



**HAL**  
open science

# Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium

François Varchon

► **To cite this version:**

François Varchon. Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00371946

**HAL Id: tel-00371946**

**<https://theses.hal.science/tel-00371946>**

Submitted on 30 Mar 2009

**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.

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER**

**Discipline : Physique**

Présentée par

**François Varchon**

## **Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium**

Soutenue le 8 décembre 2008 devant la  
commission d'examen composée de :

Rapporteur	Hugues Dreyse	Professeur, IPCMS Strasbourg
Rapporteur	Wolf-Dieter Schneider	Professeur, EPFL Lausanne
Examineur	Annick Loiseau	Directeur de Recherche, LEM Chatillon
Examineur	Xavier Blase	Directeur de Recherche, IN Grenoble
Examineur	Jean-Christophe Charlier	Professeur, UCL Louvain-la-Neuve
Directeur de thèse	Laurence Magaud	Chargée de Recherche, IN Grenoble
Directeur de thèse	Pierre Mallet	Chargé de Recherche, IN Grenoble

Thèse préparée au sein de l'Institut Néel, département MCMF, équipe TSNPE,  
CNRS/UJF, Grenoble.



# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Didier Mayou, Benoit Boulanger et Alain Fontaine de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie Xavier Blase d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse, mes deux rapporteurs Wolf-Dieter Schneider et Hugues Dreyse pour leur lecture attentive du manuscrit, ainsi que Annick Loiseau et Jean-Christophe Charlier pour le grand intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Cette thèse a été effectuée sous la direction de Laurence Magaud et de Pierre Mallet que je remercie chaleureusement pour leur disponibilité et pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long des trois dernières années. Ma reconnaissance s'adresse aussi à Jean-Yves Veuillen qui a été quasiment un troisième directeur de thèse, pour avoir participé à la relecture finale du manuscrit et pour avoir eu la patience de répondre avec précision à mes nombreuses questions.

Je souhaite remercier toutes les personnes du laboratoire ou d'ailleurs qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Je pense tout particulièrement à Claire Berger, Edward Conrad, Walter de Heer et à toute leur équipe d'Atlanta qui ont lancé les premières recherches sur la thématique du graphène sur carbure de silicium et avec qui nous avons étroitement collaboré.

Il serait vain d'essayer de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à un moment ou un autre de la thèse. Je me limiterai donc ici à remercier Stephan Roche pour ses encouragements et ses conseils en matière de post-docs ainsi que Nathalie Bourgeat-Lami pour le rôle crucial qu'elle a joué dans les trois derniers mois.

De manière générale je souhaite remercier tout le personnel du laboratoire qui fait de ce lieu un endroit où il est agréable de venir travailler.

Je remercie Pierre avec qui j'ai partagé le bureau/bocal D313 pendant toutes ces années, Philipp, Charles, Pierre-Nicolas, Amit, Axel, Bich, Nicolas et Fanny qui assure la relève et à qui je souhaite une bonne réussite.

Enfin je remercie ma famille et surtout mes parents qui se sont occupés du pot de thèse presque intégralement, Cécile et Fabien pour être là en toutes occasions, Pascale, Florent, Mathieu et Yoann pour être venu assister à ma soutenance, Jean, Anne et Arnaud pour avoir suivi l'événement en différé et enfin Sylvain qui a pris exprès un congé pour venir le jour J.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduction au graphène</b>	<b>5</b>
1.1 Le graphène, un objet théorique . . . . .	6
1.1.1 Structure cristallographique du graphène . . . . .	7
1.1.2 Structure électronique complète . . . . .	9
1.1.3 Propriétés exotiques du graphène . . . . .	11
1.1.3.1 Structure électronique en « cône de Dirac » . . . . .	11
1.1.3.2 Symétrie de la fonction d'onde . . . . .	13
1.2 Mise en évidence expérimentale et résultats physiques . . . . .	16
1.2.1 Graphène exfolié . . . . .	16
1.2.1.1 Présentation de la méthode . . . . .	16
1.2.1.2 Principaux résultats expérimentaux . . . . .	18
1.2.1.3 Conclusion et limites de la méthode . . . . .	21
1.2.2 Graphène sur SiC . . . . .	22
1.2.2.1 Le carbure de silicium . . . . .	23
1.2.2.2 Graphitisation du SiC . . . . .	25
1.2.2.3 Graphène sur SiC(0001) : résultats expérimentaux .	26
1.2.2.4 Graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) : résultats expérimentaux .	31
1.3 Conclusion et questions ouvertes . . . . .	34
<b>2 Techniques d'investigation</b>	<b>41</b>
2.1 Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	41
2.1.1 Introduction . . . . .	41
2.1.1.1 Généralités . . . . .	41
2.1.1.2 Approximation adiabatique . . . . .	42
2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	43
2.1.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . . .	43
2.1.2.2 Équations de Kohn-Sham . . . . .	44
2.1.2.3 Échange et corrélation . . . . .	45
2.1.2.4 Cycles autocohérents . . . . .	47
2.1.3 Méthode de calcul : l'approche ondes planes - pseudopotentiels	49
2.1.3.1 La base des fonctions d'ondes . . . . .	50
2.1.3.2 Le potentiel externe . . . . .	51
2.1.4 Techniques numériques . . . . .	52
2.1.4.1 Maillage de l'espace réciproque . . . . .	52
2.1.4.2 Supercellule . . . . .	53
2.1.4.3 Le Code DFT . . . . .	53

2.2	Microscopie et spectroscopie à effet tunnel . . . . .	55
2.2.1	Théorie et fonctionnement . . . . .	55
2.2.1.1	L'effet tunnel à une dimension . . . . .	55
2.2.1.2	Courant tunnel de Bardeen . . . . .	56
2.2.1.3	Courant tunnel de Tersoff et Hamann . . . . .	58
2.2.1.4	Au delà de Tersoff et Hamann : effet de la tension tunnel . . . . .	59
2.2.2	Mesures expérimentales . . . . .	61
2.2.2.1	La technique de la mesure STM . . . . .	61
2.2.2.2	Mesures à basse tension et Topographie . . . . .	62
2.2.2.3	Spectroscopie tunnel, CITS et altération de la mesure . . . . .	65
2.2.3	Dispositif expérimental . . . . .	66
2.2.3.1	Chambre de préparation et caractérisation . . . . .	67
2.2.3.2	Chambre du microscope à effet tunnel . . . . .	67
2.3	Conclusion du chapitre . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Graphène sur SiC(0001)</b>	<b>73</b>
3.1	Études numériques . . . . .	73
3.1.1	Géométrie simplifiée : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ . . . . .	74
3.1.1.1	Géométrie de l'interface . . . . .	74
3.1.1.2	Structure cristallographique relaxée . . . . .	75
3.1.1.3	Structure électronique . . . . .	76
3.1.2	Géométrie d'interface $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ . . . . .	81
3.1.2.1	Nanostructuration du plan tampon . . . . .	81
3.1.2.2	Ondulations du plan de graphène . . . . .	86
3.1.2.3	Impact sur la structure électronique et discussions . . . . .	90
3.1.3	Résumé des calculs <i>ab initio</i> . . . . .	93
3.2	Études par Microscopie à effet tunnel . . . . .	94
3.2.1	Phase $6R3$ -SiC : plan « tampon » . . . . .	94
3.2.1.1	Préparation et premières images STM de la surface . . . . .	94
3.2.1.2	Interprétation des images STM . . . . .	96
3.2.2	Monoplan et multiplans de graphène . . . . .	98
3.2.2.1	Préparation et premières images STM de la surface . . . . .	98
3.2.2.2	Images à basse tension : contribution de l'interface . . . . .	101
3.2.2.3	Contraste atomique du monoplan et du biplan de graphène . . . . .	102
3.2.2.4	États d'interface, signature du substrat et ondula- tions . . . . .	104
3.2.2.5	Interférences quantiques : évidence d'électrons de type $\pi$ . . . . .	106
3.2.3	Résumé des résultats STM . . . . .	109
3.3	Conclusion au sujet de graphène en épitaxie sur SiC(0001) . . . . .	110
<b>4</b>	<b>Graphène sur SiC(000<math>\bar{1}</math>)</b>	<b>115</b>
4.1	Calculs DFT : analogie avec la face SiC(0001) . . . . .	115
4.1.1	Géométrie simplifiée : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ . . . . .	116
4.1.1.1	Structure cristallographique relaxée . . . . .	116
4.1.1.2	Structure électronique . . . . .	117
4.1.2	Géométrie analogue en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ . . . . .	119

4.1.3	Limites de l'analogie avec le graphène sur SiC(0001) . . . . .	121
4.2	Existence et conséquences du désordre rotationnel . . . . .	122
4.2.1	Évidence d'un désordre rotationnel . . . . .	122
4.2.2	Effet sur la structure électronique . . . . .	125
4.2.2.1	Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	125
4.2.2.2	Autres études . . . . .	127
4.2.3	Résumé . . . . .	127
4.3	Études par Microscopie à effet tunnel . . . . .	128
4.3.1	Croissance et morphologie . . . . .	128
4.3.1.1	Préparation et caractérisation . . . . .	128
4.3.1.2	Premières images STM : morphologie, contraste atomique et superstructure . . . . .	129
4.3.2	Existence d'un désordre interplan . . . . .	132
4.3.2.1	Figures de moiré . . . . .	132
4.3.2.2	Présence de Moiré . . . . .	134
4.3.2.3	Impact sur la structure électronique . . . . .	138
4.3.3	Résumé des expériences STM . . . . .	141
4.4	Conclusion et perspectives au sujet du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) . . .	142
<b>Conclusion</b>		<b>147</b>
<b>A Le graphène par la méthode des liaisons fortes</b>		<b>151</b>
A.1	Réseau et motif . . . . .	151
A.2	Théorème de Bloch et problème des bases . . . . .	151
A.2.1	Orbitales atomiques . . . . .	151
A.2.2	Base de type I : somme sur les mailles élémentaires. . . . .	152
A.2.3	Base de type II : somme sur deux sous-réseaux. . . . .	153
A.3	Hamiltonien et méthode des liaisons fortes . . . . .	153
A.4	Structure de bandes . . . . .	154
A.4.1	Cas général : dans tout l'espace réciproque . . . . .	154
A.4.2	Autour des points de Dirac . . . . .	155
A.5	États propres . . . . .	156
A.5.1	Base de type I . . . . .	156
A.5.2	Base de type II . . . . .	158
A.6	Pseudospin et chiralité dans le graphène . . . . .	160
<b>B Supercellules utilisées</b>		<b>163</b>
B.1	Géométrie simplifiée : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ . . . . .	163
B.2	Géométrie d'interface $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ . . . . .	165
B.2.1	Première supercellule . . . . .	165
B.2.2	Seconde supercellule . . . . .	166



# Introduction

La compréhension des phénomènes qui affectent la matière à l'échelle du nanomètre (milliardième de mètre) est l'un des grands enjeux de la science moderne. En effet les propriétés physiques ou chimiques d'un objet de taille nanométrique sont sensiblement différentes de celles observées pour des dimensions macroscopiques. Dans le monde « nano », les effets quantiques ou ceux liés à la surface des objets peuvent dominer le comportement du système.

L'étude de ces phénomènes constitue ce que l'on appelle aujourd'hui les « nanosciences » qui regroupent des disciplines aussi diverses que la physique, l'optique, la mécanique, la chimie ou la biologie. L'espoir est de voir ainsi émerger une véritable technologie, ou « nanotechnologie », basée sur des objets de très petite taille afin de profiter d'une nouvelle gamme de propriétés. Son champ d'application touche dès aujourd'hui des activités comme le textile ou la cosmétique et il pourrait concerner à terme de nombreux autres domaines, allant de la médecine au stockage d'énergie en passant par l'électronique.

Dans ce dernier cas, la très récente « nanoélectronique » cherche à prendre en compte la nature quantique des électrons dans des dispositifs de taille nanométrique. L'objectif est d'intégrer ces nouveaux systèmes dans de futurs composants électroniques. Ces dernières années, différentes approches basées sur les nanotubes de carbone, les nanofils de semi-conducteurs ou l'électronique moléculaire ont suscité beaucoup d'espoirs dans la réalisation de nouveaux circuits intégrés qui permettraient d'étendre la loi de Moore<sup>1</sup> au-delà de la limite prévue pour la technologie conventionnelle basée sur le silicium. Le but technique étant bien évidemment de continuer à améliorer la miniaturisation, la puissance de calcul ou les capacités de mémoire des moyens informatiques.

Indépendamment de toute application en électronique, ces nouveaux objets sont captivants du point de vue fondamental. Par exemple l'impact du proche environnement (défauts atomiques, molécules adsorbées, contact avec le substrat, ...) sur les propriétés structurales et électroniques d'un objet aux dimensions nanométriques est un thème particulièrement intéressant à traiter. Il nécessite l'usage constant de la mécanique quantique pour résoudre le comportement d'un système complexe ainsi que l'emploi de techniques d'investigation adaptées à l'échelle nanométrique comme le calcul numérique ou la microscopie en champ proche.

---

<sup>1</sup>La loi de Moore est une loi empirique émise par G.E. Moore en 1965 et réévaluée en 1975 et qui stipule que le nombre de transistors intégrés dans un microprocesseur double tous les deux ans en raison d'une miniaturisation des composants. A noter que depuis l'avènement du premier microprocesseur en 1971 cette conjecture est assez bien vérifiée. On stipule que cette progression devrait être stoppée vers 2015 où la taille des transistors conventionnels serait trop petite pour être à l'abri des effets quantiques.

La présente étude se place directement dans ce contexte. En effet le graphène, qui est un plan unique d'atomes de carbone formant une structure en nid d'abeilles, est l'un des plus récents matériaux issu de la thématique « nanoélectronique ». Il est souvent présenté comme un candidat potentiel pour de futures applications. Du point de vue théorique ce système était déjà connu depuis 1947 via les études de P.R. Wallace. Cependant ce n'est qu'en 2004 que les premières réalisations expérimentales ont été effectuées avec principalement deux méthodes de synthèse que sont l'exfoliation du graphite et la graphitisation d'un cristal de carbure de silicium (SiC). Le graphène possède dans le cas idéal de nombreuses propriétés électroniques étonnantes, comme par exemple le caractère « pseudo-relativiste » des quasiparticules au voisinage du niveau de Fermi. Depuis 2004 de nombreuses études expérimentales ont eu donc à cœur de révéler les aspects les plus fondamentaux de ce système.

Notre travail, qui a débuté juste après les premières réalisations expérimentales, a eu comme objectif de sonder les propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium et donc de déterminer en quoi elles sont similaires ou au contraire différentes du graphène idéal. L'emploi de ce système pour de futures applications dépend naturellement de certains de ces résultats.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le premier est une introduction générale à la thématique du graphène. Nous commencerons par présenter les différentes propriétés physiques attendues dans le cas du graphène idéal pour dans la suite nous intéresser aux deux principales techniques de synthèse que sont le graphène exfolié et le graphène sur carbure de silicium. Un soin particulier a été apporté à la description des expériences pionnières pour ainsi replacer les connaissances dans leur contexte et expliciter les questions auxquelles nous étions confrontés au début de ce travail. Nous verrons que le système du graphène sur SiC doit être traité en deux parties selon la terminaison de la surface.

Le deuxième chapitre, intitulé « techniques d'investigation », est une description des deux méthodes utilisées durant ce travail qui sont d'une part les calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et d'autre part la microscopie à effet tunnel.

Les chapitres suivants sont l'exposé de nos résultats théoriques et expérimentaux dans l'étude du graphène sur la face terminée silicium (noté SiC(0001)) et celle terminée carbone (noté SiC(000 $\bar{1}$ )) des polytypes hexagonaux du carbure de silicium.

Dans le chapitre 3, nous montrerons que les premiers plans de graphène épitaxié à la surface du SiC(0001) sont le lieu d'une physique assez riche. En particulier les propriétés structurales et électroniques du tout premier plan de graphène à la surface sont très perturbées par le substrat et diffèrent notablement de celles du cas idéal. Ce premier plan permet à celui qui le recouvre d'être faiblement couplé au substrat et donc d'adopter un comportement très proche du graphène isolé. Les aspects liés à l'interface entre le graphène et le substrat seront eux aussi discutés.

Dans le chapitre 4, nous verrons que le comportement des premiers plans de graphène sur la face terminée carbone du SiC est différent. En l'occurrence les plans de graphène ne sont pas en épitaxie par rapport au substrat. Un des aspects que nous aborderons en détail sera l'existence et l'impact du désordre rotationnel dans l'empilement des plans de graphène. Nos calculs montrent qu'un découplage

électronique des plans est dans ce cas possible. Ce résultat qui dépasse le simple cadre du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) est renforcé par nos études en microscopie à effet tunnel.

Ces deux chapitres se concluent chacun par le rappel des résultats les plus marquants apportés par mon travail.





# Chapitre 1

## Introduction au graphène

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone en arrangement nid d'abeilles. On peut le considérer comme un monoplan de graphite ou comme la limite infinie des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans la littérature scientifique, le graphène<sup>1</sup> est le dernier né de la famille des allotropes de l'élément C. Cet ensemble est constitué entre autres par les formes naturelles que sont le diamant, le graphite, la lonsdaleite<sup>2</sup> ou le carbone amorphe et aussi par des nouveaux objets liés aux nanotechnologies comme les nanotubes, les fullerènes, la nanomousse et désormais le graphène. Ce dernier est la seule forme bidimensionnel des allotropes du C. Sa structure cristalline en nid d'abeilles le rapproche du graphite, des nanotubes de C et, dans une moindre mesure, des fullerènes. La figure 1.1 montre quelques exemples d'allotropes de l'élément carbone.

Il est intéressant de noter que l'étude théorique du graphène a débuté bien avant la toute première réalisation expérimentale de ce système. En effet les travaux concernant les propriétés physiques du graphite, des nanotubes de carbone ou des fullerènes avaient souvent comme préambule, l'étude d'un plan unique d'atomes de C idéal (structure en nid d'abeilles, plat, infini et isolé). Ces travaux avaient mis en lumière certaines particularités de la structure électronique de ce système bidimensionnel, dont l'existence n'apparaissait alors que purement hypothétique.

La réalisation expérimentale du graphène en 2004 a donc suscité un vif intérêt de la part de la communauté de la physique de la matière condensée [1, 2, 3, 4, 5]. Intérêt similaire à celui qui avait suivi la découverte des fullerènes en 1985 ou des nanotubes de carbone en 1991<sup>3</sup>. Les premières études expérimentales ont montré que le graphène présente des propriétés physiques tout à fait remarquables, comme une grande longueur de cohérence de phase, des mobilités électroniques importantes pour un système en surface, ainsi qu'un nouvel effet Hall quantique dit demi-entier, toujours visible à température ambiante. Certaines de ces propriétés ont d'ailleurs directement pour origine la structure électronique particulière préalablement étudiée en théorie.

Contrairement aux nanotubes de carbone, la nature planaire du graphène le

---

<sup>1</sup>Le néologisme graphène vient de la contraction du terme graphite et du suffixe -ène utilisé en chimie organique pour nommer les molécules caractérisées par une double liaison covalente entre deux atomes de C.

<sup>2</sup>La lonsdaleite, ou diamant hexagonal, est une forme cristallisée très rare existant à proximité de quelques cratères météoritiques.

<sup>3</sup>Le lecteur intéressé pourra se reporter à un récent article de bibliométrie consacré à la thématique du graphène [69].

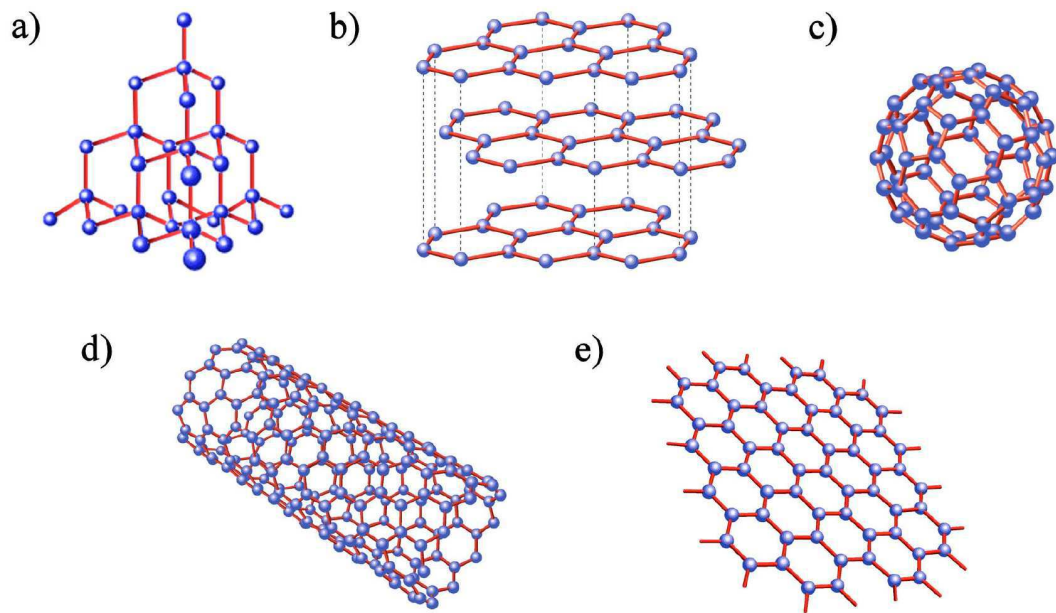


FIG. 1.1 – Structure cristalline de certains allotropes de l'élément carbone : (a) diamant ; (b) graphite ; (c) fullerène C60 ; (d) nanotube de carbone et (e) graphène. Le graphène peut être considéré comme la base de nombreux allotropes : le nanotube et le fullène peuvent être vus comme l'enroulement d'un plan de graphène et le graphite comme un empilement de plusieurs plans. Images issues de [9].

rend compatible avec les techniques modernes de lithographie. Cette caractéristique permet d'espérer l'avènement de dispositifs de taille nanométrique, pouvant exploiter les propriétés électroniques de ce système.

Le graphène apparaît donc à la fois comme un système physique intéressant du point de vue fondamental, mais aussi comme un candidat potentiel pour succéder aux technologies basées sur le silicium, et ce en vue de futures applications en nanoélectronique.

Dans ce chapitre nous allons donner un aperçu des connaissances sur le graphène en insistant notamment sur les points déjà connus au commencement de cette thèse. Nous aborderons successivement les résultats théoriques et expérimentaux. Sur ce dernier point, nous nous attarderons plus longuement sur le cas du graphène sur carbure de silicium (SiC), système que nous nous sommes proposés d'étudier.

## 1.1 Le graphène, un objet théorique

Historiquement, le premier calcul concernant le graphène est celui effectué par P.R. Wallace en 1947, dans une étude consacrée au graphite [6]. Après la découverte des fullerènes en 1985 et des nanotubes en 1991, d'autres travaux théoriques qui cherchaient à étudier les propriétés électroniques de ces objets, ont indirectement contribué à une meilleure connaissance du graphène idéal [7, 8].

Tout en étant relativement proche du graphite ou des nanotubes, le graphène possède des propriétés physiques assez singulières. Par exemple, le graphène idéal est à la croisée de deux types de matériaux. Comme nous allons le voir, il peut être vu à la fois comme un semi-conducteur mais aussi comme un semi-métal. D'autres

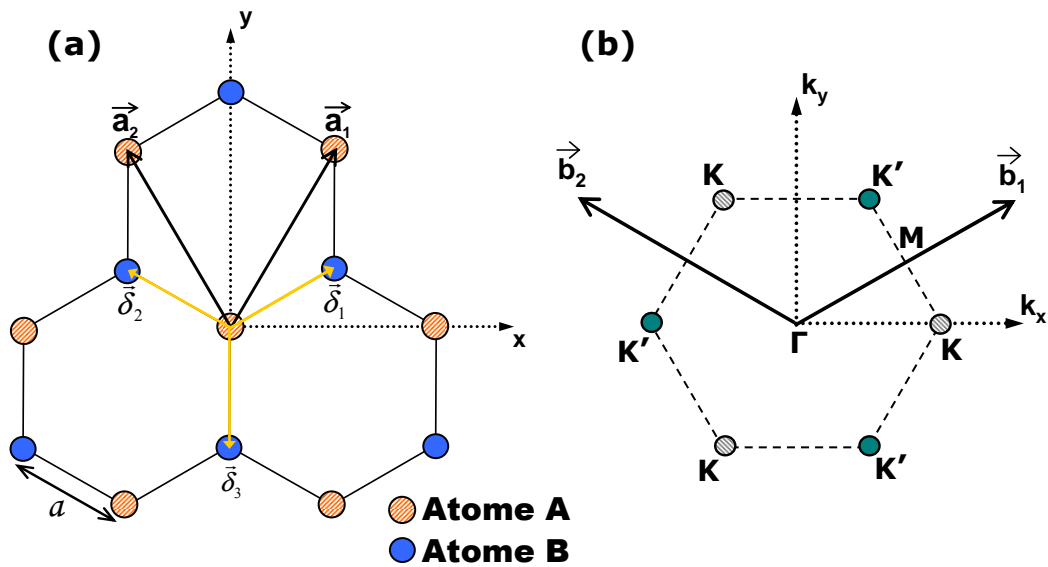


FIG. 1.2 – Réseau de Bravais (a) et première zone de Brillouin (b) du graphène idéal.

particularités physiques ont pour origine la forme du spectre des quasiparticules, qui dans le graphène peut être décrit à l'aide d'une équation de Dirac pour des fermions de masse nulle. Ainsi, bien que la vitesse de Fermi des électrons dans le graphène ( $\sim 10^6 \text{m.s}^{-1}$ ) soit beaucoup plus faible que la vitesse de la lumière, il est possible de rapprocher formellement la physique du graphène de celle des hautes énergies.

La synthèse récente de ce matériau, ajoutée à la relative simplicité du système, ont entraîné une redécouverte de ces premiers travaux et ont poussé nombre de théoriciens à s'intéresser au graphène idéal, c'est-à-dire parfaitement plat, infini et isolé. Il serait trop long de se pencher sur toutes ces nouvelles avancées. Dans cette partie nous n'aborderons donc que les points les plus emblématiques de la physique de ce système. Pour une revue plus complète, le lecteur intéressé se reportera à la référence [9].

### 1.1.1 Structure cristallographique du graphène

Le réseau de Bravais du graphène est hexagonal avec un motif de deux atomes A et B par maille élémentaire (on peut dire aussi que le graphène est constitué de deux sous-réseaux hexagonaux A et B). Le cristal bidimensionnel ainsi formé a une structure en nid d'abeilles (voir la figure 1.2 (a)). On définit les vecteurs de bases par :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3), \quad (1.1)$$

La distance entre deux atomes de C successifs est approximativement de  $a \simeq 1.42 \text{ \AA}$ . Le paramètre de maille du graphène est de  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a \simeq 2.46 \text{ \AA}$ . On définit les vecteurs qui relient un atome A avec ses trois plus proches voisins (atomes B) :

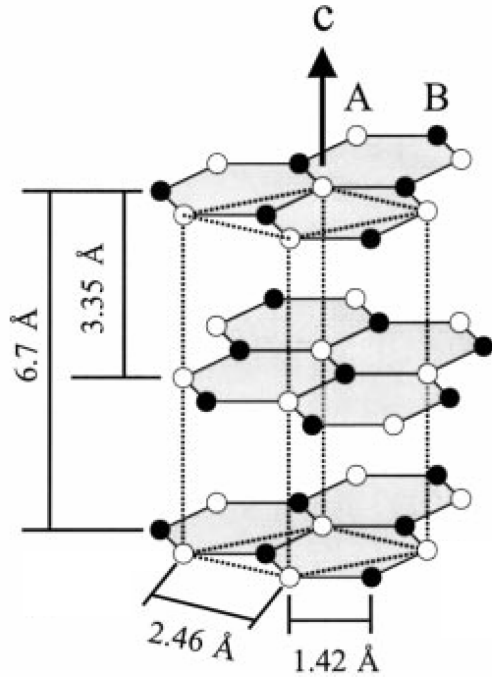


FIG. 1.3 – Vue en perspective de la structure cristalline d'un triplan de graphène en empilement AB. Les sous-réseaux atomiques de chaque plan sont indiqués. La distance interplan est expérimentalement de 3.35 Å dans le graphite. Image issue de [10].

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1), \quad \delta_3 = a(0, -1). \quad (1.2)$$

Du point de vue de l'espace réciproque, les vecteurs de base sont :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 1), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1). \quad (1.3)$$

Ces vecteurs définissent une première zone de Brillouin hexagonale représentée sur la figure 1.2 (b). On peut distinguer les points de haute symétrie,  $K$  et  $K'$  aux coins de la première zone de Brillouin, on a  $|\Gamma\mathbf{K}| = |\Gamma\mathbf{K}'| = 4\pi/(3\sqrt{3}a)$ .

Le plan de graphène peut être considéré comme la brique élémentaire pour créer d'autres structures carbonées et planaires, tels le biplan de graphène et par extension le graphite. Il existe plusieurs empilements possibles. Par exemple, l'empilement dit AA consiste à superposer parfaitement deux plans de graphène l'un au-dessus de l'autre. Dans la nature, l'empilement majoritaire du graphite est de type AB (voir figure 1.3 pour le cas du triplan de graphène). Dans cet empilement, les atomes de type A de tous les plans se retrouvent alignés verticalement. Les atomes de type B sont en correspondance avec le centre des hexagones des plans adjacents<sup>4</sup>. La distance entre les plans (distance interplan), fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de 3.35 Å. Dans la suite du manuscrit on utilisera indifféremment les expressions empilement AB ou empilement de type graphite (on trouve aussi dans la littérature l'expression empilement de type Bernal).

Il est intéressant de souligner que théoriquement, le graphène idéal purement bidimensionnel (2D), ne peut pas exister. Il y a plus de 70 ans, les travaux de Peirls

<sup>4</sup>Il existe une éventuelle confusion entre l'empilement des plans en AB, notation relative à un empilement dans une maille hexagonale (ABC), et les deux sous-réseaux atomiques de type A ou B d'un plan de graphène.

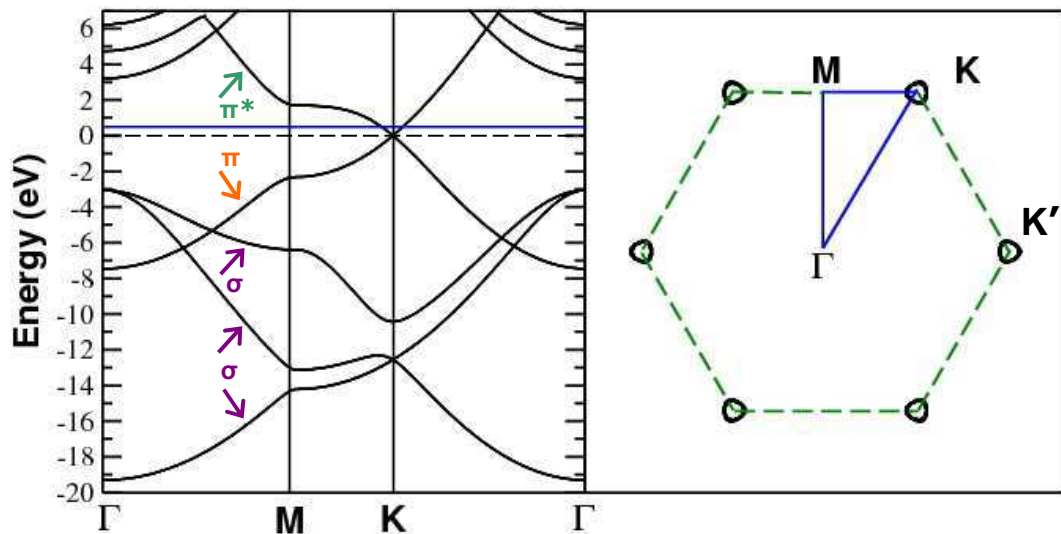


FIG. 1.4 – Calcul *ab initio* de la structure de bandes d'un plan de graphène isolé. Le niveau de Fermi est à 0 eV (pointillés noirs). A gauche la structure de bandes est représentée le long d'un trajet  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ , les flèches violettes indiquent les bandes  $\sigma$ , la flèche orange la bande  $\pi$ , la flèche verte la bande  $\pi^*$ . Des bandes  $\sigma^*$  sont visibles au dessus de 3 eV au niveau du point  $\Gamma$ . Les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  se touchent aux points K et K'. L'image de droite est une coupe d'isoénergie dans la zone de Brillouin hexagonale à 0.5 eV au-dessus du niveau de Fermi (trait bleu sur la structure de bandes). Les états forment des poches plus ou moins circulaires autour des points K et K'. On dit que les états sont localisés dans les vallées K et K'.

[11] et Landau [12] ont démontré que tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable. Dans l'approximation harmonique et pour une température strictement supérieure au zéro absolu, les fluctuations thermiques détruisent l'ordre à grande distance et donc interdisent l'existence d'une structure exclusivement 2D comme le graphène. Toutefois, la théorie n'exclut pas qu'un système quasiment 2D puisse exister dans un espace tridimensionnel. Expérimentalement l'influence d'un substrat ou de déformations spatiales peut suffire à stabiliser la structure.

Nous allons maintenant nous pencher sur la structure électronique du graphène idéal.

### 1.1.2 Structure électronique complète

La configuration électronique de l'élément C est  $1s^2 2s^2 2p^2$  (quatre électrons de valence). Pour chaque atome de C du plan de graphène, les orbitales  $s$  et  $p$  présentent une hybridation  $sp^2$ . Ces orbitales  $sp^2$  sont orientées à  $120^\circ$  dans le plan et pointent vers les trois plus proches voisins. Les orbitales hybrides  $sp^2$  de sites voisins se combinent pour former les bandes liantes  $\sigma$  et anti-liantes  $\sigma^*$ , très espacées en énergie et qui sont responsables de la cohésion de la structure en nid d'abeilles. Pour chaque atome de C, il reste au voisinage du niveau de Fermi une orbitale  $p_z$  à moitié remplie. Elles vont former les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  du graphène.

La structure de bandes complète du graphène idéal, calculée *ab initio* (voir le chapitre 2) est représentée sur la figure 1.4 suivant le parcours  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  dans la zone de Brillouin hexagonale et bidimensionnelle. On distingue les trois bandes  $\sigma$

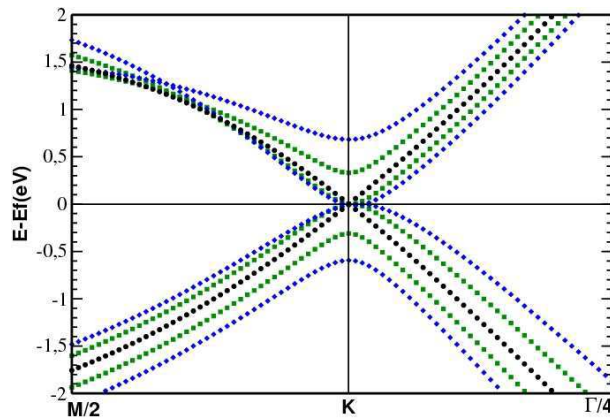


FIG. 1.5 – Comparaison des structures de bandes calculées *ab initio* du graphène (points noirs), du biplan de graphène (carrés verts) et du graphite (points bleus) à proximité du point K et au voisinage du niveau de Fermi.

de forte énergie négative ainsi que les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ .

La véritable spécificité du graphène vient des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ , qui se touchent au niveau de Fermi aux points  $K$  et  $K'$  de la zone de Brillouin. Autour de ces points, la relation de dispersion est linéaire (cf ci-dessous). Cette particularité fait que le graphène peut être vu comme un semi-conducteur (densité d'états électroniques nulle au niveau de Fermi) et à la fois comme un semi-métal (contact en un point des bandes de valence et de conduction). Le graphène est alors souvent dénommé « semi-conducteur à gap nul ».

Sur la figure 1.4 est aussi représentée une coupe d'isoénergie dans la zone de Brillouin hexagonale, à 0.5 eV au dessus du niveau de Fermi (dans la suite du texte l'énergie de Fermi sert de référence,  $E_F = 0$ ). On voit que les états sont localisés autour des coins de la zone de Brillouin hexagonale sous la forme de poches. Ces poches électroniques sont circulaires à proximité du niveau de Fermi ( $|E| \leq 0.4$  eV). Plus on s'éloigne de ce dernier et plus elles subissent une déformation trigonale<sup>5</sup>.

La dispersion linéaire est une caractéristique intrinsèque du monoplan de graphène, qui ne se retrouve pas pour le biplan en empilement AB ou pour le graphite. Dans ces deux derniers cas, l'empilement AB génère une dissymétrie entre les sous-réseaux atomiques A et B dans chacun des plans de carbone. Ceci a pour effet de dédoubler les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  et d'introduire une dispersion parabolique aux points de contact  $K$  et  $K'$  (voir la figure 1.5). Sur ces points, le dédoublement des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  est le même de part et d'autre du niveau de Fermi. Cet écartement est plus faible pour le biplan ( $\simeq 0.33$  eV) que pour le graphite ( $\simeq 0.7$  eV)<sup>6</sup>.

Il faut préciser que pour les structures électroniques du biplan AB ou du graphite, les bandes  $\sigma$  et  $\sigma^*$  restent quasi-inchangées par rapport à celle du graphène (la structure en nid d'abeilles est toujours présente pour ces objets).

La dispersion linéaire au niveau de Fermi est donc ce qui distingue le plus le graphène des systèmes de type multiplans de C en empilement AB [13, 14]. Cependant le spectre linéaire n'est pas la seule caractéristique de la structure de bandes du graphène.

<sup>5</sup>Cette déformation est appelée *trigonal warping* dans la littérature.

<sup>6</sup>Remarquons que la structure électronique du graphite, dont la structure cristalline est tridimensionnelle, n'est pas décrite de manière complète dans la zone de Brillouin 2D hexagonale.

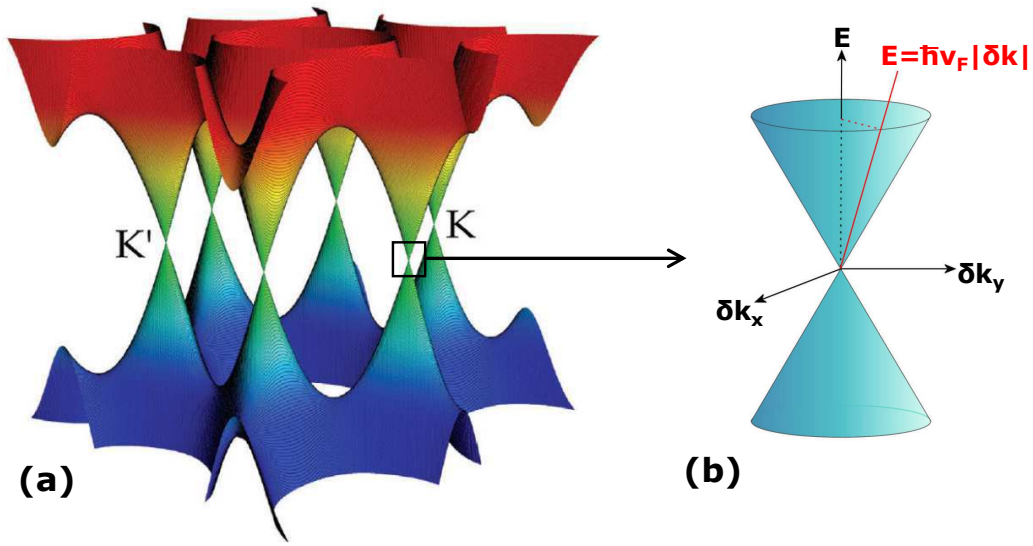


FIG. 1.6 – Structure de bandes du graphène isolé obtenue par la méthode des liaisons fortes : (a) Relation de dispersion des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  issue de la relation (1.5) (image issue de [16]). (b) Zoom effectué au point  $K$  et à proximité du niveau de Fermi. La structure de bandes est en première approximation linéaire et isotrope. Le spectre des quasiparticules a la forme d'un cône de Dirac.

### 1.1.3 Propriétés exotiques du graphène

Il serait trop long de faire l'inventaire complet des différentes propriétés, dites exotiques, dues à la structure électronique du graphène. Nous n'aborderons ici que les résultats les plus importants, tous décrits dans le formalisme des liaisons fortes. Le lecteur intéressé trouvera les démonstrations formelles de ces propriétés dans l'annexe A.

#### 1.1.3.1 Structure électronique en « cône de Dirac »

Dans l'approximation des électrons indépendants, les états électroniques proches du niveau de Fermi sont très bien décrits par un modèle de liaisons fortes. En effet, la simple prise en compte des deux orbitales  $p_z$ , localisées sur les atomes A et B dans la maille élémentaire, et d'un couplage aux premiers voisins suffit à décrire l'essentiel des propriétés de basse énergie (près du niveau de Fermi) d'un plan de graphène. Les résultats obtenus (bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ ) sont en très bon accord avec la structure de bandes calculée par les méthodes *ab initio*.

Techniquement les énergies de sites sont prises égales à 0 eV et l'énergie de saut entre les atomes premiers voisins est  $\gamma$ , avec  $\gamma \simeq 2.7$  eV. L'hamiltonien liaisons fortes s'écrit simplement :

$$H = \gamma \sum_{[i,j]} |p_z^i\rangle \langle p_z^j| \quad (1.4)$$

Avec la somme portant sur les atomes  $i$  et  $j$  premiers voisins. En appliquant le théorème de Bloch, on peut obtenir, via la résolution de l'équation aux valeurs propres, la relation de dispersion  $\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})$  des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ , avec  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  un



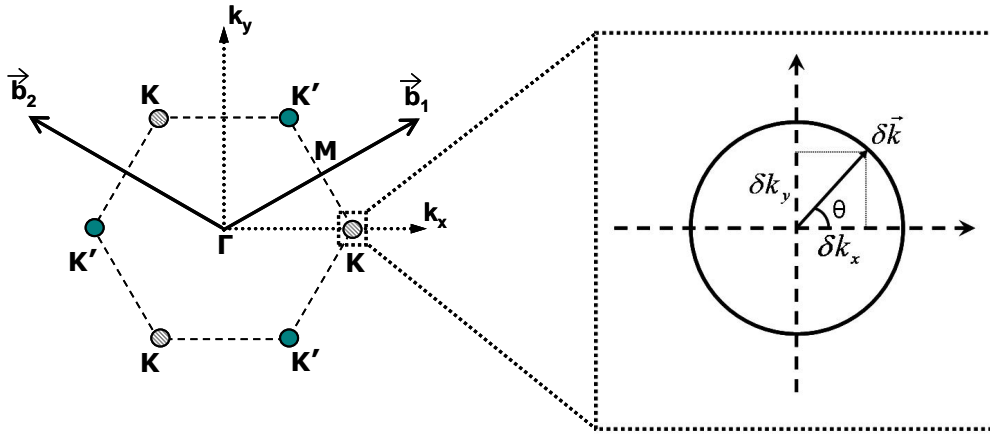


FIG. 1.7 – Première zone de Brillouin et surface de Fermi du graphène idéal, à proximité des points de Dirac  $K$  et  $K'$ . La relation de dispersion implique que les états électroniques proches du niveau de Fermi sont contenus dans des poches centrées sur  $K$  et  $K'$ . Dans ces poches (ou vallées), on définit un vecteur d'onde  $\delta\mathbf{k}$ , tel que  $\mathbf{k} = \Gamma\mathbf{K} + \delta\mathbf{k}$  (ou  $\mathbf{k} = \Gamma\mathbf{K}' + \delta\mathbf{k}$ ) qui forme un angle  $\theta$  avec l'axe  $k_x$ . La symétrie des états propres autour de  $K$  et  $K'$  par rapport à l'angle  $\theta$  donne lieu à la propriété de chiralité.

vecteur de l'espace réciproque. On trouve :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm\gamma\sqrt{3 + 2\cos\sqrt{3}k_x a + 4\cos\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a \cos\frac{3}{2}k_y a} \quad (1.5)$$

L'indice  $-$  (respectivement  $+$ ) est relatif à la bande de valence  $\pi$  (bande de conduction  $\pi^*$ ) ou du point de vue des excitations de basse énergie, à la bande de trous (d'électrons). La relation (1.5) est représentée sur la figure 1.6(a).

Mathématiquement ces énergies s'annulent pour certains points de l'espace réciproque définis par les vecteurs :

$$\mathbf{K}_{mn}^{\lambda} = \lambda\frac{\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2}{3} + m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 \quad (1.6)$$

Avec  $\lambda = \pm 1$  l'indice de vallée et  $n$  et  $m$  des nombres entiers. Les points d'énergie nulle correspondent aux points de haute symétrie  $K$  ( $\lambda = 1$ ) et  $K'$  ( $\lambda = -1$ ) de la première zone de Brillouin. On peut prendre par exemple  $\Gamma\mathbf{K} = \mathbf{K}_{00}^+ = (\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0)$  et  $\Gamma\mathbf{K}' = \mathbf{K}_{00}^- = (-\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}, 0)$ . Il faut noter que les points de haute symétrie  $\mathbf{K}_{nm}^+$  (respectivement  $\mathbf{K}_{nm}^-$ ) sont tous équivalents au point  $K$  ( $K'$ ) et ce par simple translation d'une combinaison de vecteurs de l'espace réciproque  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$ .

Comme nous l'avons déjà dit, les orbitales  $p_z$  étant à moitié remplies, chaque bande d'énergie est soit complètement pleine, soit complètement vide. Le résultat important de ce calcul est donc que **la surface de Fermi du graphène isolé est réductible à deux points situés en  $K$  et  $K'$  de la première zone de Brillouin.**

Si l'on s'intéresse à la relation de dispersion pour les électrons très proches du niveau de Fermi, un développement au premier ordre de l'expression (1.5) autour

du point  $K$  (ou  $K'$ ) tel que  $\mathbf{k} = \mathbf{\Gamma K} + \delta\mathbf{k}$  avec  $|\delta\mathbf{k}| \ll |\mathbf{\Gamma K}|$  (voir la figure 1.7) montre que la relation de dispersion est linéaire en  $\delta\mathbf{k}$ . Notons  $v_F$  la vitesse de Fermi définie par :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial |\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})|}{\partial \mathbf{k}} = \frac{3a}{2\hbar} \gamma \quad (1.7)$$

avec  $\hbar = h/2\pi$  la constante de Planck réduite.

La relation 1.5 devient alors :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) \simeq \pm \hbar v_F |\delta\mathbf{k}| \quad (1.8)$$

On a  $v_F \simeq 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ . Il est intéressant de noter que la relation (1.8) ne dépend que de la norme du vecteur d'onde  $\delta\mathbf{k}$  et non pas de son orientation dans l'espace réciproque<sup>7</sup>. La dispersion correspondante est représentée au voisinage de  $K$  (ou  $K'$ ) sur la figure 1.6 (b). Elle se présente comme deux cônes opposés se touchant en ( $\delta\mathbf{k} = 0, \epsilon_{\pm} = 0$ ). Cette relation effective présente une analogie formelle avec l'équation de Dirac, dans le cas de fermions de masse nulle. Les points de contact situés en  $K$  ou  $K'$  sont dénommés points de Dirac, et la structure 1.6 (b) est le « cône de Dirac ».

On peut comprendre l'expression « fermions de Dirac de masse nulle » en rappelant que l'énergie  $E$  d'une particule relativiste de masse  $m$  et de quantité de mouvement  $p$  est telle que  $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$  avec  $c$  la vitesse de la lumière. Pour les particules sans masse l'énergie s'écrit  $E = \pm pc$ , expression qui se compare aisément avec (1.8). A noter toutefois que dans le graphène  $v_F \simeq c/300$ .

C'est cette analogie qui est à l'origine des expressions « fermions de Dirac de masse nulle » ou « électrons pseudo-relativistes » pour qualifier les états électroniques du graphène proches du niveau de Fermi. Dans ce manuscrit nous nous limitons à dire que **dans le graphène le spectre des quasiparticules à proximité du niveau de Fermi a la forme d'un « cône de Dirac »**.

### 1.1.3.2 Symétrie de la fonction d'onde

Lorsque l'on s'intéresse aux fonctions d'ondes des électrons près du niveau de Fermi, d'autres spécificités apparaissent. Si l'on calcule les états propres de l'hamiltonien en liaisons fortes (1.4) au voisinage du point  $K$ , c'est-à-dire à  $\mathbf{\Gamma K} + \delta\mathbf{k} = \left( \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + \delta k_x, \delta k_y \right)$  on trouve :

$$\psi_{\pm}^{\mathbf{\Gamma K} + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\theta}{2}} \\ \pm e^{-i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

Où  $\theta$  est l'angle formé par le vecteur  $\delta\mathbf{k}$  avec l'axe  $k_x$  dans les poches électroniques centrées sur  $K$  ou  $K'$  (voir la figure 1.7).

<sup>7</sup>Si on effectue un développement limité pour un ordre supérieur à 1 en  $\delta\mathbf{k}$ , on obtient de nouveau la déformation trigonale des poches électroniques (ou *trigonal warping*). Cette déformation est de plus en plus marquée lorsque l'on s'éloigne du niveau de Fermi. Elle est considérée comme négligeable dans une fenêtre de quelques centaines de meV autour du niveau de Fermi.

Si l'on effectue le même calcul à proximité du point  $K'$ , c'est-à-dire à  $\mathbf{\Gamma K}' + \delta\mathbf{k} = \left(-\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + \delta k_x, \delta k_y\right)$  on trouve :

$$\psi_{\pm}^{\mathbf{\Gamma K}' + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta}{2}} \\ \mp e^{i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Ces états sont représentés dans la base des états de Bloch  $\{\Psi_I^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \Psi_I^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$  définie par :

$$\Psi_I^{A/B\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A/B}), \quad (1.11)$$

Avec  $\mathbf{r}$  le vecteur position,  $\mathbf{R}_j^{A/B}$  le vecteur pointant sur l'atome A ou B,  $N$  le nombre total de cellules élémentaires,  $j$  le numéro de la maille et  $\Phi(\mathbf{r})$  la fonction d'onde associée à l'orbitale  $p_z$ . L'indice  $I$  est relatif au type de base utilisée, les expressions relatives à un autre type de base ( $II$ ) sont exposées dans l'annexe A (le problème de la base utilisée est source de nombreuses confusions dans la littérature). Le point important est que les deux vecteurs de la base  $\{\Psi_I^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \Psi_I^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$  sont relatifs aux deux sous-réseaux atomiques A et B (voir la figure 1.2). Ainsi, les deux composantes des états propres (1.9) et (1.10) se rapportent aux contributions des sous-réseaux A et B à la fonction d'onde totale.

L'expression des états propres (1.9) et (1.10) montre l'existence de déphasages entre les contributions des sous-réseaux A et B, lesquelles sont par ailleurs de même module pour toute énergie. Pour chacune des vallées (points  $K$  et  $K'$ ), il est possible de rendre compte de ce déphasage en introduisant un opérateur dit de pseudo-spin  $\boldsymbol{\sigma}$  défini par  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ , avec  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  les matrices de Pauli. Grâce à cet opérateur on peut décrire les excitations de basse énergie (électrons ou trous) dans le graphène à l'aide d'un Hamiltonien de type Dirac pour des fermions de masse nulle :

$$H = \lambda \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \delta\mathbf{k} \quad (1.12)$$

Rappelons que  $\lambda$  est l'indice de vallée qui est égal à  $+1$  (respectivement  $-1$ ) pour la vallée  $K$  ( $K'$ ). Insistons sur le fait que l'analogie est ici purement formelle. Contrairement à la véritable équation de Dirac, l'opérateur  $\boldsymbol{\sigma}$  n'est en aucun cas relié au spin des électrons, mais à la contribution des sous-réseaux A et B, appelée pseudo-spin.

On peut définir aussi une autre grandeur appelée la chiralité. Formellement la chiralité est la projection du pseudo-spin sur la direction du vecteur d'onde  $\delta\mathbf{k}$ , soit  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\delta\mathbf{k}}$ . Dans la vallée  $K$ , la chiralité est positive (respectivement négative) pour les électrons (trous). C'est l'inverse dans le cas de la vallée  $K'$ . Cette description des excitations élémentaires dans le graphène, en terme d'indice de vallée, de pseudo-spin ou de chiralité permet de pousser assez loin l'analogie avec l'électrodynamique quantique. Ainsi, des phénomènes reliés à une branche de la physique assez éloignée de notre discipline, sont attendus dans le cadre du graphène idéal (paradoxe de Klein, Zitterbewegung, ...) [15, 17]. Ces propriétés exotiques tiennent une grande part dans l'engouement récent autour de ce système. Les définitions des opérateurs pseudo-spin et chiralité dans le cadre de la méthode des liaisons fortes sont données dans l'annexe A.

En s'éloignant un peu de l'électrodynamique quantique, nous souhaitons préciser que les effets liés aux symétries (déphasage entre les contributions des sous-réseaux A et B) de la fonction d'onde vont être très importants pour la compréhension de certains processus électroniques. On peut citer quelques exemples.

Dans le cadre d'un processus de diffusion élastique au sein même d'une unique vallée (diffusion intravallée), la rétro-diffusion d'un état de vecteur d'onde  $\delta\mathbf{k}$  dans un état de vecteur  $-\delta\mathbf{k}$  par un potentiel AB symétrique (lentement variable) est interdite en raison du déphasage entre les contributions de chaque sous-réseau. On parle alors de rétro-diffusion interdite dans le graphène [18]. Cet effet est à l'origine du phénomène d'anti-localisation faible d'abord prédit théoriquement [19] puis récemment observé dans des expériences de magnéto-transport [64].

La symétrie de la fonction d'onde est aussi la cause d'une signature spécifique des interférences quantiques générées par l'interaction des états électroniques du graphène avec des défauts statiques. Ce phénomène a été récemment observé en microscopie à effet tunnel (STM dans la suite<sup>8</sup>) [20].

Une autre manifestation spectaculaire est l'apparition d'une phase de Berry de  $\pi$ , qui va s'ajouter à la phase accumulée sur l'orbite cyclotron des électrons en présence d'un champ magnétique. Cela conduit à un décalage de la quantification des niveaux de Landau avec l'existence d'un niveau d'énergie nulle. Tous les phénomènes liés à l'existence des niveaux de Landau (effet hall quantique, oscillations de Shubnikov-de-Haas) portent la trace de cette symétrie de la fonction d'onde. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, cette signature du graphène a été récemment observée dans plusieurs expériences de magnéto-transport, sous la forme d'un effet Hall quantique dit demi-entier ou d'oscillations de Shubnikov-de-Haas anormales [3, 4, 5].

Notons enfin qu'il existe aussi des symétries particulières de la fonction d'onde dans le cas du biplan de graphène en empilement AB. Dans ce cas on peut décrire les électrons comme des « fermions massifs chiraux » [25]. Néanmoins les phénomènes physiques qui résultent de ces symétries vont être très différents de ceux associés au monoplan de graphène. Il est donc très important de noter que les observations expérimentales de phénomènes tels que l'effet hall quantique demi-entier ou l'anti-localisation faible traduisent l'existence d'un monoplan de graphène suffisamment découplé de son proche environnement pour garantir l'équivalence des deux sous-réseaux.

---

<sup>8</sup>Dans ce manuscrit nous utiliserons indifféremment STM pour : Scanning Tunneling Microscopy ou Scanning Tunneling Microscope.

## 1.2 Mise en évidence expérimentale et résultats physiques

Depuis 2004 le graphène n'est plus seulement un objet purement théorique. Il existe à l'heure actuelle deux principales techniques pour obtenir expérimentalement du graphène adapté aux mesures de transport<sup>9</sup>. On trouve d'une part l'exfoliation du graphite par clivage micro-mécanique et d'autre part la graphitisation d'un cristal de carbure de silicium (SiC). Depuis cette découverte, de nombreuses expériences de magnéto-transport ou de caractérisations de surface ont été effectuées sur ces deux systèmes qui mettent en jeu un ou quelques plans de graphène sur un substrat isolant ou semi-conducteur. Il est intéressant de voir que ces études révèlent pour la plupart des phénomènes remarquables (effet Hall quantique à température ambiante, ...), jusqu'à présent absents dans les systèmes bidimensionnels conventionnels. Dans cette partie nous allons nous intéresser à ces deux différentes méthodes, en insistant plus particulièrement sur le cas du graphène sur carbure de silicium, qui est le système que nous avons choisi d'étudier.

### 1.2.1 Graphène exfolié

La technique dite du graphène exfolié est sans aucun doute la méthode de synthèse qui donne les résultats physiques les plus proches du graphène idéal. Dans un premier temps nous décrirons sommairement la technique utilisée pour ensuite nous intéresser aux résultats les plus emblématiques.

#### 1.2.1.1 Présentation de la méthode

La technique du graphène exfolié a été développée indépendamment en 2004 par le groupe d'André Geim à l'université de Manchester puis par l'équipe de Philip Kim à l'université de Columbia [2, 3, 4]. La méthode consiste à exfolier par clivage micro-mécanique des feuillets de graphène à partir d'un échantillon de graphite HOPG<sup>10</sup> ou de graphite naturel (on parle ici de « feuille de graphène » pour un monoplan de graphène d'une certaine extension latérale et de « feuillets de graphène » lorsque le nombre de plans est indéterminé). Les feuillets sont ensuite placés sur un substrat isolant, composé de 300 nm d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) à la surface d'un cristal de silicium. Grâce à cette technique on peut obtenir des cristaux de graphène dont la taille peut aller jusqu'à 100 μm. L'un de ces cristaux, composé d'un unique plan de graphène, est représenté sur la figure 1.8(a). Un second, recouvert de six contacts pour des mesures de magnéto-transport est montré en 1.8(b).

L'une des difficultés de cette méthode de synthèse est l'identification des feuillets de graphène, de dimensions micro-métriques, disposés à la surface d'un échantillon

---

<sup>9</sup>Récemment, d'autres méthodes expérimentales ont été réactivées qui permettent la synthèse du graphène à la surface de métaux de transition (Ni, Pt, Ir, Ru ...). On trouve aussi dans la littérature le système graphène sur graphite. Dans les deux cas, ces techniques aboutissent à l'obtention de graphène sur des substrats conducteurs qui ne permettent pas d'avoir accès aux propriétés de transport et donc ne suscitent pas le même intérêt. Nous ne les étudierons pas ici, en dépit de leurs bonnes propriétés structurales et électroniques [21, 22, 23].

<sup>10</sup>HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite.

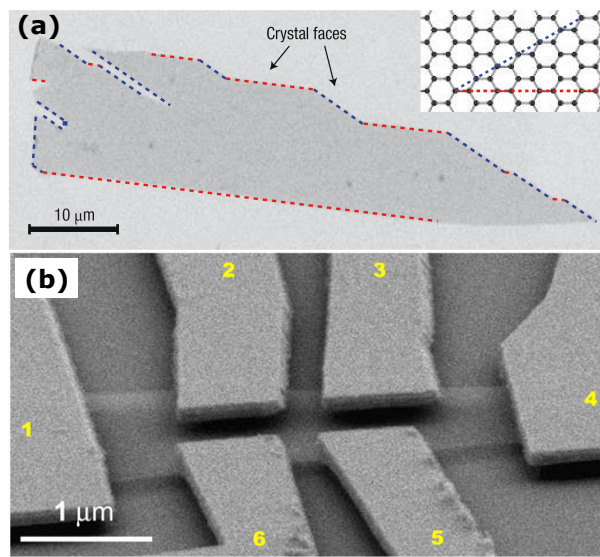


FIG. 1.8 – (a) Image d’une feuille de graphène obtenue en microscopie électronique à balayage (MEB). Les lignes pointillées rouges ou bleues correspondent à des bords de type armchair ou zigzag définis sur le schéma du réseau atomique inséré en haut à droite (cette image est issue de [26]). (b) Image MEB d’un dispositif de transport électronique de type six contacts (image issue de [27]). Les électrodes d’or sont notées de 1 à 6. Le rectangle gris horizontal est le plan de graphène.

de l’ordre du  $\text{cm}^2$ . La rareté de ces quelques cristaux d’épaisseur atomique rend difficile la localisation directe par des techniques de microscopie en champ proche.

L’identification des monoplans de graphène s’effectue en fait à l’aide d’un simple microscope optique. Elle est rendue possible par un effet d’interférence optique causé par le substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (l’épaisseur de l’oxyde doit être précisément de 300 nm). Cet effet de contraste permet non seulement de séparer les zones de la surface recouverte ou non recouverte par des feuillets de graphène, mais aussi d’évaluer le nombre de plans de C dont sont composés ces derniers.

Une fois cette étape d’identification accomplie, on contacte le feuillet de graphène avec des électrodes d’or à l’aide de techniques de micro-lithographie (une image MEB d’un de ces dispositifs est visible sur la figure 1.8(b)). Ce dernier palier franchi, il est possible d’étudier les propriétés de transport du feuillet de graphène. En se basant sur le dispositif de la figure 1.8(b) les mesures de transport s’effectuent comme suit. Typiquement un courant  $I$  est envoyé entre les électrodes 1 et 4 et on mesure la tension  $V_{xx}$  (respectivement  $V_{xy}$ ) entre les électrodes 2 et 3 (2 et 6). Ces tensions donnent accès aux résistances longitudinale  $R_{xx} = V_{xx}/I$  et transverse  $R_{xy} = V_{xy}/I$  (ou résistance de Hall) et donc, connaissant les dimensions du plan de graphène, aux résistivités (ou conductivités) associées.

Notons que plus récemment, l’équipe de Columbia a réussi à perfectionner cette technique, en supprimant une partie de la surface de  $\text{SiO}_2$  par des attaques chimiques [27] [28]. Les auteurs estiment que la moitié de l’oxyde est supprimé (le graphène, les électrodes d’or et le  $\text{SiO}_2$  situé sous ces dernières ne sont pas attaqués au cours de l’opération). Ce dispositif permet de suspendre le graphène à 150 nm au-dessus de la surface (dans la suite du manuscrit on fait référence à cette technique sous le terme graphène suspendu). Cette technique permet donc de découpler physiquement le graphène d’une éventuelle influence du substrat, tout en autorisant des mesures de transport. Pour la remarque, cette technique du graphène suspendu avait déjà été en partie accomplie par deux autres équipes, mais sans la possibilité de faire des mesures de transport [29, 30].

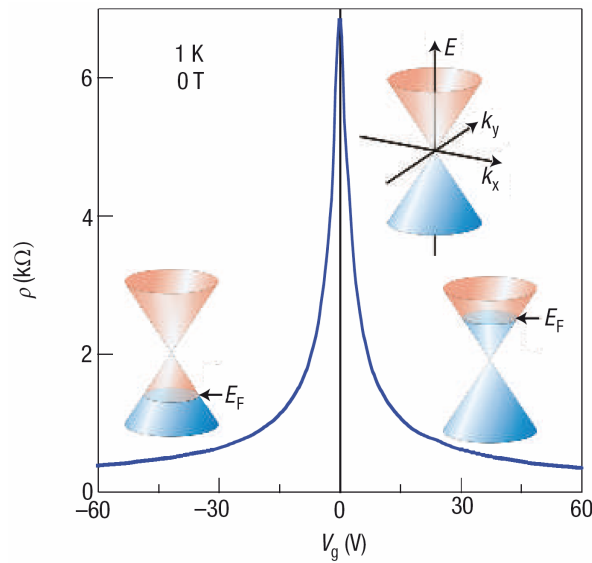


FIG. 1.9 – Effet de champ ambipolaire dans un monoplan de graphène à une température de 1 K. Les figures insérées représentent la structure électronique en « cône de Dirac » dopée en électrons (respectivement en trous) pour une tension de grille  $V_g$  positive (négative). Image issue de [26]

### 1.2.1.2 Principaux résultats expérimentaux

Il serait trop long de décrire ici toutes les propriétés physiques observées pour le graphène exfolié. Nous nous limiterons à celles qui nous paraissent les plus importantes.

#### Effet de champ ambipolaire

La présence d'une couche isolante ( $\text{SiO}_2$ ) entre le graphène et le substrat de Si dopé permet d'utiliser ce dernier comme une grille, et donc de doper par effet de champ la densité de porteurs du plan de graphène. Les études des groupes de Manchester et de Columbia ont mis en évidence un effet de champ ambipolaire pour ce système. En d'autres termes, il est non seulement possible de moduler la densité de porteurs de charge en appliquant cette tension de grille mais aussi de changer de type de porteurs de charge suivant le signe de la tension.

