



**HAL**  
open science

# ELABORATION DE GRAPHENE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ET CARACTERISATION

Eléonore Moreau

► **To cite this version:**

Eléonore Moreau. ELABORATION DE GRAPHENE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ET CARACTERISATION. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011. Français. NNT: . tel-00665851

**HAL Id: tel-00665851**

**<https://theses.hal.science/tel-00665851>**

Submitted on 2 Feb 2012

**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 de Lille 1 Sciences et Technologies  
Spécialité Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunication

Par

Eléonore MOREAU

# ELABORATION DE GRAPHENE PAR EPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ET CARACTERISATION

**Soutenu le 09 décembre 2011**

Thèse préparée au sein de l'Institut d'Electronique, de Micro et Nanotechnologies

Composition du jury :

M. Gilles Dambrine	Professeur à l'Université de Lille1, Villeneuve d'Ascq	Président du jury
Mme Laurence Magaud	Directrice de Recherches à l'Institut Néel, Grenoble	Rapporteur
M. Laurent Simon	Directeur de Recherches à l'IS2M, Mulhouse	Rapporteur
Mme Maria-Carmen Asensio	Professeure, Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette	Examinatrice
M. Erik Dujardin	Directeur de Recherches au CEMES, Toulouse	Examineur
M. Xavier Wallart	Directeur de Recherches à l'IEMN, Villeneuve d'Ascq	Examineur
M. Dominique Vignaud	Chargé de Recherches à l'IEMN, Villeneuve d'Ascq	Directeur de thèse



## Table des matières

REMERCIEMENTS.....	i
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 : LE GRAPHENE DANS TOUS SES ETATS : PROPRIETES, FABRICATION ET APPLICATIONS .....	5
CHAPITRE 2 : PROCEDURES EXPERIMENTALES .....	43
CHAPITRE 3 : CROISSANCE DE GRAPHENE EXPLORATOIRE .....	77
CHAPITRE 4 : CROISSANCE MBE DE GRAPHENE.....	93
CHAPITRE 5 : CROISSANCE MBE ASSISTEE PAR FLUX SILICIUM .....	121
CONCLUSION .....	146



# Remerciements

---

Le travail accompli durant ces trois années a été réalisé dans le cadre d'un projet « Xp-Graphene » au sein de l'Institut d'Électronique, de Micro et Nanotechnologies et je remercie Messieurs Alain Cappy et Lionel Buchaillot, directeurs successifs de l'IEMN de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je remercie Madame Laurence Magaud, directrice de recherches à l'Institut Néel et Monsieur Laurent Simon, directeur de recherches à l'IS2M, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je suis très reconnaissante envers Madame Maria-Carmen Asensio, professeure au synchrotron SOLEIL, Monsieur Erik Dujardin, directeur de recherches au CEMES et Monsieur Xavier Wallart, directeur de recherches à l'IEMN d'avoir examiné mon travail et participé à mon jury.

Tous mes remerciements vont à Monsieur Dominique Vignaud, chargé de recherches à l'IEMN, qui a su m'encadrer avec humour et bonne humeur, et m'a enseigné avec pédagogie la croissance MBE, ce qui n'était pas évident au regard de ma formation initiale. Il m'a fait confiance pour manipuler seule le bâti de croissance et je lui en suis reconnaissante.

Si peu aurait été fait en spectroscopie de photoélectrons sans Sylvie Godey, Ingénieure de recherche à l'IEMN, avec qui j'ai beaucoup apprécié d'avoir collaboré pour les expériences au synchrotron SOLEIL qui n'auraient jamais eu lieu sans elle. J'en profite pour remercier chaleureusement l'équipe de la ligne ANTARES qui nous a beaucoup aidé pendant les deux périodes de temps de faisceau : José Avila, scientifique de ligne, qui est retourné au synchrotron un samedi soir pour nous lancer la manipulation, Ivy Razado-Colambo, post-doc, qui est restée tout un weekend, et Maria-Carmen Asensio, professeure et responsable de ligne au synchrotron SOLEIL, et son optimisme que j'admire.

Je n'oublie pas non plus, Fransisco Javier Ferrer Fernandez, post-doc à l'Université de Séville, qui a patiemment analysé quasiment tous mes échantillons (presque une centaine) en microscopie à force atomique, ce qui n'était pas toujours passionnant.

Emmanuelle Pichonat et Mathieu Hureau, maîtres de conférences à l'Université de Lille 1, Ophélie Lancry, ex post-doc au sein du groupe, sont également remerciés pour avoir mené à bien les expériences en spectrométrie Raman.

Je suis reconnaissante envers Jean-Yves Veuillen et Pierre Mallet, chargés de recherches à l'Institut Néel, d'avoir pris du temps pour analyser au mieux de ce qu'ils pouvaient un de mes échantillons en STM.

Mes remerciements vont aussi à Guillaume Defoort, qui a apporté un peu de relief à cette thèse, en réalisant une animation en 3D du bâti de croissance.

Je tiens à remercier Sélim, mon seul et unique collègue de bureau, avec qui je me suis sentie moins seule dans ce grand bureau. Je remercie également les autres membres du groupe (Sébastien, Philippe, Jean-Louis, Christiane, Christophe) avec qui j'ai partagé de bons moments et parfois de longues discussions enrichissantes (rarement en lien avec mon sujet de thèse, et c'est ce qui fait son intérêt).

Ces remerciements ne seraient pas complets si j'omettais de remercier les personnes qui ont participé à la bonne humeur, aux discussions, aux soirées, et qui ont contribué à ma bonne santé morale (dans un ordre purement aléatoire) : Arnaud, Florian, Christophe (je ne t'ai pas oublié), Nhung, Anisha, Floriane, Mathieu, Albert, Thomas, Aurélien, Djamila et tous les autres.

Et enfin, je remercie ma famille pour avoir toujours été à mes côtés.







# Introduction

---

Le mot carbone tire ses origines du latin « *carbo* » qui signifie charbon. Le carbone était déjà connu dans l'Antiquité sous la forme de charbon, mais ce n'est qu'à la fin du XVIIIème siècle que le carbone a été identifié sous d'autres formes, telles que le diamant ou le graphite. A la fin du XXème siècle, il est apparu sous la forme de nouvelles variétés allotropiques, fullerènes et nanotubes. Et pourtant, cet élément qui existe depuis des milliards d'années n'a pas fini de nous surprendre. En effet, au début du XXIème siècle, il a fait la une des journaux scientifiques avec la publication des propriétés inattendues du graphène.

Le graphène est un matériau planaire de structure hexagonale, souvent comparé à un réseau en nid d'abeille, et tire ses propriétés de cette structure : souple, résistant à de fortes pressions, excellent conducteur thermique et électrique, transparent etc. Nous sommes encore loin des applications commercialisables, mais comme précisé par le comité Nobel, les chercheurs Geim et Novoselov ont obtenu ce prix pour avoir donné la preuve de l'existence d'un film 2D de graphène et mesuré ses caractéristiques exceptionnelles, notamment ses propriétés de transport électronique, qui permettent d'envisager de futures applications innovantes.

Pourquoi le graphène est-il aussi attractif ? Pour toutes les applications en microélectronique, d'après la « International Technology Roadmap for Semiconductors », nous sommes arrivés aux limites physiques en ce qui concerne la réduction des dimensions caractéristiques des composants en silicium. Des solutions ont déjà été envisagées, mais de par sa finesse et sa grande mobilité de porteurs, le graphène est un bon candidat pour remplacer le silicium dans certains domaines, notamment quand de grandes mobilités tant pour les électrons que pour les trous sont requises. Le graphène semble également offrir de nombreuses promesses pour toutes les applications de l'électronique flexible.

Il existe plusieurs techniques de fabrication du graphène. Historiquement, la première ayant permis d'isoler un plan unique de graphène repose sur l'exfoliation d'un cristal de graphite à l'aide de ruban adhésif. L'opération est répétée plusieurs fois afin que le film soit suffisamment fin (quelques plans de graphène, voire un seul) avant de le déposer sur un

substrat (le plus souvent, Si/SiO<sub>2</sub>). Cette technique est très utilisée notamment parce qu'elle est simple et peu onéreuse et aussi parce que les propriétés du graphène sont accessibles facilement (mobilité, effet Hall quantique). La seconde méthode repose sur une observation datant de 1975 où lorsqu'un substrat de carbure de silicium est recuit à haute température, il y a sublimation du Si, ce qui induit une réorganisation des atomes de C conduisant à la formation de plan(s) de graphène en surface. Une troisième méthode, qui a suscité un engouement assez récent dans la communauté graphène, repose sur le dépôt par voie chimique sur métaux à partir d'hydrocarbures. Le crackage des molécules en surface est catalysé par le substrat métallique et le carbone ainsi déposé se réorganise en graphène soit directement, soit après des phases de dissolution dans le solide puis de ségrégation en surface.

La compatibilité avec la technologie existante dans les procédés de fabrication en microélectronique élimine l'exfoliation comme méthode de fabrication à grande échelle. Par ailleurs, la croissance par CVD sur métaux est intéressante pour les faibles épaisseurs de graphène et leur homogénéité, mais elle demande de reporter les couches sur un autre substrat. Dans le cas de la graphitisation, le processus est bien maîtrisé sur la face Si du SiC, mais les mobilités sont limitées par le couplage électronique avec le substrat. Sur la face C, il est observé une forte déstructuration du substrat après l'obtention de plusieurs plans de graphène. La réalisation de fines épaisseurs est difficilement maîtrisée sur cette face, notamment du fait de la vitesse élevée de croissance dans ce cas. De plus, la graphitisation impose des températures de recuit élevées ( $\geq 1200^{\circ}\text{C}$ ).

Nous proposons une alternative à la graphitisation, consistant à ajouter le carbone au lieu de supprimer le silicium à la surface d'un substrat de SiC. Cette technique de croissance, l'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy en anglais, ou MBE), nécessite l'utilisation d'une source externe d'atomes de C, une cellule de carbone solide dans notre cas. Cette technique est bien maîtrisée pour la croissance d'hétéro-structures de semi-conducteurs III-V au sein du laboratoire. L'objectif de ma thèse est donc d'utiliser ce savoir-faire et d'étudier la croissance épitaxiale par jets moléculaires du graphène. Le carbure de silicium a été choisi comme substrat pour limiter les problèmes de désaccord de paramètres de maille tout en conservant l'avantage de la compatibilité technologique. Du fait de

l'utilisation du même substrat qu'en graphitisation, nous allons souvent être amenés à comparer les propriétés du graphène obtenu par MBE et par graphitisation.

