum. Il convient toutefois de noter que puisque les géométries d'adsorption ne sont pas équivalentes, la distance verticale entre Sb et la surface ne varie pas proportionnellement à celle de la liaison Sb-Si. En fait, plus le nombre de coordination de Sb augmente, plus l'adatome s'approche de la surface mais plus la liaison Sb-Si est longue.

La figure VIII.2 illustre la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de la distance entre Sb et ses premiers voisins Si. Nous présentons sur les tableaux VIII.2, 3, 4 et 5 un récapitulatif des différentes valeurs de l'énergies d'adsorption de Sb ainsi que les distances entre ses proches voisins pour les différents recouvrements étudiés.

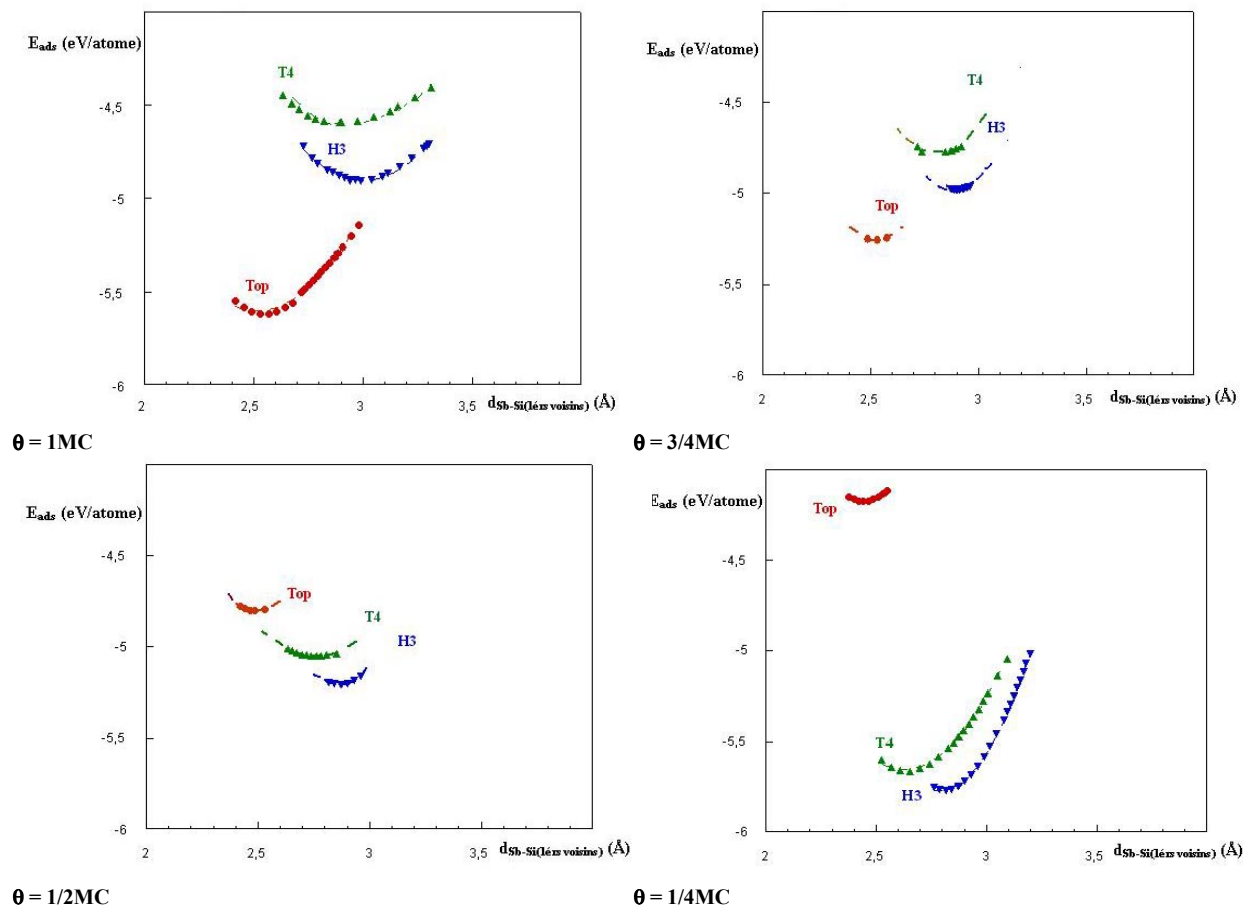


Figure VIII.2 : Evolution de l'énergie d'adsorption en fonction de la distance Sb-Si premiers voisins dans les trois sites d'adsorption (top, T4 et H3) pour les différents recouvrements (1MC, 3/4MC, 1/2MC et 1/4MC).

Les résultats pour le recouvrement d'une monocouche indiquent que le site apical est de loin le plus stable. Bien que l'énergie d'adsorption correspondante (-5.62 eV/atome) soit trop élevée par rapport à la valeur expérimentale (-2.85 ± 0.1 eV/atome), artefact de la LDA déjà évoqué précédemment, ce résultat est sans ambiguïté et correspond au fait que l'antimoine vient saturer la liaison pendante du Si (comme l'aurait fait un atome de Si) avec une distance très proche de la somme des deux rayons atomiques ($r_{Sb} + r_{Si}$). La valeur de cette distance concorde bien avec celle rapportée par J. C. Woicik et al. [64] mesurée par la méthode des rayons X (2.53 \AA).

La préférence de Sb à minimiser son nombre de voisins Si en choisissant le site apical semble persister pour le recouvrement 0.75MC, mais l'écart énergétique avec les sites ternaires diminue, signalant sa déstabilisation progressive en faveur des sites H3 et T4. Une tendance très prononcée apparaît aussi dans l'évolution de la longueur des liaisons Sb-Si des atomes adsorbés sur les sites ternaires. Ainsi, par rapport aux résultats sur la monocouche, l'énergie des sites H3 et T4 augmente en valeur absolue d'à peu près 0.15 eV/atome pendant que la longueur des liaisons Sb-Si premiers voisins diminue d'environ 0.1 \AA .

Site	Ead (eV/atome)	Distance 1 ^{ers} voisins (Å)	Distance 2 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 3 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 4 ^{èmes} voisins (Å)
'Top'	-5.62	2.51 (1.Si)	3.84 (6.Sb)	3.97 (3.Si)	4.58 (6.Si)
'H3'	-4.83	2.98 (3.Si)	3.56 (3.Si)	3.84 (6.Sb)	4.86 (3.Si)
'T4'	-4.56	2.9 (1.Si)	3.06 (3.Si)	3.84 (6.Sb)	4.81 (6.Si)

Tableau VIII.2 : Sb/Si(111) 1MC : Energies d'adsorption, distances, nombre et nature de proches voisins Sb-Si pour chaque site d'adsorption

Site	Ead (eV/atome)	Distance 1 ^{ers} voisins (Å)	Distance 2 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 3 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 4 ^{èmes} voisins (Å)
'Top'	-5.25	2.52 (1.Si)	3.84 (4.Sb)	3.98 (3.Si)	4.59 (6.Si)
'H3'	-4.98	2.89 (3.Si)	3.44 (3.Si)	3.84 (4.Sb)	4.80 (3.Si)
'T4'	-4.77	2.81 (1.Si)	3.00 (3.Si)	3.84 (4.Sb)	4.76 (6.Si)

Tableau VIII.3 : Sb/Si(111) 0.75MC : Energies d'adsorption, distances, nombre et nature de proches voisins Sb-Si pour chaque site d'adsorption

Site	Ead (eV/atome)	Distance 1 ^{ers} voisins (Å)	Distance 2 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 3 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 4 ^{èmes} voisins (Å)
'Top'	-4.79	2.49 (1.Si)	3.84 (2.Sb)	3.95 (3.Si)	4.5 (6.Si)
'H3'	-5.20	2.87 (3.Si)	3.42 (3.Si)	3.84 (2.Sb)	4.79 (3.Si)
'T4'	-5.05	2.76 (1.Si)	2.97 (3.Si)	3.84 (2.Sb)	4.73 (6.Si)

Tableau VIII.4 : Sb/Si(111) 0.5MC : Energies d'adsorption, distances, nombre et nature de proches voisins Sb-Si pour chaque site d'adsorption

Site	Ead (eV/atome)	Distance 1 ^{ers} voisins (Å)	Distance 2 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 3 ^{èmes} voisins (Å)	Distance 4 ^{èmes} voisins (Å)
'Top'	-4.17	2.44 (1.Si)	3.91 (3.Si)	4.55 (6.Si)	5.48 (3.Si)
'H3'	-5.77	2.78 (3.Si)	3.35 (3.Si)	4.76 (3.Si)	5.10 (3.Si)
'T4'	-5.67	2.63 (1.Si)	2.88 (3.Si)	4.66 (6.Si)	4.81 (3.Si)

Tableau VIII.5 : Sb/Si(111) 0.25MC : Energies d'adsorption, distances, nombre et nature de proches voisins Sb-Si pour chaque site d'adsorption

En ce qui concerne les faibles recouvrements ($\theta=1/2MC$ et $\theta=1/4MC$) le comportement de l'antimoine sur la surface s'inverse complètement. En effet la stabilité des sites de haute coordinence (H3 et T4) continue à évoluer progressivement au détriment de la stabilité du site en Top. L'écart entre les deux positions devient très grand (1.6 eV/atome) pour $\theta=1/4MC$ (pris comme référence de l'adsorption de l'atome de Sb isolé) avec une

énergie d'adsorption de -5.77 eV/atome pour le site en cfc (H3) et -4.17 eV/atome pour le site en Top. Les liaisons Sb-Si sur le site H3 continuent aussi à s'écourter pour donner dans le cas de Sb isolé trois liaisons avec Si premiers voisins à 2.78\AA et trois autres avec Si seconds voisins à 3.35\AA . La préférence, ici, du site H3 peut être interprétée différemment suivant qu'on la considère comme la meilleure façon de maximiser le nombre de voisins de Sb et d'adopter le caractère métallique ou de retrouver un nombre de voisins proche de celui dans son propre volume (6 voisins (modèle théorique) ou 3 voisins à 2.91\AA et 3 autres à 3.35\AA (expérience)). Toutefois, il faut garder à l'esprit que la position réelle de l'atome de Sb dans son volume (Sb formant le sommet de deux pyramides) n'a rien à voir avec sa position adsorbé sur la surface Si(111).