Sur la figure 1.9, on peut voir une mesure de la résistivité longitudinale d'un monoplan de graphène exfolié en fonction de la tension de grille  $V_G$ . Ce résultat est en accord avec la structure électronique du graphène. Le pic dans la résistivité pour  $V_G = 0\text{V}$  correspond au point de Dirac, où la densité d'états électroniques au niveau de Fermi est théoriquement nulle. Lorsqu'on applique une tension de grille positive (respectivement négative), le niveau de Fermi est donc au-dessus (en dessous) du point de Dirac, les porteurs sont de type électrons (trous). Il faut noter que dans ces expériences, le graphène est toujours métallique et ce même au point de neutralité de charges (point de Dirac) où la résistivité reste finie.

Les mesures de transport effectuées par Novoselov *et al.* et par Zhang *et al.* montrent qu'on peut doper l'échantillon en électrons ou en trous jusqu'à des densités de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  et que la mobilité électronique du graphène exfolié peut atteindre  $\mu \simeq 15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et ce jusqu'à température ambiante [2, 3, 4, 24]. Cette mobilité est assez bonne, on peut la comparer avec la mobilité maximale de  $\simeq 77000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour un échantillon de InSb ou à celle de l'ordre de  $10^6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  dans une hétérojonction de GaAlAs/GaAs. Les mesures effectuées pour le graphène suspendu montrent des mobilités électroniques très grandes pouvant

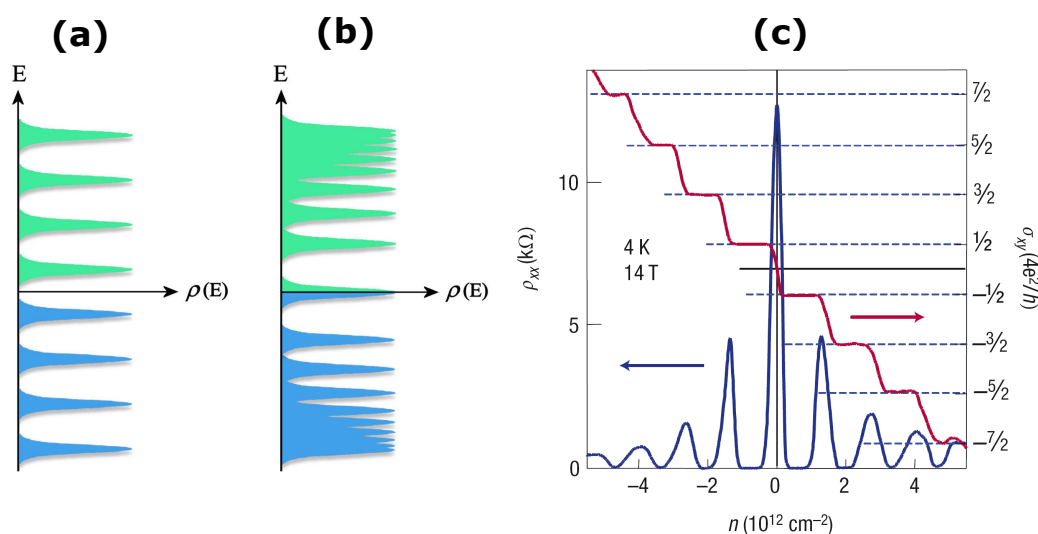


FIG. 1.10 – Répartition des niveaux de Landau et effet hall quantique demi-entier. (a) et (b) représentent schématiquement la densité d'états en fonction de l'énergie. (a) Espacement régulier des niveaux de Landau dans le cas d'un gaz d'électrons bidimensionnel usuel 1.14. (b) Dans le graphène, la quantification (1.15) donne à la fois un niveau d'énergie nulle et des écarts dépendants de l'énergie. (c) Mise en évidence de l'effet Hall quantique demi-entier dans le graphène pour  $T = 4$  K et  $B = 14$  T. On peut voir la quantification de la conductivité de Hall  $\sigma_H$  (en unités  $4e^2/h$ ) (courbe rouge). La répartition des niveaux de Landau en énergie (dopage de densité  $n$  par tension de grille) est donnée par les pics de résistivité (courbe bleue). Résultat issu de [26].

aller jusqu'à  $\mu \simeq 200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour des densités électroniques de  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Ce résultat prouve la très grande qualité des cristaux de graphène. Il faut noter que la différence de comportement entre le graphène sur  $\text{SiO}_2$  et le graphène suspendu indique la possibilité d'un impact du substrat sur les propriétés électroniques.

### Effet Hall quantique demi-entier

Les mêmes études effectuées sous fort champ magnétique ont montré l'existence d'un effet Hall quantique anormal dans le graphène exfolié [3, 4]. Rappelons que l'effet Hall quantique est un phénomène observé dans des « gaz d'électrons bidimensionnel » soumis à de forts champs magnétiques et à faible température. Il apparaît expérimentalement comme une quantification de la conductivité de Hall  $\sigma_H$  (autrement appelée conductivité transverse  $\sigma_{xy}$ ) en un multiple entier du quantum de conductance. On a pour un gaz 2D conventionnel :

$$\sigma_H = \pm n \frac{ge^2}{h} \quad (1.13)$$

Avec  $e$  la charge élémentaire et  $g$  la dégénérescence du système ( $g = 2$  pour la dégénérescence due au spin des électrons).

Cet effet est dû à l'existence de niveaux de Landau dans la densité d'états électroniques, lesquels apparaissent lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au « gaz d'électrons bidimensionnel ». Dans le cas usuel (électrons



avec dispersion parabolique), le spectre en énergie de ces niveaux est :

$$E_n = \pm \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.14)$$

Avec  $\omega_c = eB/m$  la pulsation cyclotron,  $B$  le champ magnétique,  $m$  la masse des électrons et  $n$  un entier naturel (voir la figure 1.10(a)).

Dans le cas du graphène et de sa structure électronique particulière (voir la section 1.1), la répartition en énergie des niveaux de Landau est différente :

$$E_n = \pm v_F \sqrt{2eB\hbar n} \quad (1.15)$$

La première particularité est la variation en  $\sqrt{n}$  (et non plus en  $n$ ) de l'énergie des niveaux de Landau, ce qui conduit dans le graphène à ce que ces derniers ne soient plus régulièrement espacés en énergie. Cette variation en  $\sqrt{n}$  a pour origine la dispersion linéaire en « cône de Dirac ». La seconde différence est l'existence d'un niveau de Landau d'énergie nulle ( $n = 0$ ), qui est en fait une manifestation de la propriété de chiralité des électrons dans le graphène. Ces effets de symétrie de la fonction d'onde aboutissent à l'apparition d'une phase de Berry de  $\pi$ , qui va s'ajouter à la phase accumulée sur l'orbite cyclotron des électrons en présence d'un champ magnétique. Ceci aboutit à un décalage de  $1/2$  dans la répartition des niveaux de Landau (voir la figure 1.10(b)) et donc du point de vue de l'effet Hall quantique à une conductivité en :

$$\sigma_H = \pm \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{ge^2}{h} \quad (1.16)$$

Il faut noter que dans le graphène on a  $g = 4$  et ce en raison de la dégénérescence en  $K$  et  $K'$  de la surface de Fermi (dégénérescence de vallée), qui s'ajoute à celle du spin des électrons. Le décalage en énergie de la conductivité  $\sigma_H$  a été observé de manière indépendante par les équipes de Manchester et de Columbia et a été nommé effet Hall quantique demi-entier<sup>11</sup> [3, 4] (voir la figure 1.10(c)). Récemment la trace de cet effet Hall quantique demi-entier a été mesurée à température ambiante et ce pour un très fort champ magnétique ( $B = 29$  T) [31].

L'effet Hall quantique demi-entier est le résultat le plus spectaculaire des études concernant le graphène exfolié. En effet ce phénomène est la preuve que certains aspects exotiques de la structure électronique du graphène peuvent être mesurés expérimentalement.

Nous avons vu que la symétrie des fonctions d'ondes des électrons dans le graphène doit également se traduire dans les mesures de magnéto-transport par le phénomène d'anti-localisation faible. Il faut noter qu'aucune mesure n'a à ce jour mis en évidence ce type d'effet pour le graphène exfolié. Des modèles théoriques expliquent cette absence par la présence de corrugations mésoscopiques du plan de graphène [32], ou en raison de la déformation trigonale des poches électroniques ou par l'existence de processus de diffusion qui ne conservent pas le « pseudo-spin » (diffusion inter-vallée) [33].

<sup>11</sup>L'effet Hall demi-entier ne doit pas être confondu avec l'effet Hall fractionnaire. Ici le terme « demi-entier » renvoie seulement au décalage en énergie.

## Autres résultats

Comme nous l'avons déjà dit, le grand nombre d'études concernant le graphène exfolié rend difficile tout inventaire complet. Néanmoins, pour conclure cette partie dédiée aux résultats, nous avons choisi de mettre en lumière deux travaux assez récents.

La première publication est celle de Stolyarova *et al.* [34]. Il s'agit d'une étude en microscopie à effet tunnel de quelques plans de graphène à la surface du SiO<sub>2</sub>/Si. Les zones où le graphène est absent sont recouvertes par une pellicule d'or qui assure le contact électrique. Les auteurs ont pu identifier des zones de monoplan et de multi-plans de graphène en empilement AB à l'aide du simple contraste atomique. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, ces données sont en très bon accord avec nos propres mesures STM, effectuées dans le cas du graphène en épitaxie sur SiC(0001). Leur étude a aussi montré qu'il existe des fluctuations verticales de la position du plan de graphène. Ces ondulations non périodiques ont une amplitude de l'ordre de  $\sim 0.5$  nm pour une extension latérale de 10 nm. Les auteurs affirment qu'elles sont cohérentes avec la rugosité de surface du substrat de SiO<sub>2</sub>. Ces ondulations seraient donc simplement dues au plan de graphène qui, en recouvrant la surface de SiO<sub>2</sub>, en adopte la morphologie. Notons que des corrugations sont aussi observées en microscopie électronique à transmission sur du graphène suspendu (ondulations d'une hauteur de  $\sim 1$  nm pour une extension de  $\sim 25$  nm) [29, 35]. Ces dernières sont causées par les instabilités inhérentes à un cristal strictement bidimensionnel. Elles permettraient au plan de graphène d'être thermodynamiquement stable. Quelque soit leur origine, ces corrugations pourraient expliquer l'absence du phénomène d'anti-localisation faible dans les mesures de magnéto-transport [32].

Le second résultat dont nous souhaitons faire référence ici, est celui de Nair *et al.* [36]. Cette étude, très éloignée de notre champ d'investigation, s'intéresse aux propriétés optiques d'un plan de graphène isolé et plus précisément au cas très simple de l'opacité de ce plan à la lumière blanche. Les auteurs mettent en évidence un résultat tout à fait inattendu. En effet, leur investigations théoriques montrent que le graphène absorbe  $\pi\alpha \approx 2.3\%$  de la lumière blanche. Avec  $\alpha = e^2/4\pi\hbar c\epsilon_0$  la constante de structure fine,  $e$  la charge élémentaire,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Rappelons que  $\alpha$  est une constante physique fondamentale sans dimension, qui intervient dans le cadre de l'électrodynamique quantique pour l'interaction électron-photon. D'après les auteurs, l'origine de cette propriété optique est due au caractère bidimensionnel du système et à la structure sans gap du spectre des quasiparticules (elle ne découle pas directement des propriétés de chiralité des électrons). Les auteurs ont de plus montré que cette opacité théorique est en très bon accord avec leurs mesures effectuées sur du graphène isolé de tout substrat. Ce résultat illustre à merveille toute la singularité du graphène, qui est un système à la fois très simple et pourtant riche de propriétés physiques exotiques.

### 1.2.1.3 Conclusion et limites de la méthode

La technique du graphène exfolié est aujourd'hui celle qui donne les résultats les plus cohérents avec les prédictions théoriques faites pour le graphène isolé. Les mesures de magnéto-transport ont prouvé la très bonne qualité cristalline des

échantillons ainsi synthétisés. L'existence de l'effet Hall quantique demi-entier est révélateur de la structure électronique particulière du graphène. Aujourd'hui de nombreuses équipes expérimentales se tournent vers ce système, afin de sonder d'autres propriétés exotiques et en particulier celles liées au caractère « pseudo-relativiste » des quasiparticules.

De plus, malgré la difficulté de la méthode de synthèse, les premiers travaux ont montré que le graphène exfolié peut être intégré dans un dispositif de transport à l'aide des techniques de micro-lithographie moderne. Ceci ouvre sans doute la voie à de futures applications en électronique basées sur ce matériau bidimensionnel (transistor à effet de champ, transistor à un électrons, détecteur à molécule unique, ..., [26, 37]).

Néanmoins de nombreux obstacles barrent la route de ces premières applications. Par exemple, le fait que le graphène soit toujours métallique, et ce même au point de neutralité de charge, empêche la fabrication directe d'un dispositif de type transistor à effet de champ (rapport « on-off » trop faible pour une utilisation en porte logique). D'autres problèmes, tels que la taille limitée des feuillets de graphène, leur sélection manuelle, la rareté de ces derniers à la surface du SiO<sub>2</sub> ou l'éventuel impact du substrat sur les propriétés électroniques sont des obstacles majeurs pour l'avènement d'une technologie basée sur ce système. Nous voulons souligner que certains progrès ont toutefois été accomplis ces derniers mois, en particulier pour ce qui concerne la taille des cristaux de graphène synthétisés [38].

### 1.2.2 Graphène sur SiC

La synthèse du graphène à partir du carbure de silicium est très différente de la technique par exfoliation présentée précédemment. Comme nous allons le voir, le graphène est ici directement généré à partir du substrat de SiC, par sublimation des atomes de Si à haute température.

Le but de cette technique est de pouvoir synthétiser un plan de graphène en surface, peu couplé au substrat semi-conducteur et ce pour des échelles équivalentes à la taille de l'échantillon. Ce système cumule alors plusieurs avantages. Nous avons en effet un véritable métal bidimensionnel qui est plus facilement synthétisable que le graphène exfolié et qui étant en surface est compatible avec les techniques de lithographie. En conséquence le graphène sur SiC est un excellent candidat pour de futures applications en nanoélectronique.

Les études pionnières du groupe du Walt de Heer d'Atlanta [1] [5] (équipe avec laquelle nous avons fortement collaboré au cours de cette thèse) ont ainsi démontré qu'il était possible de réaliser des mesures de magnéto-transport sur un tel système. Leurs résultats, couplés à ceux concernant le graphène exfolié, ont alors aussi participé à l'enthousiasme de la communauté de la matière condensée envers ce nouveau matériau. Nous allons dans un premier temps rappeler quelques propriétés relatives au SiC et à la graphitisation de ce système, puis nous expliciterons quel était l'état des connaissances au commencement de notre étude. Ce sujet ayant été très étudié, la compréhension du système a fortement évolué au cours de ces deux dernières années. Il nous semble donc important de replacer les connaissances dans leur contexte et d'expliquer les différentes questions auxquelles nous étions alors confrontés.

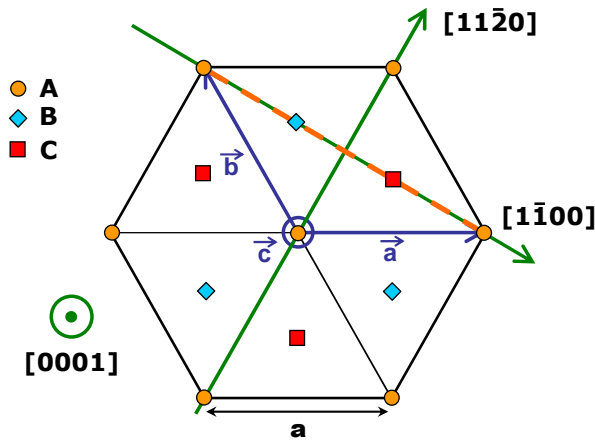


FIG. 1.11 – Maille hexagonale représentant les différentes symétries du SiC en volume. Les vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  sont les vecteurs unités de la maille. Les emplacements A, B et C sont les endroits où s'empilent le centre des tétraèdres de SiC. Le trait pointillé orange est le plan  $(11\bar{2}0)$  (voir la figure 1.12).

### 1.2.2.1 Le carbure de silicium

Le carbure de silicium (SiC dans la suite) est une céramique composée exclusivement d'atomes de C et de Si. Le SiC est très peu présent à l'état naturel, on en trouve de très petites quantités dans quelques météorites ou sous forme de traces microscopiques dans certaines roches. Le SiC disponible aujourd'hui est donc entièrement de synthèse. D'abord utilisé comme abrasif, ce matériau a reçu depuis une dizaine d'années une plus grande attention de la part de la communauté scientifique. En effet il possède certaines propriétés physiques uniques, tant du point de vue électronique (large bande interdite, forte conductivité thermique, forte mobilité électronique, ...) que du point de vue physico-chimique (dureté, résistance à la corrosion, grande stabilité, ...). On commence aujourd'hui à l'utiliser dans le domaine de la micro-électronique et de l'opto-électronique et ce pour des dispositifs qui fonctionnent à plus haute puissance, en plus haute fréquence et à plus haute température que ceux basés sur le silicium.

La structure cristalline du SiC a pour fondement principal la liaison Si-C. Les structures électroniques des électrons de valence d'un atome isolé de C ( $[He]2s^22p^2$ ) ou de Si ( $[Ne]3s^23p^2$ ) sont très proches. La structure cristalline du SiC en volume est similaire à celle du diamant. Pour chaque atome de C ou de Si, les quatre électrons de valence forment des orbitales hybrides de type  $sp^3$ . Ainsi chaque atome de C (respectivement Si) est au centre d'un tétraèdre régulier formé par les atomes de Si (respectivement C). La liaison Si-C est essentiellement covalente (88% covalente et 12% ionique, l'atome de C est plus électronégatif que Si).

Le SiC présente une grande variété de polytypes qui peuvent avoir des propriétés physiques légèrement différentes (par exemple la largeur du gap peut varier de 2.4 eV pour le 3C-SiC à 3.35 eV pour le 2H-SiC). Le polytypisme est une forme particulière de polymorphisme qui est la propriété que possèdent certains matériaux de cristalliser suivant plusieurs structures. Le polytypisme du SiC provient du fait que les tétraèdres, formés par un atome et ses quatre plus proches voisins, peuvent s'assembler de plusieurs manières.

Les tétraèdres sont empilés les uns sur les autres suivant un axe  $[0001]$ <sup>12</sup>. Le

<sup>12</sup>Pour des cristaux à symétrie hexagonale il est d'usage d'utiliser les indices de Bravais-Miller  $hkil$  pour définir les plans cristallographiques. Le troisième indice  $i$  est redondant par rapport aux indices de Miller  $hkl$ . Il est défini par la relation  $h + k + i = 0$ . Cette notation permet d'appliquer des permutations circulaires d'indice pour définir des familles de plans. Ainsi quand nous parlons d'une surface (0001) il s'agit bien d'une surface (001) décrite avec les indices de

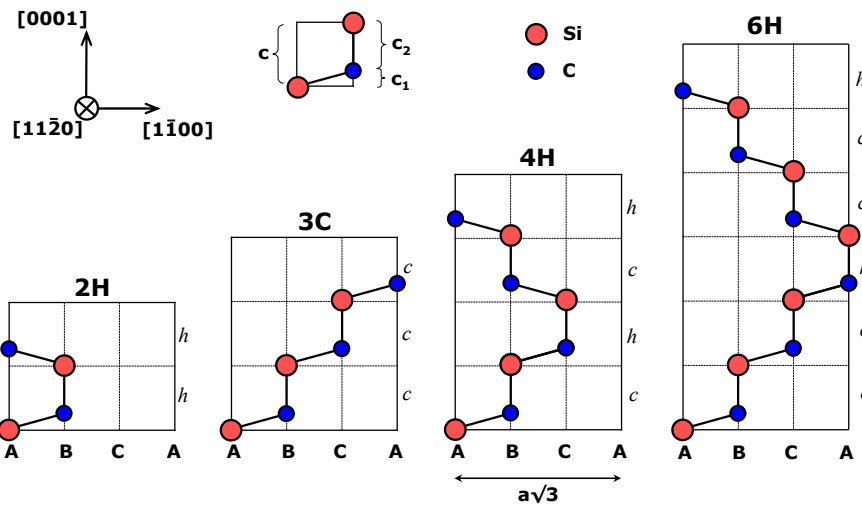


FIG. 1.12 – Représentation dans le plan de  $(11\bar{2}0)$  (voir figure 1.11) du motif de base des polytypes 2H, 3C, 4H et 6H. L’empilement des biplans est noté  $h$  ou  $c$  suivant qu’il est hexagonal ou cubique. Dans la littérature on trouve les distances  $a = 3.08\text{\AA}$  et  $c = 2.52\text{\AA}$  (ces distances peuvent varier d’un centième d’angströms suivant les polytypes). On a  $c_1 = 0.63\text{\AA}$  comme épaisseur d’un biplan et  $c_2 = 1.89\text{\AA}$  la distance entre ces deux biplans.

matériau a donc une structure en bicouche puisque la distance  $c_1$  entre le plan de base du tétraèdre et l’atome central est trois fois plus faible que la distance  $c_2$  entre ce même atome central et le sommet du tétraèdre régulier (voir figure 1.12). Les plans éloignés de la distance  $c_1$  sont solidaires et forment un biplan de SiC. L’empilement des tétraèdres peut se faire en gardant la même orientation d’un biplan à un autre, c’est un empilement de type  $c$  (cubique ou linéaire), ou bien en les tournant de  $180^\circ$  autour de l’axe  $[0001]$ , ce qui donne l’empilement de type  $h$  (hexagonal ou fauté). Le polytype est défini par cette séquence d’empilement cubique ou hexagonal suivant l’axe  $[0001]$ . Les atomes occupent les positions A, B ou C dans la maille hexagonale (voir figure 1.11). La notation usuelle (dite de Ramsdell) pour définir un polytype précis donne le nombre de biplans dans la cellule unité suivant l’axe  $[0001]$ , suivi de l’initiale du réseau de Bravais auquel appartient le polytype (H pour hexagonal, C pour cubique, R pour rhomboédrique). Quelques exemples sont donnés sur la figure 1.12.

Il existe un très grand nombre de polytypes. Les plus courants sont les 3C, 4H ou 6H. Dans cette étude qui va concerner la graphitisation d’une surface de SiC, nous nous intéresserons aux seuls polytypes hexagonaux 4H ou 6H. Il faut noter qu’aucune différence sensible n’a été pour l’instant identifiée pour ce qui concerne la graphitisation de surface de ces deux polytypes. En dehors de quelques cas où le type de polytype sera précisé, le caractère hexagonal (4H ou 6H) du SiC sera toujours implicite dans ce manuscrit.

Les surfaces d’un échantillon de SiC possèdent des propriétés intéressantes. En raison de cette structure en tétraèdre, le clivage du matériau perpendiculairement à l’axe  $[0001]$  ne peut se faire qu’entre les plans de carbone et de silicium séparés par la distance  $c_2$ . La surface se termine donc par un biplan. De plus les surfaces

ont un caractère polaire. C'est-à-dire que l'une des faces de l'échantillon est terminée par un plan d'atomes de Si, tandis que l'autre est terminée par un plan d'atomes de C. Cette polarité se manifeste expérimentalement par une cinétique de réaction différente selon la face de l'échantillon : la face terminée C est plus réactive chimiquement. Dans la suite du manuscrit la surface terminée Si est notée SiC(0001) et la surface terminée C est notée SiC(000 $\bar{1}$ ).

### 1.2.2.2 Graphitisation du SiC

Bien avant le récent engouement autour du graphène, il était déjà connu qu'un échantillon de SiC soumis à de fortes températures (au delà de 1000°C) subit une graphitisation sur chacune des faces SiC(0001) ou SiC(000 $\bar{1}$ ) (ou sur une surface équivalente du type 3C-SiC(111)) [40, 42, 43].

On peut se représenter schématiquement le processus de graphitisation de la façon suivante. A partir d'une certaine température les atomes de Si du matériau sont sublimés. Lorsque on a environ trois plans de Si qui sont sublimés, les atomes de C restants se réorganisent et forment un plan de C graphitique à la surface (cette hypothèse est basée sur le fait que la densité atomique de C d'un plan de graphène est pratiquement équivalente à celle de trois biplans de SiC). L'idée importante ici est que **la croissance des plans de carbone à la surface est en fait un processus de décroissance du substrat à haute température.**

Bien évidemment le processus de graphitisation est en réalité beaucoup plus complexe. Expérimentalement ce processus se déroule soit sous ultra vide (noté UHV dans la suite du manuscrit<sup>13</sup>, l'ultra vide est le domaine de pression inférieure à 10<sup>-9</sup> mbar) en chauffant l'échantillon par bombardement électronique (ou par chauffage résistif) ou soit dans un four de recuit sous un vide secondaire ( $\simeq 10^{-5}$  mbar).

Avant la première phase de graphitisation, il est connu que suivant la gamme de températures, les surfaces du SiC se réorganisent à l'échelle atomique, pour former des reconstructions de surface. L'évolution du type de reconstruction en fonction de la température est différente sur les surfaces SiC(0001) et SiC(000 $\bar{1}$ ). Ces reconstructions de surface sont identifiées par des expériences de diffraction d'électrons lents (LEED dans la suite du manuscrit<sup>14</sup>) [40, 41, 42, 43].

De manière générale, plus la température augmente et plus les surfaces de SiC(0001) et SiC(000 $\bar{1}$ ) s'enrichissent en atomes de C. Cet enrichissement est visible par spectroscopie Auger [40, 41]. Comme nous le verrons plus loin, ce mécanisme peut dépendre d'autres conditions expérimentales (pression, préparation de la surface, ...). Sous UHV la synthèse des premiers plans de graphène à la surface (la véritable graphitisation) a lieu pour des températures différentes sur les surfaces SiC(0001) ( $T = 1350^\circ\text{C}$ ) et SiC(000 $\bar{1}$ ) ( $T = 1100^\circ\text{C}$ ) [42] [44]. L'existence de plans de C à la surface est démontrée sur les clichés de diffraction, à partir d'une certaine température (voir plus loin les figures 1.13 et 1.17). C'est sur ces premiers plans de C que nous nous sommes focalisés.

Nous allons voir dans la suite que, à l'instar de la croissance, les propriétés physiques de ces quelques plans de C sont différentes suivant la face du SiC. Nous traiterons donc le graphène sur SiC(0001) et le graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) comme

<sup>13</sup>UHV : Ultra High Vacuum.

<sup>14</sup>LEED : Low Energy Electron Diffraction.

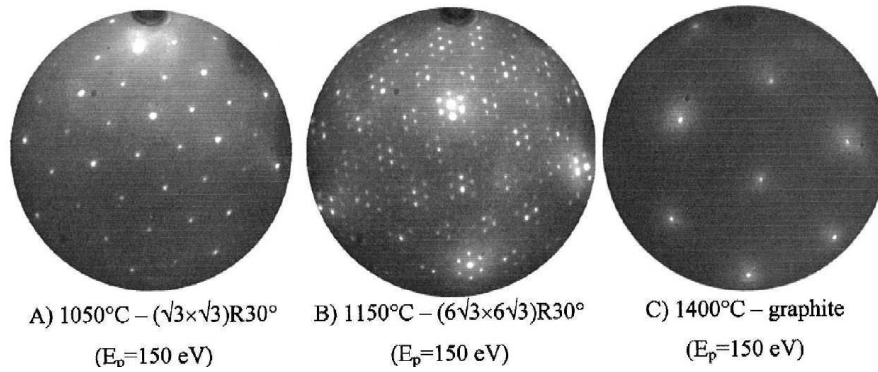


FIG. 1.13 – Image issue de [42]. Clichés LEED obtenus sur une échantillon 6H-SiC(0001) pour une énergie de 150eV. On distingue les reconstructions de la surface suivant différentes température de recuit : A)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  obtenue à 1050°C ; B)  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$  obtenue à 1150°C ; C)  $1 \times 1$  du graphite obtenue à 1400°C.

deux systèmes différents.

### 1.2.2.3 Graphène sur SiC(0001) : résultats expérimentaux

Dans cette partie nous allons nous focaliser sur les différentes propriétés physiques connues du système graphène sur SiC(0001). Nous insisterons toutefois sur l'état des connaissances au commencement de cette thèse. Nous allons aborder successivement les propriétés structurales et en particulier la nature de la première phase de graphitisation, puis les propriétés électroniques que nous connaissons grâce aux expériences ARPES et enfin les propriétés de transport connues à travers les mesures de magnéto-conductance.

#### Propriétés structurales

**Première phase de graphitisation** Une des premières questions qui vient au regard de ce processus de synthèse, beaucoup plus complexe que celui du graphène exfolié, est la structure atomique des premières phases de graphitisation. Nous savons que pour la face SiC(0001), la première phase riche en atomes de C apparaît sur les clichés LEED sous la forme d'une figure de diffraction en  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$  (notée phase  $6R3$ -SiC) par rapport à la maille élémentaire ( $1 \times 1$ ) de la surface du SiC(0001) [40, 43, 44, 49] (voir la figure 1.13(b)). Dans la suite du manuscrit nous notons respectivement -SiC et -G les périodicités relatives à la maille élémentaire du SiC et du graphène.

Lors de recuits à température croissante la phase  $6R3$ -SiC vient après plusieurs types de reconstructions de surface du SiC(0001). Comme on peut le voir sur le cliché de diffraction 1.13(a), celle qui la précède directement est la  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  (ou  $R3$ -SiC).

Cette phase  $6R3$ -SiC, obtenue pour une température d'environ 1150°, a une densité d'atomes de C compatible avec celle d'un plan de graphène [44]. La figure de diffraction accreditte l'idée d'une interface simple composée d'un plan de graphène à la surface du substrat. En effet cette signature sur les clichés LEED correspond

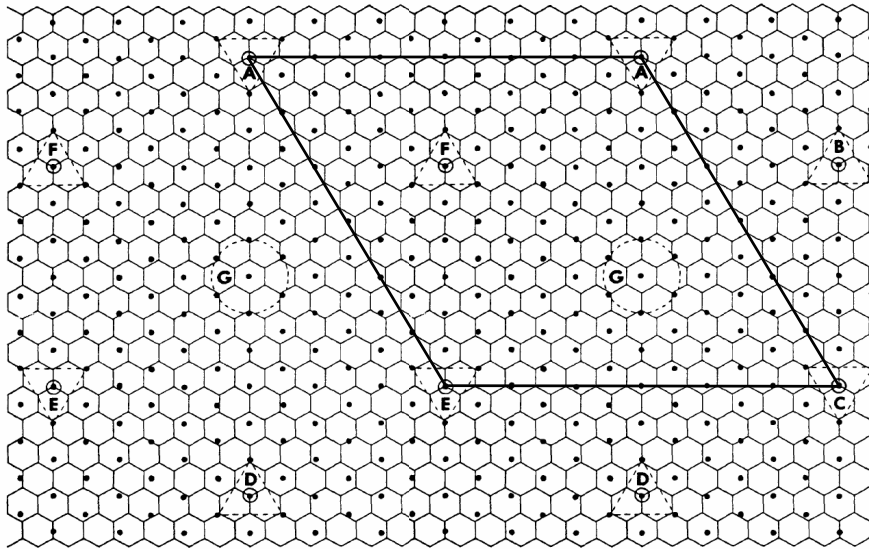


FIG. 1.14 – Maille commune  $6R3$ -SiC (losange noir) entre un plan de graphène (nid d’abeilles) et la surface de SiC(0001) non reconstruite (atomes de Si représentés par les points noirs). L’image provient de [48].

à une maille commune d’un plan de graphène et d’une surface non reconstruite du SiC(0001) (image 1.14).

Les paramètres de maille d’un plan de graphène et d’une surface du SiC(0001) sont en désaccord. En effet pour le SiC, la distance latérale entre l’atome de Si et l’atome C sur le plan (0001) est de 0,166 nm, tandis que la distance entre deux atomes voisins dans le plan de graphène est de 0,142 nm. En fait, les deux réseaux du SiC(0001) et du graphène sont presque commensurables pour une maille commune en  $6R3$ -SiC. Cette maille correspond à une  $13 \times 13$ -G pour le réseau du graphène. On a 338 atomes de C pour le plan de graphène et 216 atomes pour un biplan de SiC (voir la figure 1.14).

Cependant les choses s’avèrent plus complexes à la lumière d’autres travaux qui s’interrogent sur la nature exacte de cette phase en  $6R3$ -SiC. En particulier les images STM n’observent pas de claire signature d’une symétrie en  $6R3$ -SiC. A la place, elles démontrent l’existence d’une reconstruction de surface apparente en  $6 \times 6$ -SiC [46, 47, 48, 49]. Plusieurs modèles d’interface tentent de décrire à la fois la symétrie cristalline en  $6R3$ -SiC observée en LEED et la reconstruction apparente en  $6 \times 6$ -SiC visible en STM. Les deux principaux scénarios sont les suivants.

Le premier se base sur l’hypothèse d’un plan de graphène, dont la structure électronique est faiblement perturbée par le substrat, posé sur une surface non reconstruite du SiC(0001) [40, 44]. Pour Forbeaux *et al.* la phase  $6R3$ -SiC ne serait pas une reconstruction de la surface, la figure de diffraction d’électrons lents assez complexe qui lui est associée serait issue d’un effet de diffusion multiple entre ce premier plan de graphène et la surface du SiC [44]. Un effet purement électronique, de type transfert de charges, entre le graphène et la substrat permettrait d’expliquer cette symétrie en  $6 \times 6$ -SiC observée en STM [47, 48] tout en étant compatible avec les expériences LEED.

Le second scénario fait appel à l’idée d’une auto-organisation des atomes de



C durant le recuit [49]. Certains atomes de C seraient fortement liés aux atomes de Si du substrat, tandis que d'autres ne seraient liés qu'aux atomes de C voisins. Cette nanostructuration impliquerait une reconstruction de surface à la fois dans le dernier plan de SiC et dans le premier plan de type graphène. Le scénario serait compatible avec les données LEED, STM ( $6 \times 6$ -SiC) et aussi de spectroscopie de photoémission PES<sup>15</sup>(décalage des niveaux de coeur)[45, 49, 50, 51, 53, 54]. D'après Chen *et al.*, cette nanostructuration ou « nanomesh » ne serait qu'une étape intermédiaire avant la réelle graphitisation [49].

Au commencement de nos travaux, la véritable nature de cette phase en  $6R3$ -SiC n'était pas clairement résolue. Le problème se posait alors en ces termes : cette première phase riche en atomes de C est-elle une étape intermédiaire au cours du processus de graphitisation ou au contraire est-ce la véritable nature de l'interface entre les plans de carbone et le substrat ? Si cette phase correspond au premier plan de C similaire au graphène, quel est l'impact du substrat sur les propriétés cristallographiques et électroniques de ce plan. Nous verrons dans la partie de ce manuscrit traitant des résultats obtenus (voir le chapitre 3), que nos travaux sur ce système, couplés à de récents résultats de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES<sup>16</sup> dans la suite du manuscrit) [50, 51], ont montré que la phase  $6R3$ -SiC était la maille réelle de l'interface.

**Épitaxie des plans de carbone** Pour des températures de recuit au-delà de  $1350^\circ$  [44], la phase en  $6R3$  disparaît peu à peu des clichés de diffraction, pour ne laisser la place qu'à une surface entièrement graphitisée (voir la figure 1.13(c)). Il est capital de noter que pour cette surface de SiC(0001), la croissance des plans de C se fait en épitaxie par rapport au substrat (le réseau cristallin des plans de C est tourné de  $30^\circ$  par rapport au SiC). De plus nous verrons que l'empilement des plans de C est de type AB à l'instar du graphite.

Rappelons que l'épitaxie se définit comme une croissance orientée de deux cristaux l'un par rapport à l'autre. Les deux cristaux possèdent donc un certain nombre de symétries communes dans leurs réseaux cristallins. On emploie les termes hétéro-épitaxie lorsque les cristaux sont de nature chimique différente (comme c'est le cas ici) et homo-épitaxie lorsque les cristaux sont de même nature chimique. Dans ce manuscrit nous utiliserons souvent l'expression graphène épitaxié sur SiC(0001). Nous verrons plus loin que cette dénomination n'est pas valable pour la graphitisation de la face SiC(000 $\bar{1}$ ).

En contrôlant précisément la température de recuit sous UHV, il est possible de faire croître plus ou moins plan après plan le graphène en épitaxie par rapport au substrat [52, 60]. Dans l'idéal, cette méthode de croissance permet la synthèse contrôlée de plans de graphène en épitaxie, et ce pour une zone macroscopique d'un échantillon. Ceci apparaît comme un net avantage par rapport aux quelques feuillets disponibles pour le cas du graphène exfolié. Néanmoins la taille des terrasses obtenues est comprise entre 20 et 100 nm [52, 65]. Nous verrons que les plans de graphène épousent les marches du substrat.

---

<sup>15</sup>PES : Photoelectron Spectroscopy.

<sup>16</sup>ARPES : Angle Resolved Photoemission Spectroscopy.

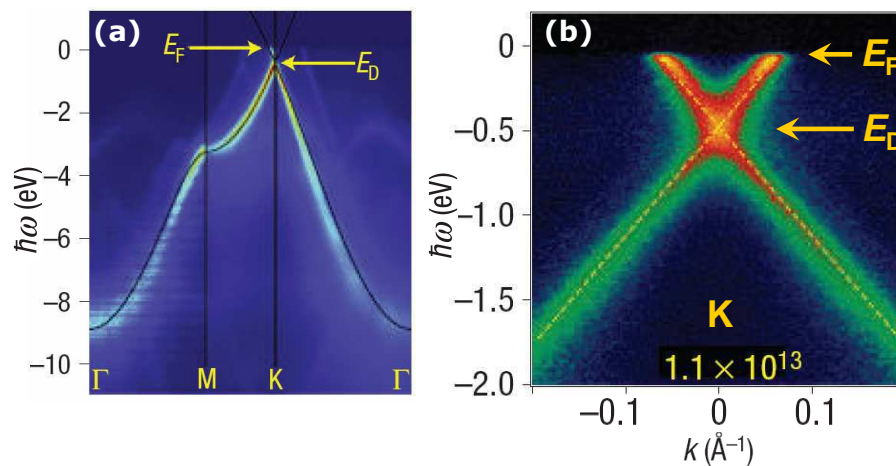


FIG. 1.15 – Clichés ARPES obtenus sur un échantillon graphitisé de 6H-SiC(0001) qui révèle la structure électronique d'un monoplan de graphène. Images issues de [55]. (a) Structure de bandes expérimentale selon  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ . La bande  $\pi$  du graphène est très visible.  $E_F$  est l'énergie de Fermi et  $E_D$  est l'énergie du point de Dirac. La courbe noire est la structure de bandes du graphène isolé calculée par la méthode des liaisons fortes (voir équation 1.5). (b) Zoom autour du point K qui révèle la structure en « cône de Dirac ». Le dopage en électrons est de  $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

## Structure électronique

Les résultats les plus emblématiques nous viennent des données ARPES, effectuées pour quelques plans de C (1-3 plans) en épitaxie sur SiC(0001).

Historiquement ce sont les études de Rollings *et al.* qui ont pour la première fois révélé une structure de bandes compatible avec celle prédite en théorie pour un ou quelques plans de graphène [54]. Leurs mesures ont révélées un dopage en électrons des plans de C (le « point de Dirac » est à 0.27 eV sous le niveau de Fermi). Notons toutefois que les auteurs n'ont pas pu préciser le nombre exact de plans de C sur la surface étudiée.

Plus tard ce sont les expériences de Botswick *et al.* et Zhou *et al.* qui ont identifié la structure de bande du monoplan de graphène et donc confirmé la structure électronique en « cône de Dirac » du système [55, 56]. Les résultats de Botswick *et al.* sont visibles sur la figure 1.15 : nous pouvons remarquer le bon accord entre ces résultats expérimentaux 1.15 (a) et la structure de bandes du graphène calculée que nous avons présentée sur la figure 1.4. Le plan de graphène est ici dopé en électrons ce qui démontre un impact du substrat sur la structure électronique (l'énergie de Fermi  $E_F$  est à 0.45 eV au-dessus du point de Dirac d'énergie  $E_D$ ). Il est remarquable que la structure en « cône de Dirac » soit préservée et apparemment le dopage du graphène est indépendant du dopage du substrat [56]. Les deux expériences [55, 56] montrent toutefois que la structure électronique du graphène à basse énergie dévie du résultat obtenu théoriquement pour un plan de graphène idéal (1.5). Chez Botswick *et al.* [55], cet écart est interprété comme une renormalisation (sans ouverture de gap) de la structure en « cône de Dirac » causée par l'effet d'interactions de type électron-électron, électron-plasmon et électron-

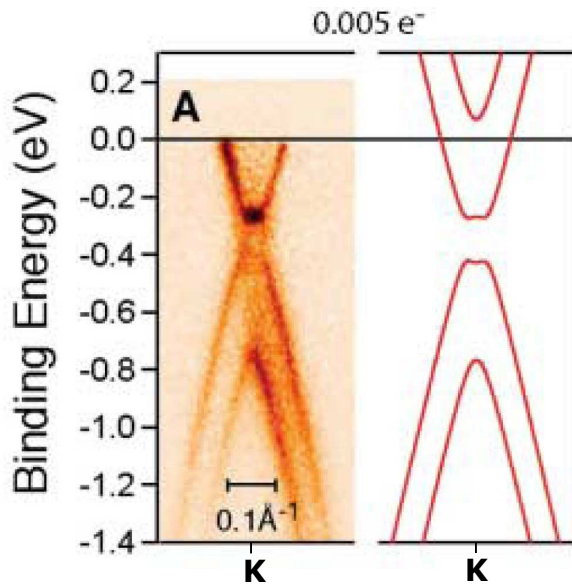


FIG. 1.16 – Image issue de [59]. Spectres ARPES obtenus autour du point K de l'espace réciproque pour un échantillon graphitisé de 6H-SiC(0001). On distingue la structure de bandes d'un biplan de graphène dissymétrique en empilement AB. La courbe de droite représente le résultat d'un calcul en liaisons fortes. Le dopage est de 0.005 électrons par cellule unité ( $\sim 9.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ).

phonon. Chez Zhou *et al.* [56], les données semblent montrer l'existence d'un gap de 0.25 eV au niveau du point de Dirac, lequel serait causé par l'interaction du graphène avec le proche environnement. Ce point est toujours débattu aujourd'hui [57, 58].

D'autres études ARPES, effectuées par Ohta *et al.* (voir la figure 1.16) sur une surface plus graphitisée, ont mis clairement en évidence la signature d'un biplan de graphène dopé en électrons ( $E_D + 0.4\text{eV} = E_F$ ) dont l'un des plans est plus dopé que l'autre [59]. Comme nous l'avons vu précédemment, la structure électronique d'un biplan en empilement AB est différente de celle du monoplan (voir la figure 1.5). Il est de plus connu que si les deux plans ne sont pas équivalents, par exemple si l'un des plans est plus chargé que l'autre (énergies de site différentes), la structure électronique s'en trouve modifiée. En particulier on a l'apparition d'un gap entre les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ , ce qui est en très bon accord avec la figure 1.16. Notons que cette expérience prouve bien que les plans de graphène croissent à la surface avec l'empilement AB. Les travaux suivants d'Ohta *et al.* [60] ont permis une évaluation précise des dopages en électrons concernant les systèmes de 1 à 4 plans en empilement AB : ils montrent une décroissance très rapide de la densité électronique excédentaire par plan quand on s'éloigne de l'interface.

Au vu de ces résultats, de nombreuses questions restaient posées lorsque nous avons commencé notre étude du système graphène épitaxié sur SiC(0001). Par exemple, le premier plan de C en réseau nid-d'abeilles à la surface est-il effectivement un plan de graphène du point de vue électronique ? Quel rôle joue l'interface dans la structure électronique ? Si plusieurs plans de C sont empilés à la surface, quel est le plan qui peut être considéré comme du graphène ? Et en quoi ce plan est-il influencé par le substrat ?

Nous verrons au chapitre 3, que la combinaison des calculs *ab initio* et des expériences STM nous ont permis d'éclaircir quelques unes de ces interrogations. En parallèle avec le système du graphène exfolié et pour finir sur ce système, nous allons aborder brièvement les propriétés de transport connues du graphène sur SiC(0001).

## Propriétés de transport

C'est en 2004, simultanément aux premières études sur le graphène exfolié, que l'équipe de Walt de Heer à Atlanta effectue les premières mesures de magnéto-transport pour un système lithographié composé de quelques plans de C (de 3 à 5 plans de graphène) à la surface du SiC(0001) [1]. Leurs travaux mettent en évidence un comportement de type « gaz d'électrons bidimensionnel » avec comme caractéristiques principales une mobilité électronique de  $\mu = 1100\text{cm}^2/\text{V.s}$ , une densité de porteurs de charges de  $10^{12}\text{cm}^{-2}$  ainsi que la présence d'oscillations de Shubnikov de Haas.

Contrairement au graphène exfolié, l'absence de SiO<sub>2</sub> en dessous des plans de C empêche l'utilisation d'une grille arrière, pour moduler la densité de porteurs du système. Pour remédier à ce problème il est possible de recouvrir une partie des plans de graphène par une épaisseur de 100 nm d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui fait donc office d'isolant de grille, dans un dispositif de type transistor à effet de champ (source, drain et grille) [1]. Les auteurs démontrent la possibilité de doper le système 2D par effet de champ, ouvrant aussi la voie à de futurs dispositifs basés sur le graphène épitaxié. Néanmoins la faible mobilité électronique observée, et ce même dans des expériences plus récentes pour des systèmes de bien meilleure qualité structurale [61], est un sérieux handicap pour l'utilisation du graphène épitaxié sur SiC(0001) dans le cadre d'applications en nanoélectronique. Comme nous le verrons dans la suite, le système équivalent sur l'autre face SiC(000 $\bar{1}$ ) présente de meilleures propriétés de transport.

Il faut noter que les mesures de magnéto-transport n'ont pas mis en évidence un effet Hall quantique pour ce système. Les auteurs ont toutefois apporté (via l'étude des oscillations de Shubnikov de Haas) une preuve indirecte de l'existence d'un niveau de Landau au point de neutralité de charge, qui est une caractéristique de la propriété de chiralité des quasiparticules d'un monoplan de graphène [39].

Nous allons maintenant nous intéresser à l'état des connaissances pour l'autre face du matériau. Comme nous allons le voir les propriétés physiques trouvées sont assez différentes.

### 1.2.2.4 Graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) : résultats expérimentaux

Dans cette partie nous allons nous focaliser sur les différentes propriétés physiques connues du système graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ). Nous aborderons dans un premier temps les propriétés structurales pour nous concentrer dans la suite sur les propriétés électroniques et celles relatives au transport.

## Propriétés structurales

Contrairement à l'autre face, on trouve beaucoup moins d'études de caractérisation de surface pour les premières phases de la graphitisation de SiC(000 $\bar{1}$ ). On sait néanmoins que les comportements des deux systèmes sont relativement différents. C'est le cas des reconstructions de surface observées par LEED et obtenues sous ultra-vide [40, 41, 42] (voir la figure 1.17). En particulier aucun signe de la reconstruction en 6R3-SiC n'est visible sur les clichés de diffraction. Deux

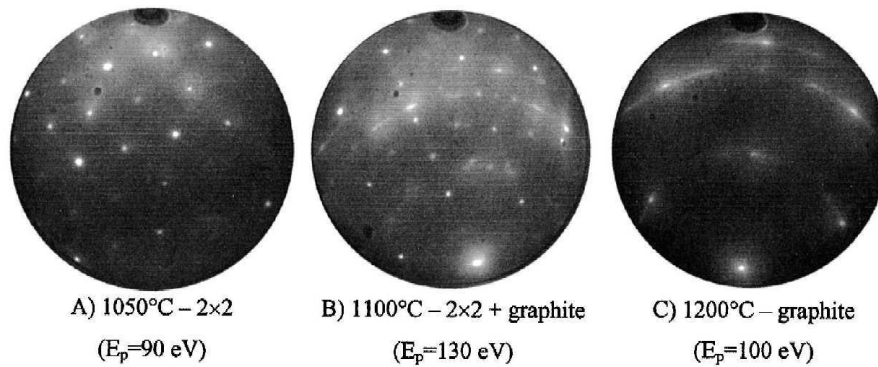


FIG. 1.17 – Image issue de [42]. Clichés LEED obtenus sur une échantillon 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) pour des énergies de  $E_p$ . On distingue les reconstructions de la surface suivant différentes températures de recuit : A) 2 × 2 obtenue à 1050°C ; B) coexistence d’une 2 × 2 et de points allongés de 1 × 1 du graphite obtenue à 1100°C ; C) anneau incomplet de 1 × 1 du graphite obtenu à 1200°C.

reconstructions de surface de type 2 × 2-SiC et 3 × 3-SiC (dont les véritables structures atomiques sont toujours l’objet d’investigations [67, 68]) coexistent avant et après les premiers stades de la graphitisation. La prédominance de l’une ou l’autre de ces reconstructions dépend fortement de la méthode de croissance [66]. Tout cela indique que l’environnement physico-chimique en surface est différent de celui de la face Si.

Comme nous l’avons dit précédemment la véritable phase de graphitisation de la surface commence à plus faible température (1100°C) que pour la surface SiC(0001). De plus la croissance des plans de carbone ne se fait pas par épitaxie. Les clichés de diffraction témoignent d’un désordre rotationnel [42] [65] visible sur la figure 1.17. Ce désordre rotationnel est interprété comme un désordre entre grains. Le graphite en empilement AB pousserait à la surface mais sous forme de domaines tournés les uns par rapport aux autres. Nous verrons plus loin qu’il faut aussi prendre en compte un désordre rotationnel entre les plans de carbone d’un même grain.

Il faut noter que la nature des reconstructions de surface, la désorientation des films de graphite, ainsi que la taille des zones de même qualité cristalline varient beaucoup suivant le type de préparation. Par exemple les domaines de même qualité cristalline sont beaucoup plus grands, de l’ordre de 90 nm (récemment jusqu’au  $\mu\text{m}$ ) pour des croissances effectuées sous vide secondaire (de l’ordre de  $10^{-5}$  mbar) et à haute température (1430°C) [65] que pour les croissances effectuées sous ultra vide à basse température (1150°).

### Propriétés électroniques

Les expériences ARPES sur la face SiC(000 $\bar{1}$ ) sont rendues difficiles en raison du désordre rotationnel affectant les plans de C. Ceci explique le peu de données disponibles sur la structure électronique d’un système composé de quelques plans de graphène à la surface, *a priori* reconstruite, du SiC(000 $\bar{1}$ ). Toutefois une étude ARPES très récente a réussi à identifier les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  du monoplan de

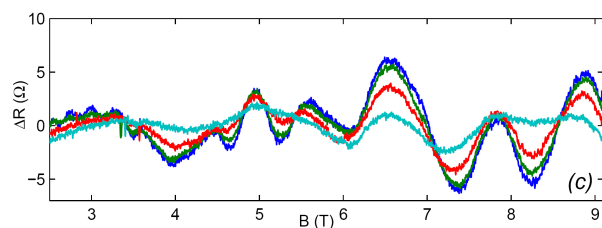


FIG. 1.18 – Evidence d’oscillations de Shubnikov de Haas pour la magnéto-résistance en fonction du champ magnétique et à différentes températures (30, 15, 7, 4 K, plus la température est faible, plus les oscillations sont fortes). Résultat provenant de [39].

graphène sur une surface de  $\text{SiC}(000\bar{1})$  reconstruite en  $3 \times 3\text{-SiC}$  avant graphitisation [51].

Par ailleurs des études par transmission infrarouge sous champ magnétique, d’un échantillon de quelques plans de carbone sur du  $\text{SiC}(000\bar{1})$  ont démontré, via la distribution en énergie des niveaux de Landau, l’existence d’une structure de bande linéaire de type « cône de Dirac » pour les plans de C neutres à la surface [62]. Ce résultat prouve que les plans de C de surface ont la structure électronique d’un monoplan de graphène découplé.

### Propriétés de transport du système

Là encore les travaux de l’équipe du Walt de Heer [5] mettent en évidence un comportement de type « gaz d’électrons bidimensionnel » avec présence d’oscillations de Shubnikov de Haas pour un système composé de plusieurs plans de C à la surface d’un échantillon de  $\text{SiC}(000\bar{1})$  (voir la figure 1.18). Ici la graphitisation n’est pas effectuée sous UHV mais sous vide secondaire (de l’ordre de  $10^{-5}$  mbar) et à plus haute température ( $1430^\circ\text{C}$ ) : la croissance des plans est beaucoup plus rapide. Les auteurs ont montré qu’ils pouvaient obtenir des épaisseurs de 5 à 100 plans de type graphène [39].

Les caractéristiques du « gaz d’électrons bidimensionnel » sont bien meilleures que sur l’autre face et comparables à celles du graphène exfolié, comme le montre la mobilité électronique du système  $\mu = 27000\text{cm}^2/\text{V.s}$ , la densité de porteurs de  $n = 1.10^{12}\text{cm}^{-2}$  (dopage intrinsèque en électrons des plans de C) et la longueur de cohérence de phase de  $l_\phi = 1.1\mu\text{m}$  à  $T = 4\text{K}$ . Cette différence avec la face terminée Si pourrait en partie s’expliquer en raison des meilleures propriétés structurales obtenues par la croissance dans un four de recuit.

Un fait remarquable est que les données expérimentales montrent qu’un plan domine les propriétés de transport, alors que les échantillons peuvent contenir jusqu’à une centaine de plans C. En fait il existe un transfert de charge entre le substrat et les plans de carbone. Les plans les plus proches de l’interface sont les plus dopés et contribuent majoritairement au transport. Les auteurs estiment que pour le plan le plus proche du substrat, l’énergie de Fermi est à 0.21 eV au-dessus du point de Dirac [5].

L’étude des oscillations de Shubnikov de Haas montre que la structure électronique de ce premier plan est compatible avec une description en « cône de Dirac ». Nous avons vu précédemment que les études en transmission infrarouge effectuées sur un échantillon similaire montrent un comportement de type graphène isolé pour le plan de surface. Les données expérimentales sont donc cohérentes avec l’existence de plusieurs plans de carbone empilés les uns sur les autres mais présentant

une structure électronique semblable à celle du graphène isolé. Ce point est donc assez paradoxal. En effet nous savons que le système comporte plusieurs plans de C empilés. La structure électronique, en négligeant l'impact du substrat, devrait être similaire à celle d'un multiplan de graphène en empilement AB ou à celle du graphite. Nous verrons au chapitre 4 que nos résultats peuvent expliquer l'origine de ce découplage entre les plans de C successifs en tenant compte du désordre rotationnel entre plans.

Notons qu'à l'instar du graphène épitaxié sur SiC(0001), on ne détecte pas d'effet Hall quantique. Ceci est une des grandes différences par rapport au système du graphène exfolié. Certains travaux théoriques effectués dans notre laboratoire cherchent à expliquer cette absence [63].

Cependant de récentes mesures de magnéto-transport ont apporté la preuve de l'existence du phénomène d'anti-localisation faible dans ce système [64]. Cet effet est directement relié à la nature chirale des électrons dans le graphène (il est cependant non détecté pour le graphène exfolié). Il apporte une preuve supplémentaire que les propriétés de transport du système sont dominées par un unique plan de C, quasiment découplé de son proche environnement.

Le système graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) montre dans l'ensemble de meilleures propriétés de transport que son équivalent sur la face Si. Il semble de fait plus approprié pour de futurs dispositifs en nanoélectronique.

### 1.3 Conclusion et questions ouvertes

Le graphène a été pendant longtemps un objet purement conceptuel, doté théoriquement de propriétés physiques exotiques comme un comportement de type « fermions de Dirac de masse nulle » au niveau de Fermi. L'étude de ce système servait avant tout de point de départ aux investigations concernant les structures carbonées comme le graphite ou les nanotubes de carbone. Ce n'est que depuis 2004 que l'existence de ce système bidimensionnel a été démontrée expérimentalement. A l'heure actuelle, les deux principales méthodes de synthèse sont le graphène exfolié et le graphène sur SiC.

Comme nous l'avons vu, ces deux systèmes possèdent des propriétés physiques très intéressantes. Des études de transport ont par exemple mis en évidence que le graphène exfolié déposé sur un substrat isolant est le siège d'un effet Hall quantique anormal, dit demi-entier. Cet effet est directement causé par la structure électronique particulière d'un monoplan de graphène. Bien qu'il ne soit pas observé pour le graphène sur SiC, d'autres phénomènes liés au « cône de Dirac » ou à la chiralité ont été démontrés dans celui-ci.

Néanmoins le graphène exfolié semble mieux découplé du substrat que le graphène sur SiC. Il est vrai que dans ce dernier cas le graphène est directement généré à partir du substrat par sublimation des atomes de Si à partir de la surface du SiC et par réorganisation des atomes de C restants. On peut donc supposer naïvement que les plans de C à la surface doivent être plus couplés au substrat que dans le cas du graphène exfolié où les plans sont simplement déposés sur le SiO<sub>2</sub>.

Ceci est d'ailleurs en partie confirmé par les résultats obtenus en transport ou en caractérisation de surface. Il nous a alors paru nécessaire de comprendre quel est réellement l'impact du SiC sur les propriétés physiques d'un ou de plusieurs plans de graphène générés à sa surface. De plus les précédentes études parues dans

la littérature, nous montrent que les propriétés physiques des plans de C sont différentes sur les surfaces SiC(0001) (face silicium) et SiC(000 $\bar{1}$ ) (face carbone). La première étape consiste donc à séparer le problème en deux parties ; en traitant les deux surfaces comme deux systèmes différents.

Sur la face SiC(0001) nous savons que la première étape de graphitisation apparaît comme une reconstruction de surface en  $6R3$ -SiC sur les clichés de diffraction. Cette symétrie est compatible avec une maille commune de la surface du SiC et d'un plan de graphène. Cependant cette symétrie n'apparaît pas sur les images STM. Ces dernières montrent une reconstruction complexe en  $6 \times 6$ -SiC, qu'il s'agit d'élucider. Nous savons aussi que les plans de C générés à la surface du SiC(0001) croissent en empilement AB et en épitaxie par rapport au substrat. Les mesures de transport et les données ARPES nous révèlent que ces plans ont une structure électronique compatible avec celle d'un ou plusieurs plans de graphène dopés en électrons. Les principales questions que nous nous sommes posés sont les suivantes :

- Est-ce qu'un unique plan de C à la surface du SiC a une structure électronique similaire au graphène ?
- Si ce n'est pas le cas, combien de plans de C faut-il pour obtenir la bonne structure électronique ?
- Quelle est la véritable nature de la phase reconstruite en  $6R3$ -SiC ?
- De manière générale quel est l'impact de l'environnement (substrat, plans de C voisins) sur les structures cristallographique et électronique d'un ou de plusieurs plans de C à la surface ?

Sur la face SiC(000 $\bar{1}$ ), nous savons, grâce aux clichés de diffraction, que les plans de carbone ne croissent pas en épitaxie par rapport au substrat et donc que l'interface entre les plans de C et le SiC n'est pas unique au point de vue géométrique. Cependant nous savons que les propriétés de transport d'un système contenant plusieurs plans de C sont bien meilleures que sur l'autre face et qu'elles exhibent certains aspects intrinsèques au plan unique de graphène. Cela nous a amené à envisager les points suivants :

- Quelle est la géométrie de l'interface entre le SiC(000 $\bar{1}$ ) et plusieurs plans de type graphène ?
- Quel est, là-aussi, l'impact de l'environnement sur les propriétés cristallographiques et électroniques des plans de C à la surface ?
- Pourquoi peut-on trouver, dans les mesures de transport, la signature d'un unique plan de graphène pour un système qui en contient plusieurs empilés les uns au-dessus des autres ?

Pour répondre à ces différentes questions nous avons utilisé principalement deux techniques d'investigation très différentes mais complémentaires. D'une part les calculs *ab initio* et d'autres part la technique de microscopie à effet tunnel. Leur champ d'application étant très large, elles permettent de sonder de manière assez complète les propriétés structurales et électroniques du système graphène sur SiC. Dans le chapitre qui suit nous allons décrire en détail ces deux techniques. Les résultats obtenus pour la graphitisation des faces SiC(0001) et SiC(000 $\bar{1}$ ) seront présentés respectivement dans les chapitres 3 et 4.



# Bibliographie

- [1] C. Berger, Z. Song, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *J. Phys. Chem B*, **108**, 19912, (2004)
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, **306**, 666, (2004)
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197, (2005)
- [4] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature* **438**, 201, (2005)
- [5] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *Science*, **312**, 1191, (2006)
- [6] P.R. Wallace, *Phys. Rev.*, **71**, 622, (1947)
- [7] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 777-817, (2005)
- [8] J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, *Rev. Modern Phys.*, **79**, 677, (2008)
- [9] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Rev. Modern Phys.*, **81**, 109, (2009)
- [10] F. Atamny, O. Spillecke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4113, (1999)
- [11] R.E. Peierls, *Helv. Phys. Acta*, **7**, 81-83, (1934)
- [12] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion*, **11**, 26-35, (1937)
- [13] S. Latil, L. Henrard, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 036803, (2006)
- [14] B. Partoens, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B*, **74**, 075404, (2006)
- [15] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, *Solid State Comm*, **143**, 3, (2007)
- [16] M.I. Katsnelson, *Materials Today*, **10**, 20, (2007)
- [17] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Nature Phys.*, **2**, 620, (2006)
- [18] T. Ando, T. Nakanishi, R. Saito *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 2857, (1998)
- [19] T. Ando, T. Nakanishi *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 1704, (1998)
- [20] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena, S. Bose, C. Michaelis, L. Vitali, F. Varchon, L. Magaud, K. Kern, J.-Y. Veuillen, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 206802, (2008)
- [21] A.T. N'Diaye, S. Bleikamp, P.J. Feibelman, T Michely, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 215501, (2006)
- [22] P.W. Sutter, J.-I. Flege, E.A. Sutter, *Nature Mat*, **7**, 406, (2008)
- [23] G. Li, A. Luican, E.Y. Andrei, *cond-mat*, 0803.4016, (2008)

- [24] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morosov, A.K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10451, (2005)
- [25] K.S. Novoselov, M. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal'ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A.K. Geim, *Nature Phys.* **2**, 177, (2006)
- [26] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Mat.* **6**, 183, (2007)
- [27] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Comm.*, **146**, 351, (2008)
- [28] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, J. Hone, H.L. Stormer, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 096802, (2008)
- [29] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature (London)*, **446**, 60, (2007)
- [30] J.S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Franck, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, *Science*, **315**, 490, (2007)
- [31] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, *Science* **315**, 1379, (2007)
- [32] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, D. Jiang, A. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 016801, (2006)
- [33] E. McCann, K. Kechedzhi, V.I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, B.L. Altshuler, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 146805, (2006)
- [34] E. Stolyarova, K.T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L.E. Brus, T.F. Heinz, M.S. Hybertsen, G. W. Flynn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **104**, 9209, (2007)
- [35] A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson, *Nat. Mater.*, **6**, 858, (2007)
- [36] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science*, **320**, 1208, (2008)
- [37] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, *Nature Mat.*, **6**, 652, (2007)
- [38] T.J. Booth, P. Blake, R.R. Nair, D. Jiang, E.W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, A. K. Geim, *Nanoletters*, **8**, 2442, (2008)
- [39] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, Z. Song, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, *Solid State Comm.*, **143**, 92, (2007)
- [40] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surf. Sci.*, **48**, 463, (1975)
- [41] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, U. Starke, *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, S1705, (2004)
- [42] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, J.-M. Debever, *Appl. Surf. Sci.*, **162-163**, 406, (2000)
- [43] F. Owman, P. Martensson, *Surf. Sci.*, **369**, 126, (1996)
- [44] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, *Phys. Rev. B*, **58**, 16396, (1998)
- [45] L.I. Johansson, F. Owman, P. Martensson, *Phys. Rev. B*, **53**, 13793, (1996)
- [46] L.Li, I.S.T. Tsong, *Surf. Sci.*, **351**, 141, (1996)
- [47] C.S. Chang, I.S.T. Tsong, Y.C. Wang, R.F Davis, *Surf. Sci.*, **256**, 354, (1991)

- [48] M.-H. Tsai, C.S. Chang, J.D. Dow, I.S.T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **45**, 1327, (1992)
- [49] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S.C. Tan, Y. Feng, K.P. Loh, A.T.S. Wee, *Surf. Sci.*, **596**, 176, (2005)
- [50] K. V. Emstev, T. Seyller, F. Speck, L. Ley, P. Stojanov, J.D. Riley, R.G.C. Leckey *Mater. Sci. Forum*, **525**, 556-557, (2007)
- [51] K. V. Emstev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, *Phys. Rev. B*, **77**, 155303, (2008)
- [52] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J.-M. Themlin, *J. Appl. Phys.*, **92**, 2479, (2002)
- [53] T. Seyller, K.V. Emtsev, K.-Y. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A.M. Shikin, *Surface Science*, **600**, 3906, (2006)
- [54] E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Husain, A.V. Federov, P.N First, W.A. de Heer, A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 2172, (2006)
- [55] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Nat. Phys.*, **3**, 36, (2007)
- [56] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Federov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, *Nat. Mater.*, **6**, 771, (2007)
- [57] A. Bostwick, T. Ohta, J.L. McChesney, K.V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *New Journal of Physics*, **9**, 385, (2007)
- [58] E. Rotenberg, A. Bostwick, T. Ohta, J.L. McChesney, T. Seyller, K. Horn and S.Y. Zhou, D.A. Siegel, A. V. Federov, F.El. Gabaly, A.K. Schmid, A. H. Castro Neto, D.-H. Lee, A. Lanzara, *Nat. Mater. Correspondence*, **7**, 260, (2008)
- [59] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science*, **313**, 951, (2006)
- [60] T. Ohta, A. Bostwick, J.L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett*, **98**, 206802, (2007)
- [61] K.V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *cond-mat*, 0808.1222, (2008)
- [62] M.L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett*, **97**, 266405, (2006)
- [63] P. Darancet, N. Wipf, C. Berger, W.A. de Heer, D. Mayou, *Phys. Rev. Lett*, **101**, 116806, (2008)
- [64] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 136801, (2007)
- [65] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. de Heer, P.N. First, E.H. Conrad, C.A. Jeffrey, C. Berger, *Appl. Phys. Lett*, **89**, 143106, (2006)
- [66] J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, K. Heinz, *Mat. Sci. Eng. B*, **61**, 207, (1999)

- 
- [67] H.E. Hoster, M.A. Kulakov, B. Bullemer, *Surf. Sci.*, **382**, L658, (1997)
- [68] A. Seubert, J. Bernhardt, M. Nerdling, U. Starke, K. Heinz, *Surf. Sci.*, **454**, 45, (2000)
- [69] A. Barth, W. Marx, *cond-mat*, 0808.3320, (2008)



# Chapitre 2

## Techniques d'investigation

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser successivement aux deux techniques utilisées pendant cette thèse. D'une part les méthodes de calcul *ab initio* (code VASP [1]) et d'autre part la microscopie à effet tunnel. Nous allons voir dans la suite que ces deux méthodes recouvrent un champ d'investigation assez large, tout en étant très complémentaires. En effet, tandis que les méthodes numériques calculent les propriétés d'un système fictif dont on connaît par construction la structure et la nature des éléments qui le composent, la microscopie à effet tunnel permet de sonder certaines propriétés du système réel, dont on ne connaît pas la structure chimique exacte.