Ce manuscrit de thèse comporte cinq chapitres organisés comme suit :

- Une étude bibliographique présente les principales caractéristiques du graphène et différentes techniques de fabrication. Le processus de graphitisation est plus particulièrement abordé du fait de l'utilisation dans ce travail du même substrat SiC. Des détails sur ce dernier matériau sont aussi brièvement rappelés.
- Une deuxième partie décrit la technique de croissance par épitaxie par jets moléculaires dédiée au cas particulier du graphène, notamment le bâti d'épitaxie utilisé dans la cadre de ce travail. Les différentes techniques de caractérisation des films de graphène sont ensuite présentées, en insistant sur les techniques de spectroscopie de photoémission d'électrons (XPS), éventuellement résolue angulairement (ARPES), qui ont plus particulièrement été mises en œuvre.
- La première phase exploratoire de croissance du graphène par MBE constitue la troisième partie. En utilisant la cellule carbone à son flux maximal, cela a permis de mettre en évidence la gamme de température restreinte pour laquelle la croissance par MBE est possible tout en s'affranchissant des problèmes de graphitisation.
- Ce quatrième chapitre présente les conditions de croissance optimisées en MBE, permettant d'obtenir du graphène sur SiC. Les caractéristiques électroniques (structure de bandes de valence, transport) et structurales y sont détaillées.
- Enfin, la dernière partie présente un procédé d'amélioration de la qualité du graphène, obtenue grâce à un élargissement vers les hautes températures de la gamme de croissance utile. Celui-ci est induit par l'utilisation d'un flux de silicium externe afin d'empêcher le processus de graphitisation. Ce chapitre clôt la description des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse, et permet d'envisager les perspectives de cette technique de croissance dans la conclusion.



**Chapitre 1: le graphène dans tous ses états : propriétés,  
fabrication et applications**

## Table des matières

<b>CHAPITRE 1: LE GRAPHENE DANS TOUS SES ETATS : PROPRIETES, FABRICATION ET APPLICATIONS.....</b>	<b>5</b>
<b>I. UNE BREVE INTRODUCTION AU CARBURE DE SILICIUM .....</b>	<b>7</b>
A. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET POLYTYPES .....	7
B. UTILISATION .....	8
<b>II. INTRODUCTION AU GRAPHENE.....</b>	<b>9</b>
A. HISTOIRE SIMPLIFIEE DU GRAPHENE .....	9
B. CRISTALLOGRAPHIE ET STRUCTURE DE BANDES DU GRAPHENE .....	10
C. QUELQUES APPLICATIONS POTENTIELLES.....	14
<b>III. FABRICATION DU GRAPHENE .....</b>	<b>14</b>
A. EXFOLIATION.....	15
B. CVD SUR METAUX .....	17
C. GRAPHITISATION SUR SiC .....	18
1. <i>Historique</i> .....	18
2. <i>Processus de graphitisation sur SiC face Si</i> .....	19
a) Préparation de surface.....	19
b) Caractéristiques de la graphitisation sur la face Si.....	19
3. <i>Graphène obtenu sur la face C du SiC</i> .....	23
a) Reconstructions (3x3) et (2x2) .....	24
b) Orientation du graphène .....	24
c) Découplage des plans de graphène sur la face C .....	26
4. <i>Variantes de la graphitisation</i> .....	27
5. <i>Mobilités des porteurs dans le graphène</i> .....	29
a) Sur la face Si .....	29
b) Sur la face C.....	29
D. CROISSANCE DIRECTE DU GRAPHENE .....	30
<b>IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>32</b>

L'objectif de ce chapitre est de rappeler synthétiquement les propriétés du graphène et les résultats significatifs. Etant donné les choix relatifs à la technique de croissance mise en œuvre dans ce travail, les caractéristiques essentielles du substrat SiC sont d'abord détaillées. Les principales propriétés et les applications du graphène sont décrites dans une seconde partie, ainsi que les différents modes de fabrication.

## **I. Une brève introduction au carbure de silicium**

Le carbure de silicium est un semi-conducteur composé de carbone et de silicium dont le motif cristallographique contient autant de Si que de C, soit un rapport stœchiométrique égal à 1. Il est très peu présent à l'état naturel, seulement dans certaines roches ou quelques météorites [1]. Le SiC disponible aujourd'hui est donc entièrement de synthèse. Les fabricants de SiC (CREE, SiCrystal, Norstel, ...) commercialisent actuellement des substrats de 2 à 4 pouces de diamètre, d'un coût élevé ( $\approx 3000$  \$ pour un substrat semi-isolant de 2 pouces).

### **A. Structure cristallographique et polytypes**

L'arrangement atomique du carbure de silicium est similaire à celui du GaAs, formant des orbitales hybrides de type  $sp^3$ , où les atomes premiers voisins sont de nature chimique différente. Dans le SiC, chaque atome de Si (respectivement C) est entouré par quatre atomes de C (Si) formant ainsi un tétraèdre régulier (Figure 1. 1a). La distance interatomique C-Si est de 1.89 Å, elle se situe entre celles du silicium (Si-Si) de 2.35 Å et du graphite (C-C) de 1.42 Å. L'électronégativité du carbone (2.55) étant plus élevée que celle du silicium (1.8), les liaisons covalentes ont une contribution ionique de 12%. L'empilement des tétraèdres forme des biplans de carbone et silicium (Figure 1. 1b). La distance inter-biplan est de 2.52 Å et la densité atomique de C dans un biplan est de 12.2 atomes/nm<sup>2</sup> (elle est de 38.2 atomes/nm<sup>2</sup> dans le graphène). Il existe deux empilements possibles des tétraèdres l'un par rapport à l'autre: soit en décalé et l'empilement est continu (Figure 1. 1c), soit éclipsé quand le second tétraèdre est pivoté de 60° par rapport au premier (Figure 1. 1d). La structure cubique zinc blende est constituée uniquement d'empilements décalés, alors que la structure cristalline hexagonale wurtzite est ordonnée par un enchaînement de séquences décalées et éclipsées. Ces deux structures donnent lieu aux principaux polytypes du SiC. Les plus communs sont les



polytypes 4H (Figure 1. 1e), 6H (Figure 1. 1f) et 3C. Les deux premiers ont été utilisés dans cette thèse, car ce sont les seuls pour lesquels des méthodes fiables de croissance sont connues. L'orientation cristalline est définie selon les indices de Bravais-Miller ( $hkl$ ) où  $i = -h - k$ . Quand on considère un monocristal dont la normale à la surface est la direction d'empilement des biplans, la structure du SiC impose au substrat de se terminer d'un côté par un plan de silicium, il s'agit de l'orientation standard nommée face Si et notée (0001), de l'autre côté par un plan de carbone et on parle alors de face C (000-1) (Figure 1. 1f).

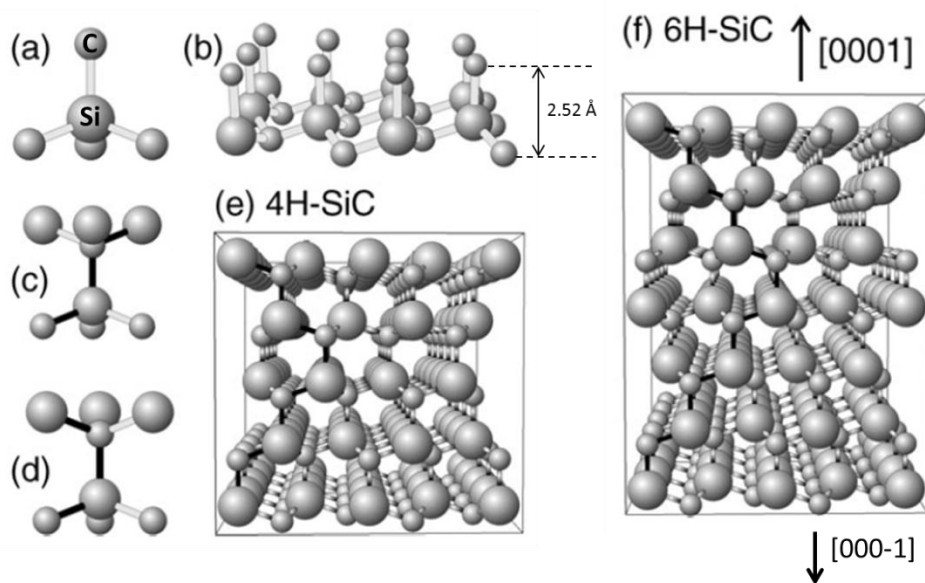


Figure 1. 1. Structure atomique du SiC [2]: (a) tétraèdre avec un atome de Si relié à 4 atomes de C (C-Si = 1.89 Å); (b) biplan de C et Si constituant le SiC ; empilements de 2 tétraèdres en configuration décalée (c) et éclipse (d); polytypes hexagonaux 4H (e) et 6H (f). Les orientations [0001] et [000-1] correspondent à une surface terminée par un plan de Si ou de C, respectivement.

## B. Utilisation

D'abord utilisé comme abrasif, son potentiel a été mis en avant dans le domaine de l'électronique après la découverte par Round de l'électroluminescence dans une jonction métal-semiconducteur à base de SiC [3]. De nos jours, il est principalement employé dans les composants optoélectroniques (comme substrat pour la fabrication des LED à base de GaN), de hautes-fréquences, de puissance et à haute température, là où d'autres matériaux ne fonctionnent plus. Le SiC est maintenant utilisé pour la fabrication du graphène et ce

procédé est décrit dans la partie III.C. Quelques propriétés sont rappelées dans le tableau suivant (Tableau 1) et comparées à celles du GaAs et du Si.