VIII-A.2.b. Densités d'états

Afin de relier les différentes stabilités énergétiques à la structure électronique du système, on commence par reporter dans la figure VIII.3, pour chaque site d'adsorption, les différentes densités d'états pour $\theta=1\text{MC}$ dans le plan de Sb et le plan de Si d'en dessous (premier plan de Si(111) recouvert). Notons que dans tous les cas traités ici, les LDOS sont déplacées pour aligner les niveaux de Fermi correspondants.

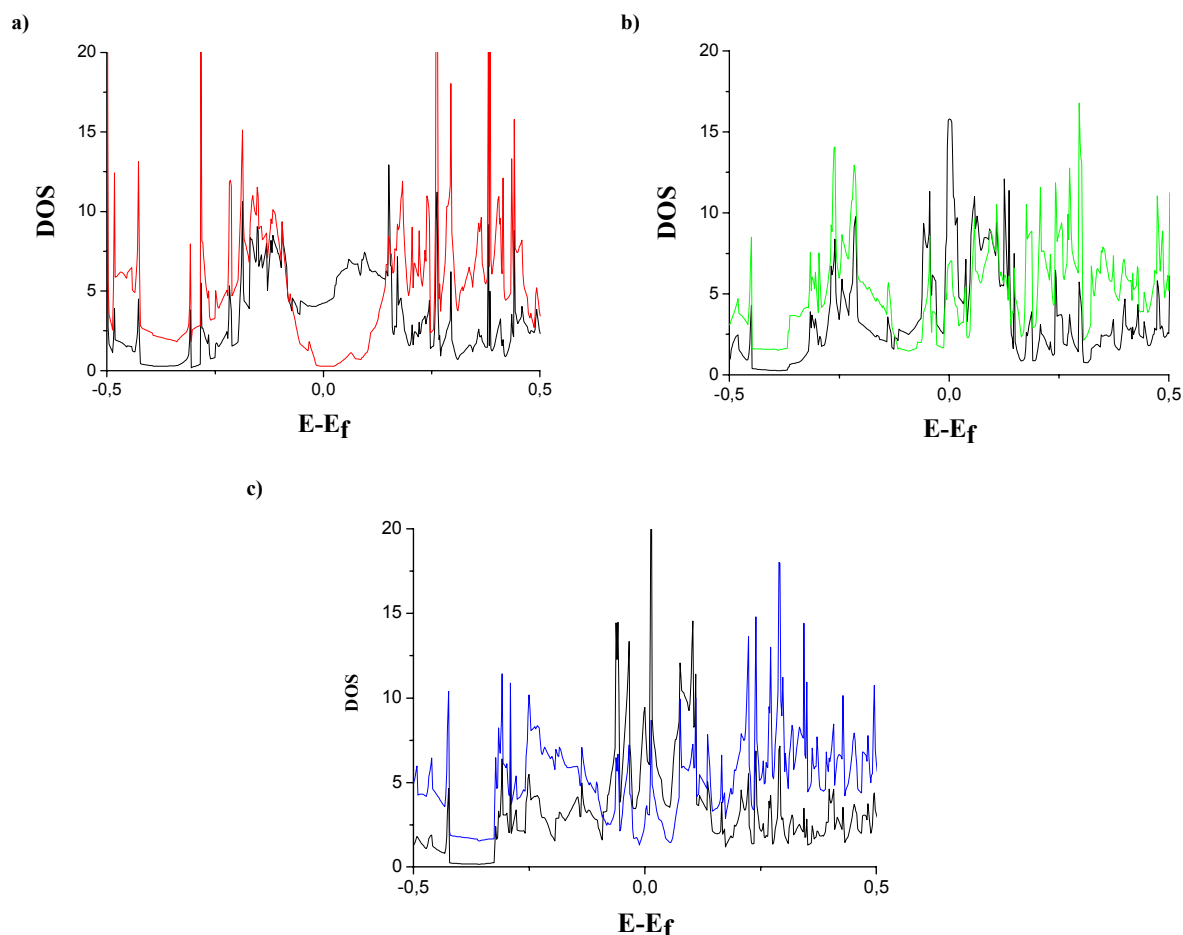


Figure VIII.3 : LDOS de la monocouche de Sb (trait noir) et de la surface de Si (111) (trait en couleurs) pour un recouvrement d'une monocouche : a) site en Top ; b) site en (T4) ; c) site en (H3).

La stabilité de la position apicale de l'antimoine vient de la disparition de l'état de surface de la densité locale du Si de surface, consécutive à la saturation de toutes les liaisons

pendantes. Il s'en suit une réapparition du gap du volume, qui implique une redistribution des états électroniques vers des états plus liants. Ainsi, Sb passive totalement la surface Si(111). On peut remarquer que cette passivation supprime aussi l'effet de surface ressenti dans les plans profonds de la couche (trop) mince. Les densités d'états des sites H3 et T4 indiquent plutôt un caractère métallique vu l'absence du gap et le fait du simple élargissement de l'état de surface.

En ce qui concerne l'évolution de la structure électronique en fonction du recouvrement, l'interprétation des LDOS n'est pas évidente. Plus précisément, pour apporter une explication *via* la densité d'états à la tendance du système à préférer le site H3 quand le recouvrement diminue, il faut comparer les différentes LDOS de surface pour $\theta=3/4$, $1/2$ et $1/4$ MC, ce qui veut dire dans chaque cas la densité moyenne de tous les atomes Si (inéquivalents) de la surface. On observe que, plus le recouvrement diminue, plus le nombre de liaisons pendantes augmente sur la surface (sites Si vacants) ce qui induit une grande perturbation sur les densités au voisinage du niveau de Fermi.

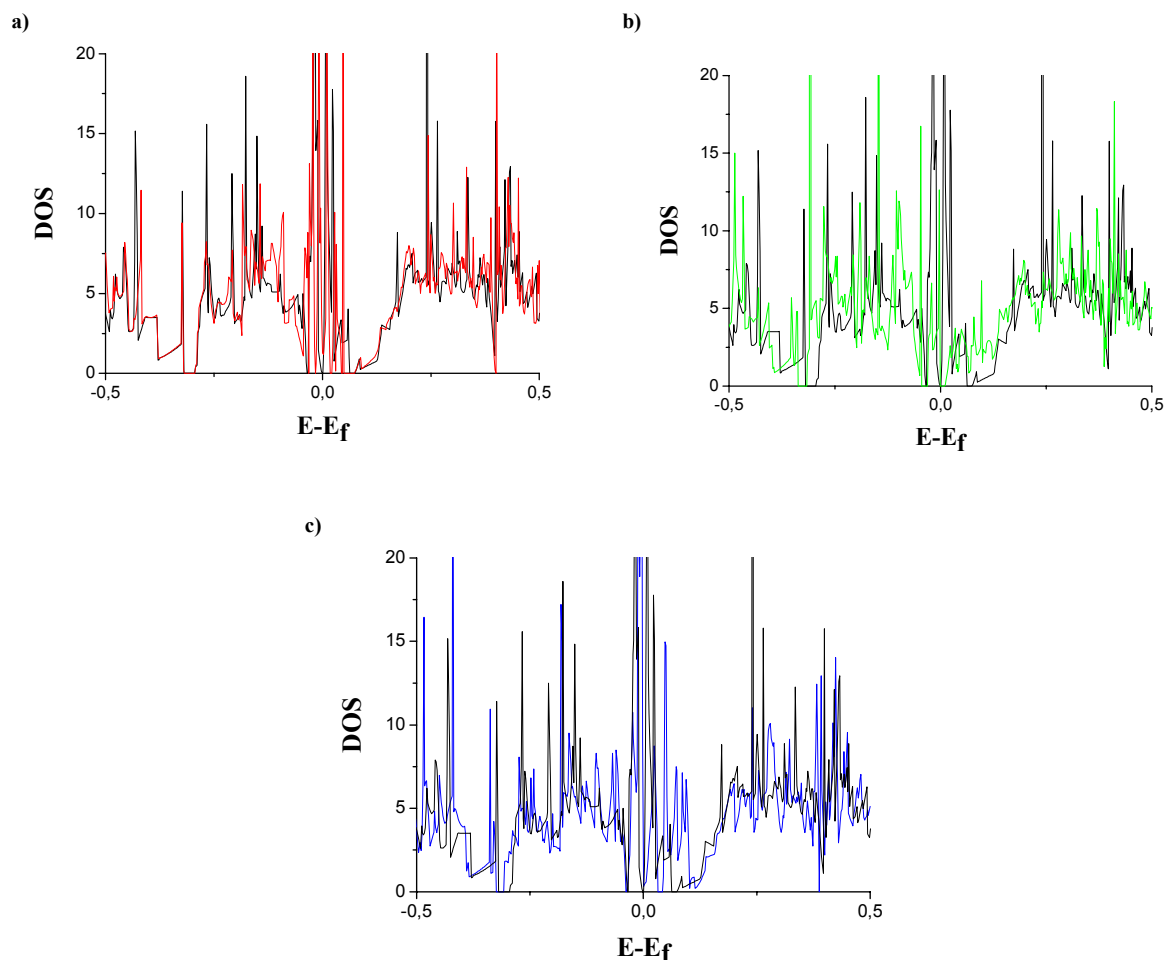


Figure VIII.4 : LDOS de la surface propre (trait noir) comparé à LDOS moyenne de la surface après le dépôt de Sb isolé (trait en couleurs) : a) site en Top ; b) site en (T4) ; c) site en (H3).