### 2.1 Calculs *ab initio*

#### 2.1.1 Introduction

##### 2.1.1.1 Généralités

L'étude des propriétés microscopiques d'un système physique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [2], équation fondamentale de la mécanique quantique. Dans notre cas, lorsque le système étudié est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible. Néanmoins certaines méthodes de calcul numérique permettent d'accéder à une solution de cette équation fondamentale (au prix de certaines approximations) et ce pour des systèmes de plus en plus grands. Les méthodes de calcul, dites *ab initio* (ou de premiers principes) proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT dans la suite du texte<sup>1</sup>) plus utilisées par les physiciens (en notant que la frontière entre la physique et la chimie est assez mal définie dans le milieu des utilisateurs du calcul numérique).

Dans le cas général, on cherche toujours à résoudre l'équation de Schrödinger

---

<sup>1</sup>DFT : Density Functional Theory.

aux états stationnaires. On a donc :

$$H\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Avec  $H$  l'opérateur hamiltonien,  $E$  l'énergie et  $\Psi$  la fonction d'onde du système. Pour un système de  $N_e$  électrons et  $N_n$  noyaux atomiques, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (2.2)$$

Avec  $T_e$  l'opérateur énergie cinétique des électrons et  $T_n$  l'opérateur énergie cinétique des noyaux atomiques. La somme des deux donne l'énergie cinétique du système. L'énergie potentielle de nature purement électrostatique a trois contributions,  $V_{e-e}$  l'interaction répulsive entre les électrons,  $V_{n-n}$  l'interaction, elle aussi répulsive, entre les noyaux et  $V_{e-n}$  l'interaction attractive entre les noyaux et les électrons. Le jeu entre ces différentes contributions va dicter toutes les propriétés physique du système (cohésion, propriétés électroniques ...). Nous allons voir dans la suite comment simplifier ce problème de  $N_e + N_n$  corps en interaction, pour pouvoir le résoudre.

### 2.1.1.2 Approximation adiabatique

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [3] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. On a  $m_e/m_p = 5,45.10^{-4}$  avec  $m_e$  la masse de l'électron et  $m_p$  la masse du proton. Les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe donc d'un système de  $N_e + N_n$  particules en interaction à un système de  $N_e$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (2.3)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \quad (SI)$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (u.a)$$

Avec  $r_{ij}$  la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ ,  $r_{iA}$  la distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $A$  de charge  $Z_A$ . Dans cette partie, on écrira les équations dans le système d'unité atomique (u.a.). On peut écrire une équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (2.4)$$

avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons. Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (2.4) est toujours

impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée  $E_e^{fond}$  répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système  $\Psi_e^{fond}$  de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie  $E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergie que les techniques *ab initio* vont intervenir.

## 2.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

C'est pour trouver ce minimum d'énergie que les techniques de calcul *ab initio* diffèrent. Les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à  $N_e$  électrons, définie sur un espace à  $3N_e$  dimensions, tandis que les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique  $\rho_e$  définie sur l'espace usuel  $\mathbb{R}^3$ . La densité électronique  $\rho_e(\mathbf{r})$  étant la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en  $\mathbf{r}$ . On a :

$$\rho_e(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \rho_e(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (2.5)$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

### 2.1.2.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

L'étude de Hohenberg-Kohn [4] prolonge la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. L'approche de Hohenberg et Kohn s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle se base sur deux théorèmes :

1. *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental.*

En d'autres termes, il existe une relation biunivoque entre le potentiel que ressentent les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_e^{fond}$ . C'est-à-dire que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (on peut construire l'hamiltonien) si l'on connaît cette densité électronique fondamentale.

2. *Pour tout potentiel externe il existe une fonctionnelle  $E[\rho_e]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho_e$ . La densité électronique qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamentale  $\rho_e^{fond}$ .*

Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel. On a donc :

$$E[\rho_e] = F_{HK}[\rho_e] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

$$F_{HK}[\rho_e] = T[\rho_e] + V[\rho_e]$$



Avec  $F_{HK}[\rho_e]$  la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de  $T[\rho_e]$  l'énergie cinétique et  $V[\rho_e]$  l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent que la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho_e]$  existe pour tout système et qu'elle est universelle. Cependant la difficulté n'est toujours pas écartée; il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho_e]$  pour un système de  $N_e$  électrons interagissant.

### 2.1.2.2 Équations de Kohn-Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [5] en 1965 est de ramener le système de  $N_e$  électrons interagissant à un système fictif de  $N_e$  électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r})$  à  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  fonctions d'ondes monoélectroniques  $\phi(\mathbf{r})$  appelées états de Kohn Sham. On note  $T_{ind}[\rho_e]$  l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons indépendants et  $V_{ind}[\rho_e]$  l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree.

$$V_{ind}[\rho_e] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.7)$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho_e] = T_{ind}[\rho_e] + V_{ind}[\rho_e] + E_{XC}[\rho_e] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

Avec  $E_{XC}[\rho_e]$  la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets « multiélectroniques ». On a :

$$E_{XC}[\rho_e] = T[\rho_e] - T_{ind}[\rho_e] + V[\rho_e] - V_{ind}[\rho_e] \quad (2.9)$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (2.8) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left( \frac{\delta T_{ind}[\rho_e(\mathbf{r})]}{\delta \rho_e(\mathbf{r})} + \int \frac{\rho_e(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(\mathbf{r})]}{\delta \rho_e(\mathbf{r})} \right) \delta \rho_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0 \quad (2.10)$$

Avec le nombre de particules constant, on a  $\int \delta \rho_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$ , le terme entre parenthèses de l'équation (2.10) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn Sham :

$$V_{eff}[\rho_e(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho_e(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

avec le potentiel de Hartree;

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_e(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.12)$$

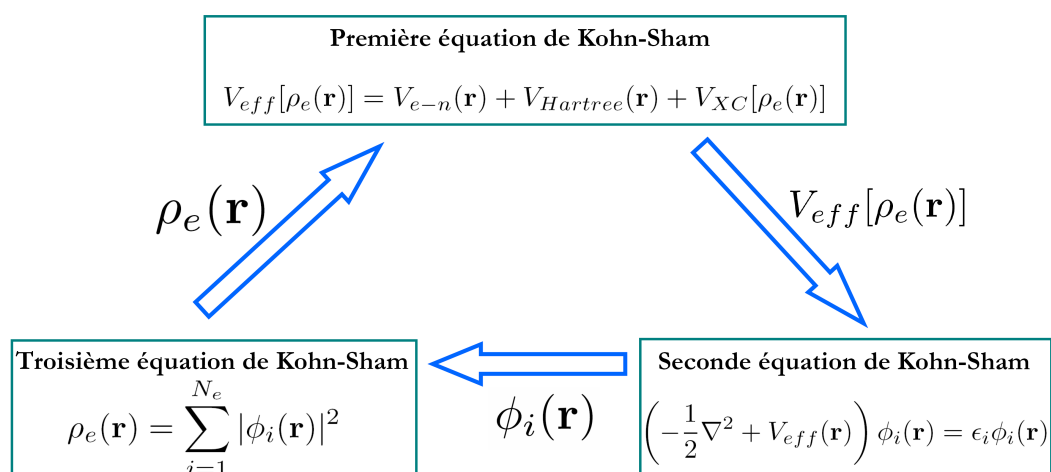


FIG. 2.1 – Interdépendance des équations de Kohn-Sham

et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(\mathbf{r})]}{\delta \rho_e(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

Avec (2.10) et (2.11) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des  $N_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques qui permet de trouver les  $N_e$  états Kohn Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$  :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

avec  $\epsilon_i$  les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (voir figure 2.1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, dont cette thèse, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde  $\Psi_e$  de  $N_e$  électrons du système.

### 2.1.2.3 Échange et corrélation

Comme nous l'avons précédemment évoqué, la fonctionnelle d'échange et corrélation regroupe tous les effets « multiélectroniques » du système de  $N_e$  électrons. Cette contribution provient de la nature purement quantique des électrons. La

fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons doit être antisymétrique lorsque l'on échange deux électrons l'un avec l'autre, car les électrons sont des fermions (spin demi-entier). L'antisymétrie de la fonction d'onde aboutit à l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être localisés au même endroit de l'espace. C'est le principe d'exclusion de Pauli, aussi appelé corrélation de Fermi. Ceci réduit donc l'énergie coulombienne du système (interaction répulsive entre deux électrons). Cette réduction de l'énergie coulombienne est appelée l'énergie d'échange  $E_X$ . De même il existe une corrélation entre les positions spatiales des électrons de spin opposé en raison de l'interaction coulombienne répulsive. C'est la corrélation de Coulomb, qui n'est pas pleinement prise en compte dans l'approximation de Hartree-Fock (fonction d'onde antisymétrique approximée à un seul déterminant de Slater; l'électron ne voit que le champ moyen généré par les autres électrons et pas la répulsion dépendant des positions instantanées). La différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée dans l'approximation de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation  $E_C$  [6],[7]. On a pour l'énergie d'échange et corrélation  $E_{XC}$  :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.16)$$

Au cours des années, différentes approximations de cette énergie d'échange et corrélation ont vu le jour, nous allons maintenant décrire les plus importantes.

En tout premier lieu vient l'approximation de la densité locale ou LDA (Local Density Approximation), qui suit la même démarche que l'approche de Thomas-Fermi. L'idée est de négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et corrélation. On identifie localement cette énergie à celle d'un gaz d'électrons uniforme  $\epsilon_{XC}^{unif}$  de même densité  $\rho_e(\mathbf{r})$ . On obtient la fonctionnelle :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \epsilon_{XC}^{unif}(\rho_e(\mathbf{r})) \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

La partie échange de  $E_{XC}$  de la LDA est connue analytiquement [8]. La partie corrélation a été interpolée sur des calculs de Monte Carlo Quantique afin d'obtenir une formule analytique [9] [10]. Malgré une relative simplicité, l'approximation de la densité locale donne de nombreux bons résultats. Le tableau qui suit résume les principaux succès ainsi que certaines limites de cette approximation.

Succès de la LDA	Limites de la LDA
Énergie de liaison	Surestimation de la force de liaison
Stabilités relatives	Sous estimation des distances interatomiques
Propriétés structurales	Gap sous estimé
Fréquences de vibration	Mauvaise description des états $f$
Constante élastique	Mauvais fondamental pour :
Constante diélectrique	certaines systèmes magnétiques
...	les oxydes de métaux de transition,
	les lanthanides...
	Mauvaise description des forces de Van der Waals
	Mauvaise description des liaisons hydrogènes

De nombreux développements ont été apportés pour améliorer les résultats obtenus par la LDA lorsque le système a une densité électronique plus inhomogène

(par exemple l'étude des surfaces). Une des plus importantes est l'approximation des gradients généralisée ou GGA (pour Generalized Gradient Approximation). A la différence de la LDA, l'énergie  $E_{XC}$  n'est plus seulement une fonction locale de la densité électronique mais dépend aussi de l'amplitude du gradient de cette même densité. De plus la GGA respecte la règle de somme du trou d'échange et corrélation. A noter cependant que la GGA n'est pas une méthode non-locale (la description des forces de Van der Waals est toujours impossible). On a donc :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{unif}(\rho_e(\mathbf{r}), \nabla\rho_e(\mathbf{r})) \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées au cours des dernières années, soit en interpolant numériquement des résultats expérimentaux obtenus sur des gaz rares (Becke88 [11], LYP [12]) ou soit en basant le résultat sur des calculs de Monte Carlo Quantique (Perdew-Wang (PW) [13], ou Perdew-Wang-Ernzerhof (PBE) [14]). En raison du grand nombre de fonctionnelles GGA, il est assez difficile d'en déduire un comportement général. Les principales améliorations par rapport à la LDA sont une augmentation des paramètres de maille calculés (avec une légère surestimation) et une meilleure estimation des énergies de liaisons (réduites), des barrières d'énergie ainsi que des liaisons hydrogènes. Néanmoins le résultat d'une fonctionnelle GGA est assez peu prédictible et dépend du système étudié. De plus la forme du potentiel d'échange et corrélation n'est pas amélioré par rapport à la LDA. Ces derniers points ont motivé d'autres investigations dans le domaine des fonctionnelles. On ne citera ici que deux approches.

D'une part les fonctionnelles méta-GGA, qui prennent en compte le laplacien (la dérivée seconde) de la densité électronique. Le gain apporté par rapport à la GGA n'étant pas très franc, l'usage de ces fonctionnelles n'est pas très fréquent. Et d'autre part les fonctionnelles dites « hybrides ». Il s'agit ici d'intégrer tout ou une partie de l'énergie d'échange Hartree-Fock dans la fonctionnelle  $E_{XC}$ . La fonctionnelle est ensuite paramétrée sur les résultats expérimentaux. L'une des plus utilisées est B3LYP (3 paramètres) [15]. En général, elles sont plutôt utilisées en chimie théorique. Il faut noter que la recherche de meilleures fonctionnelles est toujours l'objet d'intenses investigations.

Les forces de Van der Waals ne sont pas correctement reproduites par la DFT. En l'occurrence les fonctionnelles GGA semblent assez peu adaptées pour les systèmes comme le graphite<sup>2</sup>. Dans ce travail on souhaite surtout bien décrire l'interface entre le premier plan d'atomes de carbone et la surface du SiC. C'est précisément dans ce cadre (surface, forte interaction à l'interface, pas d'électrons fortement corrélés...) que les fonctionnelles GGA donnent de très bons résultats. Nous utilisons donc dans cette étude la fonctionnelle GGA appelée PW91.

### 2.1.2.4 Cycles autocohérents

Nous allons maintenant décrire schématiquement toutes les grandes étapes d'un calcul DFT. Elles sont indépendantes du code utilisé (voir figure 2.2). Tout commence avec les positions initiales  $\mathbf{R}_A^{J=0}$  et la nature des noyaux atomiques  $Z_A$  dans le système étudié. Il faut dans un premier temps créer une densité

<sup>2</sup>Il se trouve que la LDA donne la bonne distance interplan dans le graphite, mais cela est dû *a priori* à une compensation d'erreur.

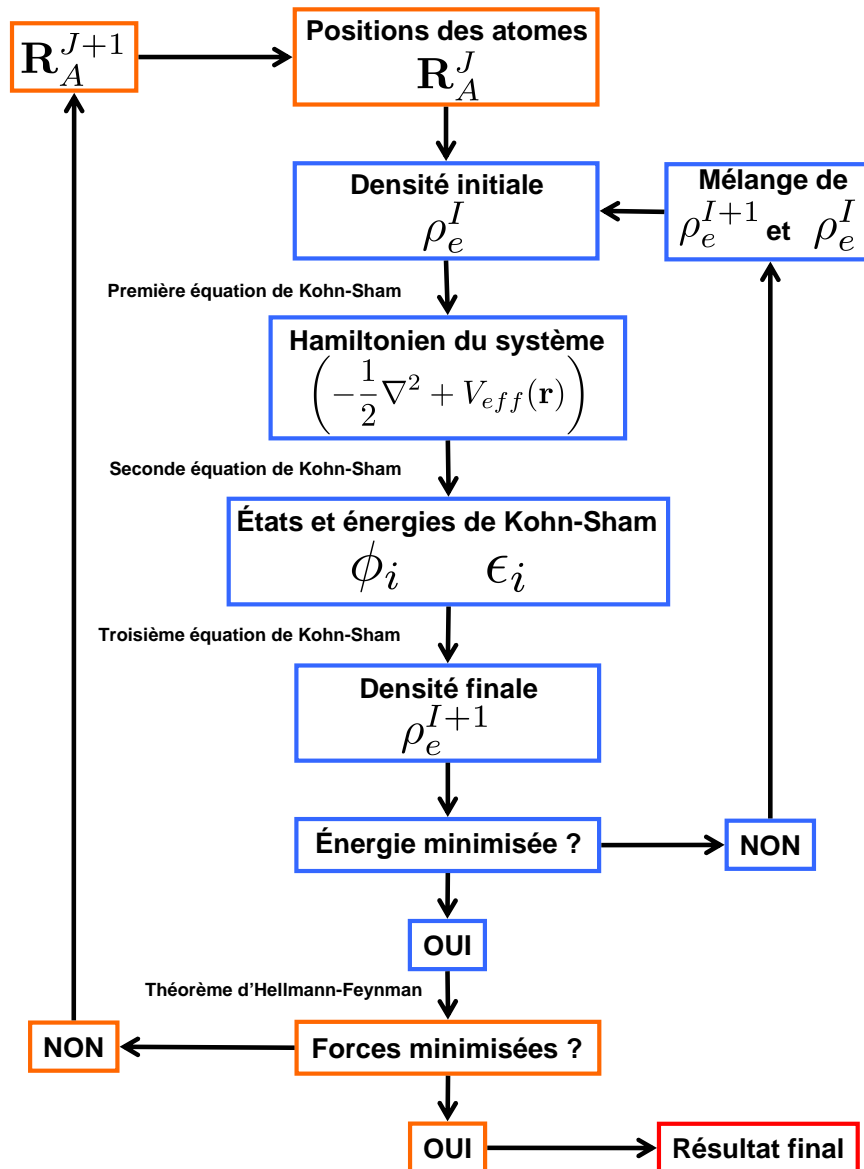


FIG. 2.2 – Cycles autocohérents électroniques (en bleu) et de relaxation de géométrie (en orange) d'un calcul DFT (cf manuel de VASP [1]).

électronique initiale  $\rho_e^I$ . Cette première densité est construite par sommation des densités électroniques atomiques (densité électronique autour d'un atome seul). A partir de cette densité on peut construire le potentiel effectif  $V_{eff}[\rho_e^I]$ . La partie Hartree de ce potentiel s'obtient soit par calcul direct de la fonctionnelle (2.12), soit par résolution de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_{Hartree} = 4\pi\rho_e^I \quad (2.19)$$

La partie échange et corrélation dépend de l'approximation choisie (LDA, GGA, ...) et la partie interaction électrons-noyaux est connue (voir la section 2.1.3.2 sur le potentiel). On peut alors écrire le potentiel effectif  $V_{eff}[\rho_e^i]$  et donc l'hamiltonien du système via la première équation de Kohn-Sham (2.11). On accède aux énergie  $\epsilon_i$  et états propres  $\phi_i$  de Kohn-Sham via la résolution des  $N_e$  équations de Schrödinger « monoélectroniques » ou deuxième équation de Kohn-Sham (2.14). Avec ces fonctions d'ondes on peut construire une nouvelle densité électronique  $\rho_e^{I+1}$  par la somme de leur module au carré sur l'ensemble des états occupés (troisième équation de Kohn-Sham) et ainsi calculer l'énergie totale associée.

Le critère de convergence porte souvent sur l'énergie totale  $E[\rho_e]$ . Lorsqu'il est rempli le calcul s'arrête, sinon la densité  $\rho_e^{I+1}$  est mélangée à  $\rho_e^I$  (pour éviter des instabilités numériques) pour être réintroduite dans le cycle de convergence. La résolution des trois équations de Kohn-Sham se poursuivra jusqu'à l'obtention d'une densité autocohérente.

A la fin de ce cycle électronique on peut calculer les forces que subissent les ions (dues aux électrons et aux autres ions), via le théorème d'Hellmann-Feynman :

$$\mathbf{F}_A = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_A} \quad (2.20)$$

Si les forces sur les atomes sont négligeables, le calcul est terminé. Sinon de nouvelles positions des atomes  $\mathbf{R}_A^{J+1}$  sont recalculées à partir des forces (2.20) pour être réinjectées au début du calcul. Ensuite le cycle électronique recommence. Une fois que les positions des atomes sont relaxées (le critère de convergence pour cette optimisation de géométrie est soit sur les forces soit sur l'énergie totale) le calcul est terminé. Alors on a accès à de nombreuses grandeurs physiques tel que la densité électronique  $\rho_e^{fond}$ , l'énergie totale  $E_e^{fond}$ , la structure de bandes (via les énergies Kohn Sham  $\epsilon_i(\mathbf{k})$ ), les fonctions d'ondes, la structure relaxée (l'étape d'optimisation de géométrie n'est pas systématique) etc...

Nous avons décrit les grandes étapes d'un calcul de type DFT. C'est dans la méthode et dans les techniques employées que les codes de calcul diffèrent. Dans la prochaine partie nous allons nous intéresser à la méthode de calcul que nous avons employée dans cette étude.

### 2.1.3 Méthode de calcul : l'approche ondes planes - pseudopotentiels

Nous venons de voir qu'il était conceptuellement possible, moyennant quelques approximations, de calculer au moins une observable physique  $\rho_e^{fond}$  d'un système de  $N_e$  électrons et de  $N_n$  noyaux atomiques. Il existe différentes méthodes basées sur la DFT qui permettent effectivement d'arriver jusqu'au résultat. Ces méthodes

numériques vont imposer certaines restrictions sur ce que l'on peut réellement calculer. Il serait trop long de décrire en détail toutes les méthodes possibles, utilisées en DFT. Nous choisissons de nous concentrer ici sur la méthode que nous avons principalement utilisée : l'approche ondes planes - pseudopotentiels.

### 2.1.3.1 La base des fonctions d'ondes

Afin de résoudre les trois équations de Kohn-Sham (2.11)(2.14)(2.15), il est nécessaire de projeter les états monoélectroniques de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$  sur une base de fonctions d'ondes tel que :

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\alpha} c_{i,\alpha} |\varphi_{\alpha}\rangle \quad (2.21)$$

Avec  $|\varphi_{\alpha}\rangle$  la base de fonctions d'ondes et  $c_{i,\alpha}$  les composantes de  $|\phi_i\rangle$  sur la base. L'enjeu est de résoudre la seconde équation de Kohn-Sham (2.14). Le choix de la base est très important aussi bien pour des problèmes de précision des résultats que de temps de calcul. Nous utilisons dans ce travail une base d'ondes planes. Contrairement à d'autres types de bases (base de fonctions localisées), il est possible d'améliorer la convergence en augmentant la taille (le nombre d'ondes planes) de cette dernière. La base d'ondes planes est de plus complètement indépendante de la position des atomes et elle est particulièrement bien adaptée pour les systèmes périodiques.

En effet un des problèmes du calcul numérique est celui de la dimension du système étudié. Dans la plupart des cas physiques, le système étudié possède une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Ainsi le nombre d'électrons du problème est lui aussi infini, problème intraitable par des moyens numériques. Pour résoudre cette question nous devons revenir à un système périodique et donc au théorème de Bloch, théorème fondamental de la physique du solide. Pour l'instant nous considérons que le système est périodique dans toutes les directions de l'espace (cristal). Le théorème de Bloch donne les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un réseau périodique [16] [17]. La fonction d'onde, ou état de Bloch, est le produit d'une onde plane de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  appartenant à la première zone de Brillouin et d'une fonction qui a la même périodicité que le réseau. Dans le cas d'un système périodique les états de Kohn Sham sont des états de Bloch :

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Ainsi on peut développer exactement les fonctions d'ondes sur une base d'onde planes discrète (la base aurait du être continue pour effectuer un développement exact dans le cas du système non périodique). En effet la fonction  $f_{i,\mathbf{k}}$  de (2.22) étant périodique sur le réseau il est possible de la décomposer en série de Fourier, l'état de Kohn-Sham se décrit :

$$\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}+\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.23)$$

Avec  $\mathbf{G}$  un vecteur du réseau réciproque qui satisfait à la relation  $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi m$ ,  $\mathbf{R}$  un vecteur du réseau direct et  $m$  un nombre entier. Comme la décomposition des états de Kohn Sham est exacte dans la limite d'un nombre infini d'ondes planes,

il suffit d'augmenter le nombre d'éléments de la base pour augmenter la précision du calcul (la base d'ondes planes est complète).

Les bases d'ondes planes apportent aussi une grande simplicité dans l'écriture des équations. En effet la deuxième équation de Kohn-Sham (2.14) s'écrit :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (2.24)$$

Dans cette représentation, le terme cinétique est diagonal et la partie énergie potentielle apparaît sous la forme de sa propre transformée de Fourier, ce qui apporte un avantage du point de vue numérique (mise en place simple). On trouve la solution de cette équation (2.24) en diagonalisant l'hamiltonien. Les tailles des matrices (et donc le nombre d'opérations) dépend directement de la taille de la base des fonctions d'ondes.

Mathématiquement les coefficients  $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  tendent à s'annuler pour de grand vecteur  $G$ . Il est donc possible de tronquer la base d'ondes planes au-delà d'un certain vecteur d'onde  $\mathbf{G}_c$  qui sera donc un paramètre dans le calcul DFT. L'énergie associée est  $E_c = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2}{2m_e}$  (exprimée en S.I.). On l'appelle l'énergie de coupure (ou plus communément énergie de *cutoff*). Plus cette énergie est grande, plus la base est grande, plus le calcul est précis et plus le temps de calcul grandit (en  $O(n^3)$ ). En fait les grandes énergies de coupure correspondent à des ondes planes à petites longueurs d'onde. Bien que leurs contributions deviennent négligeables pour de grand  $\mathbf{G}_c$ , elles sont utiles pour décrire les électrons de coeur. Le choix de l'énergie de coupure est en fait fortement relié au choix du potentiel que l'on utilise pour décrire l'effet du noyau atomique sur les électrons.

### 2.1.3.2 Le potentiel externe

Le potentiel externe dans un calcul DFT est le potentiel attractif généré par les noyaux atomiques. Il en existe de plusieurs sortes, ils sont généralement adaptés à un type de base de fonctions d'ondes. On parle alors de méthode « Base de fonction d'ondes/Potentiel ». Pour la base d'ondes planes le cas des électrons de coeur pose problème. En effet, la base doit avoir une taille très grande pour pouvoir bien décrire la forte variabilité de leurs fonctions d'ondes et garantir l'orthogonalité avec les états de valence. Ceci rend le calcul très difficile pour des problèmes de taille mémoire et de temps de calcul. Pour cela il faut faire appel à un type de potentiel nommé pseudopotentiel [7].

L'idée des pseudopotentiels est de considérer que seuls les électrons de valence contribuent aux liaisons chimiques du système et donc à la plupart des propriétés physiques. La technique consiste à remplacer le vrai potentiel coulombien et les effets des électrons de coeur par un potentiel effectif (le pseudopotentiel) agissant uniquement sur les électrons de valence. Le pseudopotentiel et les pseudo-fonctions d'ondes des électrons de valence ont la même forme que le vrai potentiel et les vraies fonctions d'ondes au delà d'un certain rayon de coupure. En dessous de ce rayon de coupure, ces quantités physiques sont adoucies. Le pseudopotentiel n'a pas le comportement en  $\frac{Z_n}{r}$  ( $Z_n$  est la charge du noyau atomique) à l'approche du noyau et les pseudo-fonctions d'ondes n'oscillent pas (voir figure 2.3).

Dans nos travaux, nous utilisons des pseudopotentiels ultra-doux [18] à norme non-conservée. Leur avantage est de permettre de diminuer encore plus le nombre



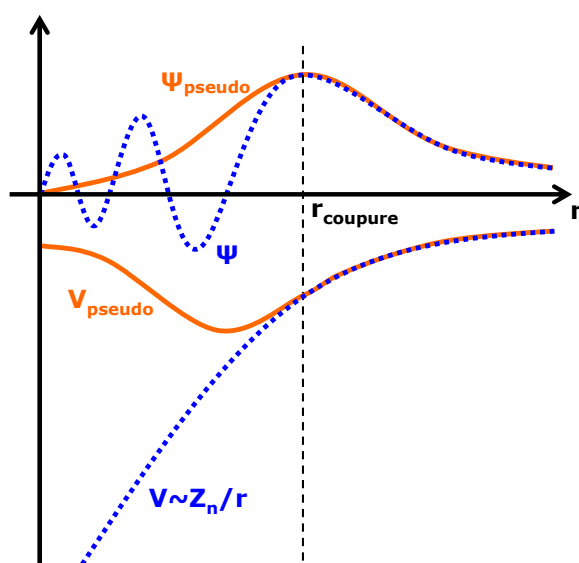


FIG. 2.3 – Représentation schématique du pseudopotentiel et d'une pseudo-fonction d'onde (trait plein orange) comparés aux véritables potentiel et fonction d'onde (tirets bleus). La distance  $r$  est par rapport au noyau. La distance où les quantités se confondent est le rayon de coupure  $r_{\text{coupure}}$ .

d'ondes planes, tout en gardant un résultat précis, ce qui permet de s'intéresser à des supercellules de plusieurs centaines d'atomes. La méthode ondes planes et pseudopotentiels ultra doux est une des méthodes les plus employées aujourd'hui pour le calcul DFT, elle a montré et montre encore d'excellents résultats pour l'optimisation de géométrie et la recherche de la structure électronique des électrons de valence. Néanmoins l'usage des pseudopotentiels nécessite de les tester pour s'assurer de la bonne précision du calcul et ce pour chaque système étudié.

D'autres méthodes de calcul DFT permettent, contrairement à la méthode utilisée ici, d'effectuer le calcul DFT pour tous les électrons. L'une d'entre elles remporte un succès croissant. C'est la technique PAW (Projector Augmented Wave) [19]. C'est une méthode qui permet de décrire tous les électrons du système tout en gardant un formalisme similaire à l'approche ondes planes et pseudopotentiels. La méthode PAW se caractérise donc par la rapidité du temps de calcul et ce pour une description de l'interaction entre tous les électrons et le noyau. Elle semble prendre le pas sur les méthodes ondes planes et pseudopotentiels et est désormais intégrée dans la plupart des codes de calcul. Néanmoins nous n'avons pas utilisé cette méthode et ce à cause de problèmes de convergence (pour notre version du code utilisé), rencontrés lors de calculs de relaxation ionique pour des systèmes avec beaucoup d'atomes (supérieur à cent atomes).

## 2.1.4 Techniques numériques

Pour finir nous allons décrire dans cette partie quelques techniques numériques qui nous sont nécessaires pour mener à bien le calcul DFT.

### 2.1.4.1 Maillage de l'espace réciproque

Nous avons vu que le théorème de Bloch (2.22) transforme le problème d'une infinité d'électrons dans l'espace réel en un problème d'un nombre fini d'états occupés pour une infinité de points  $\mathbf{k}$  de la première zone de Brillouin. Au cours du calcul *ab initio* on doit donc intégrer certaines quantités physiques sur la première zone de Brillouin et sur les états occupés. Les états électroniques qui occupent

deux points  $\mathbf{k}$  de l'espace réciproque relativement proches peuvent être considérés comme très voisins. Le calcul numérique est donc possible. Il suffit de calculer les fonctions d'ondes pour un nombre fini de points  $\mathbf{k}$  pour avoir la bonne structure électronique et ainsi calculer l'énergie totale du système. Néanmoins il faut que le maillage de la zone de Brillouin soit suffisamment dense pour décrire correctement les électrons du système. Le plus couramment utilisé est le maillage de Monkhorst-Pack [20]. Il consiste simplement en une grille régulière pour chaque dimension de l'espace. La convergence en fonction de la densité du maillage de la zone de Brillouin doit être systématiquement testée. De plus pour certains systèmes, certains points de haute symétrie (en l'occurrence le point K pour le graphène) devront toujours faire partie du maillage afin de garantir la validité du résultat.

#### 2.1.4.2 Supercellule

Nous sommes amenés à étudier des systèmes différents du cristal parfait, où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée, par exemple un cristal avec un défaut atomique ou une surface. Dans ce cas nous devons restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme décrit précédemment. C'est la technique de la supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel. Cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel. Pour traiter le cas d'un défaut atomique de substitution dans un cristal, la supercellule se construit en dupliquant la cellule élémentaire du cristal parfait dans les trois dimensions de l'espace, puis en substituant un des atomes de cet ensemble par le défaut. Il faut s'assurer que la supercellule soit suffisamment grande pour éviter les interactions entre les répliques du défaut de substitution. Dans le même cadre, pour le cas d'une surface, il faut que la supercellule contienne une part de vide pour simuler la vraie surface (voir figure 2.4). Ici c'est la taille du vide et le nombre de plans atomiques représentant le solide demi-infini qui doivent être particulièrement testés. Dans tous les cas de figure il faut prendre soin d'étudier l'effet des répliques générées par la supercellule et ainsi trouver les bons paramètres pour rendre leurs effets négligeables.

De plus la technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points  $\mathbf{k}$  de l'espace réciproque à utiliser. En effet plus la supercellule est grande et plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi la grille de points  $\mathbf{k}$  peut être plus réduite. A noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points  $\mathbf{k}$ . La nature du système intervient aussi dans le maillage. Par exemple, dans le cas d'une surface, on pourra même réduire la grille à un seul point dans la direction normale à cette dernière (la zone de Brillouin est bidimensionnelle). De même pour le cas d'une molécule unique où l'on pourra ramener la grille à seul point  $\Gamma$  de l'espace réciproque.

#### 2.1.4.3 Le Code DFT

On compte aujourd'hui quelques dizaines de codes de calcul implémentant la DFT <sup>3</sup>. Chaque code a ses propres spécificités techniques. Il existe des codes plus

---

<sup>3</sup>50 codes qui implémentent la DFT sont référencés sur l'article [http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)

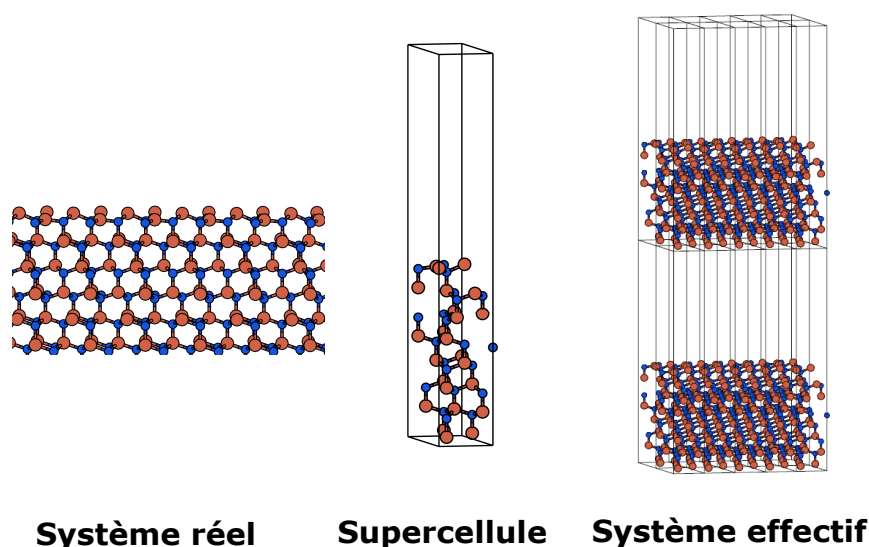


FIG. 2.4 – Système réel (surface infinie), la supercellule qui le décrit et le système effectivement calculé.

orientés vers la chimie, tandis que d'autres sont plus tournés vers la physique de la matière condensée.

Nous utilisons dans ce travail le code VASP [1]. C'est un code qui permet d'utiliser les pseudopotentiels ultradoux [21] et une base d'ondes planes. On peut aussi y utiliser la méthode des PAW. C'est un code qui est très bien parallélisé. Il permet ainsi de faire des calculs DFT sur des systèmes très grands, contenant plus d'une centaine d'atomes, ce qui reste hors de portée de la plupart des autres codes de calcul en ondes planes. Il nous permet de calculer la densité électronique, la structure de bandes et la relaxation ionique pour le système du graphène sur SiC. Il faut noter que VASP est en constant développement. De nouvelles techniques sont implémentées comme par exemple l'approximation GW, qui vise une meilleure description des états excités (qui sont mal traités par la DFT).

D'autres codes de calcul DFT sont également très utilisés dans la communauté. Nous pouvons citer ABINIT et PWscf qui utilisent aussi la méthode ondes planes et pseudopotentiels ou le code SIESTA qui lui fonctionne avec une base localisée et qui vise les systèmes à grand nombre d'atomes [22].

Les calculs ont été réalisés sur les machines suivantes : SGI 350 de 8 processeurs de l'Institut Néel, les SGI 350 et 450 du projet CIMENT<sup>4</sup> et Zahir de l'IDRIS<sup>5</sup>. Les logiciels utilisés pour l'exploitation des données sont : Xmgrace<sup>6</sup> et XCrySDen<sup>7</sup>.

Nous allons maintenant présenter une autre technique d'investigation qui elle est purement expérimentale. Il s'agit du microscope à effet tunnel. Comme nous

<sup>4</sup>CIMENT : <https://ciment.imag.fr/>

<sup>5</sup>IDRIS : <http://www.idris.fr/>

<sup>6</sup>Xmgrace : <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>

<sup>7</sup>XCrySDen : <http://www.xcrysden.org/>

allons le voir cette technique est très complémentaire de l'approche DFT pour sonder des propriétés physiques d'un système à l'échelle du nanomètre.

## 2.2 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel est une technique de microscopie en champ proche, qui consiste à rapprocher une pointe à proximité d'une surface afin de réaliser une jonction tunnel locale. On doit la réalisation de la microscopie à effet tunnel à Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1981 aux laboratoires d'IBM de Zürich [23]. Ils obtinrent le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Le microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) est une technique de microscopie très puissante, qui permet de sonder la morphologie et la densité d'états électroniques d'une surface conductrice ou semi-conductrice, et ce avec une résolution spatiale inférieure au nanomètre. Ces informations sont contenues dans le courant tunnel mesuré localement entre la pointe et la surface, lorsque cette jonction est polarisée. Le STM a fourni depuis son avènement une très grande quantité de résultats. Aujourd'hui c'est une technique incontournable de la physique des surfaces et de la nanophysique. Dans un premier temps nous allons décrire le principe de fonctionnement d'un STM, puis nous nous intéresserons aux différentes mesures rendues possible par cette technique et enfin nous décrirons rapidement notre dispositif expérimental.

### 2.2.1 Théorie et fonctionnement

Le principe du STM est basé sur un effet purement quantique, appelé effet tunnel, qui est la probabilité non nulle que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel, franchissement qui lui serait interdit dans la mécanique classique. Ce phénomène physique est la cause de l'excellente résolution spatiale qui peut être atteinte par un STM. Nous développerons tout d'abord quelques généralités sur l'effet tunnel puis nous nous intéresserons au courant tunnel dans la géométrie d'un STM.

#### 2.2.1.1 L'effet tunnel à une dimension

On restera dans le cadre de l'effet tunnel élastique, c'est-à-dire que les électrons conservent leur énergie au cours du processus. On se place pour l'instant dans le cas unidimensionnel et l'on considère un seul état électronique. Un électron libre d'énergie cinétique  $E$ , de vecteur d'onde  $k$  et de masse  $m$  rencontre une barrière de potentiel rectangulaire de hauteur  $U$  avec  $U > E$  et de largeur  $d$  (voir figure 2.5). Du point de vue d'un STM, la barrière de potentiel est en fait le vide situé entre la pointe et la surface. On note  $K = \sqrt{\frac{2m(U-E)}{\hbar^2}}$ . La résolution de l'équation de Schrödinger nous donne le coefficient de transmission  $T$  de cette barrière tunnel.

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + K^2)^2}{4k^2 K^2} \sinh^2(Kd)} \quad (2.25)$$

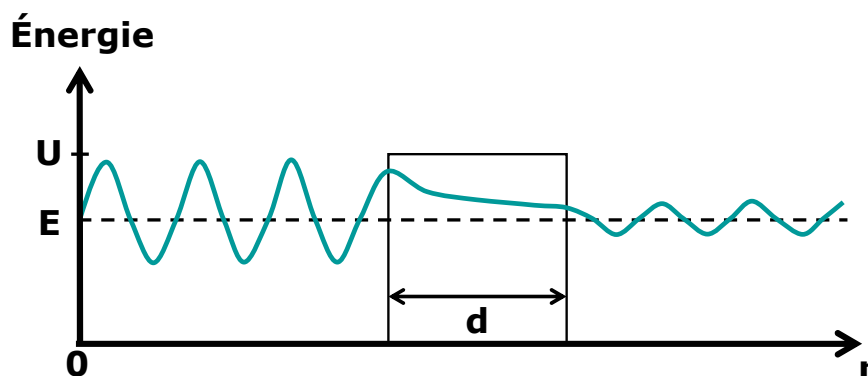


FIG. 2.5 – Effet tunnel élastique à travers une barrière de potentiel rectangulaire à une dimension. Les oscillations (en bleu) représentent les oscillations de l'amplitude de la fonction d'onde.

Dans la limite où la barrière est très atténuante  $Kd \gg 1$ , le coefficient de transmission devient :

$$T = \frac{16k^2K^2}{(k^2 + K^2)^2} e^{-2Kd} \quad (2.26)$$

Le résultat principal est que la probabilité de passage d'un électron au travers d'une barrière tunnel décroît exponentiellement avec la largeur de cette dernière tel que  $T \propto e^{-2Kd}$ . Un simple calcul d'ordre de grandeur montre que pour des électrons au niveau de Fermi dans un bon métal ( $U - E \sim 4 \text{ eV}$ ), le coefficient de transmission varie d'un ordre de grandeur pour une variation de  $1 \text{ \AA}$  de la largeur de la barrière. On verra que cette dépendance exponentielle se retrouve dans le courant tunnel et on s'attend ainsi à ce que le STM bénéficie d'une excellente résolution verticale (dans la pratique une bonne résolution verticale est de l'ordre de  $0.05 \text{ \AA}$ ). On va maintenant passer à un modèle plus réaliste, où l'on prend en compte l'effet tunnel de tous les électrons impliqués dans le processus.

### 2.2.1.2 Courant tunnel de Bardeen

L'idée est de décrire ce qui se passe lorsque une tension est appliquée de part et d'autre de la barrière tunnel. La situation décrite par le modèle de Bardeen [24] est celle d'une jonction planaire métal-isolant-métal, les parties métalliques sont les électrodes (voir la figure 2.6 où la tension  $V$  positive est appliquée à l'électrode 2). La tension tunnel  $V$  a pour effet direct de décaler les niveaux de Fermi des deux électrodes d'une énergie  $eV$  (où  $e$  est la charge élémentaire) et de déformer la barrière tunnel. Comme Bardeen on néglige ici le fait que la barrière soit déformée et on considère une barrière rectangulaire (travaux de sortie identiques pour les électrodes 1 et 2 :  $U$ , avec  $eV \ll U$ ). Les électrons de l'électrode de gauche ont des états vides disponibles de même énergie dans l'électrode de droite. Le calcul du courant tunnel effectué par Bardeen utilise la méthode de perturbation : les électrodes sont considérées comme suffisamment éloignées pour être vues comme indépendantes. Les voisinages (côté vide) des électrodes isolées 1 et 2 sont décrits par les hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$ , avec les états propres respectifs  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$ , associés aux énergies propres  $E_i$  et  $E_j$ . L'approche perturbative de Bardeen traite le couplage faible entre les deux électrodes via un hamiltonien de transfert  $H_t$

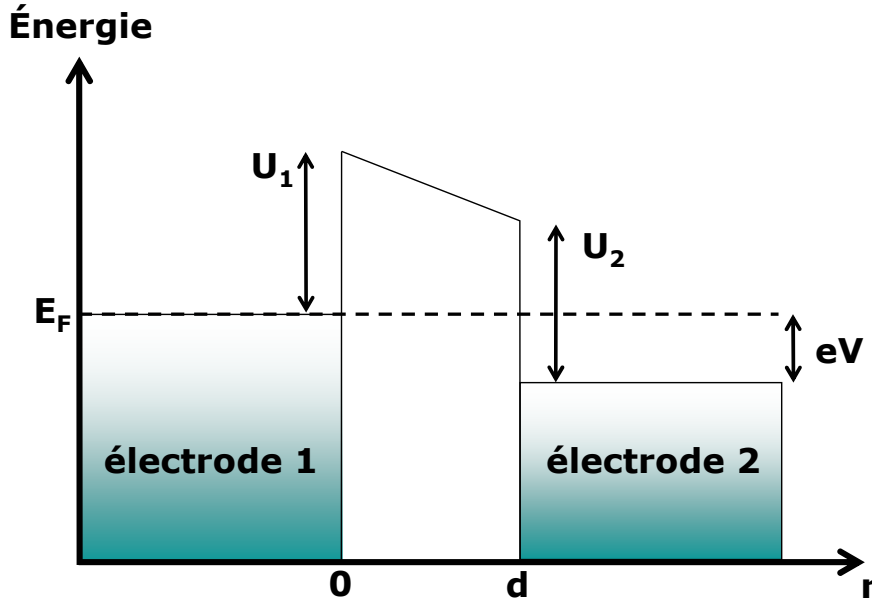


FIG. 2.6 – Jonction planaire tunnel de type métal-isolant-métal dans le cadre de l'approximation de Bardeen.  $U_1$  et  $U_2$  sont les travaux de sortie des électrodes,  $V$  la tension positive qui est appliquée à l'électrode 2. L'asymétrie de la barrière représentée ici (induite par  $V$ ) est négligée dans l'approche de Bardeen.

( $H_t \ll H_1, H_2$ ). Le courant tunnel obtenu a cette expression :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i,j} (f(E_i)(1 - f(E_j)) - f(E_j)(1 - f(E_i))) |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j + eV) \quad (2.27)$$

Avec  $f(E)$  la distribution de Fermi-Dirac à la température  $T$  :

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \quad (2.28)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le terme  $\delta(E)$  dans 2.27 reflète les processus élastiques et  $M_{i,j} = \langle \Psi_i | H_t | \Psi_j \rangle$  est l'élément de matrice de couplage entre les états des électrodes 1 et 2. Si on se place à température nulle l'expression du courant tunnel devient :

$$I = \frac{2\pi e^2 V}{\hbar} \sum_{i,j} (|M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_F) \delta(E_j - E_F)) \quad (2.29)$$

Avec  $E_F$  l'énergie de Fermi du système. Le terme de couplage  $M_{ij}$  rend compte du recouvrement des fonctions d'ondes  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  entre les électrodes 1 et 2. Ce terme est l'intégrale de la densité de courant sur une surface arbitraire  $S_0$  dans la partie isolante de la jonction et parallèle à la surface de l'échantillon. Bardeen a montré que :

$$M_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_0} (\Psi_i^* \nabla \Psi_j - \Psi_j \nabla \Psi_i^*) dS \quad (2.30)$$

Dans la partie isolante de la jonction les états propres des électrodes sont évanescents. Le calcul des éléments de couplage qui fait intervenir le recouvrement de la partie

évanescence des fonctions d'ondes des électrodes donne  $M_{ij} \propto e^{-2Kd}$ . Le courant tunnel décroît lui aussi exponentiellement avec la largeur de la partie isolante. Cependant l'analogie entre le STM et le modèle de la jonction planaire métal-isolant-métal atteint vite ces limites. En particulier pour ce qui concerne la géométrie de la pointe, qui ne peut pas être décrite comme une surface infinie. D'autres développements sont donc nécessaires.

### 2.2.1.3 Courant tunnel de Tersoff et Hamann

Le modèle de Tersoff et Hamann [25] cherche à étendre spécifiquement le calcul de Bardeen du courant tunnel pour une géométrie de type STM (voir la figure 2.7). Tout d'abord il s'agit de mieux décrire la surface que l'on analyse. La surface est supposée être un système périodique bidimensionnel. Les états au voisinage de la surface (côté vide) sont donc décrits par des ondes de Bloch (2.22) bidimensionnelles (de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\parallel}$  parallèle à la surface) avec une partie évanescence perpendiculaire au plan :

$$\Psi_{surface}(\mathbf{r}) = \Psi_{i,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,(\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} e^{-\Lambda_{i,(\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G})}\cdot z} \quad (2.31)$$

Où l'on somme sur les vecteurs  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque. Ces états de surface se raccordent aux fonctions de Bloch des états du volume. La fonction  $\Lambda_{i,\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}} = \sqrt{|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}|^2 + K_i^2}$  rend compte de la portée de l'onde évanescence avec  $K_i = \sqrt{\frac{2m(U-E_i)}{\hbar^2}}$ . A noter que la portée de l'onde évanescence dépend de  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , ce qui est important pour l'étude du graphène en STM.

La pointe STM est modélisée par des orbitales électroniques de symétrie sphérique de type  $s$  :

$$\Psi_{pointe}(\mathbf{r}) = \Psi_j(\mathbf{r}) = A_j \frac{e^{-K_j|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|} \quad (2.32)$$

Avec  $\mathbf{r}_0$  la position du centre de courbure de la pointe et  $K_j = \sqrt{\frac{2m(U-E_j)}{\hbar^2}}$ . C'est l'hypothèse la plus simple que l'on puisse formuler sur la nature de la pointe. Bien évidemment dans la réalité, la pointe n'est que rarement conforme à cette géométrie. Néanmoins ce modèle nous permet de comprendre certains phénomènes liés à la mesure STM.

Pour calculer l'expression du courant tunnel dans cette géométrie, on a besoin de quelques hypothèses supplémentaires, qui sont globalement celles utilisées dans le modèle de Bardeen, à savoir des électrodes indépendantes et métalliques, une tension tunnel  $V$  telle que  $eV \ll U$  et une température du système nulle. Le courant tunnel est alors égal à :

$$I(\mathbf{r}_0, V) = \beta \frac{e^2 V}{\hbar} \rho_{surf}(\mathbf{r}_0, E_F) \rho_p(E_F) \quad (2.33)$$

Avec  $\rho_{surf}(\mathbf{r}_0, E_F) = \sum_i |\Psi_{i,\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_i - E_F)$  la densité d'états locale de la surface en  $\mathbf{r}_0$  (position du centre de courbure de la pointe) et à l'énergie de Fermi. Notons que cette densité d'états est dans ce modèle non perturbée par la pointe. La quantité  $\rho_p(E_F) = \sum_j \delta(E_j - E_F)$  est la densité d'états de la pointe au niveau de Fermi par unité de volume. Le terme  $\beta$  est une constante.

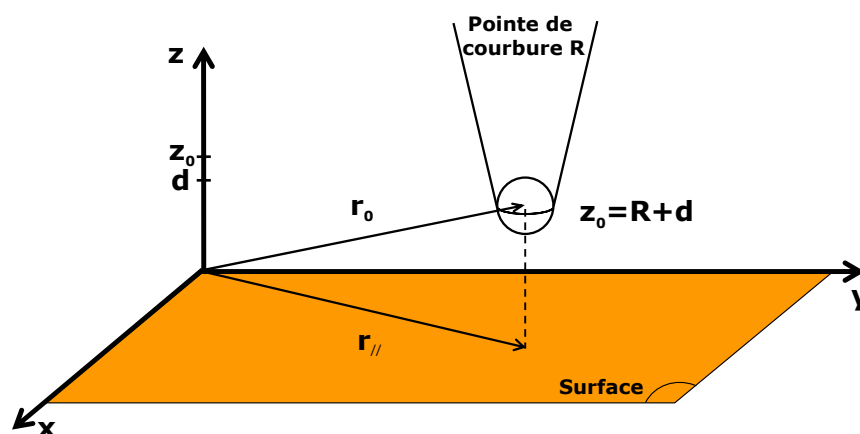


FIG. 2.7 – Représentation schématique de la jonction tunnel dans le modèle de Tersoff et Hamman. La distance pointe-surface est  $d$ , la pointe STM se termine par une sphère de rayon  $R$  et la distance  $z_0$  est la hauteur entre le centre de la sphère et la surface.

Cette expression (2.33) du courant tunnel est très importante. En effet si on effectue une image STM (mesure de  $I(\mathbf{r}, V)$  pour un ensemble de points de la surface) à très basse tension et à très basse température, on obtient **une carte de la densité d'états locale de la surface au niveau de Fermi, évaluée au centre de courbure de la pointe en  $z = R + d$** .

Le résultat de Tersoff et Hamman permet d'estimer la bonne résolution latérale  $\Delta \mathbf{r}_{//}$  d'un dispositif STM. Un développement simpliste des fonctions d'ondes de type  $s$  (2.32) pour une pointe assez éloignée et  $K \sim 1\text{\AA}^{-1}$  (ici  $K = \sqrt{\frac{2m(U-E_F)}{\hbar^2}}$ ) nous donne :

$$\Delta \mathbf{r}_{//} \simeq \sqrt{2(R+d)} \quad (2.34)$$

Ce qui donne, pour une pointe réaliste ( $R \sim 10\text{\AA}$  et  $d \sim 8\text{\AA}$ ), une résolution latérale de quelques  $\text{\AA}$ . Ceci est suffisant pour expliquer la résolution atomique obtenue sur une surface peu dense ou reconstruite. Cependant le modèle de Tersoff et Hamann ne permet pas d'expliquer la résolution atomique mesurée sur les métaux. Cela nécessite la prise en compte d'autres effets (orbitales de type  $p$  ou  $d$  pour la pointe [26], interaction pointe-surface plus forte que dans le cadre de Tersoff et Hamann, ...) que nous ne développerons pas ici. Ce modèle nous renseigne sur l'expression du courant tunnel à très basse tension tunnel et à basse température. Dans le cas expérimental, nous sommes amenés à travailler à des tensions tels que  $V \sim 1mV$  jusqu'à  $V \sim 3V$ . Ainsi nous ne sommes pas toujours dans la situation où  $eV$  est très petit devant le travail de sortie des électrodes (typiquement quelques  $eV$ ). Nous allons décrire rapidement l'impact de cette tension non négligeable sur l'expression du courant tunnel (2.33).

#### 2.2.1.4 Au delà de Tersoff et Hamann : effet de la tension tunnel

Nous sommes toujours dans la géométrie pointe STM et surface, décrite dans la figure 2.7. On est dans le cas où la tension tunnel est non négligeable mais où l'on reste avec  $eV < U$ . On peut déjà facilement généraliser l'expression (2.33) pour de



plus fortes tensions, valable on le rappelle pour une barrière rectangulaire :

$$I(\mathbf{r}_0, V) = \beta \frac{e^2 V}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_{surf}(\mathbf{r}_0, E) \rho_p(E - eV) dE \quad (2.35)$$

Cette expression prend simplement en compte la variation des densités d'états de la pointe et de la surface autour du niveau de Fermi. En revanche elle n'est valable que si l'on néglige la déformation de la barrière, générée par la tension tunnel.

Pour  $eV < U$ , on peut prendre en compte l'effet de déformation de la barrière tunnel en utilisant l'approximation dite WKB<sup>8</sup> qui permet de connaître le coefficient de transmission pour une barrière de forme quelconque dans le cas unidimensionnel. Le calcul de Lang [27] aboutit au résultat suivant :

$$I(\mathbf{r}_0, V) = \beta \frac{e^2 V}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_{surf}(\mathbf{r}_{//}, E) T(E, V, d) \rho_p(E - eV) dE \quad (2.36)$$

Avec  $\rho_{surf}(\mathbf{r}_{//}, E)$  la densité d'états locale de la surface en  $\mathbf{r}_{//}$  (position à la verticale du centre de courbure de la pointe) et à l'énergie  $E$ . Le terme  $T(E, V, d)$  est le coefficient de transmission d'une barrière tunnel effective unidimensionnelle décrit dans l'approximation WKB.

Dans l'approximation de la barrière de potentiel moyenne unidimensionnelle, on suppose que pour  $V$  fixé, l'électron d'énergie  $E$  voit une barrière rectangulaire de largeur  $d$  et de hauteur effective  $U - E + eV/2$ . Le coefficient de transmission s'écrit alors  $T(E, V, d) \propto e^{-2\tilde{K}d}$  avec  $\tilde{K} = \sqrt{2m(U - E + eV/2)/\hbar^2}$ .

En supposant que la densité de la pointe ne dépend pas de l'énergie, une image STM prise à une tension  $V$  et à une hauteur  $d$ , nous renseigne sur les variations spatiales de la densité d'états locale, ou LDOS (local density of states), intégrées de  $E_F$  à  $E_F + eV$  et pondérées par le coefficient de transmission, tel que [27] :

$$I(\mathbf{r}_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_{surf}(\mathbf{r}_{//}, E) T(E, V, d) dE \quad (2.37)$$

Lorsque la tension  $V$  appliquée à l'échantillon est positive, la mesure du courant tunnel nous permet de sonder les états vides (situés au-dessus du niveau de Fermi  $E_F$ ). Au contraire lorsque  $V$  est négative, on sonde les états pleins (états situés sous  $E_F$ ). Cependant il faut savoir que la prise en compte de la déformation de la barrière (via  $T(E, V, d)$ ) implique que pour une tension positive, la hauteur de la barrière tunnel est plus petite pour les électrons de la surface proche de l'énergie  $E_F + eV$ . En revanche pour  $V < 0$ , la barrière est plus faible pour les électrons proche du niveau de Fermi de la surface. Ainsi en états vides, l'image STM sera plus sensible aux électrons d'énergie  $eV$  au dessus du niveau de Fermi. Tandis que les électrons proches du niveau de Fermi contribueront plus aux images en états pleins.

Il est également possible d'accéder à la densité d'états locale pour une énergie précise, en calculant la conductance tunnel dynamique  $\frac{dI}{dV}(V)$ . En gardant les hypothèses précédentes, on peut dériver la conductance tunnel [28] à partir de l'équation (2.37). Pour des tensions tunnel faibles devant le travail de sortie des électrodes, on peut approximer la conductance à :

$$\frac{dI(\mathbf{r}_0, V)}{dV} \propto \rho_{surf}(\mathbf{r}_{//}, E_F + eV) T(E_F + eV, V, d) \quad (2.38)$$

<sup>8</sup>WKB : Wentzel Kramers Brillouin.

En supposant une distance pointe-surface constante, ainsi qu'un coefficient de transmission lentement variable avec la tension, on a directement accès à la densité d'états locale de la surface pour toute une gamme d'énergie et ce de part et d'autre du niveau de Fermi.

La prise en compte d'une température non nulle  $T$  est assez simple. Cela induit un élargissement en énergie des taux d'occupations dans les électrodes, via la fonction de Fermi-Dirac (2.28). L'expression du courant tunnel devient :

$$I(\mathbf{r}_0, V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{surf}(\mathbf{r}_{//}, E) T(E, V, d) \rho_p(E - eV) (f(E - eV, T) - f(E, T)) dE \quad (2.39)$$

La conductance s'écrit quant à elle :

$$\frac{dI(\mathbf{r}_0, V)}{dV} \propto - \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{surf}(\mathbf{r}_{//}, E_F + eV) \frac{df(E - eV)}{dE} T(E_F + eV, V, d) dE \quad (2.40)$$

L'effet de la température introduit un élargissement de l'ordre de  $3.52 k_B T$  (largeur à mi-hauteur de la fonction  $-\frac{df(E-eV)}{dE}$ ) sur les structures spectroscopiques. Ainsi pour accéder à des propriétés électroniques fines par STM (niveaux de confinement, mesure de temps de vie des quasiparticules, pics de quasiparticules d'un gap supraconducteur...), il est nécessaire de travailler à très basse température.

## 2.2.2 Mesures expérimentales

Précédemment nous avons décrit le STM d'un point de vue purement théorique. Dans la suite nous allons nous intéresser au STM d'un point de vue expérimental. Dans un premier temps nous examinerons comment se déroule une mesure STM standard, dite à courant constant. Puis nous rendrons compte d'autres modes de fonctionnement mis en œuvre au cours de cette thèse.

### 2.2.2.1 La technique de la mesure STM

Le but d'une expérience STM consiste à créer une jonction tunnel entre une pointe métallique et la surface à analyser (voir figure 2.8). Le rôle de l'isolant est tenu dans la plupart des cas par le vide, ou par un gaz inerte (on trouve aussi certains cas où l'isolant est l'air ou un liquide). Une tension électrique (tension tunnel), plus faible que le travail de sortie des électrodes est appliquée entre la surface et la pointe STM. La tension tunnel est de l'ordre de  $V \sim \pm 1mV$  à  $\pm 3V$ . La pointe est amenée à proximité de la surface (quelques Å) afin d'établir le courant tunnel  $I$ . On a généralement  $I$  de l'ordre du  $pA$  à quelques  $nA$ . Ce courant tunnel est ensuite amplifié pour être analysé et traité.

L'approche et les déplacements de la pointe se font à l'aide de céramiques piezoélectriques qui ont la particularité de se déformer, lorsqu'elles sont soumises à une tension électrique. Les matériaux utilisés sont des PZT (Titanio-Zirconate de plomb de formule chimique  $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ , qui sont des matériaux facilement usinables et aux très bonnes propriétés ferroélectriques et piezoélectriques. Les PZT sont très utilisés pour tout ce qui nécessite des micro ou nano manipulations (champ proche, optique adaptative...). La pointe du STM peut être approchée de la surface à étudier en utilisant ces PZT. Même si la déformation de ces céramiques est

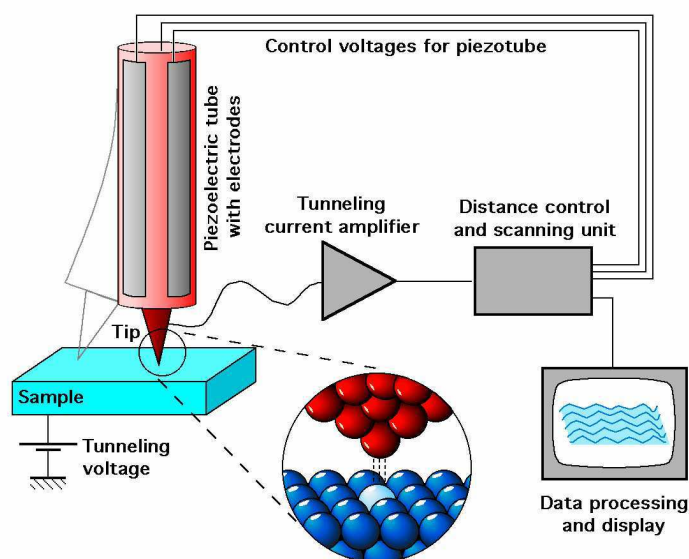


FIG. 2.8 – Représentation schématique d'un microscope à effet tunnel. *Michael Schmid, TU Wien.*

limitée à quelques microns, des déplacements millimétriques peuvent être obtenus en intégrant ces céramiques dans un moteur inertiel, basé sur les mouvements de type glissement frottements (ou « stick-slip motion »).