	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC	GaAs	Si
Paramètres de maille (a,c) (Å)	3.08, 10.08	3.08, 15.12	4.36	5.65	5.43
Bande interdite (eV)	3.26	3.03	2.39	1.43	1.12
Champ électrique de claquage (V/cm)	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^6$	$1 \times 10^6$	$4 \times 10^5$	$3 \times 10^5$
Mobilités des électrons ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à 300K	900	400	900	8500	1400
Mobilités des trous ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à 300K	120	90	40	400	450
Conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ) à 300K	3.7	4.9	3.6	0.5	1.5

Tableau 1 : quelques propriétés du SiC (4H, 6H et 3C) comparées à celles du Si et du GaAs [4], [5]

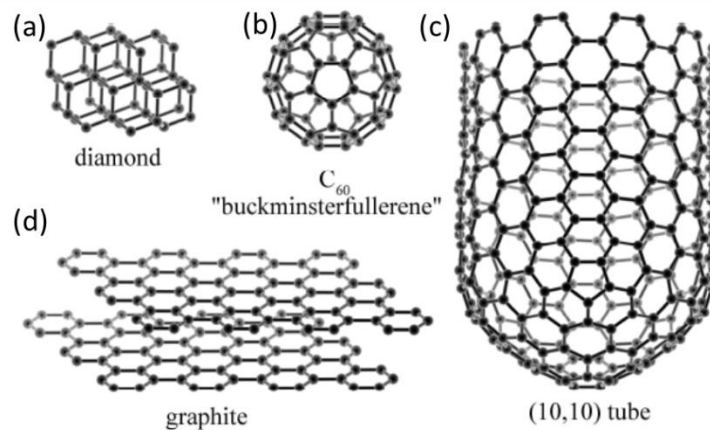
## II. Introduction au graphène

### A. Histoire simplifiée du graphène

La structure théorique d'un plan de graphite a été étudiée dès 1947 par Wallace [6]. McClure [7] a écrit l'équation d'onde du graphite et la similarité avec l'équation de Dirac a été discutée par Semenoff en 1984 [8]. La difficulté consistait dans l'isolation d'un seul plan de graphène suffisamment large pour être identifié et caractérisé. Dans les années 60, il avait été observé la formation de films fins de graphite à la surface des métaux après réaction avec des hydrocarbures [9]. D'autre part, en 1975, Van Bommel et al [10] avaient observé un « *graphite monolayer* » à la surface d'un substrat de SiC recuit sous ultraviolette, sans utiliser le terme de graphène. Le premier à donner le nom de graphène au monoplan atomique de carbone fut Boehm en 1986 [11]. Ce n'est qu'à partir de 2004, que deux équipes ont réussi à synthétiser et caractériser quelques plans de graphène fabriqués avec deux techniques différentes qui sont décrites dans la partie III [12], [13]. Ils ont montré la possibilité de commander le courant par effet de champ sur un matériau réputé métallique, ce qui a attiré l'attention de la communauté scientifique.

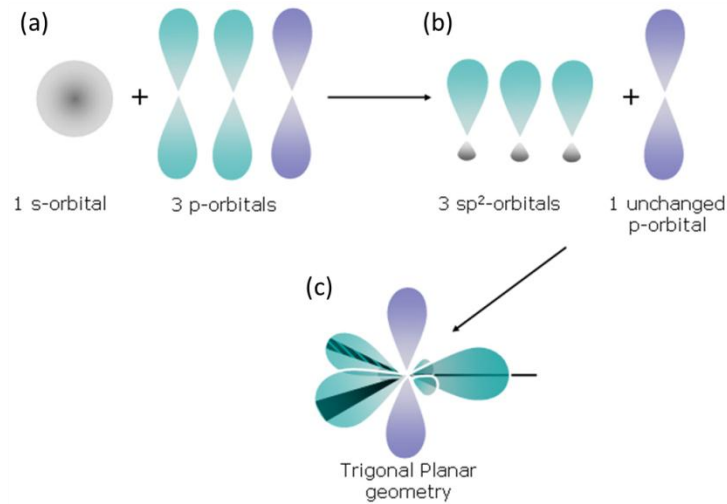
## B. Cristallographie et structure de bandes du graphène

Le carbone, l'élément constituant le graphène, existe sous plusieurs formes allotropiques (Figure 1. 2). La plus commune est le graphite, qui consiste à un empilement de feuilles de carbone avec une structure hexagonale. Le diamant, qui se développe sous haute pression, est une forme métastable du carbone. Il existe aussi les fullerènes, dont le  $C_{60}$  qui est une molécule sphérique constituée de 20 hexagones et 12 pentagones. Lorsqu'une feuille de graphène est enroulée il s'agit d'un nanotube de carbone.



**Figure 1. 2. Différentes formes allotropiques du carbone : (a) diamant, (b) fullerène ici  $C_{60}$ , (c) nanotube et (d) graphite. Un plan de graphène correspond à un seul plan atomique dans le graphite.**

La structure électronique du carbone est composée de 6 électrons dont 4 de valence :  $1s^2 2s^2 2p^2$ , ce qui donne lieu à une orbitale s et trois orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) présentant des hybridations de type  $sp^2$  ou  $sp^3$  suivant la structure. L'hybridation  $sp^3$  donne lieu à 4 liaisons covalentes (c'est le cas du diamant ou des « Diamond Like Carbon »). Dans le cas du graphène, mais aussi des  $C_{60}$ , des nanotubes, et du graphite, l'hybridation  $sp^2$  entre l'orbitale s et deux orbitales p ( $p_x$  et  $p_y$ ) conduit à une structure planaire trigonale avec la formation de trois liaisons covalentes notées  $\sigma$  (Figure 1. 3). Ces liaisons entre atomes de carbone forment la structure hexagonale du graphène et sont responsables de sa robustesse. Les liaisons  $\sigma$  sont entièrement remplies et donnent une bande de valence éloignée du niveau de Fermi. Quant à l'orbitale  $p_z$ , perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ , elle peut se coupler avec les mêmes orbitales  $p_z$  des atomes de carbone voisins ce qui mène à la formation de la bande  $\pi$  à moitié remplie, responsable de la conductivité du graphène.



**Figure 1. 3. Illustration de l'hybridation  $sp^2$  du carbone [15]: sa structure électronique comprend une orbitale s et trois orbitales p (a). L'hybridation  $sp^2$  se compose de 3 orbitales  $sp^2$  et d'une orbitale p (b) perpendiculaire aux trois autres : géométrie planaire triangulaire (c).**

Au niveau cristallographique, la structure en nid d'abeilles du graphène est décrite par un réseau de Bravais trigonal avec un motif de deux atomes identiques A et B par maille élémentaire (Figure 1. 4a). Le cristal bidimensionnel ainsi formé a pour vecteurs de base:

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

La distance entre deux atomes de C premiers voisins est de  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ , d'où les vecteurs du réseau direct  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a\sqrt{3} \approx 2.46 \text{ \AA}$ . L'angle entre ces deux vecteurs de base est de  $60^\circ$ . Les vecteurs qui relient un atome B avec ses trois plus proches voisins (atomes A) sont définis par :

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \vec{\delta}_3 = -a(1, 0) \quad (1.2)$$

Dans le graphite, les plans de carbone s'empilent majoritairement suivant l'empilement Bernal (Figure 1. 5) ou AB. Le second plan, décalé par rapport au premier, induit que les atomes A sont alignés verticalement, et les atomes B sont alignés par rapport au centre des hexagones du premier plan. La distance entre les plans pour un empilement Bernal, fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de  $3.35 \text{ \AA}$  [18]. Pour les empilements rhomboédriques, la distance entre deux plans est estimée à  $3.39 \text{ \AA}$  [19].

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base sont :

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

Où  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 4\pi/3a \approx 2.95 \text{ \AA}^{-1}$  et l'angle entre  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  vaut  $120^\circ$ . Ces vecteurs définissent une première zone de Brillouin hexagonale (Figure 1. 4b). Il existe deux points de haute symétrie, K et K' aux coins de la première zone de Brillouin, avec  $|\Gamma K| = |\Gamma K'| = 4\pi/3a\sqrt{3} \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ .

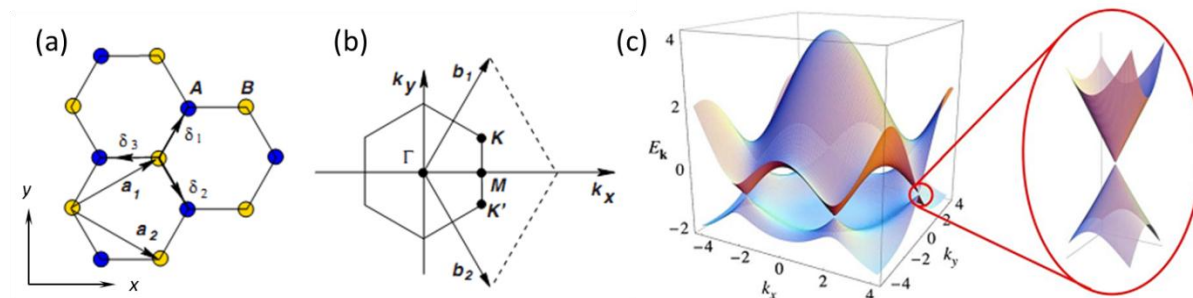


Figure 1. 4. issue de [16]:

- (a) Structure hexagonale du graphène avec  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  les vecteurs du réseau direct et  $\vec{\delta}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  les vecteurs pointant vers les premiers voisins.
- (b) Première zone de Brillouin correspondante avec  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  les vecteurs du réseau réciproque.
- (c) Dispersion électronique du graphène : spectre de l'énergie en fonction des vecteurs d'onde  $k_x$  et  $k_y$ , avec un zoom au point de Dirac où les bandes de valence et de conduction se rejoignent.

L'approche par les liaisons fortes établie par Wallace en 1947 [6] permet de calculer la relation de dispersion des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$ . En prenant en compte deux orbitales  $p_z$  localisées sur les atomes A et B dans la maille élémentaire et un couplage seulement entre atomes premiers voisins, l'équation de dispersion des bandes d'énergie est la suivante :

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_x a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right)} \quad (1.4)$$

On note  $\vec{k} = (k_x, k_y)$  un vecteur du réseau réciproque et  $t$  l'énergie de saut entre les atomes premiers voisins ( $t \approx 2.7 \text{ eV}$ ) [16]. L'indice « - » (respectivement « + ») correspond à la bande de valence (bande de conduction). La dispersion en énergie simulée par la méthode des liaisons fortes est représentée sur la Figure 1. 4c. Les bandes de conduction et de valence du graphène se rejoignent aux points K et K' de la zone de Brillouin. Le graphène peut être considéré comme un semi-conducteur à largeur de bande interdite nulle ou un semi-métal avec une densité d'états nulle au point de Dirac.

L'équation (1.4) s'annule pour certains points de l'espace réciproque définis par les vecteurs :

$$\vec{K}_{mn}^{\lambda} = \lambda \frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3} + m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 \quad (1.5)$$

Où  $\lambda = \pm 1$  représente 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. Il faut noter que ces points  $\vec{K}_{mn}^+$  (respectivement  $\vec{K}_{mn}^-$ ) sont tous équivalents au point  $K$  ( $K'$ ) et ce par simple translation d'une combinaison de vecteurs de base de l'espace réciproque  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ . Au voisinage des points  $K$  et  $K'$ , la relation de dispersion (1.4) peut être approximée à l'ordre 1 par :

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) \cong \pm \hbar v_F |\delta \vec{k}|, \text{ avec } v_F = \frac{3a}{2h} t \quad (1.6)$$

Où  $v_F$  est la vitesse de Fermi (de l'ordre de  $10^6 \text{ m.s}^{-1}$  pour le graphène) et  $\vec{k} = \vec{\Gamma K} + \delta \vec{k}$  avec  $|\delta \vec{k}| \ll |\vec{\Gamma K}|$ . Les signes  $-$  et  $+$  correspondent aux bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  respectivement (c'est-à-dire aux bandes de valence et de conduction). L'équation (1.6) montre que la relation de dispersion est linéaire autour des points  $K$  et  $K'$ , constituant ainsi une analogie avec l'équation de Dirac dans le cas de fermions de masse nulle. Ainsi, les points de contact situés en  $K$  ou  $K'$  sont dénommés points de Dirac, et la structure zoomée sur la Figure 1. 4c est le cône de Dirac.