Sur la figure VIII.4 nous présentons la LDOS de la surface avant (trait noir) et après (trait en couleur) l'adsorption d'un atome isolé sur chacun des trois sites. Une interprétation rigoureuse de ces états devrait se faire en augmentant dans nos calculs le nombre de points K afin d'éviter les nombreux pics observés dans la bande de valence. Toutefois, étant donnée la taille de la supercellule (26 atomes), un tel investissement coûterait un très gros temps de

calcul pour un effet dont l'interprétation ne serait pas forcément possible. Nous n'avons pas analysé ici les LDOS de Sb qui ne présentent pas d'évolution très claire de leurs structures avec la nature du site.

Bien que les LDOS de Sb ne nous donnent pas d'information particulière, on note une signature du type de site sur les niveaux électroniques plus profonds, qui pourraient être analysés expérimentalement par la technique de photoémission de niveaux de cœur. Ainsi, on peut comparer sur la figure VIII.5, aux deux recouvrements extrêmes ($\theta=1/4$, et $\theta=1$), les positions des niveaux de cœur 4d de Sb pour les trois sites d'adsorption considérés avec celle de Sb en volume. On remarque que pour l'atome de Sb isolé sur la surface (figure VIII.5.a) le niveau de cœur de Sb adsorbé en site H3 coïncide exactement avec celui de l'atome de Sb du volume. Si le spectre de l'atome adsorbé en site T4 indique un léger décalage vers les hautes énergies ($\epsilon=0.01\text{eV}$), celui de l'atome Sb adsorbé en Top est considérablement déplacé ($\epsilon=0.08\text{eV}$). La coïncidence des états de cœur des sites ternaires avec celui du volume est cohérente avec le fait que l'antimoine isolé maximise son nombre de voisins Si pour tendre vers sa coordinence du volume. En ce qui concerne le recouvrement d'une monocouche, le déplacement des spectres (figure VIII.5.b) est moins significatif. Les états de cœur des différentes géométries d'adsorption sont tous autour de l'état de cœur du volume. L'information à retenir de cette analyse en vue d'expériences futures est donc la possibilité d'infirmer l'existence d'un mode d'adsorption apical aux faibles recouvrements par spectroscopie de niveaux de cœur, et de vérifier ainsi les prévisions de nos calculs théoriques.

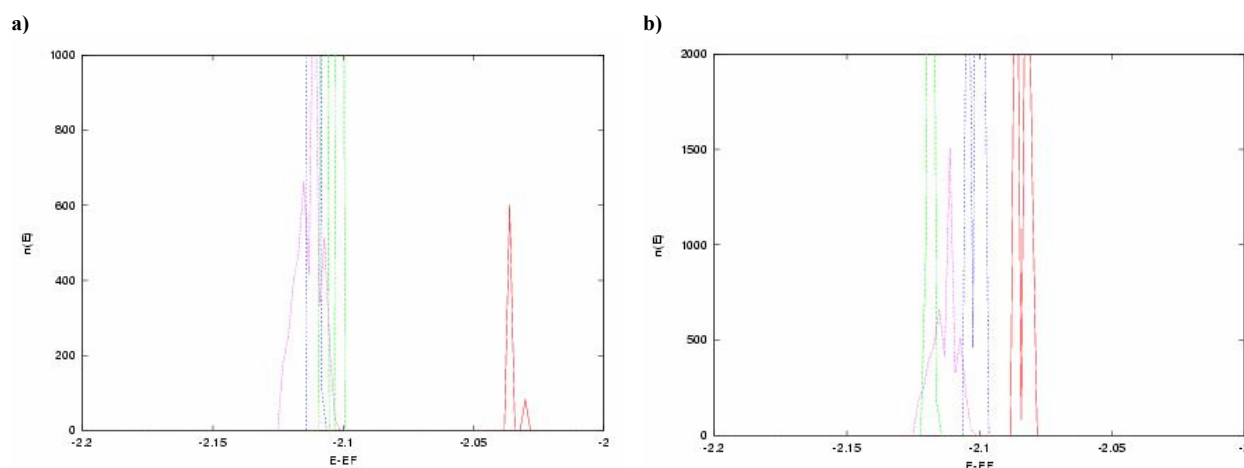


Figure VIII.5 : LDOS du niveau de cœur pour l'atome Sb volumique (violet) Sb en site H3 (bleu), Sb en site T4 (vert) et Sb en Top (rouge). a) $\theta=0.25\text{MC}$ et b) $\theta=1\text{MC}$.

VIII-A.2.c. Transferts de charges

Une dernière donnée issue de nos calculs concerne la redistribution de charge induite par l'adsorption, qui peut être expérimentalement observable et surtout servir de base à tout modèle semi-empirique prenant le relais des calculs *ab initio*. Rappelons que toute approximation doit traiter de façon auto-cohérente la charge, et que la conservation de celle-ci aux sites de défauts dans les métaux n'a aucune raison d'être généralisable aux semi-conducteurs. Nous présentons dans le tableau VIII.6 le nombre d'électrons au niveau de Fermi à l'intérieur des sphères atomique et dans les interstices pour le silicium et l'antimoine dans différentes configurations.

Sb volume		Si volume	
Sphères Rt	interstices	Sphères Rt	interstices
11.2	3.8 ⇒ fraction : 26%	3.6	0.4 ⇒ fraction : 11%

Surface 1x1		$\theta=1\text{MC}$ (Sb en Top)		Surface 2x2		$\theta=0.25\text{MC}$ (Sb en H3)	
Sphères Rt	interstices	Sphères Rt	interstices	Sphères Rt	interstices	Sphères Rt	interstices
Si1 : 3.445 Si2 : 3.560 Si3 : 3.574 Si4 : 3.580	⇒fraction de 11.78%	Si1 : 3.020 Si2 : 3.554 Si3 : 3.568 Si4 : 3.578 Sb : 11.771	⇒fraction de 38.80%	Si1 : 3.445 Si2 : 3.554 Si3 : 3.568 Si4 : 3.571	⇒fraction de 11.92%	Si1 : 3.147 Si2 : 3.474 Si3 : 3.563 Si4 : 3.578 Sb : 11.371	⇒fraction de 48.76%

Tableau VIII.6 : Remplissage au niveau de Fermi dans les sphères Rt et les interstices pour Sb et Si de la surface mince avant et après le dépôt de Sb : SiX est équivalent au Si du plan X. Dans le cas de la surface 2x2 est présenté le remplissage moyen de tous les Si du plan X (X=4 équivaut au Si du centre de la couche mince). Les fractions représentent le pourcentage des électrons dans la région interstitielle calculé par rapport au nombre total d'électrons dans Si et Sb. Les caractères gras réfèrent aux atomes subissant un transfert de charge important.

Le premier résultat concerne la surface de Si pure (comparée au remplissage du volume). On constate qu'il n'y a pratiquement pas de transfert (un léger déficit de 4%), indiquant que l'hypothèse de neutralité utilisée par M. Ladevèze [51] (cf. chapitre précédent) n'était somme toute pas si mauvaise.

Lors de l'adsorption, on constate que le transfert de charge s'effectue de Si vers Sb. L'antimoine gagne des électrons, en bon accord avec le critère thermochimique que Sb est plus électronégatif que Si. Ce résultat est aussi en bon accord avec des résultats expérimentaux de spectroscopie haute résolution [65].

VIII-A.3. Evolution de l'énergie d'adsorption avec le recouvrement

La figure VIII.6 récapitule les résultats des tableaux VIII-2/5 pour illustrer la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du recouvrement.

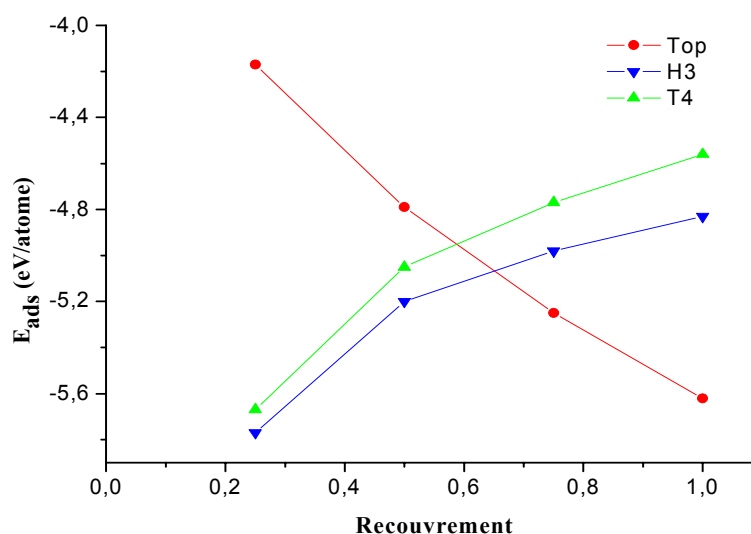


Figure VIII.6 : Evolution de l'énergie d'adsorption en fonction du recouvrement pour les sites Top, T4 et H3.

On retrouve bien sûr le résultat spectaculaire déjà annoncé, à savoir la transition du mode d'adsorption entre site ternaire à faible recouvrement et site apical à fort recouvrement. En ce qui concerne les stabilités respectives du site H3 et T4, les choses ne sont pas très claires : le site H3 est plus stable que le site T4 quelque soit le recouvrement mais de si peu qu'une contribution entropique ou/et une relaxation locale peut parfaitement renverser leur ordre de stabilité. La transition de site ternaire/apical se traduit sur la figure par le fait que les courbes $E_{\text{ads}}(\theta)$ des deux types de sites se croisent aux environs de $\theta = 0.7\text{MC}$. Mais ce qui est encore plus surprenant, c'est que ces deux courbes varient avec des pentes de signe opposé ! En effet quand l'énergie d'adsorption de l'atome adsorbé en site H3 et T4 diminue (en valeur absolue) avec le recouvrement, celle du site en top augmente. Ces évolutions traduisent des natures d'interaction entre adatoms Sb, en partie *via* le substrat de Si, qui sont fondamentalement différentes puisque la pente positive (H3, T4) indique des interactions répulsives entre les atomes de Sb en site ternaire alors que la pente négative (Top) signifie que ces mêmes adatoms interagissent entre eux de façon attractive lorsqu'ils sont en position apicale !