L'idée générale de la mesure standard en STM est de maintenir la distance entre la pointe et la surface constante, via une boucle de régulation sur le courant tunnel. On appelle ce mode l'imagerie à courant constant. En balayant la pointe parallèlement à la surface (en pratique la zone de balayage s'étend de quelques centaines de  $\text{nm}^2$  à quelques  $\text{nm}^2$ ) et en mesurant la déformation verticale de la céramique piezoélectrique nécessaire pour maintenir le courant constant, on a accès à une image « topographique » de la surface, avec une résolution latérale de l'ordre de la fraction de nm. Pour obtenir une image à résolution atomique, il faut bien sûr que la résolution latérale soit inférieure à la distance interatomique et que le contraste entre les densités d'états locales maximale et minimale (la corrugation) soit suffisant [29, 30] (voir la figure 2.9).

On présente souvent la microscopie à effet tunnel comme une véritable « photographie » des atomes. Cette idée n'est que partiellement vraie. En effet, nous avons vu précédemment que le courant tunnel est directement lié aux propriétés des électrons de la surface. L'image obtenue est donc toujours liée à la structure électronique de la surface et non pas directement à la position des atomes. Pouvoir discerner ce qui est de l'ordre de la structure cristallographique et ce qui tient exclusivement des propriétés électroniques (nature chimique des atomes, niveaux orbitaux ...) est toute la difficulté de la technique STM.

### 2.2.2.2 Mesures à basse tension et Topographie

Nous savons grâce au modèle de Tersoff et Hamman et grâce à ses développements ultérieurs que pour une faible tension tunnel, une image STM à courant constant peut être assimilée à une cartographie de la densité d'états locale de la

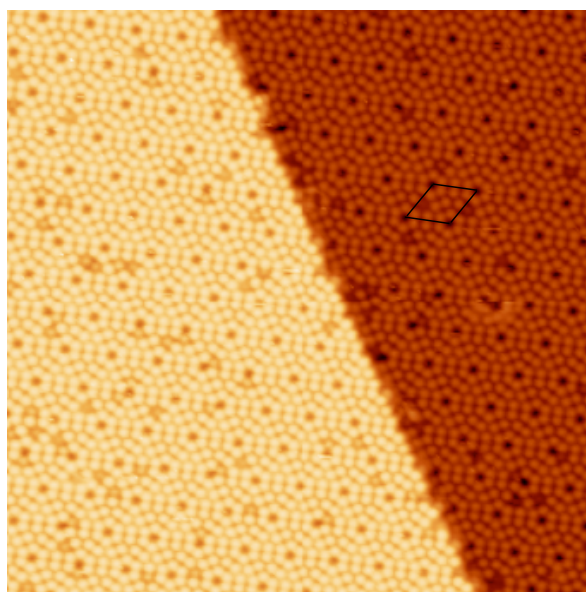


FIG. 2.9 – Image de  $35 \times 35 \text{ nm}^2$  à résolution atomique d'une surface de Si(111) reconstruite en  $7 \times 7$  (maille indiquée en noir). On distingue deux terrasses atomiques séparées par une marche. Bien que contenant 49 atomes, seuls les 12 adatoms de la maille reconstruite sont visibles. La tension tunnel est de  $V = 1,5 \text{ V}$  (états vides)

surface au niveau de Fermi. En revanche pour des tensions plus grandes, le courant tunnel résultant est l'intégration de cette densité d'états sur une gamme d'énergie de  $E_F$  à  $E_F + eV$ . Ainsi pour une même zone de l'échantillon, les images STM à courant tunnel constant peuvent énormément varier suivant la tension tunnel utilisée, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.10.

Il s'agit d'une surface d'Ag(111) préparée sous ultra vide (voir en 2.2.3) par cycles de bombardement Ar/recuit. On peut y distinguer des bords de marche ainsi que des défauts ponctuels. Nous voyons sur cette figure que la surface apparaît comme très régulière sur l'image STM à forte tension. En revanche il apparaît des ondulations sur la même surface pour l'image à basse tension. Ces ondulations correspondent à des modulations spatiales de la densité d'états locale de la surface (LDOS), dues à l'interaction des états électroniques de la surface avec des défauts statiques (ici des marches atomiques et des défauts ponctuels).

Dans le cas de Ag(111), et plus généralement sur les faces denses des métaux nobles, il existe un état électronique (état de Shockley [31]) confiné à la surface et qui se situe dans un gap partiel des états de volume. Les états de Shockley ont la particularité d'avoir une relation de dispersion parabolique et isotrope en  $k_{\parallel}$ , comme dans le cas d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres. Lorsque ce gaz d'électrons interagit avec un défaut (adatome, bord de marche, ...), il se produit un phénomène d'interférences quantiques. On peut interpréter cette interaction comme un processus de diffusion élastique des électrons par un défaut statique. Par exemple, dans le cas d'un défaut ponctuel de symétrie sphérique, cette interaction induit des oscillations stationnaires concentriques de la LDOS du gaz d'électrons. Pour des états d'énergie  $E$  et de vecteur  $k_{\parallel}(E)$ , les oscillations générées ont pour longueur d'onde  $\lambda(E) = \frac{\pi}{k_{\parallel}(E)}$ . Ainsi lorsque l'on image à basse tension ( $\sim$  quelques mV) ce type de surface, on peut mesurer la longueur d'onde  $\lambda(E_F)$  des oscillations

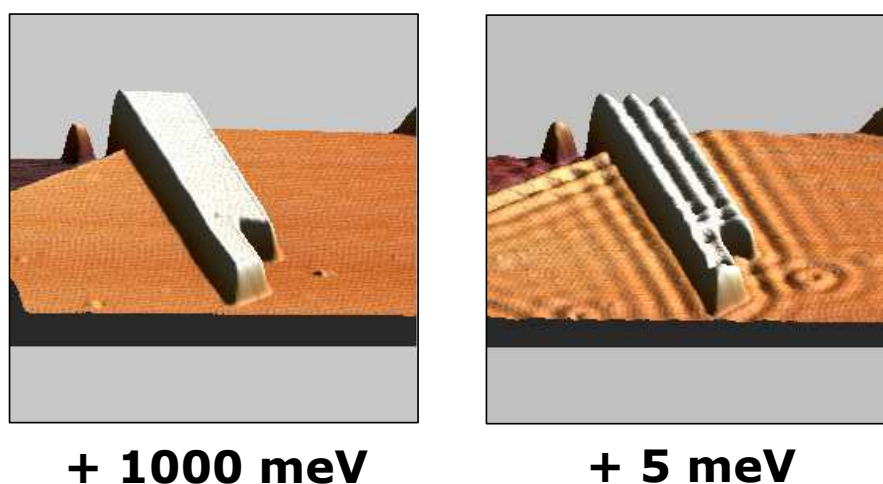


FIG. 2.10 – Image à courant constant d'une surface Ag(111) à  $T = 40K$  à deux tensions tunnel différentes (+1V à gauche, +5mV à droite),  $50 \times 50nm^2$ .

générees par l'interaction entre les défauts et le gaz d'électrons et ainsi accéder au vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  de l'état de Shockley. Beaucoup d'études STM ont été effectuées sur ces états de Shockley, depuis les travaux pionniers des références [32, 33]. Des expériences célèbres ont démontré le confinement latéral de cet état dans des structures construites atome par atome à l'aide d'une pointe STM [34] ou dans des îlots de taille nanométrique [35].

De façon plus générale, l'analyse des interférences quantiques par STM peut-être envisagée pour tout système d'électrons bidimensionnels ou quasi-bidimensionnels en surface. Des systèmes dont la surface de Fermi est anisotrope (différents du gaz d'électrons quasi-libres bidimensionnels) ont aussi été beaucoup étudiés [36]. Nous aborderons plus en détail cet aspect dans les chapitres consacrés aux résultats obtenus sur le système du graphène sur SiC. Néanmoins il faut garder à l'esprit que les images à basse tension peuvent nous renseigner, via les modulations de la LDOS dues aux interactions des électrons avec les défauts, sur la structure électronique de la surface du système.

Pour les expériences à fortes tensions tunnel, l'image résultante est une intégration de la LDOS sur une gamme d'énergie relativement grande, les contributions purement électroniques comme les interférences quantiques vont donc être atténuées par simple effet de moyenne. On pourra alors parler de topographie de la surface. Au cours d'une expérience STM sur les métaux, il sera souvent préférable d'effectuer d'abord des images à hautes tensions pour connaître la topologie de la surface (taille des domaines de même structure cristallographique, marches atomiques, ...), puis de diminuer petit à petit la tension tunnel pour aller seulement sonder les électrons du niveau de Fermi et ainsi accéder à des propriétés de la structure électronique.

Remarquons, qu'il est possible d'obtenir directement une image de LDOS pour une énergie autre que l'énergie de Fermi, en effectuant des mesures de conductance tunnel (2.38). L'imagerie de conductance tunnel s'effectue en générale à courant constant et par l'intermédiaire d'une détection synchrone. Dans la présente étude nous n'avons pas utilisée ce type d'imagerie.

### 2.2.2.3 Spectroscopie tunnel, CITS et altération de la mesure

Un autre mode de fonctionnement important du STM est la spectroscopie tunnel (STS pour Scanning Tunneling Spectroscopy). L'idée est de positionner la pointe à un certain endroit de la surface (la distance pointe-surface est donc constante) et d'appliquer une rampe de tension en maintenant la boucle de régulation ouverte. L'évolution du courant tunnel au cours de ce processus est enregistrée. La dérivée numérique en tension de cette fonction est calculée, ce qui nous donne accès à la conductance tunnel (2.38) (il est également possible d'acquérir le signal analogique  $dI/dV(V)$  par détection synchrone). Ainsi cette mesure nous renseigne sur le comportement en énergie de la densité d'états locale en un point de la surface. L'intérêt principal de cette technique est de nous donner accès à la structure électronique à une échelle atomique. Cela permet de comparer la densité d'états locale du système étudié avec celle prédite par des moyens théoriques (calculs *ab initio* ou autres). Cette technique est intéressante quand on étudie des surfaces présentant des singularités de densité d'états près de l'énergie de Fermi, comme le gap supraconducteur [39] ou le seuil d'états de Shockley [37, 38]. La spectroscopie tunnel est aussi très utile pour sonder en énergie des propriétés très locales du système, comme par exemple la signature en énergie d'un défaut de taille atomique [40, 41, 42] ou d'une nanostructure [35, 43].

Nous présentons enfin le mode CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy), qui combine les modes topographie et spectroscopie décrits précédemment. Le mode CITS commence comme une simple topographie de la surface (la boucle de régulation est fermée). Cependant pour chaque point de l'image, la boucle de régulation est ouverte pour effectuer une mesure  $I(V)$ , soit après dérivation numérique une mesure  $dI/dV(V)$ . A la fin nous avons donc accès à un ensemble de spectres, chacun correspondant à un point de l'image topographique. Il est alors aisé de « reconstruire » une série de cartes de conductance tunnel pour la gamme de tension utilisée. Ce mode est donc le plus complet possible, mais il souffre d'un grand temps d'acquisition (une image CITS de bonne qualité prend environ une heure pour les fréquences de balayage usuelles). Ce mode est donc très sensible aux différentes instabilités de l'expérience (instabilités de la pointe, dérive thermique). Notons que nous avons peu utilisé les modes STS et CITS dans cette étude du graphène.

Pour finir nous voulons souligner qu'une image STM ou une mesure STS peuvent être altérées par plusieurs phénomènes peu ou pas du tout contrôlables. Nous allons en énumérer certains :

- comme nous l'avons vu précédemment (2.39)(2.40), la température élargit les structures spectroscopiques, il sera donc nécessaire d'effectuer des mesures à très basse température pour sonder des effets relativement fins.
- pour de grandes tensions tunnel, la relation (2.38) entre la conductance et la LDOS à une énergie donnée cesse d'être valide (d'autres contributions deviennent non négligeables).
- toutes nos considérations sur le courant ou la conductance tunnel sont basées sur l'hypothèse des électrodes indépendantes, mais l'effet du champ électrique sur la structure électronique locale de la surface peut être non négligeable.
- le jeu entre différentes contributions du courant tunnel peut fausser les interprétations. Comme par exemple l'addition d'un courant tunnel dû aux états de volume et d'un courant tunnel causé par les états de surface. Cet



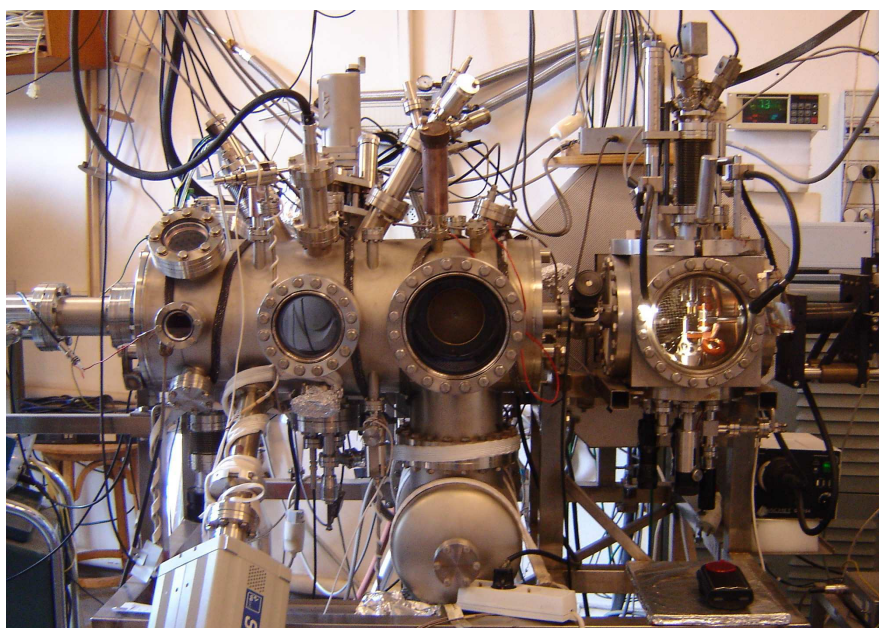


FIG. 2.11 – Dispositif expérimental, la chambre de préparation des échantillons est à gauche et la chambre STM à droite (avec le hublot éclairé). Tout le dispositif est sous UHV

type d'effet aura une grande importance lorsque nous aborderons les images STM obtenues expérimentalement sur le système graphène sur SiC.

- la géométrie et la structure électronique de la pointe STM peuvent aussi jouer un grand rôle sur le résultat. La géométrie de la pointe STM est difficilement contrôlable et dans certains cas, elle peut troubler l'imagerie et la spectroscopie (cas d'une pointe dite multiple où plusieurs signaux, pris à différents endroits de la surface par une pointe irrégulière, se superposent). De même une pointe rendue isolante au cours de l'expérience perturbera grandement les résultats.
- il faut aussi prendre en compte une possible déformation mécanique de la surface par la pointe STM (corrugation géante observée dans le graphite).

### 2.2.3 Dispositif expérimental

Nous présentons maintenant les principales parties de notre dispositif expérimental. Notre microscope à effet tunnel a été conçu et fabriqué au laboratoire. C'est un microscope qui fonctionne sous ultra vide (UHV pour Ultra High Vacuum est le domaine du vide où les pressions sont inférieures à  $10^{-9} \text{ mbar}$ ) et à température variable (de  $40\text{K}$  à la température ambiante). Le dispositif expérimental est constitué de deux grandes parties : la chambre de préparation des échantillons et la chambre STM (voir la figure 2.11), qui sont maintenues indépendamment sous UHV par deux pompes ioniques. L'atout principal de notre dispositif est le fait de pouvoir fabriquer un échantillon puis d'aller directement l'étudier par STM et ceci sans le sortir de l'UHV.

En effet l'intérêt principal de l'UHV est d'atténuer la contamination de la surface de l'échantillon par les molécules environnantes au cours de l'expérience. En raison de sa faible réactivité, le système graphène sur SiC peut d'ailleurs rester

plusieurs semaines dans l'UHV sans contamination irréversible.

### 2.2.3.1 Chambre de préparation et caractérisation

La première enceinte est la chambre de préparation. Les échantillons sont transférés de l'extérieur via un sas. La qualité du vide dans cette enceinte est contrôlée par analyse chimique grâce à un spectromètre de masse. Le principal élément de cette chambre est le dispositif de chauffage par bombardement d'électrons. Il sert à dégazer les différents objets (pointes, échantillons) introduits dans l'enceinte ultra vide et également à préparer la surface des échantillons.

Dans la présente étude nous devons porter un échantillon d'une surface de 6H-SiC terminée C ou Si à plus de  $1000^{\circ}\text{C}$  pour obtenir une graphitisation de la surface. Nous devons alors soumettre notre échantillon initial à plusieurs phases de chauffage pour obtenir la reconstruction de surface désirée. Au cours de ces phases de chauffage, la température de l'échantillon peut être directement mesurée à l'aide d'un pyromètre à infrarouge. Un piège à azote ainsi qu'un sublimateur titane sont présents pour garantir un vide plus poussé au cours de ces phases de préparation de l'échantillon.

La chambre de préparation possède aussi plusieurs cellules de dépôts. Nous n'utiliserons dans cette étude, que la cellule de silicium qui nous sert à déposer des atomes de Si sur la surface de l'échantillon lors de la première phase de chauffe. On trouve aussi un canon à ions Argon, qui nous sert à décaper les surfaces et les pointes STM avant utilisation et qui peut être mis en œuvre pour générer des défauts sur le substrat.

Une première caractérisation rapide de l'échantillon est réalisée dans cette enceinte grâce au spectromètre Auger et au LEED. Le LEED nous permet de connaître la structure cristallographique de la surface, tandis que le spectromètre Auger nous renseigne sur la nature chimique de cette même surface, ce dont le STM est incapable. Ces deux techniques nous seront très utiles lors de la préparation de l'échantillon, pour contrôler à quelle phase de la graphitisation du substrat on se situe.

Une fois la préparation terminée, le sas entre les deux enceintes est ouvert et l'échantillon est transféré dans la chambre STM.

### 2.2.3.2 Chambre du microscope à effet tunnel

La chambre STM est équipée de plusieurs translateurs et manipulateurs permettant de changer la pointe ou l'échantillon sur le STM (voir la figure 2.12). Cette chambre sert aussi à stocker les différents échantillons ainsi qu'un jeu de pointes STM dans l'ultra vide. La tête du STM est du type « beetle inversé » (voir schéma 2.13) qui garantit une très bonne stabilité thermique. Il s'agit de trois tubes piezoélectriques externes qui gèrent les déplacements inertiels (approche, déplacements macroscopiques) ainsi que le balayage pendant l'imagerie. De plus un tube piezoélectrique central, au bout duquel est fixé la pointe, gère le déplacement vertical lors de l'asservissement. Les pointes STM que nous utilisons sont composées de tungstène ou d'un alliage de platine irridium. Notons qu'il est relativement aisé de changer la pointe ou l'échantillon entre deux expériences, tout en préservant l'UHV.



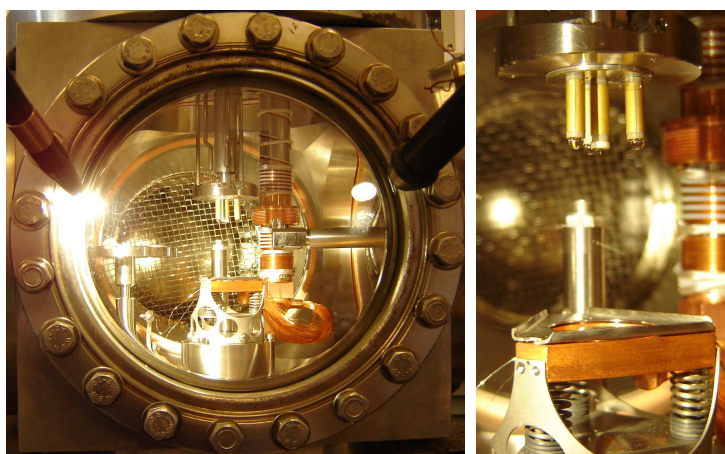


FIG. 2.12 – Chambre du microscope à effet tunnel. A gauche une vue d'ensemble où l'on peut distinguer la tête du STM et la platine qui supporte l'échantillon. En arrière plan à droite le cryostat à circulation d'hélium relié au porte échantillon par une tresse de cuivre. En arrière plan à gauche on distingue le carrousel qui permet de stocker le porte pointes et les échantillons. La photo de droite est un zoom de la tête du STM qui a été soulevé de quelques cm du porte échantillon. On peut voir les tubes piezoélectriques qui servent aux différents déplacements. On distingue la pointe STM sur le tube central.

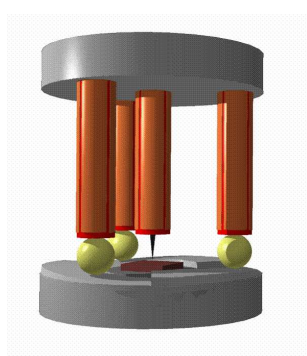


FIG. 2.13 – Schéma du dispositif « beetle inversé » posé sur le porte échantillon en triple hélice.

L'approche de la pointe vers la surface se fait en plusieurs étapes. On dépose tout d'abord la tête du STM sur le porte échantillon. Les billes collées à l'extrémité des trois tubes piezoélectriques externes reposent alors chacune sur un plan incliné (le porte échantillon a la forme d'une triple hélice, voir la figure 2.13). La rotation de la tête du STM, par mouvements inertiels via les tubes piezoélectriques, permet d'approcher la pointe de la surface sous contrôle optique (loupe binoculaire). Lorsque la distance pointe-surface est inférieure au nm, un courant tunnel est détecté si la jonction tunnel est polarisée, la boucle de régulation est mise en route automatiquement. Ainsi se termine la phase d'approche.

Un cryostat à flux d'hélium est relié à la platine de l'échantillon par une tresse de cuivre. La température de notre échantillon peut être maintenue à 40K pendant quelques heures. Un dispositif antivibratoire passif repose sous le bâti et permet ainsi d'atténuer les vibrations de hautes fréquences susceptibles de parasiter les mesures STM.

Le contrôle du microscope se fait via une électronique développée par Nanotec [44]. De plus on utilise le logiciel WSxM pour l'acquisition et le traitement des

données [44].

## 2.3 Conclusion du chapitre

Nous venons de décrire les différents moyens d'investigations que nous avons utilisés pour l'étude du système graphène sur SiC. L'emploi de ces deux approches va se révéler très efficace et ce en raison de leur grande complémentarité. En effet les images STM permettent de sonder des structures qui vont de la taille de la maille élémentaire jusqu'à des zones de centaines de nm. Le STM nous donnera donc des informations sur la structure électronique à proximité du niveau de Fermi (contraste atomique, interférences quantiques, ...) ainsi que sur la topographie de la surface (hauteur de marche, taille des domaines de même structure, ...). Cependant les images STM sont en général peu sensibles à la structure de ce qui est sous la surface ainsi qu'à la nature chimique des éléments en présence. C'est précisément dans ce domaine que les calculs DFT apportent des réponses. Pour les calculs, les investigations marchent par hypothèse sur la structure atomique de la maille élémentaire, ainsi que sur la nature chimique des éléments qui la composent. Ils nous fournissent des renseignements sur la géométrie relaxée du système et sur la structure électronique complète de cette maille élémentaire et ceci en incluant ce qui se trouve directement sous la surface. Ces deux approches permettent d'aborder d'une manière assez complète le problème de la structure cristallographique et électronique du système graphène sur SiC.

# Bibliographie

- [1] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169, (1996) ; Vienna Ab Initio Simulation Package, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **79**, 489, (1926) ; E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **79**, 361, (1926)
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84**, 457, (1927)
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864, (1964)
- [5] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133, (1965)
- [6] P.-O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, **2**, 207, (1959)
- [7] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045, (1992)
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 376, (1930)
- [9] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048, (1981)
- [10] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, (1980)
- [11] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098, (1988)
- [12] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785, (1988)
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **34**, 13244, (1992)
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865, (1996)
- [15] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648, (1993)
- [16] F. Bloch, *Z. Physik*, **52**, 555, (1928)
- [17] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique du solide, EDP Sciences 2002*, Chapitre 8, p155
- [18] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892, (1990)
- [19] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953, (1994)
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188, (1976)
- [21] G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, 8245, (1994)
- [22] ABINIT : <http://www.abinit.org>; Pwscf (Plane Wave Self Consistent Field) : <http://www.pwscf.org>; SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) : <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fidmateria/siesta/>
- [23] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 178, (1982)
- [24] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 57, (1961)
- [25] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1998, (1983)

- [26] C.J. Chen, *Phys. Rev. B*, **42**, 8841, (1990)
- [27] N.D. Lang, *Phys. Rev. B*, **34**, 5947, (1986)
- [28] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C.D. Chen, *Phys. Rev. B*, **31**, 2602, (1985)
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57, (1982)
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120, (1983)
- [31] W. Shockley, *Phys. Rev.*, **56**, 317, (1939)
- [32] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Nature*, **363**, 524, (1993)
- [33] Y. Hasegawa, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1071, (1993)
- [34] E.J Heller, M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Nature*, **369**, 464, (1994)
- [35] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3332, (1998)
- [36] P. Hofmann, B.G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, E.W. Plummer, and A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 265, (1997)
- [37] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O.R. Bryant, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4464, (1998)
- [38] J. Kliewer, R. Berndt, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, S. Crampin, *Science*, **288**, 1399, (2000)
- [39] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. C. Davis, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2992, (1998)
- [40] L. Limot, E. Pehlke, J. Kröger, R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 036805, (2005)
- [41] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, N. S. Wingreen, *Science*, **280**, 567, (1998)
- [42] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, B. Delley, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2893, (1998)
- [43] J. Kliewer, R. Berndt, S. Crampin, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4936, (2000)
- [44] <http://www.nanotec.es/>



# Chapitre 3

## Graphène sur SiC(0001)

Nous allons maintenant aborder les résultats obtenus dans cette étude concernant le graphène sur la surface terminée Si des polytypes hexagonaux du SiC (SiC(0001)). Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, ce système avait déjà été étudié auparavant, mais beaucoup d'interrogations restaient en suspens. En particulier se posait la question de l'impact du substrat sur les propriétés cristallographiques et électroniques des plans de graphène. Contrairement au graphène exfolié, les plans d'atomes de carbone sont ici directement générés à partir du substrat. On peut supposer *a priori* que les propriétés physiques des plans de carbone seront différentes du cas du graphène idéal présenté précédemment. Cette supposition est particulièrement fondée pour cette face SiC(0001) où les plans de carbone croissent en épitaxie par rapport au substrat et où donc l'interface entre les plans de carbone et le SiC est bien définie. Tout l'enjeu de ce travail est donc de tester cette hypothèse. Dans ce chapitre nous présenterons d'abord les résultats obtenus par les calculs DFT, puis dans la suite nous aborderons les études de ce système par microscopie à effet tunnel. Nous finirons par une conclusion sur les propriétés de ce système (interface et plans de graphène) sur la base des résultats théoriques et expérimentaux.

### 3.1 Études numériques

Nous avons donc appliqué les calculs DFT au système du graphène en épitaxie sur SiC(0001). La première étape consiste à décrire l'interface entre un plan de graphène et la surface du SiC. Comme nous l'avons vu précédemment le graphène et le SiC sont presque commensurables pour une maille commune appelée  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$  (notation par rapport à la maille du SiC  $1 \times 1$ ). La supercellule correspondante est constituée de plus d'un millier d'atomes (voir l'annexe B), ce qui n'est abordable qu'au prix d'un grand temps de calcul si l'on utilise un code DFT en ondes planes. La plus proche et petite structure commensurable, qui est une maille  $4 \times 4$  (non observée expérimentalement), est aussi difficilement abordable. Pour une première approche nous avons donc choisi d'effectuer les calculs dans une géométrie simplifiée de l'interface. Comme nous le montrerons dans la suite, cette géométrie simplifiée joue un rôle important dans la structure réelle de l'interface.

### 3.1.1 Géométrie simplifiée : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire cette géométrie simplifiée de l'interface puis nous présenterons successivement les résultats obtenus et notamment l'effet du couplage avec le substrat sur les propriétés cristallographiques et électroniques de ce système.

#### 3.1.1.1 Géométrie de l'interface

La maille commune utilisée est la  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  par rapport au substrat SiC (notée *R3-SiC* dans la suite du texte). Pour rappel nous notons -SiC (-G) les périodicités relatives à la maille élémentaire de la surface du SiC (du graphène).

Cette géométrie simplifiée va nous permettre de calculer les structures cristallographiques et électroniques de un à trois plans de carbone en épitaxie sur un substrat de 4H-SiC(0001). La géométrie de l'interface, qui est le point clef pour bien décrire le système est visible sur la figure 3.1.

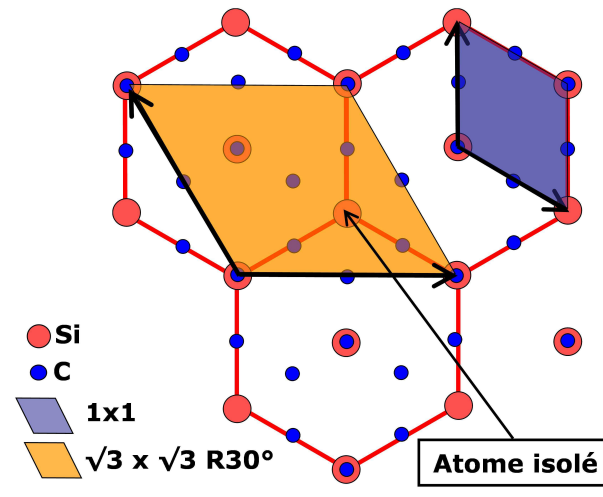


FIG. 3.1 – Schéma de l'interface entre le premier plan de carbone et la surface du SiC(0001).

Dans cette figure, qui représente l'interface vue du dessus, on peut voir les atomes du premier plan de carbone sur les atomes de silicium du dernier biplan SiC de la surface du substrat. La simplification s'effectue au niveau du ou des plans de graphène/graphite. En effet, pour le graphène, cette géométrie correspond à une maille dite  $2 \times 2$  avec un paramètre de maille étiré de 8% ( $2.673 \text{ \AA}$  au lieu de  $2.485 \text{ \AA}$ <sup>1</sup>). Cet étirement est nécessaire pour rendre le graphène et la surface du SiC commensurables. Nous avons vérifié que cet étirement du paramètre de maille n'a pas d'impact qualitatif sur la structure de bande d'un plan de graphène libre. Cela change néanmoins la vitesse de Fermi des électrons.

Du point de vue du substrat, le plan d'interface est composé de trois atomes de Si par maille, dont deux se trouvent juste au-dessous d'atomes du premier plan de C. Le dernier atome se trouve au centre d'un cycle hexagonal de ce même plan.

<sup>1</sup>Valeur du paramètre de maille du graphène issu du calcul DFT avec fonctionnelle d'échange et corrélation GGA et les pseudopotentiels ultradoux. Il est légèrement plus grand que le paramètre de maille expérimental estimé à  $2.46 \text{ \AA}$ .

*A priori* cet atome de Si est susceptible de fournir une liaison pendante qui pointe vers les plans de carbone du dessus. Dans la suite de ce manuscrit nous appelons cet atome, l'atome isolé. La géométrie de l'interface étant définie, nous pouvons désormais nous intéresser aux résultats obtenus.

### 3.1.1.2 Structure cristallographique relaxée

Comme nous l'avons vu dans la partie relative aux techniques de calcul *ab initio*, il est possible d'accéder à la géométrie relaxée du système. Les caractéristiques de la supercellule sont décrites dans l'annexe B. Les systèmes étudiés sont composés de un, deux ou trois plans de carbone à la surface du substrat. Au commencement du calcul, la distance entre le substrat et le premier plan de carbone est égale à la distance entre les autres plans de C. Cette distance est choisie égale à la distance interplan expérimentale du graphite (3.35 Å). De plus l'empilement de ces plans est de type AB (similaire au graphite) comme semble le montrer les spectres ARPES [8, 9]. En effet, le problème des forces de Van der Waals en DFT ne nous permet pas de déterminer l'empilement le plus favorable. Les calculs de relaxation

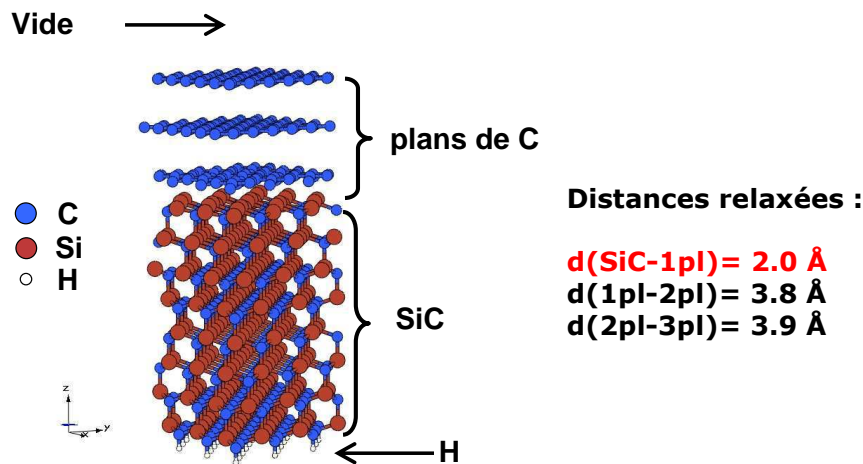


FIG. 3.2 – Représentation de la supercellule dans le cas de trois plans de carbone à la surface du SiC(0001). Les positions atomiques sont relaxées. Les différentes distances au niveau des plans de carbone sont indiquées.

ionique montrent que la géométrie relaxée de l'interface est uniquement influencée par la présence du premier plan de carbone. En effet la géométrie du substrat SiC et du premier plan de carbone n'est pas altérée lorsque d'autres plans de carbone sont ajoutés à la surface du système (voir figure 3.2). L'atome isolé à l'interface s'enfonce vers le substrat de 0.3 Å. De même la position d'équilibre du premier plan de carbone est plus proche du substrat. La distance entre les deux atomes de silicium les plus hauts de l'interface et le premier plan de carbone est de 2.0 Å. Cette distance est donc différente de la distance interplan du graphite. Elle est en bon accord avec les données tirées des spectres XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) obtenues chez Emtsev *et al.* [6], mais diffère notablement du modèle proposé récemment par Hass *et al.* [31]. La distance entre le premier et le second plan de carbone est de 3.8 Å, tandis que celle entre le second et le troisième est de 3.9 Å (les plans de carbone que l'on peut rajouter sont aussi espacés de 3.9 Å



après la relaxation ionique). Cette distance interplan est plus grande que la distance interplan mesurée dans le graphite. Cette surévaluation est due au fait que la DFT décrit assez mal les forces de Van der Waals [4]. Notons cependant que ce type de calcul qui utilise les pseudopotentiels ultras doux pour décrire l'atome de carbone a été largement testé dans de précédents travaux [5]. Il a été montré que l'on décrivait très bien la structure électronique du graphite bien que la distance interplan soit mal évaluée<sup>2</sup>.

La faible distance entre le premier plan de carbone et le substrat montre l'existence d'une interaction forte entre ces derniers pour laquelle, de fait, le problème de la description des forces de Van der Waals en DFT ne se pose pas. Les autres plans sont en faible interaction entre eux, via des forces de type Van der Waals, comme cela est attendu pour un système de type graphite. Nous allons maintenant nous intéresser à la structure électronique.

### 3.1.1.3 Structure électronique

Les figures 3.3, 3.4 et 3.5 représentent les énergies de Kohn-Sham issues du calcul DFT et donc les structures de bandes obtenues pour les systèmes relaxés de un, deux ou trois plans de carbone à la surface du SiC(0001) suivant le parcours  $\Gamma - K - M$  de la première zone de Brillouin (PZB dans la suite). Il faut noter que toutes les structures de bandes présentées dans la suite sont calculées pour une PZB quatre fois plus petite que la PZB du graphène. En effet nous rappelons que la géométrie de l'interface impose une maille dite  $2 \times 2$  par rapport à la maille du graphène. Les bandes sont donc repliées à l'intérieur d'une PZB dont les dimensions sont deux fois plus petites. Ceci explique le grand nombre de bandes observées et l'aspect entremêlé de la structure de bandes.

### Un plan de carbone à la surface du SiC(0001)

La structure de bandes pour un unique plan de carbone à la surface diffère fortement de celle du graphène isolé (voir figure 3.3(a)). En effet on n'observe aucune structure de type « cône de Dirac » près du niveau de Fermi, causée par les bandes  $\pi$  autour des points K de la PZB (voir le chapitre 1 et la structure de bandes du graphène isolé). La structure de bandes fait apparaître un grand gap (2 eV) ainsi qu'un état peu dispersif qui fixe le niveau de Fermi proche de la bande de conduction. Cet état peu dispersif est issu de la liaison pendante que fournit l'atome isolé de Si du dernier biplan du substrat de SiC(0001). Le premier plan de carbone a une structure cristallographique voisine de celle du graphène (voir l'image 3.3(b)), les bandes  $\sigma$  du graphène sont donc présentes dans la structure de bandes. En revanche la structure électronique proche du niveau de Fermi est très différente du « cône de Dirac », qui est la véritable signature du graphène. L'image de densité de charge, obtenue en DFT, nous permet de comprendre cet effet (voir figure 3.6). En fait des liaisons covalentes se forment entre des atomes de Si de la surface du substrat et des atomes de C du premier plan. Elles ont lieu au niveau des deux atomes de Si de l'interface qui sont situés juste en dessous d'atomes de C de ce premier plan. La formation de ces liaisons covalentes détruit les bandes  $\pi$  du

<sup>2</sup>Nous pouvons choisir une distance interplan de 2 à 5 Å sans changement notable de l'énergie totale du graphite en DFT

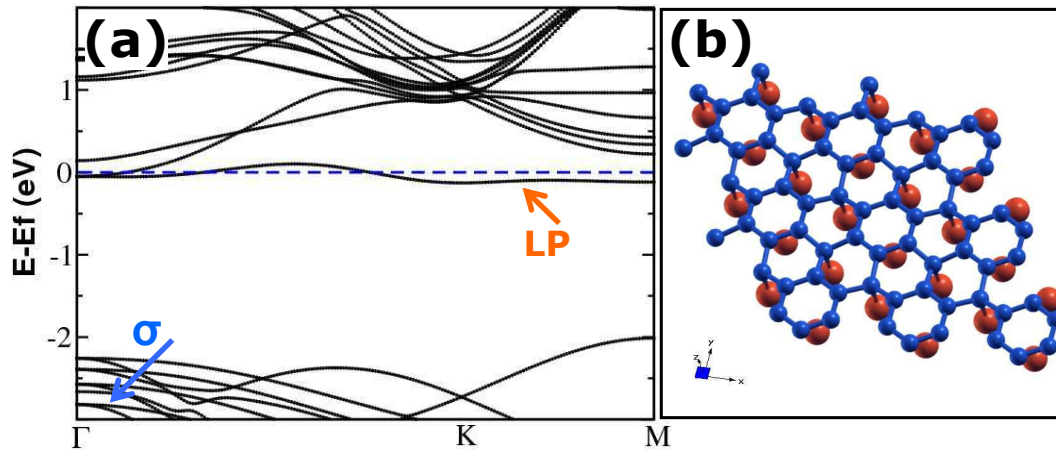


FIG. 3.3 – Plan tampon à la surface du SiC(0001). (a) Structure de bandes d'un plan de carbone à la surface du SiC(0001). Le niveau de Fermi (à 0 eV) est représenté par la ligne pointillée bleue. Une bande  $\sigma$  du graphène est indiquée par la flèche bleue. L'état peu dispersif issu de la liaison pendante (LP) est indiqué par la flèche orange. (b) Vue en perspective de la structure cristallographique relaxée du plan tampon (atomes bleus) sur le dernier plan de Si du substrat (atomes oranges). La maille élémentaire est multipliée par trois suivant les directions  $x$  et  $y$  parallèles à la surface. Le plan tampon a une structure en nid d'abeilles qui se manifeste par les bandes  $\sigma$  (l'une d'entre elles est visible en (a))

graphène. Dans cette géométrie simplifiée, le premier plan de carbone permet de saturer  $2/3$  des liaisons pendantes issues de la surface du SiC(0001). Ce premier plan à la surface du SiC(0001) n'est donc pas un plan de graphène. Nous l'appelons dans la suite de ce manuscrit le plan tampon<sup>3</sup>.

### Deux plans de carbone à la surface du SiC(0001)

En revanche le calcul de la structure de bandes pour deux plans de carbone à la surface du SiC(0001) donne la dispersion linéaire du graphène (voir figure 3.4). En effet la structure en « cône de Dirac » sans gap est visible aux points K de la PZB (le deuxième plan est beaucoup plus découplé du substrat que le précédent). La structure de bandes de la figure 3.4 apparaît comme la superposition de la structure de bandes obtenue pour le plan tampon sur SiC(0001) (figure 3.3) et d'un plan presque isolé de graphène. Ce résultat met en évidence le rôle du plan tampon. Ce dernier, via la passivation partielle de la surface, permet aux plans de carbone juste au-dessus d'adopter la structure électronique d'un système du type graphène-graphite. Aucune liaison n'est observée entre ce deuxième plan et le plan tampon sur les images de densité de charges (voir la figure 3.6).

Cependant la structure de bandes diffère de celle du graphène isolé sur deux aspects. D'une part, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.4, le niveau de Fermi est au dessus du point de Dirac (0.65 eV), ce qui indique que le graphène est dopé en électrons (dopage n). Ce dopage s'explique par un transfert de charges entre le substrat et les plans de carbone à la surface. D'autre part le niveau de Fermi

<sup>3</sup> « buffer layer » dans la plupart des publications, on trouve aussi les expressions « 0th graphene layer » ou « dead layer »

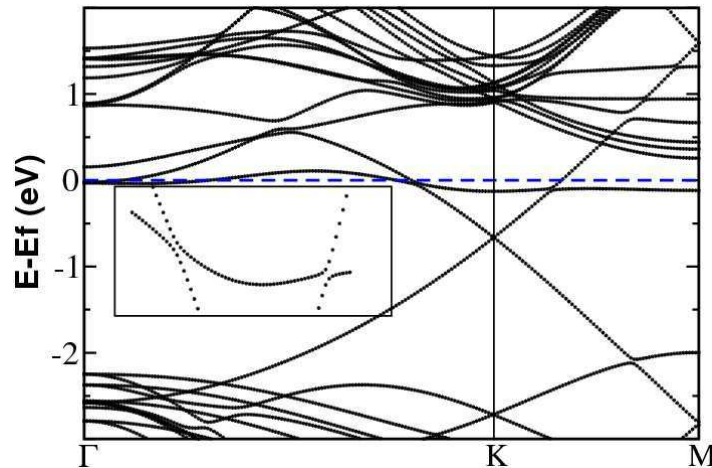


FIG. 3.4 – Structure de bandes de deux plans de carbone à la surface du SiC(0001). Le niveau de Fermi est représenté par la ligne pointillée bleue. L’image insérée est un zoom de la structure de bandes autour du point K et au niveau de Fermi.

est aussi fixé par le même état peu dispersif issu de la liaison pendante restante à l’interface. Cet état électronique interagit avec l’état dispersif du graphène. En effet on peut voir sur le zoom dans la figure 3.4 que les deux bandes anti-croisent. Cette interaction entre le graphène et des états localisés à l’interface peut jouer un grand rôle sur les propriétés de transport de ce système. Cela pourrait expliquer entre autres, la faible mobilité observée expérimentalement sur ce système par rapport au cas du graphène sur le SiC(000 $\bar{1}$ ) terminé C. Le résultat important de ce calcul est que le véritable plan de graphène est en fait le deuxième plan de C au dessus du substrat. Ce deuxième plan de C est d’ailleurs appelé le premier plan de graphène dans la suite du manuscrit.

### Trois plans de carbone à la surface du SiC(0001)

Pour le calcul de trois plans de carbone à la surface du substrat, la structure de bandes (figure 3.5) apparaît comme la superposition de celles du plan tampon et d’un biplan de graphène en empilement AB. L’effet du dopage par le substrat (0.38 eV) est ici flagrant. Il aboutit à l’ouverture d’un gap de 0.2 eV au point K de la PZB. Le transfert de charges depuis le substrat est d’autant plus important que le plan de C est proche de l’interface. Le biplan de graphène est donc asymétrique<sup>4</sup>, ce qui conduit à l’ouverture d’un gap. Le calcul DFT de trois plans de carbone en épitaxie à la surface du substrat SiC(0001) nous indique que ce système se comporte donc comme un biplan de graphène dopé en électrons, où l’un des plans est plus dopé que l’autre.

<sup>4</sup>Un calcul en liaisons fortes, qui n’implique que les orbitales  $p_z$  des atomes de carbone pour un biplan de graphène [10] nous montre que si l’on change les énergies de site d’un plan par rapport à l’autre, on ouvre un gap aux points K.

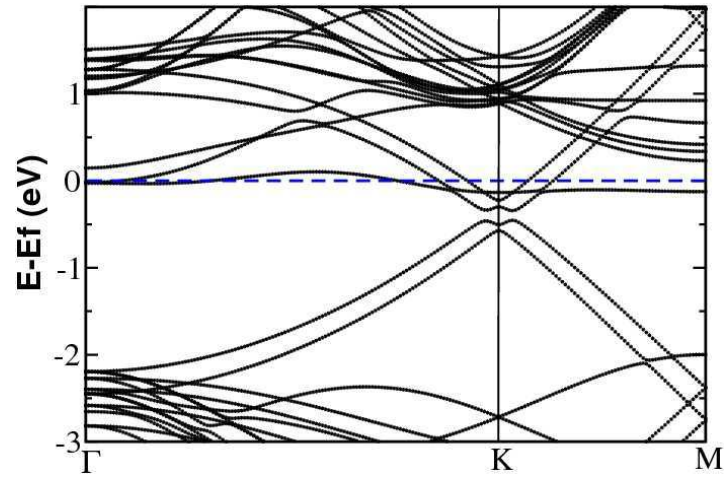


FIG. 3.5 – Structure de bandes de trois plans de carbone à la surface du SiC(0001). Le niveau de Fermi, représenté par la ligne pointillée bleue, est ici à 0.38 eV du centre du gap entre les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  du biplan de graphène.

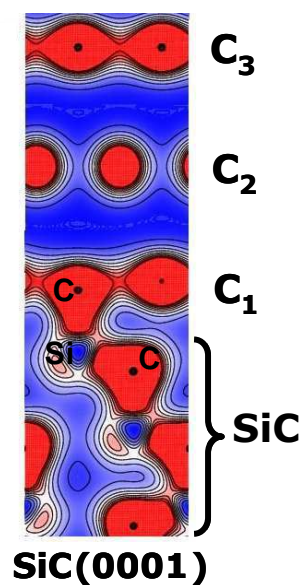


FIG. 3.6 – Coupe transversale de la densité de charge prise au niveau d'une liaison covalente entre le substrat et le plan tampon. Les contours d'isocharges sont représentés par les lignes noires. Les couleurs vont du bleu au rouge pour représenter la densité électronique minimale à maximale.

## Accord expérimental et états d'interface

Ces structures de bandes corroborent et éclairent les mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) effectuées pour différentes étapes de graphitisation du SiC(0001) [6, 7, 8, 11]. L'étude de Emtsev *et al.* [6, 11] concerne la première phase riche en carbone, obtenue lors de la graphitisation du SiC(0001). Ces données témoignent d'une part de la présence des bandes  $\sigma$  du plan de graphène et d'autre part de l'absence des bandes  $\pi$  dans la structure électronique. Ceci est très cohérent avec notre résultat obtenu pour le plan tampon, où nous avons montré que le squelette  $\sigma$  du plan nid d'abeilles subsistait mais que l'interaction avec le substrat détruisait les bandes  $\pi$ . La structure calculée du plan tampon montre l'existence de deux types d'atomes de C : les premiers sont liés uniquement à d'autres atomes du plan tampon, les autres sont en plus liés aux Si du substrat. Les atomes de C ont donc deux environnements chimiques différents, ce qui est en accord avec les observations en spectroscopie de niveau de coeur (CLS dans la suite<sup>5</sup>) [6, 11, 16, 20, 22, 21].

D'autres mesures ARPES prouvent respectivement l'existence d'un plan de graphène dopé en électrons (0.45 eV) [7] ainsi que celle d'un biplan de graphène dopé et asymétrique [8] pour des phases plus avancées de la graphitisation. Là aussi nos calculs peuvent expliquer ces différentes structures de bandes pour les cas de deux et de trois plans de carbone en épitaxie. Il faut noter que ce transfert de charges depuis le substrat avait aussi été trouvé par des mesures de magnéto-transport pour un système composé de 3 à 5 plans de graphène sur SiC(0001) [1].

En revanche l'état peu dispersif prédit par nos calculs n'est pas clairement vu par les expériences de photoémissions. Notons cependant que certaines expériences récentes semblent en détecter la trace à proximité du niveau de Fermi [11]. En raison de l'utilisation de cette géométrie simplifiée de l'interface, nous ne pouvons pas ici discuter en détail de la stabilité ou de l'éventuel impact sur les propriétés de transport de cet état relié à une liaison pendante du substrat. Néanmoins nous pensons que ces états d'interface doivent être pris en compte, à l'instar de l'existence du plan tampon ou du dopage en électrons, lorsque l'on étudie le système du graphène en épitaxie sur SiC(0001). Comme nous le verrons plus loin, ces états peu dispersifs peuvent expliquer certains résultats obtenus en STM. Ils risquent de poser problème pour la réalisation de dispositif en nanoélectronique (l'utilisation d'une grille pourrait changer l'occupation de ces états d'interface et non pas modifier la densité de porteurs dans un dispositif de type transistor à effet de champ)

Nous avons vu que bien que ces premiers calculs s'effectuent dans une géométrie simplifiée de l'interface, ils sont très pertinents pour comprendre certains aspects de la structure cristallographique et électronique de ce système. Ces résultats, qui ont introduit la notion de plan tampon à la surface du SiC(0001) ont été publiés dans *Physical Review Letters* [12] et ont été trouvés de manière indépendante par une autre équipe [13]. Pour une meilleure compréhension de ce système et aussi par défi technique pour un code de calcul *ab initio* en ondes planes tel que VASP, nous avons voulu effectuer ce même type d'investigation pour la véritable maille commune du graphène et du SiC.

---

<sup>5</sup>CLS : Core Level Shift

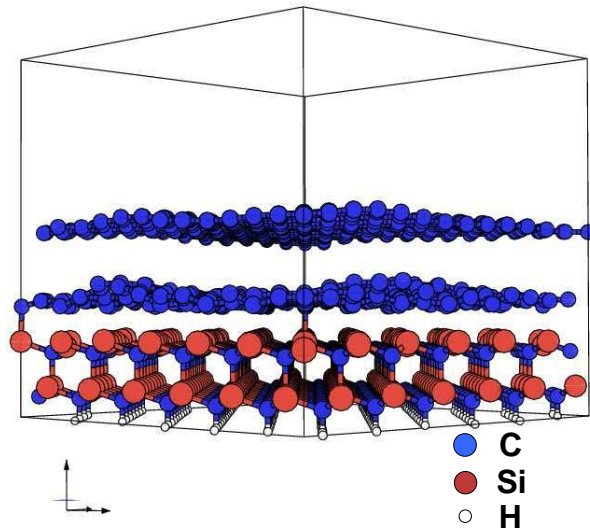


FIG. 3.7 – Vue de profil des positions atomiques relaxées dans la supercellule choisie pour un système représentant deux plans de C sur un substrat de SiC (deux biplans). La supercellule est composée de 1216 atomes. La distance moyenne entre le premier plan et le substrat (respectivement et le deuxième plan) est de 2.1 Å (3.8 Å), ce qui est en bon accord avec le précédent calcul (voir la figure 3.2).

### 3.1.2 Géométrie d'interface $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$

Nous avons donc effectué des calculs DFT pour ce système dans la géométrie d'interface  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$  (notée  $6R3$ -SiC dans la suite du texte), qui est la véritable symétrie d'interface de ce système. Cette maille correspond à une  $13 \times 13$ -G pour le plan de graphène avec un paramètre de maille compressé de moins de 1% ( $2.462\text{Å}$  au lieu de  $2.485\text{Å}$ ). Remarquons que cette maille en  $6R3$ -SiC correspondrait à une  $12 \times 12$ -G pour le graphène dans le cadre de la géométrie simplifiée.

Deux types de supercellule ont été utilisés. Le premier calcul (1310 atomes) s'intéresse au plan tampon à la surface de quatre biplans de SiC(0001). Le second concerne le plan de graphène en empilement AB sur le plan tampon sur deux biplans de SiC(0001) (1216 atomes). Plus de détails sur les supercellules utilisées sont disponibles en annexe B. La taille des systèmes (supérieure à 1200 atomes) est à la limite de ce que nous pouvons « raisonnablement » étudier en DFT avec un code d'ondes planes à l'heure actuelle. Au début du calcul les plans de carbone sont complètement plats. Il nous a fallu attendre plusieurs mois pour avoir une bonne convergence de la structure cristallographique (les forces résiduelles sont inférieures à  $0.015 \text{ eV/\text{Å}}$  par atomes). La relaxation ionique a mis en évidence une reconstruction de surface complexe de ces deux plans de carbone.

En effet sur la figure 3.7, nous pouvons voir des modulations des positions des atomes de carbone composant le plan tampon et le plan de graphène. Dans la suite, nous expliquons comment l'interaction avec le substrat génère ces modulations.

#### 3.1.2.1 Nanostructuration du plan tampon

La figure 3.8(a) nous montre une carte de la densité de charge totale *ab initio* à  $0.4 \text{ Å}$  au dessus du plan tampon en l'absence du plan de graphène. Notons que le même résultat est obtenu lorsque ce plan est recouvert d'un plan de graphène. Le calcul de relaxation ionique fait apparaître une nanostructuration du plan tampon, qui présente une structure en mosaïque. On observe trois importantes caractéristiques (voir les figures 3.8(a) et 3.8(b)) :

- une reconstruction apparente  $6 \times 6$ -SiC



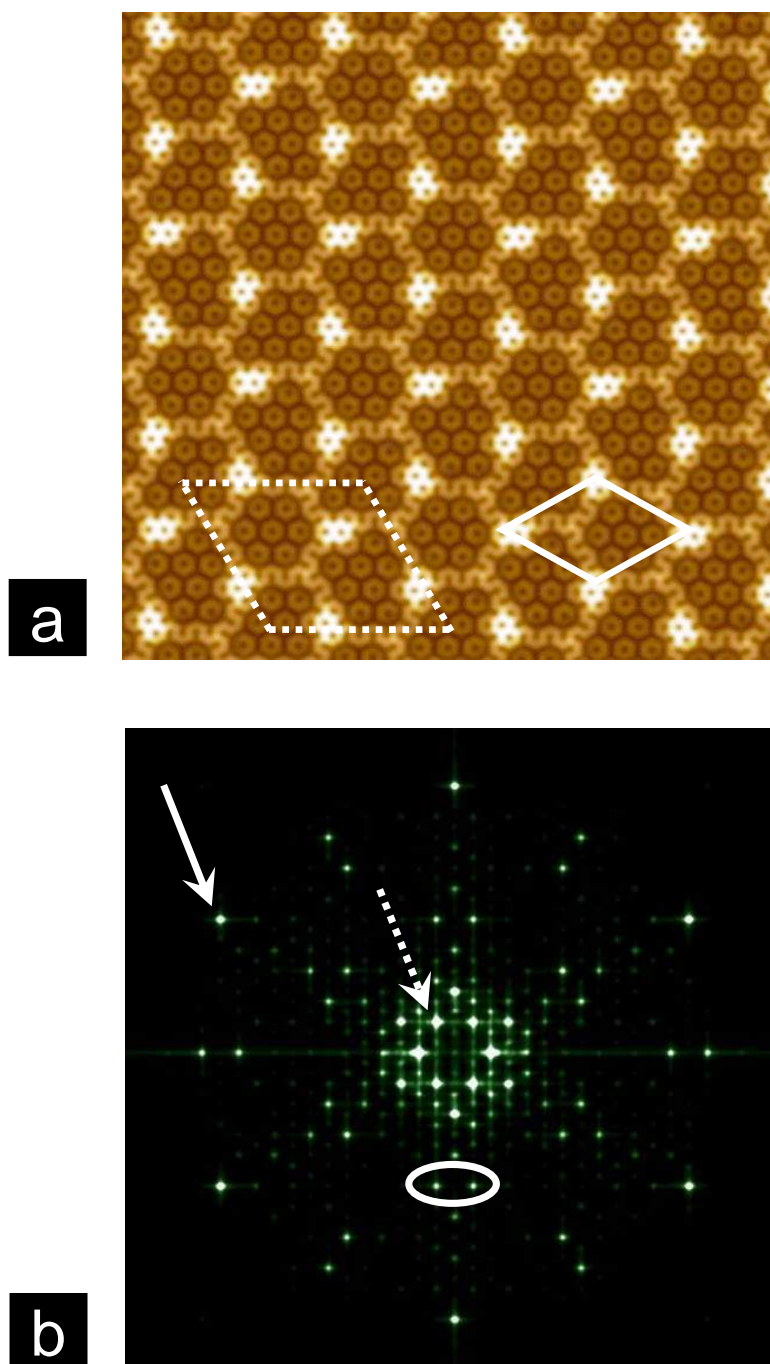


FIG. 3.8 – Plan tampon au-dessus de la surface de SiC(0001) terminée Si. La maille commune  $6R3$ -SiC est représentée en pointillés blancs. La reconstruction apparente  $6 \times 6$ -SiC est représentée par le losange continu blanc. (a) Image de  $11 \times 11 \text{ nm}^2$  de la densité de charge totale *ab initio* prise à  $0.04 \text{ nm}$  au-dessus du plus haut atome du plan tampon. Cette image nous renseigne sur la position verticale des atomes. Les zones claires sont plus hautes et les zones sombres plus basses. (b) Transformée de Fourier de l'image (a). La flèche pleine indique un point de la  $1 \times 1$ -G, la flèche pointillée indique un point de la reconstruction apparente  $6 \times 6$ -SiC, l'ovale entoure deux points d'ordre élevé en  $6R3$ -SiC, renforcés par la symétrie locale en  $2 \times 2$ -G ou  $R3$ -SiC.

- la périodicité de la maille commune  $6R3$ -SiC imposée par le calcul
- une reconstruction locale en  $R3$ -SiC ou  $2 \times 2$ -G dans les zones les plus basses. Cette symétrie est la géométrie dite simplifiée que nous avons utilisée dans la partie précédente. Ces zones forment des grains, qui sont séparés les uns des autres par des frontières.

La reconstruction  $6 \times 6$ -SiC est très visible sur l'image 3.8, les points les plus brillants en sont les principaux représentants. Cette reconstruction est apparente. En effet on ne peut pas décrire le plan tampon en effectuant de simples translations selon les vecteurs de la cellule  $6 \times 6$ -SiC. Comme on peut le voir sur les figures 3.8(a) et 3.9(a), la structure en mosaïque est composée de grains de forme hexagonale plus ou moins régulière, d'une largeur d'environ 20 Å. Ces grains (les zones sombres sur les images 3.8(a) et 3.9(a)) se situent aux endroits où les réseaux du graphène et de la surface du SiC(0001) sont en correspondance, avec une symétrie résultante en  $R3$ -SiC (ou  $2 \times 2$ -G). Des liaisons covalentes se forment alors entre le plan tampon et le substrat, comme on peut le voir sur la figure 3.9(b). Dans ces grains, on retrouve le même environnement cristallographique que pour la géométrie simplifiée de l'interface. Cette symétrie locale apparaît dans les grains sous la forme de petits hexagones en réseau  $2 \times 2$ -G visibles sur 3.8(a) et 3.9(a).

Aucune liaison covalente n'est formée entre le premier plan de C et le substrat dans les endroits où les atomes du plan tampon ne sont plus en correspondance avec les atomes de Si de l'interface. Ces atomes de C sont situés plus haut que ceux des grains et forment les frontières entre ces derniers. A noter que la reconstruction locale est décalée entre deux grains adjacents. Les frontières ajustent ce décalage.

La transformée de Fourier (TF) 3.8(b) de l'image de densité électronique est en très bon accord avec les expériences de type diffraction d'électrons lents (LEED) [15, 20]. Les taches de la  $1 \times 1$ -G (structure cristallographique du graphène) et de la  $6 \times 6$ -SiC (reconstruction apparente) sont les plus visibles. Cette image TF nous confirme les autres aspects de la symétrie de l'interface. D'une part on peut distinguer des points assez intenses liés à l'existence d'une symétrie locale en  $2 \times 2$ -G. Ces points font en fait partie du réseau réciproque de la maille commune  $6R3$ -SiC. Ils sont exaltés dans l'image TF en raison de la reconstruction locale en  $2 \times 2$ -G (ou  $R3$ -SiC) dans les grains. En raison du décalage entre les zones d'accord (existence de trois types de grains décalés les uns par rapport aux autres), les points de premier ordre de la  $6R3$ -SiC sont très atténués au centre de l'image (les points d'ordre supérieur sont visibles). Nous verrons dans la suite que ces résultats sont en très bon accord avec les TF des images STM.

La hauteur entre les atomes les plus hauts et les plus bas du plan tampon est de 0.12 nm (voir figure 3.10). Nous appelons cette hauteur la corrugation. Contrairement aux précédents modèles proposés dans la littérature pour expliquer cette reconstruction  $6 \times 6$ -SiC [18, 20], notre calcul retrouve la bonne structure apparente en partant d'un plan de carbone plat et en effectuant le calcul de relaxation ionique dans la géométrie d'interface expérimentale. La surmodulation en  $6 \times 6$ -SiC apparaît comme le résultat de l'interaction entre le premier plan de C et le substrat dans la maille  $6R3$ -SiC. Elle permet d'expliquer pourquoi les images STM montrent une symétrie  $6 \times 6$ -SiC [18, 19, 20, 30] alors que les clichés LEED indiquent une périodicité en  $6R3$ -SiC [14, 15, 17, 20, 30]. Comme pour la géométrie simplifiée, la morphologie qui résulte de notre calcul est aussi en bon accord avec les expériences PES de type CLS [6, 11, 16, 20, 22, 21], qui montrent que les atomes



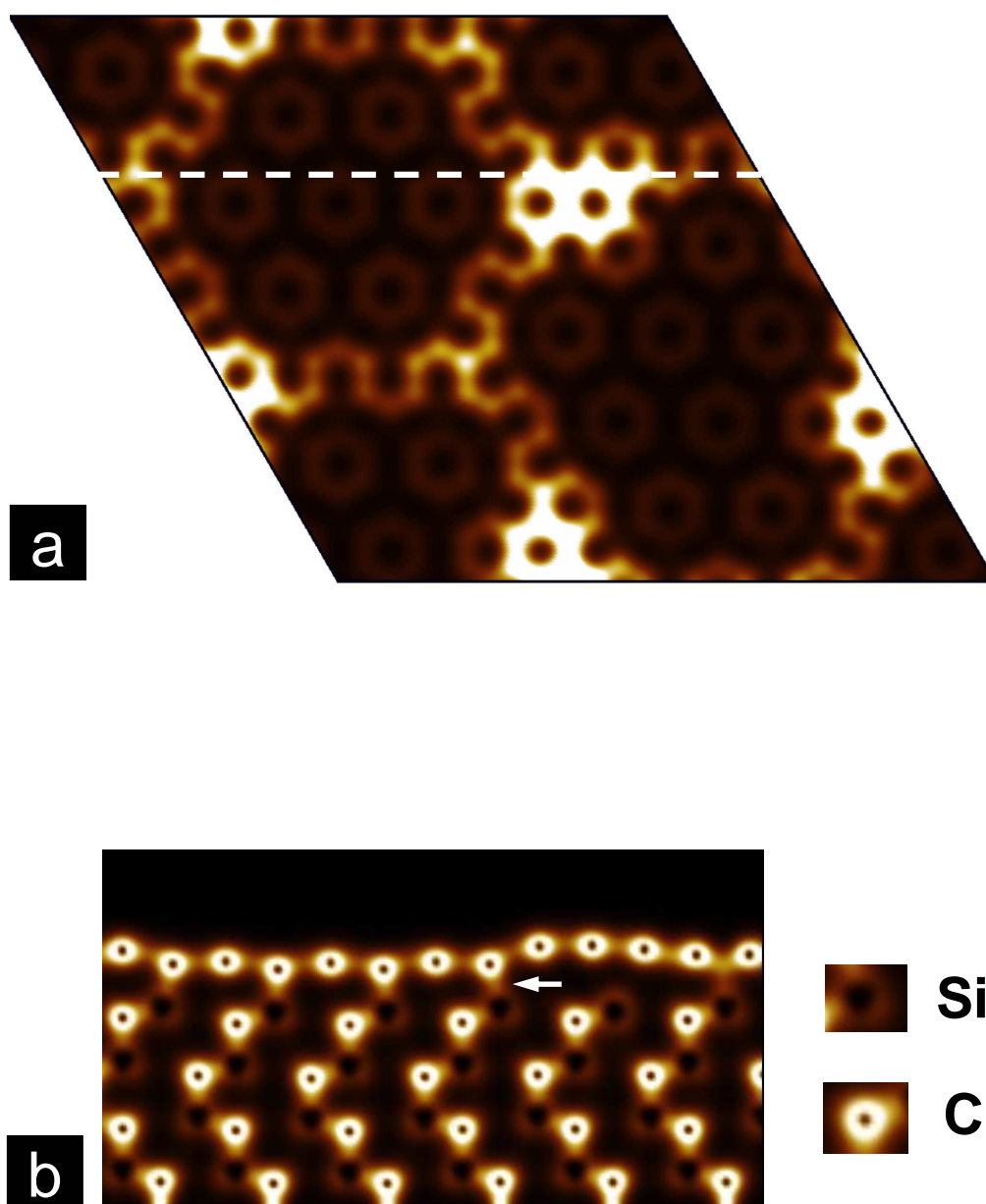


FIG. 3.9 – Plan tampon au-dessus de la surface de SiC(0001) terminée Si. (a) Densité de charge totale prise à 0.04 nm au-dessus du plan tampon dans la maille élémentaire  $6R3$ -SiC. (b) Coupe transversale de densité de charge prise le long de la ligne pointillée blanche visible sur l'image (a). Les points noirs sont les centres des atomes de C et de Si. Nous utilisons des pseudopotentiels ultradoux, les électrons de coeur sont donc absents de la densité de charge totale. La présence de liaisons C-Si (l'une d'entre elle est indiquée par une flèche blanche) entre le plan tampon et les atomes de Si de la surface du substrat est visible sur cette coupe.