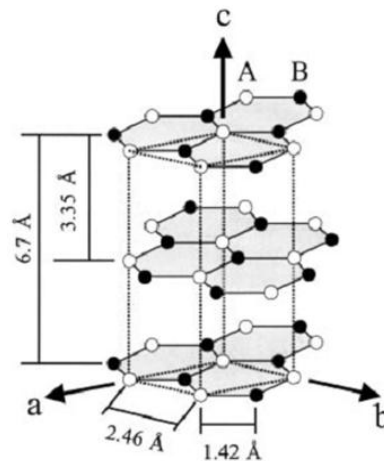


Figure 1. 5. Représentation schématique de la structure d'un cristal de graphite en empilement Bernal (AB). Les atomes de carbone A sont alignés les uns en dessous des autres, alors que les atomes B sont en dessus du centre des hexagones. Les lignes en pointillés représentent la maille du réseau directe du graphite [17].

### C. Quelques applications potentielles

Le niveau de Fermi du graphène intrinsèque (non dopé) est situé à l'intersection des cônes de Dirac, aux points équivalents K et K'. Même si la densité d'états est nulle en ces points, la conductivité électrique n'est jamais nulle et reste supérieure au quantum de conductivité  $\sigma \sim e^2/h$  [13]. Le niveau de Fermi peut être déplacé en appliquant un champ électrique et le matériau devient alors conducteur de type n (avec les électrons) ou p (avec les trous) suivant la polarisation du champ [20]. L'effet Hall quantique du graphène est observé même à température ambiante, contrairement aux autres systèmes 2D semi-conducteurs [21].

Le graphène est également quasi-transparent, puisqu'un plan n'absorbe que 2.3 % de la lumière blanche [22]. Avec une transparence de 95% à la lumière visible pour un film de 2 ML (mono layer) le graphène est un remplaçant potentiel à l'ITO (indium tin oxide) en tant qu'électrode transparente avec une résistance surfacique de moins d'1 k $\Omega$ /sq [23], [24]. Grace à des tests de nano-indentation en AFM, une dureté de 300-400 N/m a été mesurée [25], ce qui permet d'envisager l'utilisation du graphène comme membrane pour la détection de gaz [26] ou comme conducteur flexible [27]. Depuis 2004, le nombre croissant de brevets et publications [28], et le prix Nobel de physique attribué à Geim et Novoselov en 2010 traduisent bien le grand intérêt scientifique porté au graphène.

### III. Fabrication du graphène

Théoriquement, un cristal idéal purement bidimensionnel (2D) ne peut pas exister. En effet, il y a plus de 70 ans, les travaux de Peierls [29] (1934) et Landau [30] (1937) ont démontré que tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable. Toutefois, il n'est pas exclu qu'un tel système puisse exister dans un espace tridimensionnel, la présence du substrat ou de déformations spatiales pouvant suffire à stabiliser la structure. Pourtant, à partir des années 90 où le carbone a suscité un regain d'activité avec la découverte du fullerène et des nanotubes de carbone, des essais ont été menés sans succès pour former quelques plans [31]. A partir de 2004, une équipe de Manchester a réussi à isoler un plan de graphène par exfoliation et démontrer ses propriétés électroniques [20]. Simultanément, une équipe d'Atlanta a étudié le graphène fabriqué à l'aide d'une autre technique de fabrication, la sublimation du Si dans le SiC [12]. Depuis, il existe plusieurs techniques

permettant de faire croître le graphène, telles que le dépôt par voie chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) ou le graphène en solution. L'objectif de ce paragraphe est de décrire les trois techniques les plus utilisées actuellement, c'est-à-dire : l'exfoliation, la CVD et la graphitisation.

### **A. Exfoliation**

L'isolation de quelques plans de graphène ne semblait pas possible, jusqu'à la publication en 2004 des travaux de Geim, Novoselov et leurs collaborateurs. Dans leur article, ils décrivent la fabrication, l'identification et les mesures de transport électronique du graphène [20]. Ils ont utilisé une méthode très simple consistant à exfolier mécaniquement un cristal de graphite avec un morceau de ruban adhésif puis à reporter les couches sur un substrat de silicium. Une autre approche avait déjà été proposée par le groupe de Ruoff [31] mais sans succès pour produire quelques monocouches. Si l'exfoliation est une technique simple, l'identification des zones d'épaisseur faible et contrôlée n'est pas évidente. Par une méthode optique, le groupe de Manchester a réussi à observer des fragments de quelques monocouches (Figure 1. 6.A). Dans certains endroits, les feuillets étaient composés d'un seul plan atomique, c'est-à-dire de graphène. Après avoir réalisé un motif de barre de Hall (Figure 1. 6D), ils ont mesuré la résistance longitudinale et la résistance de Hall et ont mis en évidence l'effet Hall quantique inattendu [13], [14]. L'information importante de cette expérience est l'effet bipolaire où la résistance a été mesurée en fonction d'un champ électrique appliqué perpendiculairement à l'échantillon (Figure 1. 7). La résistance surfacique présente un maximum et diminue de chaque côté de celui-ci, indiquant l'augmentation du nombre de porteurs (électrons ou trous) en fonction de la tension de grille. La nouveauté réside dans l'observation de cet effet de champ pour un matériau semi-métallique.

Le graphène exfolié peut être aussi suspendu [26]. L'intérêt consiste à réduire la diffusion des porteurs par des défauts dus au substrat ce qui permet d'avoir de très hautes mobilités une fois un recuit appliqué au graphène suspendu ( $200\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) [32]. L'exfoliation est une technique accessible et facile à mettre en œuvre, mais qui ne permet pas d'obtenir des surfaces étendues de graphène. Ainsi, d'après le site web de Graphene Industries [33], le plus grand morceau de graphène proposé sur leur catalogue (un monoplan



d'une surface de  $0.08 \text{ mm}^2$  et un biplan de  $0.045 \text{ mm}^2$ ) sur un substrat de Si avec 90 nm de  $\text{SiO}_2$  coûte 1900 €.

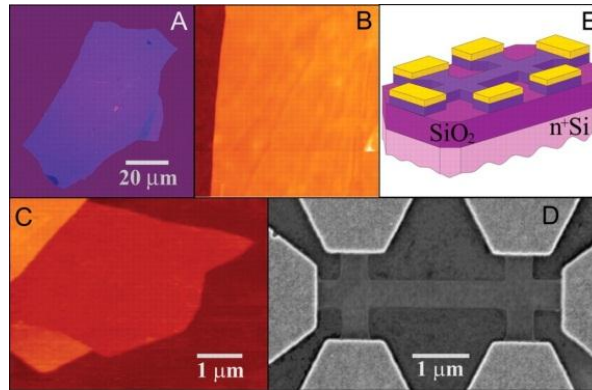


Figure 1. 6. Exfoliation du graphène: (A) photographie en lumière blanche d'un film de plusieurs plans de graphène (épaisseur  $\sim 3 \text{ nm}$ ) déposé sur un substrat de Si oxydé. Images AFM (B) d'une aire de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  proche du bord de ce film et (C) d'un seul plan de graphène. (D) image au microscope électronique à balayage d'une barre de Hall fabriquée à partir d'un film de graphène et schématisée en (E) [20].

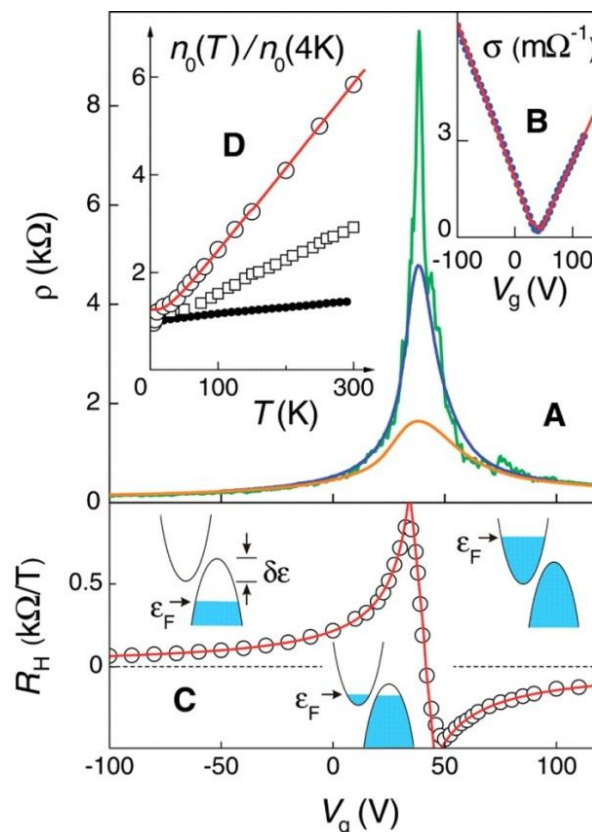


Figure 1. 7. Effet de champ dans le graphène : (A) Dépendances typiques de la résistivité  $\rho$  d'un film de graphène en fonction de la tension de grille  $V_g$  à  $T = 5 \text{ K}$  (vert),  $70 \text{ K}$  (bleu) et  $300 \text{ K}$  (orange). (B) Conductivité du graphène à  $70 \text{ K}$  en fonction de  $V_g$ . (C) Coefficient de Hall  $R_H$  en fonction de  $V_g$  pour le même film à  $T = 5 \text{ K}$ . (D) Dépendance en température de la concentration de porteurs [20].