Si l'on ne s'intéresse maintenant qu'aux valeurs les plus stables de l'énergie d'adsorption (figure VIII.7.a), nous distinguons deux régimes de variation de l'énergie avec le recouvrement. Dans le premier régime (j), $\theta < 0.7\text{MC}$, l'énergie d'adsorption augmente avec le recouvrement mettant en évidence une interaction effective de nature répulsive entre adatoms Sb. Au contraire, dans le deuxième régime (jj), $0.7 < \theta < 1\text{MC}$, l'énergie d'adsorption décroît avec le recouvrement, signature d'une interaction effective de nature attractive qui stabilise le système au delà de $\theta = 0.7\text{MC}$.

Une conséquence importante du fait que ce croisement a lieu entre deux courbes de pentes de signe opposées et non pas de même signe (en général négative) comme c'est souvent le cas, est que la transition se fait à énergie à peu près constante, entre les deux valeurs sensiblement égales des deux recouvrements extrêmes : $E_{\text{ads}}(\theta=0.25) = -5.77\text{eV/atome}$ et $E_{\text{ads}}(\theta=1) = -5.62\text{eV/atome}$. On aboutit donc en première approximation à une énergie d'adsorption quasi-constante avec le recouvrement qui nous rappelle le comportement quasi-Langmuir de nos isothermes expérimentales. Si l'on regarde les choses plus en détail, on constate que les deux régimes révélés par le calcul permettent d'interpréter ceux qui avaient été mis en évidence expérimentalement pour rendre compte des déviations des isothermes par rapport au comportement de type Langmuir et que nous rappelons dans la figure VIII.7.b. La transition, entre un régime d'interactions répulsives (théorie : (j)) ou nulles (expérience : (i)) en dessous de 0.7 ML et un régime d'interactions attractives ((ii) et (jj)) conduisant à la formation d'une phase 2D au-dessus, est donc la conséquence d'une transition de mode d'adsorption !

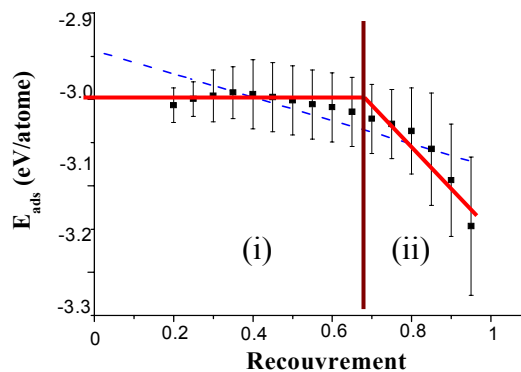
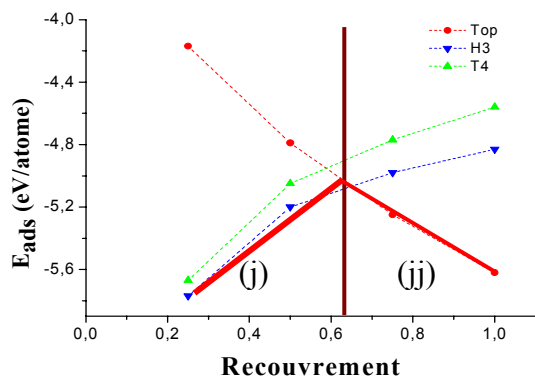


Figure VIII.7.a : Evolution de l'énergie d'adsorption la plus stable en fonction du recouvrement (trait plein rouge). Le régime (j) correspond à la stabilité du site H3 et le régime (jj) correspond à la stabilité du site en Top.

Figure VIII.7.b : Evolution de l'énergie d'adsorption en fonction du recouvrement calculé à partir des isothermes expérimentales.

Quant à ce changement de site, son origine est à relier à la mémoire qu'a Sb de sa coordinence volumique. Il choisit ainsi quand il est isolé de s'adsorber sur le site H3 où il maximise son nombre de voisins Si. Puis, plus le recouvrement augmente, plus le système est déstabilisé par l'interaction répulsive entre les atomes Sb. A partir de $\theta = 0.7MC$ où le nombre de voisins Sb-Sb augmente considérablement, il bascule en site apical afin de minimiser son nombre de voisins Si, saturant ainsi toutes les liaisons pendantes et passivant la surface. Ce scénario est cohérent avec nos résultats expérimentaux ainsi qu'avec d'autres résultats rapportés dans la littérature [50]. L'apparition d'une phase bidimensionnelle à partir d'un recouvrement critique ($\theta_{c,eq} > 0.7MC$) va bien dans le sens du changement d'une interaction répulsive à une interaction attractive. La position des atomes dans les structures ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ et 2×1) rapportée pour les recouvrements d'une monocouche correspond bien au site apical, au-dessus de l'atome de Si du premier plan de la surface (légèrement décalé). Le site préférentiel des atomes de Sb pour les faibles recouvrements rapporté par H. B. Elswijk et al. [21] correspond bien lui aussi, comme prédit ici, au site de symétrie ternaire (T4).

VIII-B. Modes de substitution

Pour compléter notre étude du comportement de Sb sur la surface nominale Si (111), nous avons aussi testé un éventuel processus de substitution, malgré la tendance à la séparation de phase volumique de l'alliage SbSi. A cette fin nous analysons deux cas extrêmes susceptibles de se produire, soit la substitution partielle (un seul atome Si substitué sur quatre) soit la substitution totale de la couche de silicium. Rappelons cependant que si la première a été évoquée par quelques auteurs comme étant un processus possible pendant les premiers stades de l'adsorption [21, 31], la dernière n'existe pas dans le cas de l'antimoine (c'est plutôt le cas de As/Si(111) [50]).

Nous utilisons les mêmes surfaces que celles utilisées pour l'adsorption c'est à dire la surface 1×1 pour la substitution totale du premier plan de Si et la surface 2×2 pour la substitution partielle. L'énergie de substitution est calculée comme la différence entre le système final subissant la substitution de N_{Sb} atomes de Si par Sb et le système initial formé

de la couche mince Si (111) pourvue de N atomes de Si et les atomes de Sb dans leur phase vapeur :

$$E_{sub} = \frac{E_{tot(Sb/Si)} - (E_{tot(Si(111))} - N_{Sb} E_{tot(Si(volume))})}{N_{Sb}} - E_{vap(Sb)}. \quad (2)$$

Les atomes Si substitués sont supposés se retrouver dans des crans, donc à leur énergie de volume. Pour désigner les sites de la surface pouvant accueillir l'atome Sb substitué à l'atome Si de surface, on se permettra par analogie avec les notations en adsorption de continuer de parler de site "Top" pour la substitution de réseau (Sb prend la place de Si substitué voir figure VIII.8) et de site "H3" pour la substitution de réseau inversé (Sb se met sur le grand creux et inverse la structure hexagonale du substrat). Nous ne considérerons pas ici le site "T4", qui correspond à la substitution en faute d'empilement (Sb se met au-dessus de Si du second plan) et qui est particulièrement défavorable. Comme pour le cas de l'adsorption nous relaxons la distance verticale qui sépare l'atome de Sb de la surface Si pour chacun des sites de substitution.

Sb/Si(111): substitution

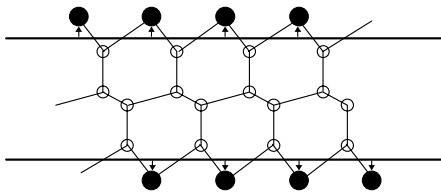


Figure VIII.8 : Modèle schématique de substitution complète en réseau (Top) (Sb (symboles pleins), Si(symbole vide), les deux traits représentent le plan virtuel des Si substitués).

Les résultats de la substitution totale et partielle illustrés par les courbes de la figure VIII.9. montrent que la substitution totale du plan Si et l'incorporation en site de réseau et en réseau inversé stabilisent le système autant que l'adsorption, avec des valeurs d'énergie de substitution respectives de -5.87 eV/atome et -5.79 eV/atome. En ce qui concerne la substitution partielle, le scénario d'un atome de Sb substituant un atome de Si de la surface et se logeant en réseau inversé (H3) est très improbable. Cependant son incorporation à la place du Si substitué (substitution partielle (Top)) donne une énergie à peine moins stable que la substitution totale en site de réseau.

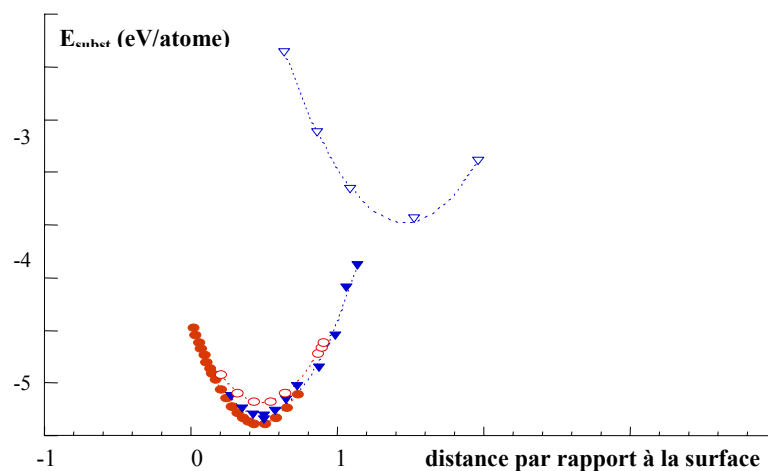


Figure VIII.9 : Substitution de Si par Sb : Energie de substitution totale (symbole plein) et partielle (symbole vide) en fonction de la distance par rapport au premier plan Si de la surface Si(111). Les symboles en rouge représentent la substitution en site de réseau et les symboles en bleu représentent la substitution en réseau inversé.

Dans les trois cas les plus stables de la substitution (soit la substitution complète et partielle en site de réseau soit la substitution totale en site de réseau inversé), on remarque que la tendance de l'antimoine à maximiser son nombre de voisins contrôle fortement sa stabilité (tableau VIII.7).