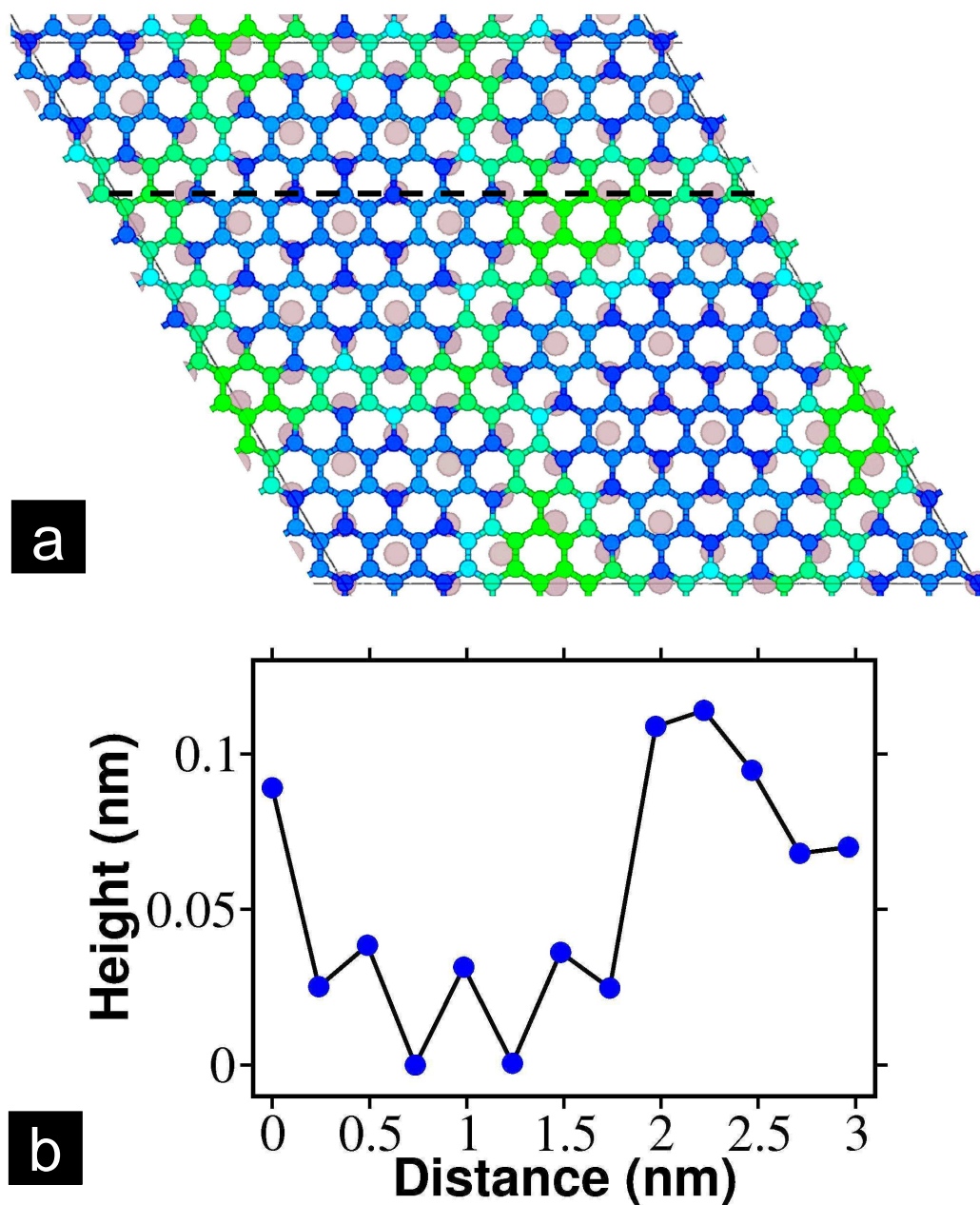


FIG. 3.10 – Positions des atomes composant le plan tampon dans la maille élémentaire  $6R3$ -SiC. (a) Positions atomiques dans la supercellule vue de haut. Les atomes de Si du dernier plan du substrat sont les grands disques gris. La couleur des atomes de C du plan tampon varie suivant leur hauteur. Cela va du bleu sombre pour les atomes proches du substrat à vert pour les atomes les plus hauts qui composent les frontières. (b) Profil des hauteurs des atomes du plan tampon le long de la ligne pointillée noire en (a).

de C du plan tampon ont deux environnements chimiques possibles (voir 3.1.1.3).

Nos précédents calculs, effectués dans la géométrie  $R3\text{-SiC}$  (ou  $2 \times 2\text{-G}$ ), démontraient que ce premier plan de C n'a pas la structure électronique du graphène mais permet, en passivant la surface, de découpler les plans suivants du substrat. Ce calcul, effectué dans la géométrie d'interface réelle, conforte le précédent résultat. En effet nous démontrons qu'une partie de ce premier plan de C est bien dans une géométrie  $2 \times 2\text{-G}$  (ou  $R3\text{-SiC}$ ). La structure relaxée du second plan de graphène confirme le rôle de tampon du premier plan de C. Comme nous allons le voir dans la suite, le plan de graphène présente une faible corrugation.

### 3.1.2.2 Ondulations du plan de graphène

Les images 3.11(a) et 3.12(a) sont des cartes de densité de charge totale *ab initio* à 0.4 Å au-dessus du deuxième plan de C qui montrent que celui-ci a bien la structure en nid d'abeilles du graphène et que ce plan est en épitaxie avec le substrat. Par ailleurs ce calcul révèle une faible modulation  $6 \times 6\text{-SiC}$  de la structure atomique ce qui indique qu'il existe une faible interaction entre le plan de graphène et le plan tampon.

L'interprétation des images 3.11(a) et 3.12(a) est assez simple : le plan de graphène suit la morphologie du plan tampon. Ainsi les régions les plus hautes du plan tampon génèrent de petites bosses dans le plan de graphène, comme on peut le voir sur la figure 3.12(b). De fait la morphologie du plan de graphène présente de faibles ondulations qui suivent la modulation en  $6 \times 6\text{-SiC}$  (image 3.11(b)). En revanche aucune signature de la reconstruction locale en  $2 \times 2\text{-G}$  n'est visible sur les différentes images.

Aucune liaison covalente n'est observée entre le plan de graphène et le plan tampon (voir coupe figure 3.12(b)). Comme on peut le voir sur la figure 3.13(b), les ondulations dans le plan de graphène ont une amplitude de 0.04 nm pour une longueur d'onde de 1.9 nm qui correspond au paramètre de maille de la  $6 \times 6\text{-SiC}$ . Notons que ces ondulations sont d'une autre nature que les corrugations mésoscopiques observées sur le graphène suspendu (d'une hauteur de  $\sim 1$  nm pour une extension de  $\sim 25$  nm) qui ont pour origine les instabilités inhérentes à un cristal bidimensionnel [26, 27]. Dans le cas du graphène épitaxié, les modulations sont causées par la faible interaction de ce plan avec le plan tampon.

Une telle modulation en  $6 \times 6\text{-SiC}$  ne génère pas *a priori* une dissymétrie entre atomes adjacents A et B, ce qui est important pour préserver les propriétés électroniques du graphène. L'existence de cette dissymétrie entre sous-réseaux A et B est invoquée dans la littérature pour expliquer l'existence d'un « gap » (de largeur de 0.25 eV à 0.4 eV sous le niveau de Fermi) observé au niveau du point de Dirac pour certaines mesures ARPES sur le système graphène en épitaxie sur SiC(0001) [23]. Nos images de densité de charge vont à l'encontre d'une dissymétrie entre les sous-réseaux A et B du graphène épitaxié, ce qui suggère probablement l'existence d'autres mécanismes pour l'ouverture éventuelle d'un gap.

Pour le plan de graphène l'impact de l'environnement sur la structure cristallographique est beaucoup plus faible que pour le plan tampon. Cependant nous rappelons que la DFT ne décrit pas correctement les forces de Van der Waals. Cela n'a pas d'importance pour la description du plan tampon qui interagit fortement avec le substrat (liaisons covalentes), cependant ces forces pourraient éventuellement

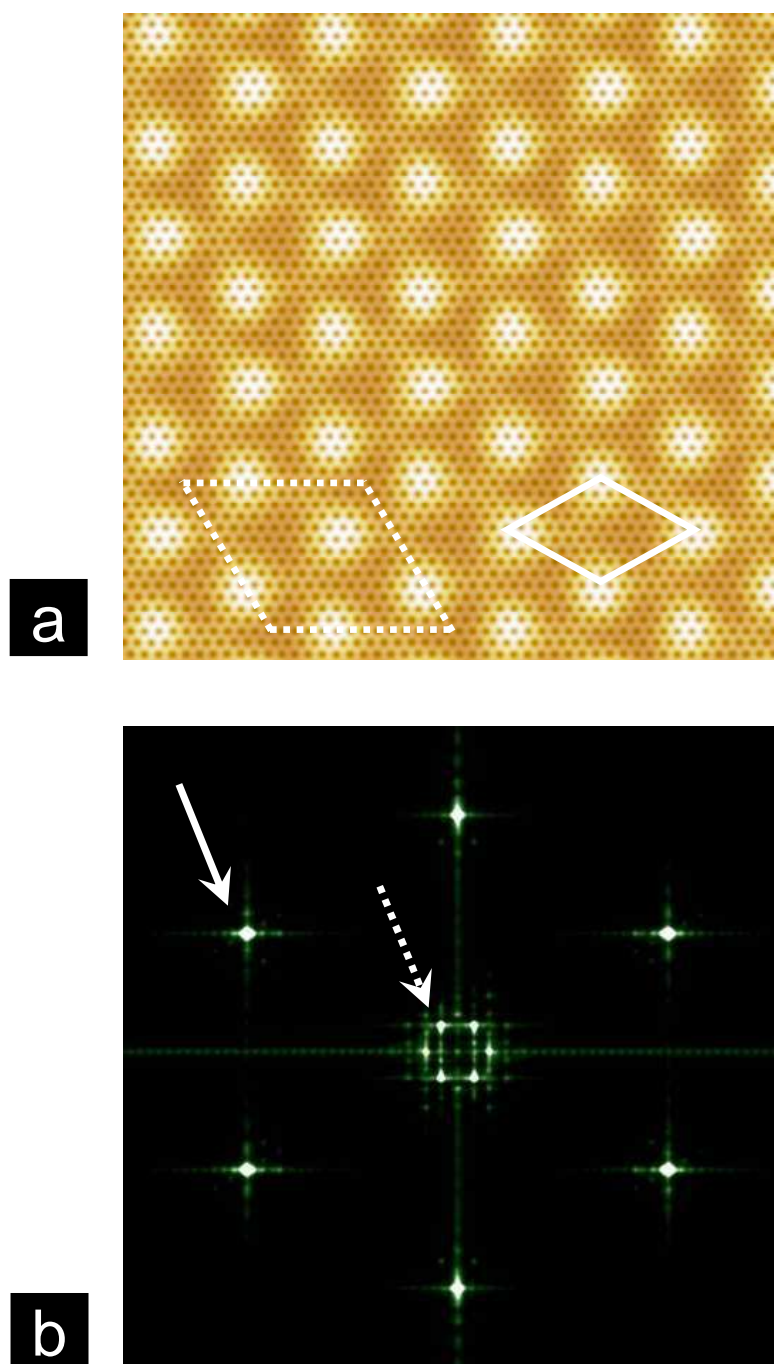


FIG. 3.11 – Plan de graphène au-dessus du plan tampon pour la surface de SiC(0001) terminée Si. La maille commune  $6R3$ -SiC est représentée par le losange pointillé blanc. La reconstruction apparente  $6 \times 6$ -SiC est représentée par le losange continu blanc. (a) Image de  $11 \times 11 \text{ nm}^2$  de la densité de charge totale *ab initio* prise à  $0.04 \text{ nm}$  au-dessus du plus haut atome du plan de graphène. Cette image nous renseigne sur la position verticale des atomes du plan de graphène. Les zones claires sont plus hautes et les zones sombres plus basses. (b) Transformée de Fourier de l'image (a). La flèche pleine indique un point de la  $1 \times 1$ -G et la flèche pointillée indique un point de la reconstruction apparente  $6 \times 6$ -SiC.

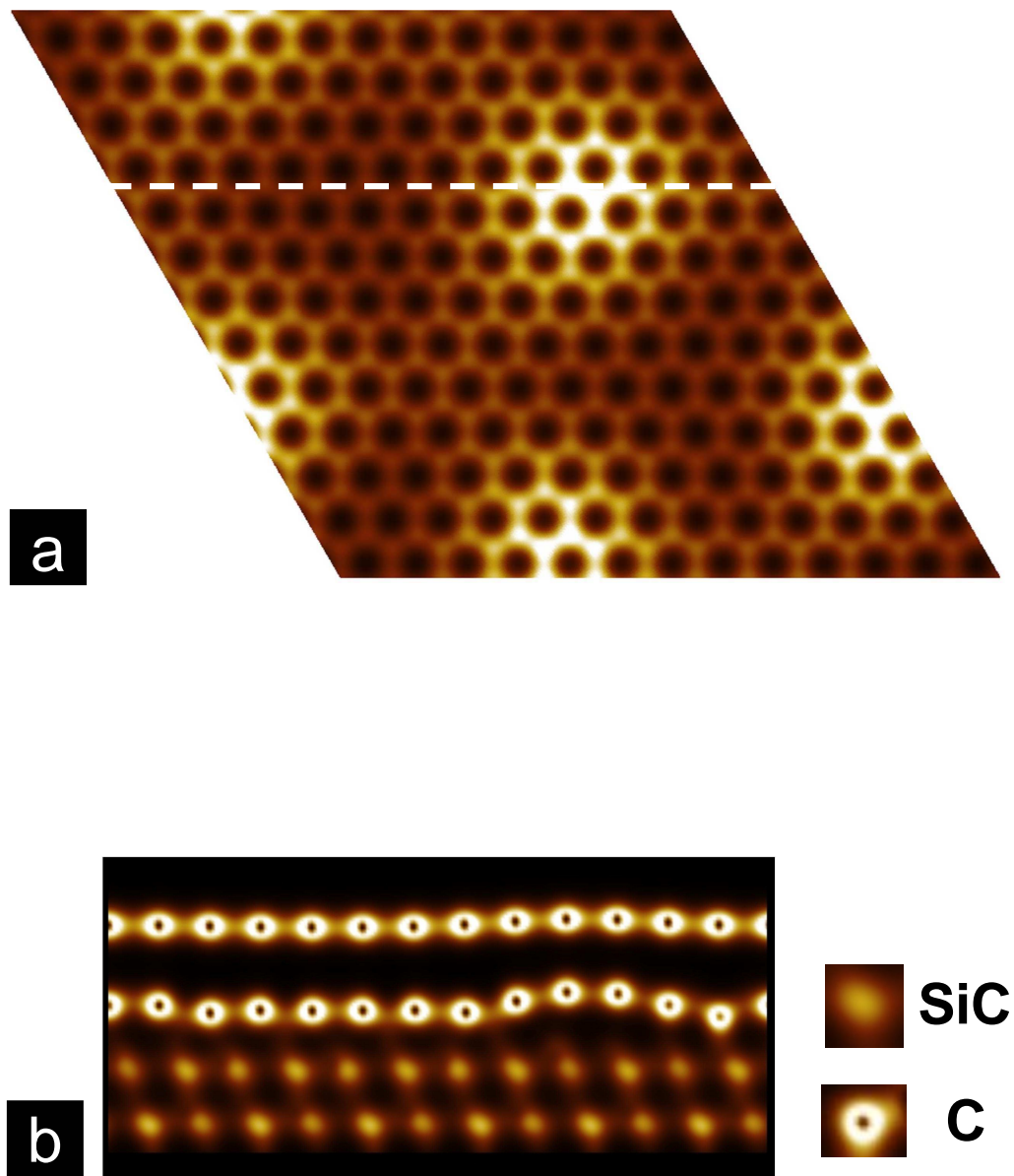


FIG. 3.12 – Plan de graphène au-dessus du plan tampon pour la surface de SiC(0001) terminée Si. (a) Densité de charge totale prise à 0.04 nm au-dessus du plan de graphène dans la maille élémentaire  $6R3$ -SiC. (b) Coupe transversale de densité électronique totale prise le long de la ligne pointillée blanche visible sur l'image (a). Les points noirs sont les centres des atomes de C du plan tampon et du graphène. La coupe passe par des atomes superposés des deux plans de C et par des liaisons Si-C du substrat (le centre des atomes de C et de Si appartenant au substrat n'est donc pas visible).



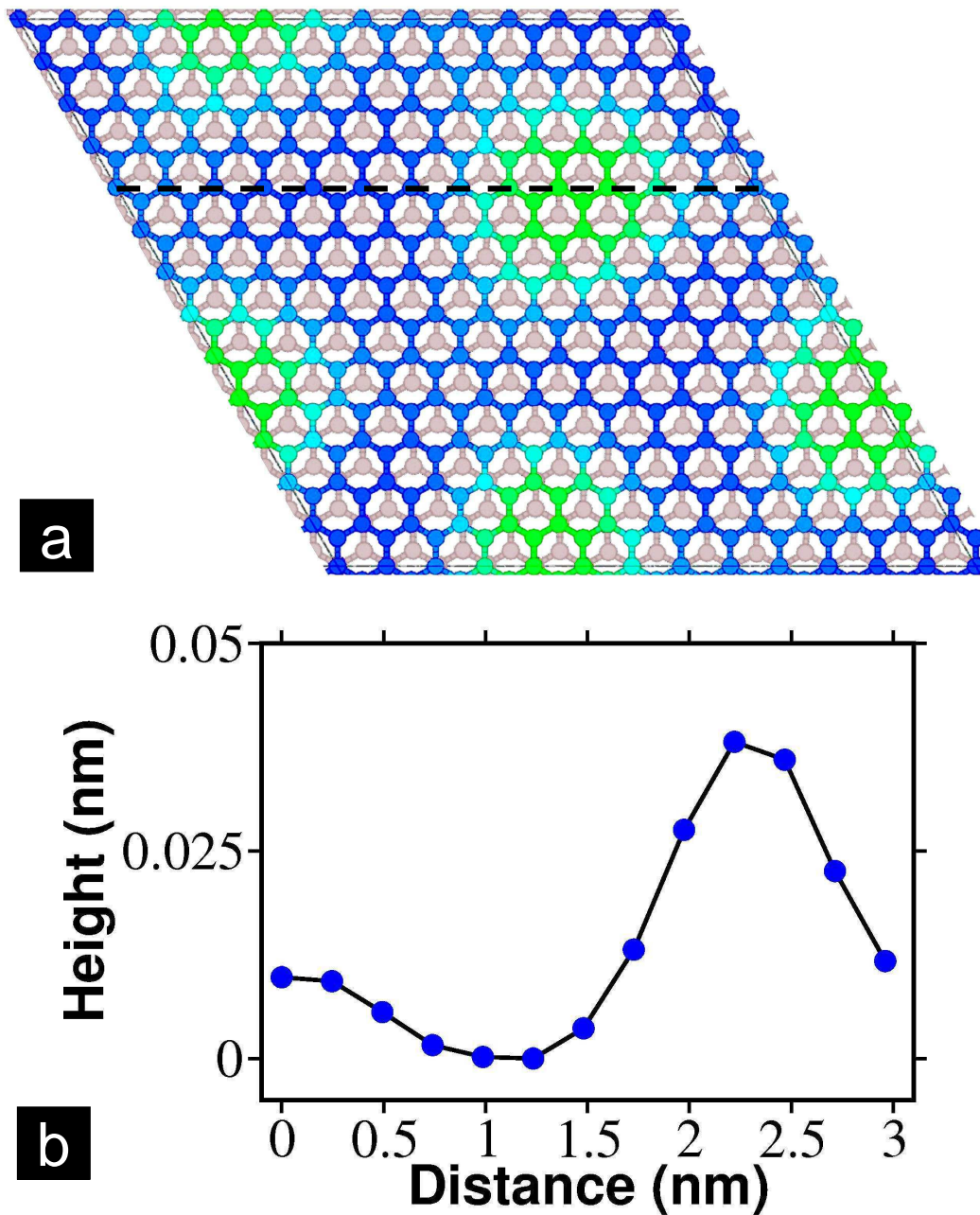


FIG. 3.13 – Positions des atomes composant le plan de graphène au-dessus du plan tampon dans la maille  $6R3$ -SiC. (a) Positions atomiques dans la supercellule vue du dessus. Les atomes de C du plan tampon sont en gris. La couleur des atomes de C du plan de graphène varie suivant leur hauteur. Cela va du bleu sombre pour les atomes plus proches du plan tampon à vert pour les atomes les plus hauts (b) Profil des hauteurs des atomes du plan de graphène le long de la ligne pointillée noire en (a).

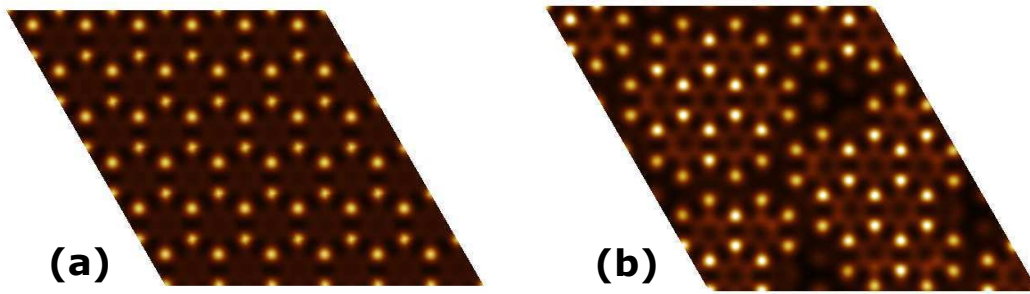


FIG. 3.14 – Coupe de la densité de charge *ab initio* dans la maille  $6R3$ -SiC prise à mi-distance entre le dernier plan de Si du substrat et le plan tampon. (a) Géométrie simplifiée en  $R3$ -SiC. (b) Géométrie non simplifiée en  $6R3$ -SiC. Les points lumineux sont les liaisons covalentes entre le plan tampon et le substrat.

influencer le plan de graphène. Nous verrons néanmoins que cette approche est suffisante pour expliquer l'aspect des images STM.

Nous avons donc bien déterminé quel est l'impact du substrat de SiC sur la morphologie du plan tampon et du plan de graphène, et ce pour la véritable géométrie d'interface. Suivant l'exemple de nos premiers calculs dans la géométrie simplifiée, nous pouvons nous demander quelle est la structure électronique dans cette nouvelle interface.

### 3.1.2.3 Impact sur la structure électronique et discussions

Comme nous venons de le voir, la structure du plan tampon et de l'interface est beaucoup plus complexe dans cette géométrie en  $6R3$ -SiC, que celle utilisée dans nos précédents calculs dans le cadre de la géométrie simplifiée.

D'une part certains atomes de plan tampon, appartenant aux frontières entre les grains, ne sont pas dans la reconstruction locale  $R3$ -SiC. Ils ne sont pas liés au substrat et sont plus proches du plan de graphène supérieur. De plus, il existe toujours des atomes quasiment équivalents à l'atome isolé de la géométrie simplifiée.

Remarquons que dans la géométrie  $R3$ -SiC, l'atome isolé représente  $1/3$  des atomes de Si de l'interface. Dans la géométrie  $6R3$ -SiC, on compte 31 atomes de Si (environ 29%) sur les 108 dont est constituée l'interface, qui sont susceptibles de fournir des liaisons pendantes (on estime simplement ce nombre en comptant la quantité d'atomes de Si qui forment des liaisons covalentes avec le substrat sur la figure 3.14). En effet la géométrie  $6R3$ -SiC contient en proportion plus d'atomes provenant des plans de C que la géométrie  $R3$ -SiC. Ceci aboutit à une légère diminution du nombre de liaisons pendantes à l'interface.

On peut donc légitimement se poser la question de l'effet de cet environnement complexe sur la structure électronique du plan de graphène.

L'étude de la structure électronique du système complet (plan de graphène + plan tampon + substrat de SiC(0001)) dans la géométrie d'interface  $6R3$ -SiC est rendue très difficile en raison de plusieurs facteurs. D'une part, comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, la supercellule du calcul est plus grande que la cellule élémentaire du graphène. En effet la géométrie  $6R3$ -SiC correspond à une cellule de  $13 \times 13$ -G pour les plans de carbone en réseau nid d'abeilles. La PZB qui est associée à cette géométrie a donc des dimensions linéaires 13 fois plus

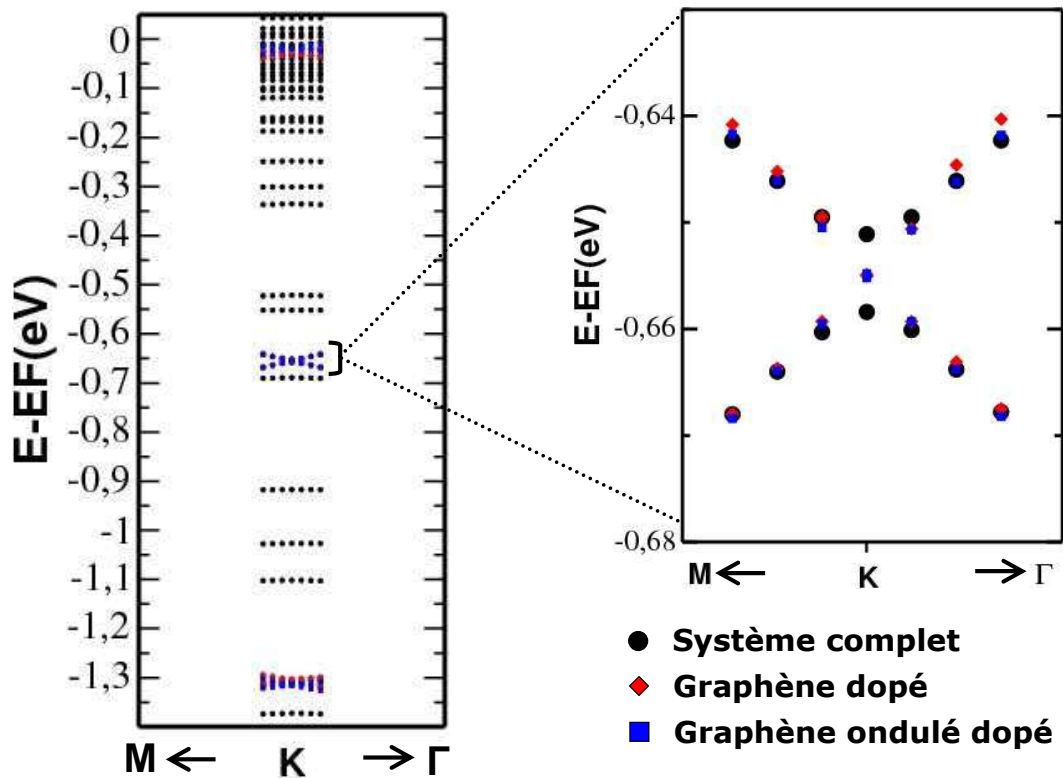


FIG. 3.15 – Structures de bandes du système composé du plan de graphène recouvrant le plan tampon au-dessus de 2 biplans de SiC dans la maille  $6R3$ -SiC (points noirs). Le niveau de Fermi est à 0 eV. Les structures de bandes sont centrées autour du point K (jusqu'à un dixième des distances KM et K $\Gamma$  avec  $\Gamma$ , K et M les points de haute symétrie de la PZB associée à la  $6R3$ -SiC). Les structures de bandes du graphène plat (losanges rouges) et du graphène ondulé en  $6 \times 6$ -SiC sont décalées de  $-0.655$  eV. A gauche est représentée la structure de bandes tracée de  $-1.4$  eV à 0.05 eV. L'image de droite est un zoom au niveau du point de Dirac.

petites. La structure de bandes calculée dans cette géométrie va donc être repliée sur elle-même dans cette petite PZB. L'entremêlement des bandes, produit par ce repliement, complique l'analyse des résultats. Il serait possible de s'affranchir de cette difficulté en travaillant à partir des fonctions d'ondes des états de Kohn-Sham et non plus à partir de la densité électronique totale. D'ailleurs, le code DFT que nous utilisons (VASP) permet de conserver les fonctions d'ondes. Cependant pour des systèmes tel que le notre (très grand nombre d'atomes, surface) nous dépassons de loin nos limites techniques (la très grande taille du fichier des fonctions d'ondes empêche son stockage et donc son analyse).

D'autre part, pour obtenir une représentation complète de la structure de bandes, il est nécessaire d'effectuer le calcul de relaxation électronique pour un grand nombre de points dans l'espace réciproque. La taille du système impose techniquement de calculer point après point la structure électronique, ce qui aboutit à des temps de calcul très longs. Cependant nous avons réussi à effectuer cette procédure pour quelques points situés à proximité de  $K$ , qui est le coin de la PZB associée à la maille en  $6R3$ -SiC. Ce résultat est présenté sur la figure 3.15.

La structure de bandes apparaît comme très complexe. De nombreux états



peu dispersifs sont présents au niveau et sous l'énergie de Fermi. Ces états sont reliés aux liaisons non saturées de l'interface. Les récentes expériences d'ARPES de Emtsev *et al.* sur un échantillon de SiC(0001) faiblement graphitisé, montrent l'existence de bandes peu dispersives sous le niveau de Fermi [11] qui pourraient correspondre à nos résultats. Dans cette étude les auteurs suggèrent néanmoins que le nombre de liaisons pendantes à l'interface est bien plus faible que dans notre modèle (ils estiment qu'il existe tout au plus 10 liaisons pendantes par maille de 6R3-SiC, là où nous en comptons 31). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'adatoms à l'interface qui satureraient ainsi un certain nombre de liaisons pendantes de la surface du substrat.

Nous identifions les bandes relatives au plan de graphène en traçant les structures de bandes pour les mêmes points de l'espace réciproque d'un plan de graphène plat et d'un autre ondulé<sup>6</sup> en  $6 \times 6$ -SiC dans une supercellule de  $13 \times 13$ -G. On trouve à nouveau, que le plan de graphène est dopé en électrons dans le système complet. En effet le « point de Dirac » est à 0.655 eV en dessous du niveau de Fermi. Cette valeur est similaire au précédent calcul effectué pour deux plans de C sur SiC(0001) dans la géométrie simplifiée R3-SiC de l'interface (voir la figure 3.4). Ce dopage est causé par un transfert de charges provenant de l'interface vers les plans de C.

Une différence avec les calculs dans la géométrie simplifiée est l'apparition d'un faible gap de 8 meV au point de Dirac. A noter que la largeur de ce dernier est beaucoup plus faible que celui identifié dans certaines données ARPES [23]. Comme nous le voyons sur le zoom de la figure 3.15, ce gap est absent de la structure de bandes du plan de graphène ondulé en  $6 \times 6$ -SiC (que nous avons manuellement dopé en électrons). Le gap n'est donc pas causé par la modulation. Il a pour origine une interaction du plan de graphène avec son environnement (les atomes de C du plan tampon appartenant aux frontières entre les grains ou les états d'interface), mais qui au vu de la structure relaxée est beaucoup plus complexe qu'une simple dissymétrie uniforme sur la maille entre les sous-réseaux atomiques A et B. Néanmoins nous ne pouvons tirer aucune conclusion définitive sur la structure de bandes du système complet et ceci en raison du manque évident de résolution dans l'espace réciproque de notre calcul. Au moment de la rédaction de ce manuscrit cette étude est toujours en cours.

Ces derniers résultats sont à rapprocher des calculs DFT de Kim *et al.* (code SIESTA, base d'orbitales localisées) qui ont eux aussi étudié cette interface en 6R3-SiC entre deux plans de C et une surface de SiC(0001) [24]. Bien que leur critère de convergence soit moins exigeant, ces derniers trouvent une reconstruction du plan tampon et du graphène similaire à la notre, et ce pour une supercellule équivalente (deux plans de carbone en épitaxie sur deux biplans de SiC(0001)). Utilisant une base d'orbitales localisées, ils ont accès plus facilement à la fonction d'onde totale et donc à la structure de bandes complète. Ils trouvent un gap de 0.25 eV au point de Dirac à 0.4 eV sous le niveau de Fermi, ce qui est en très bon accord avec les valeurs mesurées en ARPES par Zhou *et al.* [23]. D'après Kim *et al.*, ce gap résulterait de l'interaction du graphène avec les atomes de C du plan tampon localisés sur les frontières entre les grains. Cette interaction engendrerait une dissymétrie entre les sous-réseaux atomiques A et B du plan de graphène. Nous pensons que bien que

<sup>6</sup>Coordonnées fixées sur les positions atomiques du plan de graphène issues du calcul de relaxation ionique comportant le plan de graphène, le plan tampon et les deux biplans de SiC.

leur géométrie du plan tampon semble être correctement obtenue avec seulement deux biplans de SiC(0001) pour simuler le substrat, cela nous semble insuffisant pour obtenir une structure de bandes suffisamment convergée et ainsi discuter de l'existence d'un gap de 0.25 eV de large. Ce dernier point est toujours débattu.

Les résultats de nos calculs *ab initio* effectués dans la géométrie 6R3-SiC concernant la mise en évidence d'une nanostructuration en  $6 \times 6$ -SiC du plan tampon et d'oscillations plus atténuées du plan de graphène ont été publiés dans *Physical Review B* [25].

### 3.1.3 Résumé des calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* ont permis de répondre à certaines questions et ainsi de mieux comprendre la physique du système graphène en épitaxie sur SiC(0001). Globalement nous avons montré que le substrat a un fort impact sur les structures cristallographiques et électroniques des plans de C à la surface.

En particulier nos calculs ont démontré l'existence d'un plan de carbone tampon (premier plan de C à structure atomique en nid d'abeilles) qui sature certaines liaisons pendantes de l'interface et permet au plan supérieur d'avoir la structure électronique d'un plan de graphène dopé en électrons par transfert de charges en provenance de la surface du substrat (ce dernier point est confirmé par l'étude de Zhou *et al.* qui montre que ce dopage intrinsèque ne dépend pas du dopage en volume du substrat de SiC(0001) [23]). Pour un autre plan supplémentaire (trois plans de carbone sur le substrat), le système se comporte comme un biplan de graphène asymétrique en empilement AB. Tout ceci est cohérent avec les différentes études ARPES [6, 7, 8, 9, 23] ou de magnéto-transport [1, 3].

De plus, les calculs de relaxation ionique ont permis de comprendre la nature de la phase 6R3-SiC qui avait été discutée dans plusieurs travaux antérieurs [18, 20]. La forte interaction entre le substrat et le premier plan de C dans la maille commune 6R3-SiC (maille déduite des expériences LEED) aboutit à une nanostructuration du plan tampon, qui se traduit par une reconstruction de surface apparente en  $6 \times 6$ -SiC (visible en STM). Ce travail permet donc de comprendre les différents données des expériences LEED [14, 15, 17, 20, 30], STM [18, 19, 20, 30] et CLS [6, 11, 16, 20, 22, 21].

Nos résultats numériques prévoient d'autres propriétés comme une symétrie locale en R3-SiC due aux zones d'accord entre la surface du SiC(0001) et le premier plan de carbone, une ondulation en  $6 \times 6$ -SiC du plan de graphène recouvrant le plan tampon et l'existence de bandes peu dispersives à proximité du niveau de Fermi qui sont issues des liaisons pendantes non saturées à l'interface (vu récemment en ARPES [11]). Notons que l'étude précise de la structure électronique du système complet reste encore à faire.

Dans la suite nous allons montrer que ces différents résultats théoriques sont en excellent accord avec nos résultats expérimentaux. L'étude par STM de ce système va se révéler très utile d'une part pour confirmer et éclairer les calculs *ab initio* mais aussi pour sonder plus en avant les propriétés physiques du système réel.

## 3.2 Études par Microscopie à effet tunnel

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale par STM de quelques plans de C en épitaxie à la surface d'un échantillon de 6H-SiC(0001). Le but principal de ce travail est d'identifier le premier vrai plan de graphène en épitaxie sur cette surface. A la lumière des études expérimentales antérieures et de nos résultats numériques présentés dans la partie précédente, nous avons vu que les structures électronique et cristallographique variaient au cours des différentes étapes de la graphitisation. Nous avons donc effectué une graphitisation d'un échantillon de 6H-SiC(0001) étape après étape pour identifier les différentes phases.

### 3.2.1 Phase 6R3-SiC : plan « tampon »

Nous cherchons à identifier le premier plan de C en épitaxie sur la surface SiC(0001). Ce plan ne doit pas avoir la structure électronique du graphène et doit être fortement nanostructuré en raison du fort couplage avec le substrat. Nous adoptons les mêmes notations pour les différentes reconstructions de surface que dans la partie précédente.

#### 3.2.1.1 Préparation et premières images STM de la surface

La préparation de l'échantillon est effectuée par recuit sous UHV (bombardement électronique en face arrière) et sous contrôle du LEED et de la spectroscopie Auger. Nous suivons la procédure décrite chez Forbeaux *et al.* [17], qui fait suite aux travaux pionniers de Van Bommel *et al.* en 1975 [14] et de Owman *et al.* en 1996 [15]. Notre échantillon est un 6H-SiC(0001) dopé de type *n* (dopage azote d'une densité de  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ ). Dans un premier temps notre échantillon est recuit sous flux de Si à une température de  $900^\circ\text{C}$  ce qui produit une reconstruction de surface en  $3 \times 3$ -SiC riche en atomes de Si. Cette procédure est connue pour ôter la contamination (oxydation) de la surface. Puis nous procédons, comme décrit dans la première partie de ce manuscrit (voir la figure 1.13), par plusieurs recuits successifs à des températures de plus en plus élevées (de  $900^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ ) qui nous font passer d'abord par une reconstruction de surface en R3-SiC pour arriver à la phase 6R3-SiC [14, 15, 17, 20]. Notons que les deux reconstructions coexistent dans une certaine gamme de température. Cependant la phase en R3-SiC finit par disparaître au cours des recuits pour laisser place à cette phase 6R3-SiC.

Le diagramme LEED de cette surface 6R3-SiC est présenté sur la figure 3.16, enregistré avec une énergie primaire de 109 eV. Il est standard par rapport aux travaux antérieurs [14, 15, 17, 20]. L'absence de spots en R3-SiC nous garantit une phase homogène en 6R3-SiC. La spectroscopie Auger nous indique que la 6R3-SiC est riche en carbone.

Pour effectuer les images STM à courant constant nous devons utiliser une forte tension tunnel ( $V = -2.0\text{V}$ ). Il est en effet très difficile d'imager cette surface à basse tension. Cela indique qu'il existe peu d'états électroniques conducteurs au niveau de Fermi. La surface a donc un caractère isolant. Ce premier résultat est cohérent avec la structure de bande calculée en DFT (voir la figure 3.3) d'un plan de carbone sur le substrat dans la géométrie simplifiée R3-SiC. Ce calcul nous indiquait l'absence d'état dispersif et la présence d'un grand gap dans la structure

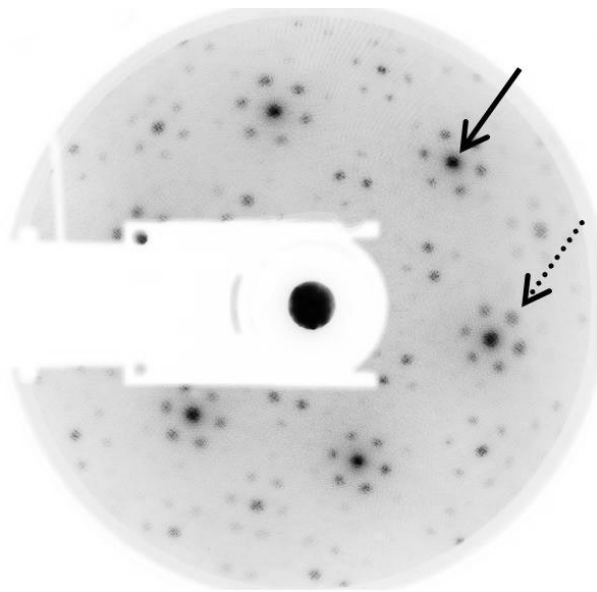


FIG. 3.16 – Cliché LEED de la reconstruction  $6R3$ -SiC d'une surface de  $6H$ -SiC(0001) obtenue après un dernier recuit à  $1100^{\circ}C$ . Le cliché est pris à 109 eV. La flèche noire pleine indique un spot de  $1 \times 1$ -SiC et la flèche pointillée noire indique un spot de  $6 \times 6$ -SiC. Tous les spots font partie du réseau en  $6R3$ -SiC.

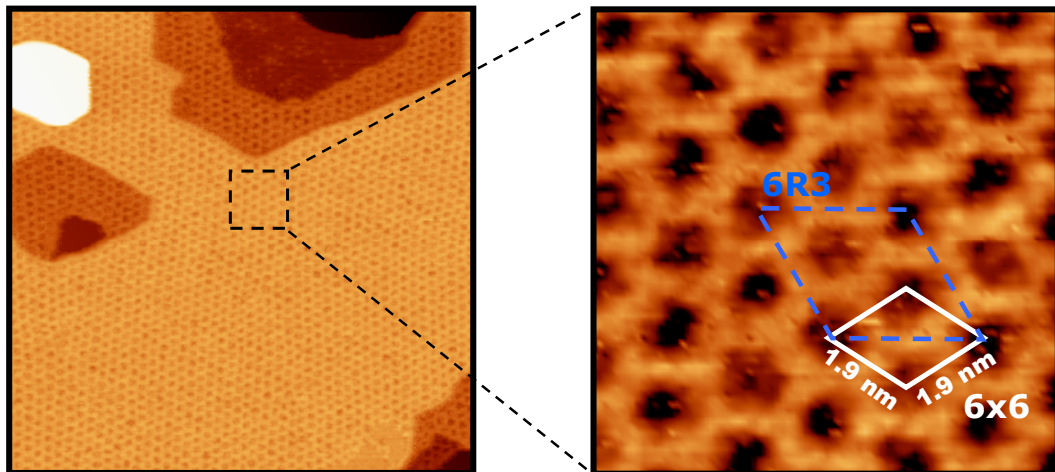


FIG. 3.17 – Images STM de la reconstruction  $6R3$ -SiC d'une surface de  $6H$ -SiC(0001). La tension tunnel appliquée à l'échantillon est de  $V = -2.0V$  et la température est de  $45K$ . L'image de gauche est de  $80 \times 80 \text{ nm}^2$  et l'image de droite un zoom de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . On distingue très bien la reconstruction en  $6 \times 6$ -SiC représentée par le losange blanc. La symétrie  $6R3$ -SiC est représentée par le losange pointillé bleu.

électronique ce qui est en bon accord avec la faible conductivité observée en STM sur cette phase  $6R3$ -SiC et les expériences ARPES [6].

Comme on peut le voir sur la figure 3.17, nos images STM en états pleins sont en bon accord avec les images obtenues dans la littérature [15, 20, 28]. On observe des terrasses homogènes séparées par des marches de  $2.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$  (correspondant à la distance entre deux biplans de SiC). Sur chaque terrasse, on identifie une structure en nid d'abeilles de paramètre de maille  $1.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ , qui est la reconstruction  $6 \times 6$ -SiC (ou « nanomesh » chez [20]) déjà observée sur ce système. Au vu de nos précédents résultats numériques nous pouvons mieux interpréter ces images.

### 3.2.1.2 Interprétation des images STM

La figure 3.18 contient une image à courant constant de la surface de la phase  $6R3$ -SiC ainsi que la transformée de Fourier (TF) à deux dimensions associée. On observe principalement la structure  $6 \times 6$ -SiC en nid d'abeilles. Ce type d'image est en excellent accord avec les calculs de relaxation ionique effectués dans la géométrie  $6R3$ -SiC pour le plan tampon, comme on peut le voir sur les images 3.8, 3.9 et 3.10. La corrugation mesurée sur 3.18(a) pour cette modulation en  $6 \times 6$ -SiC est de l'ordre de  $0.1 \sim 0.15 \text{ nm}$ , ce qui est cohérent avec l'amplitude trouvée numériquement de  $0.12 \text{ nm}$ . Ce bon accord entre les images STM à forte tension et les images (et profils) de densité électronique totale semble indiquer que les effets géométriques dominent les effets électroniques (densité d'états électroniques) en ce qui concerne cette reconstruction apparente en  $6 \times 6$ -SiC.

Notre interprétation est donc que cette phase  $6R3$ -SiC correspond au premier plan de C en forte interaction avec le substrat de SiC(0001). La nanostructuration en  $6 \times 6$ -SiC induite par ce fort couplage sur le premier plan de C est très visible en STM. Les taches sombres observées en STM correspondent aux atomes du plan tampon en forte interaction avec le substrat (liaisons C-Si) et qui apparaissent donc les plus bas. Les zones claires sont les zones où les atomes du plan tampon ne sont pas en accord géométrique avec le substrat (les frontières entre les grains), et sont donc situées plus haut que les grains.

Les images à résolution atomique sont difficiles à obtenir sur cette surface qui semble relativement désordonnée, néanmoins l'image TF nous indique l'existence d'une périodicité de type  $2 \times 2$ -G (ou  $R3$ -SiC). En effet nous trouvons sur l'image TF des petits points (entourés sur la figure 3.18) appartenant au réseau réciproque de la  $6R3$ -SiC dont la position est proche de la moitié du vecteur du réseau réciproque de  $1 \times 1$ -G. Cette symétrie est en accord avec les résultats numériques présentés précédemment où une reconstruction locale en  $2 \times 2$ -G (ou  $R3$ -SiC) existe au centre des grains, avec un déphasage entre grains proches voisins. Cette reconstruction est liée aux zones où les atomes du plan tampon et de la surface SiC(0001) sont en correspondance. Cette signature de  $2 \times 2$ -G sur les images TF expérimentales semble donc indiquer la présence de cette géométrie locale et conforte le résultat du calcul DFT basé sur l'idée d'un premier plan de C continu à la surface du SiC(0001).

Ce signal STM en  $2 \times 2$ -G peut être relié à des états localisés à l'interface entre le plan tampon et la surface du substrat. Dans notre modèle d'interface, les liaisons pendantes restantes dans le dernier plan de Si du substrat (dans le cœur des grains ou sous certaines parties des frontières entre les grains) sont de bons candidats pour expliquer cette symétrie en  $2 \times 2$ -G sur les images TF et d'une

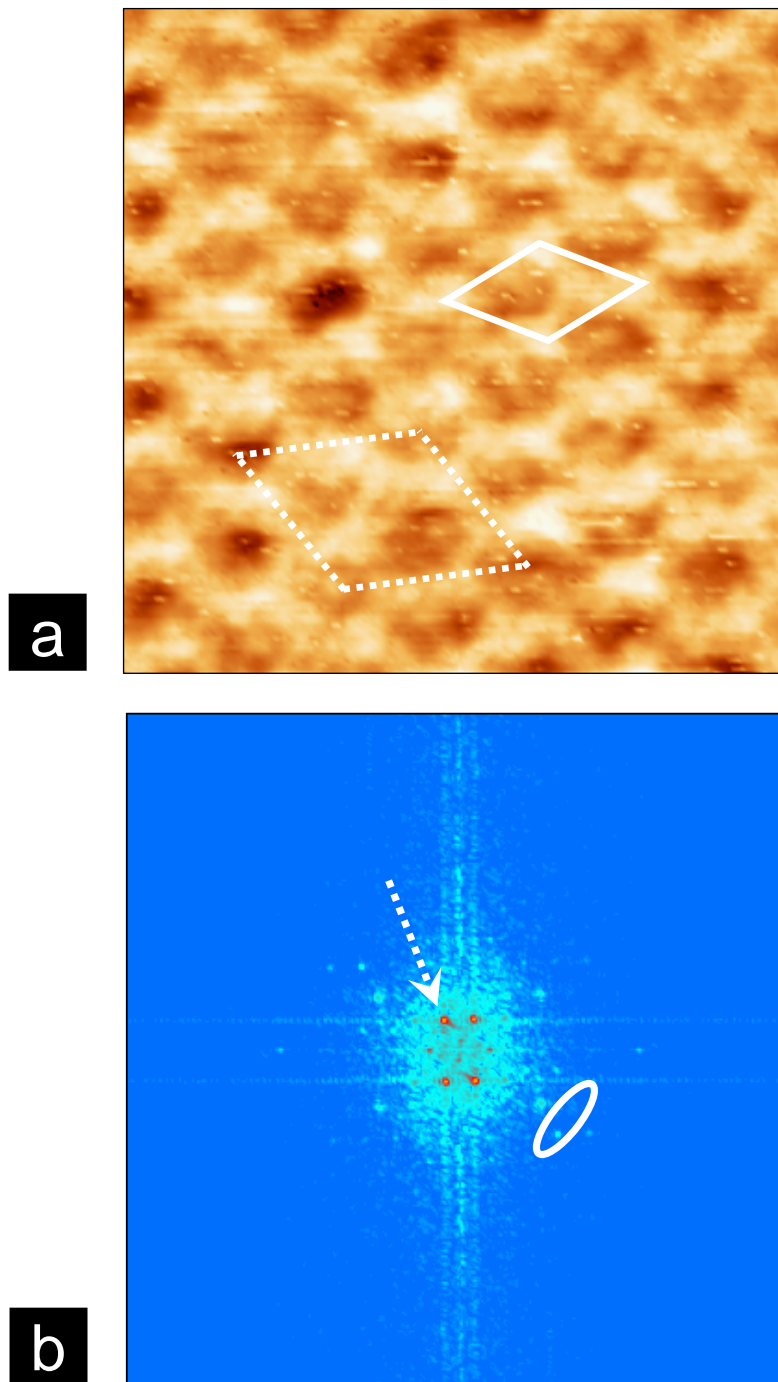


FIG. 3.18 – Image STM et sa TF associée de la reconstruction  $6R3$ -SiC à la surface du SiC(0001). (a) Image STM de  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  ( $V = -2.0\text{V}$  et  $I = 0.5 \text{ nA}$ ). On voit clairement la reconstruction apparente en  $6 \times 6$ -SiC qui est représentée par le losange continu blanc. La maille commune  $6R3$ -SiC est représentée par le losange pointillée blanc. (b) Image de la transformée de Fourier de (a), la flèche pointillée blanche indique la symétrie  $6 \times 6$ -Si, l'ovale blanc entoure des points d'ordre élevé de la  $6R3$ -SiC, proche de  $2 \times 2$ -G (ou  $R3$ -SiC).

manière générale la présence d'états localisés ou états d'interface sur les images STM.

D'autres travaux STM, qui arrivent à analyser cette phase pour de plus faibles tensions tunnels, ont étudié le désordre, qui s'ajoute au signaux de la  $6 \times 6$ -SiC et de la  $2 \times 2$ -G [29, 30]. Les auteurs indiquent que des adatoms pourraient être présent à l'interface et en particulier sous les parties hautes du plan tampon [29, 30]. Notons que certaines mesures récentes de réflectivité de rayons X (XRR dans la suite<sup>7</sup>) semblent aller dans ce sens [31].

La nature exacte de ce signal désordonné sur les images STM n'est toujours pas clairement expliquée. On peut suspecter l'existence d'une légère contamination sous l'interface ou d'un défaut de stoechiométrie, qui pourrait saturer certaines liaisons pendantes par rapport à la situation du système calculé. Cependant notre modèle de plan tampon en interaction avec la surface intacte de SiC(0001) permet d'expliquer la plupart des structures observées en LEED et en STM ainsi que la présence des bandes  $\sigma$  du graphène observée en ARPES [6] pour cette phase de recuit.

Nous allons maintenant nous intéresser à une phase plus avancée de la graphitisation dans le but d'identifier le véritable monoplan de graphène.

### 3.2.2 Monoplan et multiplans de graphène

Nos résultats expérimentaux comme les calculs *ab initio* indiquent que le premier vrai plan de graphène est celui juste au-dessus du plan tampon.

#### 3.2.2.1 Préparation et premières images STM de la surface

Pour obtenir quelques plans de C supplémentaires, nous devons typiquement effectuer un recuit de la surface précédente à  $1300-1350^\circ$  pendant plusieurs minutes. Pour l'échantillon étudié ici, la spectroscopie Auger nous indique que seuls quelques plans de C ont été rajoutés à la surface. Les clichés de diffraction nous indiquent la présence du réseau de Bravais du graphène qui se superpose aux différentes périodicités de la phase  $6R3$ -SiC toujours visible. Un diagramme LEED typique est montré sur la figure 3.19.

Contrairement à la phase  $6R3$ -SiC il est possible ici d'effectuer sans difficulté des images STM à faible tension tunnel et ainsi de sonder les états électroniques proches du niveau de Fermi. Typiquement on peut imager à des tensions tunnel de l'ordre de quelques mV, ce qui signifie que la surface est métallique. Ceci est cohérent avec l'idée que nous sommes en présence de quelques plans de graphène au-dessus du plan tampon. En effet les calculs nous ont montré que les structures de bandes de 1 ou 2 plans de C au-dessus du plan tampon ont des états dispersifs au niveau de Fermi (voir les figures 3.4 et 3.5).

Les images STM sur cette surface nous révèlent la présence de terrasses dont la taille peut atteindre une centaine de nm. La figure 3.20 est une image STM de  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  pour une tension tunnel de 0.5 eV qui montre plusieurs terrasses. Nous distinguons deux types de terrasses, M et B, présentant un contraste STM différent. On observe sur les deux types de terrasses une superstructure en  $6 \times 6$ -SiC. Cette périodicité est la même que celle mesurée précédemment sur le plan tampon.

---

<sup>7</sup>XRR : X-ray reflectivity

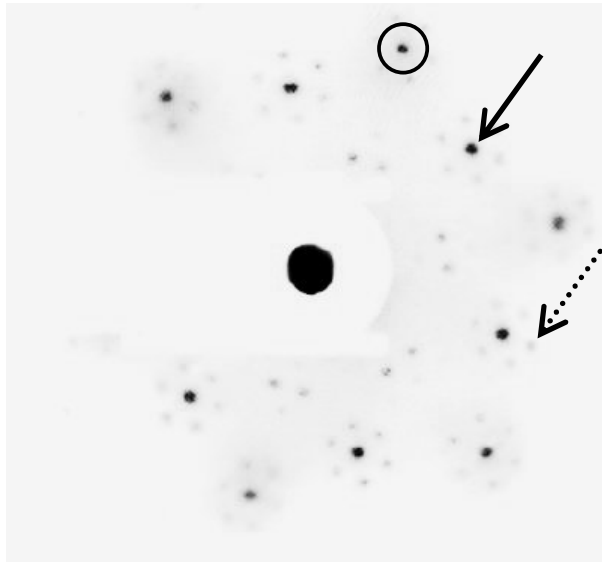


FIG. 3.19 – Cliché LEED d'une surface de 6H-SiC(0001) obtenue après un dernier recuit à  $1350^{\circ}\text{C}$ . Le cliché est pris à 109 eV. La flèche noire pleine indique un spot de  $1 \times 1\text{-SiC}$ , la flèche pointillée noire indique un spot de  $6 \times 6\text{-SiC}$  et le cercle noir entoure un spot de  $1 \times 1\text{-G}$

L'amplitude de la superstructure n'est pas la même pour toutes les terrasses. La surstructure  $6 \times 6\text{-SiC}$  de la terrasse centrale a une corrugation de 0.2 à 0.4 Å (terrasse de type M). Cette corrugation est de 3 à 5 fois plus grande (cela peut varier avec la tension tunnel appliquée) que celle observée sur les terrasses de gauche et de droite (terrasses de type B).

Pour mieux caractériser les terrasses M et B nous effectuons des images à basse tension (de  $-0.5$  eV à  $0.5$  eV) et de quelques dizaines de nm de coté. Celles-ci se révèlent très différentes comme le montrent les deux zooms (b) et (c) de la figure 3.20.

L'étude STM des terrasses M révèle les caractéristiques suivantes (voir la figure 3.20(b)) :

- un réseau de « trous » en  $1 \times 1\text{-G}$  (paramètre de maille mesuré de  $2.4 \pm 0.2 \text{Å}$ ), visible pour une tension tunnel comprise entre  $-0.5$  eV et  $0.5$  eV.
- une modulation en  $6 \times 6\text{-SiC}$  de périodicité de  $1.9 \pm 0.1$  nm et d'amplitude allant de 0.2 à 0.4 Å, visible pour toute tension tunnel de part et d'autre du niveau de Fermi.
- une distribution plus ou moins désordonnée de taches brillantes (cf flèches noires sur 3.20(b)), qui domine la plupart du temps les images STM effectuées sur ces terrasses et donne un aspect « désordonné » à la surface. La visibilité de ces états varie avec la géométrie de la pointe STM et avec la tension tunnel utilisée (plus la tension est forte plus ces états sont visibles ; en dehors de la gamme  $-0.5$  eV à  $0.5$  eV, ces états dominant l'image STM).

Globalement la structure des terrasses M observées par STM est plus riche que celle des terrasses B. En effet sur les terrasses B on observe (voir la figure 3.20(c)) :

- un réseau de « boules » en  $1 \times 1\text{-G}$ .
- une modulation en  $6 \times 6\text{-SiC}$  très atténuée.
- peu ou pas d'états localisés sur les images STM.

Nous remarquons d'emblée que les structures déjà observées sur la phase 6R3-SiC non recouverte (modulation en  $6 \times 6\text{-SiC}$  et états localisés) sont toujours visibles pour les terrasses de type M de cette phase plus avancée de la graphitisation. Dans



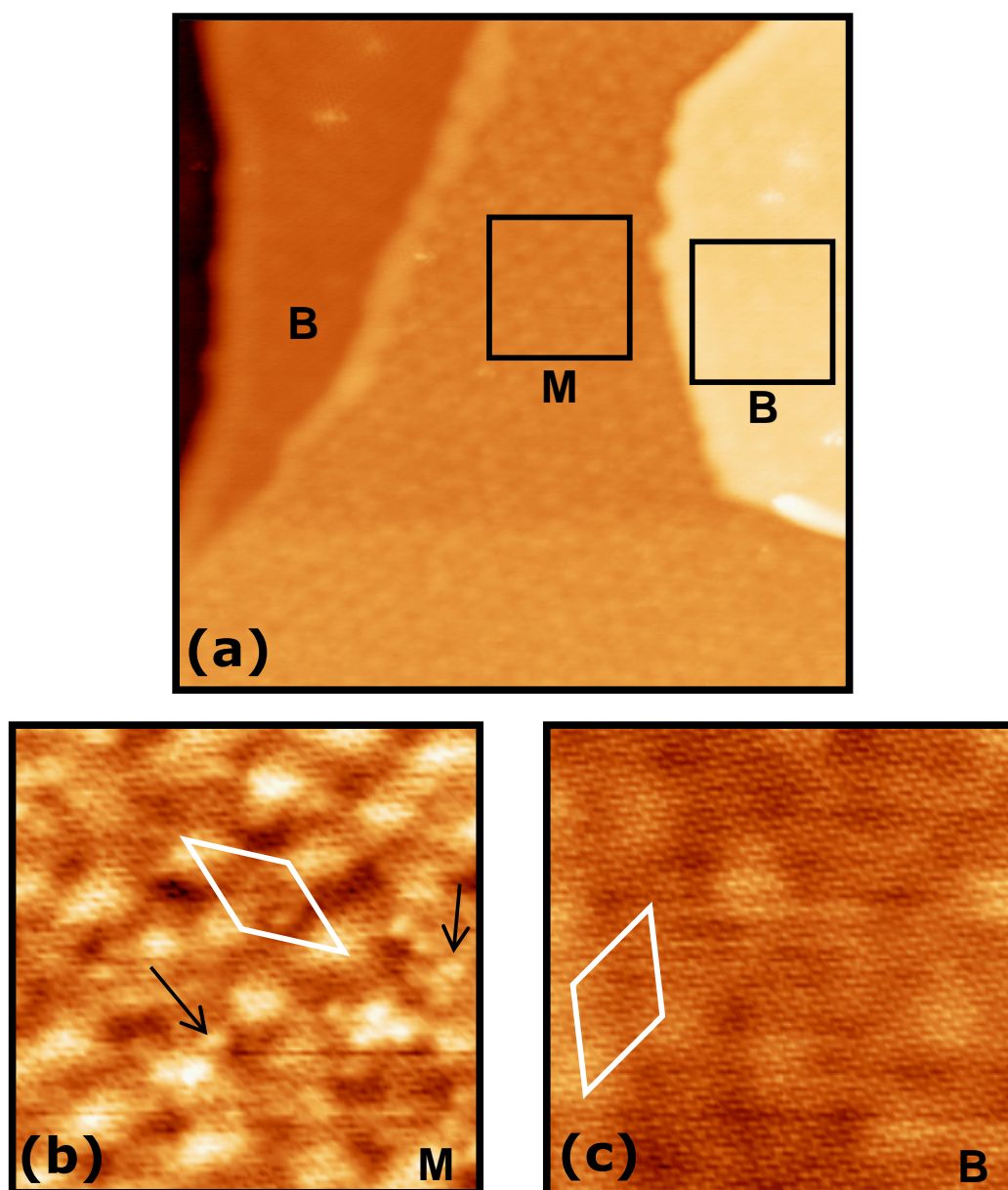


FIG. 3.20 – Images STM obtenues pour la phase de graphitisation qui correspond à la figure 3.19. Toutes les images sont obtenues à  $V = 0.5$  V et à  $T = 45$  K. (a) Image de  $40 \times 40$  nm<sup>2</sup>, les deux images (b) et (c) sont des agrandissements de  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup> obtenus sur les terrasses M et B. La symétrie en  $6 \times 6$ -SiC est représentée par le losange blanc. Les flèches noires indiquent des spots brillants apparemment désordonnés sur la terrasse M.

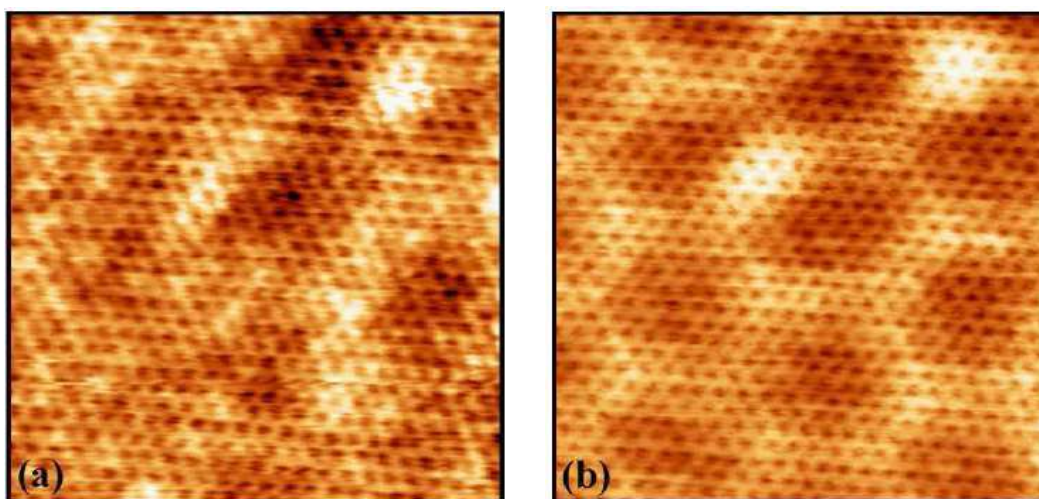


FIG. 3.21 – Images STM de  $5.6 \times 5.6 \text{ nm}^2$  obtenues sur une terrasse M à  $V = 0.2 \text{ V}$  et à  $T=300 \text{ K}$ . La zone observée est la même sur les deux images. La différence a pour origine un changement dans la géométrie de la pointe STM.

la suite nous allons montrer que les terrasses M et B correspondent respectivement à un monoplan de graphène et à un biplan de graphène en empilement AB, situées juste au-dessus du plan tampon.