## B. CVD sur métaux

La croissance de graphène peut également se faire par dépôt par CVD d'hydrocarbures sur des substrats métalliques. Si cette approche était déjà connue bien avant l'intérêt suscité par le graphène, personne n'avait réellement envisagé de l'utiliser à cette fin. A partir de 2007, une grande variété de substrats métalliques ont été utilisés avec succès, tels que : Ni(111) [23], [34], [35], Ru(0001) [36], Pt(111) [37], [38], Ir(111) [39], [40], Rh(111) [40], et Cu [41], [42]. La croissance se produit suivant deux mécanismes, en fonction de la solubilité du C dans le métal considéré. Quand celle-ci est très faible, la croissance se fait par CVD catalysée sur métal. Quand la solubilité du C n'est pas négligeable, la croissance du graphène se fait par dissolution/ségrégation : les molécules d'hydrocarbures sont crackées à la surface, puis le carbone pénètre dans le substrat et ségrège plus ou moins à la surface suivant la vitesse de refroidissement. Suivant le métal utilisé, l'épaisseur varie d'1 ML (Cu) à plusieurs plans (Ni). Cependant, du point de vue des applications technologiques (telles que la réalisation de transistors), cette méthode ne peut être utilisée directement, étant donné que le substrat est conducteur. Elle nécessite donc un report du graphène sur un support isolant [35] (Figure 1. 8).

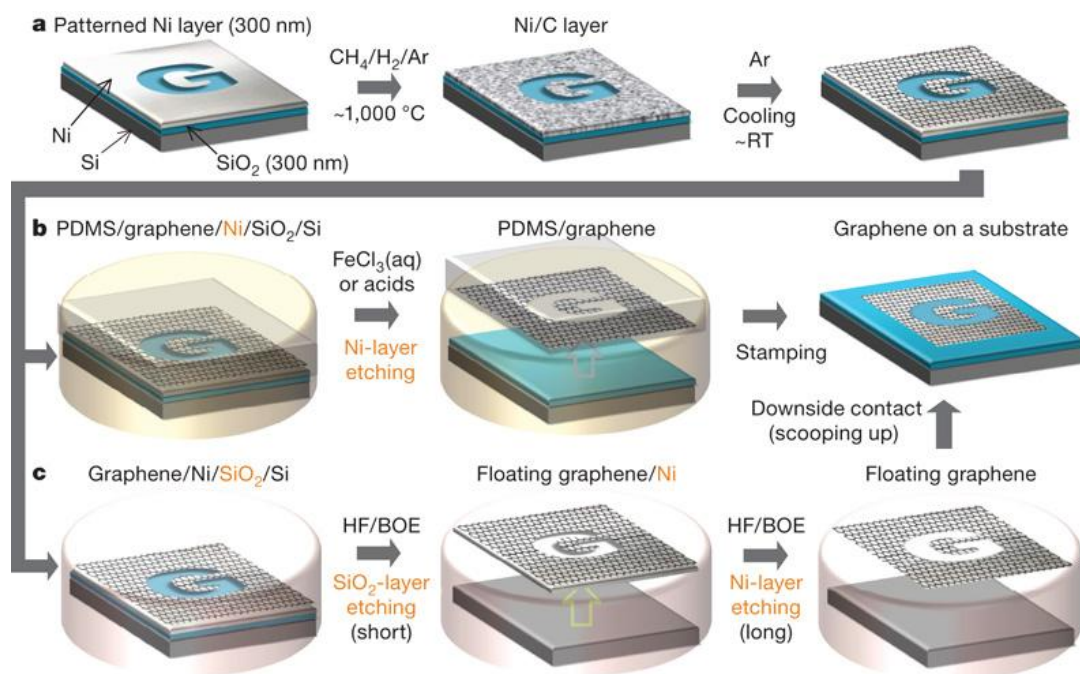


Figure 1. 8. Processus de synthèse et transfert pour des films à grande échelle obtenus en croissance par CVD [35].

Une autre idée consiste à utiliser un film de métal déposé sur un substrat isolant (tel que le quartz [43]). Une fois le graphène obtenu, le métal est gravé, et ses propriétés électroniques sont accessibles directement sur le substrat isolant.

### **C. Graphitisation sur SiC**

L'intérêt de la graphitisation sur SiC est de pouvoir travailler directement avec les couches de graphène sur leur substrat de croissance semi-isolant de grande surface et compatible avec les procédés technologiques standards sur Si, contrairement à la CVD et à l'exfoliation qui nécessitent un report sur un substrat isolant. Quel que soit l'environnement de croissance (ultravide, sous Argon, Confinement Control Sublimation), le principe de la graphitisation repose sur la sublimation du silicium. L'énergie de sublimation du Si étant plus faible que celle du C, le silicium s'évapore et le carbone resté en surface se réorganise en graphène. Le processus de graphitisation diffère suivant la face utilisée (C ou Si), que ce soit en termes de cinétique ou de structure cristallographique du graphène.

#### **1. Historique**

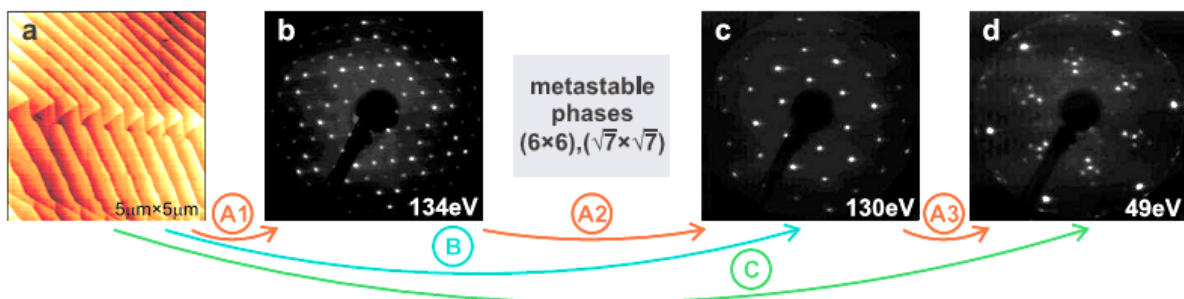
Le processus de graphitisation, conduisant à la croissance de graphène sur SiC, n'a pas été découvert en 2004. La première observation d'un film mince de graphite en surface fut publiée par Van Bommel et al en 1975 [10]. En recuisant un substrat de carbure de silicium à partir de 800°C sous ultravide, ils ont observé des « *monocrystalline graphite monolayer films* » à la surface du SiC, autrement dit du graphène. Cette étude a été reprise un peu plus tard par Muehloff et al [44], et en 1998 où il a été démontré que le film de graphène est faiblement couplé avec le SiC [45]. A cette époque, le SiC était utilisé comme matériau de base dans le développement de composants de puissance, permettant un fonctionnement à température élevée, et la graphitisation constituait plutôt un handicap à la réalisation de ces composants [46]. Ce n'est qu'en 2003 que de Heer et al ont pensé à exploiter ce défaut pour faire croître du graphène. De ce fait, les propriétés électroniques du graphène sur SiC n'ont été mises en évidence et publiées qu'à partir de 2004 par le groupe de Walt de Heer [12]. Depuis, le graphène sur SiC a suscité un fort engouement de la part de la communauté scientifique, tant d'un point de vue fondamental que pour des applications en micro-électronique.

## 2. Processus de graphitisation sur SiC face Si

Quelle que soit la méthode utilisée, même si elle est identique entre plusieurs groupes de recherche, la variation des conditions d'expériences ne permet pas d'avoir une mesure de température absolue, notamment sous « ultra high vacuum » (UHV). Il peut donc y avoir des différences de températures publiées pour des observations par ailleurs identiques.

### a) Préparation de surface

Il existe majoritairement deux méthodes de préparation de surface. Certains groupes de recherche [47] - [49] gravent la surface sous hydrogène afin d'aplanir les marches du SiC tout en désoxydant la surface. Ce processus mène à une surface réorganisée en  $SiC(1 \times 1)$  [50]. La plupart des groupes travaillant sous UHV [2], [51] - [53] optent pour la méthode initialement proposée par Kaplan et al. [54]. Cette préparation consiste simplement au dégazage de la surface en envoyant un flux de Si (typiquement 1 ML/min) à une température de 850°C-900°C sans modifier la surface. Elle donne lieu à un diagramme LEED (Low Energy Electron Diffraction)  $SiC(3 \times 3)_{Si}$  (flèche A1, Figure 1. 9). Certains travaux combinent les deux approches, et réalisent la gravure sous hydrogène dans un four CVD, puis se servent du flux de Si pour désoxyder la surface dans la chambre de croissance sous UHV [55].



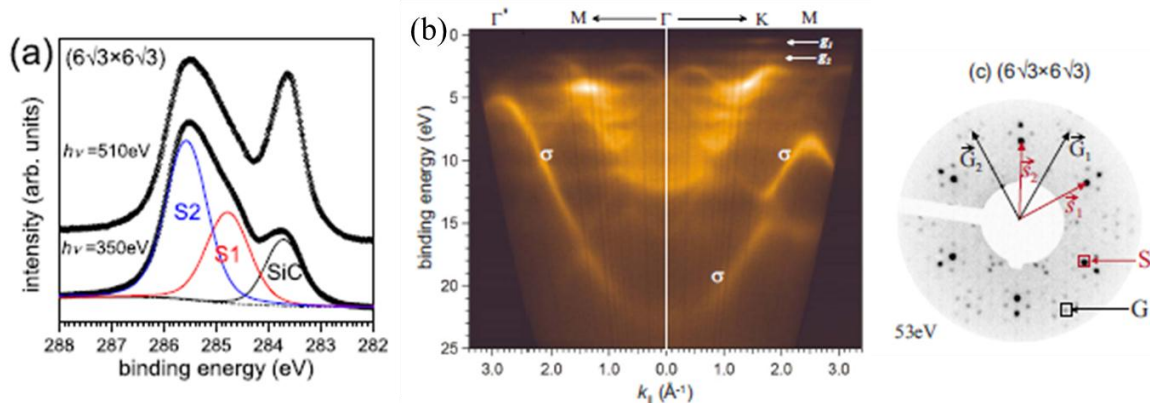
**Figure 1. 9.** Reconstructions de surface  $(3 \times 3)$  (b),  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (c) et  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (d), observées en LEED pour un substrat SiC (0001) gravé sous hydrogène et présentant une structure initiale marche-terrasse (AFM, a). Trois possibilités existent pour passer de la surface  $SiC(1 \times 1)$  à la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , symbolisées par les flèches rouges: recuit sous flux Si à 800°C (A1), recuit sans flux à 1000°C (A2) et 1100°C (A3). Les étapes A1, A2 et A3 peuvent être supprimées par recuit direct (B et C) [55].