Site de substitution	Nature de substitution	Esub (eV/atome)	Distance, nombre et nature des 1 ^{ers} voisins	Distance, nombre et nature des 2 ^{èmes} voisins	Distance, nombre et nature des 3 ^{èmes} voisins	Distance, nombre et nature des 4 ^{èmes} voisins
Site de substitution en réseau (Top)	Substitution totale	-5.87	2.56 (3.Si)	3.84 (6.Sb)	4.25 (3.Si)	4.61 (3.Si)
	Substitution partielle	-5.67	2.54 (3.Si)	3.86 (6.Si)	4.23 (3.Si)	4.60 (3.Si)
Site de substitution en réseau inversé (H3)	Substitution totale	-5.79	2.56 (3.Si)	3.84 (6.Sb)	4.25 (3.Si)	4.41 (1.Si)
	Substitution partielle	-3.97	2.65 (2.Si)	3.15 (3.Si)	4.66 (3.Si)	4.96 (3.Si)

Tableau VIII.7 : Substitution partielle et totale selon les sites : énergie de substitution, distance, nombre et nature des proches voisins.

Il est tentant maintenant de tracer, comme pour les énergies d'adsorption (Fig. VIII.6), les courbes représentant l'évolution de l'énergie de substitution en fonction de la concentration d'atomes incorporés. C'est illustré sur la figure VIII.10. La comparaison de ces deux figures appelle un certain nombre de commentaires :

- Le site Top est favorable sur toute la gamme de concentration. Contrairement au cas de l'adsorption, on n'observe pas de changement de site préférentiel avec la concentration, même si on n'en est pas loin pour la couche complète.
- Les énergies d'incorporation sont très similaires à celles de l'adsorption. Il faut rappeler cependant que les références énergétiques ne sont pas équivalentes dans les deux cas, ce qui nous empêche de faire une comparaison trop quantitative. Nos résultats suggèrent seulement une compétition possible entre les deux mécanismes. Le fait

d'observer l'incorporation du point de vue expérimental est donc probablement dû à des effets d'origine cinétique.

- Contrairement au cas de l'adsorption, les deux pentes ont ici le même signe, ce qui reflète une tendance à la démixtion dans le plan de surface (interactions effectives de nature attractive entre atomes Sb). L'incorporation peut donc se produire sans changement de tendance chimique entre volume et surface.

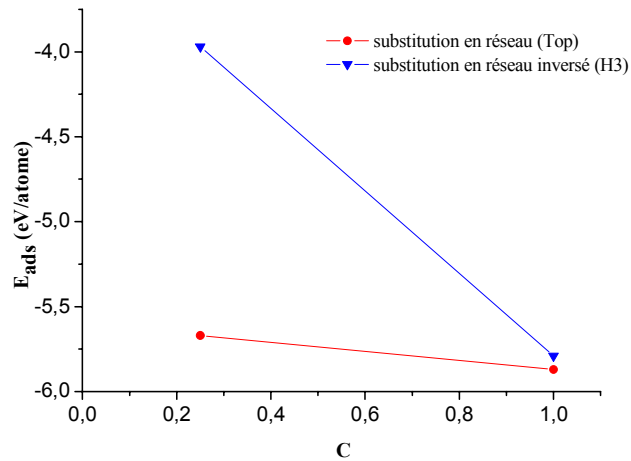


Figure VIII.10 : Evolution de l'énergie de substitution en fonction de la concentration d'atomes incorporés.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La physique de l'adsorption de Sb sur Si(111) s'est révélée extrêmement riche, les études expérimentales et théoriques conjointes que nous avons pu mener nous ayant conduits sur des chemins insoupçonnés. C'est notamment le cas de la mise en évidence d'une évolution de l'énergie d'interaction entre espèces adsorbées permettant de passer, au delà d'un certain recouvrement critique, d'un système à interaction effective de nature répulsive (théorie) ou nulle (expérience) à un système à interaction effective de nature attractive (théorie et expérience). C'est la transition entre un site d'adsorption de symétrie ternaire et un site d'adsorption apical qui est à l'origine du changement de nature de l'interaction latérale entre atomes d'antimoine.

Plus précisément, l'étude théorique (à 0K) permet d'imaginer un scénario lié à la tendance de l'antimoine de retrouver sa coordinence volumique. Ainsi, en début d'adsorption, les adatoms d'antimoine s'adsorbent sur des sites H3 où ils maximisent leur nombre de voisins Si. Lorsque le recouvrement augmente, le système est déstabilisé par les interactions répulsives entre atomes Sb. Ainsi, au-delà d'un certain recouvrement critique où le nombre de voisins Sb-Sb augmente considérablement, les sites préférentiels d'adsorption deviennent les sites apicaux permettant de minimiser le nombre de voisins Si. Au vu de cette argumentation, on peut s'attendre à retrouver ce type de transition de façon assez générale dès lors que l'espèce adsorbée présente une structure cristallographique de volume de faible compacité (ce qui est rarement le cas des métaux).

Ce scénario permet d'expliquer en grande partie les résultats expérimentaux, bien qu'ils soient obtenus à plus haute température (aux alentours de 1000 K). En effet la différence en énergie entre les deux sites préférentiels aux deux recouvrements extrêmes (atomes isolés et couche complète) est suffisante pour que les effets entropiques ne puissent pas inverser la tendance. Ainsi le scénario proposé est-il compatible avec les isothermes expérimentales d'adsorption/désorption qui, bien que présentant une allure continue, semblent receler une transition entre deux domaines d'adsorption.

Les isothermes ainsi construites décrivent, au premier ordre, une situation d'adsorption d'un fluide supercritique avec transition continue entre une phase diluée et une phase dense. Ce comportement est un peu contradictoire avec notre interprétation des cinétiques d'adsorption/désorption qui mettent en évidence une condensation 2D brutale pour un recouvrement de l'ordre de 0.7 monocouche. Cependant, divers faits nous permettent de penser qu'il existe réellement une condensation 2D autour de 0.7 monocouche. Il s'agit (1) de l'existence de la phase d'équilibre $5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$, une structure assez complexe reportée pour $\theta > 0.7MC$, par la plupart des auteurs, (2) de l'apparition d'un régime attractif au delà de $\theta > 0.7MC$, (3) de la modélisation phénoménologique des courbes cinétiques qui a permis d'ajuster l'état stationnaire à l'aide d'une condensation 2D augmentée de la présence de quelques atomes en seconde couche. Ces atomes de seconde couche peuvent éventuellement se désorber sous forme de monomères ou de dimères mais leur énergie de désorption, plus faible que celle des atomes de Sb de la première couche (à cause de l'interaction supplémentaire Sb/Si), ne peut en aucun cas donner lieu à l'apparition d'une augmentation de l'énergie d'adsorption telle que celle relevée expérimentalement et théoriquement.

Ainsi reste ouverte la question de l'absence de marche correspondant à la condensation sur les isothermes. Deux explications peuvent être avancées. La première consiste simplement à supposer que, compte tenu des barres d'erreur, il nous est impossible d'observer une telle marche et dans ce cas, l'utilisation d'autres techniques expérimentales qui mesurent directement les quantités adsorbées sur la surface nous permettra de diminuer la taille des barres d'erreurs. La seconde explication pourrait être liée à la nature supercritique du fluide adsorbé dans le domaine de température étudié. Ainsi pourraient exister dans le fluide supercritique des fluctuations de densité permettant d'atteindre localement des recouvrements suffisants pour amorcer la condensation 2D. La signature cinétique (généralement meilleure que la signature à l'équilibre) pourrait alors être plutôt liée à la coalescence des îlots 2D. Il nous semble que dans l'état actuel de nos résultats nous avons tous les ingrédients nécessaires pour développer une simulation Monte Carlo qui pourrait permettre à court terme de répondre à certaines des questions ainsi posées.

Enfin, notre travail ouvre plusieurs perspectives à long terme. Il s'agit par exemple de vérifier expérimentalement l'effet de la transition de site sur les niveaux de cœur de l'antimoine, ou de suivre par diffraction des rayons X la dynamique d'apparition puis de complétion des différentes phases 2D identifiées. Dans les deux cas l'utilisation du rayonnement synchrotron est nécessaire pour des raisons de brillance, d'intensité, de dynamique et donc de sensibilité à la surface.

Par ailleurs, si la condensation 2D supposée semble n'avoir qu'un faible effet sur l'énergétique ou la thermodynamique du système, il pourrait en être autrement en terme de contraintes induites à la surface. En effet, de façon intuitive, la condensation bidimensionnelle d'un gaz en une phase dense doit donner naissance à des variations de contraintes de surface importantes. Ce sont ces variations qui peuvent être mesurées et/ou calculées, sachant que nous disposons au laboratoire d'un bâti de mesure de la variation de contrainte de surface basé sur la méthode de la courbure (interféromètre optique). Ces mesures pourraient être éventuellement couplées à une modélisation atomistique de l'adsorption avec un potentiel effectif dépendant de la distance qui, outre l'analyse de la structuration de surface, permettra d'étudier la relaxation des contraintes.