### 3.2.2.2 Images à basse tension : contribution de l'interface

Nous avons vu que les images à basse tension obtenues sur les terrasses M sont fréquemment dominées par des états localisés qui se superposent à la modulation en  $6 \times 6$ -SiC et à la périodicité en  $1 \times 1$ -G. Nous interprétons ces états localisés comme des états situés sous la surface, à l'interface entre le substrat et le plan tampon. On en observait d'ailleurs la signature sur les précédentes images STM du plan tampon, effectuées à plus haute tension tunnel.

A l'occasion de changements incontrôlables de la pointe, la contribution de ces états d'interface peut être fortement atténuée, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.21. Elle présente deux images STM prises exactement au même endroit d'une terrasse M et ce pour la même tension tunnel de  $V = 0.2 \text{ V}$ . A gauche, les états d'interface donnent un aspect désordonné bien que les signaux de  $6 \times 6$ -SiC et de  $1 \times 1$ -G soient toujours visibles. A droite, la contribution des états d'interface est presque totalement atténuée, ne laissant sur l'image STM que le réseau nid d'abeilles modulé par la  $6 \times 6$ -SiC. La différence de contraste entre ces deux images provient simplement d'un changement de pointe.

Le fait que l'on puisse sonder en STM, à basse tension, à la fois les états électroniques du graphène et les états d'interface est une des particularités de ce système. On peut l'interpréter de la manière suivante. On a vu au chapitre 2, dans la partie concernant le modèle de Tersoff et Hamann, que la portée des ondes évanescentes des états à la surface dépend du vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\parallel}$  parallèle à la surface (2.31). Le vecteur  $\mathbf{k}_{\parallel}$  est le vecteur d'onde des ondes de Bloch bidimensionnelles décrivant les états électroniques de surface. A une distance entre la pointe et la surface fixée, l'amplitude du courant tunnel décroît exponentiellement avec la valeur de  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Les états du graphène sont situés près des points K de la

zone de Brillouin, la valeur de  $\mathbf{k}_{\parallel}$  de ces fonctions d'onde est plus grande que pour les états d'interface non dispersifs. Ces deux types d'états vont donc contribuer au courant tunnel résultant, bien que les états d'interface soient localisés à quelques Å sous le plan de graphène (à une distance au moins plus grande que l'écart entre le graphène et le plan tampon, de l'ordre de 3.3 Å). A cela va s'ajouter un effet relié à la différence des densités d'états locales (LDOS) du graphène et du substrat. Pour une faible tension tunnel, les états électroniques disponibles (graphène et états d'interface) sont situés dans le gap du SiC, en revanche lorsque la tension est plus élevée le STM sonde des états en dehors du gap du SiC, où la LDOS du substrat domine celle du graphène, celui-ci apparaît donc comme « transparent » sur les images STM [29].

Notons qu'au cours de l'expérimentation, la géométrie de la pointe STM peut changer de manière incontrôlée, pouvant favoriser un processus tunnel à grands ou à petits  $\mathbf{k}_{\parallel}$ . Ceci explique les différences de contraste obtenues sur la figure 3.21. Dans le cas du biplan de graphène le processus tunnel « à petits  $\mathbf{k}_{\parallel}$  » est très atténué en raison de l'augmentation de la distance entre les états électroniques de la pointe STM et les états localisés à l'interface. Ceci explique pourquoi ces états localisés ne sont plus visibles sur les images STM à basse tension des terrasses B.

### 3.2.2.3 Contraste atomique du monoplan et du biplan de graphène

La figure 3.22(a) et (b) présente des zooms de  $4 \times 4 \text{ nm}^2$  obtenus respectivement sur des terrasses M et B. L'image 3.22(a) est issue de 3.21 où la contribution des états d'interface est atténuée et l'image 3.22(b) est une image STM de taille équivalente, obtenue pour la même tension tunnel, sur une terrasse B.

Deux différences sont très visibles. D'une part la modulation en  $6 \times 6$ -SiC est beaucoup plus atténuée sur la terrasse B que sur la terrasse M, mais surtout l'aspect de la périodicité en  $1 \times 1$ -G est différent selon le type de terrasse.

Sur la terrasse M on observe un réseau de « trous ». Ces « trous » sont en fait le centre des hexagones du réseau en nid d'abeilles d'un plan de graphène. Les six atomes de C entourant ces « trous » ont la même contribution électronique au courant tunnel, ce qui conduit à un contraste atomique en nid d'abeilles. Ce contraste a été confirmé par d'autres études STM [46, 47]. Intuitivement le contraste en nid d'abeilles est la signature STM attendue pour un plan de graphène essentiellement découplé du substrat, où tous les atomes de C sont équivalents<sup>8</sup>. Le modèle des liaisons fortes montre en effet que les fonctions d'ondes de basse énergie ont le même poids (en module) sur les sites A et B du graphène, par conséquent la densité d'états locale (LDOS) est la même sur les deux sites.

Sur les terrasses B, la périodicité en  $1 \times 1$ -G apparaît sous la forme d'un réseau triangulaire : contrairement au cas précédent seul un atome sur deux est visible, le contraste est asymétrique. Cette asymétrie est connue dans les études STM sur les surfaces de graphite de type HOPG<sup>9</sup> [32]. Elle résulte de l'empilement AB [37], qui entraîne une LDOS profondément différente entre les deux atomes de carbone de la maille élémentaire dans une gamme d'énergie de ( $-0.5 \text{ eV}$  et  $0.5 \text{ eV}$ ) autour du point de neutralité [33, 34]. Notons tout de même que le contraste atomique

<sup>8</sup>Ce contraste atomique symétrique a aussi été vu récemment pour un monoplan de graphène sur Ir(111)[36]

<sup>9</sup>HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

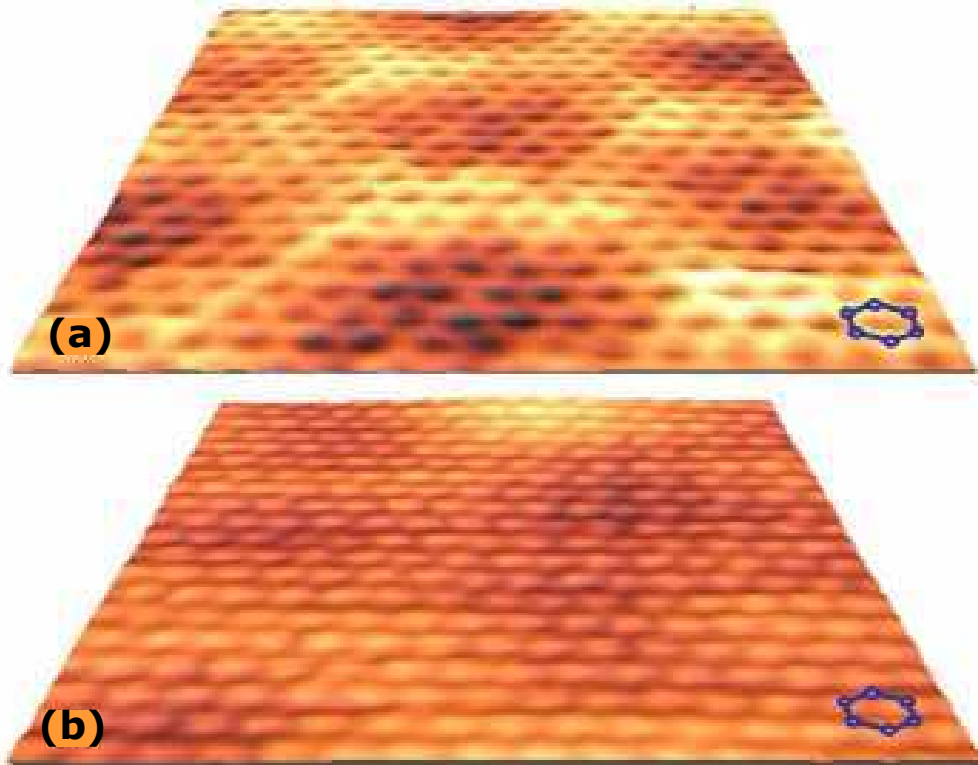


FIG. 3.22 – Images STM de  $4 \times 4 \text{ nm}^2$  obtenues sur une terrasse M (a) et sur une terrasse B (b) à  $V = 0.2 \text{ V}$  et à  $T=300 \text{ K}$ . L’hexagone élémentaire d’un plan de graphène est représenté à l’échelle sur chaque image.

peut devenir plus confus, à l’occasion de changements de géométrie de la pointe STM, comme l’ont montré d’autres études sur l’HOPG [35]. Toutefois la différence de contraste atomique entre les terrasses M et B est générale et systématique sur nos échantillons, pour des tensions tunnel  $|V| \leq 0.3 \text{ V}$ .

Les résultats de la figure 3.22 sont donc facilement interprétable en attribuant respectivement les terrasses M et B à un monoplan et à un biplan en empilement AB de graphène recouvrant le plan tampon.

Notons que ces résultats de contraste atomique vont dans le même sens que nos calculs DFT. En effet les résultats de structure électronique calculée dans la géométrie simplifiée de l’interface  $R3\text{-SiC}$ , indiquaient qu’un unique plan de C (respectivement deux plans de C en empilement AB) recouvrant le plan tampon se comportait comme un monoplan (biplan) de graphène.

La différence de contraste atomique nous permet donc de discerner directement sur les images STM à basse tension, le monoplan de graphène du biplan de graphène. Il faut néanmoins préciser que le contraste asymétrique n’est pas la caractéristique du seul biplan de graphène. En effet n’importe quel multiplan de graphène en empilement AB a la même signature sur les images STM à basse tension. Cependant la signature atténuée de la modulation  $6 \times 6$ -SiC ou des états d’interface, ainsi que les hauteurs de marche mesurées sur la surface, nous permettent de discerner le biplan d’un multiplan de graphène. En effet on mesure des hauteurs de marche entre les terrasses M et B qui sont compatibles avec la distance interplan du graphite de l’ordre de  $\sim 3.35 \text{ \AA}$  (la présence de marche cristalline du

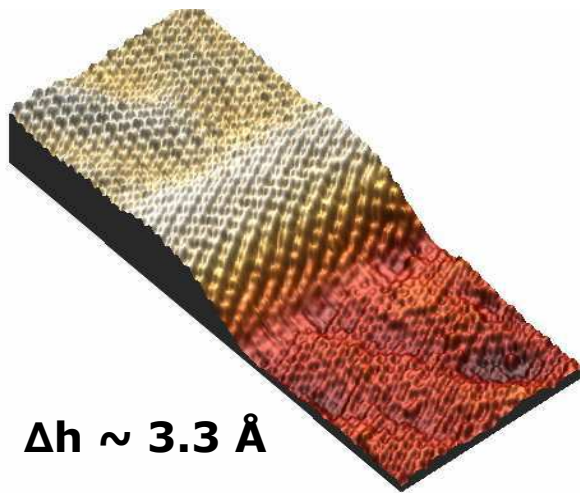


FIG. 3.23 – Images STM 3D de  $10 \times 4 \text{ nm}^2$  pour ( $V = -0.2 \text{ V}$  et  $I = 0.2 \text{ nA}$ ) d'un bord de marche entre deux terrasses M et B respectivement en bas et en haut de l'image. La hauteur de marche est mesurée à  $3.3 \text{ \AA}$ , ce qui est en bon accord avec la distance interplan du graphite  $3.35 \text{ \AA}$ . Le plan supérieur est continu de chaque côté du bord de marche, ce qui est cohérent avec une croissance « par dessous » des plans de carbone.

SiC de  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  complique la mesure et peut faire apparaître sur les images topographiques des terrasses B en dessous de terrasses M, comme c'est le cas à gauche de 3.20). Il faut noter que les bords des terrasses M et B ne sont jamais francs. En effet le plan de C du dessus semble être continu à la surface et épouse les différentes marches atomiques (voir la figure 3.23). Cette continuité du plan de surface peut avoir son importance pour le transport électronique.

#### 3.2.2.4 États d'interface, signature du substrat et ondulations

Comme nous l'avons dit précédemment, certaines structures atomiques de l'interface peuvent être observée « à travers » le plan de graphène lorsque l'on sonde les terrasses M par STM. Cette caractéristique avait déjà été mise en évidence dans des études portant sur la graphitisation du SiC(0001) [1, 15, 28], et a été revue récemment de façon plus détaillée par Rutter *et al.* [29] et par Riedl *et al.* [30].

Notre interprétation nécessite l'existence d'états localisés au plan d'interface, pour expliquer la présence de ce fort signal plus ou moins désordonné. Comme nous l'avons déjà dit, de récentes mesures ARPES effectuées sur la phase 6R3-SiC montrent la présence d'états peu dispersifs à proximité du niveau de Fermi [11].

Nos calculs DFT présentés dans la partie précédente indiquent que ces états d'interface ont pour origine possible des liaisons pendantes situées dans le dernier biplan de SiC(0001). Bien que la structure électronique en « cône de Dirac » soit préservé pour le premier plan de graphène, ces états d'interface interagissent faiblement avec l'état électronique du monoplan de graphène ce qui pourrait avoir un impact sur les propriétés de transport (anti-croisement des bandes sur figure 3.4). Le contraste atomique AB symétrique observé sur le monoplan de graphène (voir la figure 3.22), bien que l'interface sous-jacente semble désordonnée, abonde dans le sens d'une faible interaction entre les états d'interface et les états métalliques du plan de graphène.

Nous pouvons tirer avantage de cette sensibilité aux états d'interface obtenue à basse tension sur le monoplan pour mieux sonder la structure atomique à proximité du plan tampon. Sur la figure 3.24 on trouve une image STM « typique » d'une zone de  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  obtenue sur une terrasse M et l'image TF qui lui est associée. Le réseau de « trous » en  $1 \times 1$ -G est ici bien visible ainsi que la modulation en  $6 \times 6$ -SiC et que les états localisés liés à l'interface.



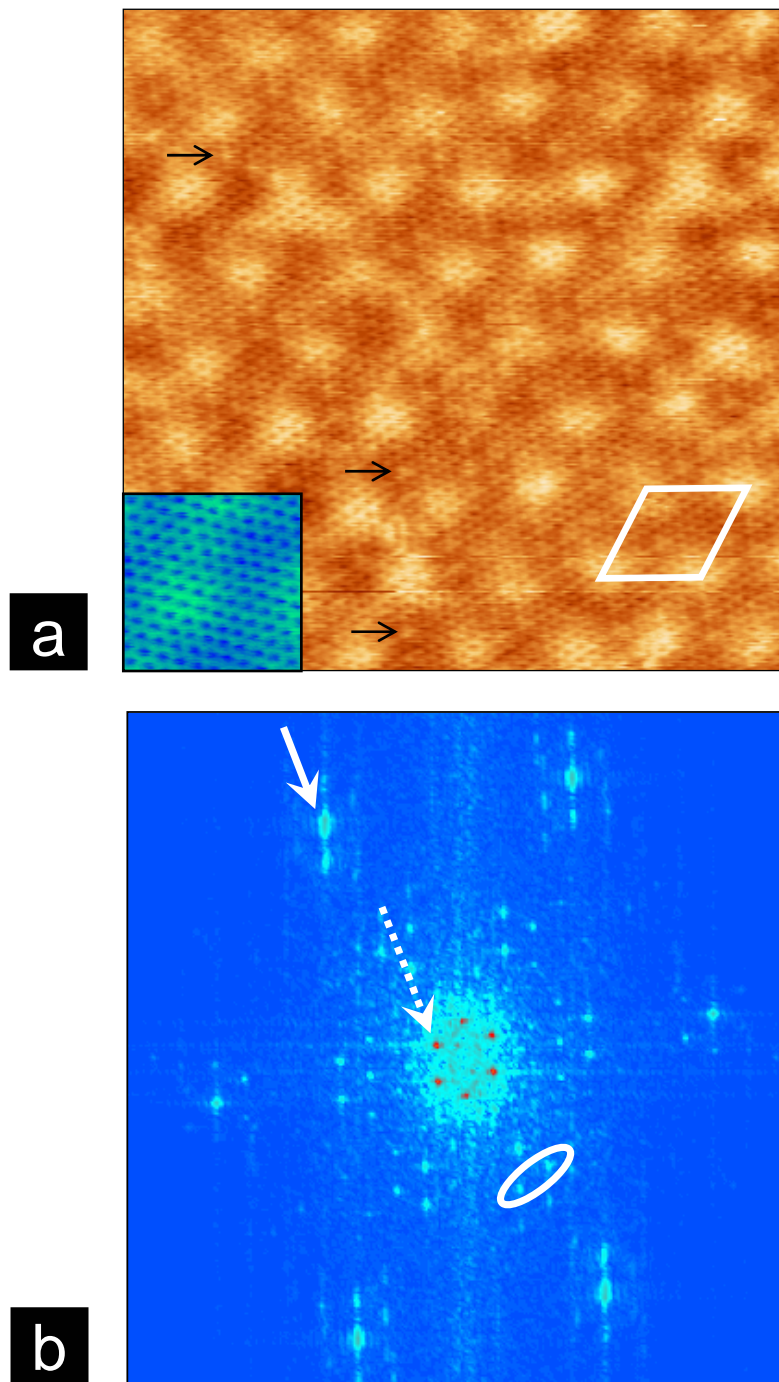


FIG. 3.24 – Image STM et sa TF associée du plan de graphène à la surface du SiC(0001). (a) Image STM de  $12 \times 12 \text{ nm}^2$  du plan de graphène ( $V = -0.2 \text{ V}$  et  $I = 0.1 \text{ nA}$ ) (l'encart est un zoom de  $2.5 \times 2.5 \text{ nm}^2$ ). On voit clairement la reconstruction apparente en  $6 \times 6$ -SiC qui est représentée par le losange continu blanc. Les flèches noires indiquent certains états localisés visibles sur la terrasse M. (b) Image de la transformée de Fourier de (a), la flèche pointillée blanche indique la symétrie  $6 \times 6$ -SiC, l'ovale blanc entoure des points de  $2 \times 2$ -G et la flèche continue blanche les points de la  $1 \times 1$ -G.

L'image TF 3.24 témoigne de spots de  $6R3$ -SiC exaltés, proches de la position attendue d'une  $2 \times 2$ -G. Il est important de souligner que ces spots sont attribués à une structure à l'interface et non pas au plan de graphène. En effet ces spots sont très atténués pour des pointes peu sensibles à l'interface comme c'est le cas dans la figure 3.21(b).

Cette symétrie était déjà visible sur les images TF du plan tampon 3.18, cependant elle est ici plus visible en raison de la meilleure résolution atomique obtenue à basse tension. D'une part elle correspond à la reconstruction locale trouvée dans les grains du plan tampon nanostructuré (figure 3.8) et elle est de plus cohérente avec l'idée que les états d'interface sont reliés aux liaisons pendantes situées sur le dernier plan du SiC(0001). Cette signature de  $2 \times 2$ -G, similaire au contraste obtenu sur la phase  $6R3$ -SiC, prouve que le plan tampon est toujours présent sous le plan de graphène. Ce résultat est en accord avec les calculs *ab initio* [12, 13], les observations en LEED [30] et en photoémission de niveaux de cœur [11].

Pour finir nous nous intéressons brièvement au signal en  $6 \times 6$ -SiC visible sur la figure 3.24 mais aussi sur les images de type 3.22 où le contraste atomique du monoplan de graphène apparaît parfaitement sans aucune contribution de l'interface. Cette modulation en  $6 \times 6$ -SiC est visible sur toutes les images STM du monoplan et ce aussi bien pour les images en états vides qu'en états pleins. La robustesse de cette modulation est cohérente avec l'idée d'une déformation réelle en  $6 \times 6$ -SiC du monoplan de graphène, d'une amplitude de 0.2 à 0.4 Å, qui n'aurait pas d'effet significatif sur les électrons proches du niveau de Fermi [7] (voir aussi figure 3.15). Ceci est en bon accord avec les calculs DFT (voir les figures 3.11, 3.12 et 3.13) qui montraient une ondulation du plan de graphène en  $6 \times 6$ -SiC (0.4 Å de haut pour une longueur d'onde de 1.9 nm), causée par la faible interaction entre ce plan et le plan tampon. Notons que l'étude DFT de Kim *et al.* effectuée aussi dans la géométrie  $6R3$ -SiC de l'interface favorise une origine à la fois topographique et électronique à cette modulation [24].

Comme on peut le voir sur l'image 3.22, la modulation en  $6 \times 6$ -SiC est très atténuée sur le biplan de graphène. Ceci s'explique simplement par la distance plus grande qui sépare le plan du dessus du substrat. La déformation en  $6 \times 6$ -SiC du plan tampon nanostructuré se propage au plan qui le recouvre mais est presque totalement atténuée au niveau du deuxième plan de C. L'absence de  $6 \times 6$ -SiC sur les quelques zones de triplan de graphène va dans le même sens.

L'étude approfondie des images STM obtenues sur cette phase de graphitisation nous a permis d'identifier les phases de monoplan et de biplan de graphène en épitaxie sur SiC(0001) et recouvrant le plan tampon. Nous allons voir que les images STM à basse tension peuvent aussi nous renseigner sur la nature des états électroniques sondés sur le monoplan et le biplan.

### 3.2.2.5 Interférences quantiques : évidence d'électrons de type $\pi$

Dans cette partie on exploite les effets d'interférences quantiques générés par les défauts statiques (cf chapitre 2 section 2.2.2.2) [38, 39]. Des impuretés de nature inconnue sont localisées à la surface du système (certaines peuvent être déplacées par le passage de la pointe STM). Sur la figure 3.25 nous présentons des images à basse tension où nous montrons l'effet d'une impureté sur le monoplan et sur le biplan de graphène. Dans les deux cas on observe une superstructure identifiée sur les images TF correspondantes comme étant une  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  par rapport au

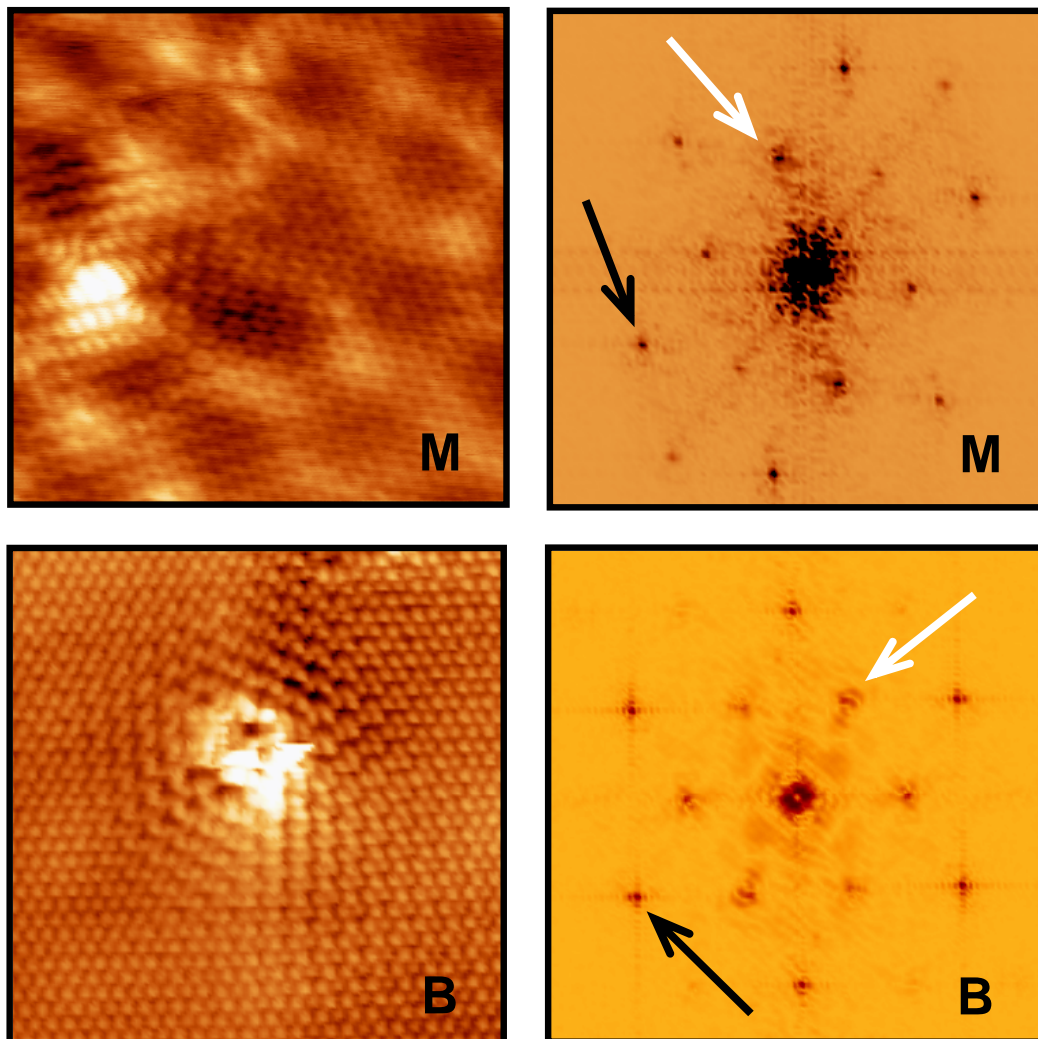


FIG. 3.25 – Images STM d'interférences quantiques induites par une impureté pour les terrasses M (en haut à gauche) et B (en bas à gauche) et les images TF associées (colonne de droite). Les images STM font  $7 \times 7 \text{ nm}^2$  et les images TF  $80 \times 80 \text{ nm}^2$ . Les images STM sont effectuées à  $T = 45 \text{ K}$  et à une tension tunnel de  $V = -0.1 \text{ V}$  pour M et  $V = 0.1 \text{ V}$  pour B. Sur les images TF, la flèche blanche indique la superstructure  $R3-G$  et la flèche noire la symétrie  $1 \times 1 -G$ .



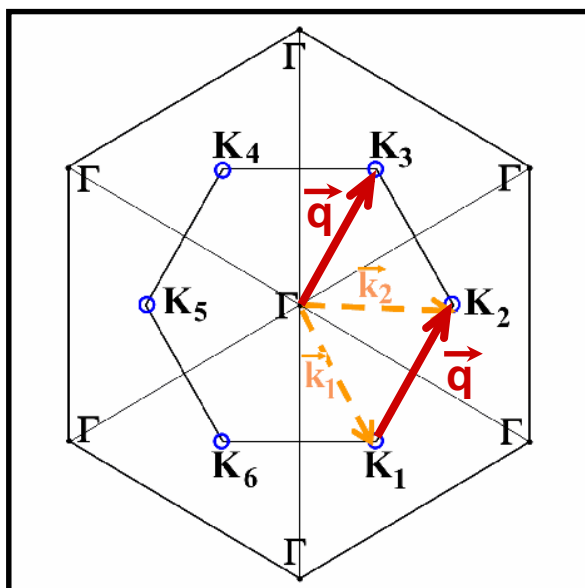


FIG. 3.26 – Représentation schématique d'un processus de diffusion intervallée dans la zone de Brillouin du graphène. Les poches électroniques du plan de graphène supposé légèrement dopé en électrons sont représentées par les petits cercles bleus, les états électroniques  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$  par les flèches pointillées oranges et le vecteur  $\mathbf{q}$  en rouge

réseau du graphène (notée  $R3\text{-G}$  dans la suite). Cette superstructure est localisée autour des impuretés avec une extension de l'ordre de  $\sim 5$  nm et se superpose à la symétrie  $1 \times 1\text{-G}$ .

L'identification de cette superstructure est plus difficile sur les phases de monoplan et ce en raison des fortes corrugations induites par l'effet de l'interface. Il faut cependant noter que les états localisés d'interface n'induisent aucune superstructure en  $R3\text{-G}$  sur les états électroniques du monoplan, confortant l'idée d'un couplage faible entre ces états et le plan de graphène.

La superstructure en  $R3\text{-G}$  générée autour d'impuretés a aussi été vue en STM sur des surface d'HOPG [40, 41] et pour un monoplan de graphène sur une surface de Ir(111) [42]. Cette superstructure est un phénomène d'interférences quantiques causé par l'interaction entre l'impureté et les états électroniques du ou des plans de graphène. On peut interpréter cette interaction comme un processus de diffusion élastique des électrons de type  $\pi$  par un défaut statique.

Nous représentons la surface de Fermi d'un plan de graphène légèrement dopé en électrons sur la figure 3.26. Ce schéma est aussi valide pour un biplan de graphène. La surface de Fermi est constituée de petites poches d'électrons autour des points K de la zone de Brillouin hexagonale. Nous nous intéressons au cas de la diffusion élastique intervallée, c'est à dire à la diffusion entre des états initiaux  $\mathbf{k}_1$  et finaux  $\mathbf{k}_2$  appartenant à deux poches électroniques adjacentes. Ce processus est possible en présence d'impuretés localisées (défauts atomiques), induisant un potentiel de diffusion possédant des composantes en  $\mathbf{q}$  dans l'espace réciproque suffisamment grandes. Cette diffusion aboutit, via les interférences quantiques entre les états  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$ , à une modulation spatiale de la densité d'états locale de vecteur d'onde  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$  avec  $\mathbf{q} \simeq \Gamma\mathbf{K}_3$ . Si l'on tient compte de la symétrie hexagonale de la surface de Fermi, la diffusion élastique aux sites d'impuretés induit une superstructure en  $R3\text{-G}$ , visible sur les TF des images STM.

L'observation d'une superstructure en  $R3\text{-G}$  autour d'impuretés sur les terrasses M et B démontre qu'à faible tension tunnel, le STM sonde une structure électronique compatible avec celle du monoplan ou du biplan de graphène (états de type  $\pi$ ). Ce résultat, combiné à l'observation de la structure atomique des ter-

rasses M et B, démontre qu'il s'agit bien de graphène. Les états électroniques du monoplan ou du biplan de graphène en empilement AB sont peu perturbés par l'interface ou par le substrat, ce qui est en bon accord avec nos calculs de structure de bandes (voir les figures 3.4 et 3.5), les données ARPES [7, 8, 9] et les travaux de Rutter *et al.* [45], dont l'étude par STM à 4.3 K des interférences quantiques a permis de remonter à une valeur du dopage compatible avec celle mesurée en ARPES.

La simple analyse de la diffusion intervallée sur le monoplan et le biplan de graphène ne permet pas ici de discriminer ces deux systèmes. En effet, ils présentent quasiment la même surface de Fermi (cf les données ARPES [9]) ce qui explique l'observation dans les deux cas de la superstructure  $R3\text{-G}$ . De récents calculs prédisent cependant des différences assez subtiles entre le monoplan et le biplan dans les images de la  $R3\text{-G}$  [48]. Nous manquons ici de résolution expérimentale pour analyser plus finement les taches de  $R3\text{-G}$  dans la TF.

Pour la même raison, nous n'avons pas pu analyser ici le cas de la diffusion intravallée, où les effets liés à la chiralité des électrons dans le monoplan de graphène apparaissent dans la signature des interférences quantiques. Bénéficiant d'une collaboration avec le groupe de Klaus Kern à Stuttgart, nous avons pu récemment mettre en évidence ces effets de chiralité par ce même type d'investigations STM [43]. Ces mesures ne seront pas discutées ici.

### 3.2.3 Résumé des résultats STM

Nous avons étudié quelques plans de C en épitaxie à la surface d'un échantillon de 6H-SiC(0001) par STM. Nos études ont permis d'identifier certaines phases de la graphitisation, comme le plan tampon nanostructuré, ainsi que le monoplan et le biplan de graphène. La signature des états d'interface liés à la structure du plan tampon est souvent visible à travers le monoplan de graphène. Le plan tampon est donc toujours présent à l'interface entre le SiC et le (les) plans(s) de graphène.

Le contraste atomique du monoplan et du biplan de graphène est compatible avec l'idée d'un découplage effectif de ces plans par rapport au substrat. Les images STM à basse tension et à résolution atomique permettent de différencier de manière systématique le monoplan du biplan de graphène. De plus, nous avons pu mettre en évidence le caractère  $\pi$  des électrons dans la phase du monoplan et du biplan de graphène. En revanche aucune conclusion définitive ne peut-être donnée par ces mesures ni sur le dopage en électrons des plans ni sur l'éventuel impact des états d'interface sur les propriétés de transport.

Les différentes caractérisations STM du plan tampon, du graphène et du biplan de graphène sont en bon accord avec nos résultats DFT, ainsi qu'avec les différentes données STM et ARPES trouvées dans la littérature. Notre étude a principalement démontré la possibilité de faire croître un plan de graphène, intrinsèquement métallique, en épitaxie sur un substrat semi-conducteur.

Ces résultats STM concernant l'identification du monoplan et du biplan de graphène épitaxié sur le substrat SiC(0001) ont été publiés dans *Physical Review B* [44]. Deux autres études STM de ce système sont parues à la même période et montrent des résultats très similaires [45, 46]. Un autre travail plus récent a dans la suite conforté ces données [47]. La comparaison des images STM avec les calculs DFT sur la nanostructuration du plan tampon et les ondulations du plan

de graphène a été publiée dans *Physical Review B* [25].

### 3.3 Conclusion au sujet de graphène en épitaxie sur SiC(0001)

Les études *ab initio* et STM nous ont permis d'aborder le problème de quelques plans de C en épitaxie sur SiC(0001) de manière assez complète. En suivant étape après étape la graphitisation de cette surface, nous en avons déduit les résultats suivants.

Le premier plan de C à la surface possède, à l'échelle atomique, une structure cristalline voisine de celle d'un plan de graphène. Les atomes de C sont organisés suivant un réseau hexagonal à motif nid d'abeilles. Ce plan est en forte interaction avec la surface « nue » du SiC(0001) dans une maille commune  $6R3$ -SiC dont la signature apparaît sur les clichés de diffraction. Des atomes de C de ce plan forment des liaisons covalentes avec des atomes de Si de la surface du substrat. Cette forte interaction a deux conséquences directes.

D'une part la formation des liaisons covalentes détruit les bandes  $\pi$  du premier plan de C. Ce dernier n'a donc pas la structure électronique en « cône de Dirac » du graphène. Nous l'appelons le plan tampon. En effet celui-ci va permettre aux autres plans qui le recouvrent d'adopter la structure électronique du graphène ou du multiplan de graphène.

D'autre part la forte interaction avec le substrat va engendrer une nanostructuration de ce premier plan, dont la géométrie calculée est en très bon accord avec les clichés LEED. Cette nanostructuration engendre une reconstruction apparente en  $6 \times 6$ -SiC et une symétrie locale en  $R3$ -SiC ou  $2 \times 2$ -G (qui correspond aux zones les plus proches du substrat) qui sont toutes deux présentes sur les images STM. Cette nanostructuration laisse théoriquement environ 29% des atomes de Si de la surface du substrat sans liaison covalente avec le plan tampon et donc susceptible de fournir des liaisons pendantes à l'interface. Localement ces liaisons pendantes suivent la reconstruction locale en  $R3$ -SiC (ou  $2 \times 2$ -G). Elles pourraient correspondre aux états localisés, identifiés comme provenant de l'interface, visibles sur les images STM. En effet malgré un aspect désordonné sur les images, ces états semblent conserver une symétrie globale en  $2 \times 2$ -G. Néanmoins nous ne pouvons pas tirer de conclusion définitive sur l'exacte nature de ces états d'interface. D'autres études STM et XRR semblent indiquer que ces états pourraient être des adatoms de Si situés sous le premier plan de C [29] [31]. La connaissance de la structure exacte de ces états d'interface est un point important pour la compréhension de la structure électronique. Notons que la possibilité d'utiliser cette nanostructuration du plan tampon comme un patron pour créer des îlots de taille nanométrique mériterait de plus amples investigations.

Le second plan de C en épitaxie par rapport au substrat est effectivement un plan de graphène. Les calculs DFT mettent en évidence une structure électronique en « cône de Dirac » au point K de la zone de Brillouin. Ce plan est dopé en électrons en raison d'un transfert de charges en provenance de l'interface. En faible interaction avec le plan tampon, le plan de graphène adopte une modulation en  $6 \times 6$ -SiC visible aussi en STM. Cependant certaines signatures de l'interface sont toujours visibles. Malgré la faible interaction entre les états peu dispersifs et l'état

électronique du graphène mise en évidence par les calculs DFT, ils pourraient avoir un effet important sur les propriétés de transport et pourraient poser un problème dans le cadre de futures applications basées sur ce système.

De la même manière, trois plans de C en épitaxie vont se comporter comme un biplan de graphène. Les calculs DFT montrent toujours un dopage en électrons du biplan avec un plan plus dopé que l'autre, qui se traduit par l'ouverture d'un gap au point de Dirac. Les plans de C sont en empilement AB (similaire au graphite) ce qui se traduit directement par un contraste atomique différent du monoplan sur les images STM. Cette différence de contraste est d'ailleurs un moyen systématique pour différencier le monoplan du biplan de graphène.

De manière générale, les structures de bandes calculées *ab initio* sont en bon accord avec les mesures ARPES effectuées sur les plans tampon, graphène et biplan de graphène [6, 7, 8, 9]. Remarquons que certaines prédictions des calculs DFT, comme les états non dispersifs proche du niveau de Fermi, ont été vu lors de récentes expériences de photoémission [11].

La théorie et l'expérience démontre que la géométrie du plan tampon reste globalement inchangé lorsque un plan de graphène le recouvre. De tous ces résultats il apparaît que le plan tampon n'est pas une phase intermédiaire de la graphitisation mais est toujours présent à l'interface. Nous pouvons donc en déduire un scénario possible de ce processus de croissance de plans de C en épitaxie sur la surface SiC(0001). A partir d'une certaine température les atomes de Si du substrat sont sublimés, les atomes de C restants se réarrangent et forment le plan tampon à la surface. Lorsque la température est plus élevée, d'autres atomes de Si sont sublimés, les atomes de C situés sous le premier plan forment alors un nouveau plan tampon. L'ancien plan tampon est découplé du substrat et forme le premier plan de graphène. Suivant la température ce processus peut continuer, favorisant une croissance plan par plan.

Cette étude a mis en évidence beaucoup de propriétés physiques très intéressantes du système graphène sur SiC(0001). Il faut noter que beaucoup d'étapes restent encore à franchir pour d'éventuelles applications dans le domaine de la nanoélectronique. D'une part il faudra avant tout mieux caractériser l'impact de l'interface sur les propriétés de transport. D'autre part il faudra grandement améliorer la qualité de la graphitisation. En effet la croissance sous UHV génère des domaines de cristallinité de petite taille (valeur 100 nm). Sur ce dernier point, de récentes expériences semblent prendre la bonne direction [49, 50].

# Bibliographie

- [1] C. Berger, Z. Song, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *J. Phys. Chem B*, **108**, 19912, (2004)
- [2] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *Science*, **312**, 1191, (2006)
- [3] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, Z. Song, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, *Solid State Comm*, **143**, 92, (2007)
- [4] N. Mounet, N. Marzari, *Phys. Rev. B*, **71**, 205214, (2005)
- [5] A. Incze, A. Pasturel, P. Peyla, *Phys. Rev. B*, **66**, 172101, (2002)
- [6] K.V. Emstev, T. Seyller, F. Speck, L. Ley, P. Stojanov, J.D. Riley, R.G.C. Leckey *Mater. Sci. Forum*, **556-557**, 525, (2007)
- [7] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Nat. Phys.*, **3**, 36, (2007)
- [8] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg,, *Science*, **313**, 951, (2006)
- [9] T. Ohta, A. Bostwick, J.L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett*, **98**, 206802, (2007)
- [10] K.S. Novoselov, M. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal'ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A.K. Geim,, *Nature. Phys.*, **2**, 177, (2005)
- [11] K.V. Emstev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley,, *Phys. Rev. B*, **77**, 155303, (2008)
- [12] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veullen, C. Berger, E.H. Conrad, L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 126805, (2007)
- [13] A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 076802, (2007)
- [14] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surf. Sci.*, **48**, 463, (1975)
- [15] F. Owman, P. Martensson, *Surf. Sci.*, **369**, 126, (1996)
- [16] L.I. Johansson, F. Owman, P. Martensson, *Phys. Rev. B*, **53**, 13793, (1996)
- [17] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, *Phys. Rev. B*, **58**, 16396, (1998)
- [18] M.-H. Tsai, C.S. Chang, J.D. Dow, I.S.T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **45**, 1327, (1992)
- [19] L.Li, I.S.T. Tsong, *Surf. Sci.*, **351**, 141, (1996)
- [20] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S.C. Tan, Y. Feng, K.P. Loh, A.T.S. Wee, *Surf. Sci.*, **596**, 176, (2005)

- [21] E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 2172, (2006)
- [22] T. Seyller, K.V. Emtsev, K.-Y. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A.M. Shikin, *Surface Science*, **600**, 3906, (2006)
- [23] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Federov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, *Nat. Mater.*, **6**, 771, (2007)
- [24] S. Kim, J. Ihm, H.J. Choi, Y.-W. Son, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 176802, (2007)
- [25] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, L. Magaud, *Phys. Rev. B*, **77**, 235412, (2008)
- [26] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, *Nature (London)*, **446**, 60, (2007)
- [27] A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson, *Nat. Mater.*, **6**, 858, (2007)
- [28] A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, J.-M. Themlin, *J. Appl. Phys.*, **92**, 2479, (2002)
- [29] G.M. Rutter, N.P. Guisinger, J.N. Crain, E.A.A. Jarvis, M.D. Stiles, T. Li, P.N. First, J.A. Stroscio, *Phys. Rev. B*, **76**, 235416, (2007)
- [30] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke. K. Heinz, *Phys. Rev. B*, **76**, 245406, (2007)
- [31] J. Hass, J.E. Millán-Otoya, P.N. First, E.H. Conrad, *cond-mat*, 0808.1413v1, (2008)
- [32] S. Hembacher, F.J. Giessibl, J. Mannhart, C.F. Quate, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **100**, 12539, (2003)
- [33] Z.F. Wang, H. Zheng, Q.W. Shi, J. Chen, J. Yang, J.G. Hou, *cond-mat*, 0703422, (2007)
- [34] Z.F. Wang, Q. Li, H. Su, X. Wang, Q.W. Shi, J. Chen, J. Yang, J.G. Hou, *Phys. Rev. B*, **75**, 085424, (2007)
- [35] F. Atamny, O. Spillecke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4113, (1999)
- [36] A.T. N'Diaye, S. Bleikamp, P.J. Feibelman, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 215501, (2006)
- [37] S. Latil, L. Henrard, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 036803, (2006)
- [38] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, *Nature*, **363**, 524, (1993)
- [39] Y. Hasegawa, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1071, (1993)
- [40] H.A. Mizes, J.S. Foster, *Science*, **244**, 559, (1989)
- [41] P. Ruffieux, O. Gröning, P. Schwaller, L. Schlapbach, P. Gröning, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4910, (2000)
- [42] Z. Waqar, I.V. Makarenko, A.N. Titkov, N.R. Gall, E.V. Rutkov, A. Ya. Tontegode, Ph. Dumas, *J. Mater. Res.*, **19**, 1058, (2004)
- [43] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena, S. Bose, C. Michaelis, L. Vitali, F. Varchon, L. Magaud, K. Kern, J.-Y. Veuillen, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 206802, (2008)

- 
- [44] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, J.-Y. Veuillen, *Phys. Rev. B*, **76**, 041403(R), (2007)
- [45] G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, T. Li, P.N. First, J.A. Stroscio, *Science*, **317**, 219, (2007)
- [46] V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayon, T. Ohta, J.L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, M.F. Crommie, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 122102, (2007)
- [47] P. Lauffer, K.V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S.A. Reshanov, H.B. Weber, *Phys. Rev. B*, **77**, 155426, (2008)
- [48] C. Bena, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 076601, (2008)
- [49] K.V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *cond-mat*, 0808.1222, (2008)
- [50] M. Hupalo, E. Conrad, M. C. Tringides, *cond-mat*, 0809.3619, (2008)

# Chapitre 4

## Graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ )

Nous allons maintenant aborder les résultats obtenus dans l'étude du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) (face terminée C) de polytype hexagonal. Nous savons, grâce aux études antérieures, que le comportement physique du système est différent de celui observé sur la face terminée Si. D'une part des dissemblances existent du point de vue des caractéristiques physico-chimiques liées à la graphitisation (cinétique de croissance plus rapide, coexistence de reconstructions de surface différentes, pas d'évidence de symétrie 6R3-SiC à l'interface, désordre rotationnel dans la croissance des plans ...). D'autre part les propriétés de transport électroniques apparaissent bien meilleures pour cette face que pour celle terminée Si [1]. A cela s'ajoute le point assez intrigant révélé par les mesures de magnéto-transport et de transmission optique qui montrent qu'un comportement de type monoplan de graphène se manifeste dans un système composé de plusieurs plans de C à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ) [1, 2, 3]. Toutes ces caractéristiques nous ont encouragé à étudier ce système via des calculs *ab initio* et des expériences STM.

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons les résultats des calculs DFT pour un système de un à trois plans de C sur la surface SiC(000 $\bar{1}$ ), en supposant que la géométrie de l'interface est la même que pour la face terminée Si. Puis nous nous intéresserons numériquement à l'effet d'un désordre rotationnel entre des plans de C sur les propriétés électroniques. Enfin nous aborderons les études STM que nous avons effectuées sur ce système.

### 4.1 Calculs DFT : analogie avec la face SiC(0001)

Au commencement de cette étude, il n'existait que très peu de travaux sur les propriétés structurales de l'interface entre le SiC(000 $\bar{1}$ ) et les premiers plans de C. Nous savions au demeurant que le comportement général des premières phases de la graphitisation est très différent de celui de la face SiC(0001) étudié précédemment.

En l'occurrence, aucune signature directe d'une géométrie d'interface en 6R3-SiC n'a été détectée expérimentalement. A la place, les études LEED montrent l'existence de deux reconstructions de surface en 3  $\times$  3-SiC [5] et en 2  $\times$  2-SiC [6] qui coexistent avant et après les premiers stades de la graphitisation [7] [8]. Ces mêmes expériences montrent aussi que la croissance des plans de C sur la surface ne s'effectue pas en épitaxie par rapport au substrat (désordre rotationnel).

Au début de nos travaux, la géométrie d'interface entre le substrat et les premiers plans de carbone restait très débattue. Face à ce manque d'informations,



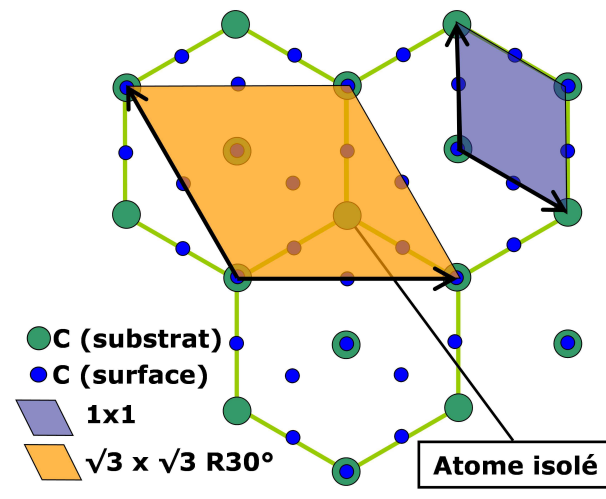


FIG. 4.1 – Schéma de l'interface  $R3$ -SiC entre le premier plan de carbone à la surface (points bleus) et le dernier plan du substrat de SiC(000 $\bar{1}$ ) (points verts). Elle est similaire à l'interface simplifiée étudiée précédemment (en 3.1.1).

nous avons donc supposé dans un premier temps une croissance épitaxiale, avec une géométrie d'interface de maille  $6R3$ -SiC (ou en géométrie simplifiée de maille  $R3$ -SiC). Ces calculs nous ont permis de comparer le comportement d'un à trois plans de C en épitaxie sur la surface de SiC(000 $\bar{1}$ ) avec la géométrie d'interface observée sur la face SiC(0001).

Ainsi pour décrire la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ) non reconstruit, il suffit dans nos calculs de substituer les atomes de Si (respectivement de C) par des atomes de C (de Si). Les détails de calcul sont les mêmes que ceux utilisés pour la face Si du substrat. Pour une justification des différentes géométries d'interface utilisées, le lecteur se reportera au chapitre 3.

#### 4.1.1 Géométrie simplifiée : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$

Nous présentons ici les résultats concernant les propriétés cristallographiques et électroniques d'un système d'un, deux ou trois plans de C en épitaxie par rapport au substrat pour une maille commune de  $R3$ -SiC (qui correspond à une  $2 \times 2$ -G pour un plan de type graphène avec un paramètre de maille étiré de 8%). Cette géométrie d'interface entre le premier plan de C et la surface du substrat est représentée sur la figure 4.1. La supercellule utilisée est décrite pour le cas de la face SiC(0001) dans l'annexe B.

##### 4.1.1.1 Structure cristallographique relaxée

Nous effectuons trois calculs de relaxation ionique pour un, deux et trois plans de C en épitaxie sur le substrat de SiC(000 $\bar{1}$ ). Dans le cas de deux et trois plans, l'empilement est de type AB. Au commencement les plans de C sont plats et ils sont séparés les uns des autres par la distance interplan expérimentale du graphite (3.35 Å). La distance entre le substrat et le premier plan est aussi égale à cette dernière.

Comme précédemment la structure cristallographique relaxée est seulement influencée par l'existence du premier plan de C en surface. Ni les positions atomiques du substrat, ni celles de ce premier plan ne sont modifiées lorsque l'on ajoute un ou plusieurs autres plans de C à la surface. A la fin de la relaxation ionique tous les plans de C gardent le motif en nid d'abeilles. L'atome de C isolé appartenant

au dernier plan de SiC s'enfonce de 0.45 Å vers le substrat.

Nous pouvons comparer les distances interplans trouvées numériquement avec les distances obtenues en XRR par nos collaborateurs du Gatech à Atlanta [9, 10, 11]. Ces expériences de XRR ont été effectuées sur un échantillon composé d'environ 9 plans de C sur une surface de 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) (graphitisé dans un four à recuit sous vide secondaire). Les distances interplans trouvées sont indiquées dans le tableau 4.1.1.1.

	<i>ab initio</i>	XRR
distance 1pl-SiC	1.66 Å	$1.65 \pm 0.05$ Å
distance 2pl-1pl	3.9 Å	$3.51 \pm 0.1$ Å
distance 3pl-2pl	3.9 Å	$3.370 \pm 0.005$ Å
etc ...	3.9 Å	$3.370 \pm 0.005$ Å

Globalement on a un bon accord entre la théorie et ces mesures XRR. Néanmoins nous devons insister sur le fait qu'aucune mesure directe (par exemple STM) n'accrédite pour l'instant cette géométrie d'interface entre les premiers plans de C et le substrat de SiC(000 $\bar{1}$ ). Nous trouvons que la distance d'équilibre du premier plan est très proche du substrat. Ce résultat est similaire avec les calculs effectués sur la face SiC(0001), où ce premier plan de C fait office de plan tampon et permet aux plans supérieurs d'être quasiment découplés du substrat. D'ailleurs les distances d'équilibre trouvées entre les autres plans de C sont cohérentes avec celle du graphite (dernière ligne du tableau 4.1.1.1). Notons toutefois l'exception trouvée en XRR pour la distance entre le premier et le second plan de C qui est légèrement plus grande que celle du graphite. Cet écart est interprété comme un défaut d'empilement entre ces plans de C.

#### 4.1.1.2 Structure électronique

Nous montrons sur la figure 4.2(a), (b) et (c), les structures de bandes des systèmes composés de un, deux et trois plans de C sur une surface de SiC(000 $\bar{1}$ ). Les résultats sont très similaires à ceux obtenus sur la face SiC(0001).

En effet pour un plan de C à la surface, on n'observe pas de structure en « cône de Dirac » 4.2(a) mais un grand gap ( $\sim 2$  eV) ainsi qu'un état peu dispersif qui fixe le niveau de Fermi. Contrairement à l'autre surface, l'état peu dispersif est ici situé au milieu du gap. Comme la structure en nid d'abeilles est conservée pour le premier plan de C, on voit naturellement apparaître les bandes  $\sigma$  du graphène dans la structure électronique. En revanche les bandes  $\pi$  sont détruites par la création des liaisons covalentes entre ce plan tampon et la surface du substrat.

Les figures 4.2(b) et 4.2(c) nous montrent la structure de bandes pour deux et trois plans de carbone en épitaxie. On distingue respectivement la signature d'un monoplan et d'un biplan de graphène. Le premier plan de C agit aussi ici comme un plan tampon qui préserve les structures électroniques des plans supérieurs. Dans cette géométrie d'interface, le plan tampon sature deux tiers des liaisons pendantes de la surface non reconstruite du SiC(000 $\bar{1}$ ). L'atome de C isolé dans le dernier biplan du substrat fournit une liaison pendante au système qui donne l'état peu dispersif situé dans le gap. On n'observe aucun transfert de charge entre le substrat et les plans de C (ceci peut s'expliquer par le caractère plus électro-négatif de la face terminée C en comparaison de la surface SiC(0001)). L'énergie de Fermi

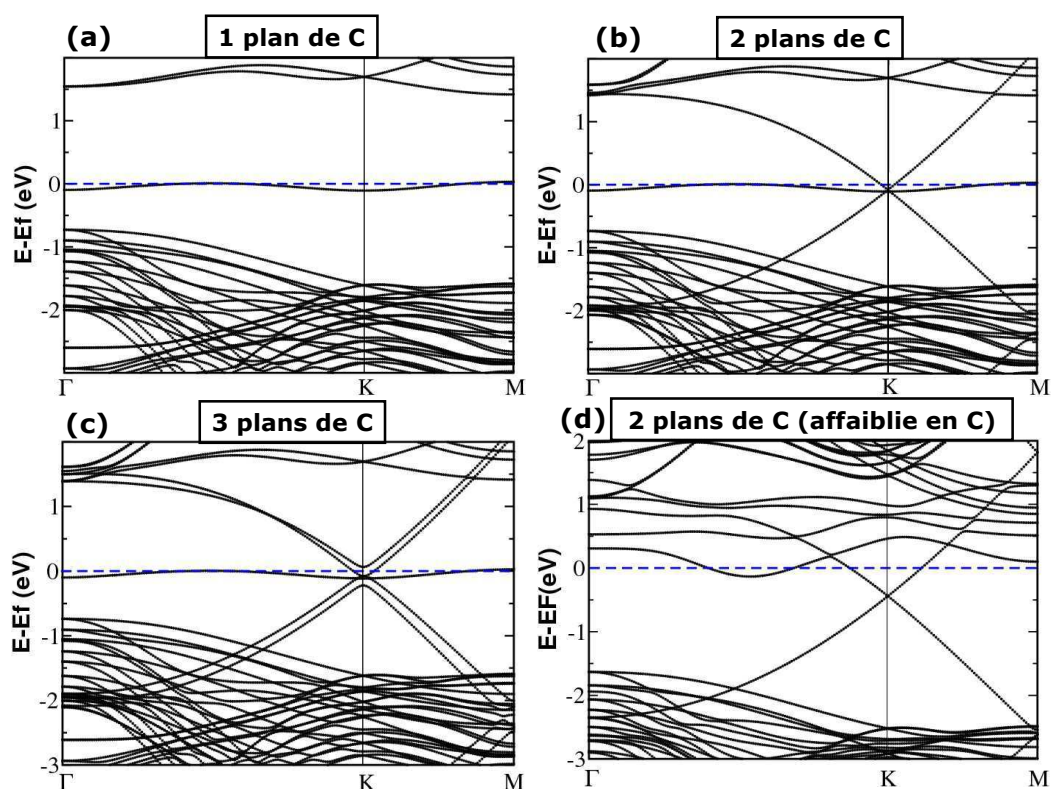


FIG. 4.2 – (a) (b) (c) Structure de bandes de un, deux et trois plans de C en épitaxie sur la surface de SiC(000 $\bar{1}$ ) et ce pour la géométrie d'interface  $R3$ -SiC (ou  $2 \times 2$ -G). Les structures de bandes (b) et (c) peuvent se voir comme la juxtaposition de la structure électronique du monoplan et du biplan de graphène à la structure de bandes (a). En (d) est représentée la structure de bandes pour 2 plans de C sur une surface de SiC(000 $\bar{1}$ ), dite affaiblié en C (suppression de l'atome isolé). Pour toutes les images, le niveau de Fermi est représenté par une ligne pointillée bleue.

est au niveau du « point de Dirac », le monoplan et le biplan de graphène sont neutres. Ceci est en contradiction avec les mesures de transport [1] qui mettent en évidence un dopage en électrons du premier plan de graphène avec un niveau de Fermi décalé de 0.21 eV. Ce dopage en électrons apparaît dans nos calculs comme très dépendant de la géométrie d'interface.

Pour l'exemple nous avons testé une autre géométrie de l'interface, qui répond à des résultats XRR de nos collaborateurs à Atlanta indiquant une diminution d'environ 1/3 de la concentration d'atomes de C dans le dernier plan du substrat [11]. Nous sommes toujours avec la maille commune  $R\bar{3}$ -SiC, mais ici nous supprimons l'atome isolé (un atome sur trois) situé dans le plan de surface du substrat (l'atome de C isolé est représenté sur la figure 4.1). Cette suppression a pour effet direct de créer trois nouvelles liaisons pendantes au niveau du dernier biplan de SiC. La structure de bandes calculée pour le cas de deux plans de C au-dessus de cette nouvelle surface est représentée sur la figure 4.2(d). La structure en « cône de Dirac » est toujours visible aux points K de la PZB. En revanche le monoplan de graphène est dopé en électrons (niveau de Fermi est situé à 0.4 eV au-dessus du point de Dirac). En effet le niveau de Fermi est fixé par les états électroniques reliés aux trois liaisons pendantes du substrat. Pour obtenir une bonne description du dopage des plans de graphène ou des états peu dispersifs, il est nécessaire d'avoir une idée précise de l'environnement atomique à proximité de ces premiers plans. A l'heure actuelle on ne connaît toujours pas précisément la nature de cette interface.

Ces différents résultats ont été publiés dans *Physical Review Letters* en parallèle aux résultats obtenus sur la face SiC(0001) [11].

#### 4.1.2 Géométrie analogue en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$

Comme pour le graphène en épitaxie sur SiC(0001), nous avons effectué un calcul de relaxation ionique en utilisant la géométrie d'interface non simplifiée en  $6R\bar{3}$ -SiC, où les réseaux du graphène et de la surface du substrat non reconstruite sont presque commensurables. Nous rappelons que cette géométrie n'est pas observée dans les expériences de diffraction [7]. Néanmoins nous avons souhaité comparer ce modèle d'interface pour les deux terminaisons de la surface. La supercellule utilisée, similaire à celle utilisée pour la face terminée Si, est décrite en annexe B.

La figure 4.3 nous montre deux coupes de la densité de charge totale obtenue *ab initio*, pour le plan tampon (a) et le plan de graphène (b) qui le recouvre. Cette image a été publiée dans l'article [12].

Pour le premier plan de C en surface, on observe une structure en mosaïque proche de celle trouvée pour le plan tampon sur SiC(0001) (voir la figure 3.8 du chapitre 3). Ici la forme hexagonale des grains semble être plus régulière. Ces derniers sont les zones où les atomes de C du plan tampon et les atomes de C du dernier plan de la surface sont en correspondance. C'est dans ces grains que les liaisons covalentes entre le plan tampon et le substrat se forment. On retrouve la reconstruction locale en  $R\bar{3}$ -SiC (ou  $2 \times 2$ -G) au fond des grains, qui apparaît sur l'image 4.3(a) sous la forme de petits hexagones. Contrairement à l'autre face, les intersections des frontières entre les grains sont équivalentes ce qui rend la périodicité en  $6 \times 6$ -SiC moins apparente.

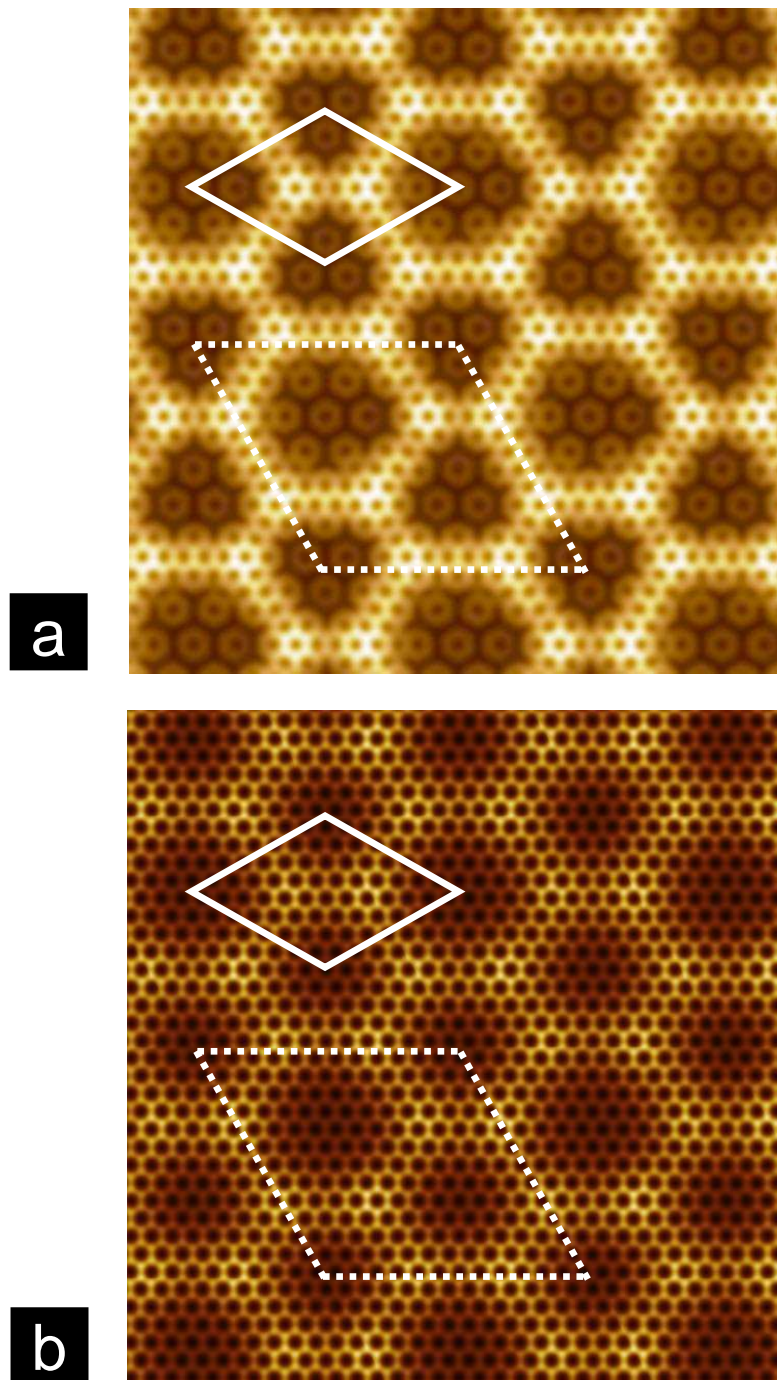


FIG. 4.3 – Morphologie du plan tampon et du plan de graphène en épitaxie sur une surface de SiC(000 $\bar{1}$ ) dans la maille 6R3-SiC. (a) Image de  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  de la densité de charge totale *ab initio* prise à 0.04 nm au-dessus du plus haut atome du plan tampon (image sélectionnée pour *Physical Review B, Kaleidoscope Images : June 2008*). (b) Image de  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  de la densité de charge totale *ab initio* prise à 0.04 nm au-dessus du plus haut atome du plan de graphène recouvrant le plan tampon. Pour (a) et (b) la maille commune 6R3-SiC est représentée en pointillés blancs. La reconstruction apparente 6x6-SiC est représentée par le losange continu blanc.

La nanostructuration en  $6 \times 6$ -SiC qui affecte le premier plan de C, se propage aussi au plan de graphène. Aucune liaison covalente n'est présente entre les deux plans de C. On observe une modulation des positions atomiques du second plan (les deux plans interagissent faiblement).