### b) Caractéristiques de la graphitisation sur la face Si

Après préparation, l'échantillon est recuit à plus haute température ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ - $1050^\circ\text{C}$ ) et la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  apparaît (flèche A2, Figure 1. 9). La structure atomique a été modélisée par Starke et al et comprend un atome de Si supplémentaire lié à trois

atomes du dernier biplan du SiC [56]. Cette reconstruction peut être aussi obtenue en recuisant directement le substrat à 950°C après gravure sous hydrogène sans passer par la préparation sous flux Si (flèche B sur la Figure 1. 9). Avec un recuit progressif ( $\geq 1100^\circ\text{C}$ ), il y a l'apparition de la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (flèche A3, Figure 1. 9). Cette dernière reconstruction peut être obtenue directement à partir du substrat gravé sous  $\text{H}_2$  (flèche C, Figure 1. 9). L'observation de la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est un signe précurseur de la graphitisation et en est indissociable. Il s'agit d'un plan de carbone de la même densité atomique que le graphène fortement lié au substrat. Les mailles du SiC ( $a_{\text{SiC}}$ ) et du graphène ( $a_g$ ) sont presque commensurables pour une maille commune, la  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  du SiC équivalente à la  $(13 \times 13)$  du graphène :  $6\sqrt{3} \times a_{\text{SiC}} = 13 \times a_g = 3.2 \text{ nm}$ . La reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  a été imagée en STM avec une périodicité en accord avec son diagramme LEED (Figure 1. 10c) [57]. L'influence de l'interaction avec le substrat provoque une distorsion de ce plan de carbone, observée expérimentalement et en accord avec les simulations *ab-initio* [58], [59]. En spectroscopie à rayons X, l'observation d'un déplacement vers les hautes énergies de liaison de la composante de substrat est due à l'interface graphite/SiC similaire à un contact Schottky métal/isolant qui provoque une courbure de bandes de l'isolant vers le niveau de Fermi de 0,2 eV [51]. Sur les bandes de valence mesurées pour un échantillon présentant la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , la liaison  $\sigma$  est observée traduisant l'existence de liaisons covalentes comme pour le graphène (Figure 1. 10b) [60]. Cette liaison  $\sigma$  est déplacée d'1 eV vers les hautes énergies de liaisons par rapport à celle du graphite, ce qui se retrouve sur les spectres de cœur (composante d'interface aux plus hautes énergies de liaisons). Si cette reconstruction ne présente pas les propriétés électroniques du graphène (pas de liaison  $\pi$ ), c'est parce qu'il existe des liaisons covalentes entre les atomes de C de la reconstruction et des atomes de Si du dernier biplan de SiC [61]. La décomposition du spectre XPS du niveau de cœur C1s est la suivante [60]: une composante de substrat, une de graphène et deux composantes pour l'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , traduisant les deux types de liaisons mise en œuvre dans cette reconstruction (Figure 1. 10a). La composante S1 est reliée aux atomes de carbone ayant une liaison covalente avec le substrat et trois autres liaisons de type  $\text{sp}^2$  avec les autres atomes de

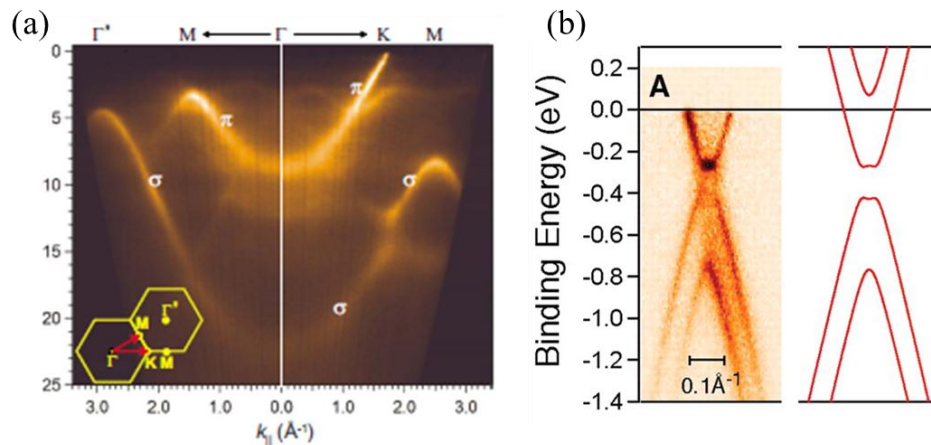
l'interface, tandis que la composante S2 est rattachée aux atomes de carbone ayant uniquement des liaisons  $sp^2$  avec les autres atomes de l'interface.



**Figure 1. 10. SiC(0001) présentant la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  [60]:**

- (a) spectre XPS du niveau de cœur C1s avec trois composantes : le SiC et les deux composantes de l'interface S1 et S2.
- (b) Bandes de valence avec les liaisons  $\sigma$  identifiées et sans bande  $\pi$ .
- (c) Diagramme de LEED avec les vecteurs du réseau réciproque du SiC ( $s_1$  et  $s_2$ ) et du graphène ( $G_1$  et  $G_2$ ).

Lorsque l'échantillon est recuit à plus haute température, un second plan de carbone se forme entre le précédent et le substrat. Ce second plan devient le plan d'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  alors que le précédent devient le premier plan de graphène. La densité atomique du graphène ( $38.2$  atomes/nm<sup>2</sup>) étant trois fois plus importante que la densité de carbone dans un biplan de SiC ( $12.2$  atomes/nm<sup>2</sup>), il est nécessaire que le Si soit sublimé sur trois biplans pour permettre la croissance d'un plan de graphène. Il est donc à noter que la croissance du graphène se fait par en-dessous, par érosion du substrat. Le premier plan de graphène est découplé électroniquement de l'interface même si elle induit une faible ondulation [59]. Sa structure électronique est bien celle du graphène, et les liaisons  $\pi$  sont observées sur la structure de bande [60], [62] (Figure 1. 11a). Les bandes d'énergie associées aux liaisons  $\sigma$  d'un plan de graphène sont déplacées de  $0,4$  eV par rapport à celles du graphite à cause d'un remplissage partiel de la bande  $\pi^*$ . Il est provoqué par la déplétion des porteurs de charge du substrat vers l'interface ce qui se répercute sur le plan de graphène. Pour un plan de graphène, les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  se rejoignent au point de Dirac [62] avec un léger décrochement (« kink ») de la bande  $\pi^*$  lié à la re-normalisation de la masse de l'électron à cause des couplages électrons-phonons [63].



**Figure 1. 11 Structures de bande obtenues en ARPES pour deux échantillons de graphitisation sur la face Si avec un plan [60] (a) et deux plans [62] (b) de graphène. Pour 1 ML, les bandes  $\pi$  et  $\sigma$  du graphène sont bien identifiées, et pour 2 ML, on voit apparaître une bande d'énergie schématisée à droite de l'image avec une dispersion quadratique.**

Par contre, à partir de 2 ML, on observe une bande d'énergie interdite (Figure 1. 11b) [64]. En effet, la structure de bandes du graphène est sensible à la symétrie du réseau cristallin qui est rompue par l'empilement Bernal. Les deux plans de graphène sont inéquivalents par rapport aux charges et au potentiel électrostatique. Un champ bipolaire est alors créé par la déplétion du plan de SiC et l'accumulation de charges sur le plan de graphène directement au-dessus de l'interface. En plus de l'apparition de la bande interdite, lorsque plusieurs monocouches sont présentes, les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  sont dédoublées à cause des interactions entre plans [62].

Les observations STM montrent que le graphène s'étend de façon continue sur les marches du SiC tel un tapis sur un escalier (Figure 1. 12a et b) [61]. On obtient également une différence de contraste en STM entre 1 et 2 ML (Figure 1. 12c). Dans le premier cas, un réseau hexagonal est observé, alors que pour deux plans, on a un réseau triangulaire. Ce dernier est directement lié à l'empilement Bernal pour lequel chaque atome de carbone de surface est soit au-dessus du milieu d'un hexagone, soit au-dessus d'un autre atome : il en résulte une densité électronique différente, d'où la différence de contraste [53], [61]. L'empilement et l'orientation, conservés pendant la graphitisation, indiquent que le graphène a une croissance épitaxiale sur cette face.

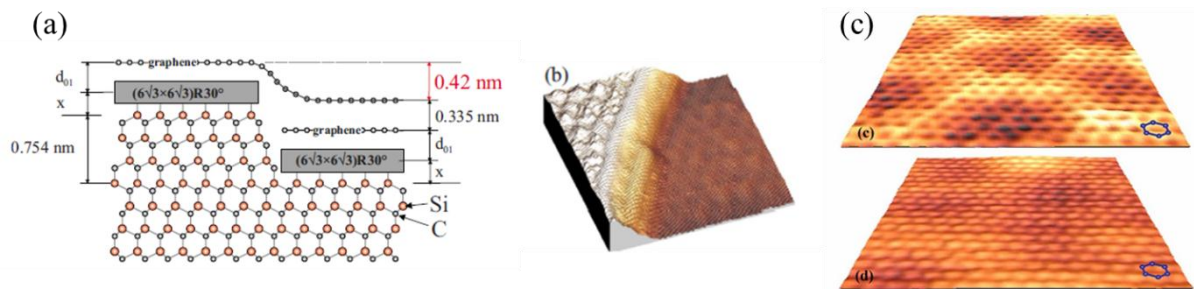


Figure 1. 12. Graphène sur le SiC (0001) :

- (a) Schéma représentant la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  avec un plan de graphène (à gauche) ou deux (à droite). Les distances interplan sont indiquées de part et d'autre du schéma. [61]
- (b) Image STM en 3D du schéma (a) avec un plan (blanc) et 2 plans de graphène (rouge). Le plan de graphène supérieur ne s'interrompt pas entre les deux marches du SiC. [61]
- (c) Images STM d'un plan de graphène (haut) et de 2 plans (bas). Le réseau imagé est hexagonal dans le premier cas et triangulaire dans le second. [53]

### 3. Graphène obtenu sur la face C du SiC

La préparation de surface suit les mêmes procédés que ceux utilisés sur la face Si (recuit sous flux Si ou sous  $H_2$ ). Cependant, la formation de graphène sur la face C est accompagnée de reconstructions de surface différentes. Lorsque la désoxydation du SiC se fait sous flux de Si, elle donne lieu à la reconstruction  $(2 \times 2)_{Si}$  pour une température de  $1150^\circ C$  [55], [60] (Figure 1. 13, flèche A) ou une reconstruction  $(3 \times 3)_{Si}$  pour  $950^\circ C$  [59], [65]. Pour la graphitisation commençant directement après une étape de gravure sous  $H_2$ , la surface de départ est le  $SiC(1 \times 1)$ . Aux alentours de  $1050^\circ C$  la reconstruction  $(3 \times 3)$  se forme (Figure 1. 13, flèche 1 ou B), puis la  $(2 \times 2)$  pour une température légèrement supérieure (Figure 1. 13, flèche 2) qui coexiste en général avec la précédente. Le graphène apparaît à partir de  $1100^\circ C$  environ [55], [65] - [67] (Figure 1. 13, flèche 3).