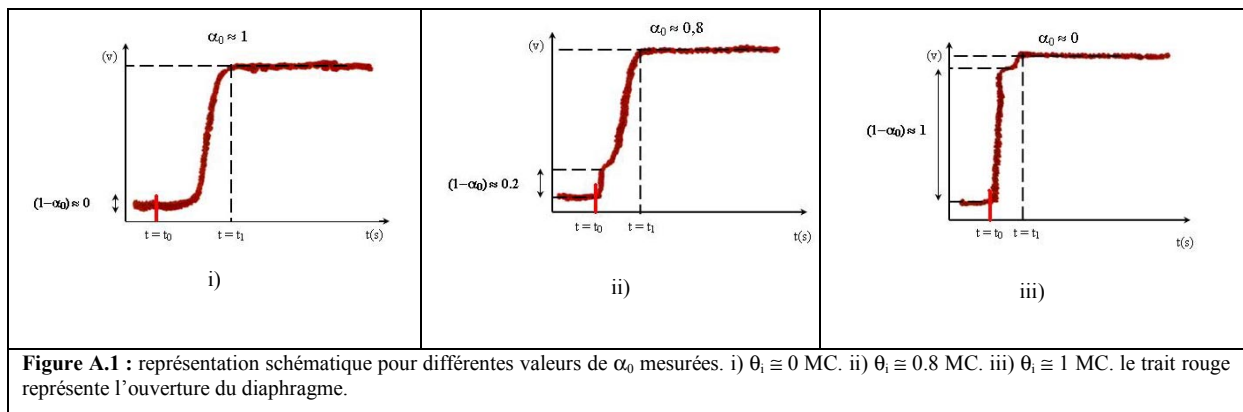
APPENDICE A

A. Coefficient de collage

Afin de calculer la variation du coefficient de collage avec le recouvrement Müller et al. [5] ont procédé de la manière suivante :

L'échantillon de Si est maintenu à une température constante de 400 °C et est exposé à un flux préalablement étalonné. La première étape consiste à envoyer une quantité d'antimoine connue de façon à obtenir une surface de Si initialement recouverte (θ_i). Rappelons qu'à cette température rien ne désorbe. L'étape suivante consiste à enregistrer la cinétique de l'adsorption sur ce substrat déjà recouvert. On ouvre le diaphragme à $t=t_0$, une fraction $(1-\alpha_0)$ est alors réfléchi (surface partiellement recouverte pour $\theta_i > 0$ MC), puis le signal augmente progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre à $t=t_1$.

L'expérience est ainsi refaite pour plusieurs recouvrements initiaux. Les différentes valeurs de α_0 sont mesurées comme illustré dans la figure schématique suivant.



APPENDICE B

B. Caractéristique du détecteur

Les tétramères Sb_4 entrants dans le SM subissent plusieurs chocs avec les électrons accélérés de la chambre d'ionisation. Ils sont ionisés et aussi dissociés quand l'énergie des électrons est assez forte.

Pour mesurer les différentes espèces détectées par le SM on se met sur un des canaux configurés de la façon suivante :

Le canal 1 de sensibilité K_1 correspond à la détection de monomères Sb_1 de masse molaire 121g. Le centre de masse est 121.76 et la plage de détection comprend les isotopes allant de 121 (isotope naturel en 57.36%) à 123 (isotope naturel à 42.64%).

Le canal 2 de sensibilité K_2 correspond à la détection de dimères Sb_2 de masse molaire 242g. Et ainsi de suite pour les molécules Sb_3 et Sb_4 .

Dans le cas de l'énergie d'ionisation utilisée (100 eV), les tétramères Sb_4 sont uniquement dissociés en Sb_1 et Sb_2 avec un rapport $Sb_1/Sb_2=1.5 \pm 10\%$.

Soit le signal des monomères I_1 et le signal de dimères I_2 détectés respectivement sur le canal 1 et le canal 2. Le signal total de tétramères Sb_4 en résultant est :

$$I = I_1 + I_2, \quad (1)$$

avec $I_1 = K_1 n_{Sb1}$, $I_2 = K_2 n_{Sb2}$ et n_i le nombre de molécules i détectées. On note

$$I_1 / I_2 = \chi \tau \approx 1.5. \quad (2)$$

Avec $\chi = K_1 / K_2$ et $\tau = n_{Sb1} / n_{Sb2}$. On peut de même écrire l'équation (1) sous la forme

$$I = K_1 [n_{Sb1} + 1/\chi \cdot n_{Sb2}]. \quad (3)$$

I doit être une constante à l'équilibre. On doit donc en traçant la quantité $[n_{Sb1} + 1/\chi \cdot n_{Sb2}]$ trouver une variable χ telle que cette quantité soit une constante.

La figure présentée ci dessous illustre ce résultat. Dans cette figure les signaux ISb_1 et ISb_2 sont enregistrés pour une valeur de flux incident de 3.24 atomes/s/cm².

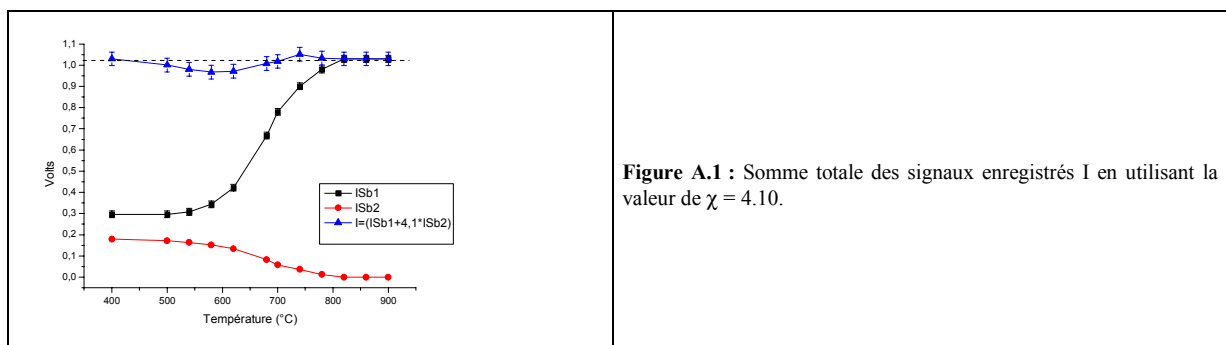


Figure A.1 : Somme totale des signaux enregistrés I en utilisant la valeur de $\chi = 4.10$.

Le coefficient χ ne variant quasiment pas avec le flux est calculé à partir de la différence des signaux ISb_1 et ISb_2 mesurés dans les températures limites de 900°C et 400°C.

$$\chi = \frac{I_{Sb1}^{900^\circ C} - I_{Sb1}^{400^\circ C}}{I_{Sb2}^{400^\circ C}} \approx 4.10.$$

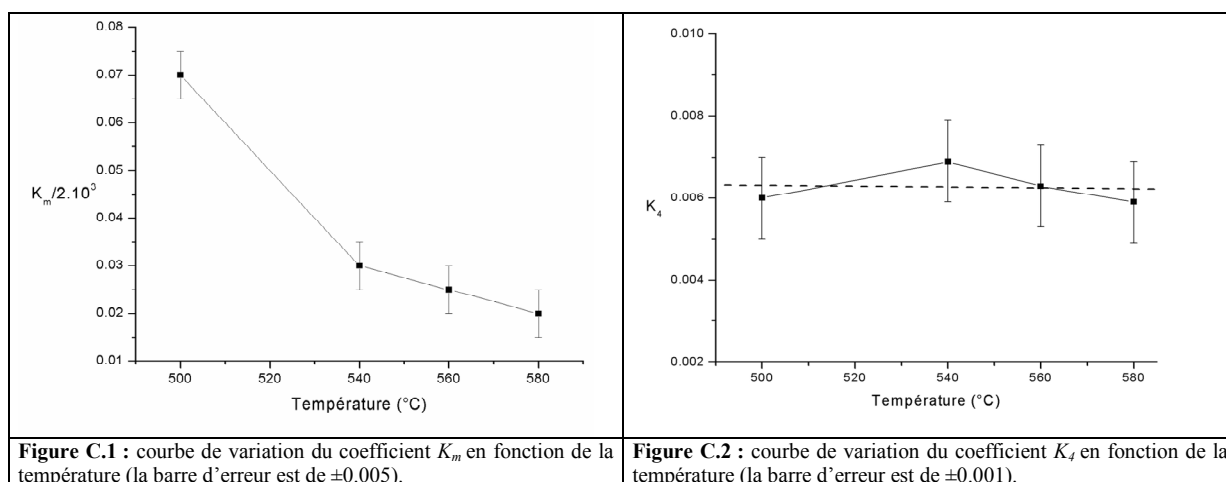
On calcule alors la somme des deux signaux comme indiqué dans l'expression (3) et on a une valeur constante de I à peu près égale à 1.033 ± 0.034 .

En utilisant la relation (2) avec la valeur χ obtenue, on trouve $\tau = n_{Sb1}/n_{Sb2} = 6.15$. On en déduit alors, que quand une molécule d'antimoine est émise de la surface de silicium, on a après dissociation dans la chambre d'ionisation du SM une moyenne de 3.44 atomes sous forme de monomère et 0.56 atomes sous forme de dimère.

APPENDICE C

C.1. Estimation des paramètres K_m et K_4

Nous avons essayé d'ajuster les courbes des cinétiques d'adsorption avec le modèle de Barnett [6] en fonction des deux paramètres K_m et K_4 dans un intervalle de température compris entre 500°C et 600°C. Les résultats obtenus sont présentés ci dessous :



On remarque que le coefficient de désorption K_4 est quasiment indépendant de T (dans le domaine de température considéré). Le coefficient de migration des espèces Sb_4 , K_m diminue d'un facteur 3.5 entre $T=500^\circ\text{C}$ et $T=580^\circ\text{C}$. Le rapport K_m/K_4 varie entre $2.3.10^4$ et $0.6.10^4$, valeur un peu plus importante que celle trouvée dans le cas du silicium (100) soit $K_m/K_4=10^3$ [6]. Ceci est probablement à mettre en relation avec la différence d'orientation du substrat.

C.2. Coefficient de collage

On présente dans ce qui suit un modèle inspiré de celui proposé par P. Kisliuk [26] pour calculer le coefficient de collage $\alpha(\theta)$.

Soit un système où toutes les molécules de gaz incidentes sont physisorbées et accommodées sur la surface. Si le coefficient de collage est différent de l'unité, il existe alors une probabilité $1-\alpha(\theta)$ pour que ces molécules puissent se chimisorber et désorber.

Modèle :

Les molécules X_i incidentes sont considérées comme des précurseurs physisorbés formant un réservoir pour la chimisorption. La molécule X_i est considérée assez petits pour qu'un seul atome parmi les i atomes la constituant soit en contact avec un site de surface. Ainsi la chimisorption ne peut avoir lieu que si (et seulement si) il existe autour de ce site ($i-1$) sites proches voisins vacants.