### 4.1.3 Limites de l'analogie avec le graphène sur SiC(0001)

Notre étude *ab initio* de quelques plans de C à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ) apporte quelques résultats intéressants.

En particulier la distance obtenue entre le premier plan de C et le substrat est en bon accord avec les données XRR. Les calculs DFT de structure de bandes montrent que ce plan est un plan tampon, qui comme pour la surface terminée Si, sature en partie les liaisons pendantes de l'interface et permet aux plans qui le recouvrent d'adopter la structure du monoplan/multiplan de graphène.

Par ailleurs ces calculs ont démontré l'importance de la géométrie d'interface. En particulier nous voulons souligner le rôle que peut jouer cette dernière (existence de liaisons pendantes, reconstruction de surface du SiC) vis-à-vis d'un éventuel dopage, observé expérimentalement pour les premiers plans de C à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ) dans les mesures de transport de Berger *et al.* [1]. Cependant il nous faut insister une nouvelle fois sur le fait que nos résultats sont seulement valides dans le cadre du modèle d'interface en  $6R3$ -SiC.

La différence de comportement entre les deux faces pourrait s'expliquer par la force de l'interaction entre le premier plan de C et l'interface. Dans le cas du SiC(000 $\bar{1}$ ), ce sont des liaisons covalentes C-C qui se forment entre le plan tampon et le substrat. Ces liaisons chimiques sont plus fortes et plus courtes que les liaisons Si-C. La distorsion induite pour un plan tampon à la surface est sans doute trop forte pour que la géométrie d'interface en  $6R3$ -SiC soit favorisée au cours de la croissance. D'autres géométries d'interface, qui permettraient de saturer les liaisons pendantes de la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ) doivent être envisagées. On pense par exemple aux reconstructions de surface en  $3 \times 3$ -SiC et  $2 \times 2$ -SiC observées expérimentalement [7] [8], mais dont les structures atomiques sont toujours discutées [5] [6].

A l'heure actuelle, les données expérimentales montrent des modes d'empilement légèrement différents des plans de graphène suivant les conditions de graphitisation (croissance effectuée dans un four de recuit à haute température (1430°C) et sous vide secondaire (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar) ou croissance sous UHV par bombardement électronique). Ceci pourrait suggérer que la géométrie d'interface est différente suivant la méthode de préparation.

Pour les échantillons graphitisés dans un four de recuit (équipe d'Atlanta [10, 11]), l'étude de l'interface est rendue difficile en raison de la croissance rapide des plans de C à la surface. En revanche la géométrie d'interface est aujourd'hui déjà mieux connue lorsque la graphitisation est effectuée sous UHV par bombardement électronique à plus faible température (1150°C). En effet les expériences LEED et ARPES de Emtsev *et al.* révèlent l'existence de la structure de bandes du graphène dans un système composé d'un unique plan de C à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ) reconstruit en  $3 \times 3$ -SiC et  $2 \times 2$ -SiC [13]. Ce premier plan est donc peu couplé au substrat (il apparaît de plus désorienté par rapport au réseau cristallin de la surface), ce qui est en contradiction avec notre résultat théorique relatif au plan



tampon. De très récentes expériences STM menées dans notre groupe pour les premiers stades de la graphitisation du SiC(000 $\bar{1}$ ) (non décrites dans ce manuscrit) vont aussi dans le même sens [14]. Elle montrent que le premier plan de carbone existe au-dessus des deux reconstructions de surface en  $3 \times 3$ -SiC et  $2 \times 2$ -SiC, que ce premier plan est désorienté par rapport à elles et qu'il semble peu couplé avec le substrat.

Comme nous le voyons, le problème de l'interface graphène/SiC(000 $\bar{1}$ ) n'est toujours pas clairement résolu. Cette question, très importante du point de vue des propriétés électroniques, nécessite de futures investigations. Dans la suite nous considérerons pour le calcul que des plans de C découplés du substrat.

## 4.2 Existence et conséquences du désordre rotationnel

L'étude qui va suivre est motivée par un paradoxe apparent, issu des expériences de magnéto-transport et de transmission infrarouge effectuées sur des systèmes composés d'au moins une dizaine de plans de C sur un substrat de SiC(000 $\bar{1}$ ). En effet les mesures de transport montrent l'existence d'oscillations de Shubnikov de Haas anormales et du phénomène d'anti-localisation faible, lesquels ne peuvent s'expliquer qu'avec les propriétés liées à la chiralité des électrons d'un monoplan de graphène idéal [1, 2]. De plus les résultats des expériences de transmission infrarouge démontrent la présence d'une dispersion linéaire, elle même caractéristique du monoplan [3]. Or, on sait que l'empilement de type graphite détruit l'équivalence entre les deux sous-réseaux d'atomes d'un plan de C en nid d'abeilles, ce qui a pour effet direct de casser certaines propriétés intrinsèques au plan unique de graphène (comme par exemple la dispersion linéaire aux points K), lesquelles sont pourtant clairement visibles dans les expériences précédemment citées. Il nous faut donc comprendre par quel mécanisme un empilement de plusieurs plans de C peut se comporter comme un ensemble de monoplans de graphène découplés les uns des autres.

Dans la littérature, il était déjà connu que la croissance des plans de C ne s'effectue pas en épitaxie par rapport au substrat de SiC(000 $\bar{1}$ ). En effet les mesures de diffraction LEED montrent un désordre azimutal. Celui-ci était alors interprété comme un désordre de grains similaire au graphite [8] (des grains de multiplans de graphène en empilement AB tournés les uns par rapport aux autres).

Nos collaborateurs (équipe de Edward Conrad à Atlanta) ont effectué une étude plus détaillée de ce désordre azimutal via des mesures de diffraction de rayons X en surface (SXRD dans la suite<sup>1</sup>) et de LEED. Ils ont mis en évidence l'existence d'un désordre rotationnel entre les plans de C adjacents dans un même grain. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à ces résultats expérimentaux, puis nous étudierons l'impact de ce type de désordre sur la structure électronique.

### 4.2.1 Évidence d'un désordre rotationnel

L'étude expérimentale, faite à Atlanta, s'intéresse à des échantillons de 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) graphitisé sous vide secondaire (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar) et à haute

<sup>1</sup>SXRD : Surface X-ray Diffraction

température (1430°C). Le nombre de plans de C est estimé à environ une dizaine au dessus de la surface du substrat. Il faut noter que les échantillons obtenus témoignent d'une grande qualité cristalline (les domaines de graphène peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 400 à 1000 nm [4]). Les clichés de diffraction d'électrons lents (voir figure 4.4) montrent principalement un cercle correspondant au paramètre de maille du graphène ce qui est cohérent avec les précédentes données disponibles dans la littérature [7] [8]. Cependant, le désordre azimutal des plans de C n'est pas ici totalement uniforme. Comme on peut le voir sur la figure 4.4, trois types de directions préférentielles apparaissent<sup>2</sup> sur le cercle relatif au paramètre de maille du graphène :

1. une direction tournée de 30° par rapport au SiC, notée  $R30$ ,
2. deux directions tournées de  $\pm 2.2^\circ$  par rapport au SiC, visibles sur les données SXRD et notées  $R2^\pm$ .

Nous savons déjà qu'un plan de graphène est presque commensurable avec le substrat de SiC dans une maille de  $6R3$ -SiC, et ce pour une cellule de  $13 \times 13$ -G tournée de 30° par rapport à la direction  $1 \times 1$  du SiC. C'est d'ailleurs cette géométrie qui est adoptée lors de la graphitisation du SiC(0001) et qui a été largement étudiée dans la partie précédente. Néanmoins il existe deux autres orientations possibles d'une cellule de  $13 \times 13$  de graphène dans une maille  $6R3$ -SiC. Celles-ci impliquent des rotations de  $\pm 2.204^\circ$  par rapport à la direction du SiC. Au final ces trois orientations (30° et  $\pm 2.204^\circ$ ) peuvent expliquer qualitativement les directions préférentielles obtenus sur les clichés LEED (voir figure 4.4).

Cependant l'étude quantitative des données SXRD (non développée dans ce manuscrit) effectuée par nos collaborateurs prouve l'existence d'un désordre rotationnel entre les plans de graphène et ce sur toute l'épaisseur du film graphitique. Leur travail démontre que les directions privilégiées observées dans le diagramme LEED ne sont pas causées par des domaines isolés de multiplans de graphène en empilement AB et tournés de 30° ou de  $\pm 2.2^\circ$  par rapport au SiC, mais par des désorientations entre les plans de C adjacents (superposés).

Une des désorientations compatible avec les données expérimentales implique une rotation d'un angle de  $30 \pm 2.204^\circ$  entre deux plans de C voisins, lesquels sont donc dans ce cas commensurables entre eux et avec la maille de  $6R3$ -SiC. D'après nos collaborateurs cette désorientation pourrait être favorisée durant la graphitisation (pour les conditions expérimentales utilisées durant le recuit :  $P \simeq 10^{-5}$  mbar et  $T = 1430^\circ\text{C}$ ). Bien que d'autres types de rotations entre plans peuvent et doivent être envisagées pour comprendre l'aspect général des clichés de diffraction et des données SXRD, nous allons nous intéresser en priorité à cette désorientation particulière de  $30 \pm 2.204^\circ$ .

Pour finir notons que la nature de ce mince film graphitique ( $\sim 10$  plans) à la surface du 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ) est différente du graphite turbostratique. D'une part la taille des domaines de même cristallinité du film est plus grande que pour ce type de graphite (respectivement de  $\sim 400 - 1000$  nm et  $\lesssim 100$  nm) et d'autre part les plans de C au-dessus du SiC(000 $\bar{1}$ ) ne semblent pas aléatoirement orientés.

<sup>2</sup>Nous verrons plus loin dans le cadre de nos propres investigations expérimentales (cf 4.3.1.1) que d'autres orientations sont visibles pour une graphitisation de SiC(000 $\bar{1}$ ) effectuée sous UHV.



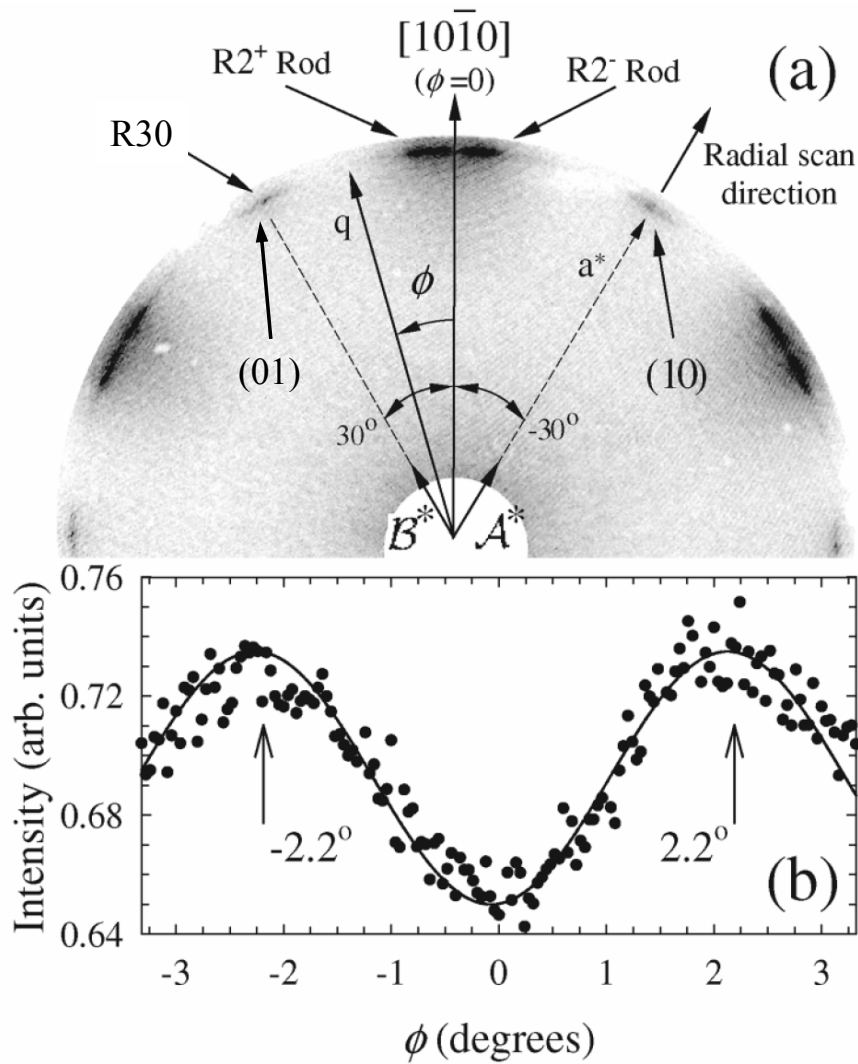


FIG. 4.4 – (a) Image LEED acquise à 67.9 eV pour un système d’une dizaine de plans de type graphène au-dessus d’une surface 4H-SiC(000 $\bar{1}$ ). L’axe central indique la direction  $[10\bar{1}0]$  du SiC. Les arcs de cercle sont compatibles avec le paramètre de maille du graphite ( $|\mathbf{a}^*| = 2\pi/(a\sqrt{3}/2)$  avec  $a = 2.4569\text{\AA}$ ). Ils sont principalement visible à proximité de l’axe  $[10\bar{1}0]$  du SiC (taches  $R2^\pm$ ) ainsi qu’à  $30^\circ$  de ce dernier (taches  $R30$ ). Les vecteurs  $\mathbf{A}^*$  et  $\mathbf{B}^*$  sont les vecteurs de l’espace réciproque relatifs à la symétrie  $6R3$ -SiC, notons qu’aucun spot de  $6R3$ -SiC n’est visible. (b) Scan azimutal en rayons X de part et d’autre de l’axe  $[10\bar{1}0]$  du SiC. On distingue les deux directions privilégiées  $R2^\pm$ .

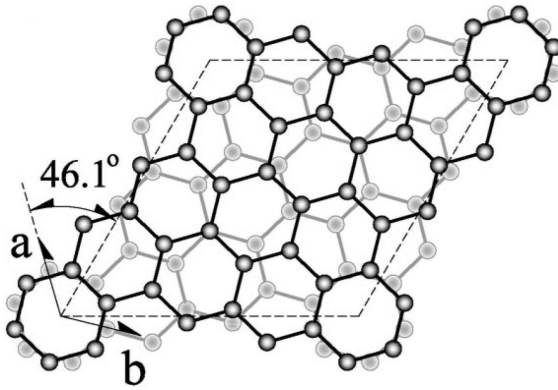


FIG. 4.5 – Représentation schématique de la maille commune en  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 46.1^\circ$  pour deux plans tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle de  $32.204^\circ$ .

## 4.2.2 Effet sur la structure électronique

Nous allons maintenant utiliser le calcul DFT pour sonder l'impact de cette rotation sur les propriétés électroniques d'un biplan de graphène.

### 4.2.2.1 Calculs *ab initio*

Pour un angle de rotation de  $30 \pm 2.204^\circ$ , les deux plans de graphène sont commensurables dans une maille de  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 46.1^\circ$ . Cette maille est représentée sur la figure 4.5. Dans la suite nous appelons « biplan tourné » la structure composée de deux plans de graphène tournés l'un par rapport à l'autre. Bien que cette structure soit commensurable avec la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ), nous ne prenons pas en compte l'effet du substrat. Notons que cette structure a été observée localement par STM [4]. Nous calculons en DFT la structure électronique de ce biplan tourné isolé. La maille  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 46.1^\circ$  est composée de 26 atomes par plan soit 52 atomes au total. La relaxation des positions atomiques ne provoque aucun changement dans la géométrie du biplan tourné. A noter que l'énergie totale calculée du biplan tourné est plus élevée de 1.6 meV par atome que pour le biplan de graphène en empilement AB. L'écart en énergie trouvé est plus faible que celui mentionné dans de précédentes études [15]. La distance entre les plans de graphène est fixée à 3.39 Å. Nous avons fait varier cette distance et nous n'avons trouvé aucun changement qualitatif dans les résultats. Nous avons effectué cette vérification en raison de la mauvaise description des forces de Van der Waals en DFT. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 3, les calculs DFT surestiment la distance entre les plans de C mais décrivent bien la structure électronique des systèmes de type graphite ou multiplans de graphène. Néanmoins le problème des forces de Van der Waals nous interdit de conclure définitivement sur la validité de cet écart d'énergie entre le biplan tourné et le biplan en empilement AB.

La figure 4.6 représente la structure de bandes du biplan tourné, du biplan AB et du monoplan de graphène dans la zone de Brillouin relative à la maille en  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 46.1^\circ$  (les points  $\Gamma$ -K-M sont relatifs à la maille  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 46.1^\circ$ ; les points K de la maille  $1 \times 1$ -G sont translatés aux points K de la nouvelle maille). Une différence remarquable apparaît entre la structure électronique de ces trois systèmes aux points K et à proximité du niveau de Fermi. Comme on peut le voir sur la figure 4.6, la structure de bande du monoplan de graphène a bien la forme d'un « cône de Dirac » (dispersion linéaire et sans gap des bandes  $\pi$ ). Pour le biplan AB, la symétrie entre les deux sous-réseaux d'atomes A et B est brisée ce

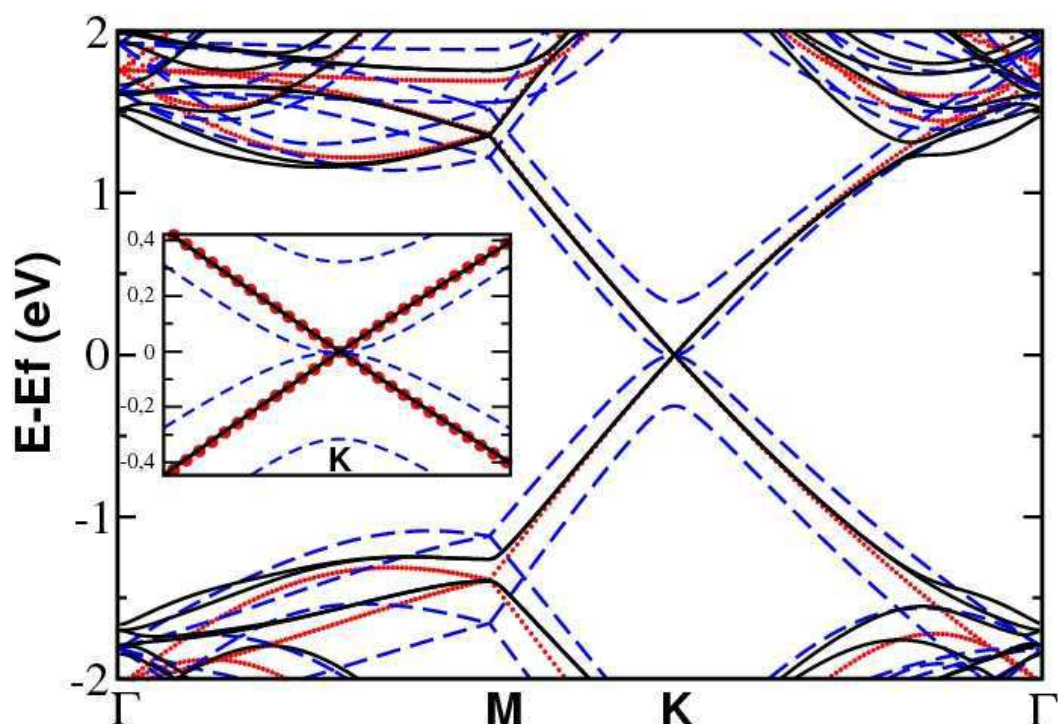


FIG. 4.6 – Structure de bandes calculées en DFT pour trois systèmes différents isolés (sans substrat) dans la maille  $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 46.1^\circ$  : (i) monoplan de graphène en pointillés rouges, (ii) biplan de graphène en empilement AB en tirets bleus, et (iii) biplan tourné de  $30 \pm 2.204^\circ$  en ligne continue noire. L'image insérée est un zoom de la structure de bandes à proximité du point K. On peut voir que les relations de dispersion du monoplan et du biplan tourné se superposent. Il n'y a donc aucune renormalisation de la vitesse pour cet angle de rotation.

qui aboutit à une séparation de deux des bandes  $\pi$  et à une dispersion parabolique [16, 17].

En revanche pour le biplan tourné, la dispersion linéaire est retrouvée. Ce qui implique que les sous-réseaux atomiques A et B sont équivalents. La rotation a donc pour effet de découpler électroniquement les deux plans de C (aux points K et à proximité du niveau de Fermi). La dispersion est identique à celle du monoplan de graphène (les vitesses de Fermi sont égales).

Nous avons aussi calculé la relation de dispersion pour un graphite hypothétique, dans lequel un plan sur deux est tourné de  $30 \pm 2.204^\circ$ . Là aussi on retrouve une dispersion identique à celle du monoplan de graphène.

Ce résultat est très remarquable et assez contre intuitif. Il permet d'expliquer pourquoi on distingue certaines signatures du monoplan de graphène dans un système qui est composé de plusieurs plans de C, tournés les uns par rapport aux autres. Nous allons voir que ce résultat n'est pas restreint à une rotation particulière mais a une portée bien plus large.

#### 4.2.2.2 Autres études

D'autres groupes ont aussi étudié, de manière indépendante, l'effet d'une rotation sur la structure électronique d'un multiplan de graphène. D'une part, l'étude analytique effectuée par Lopes dos Santos *et al.* [18] s'intéresse à des petits angles de rotation entre deux plans de graphène ( $\theta \lesssim 5^\circ$ ). Ils utilisent une description continue en terme de fermions de Dirac de masse nulle. Remarquons que les mailles communes résultantes de rotations à petits angles sont trop grandes pour être étudiées avec les calculs DFT. Par exemple, une rotation de  $2.1^\circ$ , qui laisse les deux plans de C commensurables, implique l'usage d'une supercellule de 2884 atomes. Les auteurs prouvent que ces rotations préservent la structure en « cône de Dirac » pour ce type de biplan tourné avec toutefois une renormalisation de la vitesse de Fermi pour les très petits angles.

D'autre part l'étude effectuée par Latil *et al.* [19] s'intéresse, via des calculs DFT, à des rotations de  $38.21^\circ$  ou de  $43.57^\circ$  pour des biplans et des triplans de graphène. Leurs résultats sont similaire aux nôtres. La rotation entre deux plans successifs préserve la dispersion en « cône de Dirac ». Comme nous ils n'observent aucune renormalisation de la vitesse de Fermi.

Récemment l'étude de Shallcross *et al.* a montré via un développement analytique et par des calculs DFT, que cet effet de découplage électronique était valable pour une désorientation quelconque entre deux plans [20].

Aujourd'hui il apparaît donc que toute rotation entre deux plans de graphène implique une préservation de la structure électronique en « cône de Dirac », avec une renormalisation de la vitesse de Fermi d'autant plus importante que l'angle de désorientation est petit (cette renormalisation n'a été prédite que pour les petits angles de rotations). Seule l'orientation AB ne donne pas de dispersion linéaire.

#### 4.2.3 Résumé

Nos collaborateurs ont démontré expérimentalement la présence d'un désordre rotationnel entre les plans de C à la surface d'un substrat de SiC(000 $\bar{1}$ ), graphitisé en vide secondaire et à haute température. C'est sur ce type d'échantillons composés d'une dizaine de plans de C à la surface, que de précédentes mesures

de magnéto-transport [1] et de transmission infrarouge sous champ magnétique [3] ont été effectuées. Ces dernières mettaient paradoxalement en évidence un comportement de type monoplan de graphène pour des systèmes composés d'au moins une dizaine de plan de C.

Nos calculs DFT nous ont permis de sonder l'effet d'une rotation entre deux plans de C sur la structure électronique. La rotation utilisée a été identifiée dans les expériences XRR et semble être prépondérante dans les échantillons obtenus par nos collaborateurs. Le résultat important est que la structure électronique du biplan tourné est similaire à celle du monoplan de graphène aux points K de la zone de Brillouin et à proximité du niveau de Fermi. Ainsi la dispersion en « cône de Dirac » est préservée même si le film graphitique est composé de plusieurs plans de C empilés les uns sur les autres. Ce résultat permet de comprendre pourquoi la signature du monoplan est présent dans les expériences précédemment citées.

Ce découplage des plans de graphène a aussi été étudié par d'autres groupes théoriques. Actuellement les études montrent que cette préservation du « cône de Dirac » est attendue pour une rotation quelconque entre deux plans successifs. Intuitivement nous pensons que ce découplage peut être détecté par STM. Nous verrons dans la prochaine partie que nos résultats expérimentaux vont dans ce sens.

Ces résultats théoriques ont été publiés avec les travaux expérimentaux de l'équipe de Edward Conrad dans *Physical Review Letters* [4].

## 4.3 Études par Microscopie à effet tunnel

Dans cette partie nous étudions par STM quelques plans de C à la surface d'un échantillon de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ). Au commencement de ce travail, la plupart des études STM se consacraient principalement à la graphitisation de l'autre surface du SiC. Au vu des différents résultats obtenus sur la face SiC(000 $\bar{1}$ ) en transport (bonne mobilité électronique, signature du graphène), en caractérisation de surface (désordre rotationnel entre les plans) et en DFT (découplage des plans de graphène induit par ce type de désordre), il nous a semblé intéressant d'étudier la morphologie et la structure atomique de ce système. Contrairement aux expériences menées à Atlanta, la graphitisation est faite ici sous UHV. Les objectifs de cette étude sont de maîtriser le nombre de plans de C à la surface de notre échantillon, de prouver l'existence d'un désordre rotationnel entre ces derniers, puis d'analyser la nature du désordre (existence ou non d'un désordre rotationnel au sein d'un même plan) et pour finir d'étudier l'impact de celui-ci sur les propriétés électroniques.

### 4.3.1 Croissance et morphologie

Pour nous rapprocher des expériences de transport nous souhaitons obtenir quelques plans de graphène ( $\lesssim 10$  plans) sur la surface de notre échantillon de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) terminée C.

#### 4.3.1.1 Préparation et caractérisation

La préparation de l'échantillon s'effectue sous UHV par bombardement d'électrons et sous contrôle du LEED et de la spectroscopie Auger. Nous suivons la

procédure de graphitisation standard décrite dans de précédents travaux [7, 21]. Notre échantillon est un 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) dopé de type  $n$  (dopage azote d'une densité de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Dans un premier temps la surface de l'échantillon est nettoyée par recuit à  $850^\circ\text{C}$  sous flux de Si. Après chauffage à  $950 - 1000^\circ\text{C}$ , les clichés de diffraction témoignent d'une reconstruction de surface en  $3 \times 3$ -SiC, déjà connue dans la littérature [5]. La graphitisation s'opère pour une température de recuit de  $1150^\circ\text{C}$ . Notons que la température de graphitisation est plus faible sur cette face terminée C que sur la face Si ( $\sim 1350^\circ$  pour la face Si).

Nous avons effectué deux recuits de plusieurs minutes pour deux températures légèrement inférieure et supérieure à  $1150^\circ\text{C}$ . A la fin de ces deux processus la spectroscopie Auger nous permet d'estimer<sup>3</sup> le nombre de plans de C à  $3 \pm 0.5$  et  $5 \pm 0.5$ . Sur les images STM, on n'observe aucune différence entre les deux systèmes. Contrairement à l'étude précédente, on ne distingue par STM aucune structure liée à l'interface ou au substrat. Le nombre exact de plans ne sera donc jamais explicitement précisé dans la suite.

L'image 4.7 est un cliché LEED caractéristique obtenu après graphitisation. On distingue un cercle dont le rayon est relié au paramètre de maille du graphène (ou cercle graphitique) ainsi que la reconstruction  $3 \times 3$ -SiC toujours visible. Si l'on étudie attentivement le cercle graphitique, on remarque que certaines directions sont plus marquées. On distingue trois structures (angles donnés par rapport à la direction du réseau atomique du SiC de surface) :

1. des spots tournés de  $30^\circ$ ,
2. des spots alignés avec la direction  $1 \times 1$  du SiC.
3. des arcs de cercle tournés de  $\sim 15^\circ$ .

Cela démontre l'existence de directions préférentielles dans l'orientation des plans de graphène constituant le film. En effet si le désordre était aléatoire, le cercle obtenu sur les clichés de diffraction serait uniforme.

Comme nous l'avons déjà souligné, les orientations préférentielles observées dans nos échantillons sont différentes de celle recensées dans la partie précédente où la croissance des plans de C est effectuée sous vide secondaire et à plus haute température (voir la figure 4.4). Cette différence provient sûrement des conditions différentes de préparation.

#### 4.3.1.2 Premières images STM : morphologie, contraste atomique et superstructure

Nous effectuons les images STM à courant constant et à température ambiante. La figure 4.8(a) montre une image STM représentative de la surface étudiée. La taille de l'image est de  $150 \times 150 \text{ nm}^2$ . On y voit une seule terrasse atomique sur laquelle on distingue des plis (notés **P** sur la figure 4.8). Ces plis ont une hauteur typique de  $0.5 - 2 \text{ nm}$ . On appelle grains, les zones séparées par les plis **P**, ces grains ont une largeur caractéristique de quelques dizaines de nm. A noter que ces structures **P** ont déjà été observées sur des surfaces de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) graphitisées à plus haute température [22]. On distingue aussi des structures appelées bosses (notées **B** sur la figure 4.8) qui ont une hauteur caractéristique de  $0.2 - 0.4 \text{ nm}$  et qui ont aussi été identifiées dans de précédents travaux [23, 24]. Les images

<sup>3</sup>La spectroscopie Auger a été calibrée grâce aux expériences STM menées sur le graphène épitaxié sur SiC(0001)

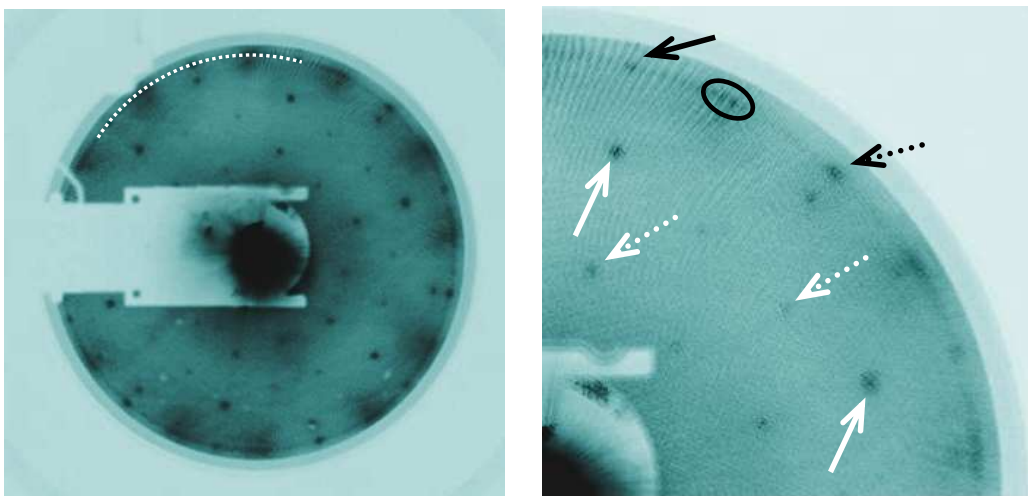


FIG. 4.7 – Cliché LEED obtenu avec une énergie primaire de 78 eV sur un échantillon de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) après un dernier recuit à  $\sim 1150^\circ\text{C}$ . Sur l'image de gauche, qui est le cliché LEED complet, une partie du cercle graphitique est représentée par un arc de cercle en pointillés blancs. Sur l'image de droite (agrandissement de la zone en haut à droite de l'image de gauche), les flèches pleines blanches indiquent des spots  $1 \times 1$  du SiC et les flèches pointillées blanches des spots de  $3 \times 3$ -SiC. Pour le cercle graphitique, la flèche pleine noire indique un spot aligné avec un axe du SiC (qui fait référence pour la suite), la flèche noire pointillée un spot tourné de  $30^\circ$ , l'ovale noir entoure un arc de cercle tourné de  $\sim 15^\circ$ .

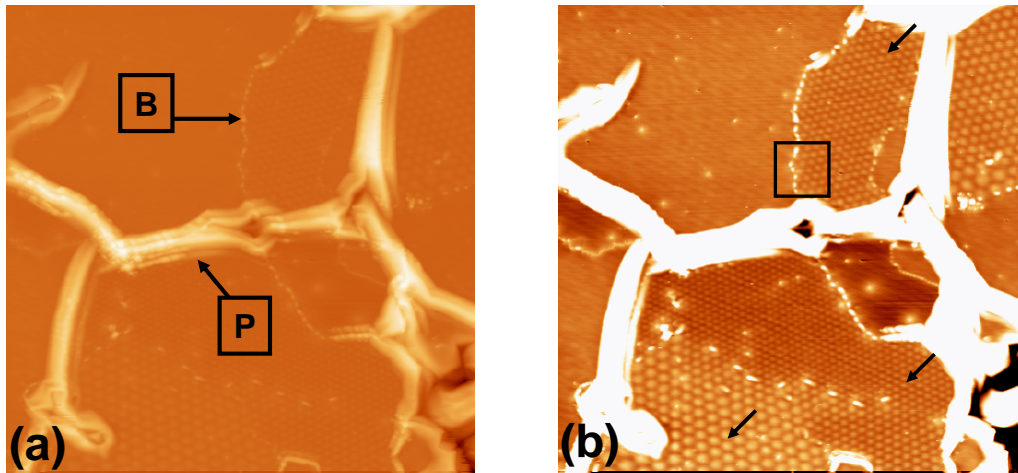


FIG. 4.8 – (a) Grande image STM de  $150 \times 150 \text{ nm}^2$  obtenue sur une surface graphitisée de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ). Certaines structures de type plis **P** ou bosses **B** sont indiquées. La tension tunnel appliquée à l'échantillon est de  $V = 1.0 \text{ V}$  et le courant tunnel est de  $I = 0.1 \text{ nA}$ . L'image (b) est la même image que (a) avec un contraste saturé. Des superstructures hexagonales d'orientations et de périodes différentes sont visibles dans plusieurs régions de la terrasse (quelques unes sont indiquées par des flèches noires). Ces régions sont séparées par des **P** ou des **B**. On peut remarquer la différence d'orientation de ces superstructures entre le haut et le bas de l'image. Le carré noir fait référence à l'image 4.10.

STM obtenues sur les structures **P** et **B** à résolution atomique prouvent qu'elles sont constituées d'un ou de plusieurs plans de graphène courbés à la surface. Ces structures ne sont pas observées dans nos expériences sur la face SiC(0001) (voir chapitre précédent). L'origine des plis et des bosses est inconnue, on peut supposer qu'ils sont causés par la différence des paramètres de dilatation du graphène et du SiC ou par la rencontre de grains poussant indépendamment. Dans certaines publications, ces structures sont considérées comme des précurseurs pour la croissance de nanotubes de carbone à la surface de SiC(000 $\bar{1}$ ) [23, 24].

L'image STM 4.8(b) est la même image que 4.8(a) avec un contraste saturé, ce qui nous permet de mieux distinguer la morphologie des zones plates. Nous observons que la différence de hauteur entre ces différentes régions est de l'ordre de  $\lesssim 0.2 \text{ nm}$ . Cette faible amplitude nous indique qu'il s'agit bien d'une seule terrasse.

Nous avons effectué un grand nombre d'images à résolution atomique à de nombreux endroits de la surface. Comme cela était attendu, le contraste atomique révèle de manière systématique le réseau de Bravais hexagonal du graphène avec un paramètre de maille mesuré de  $0.24 \text{ nm}$  (voir les figures 4.10, 4.11, 4.12 et 4.13). Notons que nous avons aussi observé des superstructures en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  par rapport au réseau de graphène (*R3-G* dans la suite). Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.2.4 du chapitre 3, ce type de superstructure est caractéristique de la structure de bandes du graphène/graphite près du niveau de Fermi (voir les figures 4.10, 4.12). Nos mesures sont donc bien compatibles avec un environnement de type graphène ou graphite.



Nous observons aussi plusieurs superstructures périodiques dans les domaines séparés par les plis et les bosses. Ces superstructures sont de symétrie hexagonale, leur période est de quelques nm (sur l'image 4.8 les périodes sont comprises entre 2.5 et 3.8 nm) et leur corrugation est de l'ordre de 0.2 – 0.4 Å. Elles ressemblent aux superstructures qui ont déjà été observées sur la surface du graphite [25], [26], [27], [28] et qui ont été interprétées comme des figures de Moiré, résultant de la désorientation d'un angle  $\theta$  entre les deux plans de C supérieurs. Notons que ces superstructures avaient aussi déjà été rapportées dans une étude STM d'un échantillon de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) fortement graphitisé à 1800°C [24]. Dans la suite nous allons expliquer pourquoi ces superstructures sont effectivement des figures de Moiré et donc que leur présence prouve l'existence d'un désordre rotationnel entre les plans de carbone successifs.

### 4.3.2 Existence d'un désordre interplan

Nous allons maintenant rappeler ce qu'est une figure de moiré et en quoi cette interprétation est valide pour expliquer nos images STM.

#### 4.3.2.1 Figures de moiré

Un moiré est une figure d'interférences spatiales entre deux réseaux. Ce type d'effet peut être généré lorsque deux réseaux sont tournés l'un par rapport à l'autre d'un certain angle (moiré rotationnel) ou lorsque les périodes de ces deux réseaux sont légèrement différentes. Des figures de Moiré peuvent être observées dans une large gamme de situations, allant du simple effet de contraste entre deux réseaux de lignes désorientés (apparition de bandes sombres et claires) jusqu'au phénomène de « tramage » apparaissant lors de la numérisation d'une photographie.

Pour l'imagerie STM, les figures de moiré sont générées par la périodicité du réseau atomique. Ce phénomène de Moiré a été invoqué pour la première fois dans l'étude de Kuwabara *et al.* [25] pour expliquer l'apparition de superréseaux à symétrie hexagonale sur les surfaces de graphite. Dans ce cas les figures de Moiré sont causées par la rotation d'un angle  $\theta$  des deux plans de C les plus proches de la surface (moiré rotationnel).

L'image 4.9 nous montre la superposition de deux réseaux de type nid d'abeilles similaire à celui du graphène. Ces deux réseaux ont les mêmes périodes et sont tournés d'un angle  $\theta$  l'un par rapport à l'autre. La figure de moiré apparaît clairement. On distingue un effet de contraste optique entre les zones en empilement AA et AB. On nomme  $D$  la période du moiré,  $\varphi$  l'angle formé entre la direction du réseau atomique et l'axe principal de la superstructure. De manière générale, la période de la superstructure hexagonale formée entre deux réseaux de même paramètre de maille  $a$  et tourné l'un par rapport à l'autre d'un angle  $\theta$  suit la relation suivante [28] :

$$D = a/[2 \sin(\theta/2)] \quad (4.1)$$

Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sont reliés par :

$$\varphi = 30^\circ - \frac{\theta}{2} \quad (4.2)$$

Pour expliquer la visibilité des figures de moiré en STM il faut invoquer un effet topographique ou électronique qui suivrait la géométrie de cette superstructure.

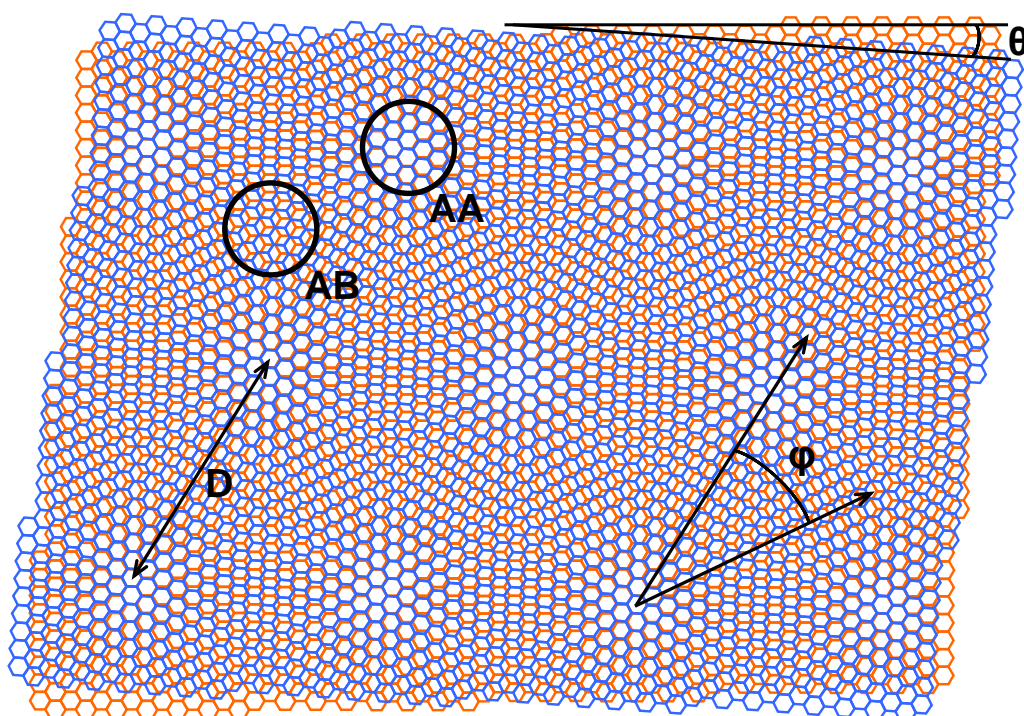


FIG. 4.9 – Représentation schématique d’une figure de Moiré rotationnel entre deux plans de graphène. Les deux plans sont tournés l’un par rapport à l’autre d’un angle  $\theta = 4^\circ$ . L’effet de contraste est très marqué entre les zones d’empilement proche de AA et proche de AB. La distance  $D$  est la période du moiré et l’angle  $\varphi$  est mesuré entre l’axe du réseau cristallin du plan bleu (plan du dessus) et l’axe du moiré.

Nous voyons sur l'image 4.9 que pour une faible désorientation ( $\theta \lesssim 5^\circ$ ) d'un biplan de graphène, certaines zones de la structure sont proches d'un empilement AA, AB ou d'un empilement plus indéterminé. Les calculs *ab initio* de Campanera *et al.* montrent que les zones en empilement AA ont une LDOS plus élevée et donc doivent apparaître plus clairement sur les images STM [29]. Cet argument a été invoqué initialement par Rong et Kuiper [27] suivant de précédents calculs de Charlier *et al.* [30]. Ces considérations sont pertinentes pour les figures de moiré issues de faible désorientations ( $\theta \lesssim 5^\circ$ ), où les zones d'empilement quasiment AA et AB sont suffisamment grandes. Pour des angles de rotation plus élevés, comme c'est le cas dans notre calcul du biplan tourné ( $\theta = 30 \pm 2.204^\circ$ ) le contraste relatif au moiré doit être moins marqué. Notons toutefois que cet effet de contraste suivant les zones d'empilements est toujours discuté.

Les études STM des superstructures observées sur la surface du graphite ont montré que les différents paramètres  $D, \theta$  et  $\varphi$  satisfaisaient les relations (4.1) et (4.2), validant ainsi l'explication en terme de moiré [25, 26, 27, 28]. Notre démarche a donc été de vérifier ce scénario pour les images STM de notre échantillon de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) graphitisé.

#### 4.3.2.2 Présence de Moiré

Dans la suite nous allons montrer quelques exemples de superstructures identifiées comme étant des figures de moiré à la surface de notre échantillon graphitisé de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ). L'identification des superstructures est assez aisée sur les images STM effectuées à proximité des frontières entre les domaines (nous appelons « domaines » les zones où l'on observe un seul et unique moiré). L'image STM 4.10(a) est un zoom effectué sur l'image 4.8(b) (zone encadrée). L'image est prise de part et d'autre de la frontière créée par les bosses. A droite de l'image on voit apparaître une superstructure hexagonale susceptible d'être un moiré, tandis que de l'autre côté de la frontière ce type de contraste est absent. La transformée de Fourier (TF) de cette image est représentée en 4.10(b). On peut voir sur ces deux figures que le réseau atomique lié au graphène en surface tourne de part et d'autre de la barrière, ainsi notre désordre orientationnel existe au sein d'un même plan atomique. On mesure un angle de rotation proche de  $\theta = 5^\circ$ . La période de la superstructure visible sur la droite de l'image est de  $D = 2.8$  nm. Si l'on fait l'hypothèse que le plan de C du dessous est continu, alors sachant que  $\theta = 5^\circ$  et que  $a = 0.246$  nm (paramètre de maille du graphène), la figure de moiré résultante doit avoir d'après la relation (4.1) une période de  $D = 2.82$  nm. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur mesurée.

Nous pouvons noter qu'une superstructure en  $R3\text{-G}$  est visible au niveau des bosses qui forment la frontière entre les zones avec et sans moiré. Cette figure d'interférences est visible de part et d'autre de la frontière, elle est aussi affectée par la rotation de  $\theta = 5^\circ$ .

D'après la relation (4.2), nous pouvons aussi mesurer l'angle entre les axes principaux de la superstructure et du réseau atomique pour identifier une figure de moiré. On prend comme exemple la figure 4.11. La période mesurée de la superstructure est de  $D = 1.5$  nm. D'après (4.1), on calcule  $\theta = 9.44^\circ$  et donc d'après (4.2) on doit avoir  $\varphi = 25.3^\circ$ . Cette valeur est très proche de celle mesurée  $\varphi = 25 \pm 2^\circ$  (la mesure de cet angle est affectée par la dérive thermique du STM).

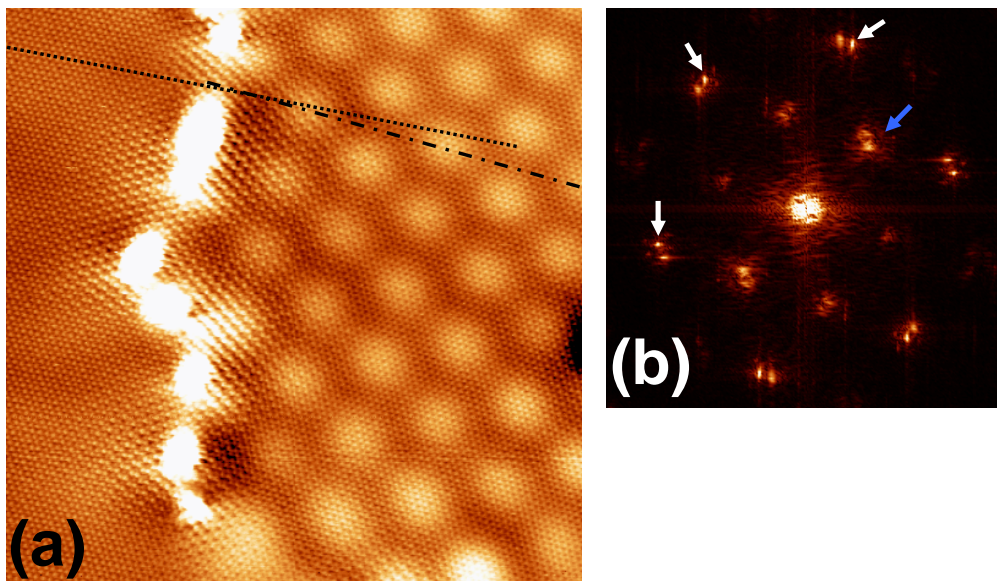


FIG. 4.10 – (a) Image correspondant à la zone encadrée sur 4.8. Image STM de  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , avec des tension et courant tunnel de  $V = -0.25 \text{ eV}$  et  $I = 0.1 \text{ nA}$ . La ligne pointillée (respectivement en tirets) indique la direction du réseau atomique sur la partie gauche (droite) de l'image. Les deux réseaux atomiques sont tournés d'un angle d'environ  $5^\circ$  l'un par rapport à l'autre. L'amplitude de la modulation de la superstructure visible à droite est de  $0.4 \text{ \AA}$ . (b) Transformée de Fourier de (a). Les flèches blanches indiquent trois des six spots de  $1 \times 1\text{-G}$  relatifs au réseau atomique à droite de la frontière. Comme il est attendu les deux groupes de spots de  $1 \times 1\text{-G}$  sont tournés de  $5^\circ$  l'un par rapport à l'autre. La flèche bleue indique un spot de  $R3\text{-G}$ . Les points de  $R3\text{-G}$  suivent aussi la rotation de  $5^\circ$ . La tache centrale contient les spots relatifs au moiré.

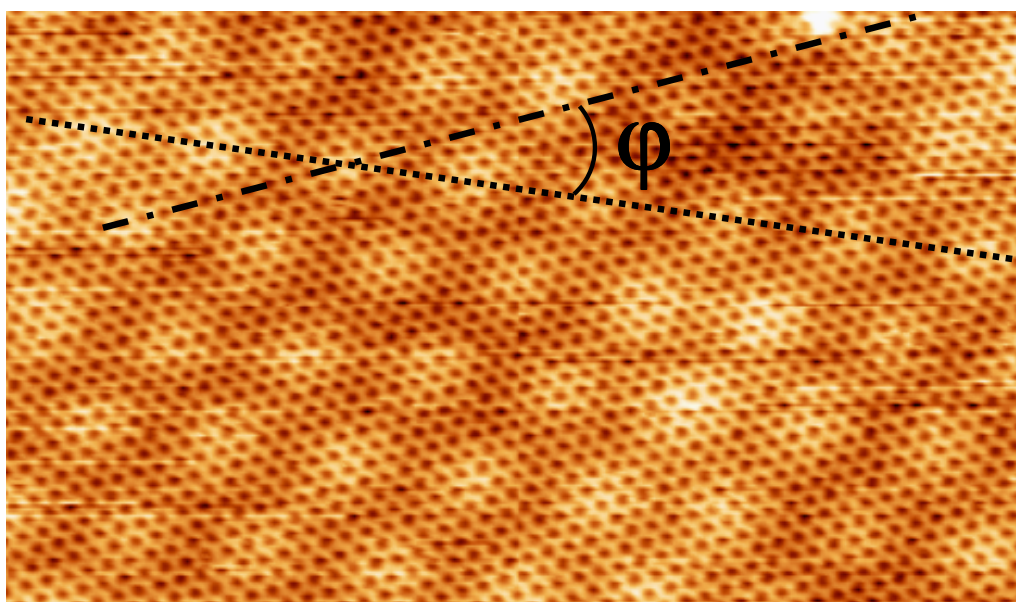


FIG. 4.11 – Image STM de  $12 \times 7 \text{ nm}^2$  à  $V = -0.5 \text{ V}$  et  $I = 0.3 \text{ nA}$  d’une superstructure de période  $D = 1.5 \text{ nm}$ . La ligne pointillée indique une direction de la superstructure et la ligne en tirets une direction du réseau atomique.  $\varphi$  est l’angle entre ces deux directions. On mesure  $\varphi = 25 \pm 2^\circ$  à partir de plusieurs images prises dans cette zone. L’amplitude de la modulation de la superstructure (respectivement de la corrugation atomique) est de  $0.2 \text{ \AA}$  ( $0.35 \text{ \AA}$ ).

Nous avons vérifié les relations (4.1) et (4.2) pour de très nombreuses superstructures, sur des images STM prises à différents endroits de la surface et pour plusieurs valeurs de la tension et du courant tunnel. Nous identifions donc ces superstructures comme étant des figures de moiré causées par une désorientation entre deux plans de C successifs à la surface. D’autres caractéristiques comme la présence des bosses entre les domaines, ou la corrugation typique mesurée sur les superstructures ( $0.2 - 0.4 \text{ \AA}$ ), sont en bon accord avec les figures de moiré observées sur la surface du graphite [26, 27, 28]. Notons que dans certains cas (voir plus loin sur la figure 4.13), une figure de moiré est visible sans qu’il soit observé de désorientation atomique du plan de surface (le plan est continu). Ceci indique que la désorientation du réseau atomique a lieu sur le plan du dessous.

De manière générale nous observons surtout des figures de moiré dont la période  $D$  va de  $1 \text{ nm}$  à  $10 \text{ nm}$ . Ces périodes correspondent à des angles de désorientation entre les plans  $\theta$  allant de  $1.5^\circ$  à  $19^\circ$ . En accord avec les études numériques préalablement citées [29], les superstructures de type moiré dont la période est petite ( $\lesssim 1 \text{ nm}$ ) sont plus difficilement détectables sur les grandes images STM en raison de leur faible corrugation. Néanmoins nous observons une dispersion assez large d’angles de rotations dans l’empilement des plans de graphène à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ).

On trouve également des zones sans aucune figure de moiré visible et qui correspondent vraisemblablement à un empilement AB des plans de C de surface (c’est le cas en haut à gauche de l’image 4.10(a)). Les images STM à résolution atomique montrent le contraste triangulaire attendu pour une surface de graphite, ou d’un multiplan de graphène en empilement AB (voir chapitre 3 section 3.2.2.3).



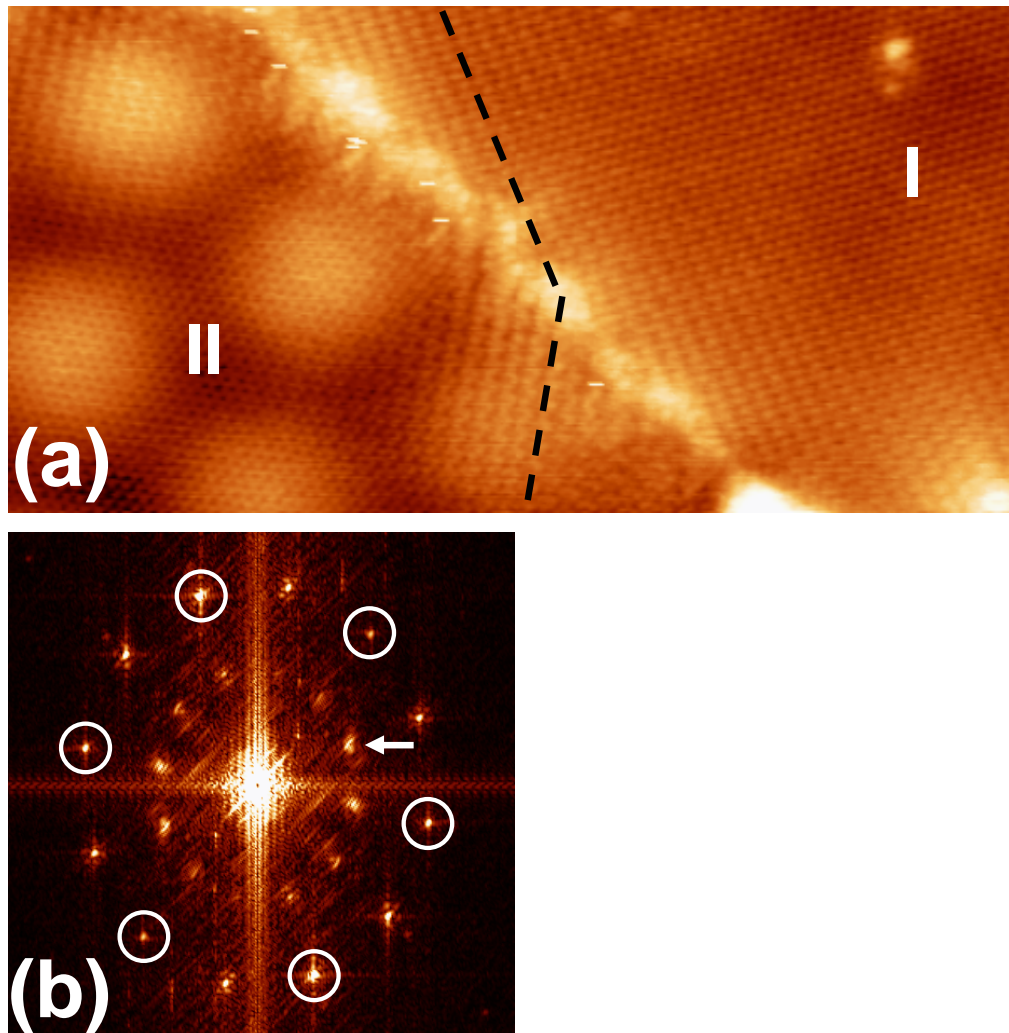


FIG. 4.12 – (a) Image STM de  $22 \times 7 \text{ nm}^2$  prise à  $V = 0.1 \text{ V}$  et  $I = 1.0 \text{ nA}$ . On observe deux régions tournées l'une par rapport à l'autre par un grand angle de rotation  $\theta \sim 27^\circ$ . Aucune structure en  $\mathbf{P}$  ou  $\mathbf{B}$  n'est visible à la frontière. La ligne en tiret indique la direction de la superstructure en  $R3\text{-G}$  pour chaque région I et II. Cette superstructure est générée par la diffusion des électrons sur la frontière. (b) Transformée de Fourier de (a). Les points extérieurs encadrés (respectivement non encadrés) correspondent aux réseaux atomiques des régions I (II). Les points intérieurs (indiqués par la flèche blanche) correspondent à la superstructure en  $R3\text{-G}$ .

Il existe aussi une désorientation des plans de C entre les différents grains (zones séparées par les plis  $\mathbf{P}$ ). Par exemple, on peut voir sur la figure 4.8(b) que les directions principales des superstructures sont désorientées d'environ  $20^\circ$  de part et d'autre du pli horizontal et ce bien que leurs périodes soient quasiment égales. Cela est causé par une désorientation assez grande  $\cong 20^\circ$  des réseaux atomiques de part et d'autre du pli et qui est aussi visible sur les images STM à résolution atomique. En effet pour les figures de moiré à grande longueur d'onde ( $D \geq 2.5$  nm) comme pour l'image 4.8(b), l'angle  $\varphi$  est proche de  $30^\circ$  (avec un écart inférieur à  $3^\circ$ ). Ainsi la rotation de la figure de moiré suit la rotation du réseau atomique. Il devient alors assez aisé d'identifier sur les grandes images STM ( $\sim 100 \times 100$  nm $^2$ ), les différentes orientations entre des grains adjacents du réseau atomique de surface.

Pour terminer cette analyse, nous rapportons deux autres caractéristiques du désordre rotationnel observé sur ce système. D'une part nous avons recensé à plusieurs reprises des désorientations à grands angles ( $20 - 30^\circ$ ) dans le plan de graphène de surface et ce en l'absence de plis  $\mathbf{P}$ . La figure 4.12 est un exemple de ce type de rotation. Notons que sur cette image 4.12(a), les interférences quantiques en  $R3-G$ , très visibles, sont générées par la diffusion des états  $\pi$  sur la zone où les réseaux atomiques des régions I et II se rejoignent. Les directions des superstructures en  $R3-G$  des régions I et II sont indiquées par la ligne pointillée noire. La TF associée à cette image rend compte de cette forte désorientation entre les deux régions (voir la figure 4.12(b)).

D'autre part nous avons aussi observé sur cette surface, des figures de moiré à double périodicité. Bien que l'origine de ce phénomène ne soit pas encore clairement établie [28] tout semble indiquer que ces structures sont causées par l'empilement de trois plans de graphène tournés les uns par rapport aux autres avec différents angles de rotation. De même nous avons observé dans la même image des superstructures de même période mais de corrugation différente. D'après [28], ceci indique une faute d'empilement (rotation) enterrée à un ou deux plans sous la surface. Le désordre rotationnel n'est donc pas limité au plan de surface.

Notre interprétation en terme de moiré, nous permet de comprendre certains aspects de la qualité cristalline de ce système. Nous pouvons conclure qu'il existe un grand désordre rotationnel au sein d'un même plan atomique (intra-grains et inter-grains) pour les plans de graphène générés par graphitisation d'un échantillon de 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) effectuée sous UHV et à  $1150^\circ\text{C}$ . Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il existait une orientation préférentielle marquée dans l'empilement des plans de graphène ainsi que des domaines cristallins plus grands ( $\geq 400$  nm) dans le cas du SiC(000 $\bar{1}$ ) graphitisé à plus haute température ( $1430^\circ$ ) et dans un vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar). Les conditions de préparation sont sans doute à l'origine de ces variations dans la morphologie et l'empilement des plans de graphène.

### 4.3.2.3 Impact sur la structure électronique

Nous avons vu précédemment qu'une désorientation entre deux plans de graphène préserve la structure électronique en « cône de Dirac », qui est *a priori* exclusive au monoplan [4, 18, 19, 20]. Notre but est donc d'aller voir si ce « découplage » électronique peut-être observé sur les images STM. Naïvement nous nous attendons à retrouver le contraste atomique d'un monoplan de graphène isolé, où tous

les atomes (de types  $\alpha$  et  $\beta$  en référence aux sous-réseaux A et B [33]) sont visibles sur les images STM (contraste nid d'abeilles), à la différence de l'asymétrie entre les sites  $\alpha$  et  $\beta$  trouvée pour l'empilement AB (contraste triangulaire) [31, 32, 33].

Dans les études *ab initio* réalisées par Latil *et al.* [19], les images STM simulées en DFT pour le cas d'un triplan de graphène vont dans ce sens. Notons qu'il existe deux restrictions : d'une part le résultat dépend de la séquence d'empilement des plans et de la tension tunnel et d'autre part les calculs sont effectués pour des angles de désorientation ( $\theta = 38.21^\circ$  et  $\theta = 43.57^\circ$ ) plus grands que ceux observés expérimentalement sur nos échantillons ( $\theta$  allant de  $1.5^\circ$  à  $19^\circ$ ).

La préservation de la dispersion linéaire a aussi été démontrée pour de plus faibles angles de rotation dans le cas d'un biplan tourné [18, 20]. Bien qu'aucune image STM n'ait été simulée pour cette configuration, nous pouvons penser par extension que cette désorientation implique elle aussi une faible asymétrie entre les atomes  $\alpha$  et  $\beta$ .

Nos données expérimentales STM vont dans ce sens. En effet nous observons fréquemment un contraste de type nid d'abeilles sur les zones où une figure de moiré est visible (voir l'image 4.11). Pour vérifier que ce contraste atomique n'est pas un artefact causé par la géométrie de la pointe, nous avons effectué des images STM où l'on peut distinguer en même temps une zone où l'empilement est AB (sans moiré) et une zone où le plan de surface est désorienté par rapport au plan du dessous (avec moiré). Généralement on observe bien une plus faible asymétrie entre les deux atomes de la maille sur la zone où les plans sont désorientés que sur la région sans figure de moiré. On peut observer cette différence de contraste sur la figure 4.10(a). Bien que le contraste atomique est essentiellement triangulaire sur toute l'image STM, l'asymétrie mesurée entre les sites  $\alpha$  et  $\beta$  est plus faible sur la région à droite de la frontière. Cela a déjà été observé localement en STM sur du graphite pour une région avec un moiré de grande période (6.6 nm) [27]. Ce changement de contraste n'est pas inattendu sachant que pour un biplan tourné le strict empilement AB est perdu pour une grande partie de la maille commune (voir le schéma d'un moiré 4.9). En particulier l'empilement est supposé être proche d'un empilement AA pour les zones les plus brillantes du moiré [27, 29].

Dans certains cas l'asymétrie entre les atomes  $\alpha$  et  $\beta$  est tellement réduite sur les zones avec moiré que l'on observe un contraste atomique de type nid d'abeilles (atomes  $\alpha$  et  $\beta$  équivalents) et ce pour une gamme de tension tunnel allant de part et d'autre du niveau de Fermi. On peut le voir sur la figure 4.13. Pour 4.13(a), on a une image STM à résolution atomique de deux régions séparées par une frontière composée de structures **B** et explorées avec la même pointe STM (balayage de la pointe perpendiculaire à la frontière). Sur la région de droite on observe une figure de moiré dont la période est de  $D = 2.25$  nm. Les figures 4.13(b)-(e) sont des images STM à faible tension tunnel en états vides (+200 mV pour 4.13(b) et 4.13(d)) ou en états pleins (-200 mV pour 4.13(c) et 4.13(e)) prises de part et d'autre de la frontière (à gauche pour 4.13(b) et 4.13(c), à droite pour 4.13(d) et 4.13(e)).

Il apparaît clairement que le contraste atomique est différent entre la droite et le gauche de l'image. On observe un contraste en nid d'abeilles pour la zone avec moiré et un contraste triangulaire pour l'autre région.