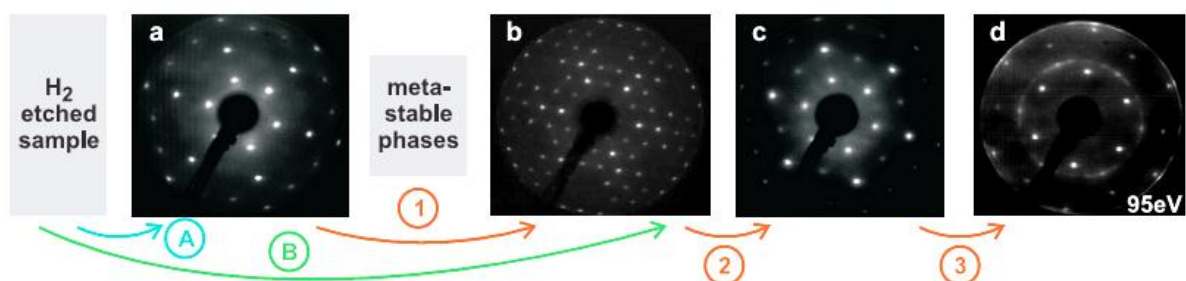


Figure 1. 13. Observations des différentes reconstructions apparaissant avant la graphitisation pour un substrat SiC (000-1) gravé sous hydrogène. Les reconstructions visibles à l'écran LEED sont, de gauche à droite : (a)  $(2 \times 2)$  riche Si, (b)  $(3 \times 3)$ , (c)  $(2 \times 2)$  et (d) le graphène. [55]



**a) Reconstructions (3x3) et (2x2)**

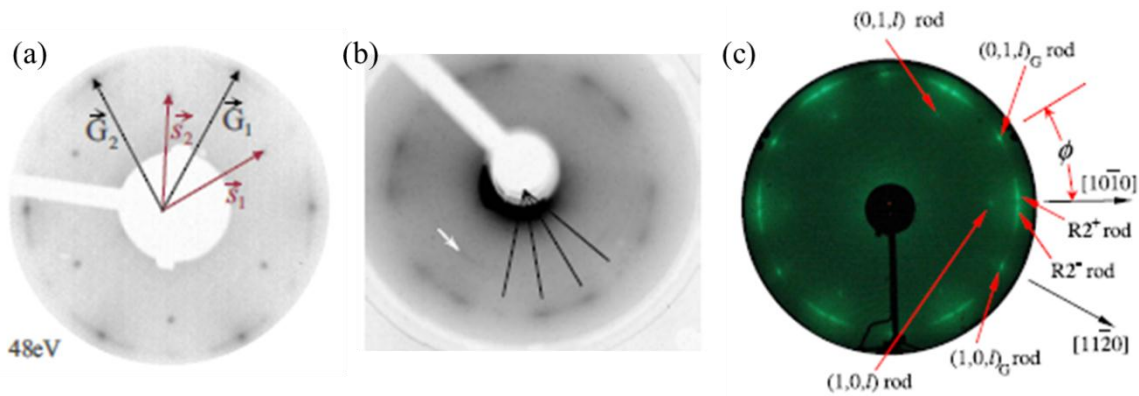
Plusieurs groupes ont travaillé sur les reconstructions de la face C [60] - [73], notamment sur l'aspect microscopie à effet tunnel [71] - [73]. Deux équipes ont fait une étude en spectroscopie à rayons X des niveaux de cœur pour identifier chimiquement ces reconstructions [60], [70]. Tous s'accordent à dire que la croissance du graphène passe par ces dernières, sans aucune interface fortement liée au substrat comme c'est le cas de la face silicium. De plus, elles tendent à rester présentes sous le graphène au moins jusque 2ML [72], sans en affecter les propriétés. La reconstruction  $(2 \times 2)$  est souvent notée  $(2 \times 2)_C$  afin de la différencier de la  $(2 \times 2)_{Si}$ , riche Si obtenue sous flux Si. Magaud et al [73] ont proposé un modèle pour la reconstruction  $(2 \times 2)_C$  en ajoutant un atome de silicium par maille  $(2 \times 2)_C$ . La reconstruction  $(3 \times 3)$  fait toujours débat puisque sa nature chimique (riche silicium ou riche carbone) n'est pas identique pour tous les groupes [46], [72], [74]. Emtsev n'explique pas cette reconstruction comme étant riche carbone puisqu'elle ne présente pas de composante spécifique sur leurs spectres C1s en XPS [74]. Bernhardt et al [69] ont recuit directement le substrat à 1050°C pour faire apparaître la  $(3 \times 3)$ , et déduisent de leur mesure qu'il s'agit d'un plan enrichi en carbone, comme Sieber et al [46]. Même si toutes les équipes s'accordent sur le fait que la graphitisation face C passe par la reconstruction  $(3 \times 3)$ , excepté Forbeaux et al [65], aucune structure atomique cohérente n'a pu être proposée jusqu'à présent.

**b) Orientation du graphène**

Contrairement à la face Si, le graphène obtenu sur la face C n'est pas orienté dans une unique direction et présente des arcs de diffraction en LEED, indiquant ainsi une distribution des orientations des domaines de graphène par rapport au substrat SiC. Plusieurs groupes ont étudié la graphitisation sur la face carbone, et ont publié des diagrammes LEED illustrant cette distribution [19], [47], [60], [65], [66], [72], [75]. Des orientations privilégiées ont été observées, notamment à 30° par rapport à celle du SiC [19], [60], [65], [72] (Figure 1. 14a), suivant la direction  $\langle 1-100 \rangle$ , mais il apparaît que l'orientation du graphène dépend de la procédure utilisée.

Ainsi, même quand le graphène est fabriqué dans des conditions voisines, par exemple sous un environnement UHV, on n'observe pas la même distribution autour de la direction  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC : un arc fin [72], un arc et une tache plus intense dans la même direction [60],

[65] ou une tache faible et deux petits arcs orienté à  $\pm 7^\circ$  des taches (Figure 1. 14b) [47]. La différence de préparation initiale des échantillons (soit sous atmosphère d'hydrogène [66] ou en UHV sous flux Si [72]) pourrait expliquer partiellement ce panel d'orientations différentes.



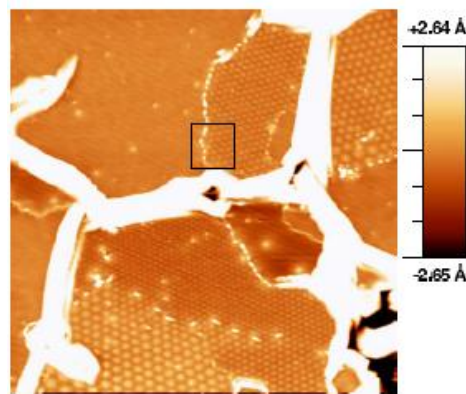
**Figure 1. 14. Orientation du graphène par rapport au substrat SiC (000-1):**

- (a) Graphitisation sous UHV : un arc centré dans les directions  $\langle 1-100 \rangle$  et une tache faible suivant la direction  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC (vecteurs  $S_1$  et  $S_2$ ) [60]
- (b) Des taches dans les directions  $\langle 1-100 \rangle$  et des arcs centrés à  $\pm 7^\circ$  de  $\langle 1-210 \rangle$  [47]
- (c) Dans le cas de la graphitisation sous CCS: des arcs à  $\pm 2^\circ$  des directions  $\langle 10-10 \rangle$  et une tache à  $\langle 11-20 \rangle$  [19]. Le repère utilisé pour cette dernière figure est tourné de  $30^\circ$  par rapport à celui utilisé dans ce texte.

Hass et al [19] préparent le graphène en utilisant la méthode CCS (Confinement Control Sublimation) [75]. La sublimation du silicium est contrôlée en confinant l'échantillon dans une enceinte en graphite rempli d'un gaz inerte. Du fait de l'augmentation de la pression partielle du Si et de la pression totale, la graphitisation est fortement réduite par rapport à un système sous ultravide et les domaines du graphène sont plus grands que sous UHV. Le même groupe a publié des diagrammes de diffraction LEED du graphène présentant une tache de diffraction dans les directions  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC et des arcs de cercle plus intenses, soit à  $\pm 7^\circ$  des directions  $\langle 1-210 \rangle$  [75], soit à  $\pm 2,2^\circ$  [19] (Figure 1. 14c). Ils expliquent l'empilement des plans comme des couches de graphène désorientées de quelques degrés autour de  $\langle 1-210 \rangle$ , avec quelques plans d'empilement type Bernal s'intercalant entre eux et sont décrits comme une faute d'empilement pour des couches épaisses (environ 10 ML) [75]. Une graphitisation de 10 min à  $1550^\circ\text{C}$  sur un 4H-SiC (000-1) a néanmoins permis d'obtenir un seul plan de graphène orienté à  $30^\circ$  par rapport au vecteur réciproque du SiC [75].

**c) Découplage des plans de graphène sur la face C**

L'orientation des plans a été étudiée en STM [67] et en SXRD (Soft X-Ray diffraction) pour des films épais [19], [75]. La rotation peut se trouver entre deux domaines de graphène (STM) mais également entre plans empilés (STM et SXRD), créant des réseaux de Moiré observés en STM (Figure 1. 15). L'observation de plusieurs réseaux hexagonaux pour plusieurs ML de graphène indique que les plans de graphène sont faiblement couplés entre eux et avec le substrat [67].



**Figure 1. 15. Image STM de plusieurs plans de graphène obtenus par graphitisation sur la face C du SiC [67]. Les lignes blanches sont des plis du graphène. Les domaines caractérisés par des réseaux de Moiré différents sont facilement identifiables.**

La structure de bandes du graphène au point de Dirac est identique à celle d'un monoplan de graphène, de 0.8 ML [60] à plusieurs ML [19], ce qui traduit aussi un découplage électronique entre les plans de graphène. La distribution des orientations où l'on voit plusieurs cônes de Dirac (Figure 1. 16) se retrouve dans les directions correspondantes aux orientations privilégiées visibles sur les images LEED. Le découplage entre plans de graphène est aussi observé en spectrométrie Raman, où les caractéristiques du pic 2D associé à l'hybridation  $sp^2$  du graphène (composante unique de largeur à mi-hauteur  $30 \text{ cm}^{-1}$ ) sont celles d'un plan unique de graphène, quelle que soit l'épaisseur [77].