Hypothèses de base :

- La probabilité de migration et de désorption de la molécule physisorbée ne dépend que de l'état d'occupation (pour la chimisorption) du site sur lequel la molécule est adsorbée.
- Quand la molécule est physisorbée sur un site vacant, sa probabilité de chimisorption est proportionnelle au nombre de sites proches voisins vides.
- La distribution des sites occupés est aléatoire.

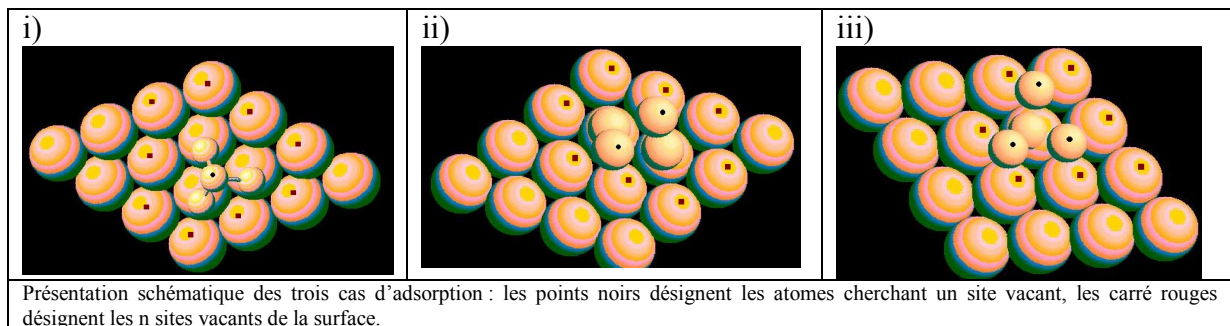
Soit θ la fraction des sites occupés de surface. La probabilité pour qu'un site sur lequel la molécule est physisorbée soit vide est $(1-\theta)$, pour que les n sites autour soient vacants est $(1-\theta)^n$, pour que tous les sites soient vacants sauf un est $n\theta(1-\theta)^{n-1}$, etc...

Soit P_a la probabilité pour qu'une molécule soit chimisorbée dans un site avant de désorber ou migrer vers un autre site. Cette probabilité devient $(n-1/n)P_a$ quand un site proche voisin est plein et $(n-2/n)P_a$ quand deux sites proches voisins sont pleins, etc..

La probabilité de chimisorption s'écrit alors :

$$P_{a1} = P_a (1-\theta) \left[(1-\theta)^n + \frac{(n-1)}{n} n\theta(1-\theta)^{n-1} + \frac{n-2}{n} \frac{n(n-1)}{2} \theta^2(1-\theta)^{n-2} + \dots + \frac{1}{n} \frac{n!}{(n-1)!} \theta^{n-1} (1-\theta) \right]$$

Essayons maintenant d'appliquer le même schéma au cas du tétramère de Sb_4 . En effet il est possible d'étudier statistiquement plusieurs configurations pour la molécule Sb_4 se physisorbant sur la surface afin de se chimisorber.



- i) Si on imagine que le tétramère Sb_4 se physisorbe sur la surface par la base (3 atomes) et se contente de trouver un seul site parmi les 9 sites de Si(111) autour pour se chimisorber (figure i), la probabilité de chimisorption s'écrit alors :

$$P_{a1} = P_a (1-\theta)^3 \left[(1-\theta)^9 + 8\theta(1-\theta)^8 + \dots + \theta^8(1-\theta) \right] = P_a (1-\theta)^4 \left[(1-\theta) + \theta \right]^8 = P_a (1-\theta)^4$$

- ii) Soit le tétramère Sb_4 se physisorbe sur la surface par le côté (dimère). La probabilité de chimisorption dépendrait alors que de l'existence de deux sites premiers voisins libres parmi les 8 sites possibles (figure ii).

$$P_{a1} = P_a (1-\theta)^2 \left[(1-\theta)^8 + 7\theta(1-\theta)^7 + \dots + 7\theta^6(1-\theta) \right] = P_a (1-\theta)^3 \left[(1-\theta) + \theta \right]^7 - \theta^7 = P_a (1-\theta)^3.$$

- iii) Enfin le tétramère Sb_4 se physisorbe sur la surface par "la tête" (un seul atome) et se chimisorbe que s'il existe trois sites vides parmi les 6 premiers voisins (figure iii).

$$P_{a1} = P_a (1-\theta)^4 \left[(1-\theta)^6 + 5\theta(1-\theta)^5 + \dots + 10\theta^3(1-\theta)^3 \right] = P_a (1-\theta)^2 \left[(1-\theta) + \theta \right]^5 - \theta^5 - 5\theta^4(1-\theta) \\ = P_a (1-\theta)^2 [1 + 4\theta^5 - 5\theta^4] \approx P_a (1-\theta)^{2.5 \pm 0.1}.$$

Sachant que ces différentes configurations existent ensemble, on écrit d'une façon générale la probabilité de chimisorption de la molécule Sb_4 :

$$P_{a1} = P_a (1-\theta)^n \text{ avec } 2.5 \leq n \leq 4.$$

Soit maintenant P_b la probabilité que la molécule physisorbée, séjournant sur un site vacant (le site vacant est supposé loger une des configurations précédentes), se désorbe. P_b' la probabilité que la molécule physisorbée, séjournant sur un site occupé, se désorbe. Les probabilités pour qu'une molécule physisorbée soit chimisorbée, désorbée, ou qu'elle migre sur un autre premier site visité sont respectivement :

$$P_{a1} = P_a (1-\theta)^n . \\ P_{b1} = (1-\theta) P_b + \theta P_b' . \\ P_{c1} = 1 - P_{a1} - P_{b1} = 1 - (P_a + P_b) + \theta(2P_a + P_b - P_b') - \theta^2 P_a .$$

Pour le second site visité, les probabilités correspondantes deviennent :

$$P_{a2} = P_{c1} P_{a1} . \\ P_{b2} = P_{c1} P_{b1} . \\ P_{c2} = P_{c1}^2 \text{ etc...}, \text{ pour } P_{a3} \text{ et } P_{a4}.$$

La probabilité de collage est alors la somme des probabilités d'être chimisorbé sur le premier, le second, le troisième, etc., site visité.

$$\alpha(\theta) = P_{a1} + P_{a2} + \dots = P_a (1-\theta)^n [1 + P_{c1} + P_{c1}^2 + \dots] = \frac{P_a (1-\theta)^n}{1 - P_{c1}} = \frac{P_a (1-\theta)^n}{P_a (1-\theta)^n + P_{b1}}.$$

Le coefficient de collage s'écrit alors :

$$\alpha(\theta) = \frac{(1-\theta)^n}{(1-\theta)^n + P}, \quad \text{avec } P = P_{b1}/P_a.$$

Le tableau ci dessous illustre les différentes valeurs des paramètres n et P obtenues par ajustement avec le modèle proposé pour plusieurs courbes cinétiques à basse température

Température (°C)	Flux (Å/s)	n	P
550	0.0445	3.4 ± 0.05	0.005 ± 3.10^{-4}
580	0.047	3.2 ± 0.2	0.009 ± 7.10^{-4}
550	0.039	2.25 ± 0.2	0.008 ± 5.10^{-4}
650	0.039	2.55 ± 0.3	0.009 ± 1.10^{-3}
550	0.071	4 ± 0.3	0.006 ± 1.10^{-4}

Ce tableau montre que les paramètres ajustables n et P dépendent de la température et du flux utilisé. Les meilleurs ajustements sont obtenus pour $2.25 < n < 4$.

Soulignons qu'il ne faudrait pas déduire du fait que n varie avec le flux que la "configuration d'arrivée" des molécules Sb_4 sur la surface varie avec le flux ! Le petit modèle statistique ainsi développé a simplement pour but de montrer que trouver $2.5 \leq n \leq 4$ est concevable.

APPENDICE D

D. Calcul de la pression saturante de l'antimoine**calcul de la pression de vapeur saturante de l'antimoine**

*Le tableau ci-dessous illustre la variation de la pression 3D de l'antimoine en fonction de la température tel que publiée par R. Honig [38]

P3D :=

 C:\P3D.dat

	0	1
0	750	-11
1	771	-10
2	799	-9
3	825	-8
4	855	-7
5	891	-6
6	929	-5
7	971	-4
8	1.021·10 ³	-3
9	1.079·10 ³	-2
10	1.158·10 ³	-1
11	1.303·10 ³	0
12	1.523·10 ³	1
13	1.833·10 ³	2
14	2.233·10 ³	3

*Température (*K) pour pression de vapeur (Torr)*

P3D =

définition des vecteurs de température et log(pression 3D)

n := 0,1..14

t_n := P3D_{n,0}

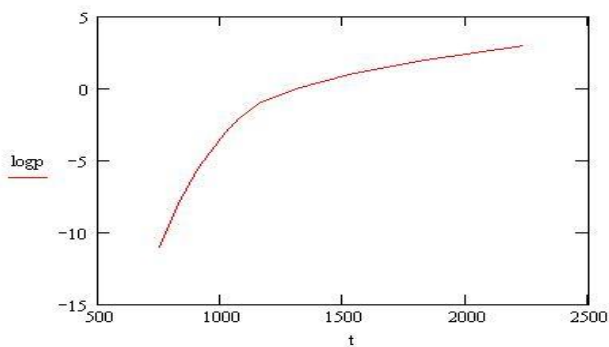
logp_n := P3D_{n,1}

	0
0	750
1	771
2	799
3	825
4	855
5	891
6	929
7	971
8	1.021·10 ³
9	1.079·10 ³
10	1.158·10 ³
11	1.303·10 ³
12	1.523·10 ³
13	1.833·10 ³
14	2.233·10 ³

t =

	0
0	-11
1	-10
2	-9
3	-8
4	-7
5	-6
6	-5
7	-4
8	-3
9	-2
10	-1
11	0
12	1
13	2
14	3

logp =

tracé des données

**R. Honig propose l'équation ci-dessous pour ajuster les courbes expérimentales $\ln P(Z)$ avec Z la température et U_n les coefficients caractéristique de l'élément en question.