Comme le suggère Latil *et al.* [19], nous ne pouvons pas conclure que ce type d'images STM est une preuve définitive d'un découplage électronique des plans



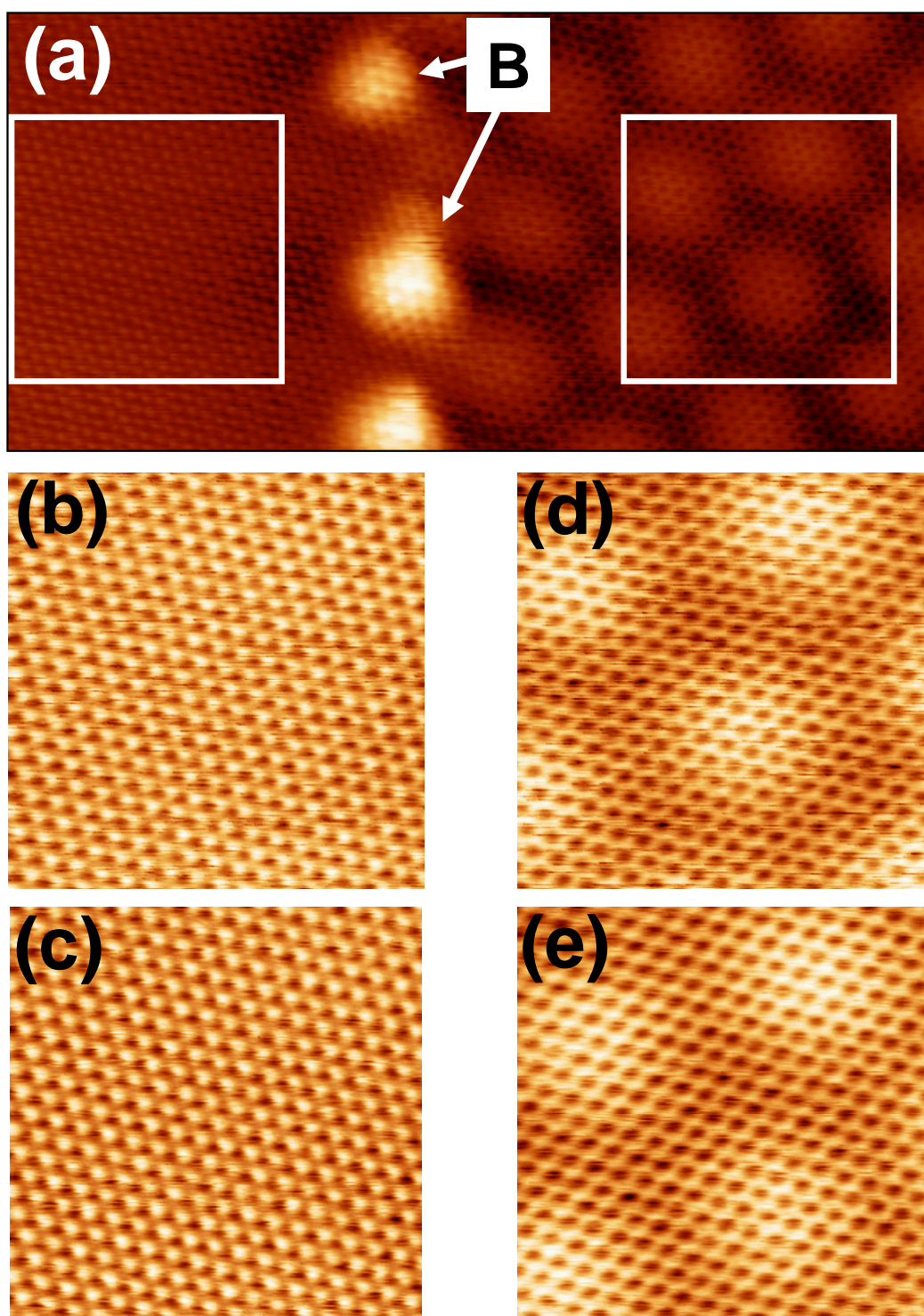


FIG. 4.13 – Exemple de variation du contraste atomique lié à l'empilement. (a) Image STM de  $15 \times 7 \text{ nm}^2$  prise à  $V = 0.5 \text{ V}$  et  $I = 0.4 \text{ nA}$ . La figure de moiré est à droite de l'image. Aucune superstructure n'est visible à gauche. Les images (b) et (c) sont prises dans le carré situé à gauche de l'image (a). On a  $V = 0.2 \text{ V}$  pour (b) et  $V = -0.2 \text{ V}$  pour (c). Les images (d) et (e) sont prises dans le carré situé à droite de l'image (a). On a  $V = 0.2 \text{ V}$  pour (b) et  $V = -0.2 \text{ V}$  pour (c). Les quatre images (b-e) font  $4 \times 4 \text{ nm}^2$ . Le courant tunnel est de  $I = 0.2 \text{ nA}$  pour (b) et (d) et de  $I = 0.4 \text{ nA}$  pour (c) et (e).

de graphène causé par une désorientation (nous n'avons pas accès à la séquence d'empilement sous le plan de surface).

Néanmoins nous considérons que nos résultats sont une indication valable qu'un comportement de type monoplan de graphène peut être trouvé sur un système de plusieurs plans de C tournés les uns par rapport aux autres.

### 4.3.3 Résumé des expériences STM

Notre étude STM a principalement confirmé l'existence d'un désordre rotationnel entre et au sein même des plans de graphène, pour un film composé de quelques plans de carbone à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ). La preuve en est donnée par la présence de figures de moiré de différentes périodes et de différentes orientations dans les images STM de la surface. Ce type de superstructure, déjà étudié pour une surface de graphite, apporte la preuve de l'existence d'une désorientation des plans en surface. Prenant acte de nos calculs *ab initio*, nous avons sondé le contraste atomique des zones avec moiré en vue de détecter une signature du monoplan. Nos données expérimentales semblent indiquer qu'un comportement de type monoplan de graphène peut être trouvé pour un système de multiplans de C désorientés les uns par rapport aux autres.

Ces résultats expérimentaux ont été publiés dans *Physical Review B* [34].

## 4.4 Conclusion et perspectives au sujet du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ )

Comme nous l'avait en partie déjà appris les études antérieures, les propriétés électroniques et structurales du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) sont très étonnantes et différentes de celles observées sur la face terminée Si.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps au système composé de un à trois plans de carbone sur une surface de SiC(000 $\bar{1}$ ). Au commencement de ce travail, nous n'avions aucune information sur la géométrie de l'interface entre le substrat et les plans de C. En raison de ce manque, nous avons entrepris de sonder les propriétés de ce système en supposant que la géométrie d'interface était la même que pour le graphène épitaxié sur SiC(0001). Nos calculs *ab initio* ont révélé des comportements parallèles entre les deux systèmes, comme par exemple pour le premier plan de C qui fait office dans les deux cas de plan tampon et qui en passivant partiellement les liaisons pendantes de la surface, permet aux plans successifs d'adopter la structure électronique de type monoplan/multiplans de graphène. Les récentes données de caractérisation de surface montrent que le problème de l'interface est plus complexe que celui de la face SiC(0001). En effet la structure pourrait varier suivant les méthodes de graphitisation (la croissance par bombardement électronique sous UHV et le chauffage dans un four de recuit effectué sous vide secondaire). Par conséquent cette question demeure ouverte et appelle ainsi à de futurs travaux expérimentaux et théoriques.

Lorsque nous avons débuté cette thèse, les expériences de magnéto-transport et de transmission infrarouge soulevaient un problème très intéressant [1, 2, 3]. En effet ces investigations avaient mis en évidence plusieurs signatures d'un comportement de type monoplan de graphène et ce dans un système constitué de plusieurs plans empilés successivement les uns au-dessus des autres à la surface du SiC(000 $\bar{1}$ ). Nos collaborateurs d'Atlanta ont par la suite prouvé l'existence d'un désordre rotationnel entre les plans de C pour ce même type d'échantillon. Nous avons donc entrepris de calculer la structure électronique d'un biplan de graphène dont les plans sont tournés l'un par rapport à l'autre. Le résultat obtenu est assez contre-intuitif. En effet la rotation de deux plans de C préserve la structure électronique du monoplan de graphène à proximité du niveau de Fermi. Ce résultat a été conforté par plusieurs autres études qui ont démontré ce même type de comportement pour plusieurs angles de rotation. Récemment il a été montré que ce découplage pouvait être attendu pour un angle quelconque de désorientation entre deux plans de graphène successifs. Cet effet permet d'expliquer pourquoi la signature du monoplan de graphène est présente dans les expériences de magnéto-transport et de transmission d'infrarouge. Notons que ce découplage des plans de graphène par simple rotation dépasse le simple cadre du système graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ). En effet ce résultat laisse à penser qu'il serait possible d'obtenir les propriétés particulières et exotiques du monoplan de graphène et ce pour un système plus épais en plans de C et donc *a priori* plus facilement synthétisable (avec toutefois la réserve de l'existence nécessaire d'un désordre rotationnel entre les plans). Ceci ouvre donc un nouveau champ d'investigation. Par exemple une étude récente dans le cadre du graphène exfolié a montré l'utilisation de ce découplage effectif dans un dispositif de type transistor à effet de champ [35].

Pour finir nous avons étudié par STM un système de 3 à 5 plans de graphène

sur SiC(000 $\bar{1}$ ), obtenu par graphitisation sous UHV. Ce travail avait comme double objectif d'analyser la nature du désordre azimutal visible sur les clichés de diffraction et, dans le cas favorable, de sonder cet effet de découplage effectif entre plans tournés. Nous avons mis en évidence l'existence de figures de moiré à la surface, prouvant ainsi l'existence de désorientations entre les plans de C successifs. L'étude du contraste atomique sur les zones présentant ces effets de moiré va dans le sens de ce découplage effectif des plans tournés les uns par rapport aux autres, prédit entre autres par nos calculs DFT.

Bien que les conditions semblent plus favorables pour le graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) que pour le système analogue sur la face Si, plusieurs étapes importantes restent encore à franchir en vue de futures applications en nanoélectronique. En particulier un effort doit être mené pour élucider la géométrie d'interface, point essentiel pour comprendre les propriétés électroniques des premiers plans, comme par exemple le dopage détecté par les mesures de transport [1]. L'étude STM récente faite dans notre groupe [14] va dans ce sens. De plus contrairement au cas de la face SiC(0001), il nous est pour l'instant impossible de proposer un quelconque scénario pour la croissance des plans de C à la surface. Les dissemblances observées suivant les méthodes de graphitisation laisse à penser que ce mécanisme est assez complexe. Malgré ces obstacles, les études les plus récentes semblent faire du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ) un candidat de plus en plus sérieux pour d'éventuelles applications [36, 37].

# Bibliographie

- [1] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *Science*, **312**, 1191, (2006)
- [2] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 136801, (2007)
- [3] M.L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 266405, (2006)
- [4] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud, E.H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 125504, (2008)
- [5] H.E. Hoster, M.A. Kulakov, B. Bullemer, *Surf. Sci.*, **382**, L658, (1997)
- [6] A. Seubert, J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, K. Heinz, *Surf. Sci.*, **454**, 45, (2000)
- [7] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surf. Sci.*, **48**, 463, (1975)
- [8] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, J.-M. Debever, *Appl. Surf. Sci.*, **162**, 406, (2000)
- [9] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. de Heer, P.N. First, E.H. Conrad, C.A. Jeffrey, C. Berger, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 143106, (2006)
- [10] J. Hass, R. Feng, J.E. Millán-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, Z. Zong, P.N. First, W.A. de Heer, E.H. Conrad, C. Berger, *Phys. Rev. B*, **75**, 214109, (2007)
- [11] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veullen, C. Berger, E.H. Conrad, L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 126805, (2007)
- [12] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veullen, L. Magaud, *Phys. Rev. B*, **77**, 235412, (2008)
- [13] K.V. Emstev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley,, *Phys. Rev. B*, **77**, 155303, (2008)
- [14] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, J.-Y. Veullen, *Phys. Rev. B*, **78**, 153412, (2008)
- [15] A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi, *Phys. Rev. B*, **71**, 235415, (2005)
- [16] B. Partoens, F.M. Peeters, *Phys. Rev. B*, **74**, 075404, (2006)
- [17] S. Latil, L. Henrard, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 036803, (2006)
- [18] J.M.B. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres, A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 256802, (2007)
- [19] S. Latil, V. Meunier, L. Henrard, *Phys. Rev. B*, **76**, 201402(R), (2007)
- [20] S. Shallcross, S. Sharma, O.A. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 056803, (2008)

- [21] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, *Surf. Sci.*, **442**, 9, (1999)
- [22] B. An, S. Fukuyama, K. Yokogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **41**, 4890, (2002)
- [23] T. Yamauchi, T. Tokunaga, M. Naitoh, S. Nishigaki, N. Toyama, F. Shoji, M. Kusunoki, *Surf. Sci.*, **600**, 4077, (2006)
- [24] M. Naitoh, M. Kitada, S. Nishigaki, N. Toyama, F. Shoji, *Surf. Rev. Lett.*, **10**, 473, (2003)
- [25] M. Kuwabara, D.R. Clarke, D.A. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2396, (1990)
- [26] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge, N. Venkateswaran, *Phys. Rev. B*, **47**, 15835, (1993)
- [27] Z.Y. Rong, P. Kuiper, *Phys. Rev. B*, **48**, 17427, (1993)
- [28] W.-T. Pong, C. Durkan, *J. Phys. D*, **38**, R329, (2005)
- [29] J.M. Campanera, G. Savini, I. Suarez-Martinez, M.I. Heggie, *Phys. Rev. B*, **75**, 235449, (2007)
- [30] J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, P. Lambin, *Phys. Rev. B*, **46**, 4540, (1993)
- [31] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, J.-Y. Veullen, *Phys. Rev. B*, **76**, 041403(R), (2007)
- [32] G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, T. Li, P.N. First, J.A. Stroscio, *Science*, **317**, 219, (2007)
- [33] S. Hembacher, F.J. Giessibl, J. Mannhart, C.F. Quate, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **100**, 12539, (2003)
- [34] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, J.-Y. Veullen, *Phys. Rev. B*, **77**, 165415, (2007)
- [35] H. Schmidt, T. Lüdtke, P. Barthold, E. McCann, V.I. Falko, R.J. Haug, *cond-mat*, 0809.5025, (2008)
- [36] X. Wu, M. Sprinkle, X. Li, F. Ming, C. Berger, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026801, (2008)
- [37] J. Kedzierski, P.-L. Hsu, P. Healey, P. Wyatt, C. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, W.A. de Heer, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **55**, 2078, (2008)



# Conclusion

Grâce à l'utilisation conjointe des calculs DFT et des expériences STM, nous avons pu sonder assez précisément certaines des propriétés physiques du graphène sur carbure de silicium (SiC). Notre démarche a consisté à approfondir les connaissances sur ce système, à la suite des expériences pionnières (magnéto-transport, ARPES) qui mettaient en évidence un comportement de type graphène idéal (par graphène idéal nous entendons un plan unique d'atomes de carbone en arrangement nid d'abeilles présentant une dispersion linéaire de type « cône de Dirac » à basse énergie) à la surface d'un cristal de SiC fortement recuit.

Au cours de nos investigations le système graphène sur SiC s'est révélé être beaucoup plus complexe que la situation idéale d'un simple plan de carbone complètement découplé du substrat. En effet l'environnement (substrat, autres plans de carbone, ...) agit directement sur les propriétés structurales et électroniques des plans de C générés à la surface du SiC. Une des manifestations les plus visibles est le comportement assez différent de ces plans suivant la terminaison du substrat (face terminée Si (SiC(0001)) ou face terminée C (SiC(000 $\bar{1}$ )) des polytypes hexagonaux du carbure de silicium). Notre étude a permis entre autres d'identifier où se situe véritablement le ou les plans de graphène dans les deux situations.

Pour une surface de SiC(0001) graphitisée, le plan de graphène est en fait le deuxième plan de carbone en épitaxie à la surface. Nos calculs DFT et nos images STM montrent que les structures cristallographique et électronique de ce second plan sont préservées grâce à la forte interaction du premier plan de carbone (ou plan tampon) avec la surface du SiC. L'impact du substrat est si manifeste que ce premier plan est fortement reconstruit et n'a pas la structure de bandes en « cône de Dirac » attendue pour le graphène. Il permet au second plan de carbone d'être pratiquement découplé du substrat.

Cependant le plan de graphène diffère sensiblement du graphène idéal. D'une part les calculs DFT montrent que ce plan est dopé en électrons par transfert de charge en provenance de l'interface et qu'il est faiblement déformé par la présence du plan tampon nanostructuré. D'autre part en raison de l'environnement complexe (états d'interface visibles en STM, plan tampon, ...) on s'attend à ce que des effets plus subtils affectent la structure électronique à proximité du niveau de Fermi (présence d'états peu dispersifs) ou au niveau du point de Dirac (possibilité d'ouverture d'un gap).

Les propriétés intrinsèques du plan de graphène (structure de bandes en « cône de Dirac ») disparaissent dès l'existence d'un troisième plan de carbone à la surface en raison de l'empilement de type graphite. Pour obtenir du graphène la croissance doit donc être contrôlée avec précision et limitée au second plan de carbone.



Pour une surface de SiC(000 $\bar{1}$ ) graphitisée, la situation est très différente. Ici les plans ne croissent pas en épitaxie par rapport au substrat. Les données LEED et SXRD de nos collaborateurs d'Atlanta ainsi que nos propres expériences LEED et STM ont révélé l'existence d'un désordre rotationnel entre les plans de graphène successifs. Nos calculs DFT couplés à d'autres études théoriques ont montré qu'une rotation entre deux plans de graphène préserve la structure électronique en « cône de Dirac ». En d'autres termes il est possible d'avoir plusieurs plans de graphène découplés électroniquement les uns des autres. En accord avec de précédents résultats expérimentaux (magnéto-transport, transmission infrarouge) on peut donc trouver un comportement de type graphène pour différentes étapes de graphitisation d'une surface de SiC(000 $\bar{1}$ ). Nos images STM à résolution atomique renforcent d'ailleurs ce résultat. A noter que ces mêmes images STM montrent que l'empilement des plans de carbone peut être de type graphite à certains endroits de la surface. Malgré le désordre rotationnel on peut donc s'attendre à ce que les propriétés électroniques du graphène ne soient plus localement préservées.

Globalement ce travail a permis de mieux comprendre la physique du système graphène sur SiC. Nous pensons que certains résultats obtenus au cours de cette thèse (existence du plan tampon pour SiC(0001), désordre rotationnel qui induit un découplage électronique entre plans de C successifs pour SiC(000 $\bar{1}$ ), ...) doivent être nécessairement pris en compte pour toute recherche ultérieure sur ce système. On peut mentionner différents développements qui s'inscrivent dans la continuité de cette thèse :

- La structure électronique du graphène épitaxié sur SiC(0001) nécessite de plus amples investigations, en particulier vis-à-vis de l'existence d'un éventuel gap au point de Dirac ou du rôle joué par les états peu dispersifs au niveau de Fermi. L'étude DFT est actuellement en cours.
- La connaissance de la géométrie d'interface graphène/SiC(000 $\bar{1}$ ) est importante pour comprendre la structure électronique des premiers plans de C (dopage en électrons, influence du substrat sur le premier plan à la surface, ...). Les travaux STM sont bien avancés et des calculs DFT sont à venir.
- Il serait intéressant d'effectuer de nouvelles mesures STM pour le cas de quelques plans de C à la surface de SiC(000 $\bar{1}$ ). Des images à haute résolution permettraient de sonder les propriétés électroniques liées à la chiralité des électrons dans le graphène (signature des interférences quantiques autour de défauts statiques). On pourrait ainsi confirmer ou infirmer par STM cet effet de découplage effectif des plans de graphène induit par le désordre rotationnel.
- Nous pensons que l'utilisation du graphène sur SiC doit être envisagée afin de rechercher d'autres effets liés au caractère « pseudo-relativiste » de la structure électronique (paradoxe de Klein, zitterbewegung, ...).

En raison de sa bonne reproductibilité, cette méthode de synthèse semble prometteuse pour de futures applications. Néanmoins il reste encore beaucoup de points à éclaircir pour commencer à envisager de futurs dispositifs basés sur ce système.

- L'impact des états d'interface sur les propriétés de transport du graphène épitaxié sur SiC(0001) doit être mieux compris. Ils pourraient expliquer pourquoi les mobilités électroniques sont plus faibles sur ce système que pour le graphène sur SiC(000 $\bar{1}$ ).
- Il apparaît nécessaire d'élucider le mécanisme de croissance du graphène. Ceci est particulièrement vrai pour le cas de la face SiC(000 $\bar{1}$ ) où l'empilement des plans de C à la surface semble varier suivant la méthode de graphitisation.
- La croissance doit être optimisée afin d'augmenter la qualité cristalline des plans de graphène à la surface.

De nombreux groupes travaillent désormais dans la thématique du graphène sur SiC. Les recherches qui auront lieu dans les prochaines années seront déterminantes pour l'avenir de ce système en « nanoélectronique ».



# Annexe A

## Le graphène par la méthode des liaisons fortes

Nous allons démontrer par la méthode des liaisons fortes quelques-unes des propriétés électroniques du graphène idéal. Cette annexe peut être lue indépendamment du reste du manuscrit.

### A.1 Réseau et motif

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone. Le réseau de bravais du graphène est triangulaire avec un motif de deux atomes (A et B) par maille élémentaire. Le cristal ainsi formé a une structure en nid d'abeilles (voir la figure A.1). On définit les vecteurs de bases par :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3), \quad (\text{A.1})$$

où  $a \simeq 1.42 \text{ \AA}$  est la distance entre deux atomes voisins. On définit les vecteurs qui relient un atome A avec ses trois plus proches voisins (atomes B) :

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1), \quad \delta_3 = a(0, -1). \quad (\text{A.2})$$

De même on écrit les vecteurs du réseau réciproque par :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 1), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1). \quad (\text{A.3})$$

### A.2 Théorème de Bloch et problème des bases

#### A.2.1 Orbitales atomiques

On cherche la fonction d'onde état propre du système, on va donc appliquer le théorème de Bloch. La fonction d'onde se construit à l'aide d'une combinaison d'orbitales atomiques. On ne s'intéresse ici qu'aux orbitales de type  $p_z$  situées sur tous les atomes A et B que l'on note  $|\Phi_A\rangle$  et  $|\Phi_B\rangle$  et :

$$\langle \mathbf{r} | \Phi_A \rangle = \Phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A), \quad \langle \mathbf{r} | \Phi_B \rangle = \Phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B). \quad (\text{A.4})$$

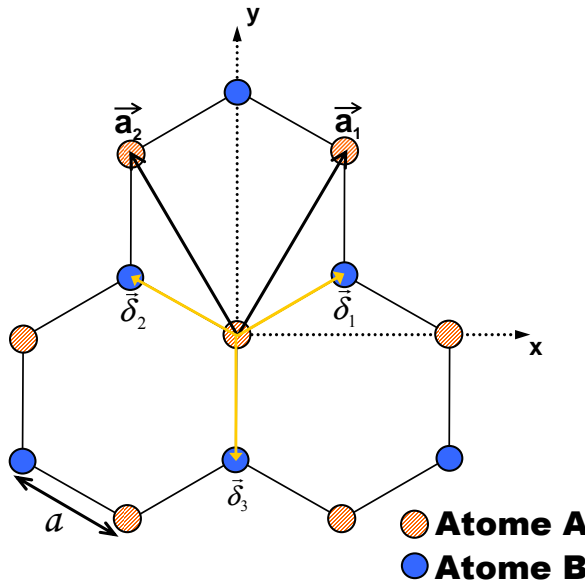


FIG. A.1 – Maille du graphène dans l'espace direct.

Avec  $\mathbf{r}$  le vecteur position et  $\mathbf{R}_j^{A/B}$  le vecteur de l'atome A ou B et  $j$  le numéro de la maille. Remarquons que les orbitales  $sp^2$  ne sont pas importantes pour cette étude. Elles ne font office ici que de « squelette » pour la structure en nid d'abeilles. Nous allons maintenant utiliser deux différentes bases pour décrire le système. En effet, dans la littérature, le choix de la base est souvent implicite, ce qui peut engendrer quelques difficultés d'interprétation. Nous jugeons utile d'explicitier ces différentes méthodes.

### A.2.2 Base de type I : somme sur les mailles élémentaires.

On peut écrire l'état propre  $\Psi_I^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  avec  $I$  l'indice de la base et  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde. On a :

$$\begin{aligned}\Psi_I^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= c_I^A(\mathbf{k})\Psi_I^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + c_I^B(\mathbf{k})\Psi_I^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} (c_I^A(\mathbf{k})\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) + c_I^B(\mathbf{k})\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B)).\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

Ici, on a  $N$  le nombre de cellules élémentaires. Les coefficients  $c_I^{A/B}$  sont choisis pour que  $\Psi_I^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  soit l'état propre de l'hamiltonien du réseau. Ces coefficients permettent d'exprimer  $\Psi_I^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dans la base  $\{\Psi_I^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \Psi_I^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ . On choisit l'origine de la cellule élémentaire confondue avec l'atome A. On a donc  $\mathbf{R}_j^A = \mathbf{R}_j$ , avec  $\mathbf{R}_j$  la position de la maille élémentaire. L'atome B est donc situé en  $\mathbf{R}_j^B = \mathbf{R}_j + \delta_3$ , avec le vecteur  $\delta_3 = \delta_{\mathbf{AB}}$  un des trois vecteurs qui relie un atome A à un de ses plus proches voisins de type B. Ici on a construit l'état propre de manière assez commune, c'est à dire en partant d'une combinaison d'orbitales atomiques, puis en lui attribuant un facteur de phase pour chaque cellule élémentaire afin d'obtenir une onde de Bloch. Nous allons voir maintenant une autre approche.

### A.2.3 Base de type II : somme sur deux sous-réseaux.

Ici, le graphène est décrit comme la somme de deux sous-réseaux d'atomes A et B. L'état propre du système va pouvoir s'écrire comme la somme de deux ondes de Bloch correspondant aux deux sous-réseaux A et B.

$$\begin{aligned}\Psi_{II}^k(\mathbf{r}) &= c_{II}^A(\mathbf{k})\Psi_{II}^{Ak}(\mathbf{r}) + c_{II}^B(\mathbf{k})\Psi_{II}^{Bk}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^A} c_{II}^A(\mathbf{k})\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^B} c_{II}^B(\mathbf{k})\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B).\end{aligned}\quad (\text{A.6})$$

On utilise les mêmes notations que précédemment avec  $II$  l'indice de la base. Ici on attribue un facteur de phase différent pour chaque sous-réseau. On peut donc exprimer notre état propre sur une base  $\{\Psi_{II}^{Ak}(\mathbf{r}), \Psi_{II}^{Bk}(\mathbf{r})\}$ .

En résumé les vecteurs de base s'écrivent :

$$\Psi_I^{A/Bk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A/B}), \quad (\text{A.7})$$

$$\Psi_{II}^{A/Bk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^{A/B}} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A/B}). \quad (\text{A.8})$$

## A.3 Hamiltonien et méthode des liaisons fortes

On décrit l'hamiltonien du système à l'aide de la méthode des liaisons fortes. On attribue à chaque atome une énergie de site,  $\epsilon_A$  pour les atomes de type A et  $\epsilon_B$  pour les atomes de type B. Le hamiltonien contient aussi des énergies de saut  $\gamma$  entre atomes les plus proches voisins (chaque atome a trois plus proches voisins).

$$\begin{aligned}H &= \sum_i (\epsilon_A |\Phi_A^i\rangle \langle \Phi_A^i| + \sum_j \epsilon_B |\Phi_B^j\rangle \langle \Phi_B^j|) - \gamma \sum_{[i,j]} (|\Phi_A^i\rangle \langle \Phi_B^j| \\ &\quad + |\Phi_B^j\rangle \langle \Phi_A^i|)\end{aligned}\quad (\text{A.9})$$

On a  $[i, j]$  qui indique que la somme s'effectue sur les plus proches voisins. En résolvant l'équation aux valeurs propres :

$$H|\Psi_{I/II}^k(\mathbf{r})\rangle = \epsilon(\mathbf{k})|\Psi_{I/II}^k(\mathbf{r})\rangle. \quad (\text{A.10})$$

Avec  $\epsilon(\mathbf{k})$  l'énergie propre ou la relation de dispersion. Pour la base I, on obtient :

$$\begin{aligned}H|\Psi_I^k(\mathbf{r})\rangle &= \sqrt{N} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} [\epsilon_A c_I^A(\mathbf{k})|\Phi_A^j\rangle + \epsilon_B c_I^B(\mathbf{k})|\Phi_B^j\rangle \\ &\quad - \gamma ((e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1) c_I^B(\mathbf{k})|\Phi_A^j\rangle \\ &\quad + (e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1) c_I^A(\mathbf{k})|\Phi_B^j\rangle)]\end{aligned}\quad (\text{A.11})$$

Si on multiplie par  $\langle \Phi_{A/B}^j|$  on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}\epsilon(\mathbf{k})c_I^A(\mathbf{k}) &= \epsilon_A c_I^A(\mathbf{k}) - \gamma(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1)c_I^B(\mathbf{k}) \\ \epsilon(\mathbf{k})c_I^B(\mathbf{k}) &= \epsilon_B c_I^B(\mathbf{k}) - \gamma(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1)c_I^A(\mathbf{k})\end{aligned}\quad (\text{A.12})$$

En effectuant le même calcul dans la base II, il vient :

$$\begin{aligned}\epsilon(\mathbf{k})c_{II}^A(\mathbf{k}) &= \epsilon_A c_{II}^A(\mathbf{k}) - \gamma(e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_3})c_{II}^B(\mathbf{k}) \\ \epsilon(\mathbf{k})c_{II}^B(\mathbf{k}) &= \epsilon_B c_{II}^B(\mathbf{k}) - \gamma(e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_3})c_{II}^A(\mathbf{k})\end{aligned}\quad (\text{A.13})$$

On définit les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned}V_I(\mathbf{k}) &= -\gamma(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1) \\ V_{II}(\mathbf{k}) &= -\gamma(e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\delta_3})\end{aligned}\quad (\text{A.14})$$

L'hamiltonien de type liaisons fortes peut alors s'écrire sur la base  $\{\Psi_{I/II}^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \Psi_{I/II}^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$  :

$$H_{I/II}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \epsilon_A & V_{I/II}(\mathbf{k}) \\ V_{I/II}^*(\mathbf{k}) & \epsilon_B \end{pmatrix}\quad (\text{A.15})$$

### Remarque : expression de $V_{I/II}$ suivant le type de base

En utilisant les relations :

$$\mathbf{a}_1 = \delta_1 - \delta_3 \quad \mathbf{a}_2 = \delta_2 - \delta_3 \quad \delta_3 = a(0, -1).\quad (\text{A.16})$$

On peut exprimer  $V_{II}(\mathbf{k})$  en fonction  $V_I(\mathbf{k})$ . Il vient :

$$V_{II}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\delta_{AB}} V_I(\mathbf{k}) = e^{-ik_y a} V_I(\mathbf{k})\quad (\text{A.17})$$

Cette dernière expression nous permettra de passer très facilement de la base I à la base II.

## A.4 Structure de bandes

### A.4.1 Cas général : dans tout l'espace réciproque

On se place ici dans le cas du graphène « symétrique » (les énergies sur les sites A et B sont égales). Par commodité on fixe  $\epsilon_A = \epsilon_B = 0$ , l'hamiltonien du système devient :

$$H_{I/II}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & V_{I/II}(\mathbf{k}) \\ V_{I/II}^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}\quad (\text{A.18})$$

On cherche la relation de dispersion, on calcule donc  $\det|H - \epsilon(\mathbf{k})I|$  avec I la matrice unité. On a :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \pm|V_I(\mathbf{k})| = \pm|V_{II}(\mathbf{k})|\quad (\text{A.19})$$

Remarquons qu'on peut écrire  $V_{I/II}(\mathbf{k})$  sous la forme :

$$V_{I/II} = |\epsilon(\mathbf{k})|e^{-i\theta_{I/II}(\mathbf{k})}\quad (\text{A.20})$$

Avec  $\theta_{I/II}(\mathbf{k})$  un terme de phase. D'après (A.17) :

$$\theta_{II}(\mathbf{k}) = \theta_I(\mathbf{k}) + \mathbf{k}\delta_3 = \theta_I(\mathbf{k}) - \mathbf{k}\delta_{AB} = \theta_I(\mathbf{k}) + k_y a\quad (\text{A.21})$$

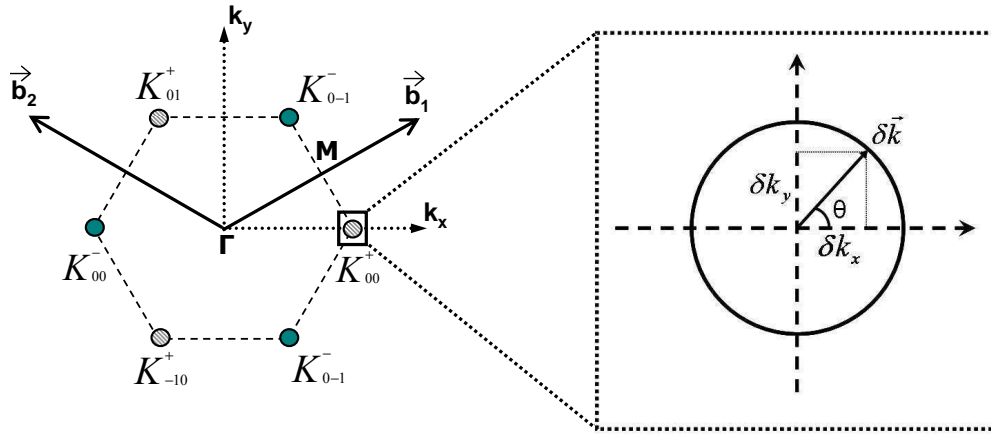


FIG. A.2 – Espace réciproque et points de haute symétrie

Il vient :

$$\begin{aligned} V_I^*(\mathbf{k})V_I(\mathbf{k}) &= \gamma^2(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1)(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1) \\ &= \gamma^2(e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_2)} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_1)} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + \\ &\quad e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 3) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

En utilisant (A.1) on obtient :

$$V_I^*(\mathbf{k})V_I(\mathbf{k}) = \gamma^2 \left( 3 + 2 \cos \sqrt{3}k_x a + 4 \cos \frac{\sqrt{3}}{2}k_x a \cos \frac{3}{2}k_y a \right) \quad (\text{A.23})$$

D'où la relation de dispersion :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \gamma \sqrt{3 + 2 \cos \sqrt{3}k_x a + 4 \cos \frac{\sqrt{3}}{2}k_x a \cos \frac{3}{2}k_y a} \quad (\text{A.24})$$

On remarque que cette relation de dispersion s'annule pour certains points (points de Dirac) de l'espace réciproque que l'on note :

$$\mathbf{K}_{mn}^{\lambda} = \lambda \frac{\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2}{3} + m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 \quad (\text{A.25})$$

Avec  $\lambda = \pm 1$  l'indice de vallée. Il y a deux types de points  $\mathbf{K}$  pour chaque zone de Brillouin élémentaire. Dans la littérature, il est souvent fait référence aux points  $K$  et  $K'$ , les 2 coins de la première zone de Brillouin. Ici on a  $\mathbf{K} = \mathbf{K}_{00}^+$  et  $\mathbf{K}' = \mathbf{K}_{00}^-$  (voir figure A.2). Les orbitales  $p_z$  étant à moitié remplies, chaque bande d'énergie (A.24) est soit complètement pleine ou soit complètement vide. Le résultat important de ce calcul est donc que dans le graphène, les bandes de valence et de conduction se touchent en deux points de la première zone de Brillouin. La surface de Fermi est donc réductible à deux points dans l'espace réciproque.

#### A.4.2 Autour des points de Dirac

On développe (A.24) autour du point  $\mathbf{K}$ . On a avec (A.3) :

$$\mathbf{K} + \delta\mathbf{k} = \left( \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + \delta k_x, \delta k_y \right) \quad (\text{A.26})$$



En développant l'énergie au premier ordre en  $\delta k_x$  et en  $\delta k_y$ , la relation (A.24) devient :

$$\begin{aligned}\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) &\simeq \pm\gamma\frac{3a}{2}\sqrt{(\delta k_x)^2 + (\delta k_y)^2 + O(3)} \\ \epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) &\simeq \pm\gamma\frac{3a}{2}|\delta\mathbf{k}|\end{aligned}\quad (\text{A.27})$$

On voit que la relation de dispersion dépend linéairement de  $\delta\mathbf{k}$  autour du niveau de Fermi et à proximité du point. Un développement autour du point  $K'$  et plus généralement autour des points (A.25) donne évidemment le même résultat. Notons  $v_F$  la vitesse de Fermi ( $\hbar = 1$  dans cette annexe) définie par :

$$v_F = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \frac{3a}{2}\gamma \quad (\text{A.28})$$

On obtient :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) \simeq \pm v_F |\delta\mathbf{k}| \quad (\text{A.29})$$

On a  $v_F \simeq 10^6 \text{m.s}^{-1}$ . Il est intéressant de noter que l'énergie ne dépend que de la norme du vecteur  $\delta\mathbf{k}$  et pas de son orientation dans l'espace réciproque. Ainsi au niveau de Fermi le spectre en énergie des quasiparticules a la forme d'un « cône de Dirac » centré au point K. De plus d'après (A.28) la vitesse de Fermi ne dépend pas de la masse, on pourra alors parler de « fermions de Dirac de masse nulle » dans le graphène.

## A.5 États propres

### A.5.1 Base de type I

On peut écrire l'équation aux valeurs propres dans la base  $\{\Psi_I^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \Psi_I^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$  :

$$H_I(\mathbf{k})\Psi_{I\pm}^k(\mathbf{r}) = \epsilon_{\pm}\Psi_{I\pm}^k(\mathbf{r}) \quad (\text{A.30})$$

D'où :

$$(H_I(\mathbf{k}) - \epsilon_{\pm}(\mathbf{k})I)\Psi_{I\pm}^k(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} -\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) & V_I(\mathbf{k}) \\ V_I^*(\mathbf{k}) & -\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_I^A(\mathbf{k}) \\ c_I^B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

On obtient le rapport :

$$\frac{c_I^B(\mathbf{k})}{c_I^A(\mathbf{k})} = \frac{V_I^*(\mathbf{k})}{\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})} \quad (\text{A.31})$$

**Autour du point**  $K = K_{00}^+$

On cherche l'expression de l'état propre donc de  $V_I^*(\mathbf{k})$  autour du point :

$$\mathbf{K} + \delta\mathbf{k} = \left( \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + \delta k_x, \delta k_y \right) \quad (\text{A.32})$$

On a

$$\begin{aligned} V_I^*(\mathbf{K} + \delta\mathbf{k}) &= -\gamma(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + 1) \\ &= -\gamma(e^{-ik_x \frac{\sqrt{3}}{2}a} e^{-ik_y \frac{3}{2}a} + e^{ik_x \frac{\sqrt{3}}{2}a} e^{-ik_y \frac{3}{2}a} + 1) \\ &= -\gamma(e^{-i\frac{2\pi}{3}} e^{-i\delta k_x \frac{\sqrt{3}}{2}a} e^{-i\delta k_y \frac{3}{2}a} + e^{i\frac{2\pi}{3}} e^{i\delta k_x \frac{\sqrt{3}}{2}a} e^{-i\delta k_y \frac{3}{2}a} + 1) \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Au premier ordre en  $\delta k_x$  et en  $\delta k_y$ , l'expression précédente devient :

$$\begin{aligned} V_I^*(\mathbf{K} + \delta\mathbf{k}) &\simeq -\gamma \left( e^{-i\frac{2\pi}{3}} (1 - i\delta k_x \frac{\sqrt{3}}{2}a) (1 - i\delta k_y \frac{3}{2}a) + e^{i\frac{2\pi}{3}} (1 + i\delta k_x \frac{\sqrt{3}}{2}a) (1 - i\delta k_y \frac{3}{2}a) + 1 \right) \\ &\simeq -\gamma \left( -i\delta k_x \frac{\sqrt{3}}{2}a (e^{-i\frac{2\pi}{3}} - e^{i\frac{2\pi}{3}}) - i\delta k_y \frac{3}{2}a (e^{-i\frac{2\pi}{3}} + e^{i\frac{2\pi}{3}}) \right) \\ &\simeq \frac{3}{2}\gamma a \delta k_x - i\frac{3}{2}\gamma a \delta k_y \end{aligned}$$

Alors

$$V_I^*(\mathbf{K} + \delta\mathbf{k}) \simeq v_F (\delta k_x - i\delta k_y) \quad (\text{A.34})$$

Si on nomme

$$\theta(\delta\mathbf{k}) = \arctan\left(\frac{\delta k_y}{\delta k_x}\right) \quad (\text{A.35})$$

On arrive à

$$V_I^*(\mathbf{K} + \delta\mathbf{k}) \simeq \frac{3}{2}\gamma a e^{-i\theta} |\delta\mathbf{k}| \simeq v_F |\delta\mathbf{k}| e^{-i\theta} \simeq |\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})| e^{-i\theta} \quad (\text{A.36})$$

D'après (A.31) on a :

$$\frac{c_I^B(\mathbf{K} + \delta\mathbf{k})}{c_I^A(\mathbf{K} + \delta\mathbf{k})} = \pm e^{-i\theta} \quad (\text{A.37})$$

On peut alors écrire l'état propre du système :

$$\Psi_{I\pm}^{\mathbf{K}+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\theta} \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

Une fonction d'onde est définie à un facteur de phase près. On trouvera aussi dans la littérature l'expression :

$$\psi_{I\pm}^{\mathbf{K}+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\theta}{2}} \\ \pm e^{-i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.39})$$

**Autour du point**  $K' = K_{00}^-$

On peut aussi calculer l'expression de l'état propre autour du point :

$$\mathbf{K}' + \delta\mathbf{k} = \left( -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} + \delta k_x, \delta k_y \right) \quad (\text{A.40})$$

En suivant le même développement que ci-dessus on trouve :

$$V_I^*(\mathbf{K}' + \delta\mathbf{k}) \simeq -v_F(\delta k_x + i\delta k_y). \quad (\text{A.41})$$

D'où :

$$V_I^*(\mathbf{K}' + \delta\mathbf{k}) \simeq -|\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})|e^{i\theta} \quad (\text{A.42})$$

On écrit alors l'expression de l'état propre autour du point  $K'$  :

$$\Psi_{I\pm}^{\mathbf{K}'+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp e^{i\theta} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i(\theta-\pi)} \end{pmatrix} \quad (\text{A.43})$$

État propre que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$\psi_{I\pm}^{\mathbf{K}'+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\theta}{2}} \\ \mp e^{i\frac{\theta}{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.44})$$

**Autour des points**  $K_{mn}^\lambda$

De manière plus générale, on peut montrer que les précédentes expressions sont valables autour de tous les points  $\mathbf{K}$  définis en (A.25), tel que :

$$\Psi_{I\pm}^{\mathbf{K}_{mn}^\lambda+\delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm\lambda e^{-i\lambda\theta} \end{pmatrix} \quad (\text{A.45})$$

L'expression de l'état propre ne dépend ici que de l'indice de vallée  $\lambda$ .

## A.5.2 Base de type II

Pour calculer ces mêmes états propres dans la base  $\{\Psi_{II}^{A\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \Psi_{II}^{B\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$  on a deux possibilités. Soit on écrit explicitement le développement de la fonction  $V_{II}^*(\mathbf{k})$  autour des points  $\mathbf{K}$ , soit on utilise les relations de passage (A.17) et (A.21). En effet, on a :

$$\frac{c_{II}^B(\mathbf{k})}{c_{II}^A(\mathbf{k})} = \frac{V_{II}^*(\mathbf{k})}{\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})} = \pm\lambda e^{i\theta_{II}} = \pm\lambda e^{i\theta_I} e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_{AB}} \quad (\text{A.46})$$

On va écrire l'expression des états propres autour des six « premiers » points  $\mathbf{K}$  de l'espace réciproque :

$$\begin{aligned} \mathbf{K} = \mathbf{K}_{00}^+ &= \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 2 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, & \mathbf{K}' = \mathbf{K}_{00}^- &= \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} -2 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{K}_{0,1}^+ &= \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, & \mathbf{K}_{1,0}^- &= \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \\ \mathbf{K}_{-1,0}^+ &= \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} -1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}, & \mathbf{K}_{0,-1}^- &= \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Il vient :

$$\begin{aligned}\Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{00}^+ + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\theta} \end{pmatrix}, & \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{00}^- + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp e^{i\theta} \end{pmatrix}, \\ \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{01}^+ + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i(\theta - \frac{2\pi}{3})} \end{pmatrix}, & \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{10}^- + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp e^{-i(-\theta - \frac{2\pi}{3})} \end{pmatrix}, \\ \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{-10}^+ + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i(\theta + \frac{2\pi}{3})} \end{pmatrix}, & \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{0-1}^- + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp e^{-i(-\theta + \frac{2\pi}{3})} \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Que l'on peut aussi écrire sous cette forme :

$$\begin{aligned}\Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{00}^+ + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\theta} \end{pmatrix}, & \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{00}^- + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i(\theta - \pi)} \end{pmatrix}, \\ \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{01}^+ + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i(\theta - \frac{2\pi}{3})} \end{pmatrix}, & \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{10}^- + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i(\theta - \frac{\pi}{3})} \end{pmatrix}, \\ \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{-10}^+ + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i(\theta + \frac{2\pi}{3})} \end{pmatrix}, & \Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{0-1}^- + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i(\theta + \frac{\pi}{3})} \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

Nous voyons que l'expression des états propres dans la base  $II$  est différente de celle dans la base  $I$ . Ici l'expression des états propres dépend explicitement de leur « position » dans l'espace réciproque. En effet avec (A.25), (A.45) et (A.46) on trouve :

$$\Psi_{II\pm}^{\mathbf{K}_{mn}^\lambda + \delta\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \lambda e^{-i(\lambda\theta - \frac{2\pi}{3}(m+n))} \end{pmatrix} \quad (\text{A.48})$$

### Remarque

Nous avons montré précédemment que l'expression des états propres était différente dans la base  $I$  et la base  $II$ . Il faut garder à l'esprit que les grandeurs physiques sont bien évidemment indépendantes de la base choisie. Par exemple, l'état propre du système s'écrit dans le cas général (dans tout l'espace réciproque) avec (A.20) et (A.21) :

$$\begin{aligned}\Psi_I^k(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2N} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} (\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) \pm e^{i\theta_I(\mathbf{k})} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B)) \\ &= \frac{1}{2N} \sum_j \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^A} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) \pm e^{i\theta_I(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^A} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B) \right) \\ &= \frac{1}{2N} \sum_j \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^A} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) \pm e^{i\theta_I(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^B} e^{-i\mathbf{k}\cdot\delta_{AB}} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B) \right) \\ &= \frac{1}{2N} \sum_j \left( e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^A} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) \pm e^{i\theta_{II}(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j^B} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B) \right) \\ &= \Psi_{II}^k(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Nous avons donc bien démontré qu'il s'agit de la même fonction d'onde, bien que son expression soit différente dans les deux bases.

## A.6 Pseudospin et chiralité dans le graphène

On fait souvent référence dans la littérature à des grandeurs comme le pseudospin ou la chiralité dans le graphène. Nous allons expliciter ces notions.

Nous pouvons écrire l'hamiltonien du graphène symétrique dans un espace  $4 \times 4$  ( $\mathbf{K}^+B, \mathbf{K}^+A, \mathbf{K}^-A, \mathbf{K}^-B$ ), tel que :

$$H_{I/II}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & V_{I/II}^{+*}(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ V_{I/II}^+(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_{I/II}^-(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & V_{I/II}^{-*}(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.49})$$

Nous pouvons écrire l'hamiltonien autour du niveau de Fermi. On se placera donc autour des points  $K^\pm$ . On n'utilisera que la base I. En effet comme on l'a vu précédemment l'expression des fonctions  $V_I(\mathbf{k})$  est invariante dans l'espace réciproque (à l'indice de vallée près). On a :

$$H_I(\delta\mathbf{k}) = v_F \begin{pmatrix} 0 & \delta k_x - i\delta k_y & 0 & 0 \\ \delta k_x + i\delta k_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta k_x + i\delta k_y \\ 0 & 0 & -\delta k_x - i\delta k_y & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.50})$$

Notons que l'expression de l'hamiltonien dans la base II est similaire, elle fait juste apparaître un terme de phase qui rend les points  $K_{mn}^\lambda$  inéquivalents.

L'hamiltonien (A.50) peut se réduire à la simple expression :

$$H_I(\delta\mathbf{k}) = v_F \sigma_z \otimes (\sigma_x \delta k_x + \sigma_y \delta k_y) = v_F \sigma_z \otimes \boldsymbol{\sigma} \cdot \delta\mathbf{k} \quad (\text{A.51})$$

ou sous la forme contractée suivante :

$$H_I(\delta\mathbf{k}) = \lambda v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \delta\mathbf{k} \quad (\text{A.52})$$

Avec un opérateur pseudospin tel que :

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y), \quad (\text{A.53})$$

et les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.54})$$

En repartant de l'équation aux valeurs propres, on a :

$$H_I(\delta\mathbf{k})|\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle = \pm v_F |\delta\mathbf{k}| |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle \quad (\text{A.55})$$

$$\sigma_z \otimes \boldsymbol{\sigma} \cdot \delta\mathbf{k} |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle = \pm |\delta\mathbf{k}| |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle \quad (\text{A.56})$$

$$\sigma_z \otimes \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\delta\mathbf{k}}{|\delta\mathbf{k}|} |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle = \pm |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle \quad (\text{A.57})$$

avec l'indice de vallée  $\lambda$  on écrit :

$$\lambda \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\delta\mathbf{k}}{|\delta\mathbf{k}|} |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle = \pm |\Psi_{I\pm}^{\delta\mathbf{k}}\rangle \quad (\text{A.58})$$

d'où

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\delta \mathbf{k}}{|\delta \mathbf{k}|} |\Psi_{I\pm}^{\delta \mathbf{k}}\rangle = \pm \lambda |\Psi_{I\pm}^{\delta \mathbf{k}}\rangle \quad (\text{A.59})$$

On peut donc écrire un nouvel opérateur  $\chi$  appelé « chiralité ». Il est défini par :

$$\chi = \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\delta \mathbf{k}}{|\delta \mathbf{k}|} \quad (\text{A.60})$$

Cet opérateur est la projection du pseudospin sur la direction du vecteur d'onde. Par construction, les états propres de l'hamiltonien sont aussi vecteurs propres de l'opérateur chiralité tel que :

$$\chi |\Psi_{I\pm}^{\delta \mathbf{k}}\rangle = \pm \lambda |\Psi_{I\pm}^{\delta \mathbf{k}}\rangle \quad (\text{A.61})$$

On a donc un nouveau nombre quantique : la chiralité. Cette chiralité est bien définie autour des points  $K^\lambda$  (points de Dirac). Pour les points de type  $K^+$  ( $K$  dans la littérature) la chiralité vaut  $+1$  pour la bande de conduction et  $-1$  pour la bande de valence. Pour les points de type  $K^-$  ( $K'$  dans la littérature) la chiralité vaut  $-1$  pour la bande de conduction et  $+1$  pour la bande de valence. On doit insister sur le fait que cette chiralité n'est pas associée au vrai spin de l'électron (qui n'apparaît pas dans ces équations) mais à un pseudospin, qui est associé au facteur de phase entre les deux composantes de la fonction d'onde. Ces différentes grandeurs sont physiquement bien définies, tant que l'on est proche du niveau de Fermi et à proximité des points  $K^\lambda$ .

Des résultats équivalents à ceux présentés dans cette annexe sont disponibles dans l'article en ligne *arXiv : 0712.0765v1* de C. Bena et G. Montambaux ou dans la revue *Rev. Modern Phys.*, **81**, 109, (2009) de A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov et A.K. Geim.



# Annexe B

## Supercellules utilisées

Dans cette annexe nous décrivons différentes supercellules utilisées pour les calculs DFT dans l'étude du graphène sur carbure de silicium (SiC). Les supercellules sont présentées ici dans le cas de la surface SiC(0001) (voir la section 3.1). Les différents paramètres (paramètre de maille, nombre de biplans de SiC, taille du vide, ...) ont été préalablement testés pour assurer une bonne précision du calcul. Nous utilisons les pseudopotentiels ultradoux et une base d'ondes planes avec une énergie de *cutoff* de 211 eV. A noter que les supercellules sont équivalentes pour les calculs DFT concernant la face SiC(000 $\bar{1}$ ) (voir la section 4.1 du manuscrit).

### B.1 Géométrie simplifiée : $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$

Cette supercellule est utilisée dans le cadre de la géométrie simplifiée en  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$  (notée *R3-SiC*) de l'interface graphène/SiC(0001). La figure B.1 représente la supercellule dans le cas de 3 plans de C en épitaxie sur une surface de SiC(0001). La base est un losange de côté  $L = 5.347 \text{ \AA}$  et la hauteur est de  $H = 48.12 \text{ \AA}$ . Elle est composée de :

- 59, 67 ou 75 atomes suivant un, deux ou trois plans de carbone en épitaxie sur SiC(0001), chaque plan contient 8 atomes de C ( $2 \times 2$ -G).
- L'empilement est de type graphite pour les cas de deux et trois plans de carbone.
- 8 biplans de SiC (chacun composé de 3 atomes de Si et de 3 atomes de C) en géométrie 4H-SiC pour modéliser le substrat.
- 3 atomes d'hydrogène pour saturer les liaisons pendantes de la deuxième surface.
- 15 – 25  $\text{\AA}$  de vide suivant le nombre de plans de C pour modéliser la surface.



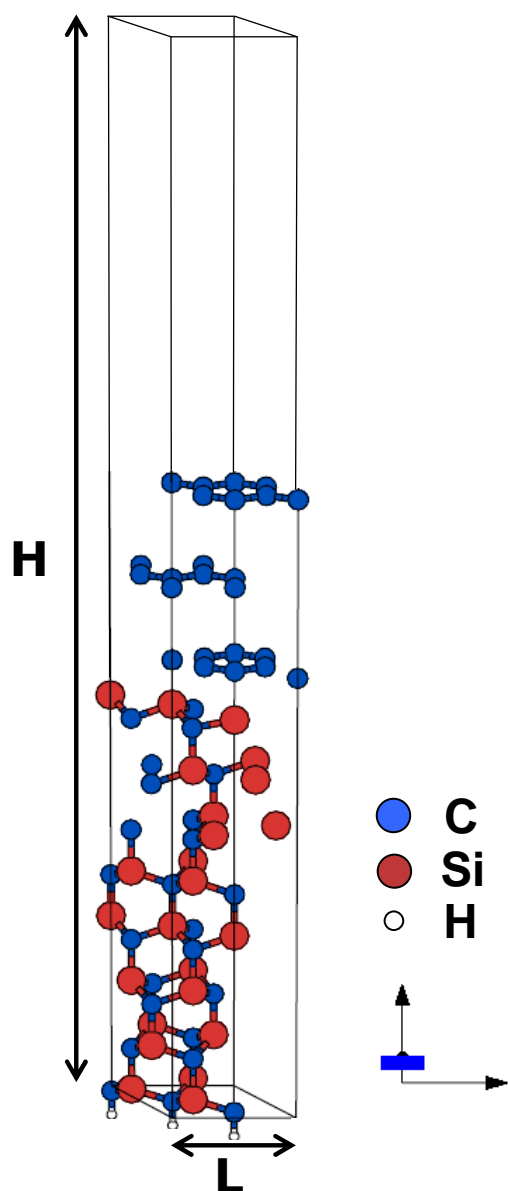


FIG. B.1 – Supercellule utilisée dans le cadre de la géométrie simplifiée en  $R3$ -SiC pour 3 plans de C sur la surface de SiC(0001) (les positions atomiques sont relaxées). La base est un losange de côté  $L = 5.347 \text{ \AA}$ , la hauteur est de  $H = 48.12 \text{ \AA}$ . Les dimensions sont les mêmes pour les calculs DFT de 1 ou 2 plans de C sur SiC(0001).

## B.2 Géométrie d'interface $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$

La géométrie  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$  (ou  $6R3$ -SiC) est la véritable symétrie de l'interface graphène/SiC(0001). Nous avons utilisés ici deux supercellules pour traiter les cas de un et deux plans de carbone en épitaxie sur SiC(0001).

### B.2.1 Première supercellule

On peut voir sur la figure B.2 la supercellule utilisée dans le calcul DFT d'un plan de C en épitaxie à la surface du SiC(0001). Cette supercellule en  $6R3$ -SiC a une base en losange de côté  $L = 32.08 \text{ \AA}$  et une hauteur de  $H = 30.28 \text{ \AA}$ . Elle contient 1310 atomes avec :

- 338 atomes de C pour le plan de type graphène ( $13 \times 13$ -G).
- 432 atomes de Si et 432 atomes de C pour modéliser 4 biplans de SiC dans une géométrie  $4H$ -SiC(0001).
- 108 atomes d'H pour saturer les liaisons pendantes de l'autre face.
- $\sim 18.5 \text{ \AA}$  de vide.

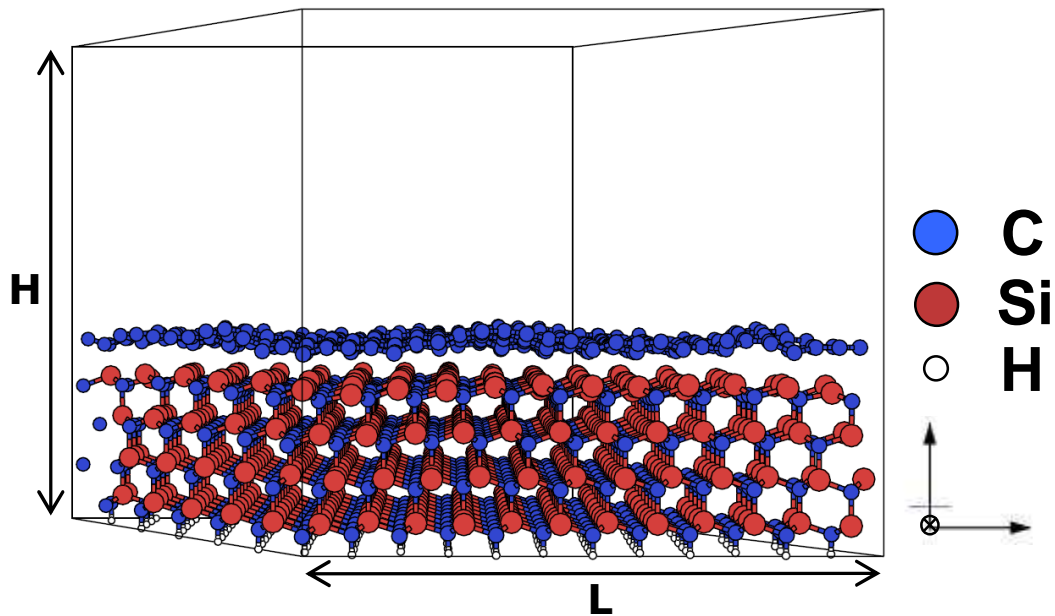


FIG. B.2 – Supercellule utilisée dans le cadre de la géométrie non simplifiée en  $6R3$ -SiC pour 1 plan de C sur la surface de SiC(0001) (les positions atomiques sont relaxées). La base est un losange de côté  $L = 32.08 \text{ \AA}$ , la hauteur est de  $H = 30.28 \text{ \AA}$ .

### B.2.2 Seconde supercellule

L'ajout d'un second plan de graphène à la supercellule précédente rend le calcul DFT très difficile pour nos moyens techniques. Nous avons donc dû diminuer le nombre de biplans de SiC. La figure B.3 montre cette nouvelle supercellule utilisée pour le calcul DFT de deux plans de carbone en épitaxie à la surface du SiC(0001) dans la géométrie d'interface  $6R3$ -SiC. Elle est haute de  $H = 20.19 \text{ \AA}$  et a pour base le même losange de côté  $L = 32.08 \text{ \AA}$ . Elle contient 1216 atomes avec :

- 2 plans de graphène ( $13 \times 13$ -G) en empilement de type graphite ( $2 \times 338$  atomes de C).
- 2 biplans de SiC en empilement hexagonal (216 atomes de C et 216 atomes de Si).
- 108 atomes d'H pour saturer les liaisons pendantes de l'autre face.
- $\sim 10 \text{ \AA}$  de vide.

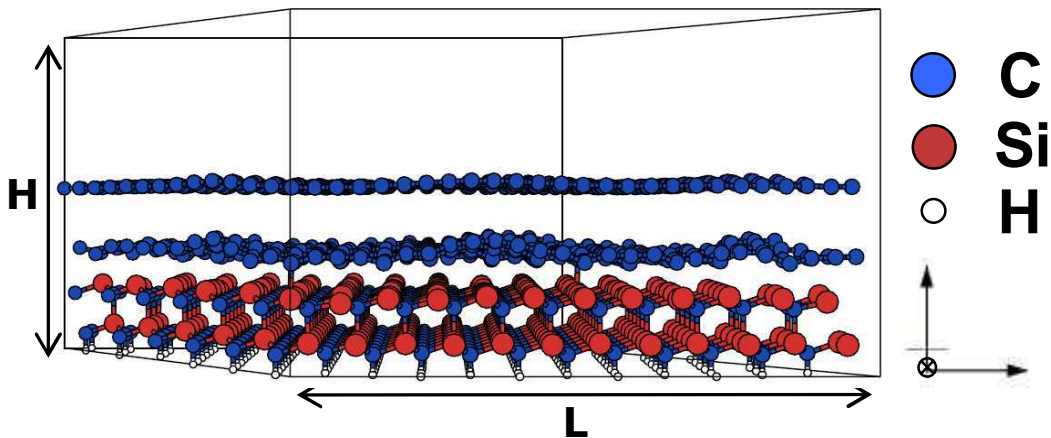


FIG. B.3 – Seconde supercellule utilisée dans le cadre de la géométrie non simplifiée en  $6R3$ -SiC pour 2 plan de C en empilement AB sur la surface de SiC(0001) (les positions atomiques sont relaxées). La base est un losange de côté  $L = 32.08 \text{ \AA}$ , la hauteur est de  $H = 20.19 \text{ \AA}$ .



## Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone formant une structure en nid d'abeilles. Dans le cas idéal, le graphène possède des propriétés physiques étonnantes, comme une structure électronique en « cône de Dirac ». Depuis 2004, il est connu qu'on peut obtenir ce matériau bidimensionnel à partir de la graphitisation du carbure de silicium (SiC). Sur la base de calculs *ab initio* et d'expériences de microscopie à effet tunnel (STM), nous avons entrepris de sonder les propriétés électroniques et structurales du graphène sur SiC et de déterminer en quoi elles sont similaires ou au contraire différentes du graphène idéal.

Ce manuscrit commence par une introduction générale sur la thématique du graphène et se poursuit par une description des deux méthodes utilisées durant ce travail. Il vient ensuite l'exposé de nos résultats obtenus pour le graphène sur la face terminée Si et celle terminée C des polytypes hexagonaux du SiC. Nous avons montré notamment que le premier plan de carbone généré sur la face terminée Si se comporte comme un plan tampon, lequel permet aux autres plans qui le recouvrent d'avoir une structure électronique de type monoplan/multiplan de graphène. D'autres aspects liés à la nature complexe de l'interface comme la présence d'états localisés ou l'existence d'une forte structuration du plan tampon sont également discutés. Pour une surface terminée C suffisamment graphitisée, nos travaux révèlent l'existence d'un désordre rotationnel entre les plans de graphène successifs qui se manifeste sous forme de Moiré sur les images STM. Nous montrons par des calculs *ab initio* qu'une simple rotation permet de découpler électriquement les plans de graphène.

**Mots clefs :** graphène, calculs *ab initio*, microscopie à effet tunnel, carbure de silicium, nanostructure, physique des surfaces, structure de bandes, interface.

## Electronic and structural properties of graphene on silicon carbide

Graphene consists of a single carbon plane arranged on a honeycomb lattice. Because of this peculiar lattice, ideal graphene exhibits outstanding electronic properties such as massless Dirac fermions close to the Fermi energy. From experimental point of view, a convenient way to synthesize graphene is the thermal decomposition of the hexagonal faces of a silicon carbide (SiC) crystal. In the present work, electronic and structural properties of graphene on SiC are studied by *ab initio* calculations and scanning tunneling microscopy. They are compared to the ideal graphene case.

After an introduction on the graphene topic, we describe *ab initio* calculations (based on density functional theory) and scanning tunnelling microscopy which are the two methods used in this thesis. Then we present our different results for graphene on both surfaces of SiC (Si- and C-face, respectively). For the Si-face, we demonstrate the existence of a strong interaction between the substrate and the first carbon layer. This prevents any graphitic electronic properties for this layer (buffer layer). However, the graphitic nature of the film is recovered by the second and the third absorbed layers. For the C-face, we have analyzed by STM thin films made of few graphene layers. We observe superstructures which are interpreted as Moiré patterns due to a misorientation angle between consecutive layers. *Ab initio* calculations are used to demonstrate that a twisted bilayer presents a band structure with the linear dispersion characteristic of isolated graphene.

**Keywords:** graphene, *ab initio* calculations, scanning tunneling microscopy, silicon carbide, nanostructure, surface physics, band structure, interface.