$$\log P = U_0 Z^{-1} + U_1 \log Z + U_2 Z + U_3 Z^2 + U_4$$

Définition à partir du vecteur d'ajustement, la fonction puis les dérivées par rapport à chacun des paramètres (U_n).

$$\text{logpcalc}(z, u) := \begin{pmatrix} \frac{u_0}{z} + u_1 \cdot \log(z) + u_2 \cdot z + u_3 \cdot z^2 + u_4 \\ \frac{1}{z} \\ \log(z) \\ z \\ z^2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Définition de la tolérance de l'ajustement

$$\text{TOL} := 0.001$$

Définition des valeurs initiales des paramètres de calcul

$$\text{paramètre} := \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Calcul de l'ajustement

$$p := \text{ajustgen}(t, \text{logp}, \text{paramètre}, \text{logpcalc})$$

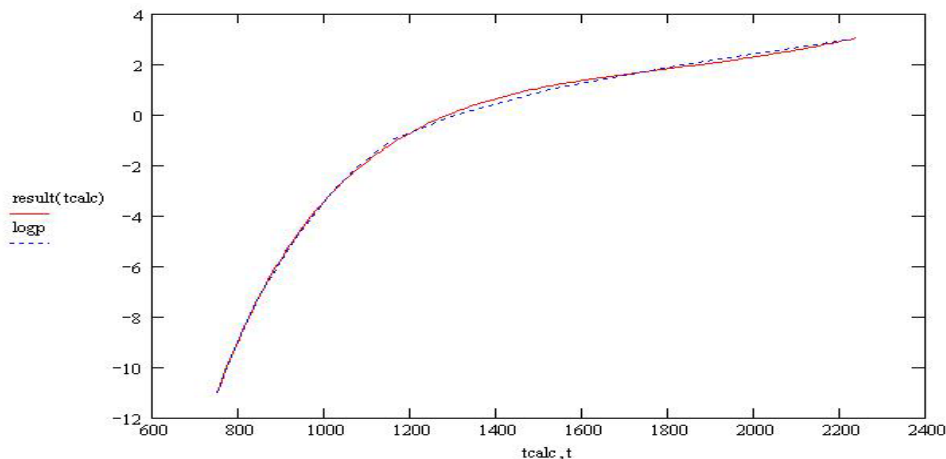
Résultat de l'ajustement

$$p = \begin{pmatrix} -3.85 \times 10^4 \\ 8.102 \\ -0.038 \\ 7.195 \times 10^{-6} \\ 41.157 \end{pmatrix}$$

Définition de la fonction résultat (1ère ligne du vecteur logpcalc)

$$t\text{calc} := 750, 760 .. 2240$$

$$\text{result}(t\text{calc}) := \text{logpcalc}(t\text{calc}, p)_0$$



En conclusion, pour une température donnée, la pression tridimensionnelle de l'antimoine s'écrit :

$$\log P = -3,85 \cdot 10^4 x T^{-1} + 8,102 x \log T - 0,038 x T + 7,195 \cdot 10^{-6} x T^2 + 41,157$$

REFERENCES

- [1] M. Ladevèze, Thèse de Doctorat à l'Université d'Aix Marseille II, spécialité : Science des Matériaux (1996).
- [2] M. Ladevèze, G. Tréglia, P. Müller et F. A. D'Avitaya, *Surf. Sci.* 395 (1998) 317.
- [3] S. Andrieu et F. A. D'Avitaya, *Surf. Sci.* 219 (1989) 277.
- [4] R. A. Metzger et F. G. Allen: *Surf. Sci.* 137 (1984) 397.
- [5] P. Müller, A. Ranguis, M. Ladevèze, F. Arnaud d'Avitaya et G. Tréglia, *Surf. Sci.* 417 (1998) 107.
- [6] S. A. Barnett, H. F. Winters et J. E. Greene, *Surf. Sci.* 165 (1986) 303.
- [7] I.V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (Singapore, 1995).
- [8] E. Bauer, *Z. Krist.* 110 (1958) 372.
- [9] P. Müller et R. Kern, *Appl. Surf. Sci.* 102 (1996) 6-11.
- [10] R. Kern et G. Lelay, *J. Phys. C4.* V38 (1977) 155.
- [11] I. Langmuir *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221 & *Phys Rev.* 8 (1916) 149.
- [12] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, coll. Savoirs Actuels, EDP. Sciences/CNRS éditions (2005).
- [13] G. Gerth et U. Abelmann, *Cryst. Res. Tech.* 24 (1989) 35.
- [14] J. Kisliuk. *J. Phys. Chem. Solids* 3 (1957) 95.
- [15] C. Y. Park, T. Abukawa, T. Kinoshita, Y. Enta, S. Kono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988), 147.
- [16] V. K. Paliwal, A. G. Vedeshawr, et S. M. Shivaprasad, *Phys. Rev. B.* 66 (2002) 245404.
- [17] W. Van. Willigan, *Phys. Lett. A.* 2 (1968) 80.
- [18] J. P. Mathieu, A. Kasteler et P. Fleury, *dictionnaire de physique*. Masson, Eyrolles (1991).
- [19] I. Hernandez-Calderon et H. Höchst, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 4961.
- [20] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov et S. I. Stenin, *Surf. Sci.* 227 (1990) 24.
- [21] H. B. Elswijk, D. Dijkkamp et E. J. V. Loenon, *Phys Rev B.* 44 (1991) 3802.
- [22] F. G. Allen, *J. Appl. Phys* 28 (1957) 1510.

-
- [23] K. Niwa et M. Yoshiyama, *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. III* 3 (1940) 75.
- [24] P. Müller, R. Kern, A. Ranguis et G. Zerwetz, *Europhys. Lett.*, 26 (1994) 461.
- [25] D. H. Rich, G. E. Franklin, F. M. Leisble, et al, *Phys. Rev B* 40 (1989) 11804.
- [26] P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids*, 5 (1958) 78-84.
- [27] G. Zerwetz Thèse de Doctorat à l'Université d'Aix Marseille III, spécialité : Science des Matériaux (1994).
- [28] R. Kern et G. Le Lay, *Journal de Physique, Colloque C4, supplément au n° 10, Tome 38* (1977) 155.
- [29] M. Tabe et K. Kajiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) 423.
- [30] S. Andrieu, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 1366.
- [31] R. G. Ryland, S. Hasegawa et E. D. Williams, *Surf. Sci.* 345 (1996) 22.
- [32] Y. Kusumi K. Fujita et M. Ichikawa, *Surf Sci* 372 (1997) 28.
- [33] S. M. Shivaprasad, V. K. Paliwal et A. Chaudhuri, *Appl. Surf. Sci.* 237 (2004) 93.
- [34] R.E. Schlier et H.E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 917.
- [35] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi et M. Takahashi, *Surf. Sci.* 164 (1985) 367.
- [36] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 120.
- [37] R.J. Hamers, R.M. Tromp et J.E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 1972.
- [38] F.J. Himpsel et T. Fauster, *J. Vac. Sci. Tech. A2* (1984) 815.
- [39] R. Honig. *RCA. Review.* (1962) 567.
- [40] E. Kaxiras, K. C. Pandey, Y. Bar-Yam et J. d. Joanno poulos, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2819.
- [41] T. Abukawa, C. Y. Park, et S. Kono, *Surf. Sci.* 201 (1988) L513.
- [42] K. H. Park, J. S. Ha, W. S. Yun, E. H. Lee, J. Y. Yi et S. J. Park, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 9267.
- [43] Y. J. Ko, K. H. Park, J. S. Ha et W. S. Yun, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 4588.
- [44] A. A. Saranin, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, O. Kubo, et al., *Surf. Sci.* 447 (2000) 15.
- [45] S. Andrieu, Thèse de Doctorat à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, spécialité : Physique (1990).
- [46] H. Guesmi, L. Lapena, A. Ranguis, P. Müller and G. Tréglià, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 076101.

-
- [47] M. E. Fisher, Rep. Prog. Phys. 30 (1967) 615.
- [48] V. K. Paliwal, A. G. Vedeshawr et S. M. Shivaprasad, Phys. Rev. B. 66 (2002) 245404.
- [49] P. Martensson G. Meyer N. M. Amer E. Kaxiras et K. C. Pandey, Phys. Rev. B. 42 (1990) 7230.
- [50] N. Metropolis, A. W. Metropolis, N. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- [51] M. Ladevéze et G. Tréglia, Sb/Si (111) désorienté : premiers éléments de modélisation – rapport de travail interne (1996).
- [52] S. Sawaya. , Thèse de Doctorat à l’Université d’Aix Marseille II, spécialité : Science des Matériaux 1999.
- [53] H. Rose, J. R. Smith et J. Ferrante, Phys. Rev. B 28 (1983) 1835.
- [54] J-P. Gaspard, A. Pellegatti, F. Marinelli et C. Bichara. Philos. Mag. B. 77 (1998) 727.
- [55] D. Becquet, Rapport de stage de DEA, Université d’Aix Marseille II, spécialité : Science des Matériaux (2001).
- [56] J. Tersoff, Phys. Rev. B. 56 (1985) 632.
- [57] D. Sander et H. Ibach, Landolt-Bornstein New Serie, Phys. of covered solid surf., V. III/ 42 (2000).
- [58] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) B864.
- [59] W. Kohen et L.J. Sham, Phy. Rev. 140 (1965) 1133.
- [60] P.Balha, K. Schwarz et J. Luitz, Wien 97. User’s Guide (1997).
- [61] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Masson V.2.1. (1991).
- [62] S. Albrecht, L. Reining, R. D. Sole et G. Onida, Pys. Rev. lett. 80 (1998) 4510.
- [63] F. Ducastelle, Order and Phase Stability in Alloys, North Holland (1991).
- [63] J. C. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, et al. Phys. Rev. B. 44 (1991) 3475.
- [64] A. Cricenti, C. Quaresima et al., Phys. Rev. B. 62 (2000) 9931.