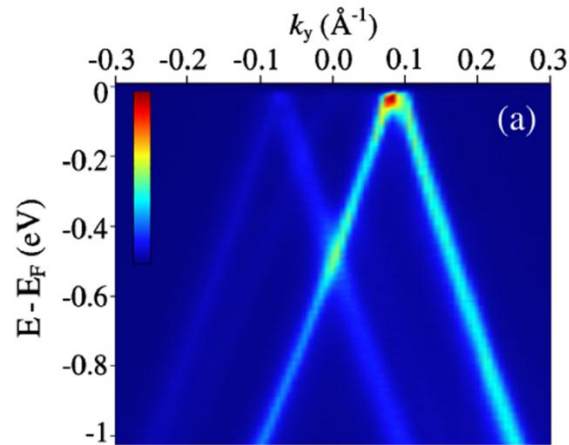


Figure 1. 16. Spectre ARPES au point K (dans la direction perpendiculaire à l'axe KM) pour un film de graphène de 10 ML sur un substrat SiC (000-1). Plusieurs cônes sont observés du fait de la désorientation des plans de graphène. [75]

L'autre différence essentielle avec la structure du graphène sur la face Si vient de l'absence d'une couche d'interface. Sur les spectres de niveaux de cœur en XPS (Figure 1. 17), seules deux composantes sont visibles sur le spectre du niveau de cœur C1s, l'une correspondant aux liaisons C-Si du SiC et l'autre aux liaisons C-C du graphène. Ces deux composantes sont espacées d'une énergie de  $1.9 \pm 0.1$  eV [60], [55], [78], [79].

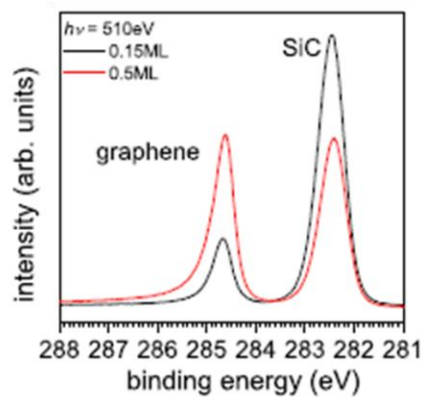
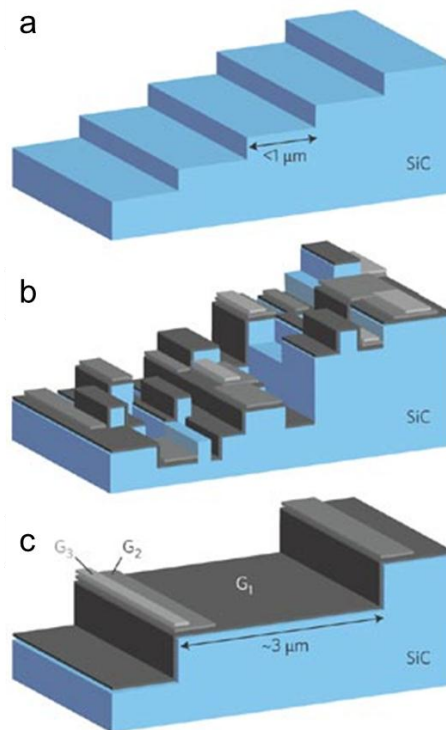


Figure 1. 17. Spectres XPS du C1s dans le cas de la graphitisation sur face C du SiC [60]. Les deux composantes, SiC et graphène, sont espacées de  $1.9 \pm 0.1$  eV.

#### 4. Variantes de la graphitisation

Au cours de ma thèse, des améliorations apportées à la graphitisation ont été publiées, notamment en réalisant la graphitisation sous atmosphère d'Argon, technique mise au point par Vijoranadara et al [81] et Seyller et al [82]. Elle réduit la sublimation de Si, et donc la graphitisation est ralentie en commençant uniquement sur le bord des marches et en

s'étendant progressivement sur les terrasses. La surface du SiC n'est plus déstructurée, avec des hauteurs de marches variables et des petites terrasses (cf. Figure 1. 18b). Au contraire, elle présente une structure de marches (plus hautes que celles du SiC, de l'ordre de la dizaine de nm) et des terrasses étendues sur plusieurs  $\mu\text{m}^2$  (Figure 1. 19). Le film de graphène est continu sur toute la surface. La technique mise au point par le groupe de Heer (CCS) repose sur le même principe, à savoir diminuer la vitesse de graphitisation. Sur la face Si les meilleurs résultats ont été obtenus avec le graphène épitaxié sous Argon. Sur la face C, la graphitisation sous Argon ne marche pas aussi bien, car les plans ne sont pas homogènes [47].



**Figure 1. 18.** Schémas représentant un substrat de SiC (face Si) après gravure à l'hydrogène (a) et après graphitisation sous UHV (b) ou sous argon (c). Dans le dernier cas, la surface est non déstructurée, et le film de graphène est continu. [83]

Une autre approche a été apportée par l'intercalation d'hydrogène qui permet de s'affranchir de l'interaction avec le substrat en « découplant » le plan d'interface qui devient un plan de graphène [84].

Une autre alternative consiste à faire croître du SiC sur Si(111) [85] ou Si(100) [86], et graphitiser ce SiC. Mais le 3C-SiC obtenu par CVD sur le Si(111) est de qualité médiocre [87], liée aux différences de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique entre

le Si et le SiC. De plus, la température maximale de graphitisation est limitée par le Si, qui se liquéfie vers 1300°C, ce qui affecte la qualité du graphène.

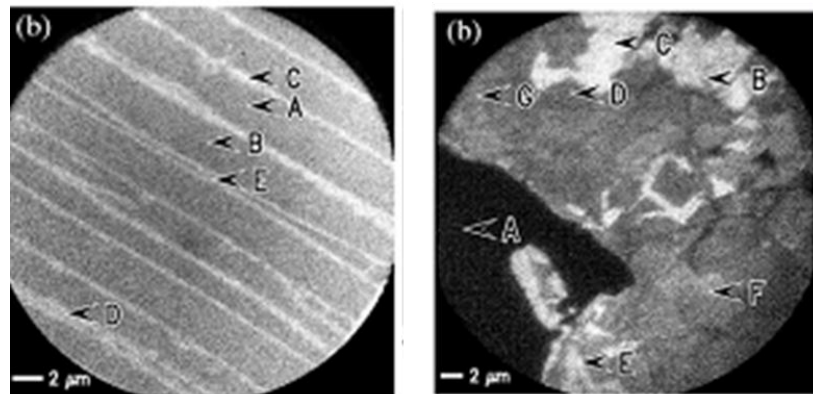


Figure 1. 19 Images LEEM (Low Energy Electron Microscopy) [92] d'une surface de graphène obtenue sous 1 atm d'argon:

(a) sur SiC(0001) recuit pendant 15 min à 1470°C, l'épaisseur est homogène sur la surface d'une terrasse (flèches A et B : 1 ML, C et D : 2 ML et E : 3 ML).

(b) Sur la face C, 15 min à 1600°C, où l'on ne retrouve plus la structure en terrasse et l'épaisseur est inhomogène (A à F de 1 à 5 ML).

## 5. Mobilités des porteurs dans le graphène

Les mobilités mesurées dépendent des techniques de croissance employées (UHV, CCS, Argon etc.) et surtout de la face du SiC considérée.

### *a) Sur la face Si*

Emtsev et al ont obtenu une meilleure mobilité après graphitisation sous argon, avec une épaisseur homogène et contrôlée, ( $2\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 27K) que sous UHV ( $710\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 27K) [82]. Du fait de l'interaction avec le substrat via l'interface, la mobilité sur face Si semble ne pas dépasser une valeur maximale de  $2000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , pour des densités de porteurs de l'ordre de  $10^{12} - 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ . Une valeur de  $2750\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a néanmoins été obtenue pour une densité d'électrons exceptionnellement faible de  $3.7 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$  [88]. Après intercalation d'hydrogène, elle a été mesurée à  $3100\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [89].

### *b) Sur la face C*

Le principal avantage du graphène obtenu sur SiC (000-1) est qu'il a un comportement proche d'un plan de graphène isolé ou suspendu, i.e. sans interaction avec le substrat et entre les autres plans de graphène. Les mobilités mesurées sur la face C sont de l'ordre de

10 000  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [80] et [90], à 24 000  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  dans le cas de multi-plans de graphène [91]. La mobilité est donc plus élevée sur face C que sur face Si. Le problème vient de la vitesse de croissance et de l'homogénéité des films (cf. LEEM Figure 1. 19) [47], [92]. En environnement UHV et sous Argon, la surface est hétérogène, i.e. plusieurs épaisseurs coexistent. Ce n'est pas le cas avec la technique CCS, mais il semble difficile d'obtenir des couches minces par ce procédé, ce qui peut poser problème pour les applications en microélectronique et la réalisation de transistors. Si l'épaisseur du canal en graphène est trop importante, l'écrantage du champ électrique fait que seules les premières couches sont commandées, d'où l'impossibilité de réaliser un composant actif.

#### **D. Croissance directe du graphène**

Au cours de mes travaux de thèse, d'autres équipes ont réalisé et publié des études similaires de croissance directe de graphène sur SiC (ou Si), à partir d'une source de carbone externe. Certains ont utilisé un bâti de CVD [93], [94] d'autres un procédé de MBE (Molecular Beam Epitaxy) sous ultravide [95]-[98].

En croissance CVD, le propane est utilisé comme source de carbone. Strupinski et al [93] ont réalisé la croissance de films de graphène sur des substrats de 6H-SiC (0001) à 1600°C, sous basse pression d'argon afin de limiter la sublimation de silicium. Ils ont obtenu une épaisseur de graphène de 1 à 10 ML homogène sur plusieurs  $\mu\text{m}^2$  (d'après les mesures par spectrométrie Raman du pic 2D). Ils ont observé l'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  et le premier plan de graphène par STM. Pour 1 ML, les mesures ARPES ont donné lieu à un cône de Dirac sans bande interdite et la mobilité a été évaluée à 1800  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Michon et al [94] ont utilisé un mélange propane-hydrogène pour la CVD sur 6H-SiC face Si et sur 3C-SiC/Si(111). D'après leurs images AFM la structure en terrasses du SiC est conservée. Pour les deux types de substrats, 6H-SiC (0001) et 3C-SiC/Si (111), le graphène est orienté à  $0^\circ, \pm 5^\circ$  et  $30^\circ$  par rapport à la direction  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC, et ils n'ont pas détecté la présence de l'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ . Ils ont évalué l'épaisseur de graphène en XPS de 1.5 à 6 ML.

En MBE, Hackley et al [95] ont essayé de faire croître un film graphitique directement sur un substrat de Si (111) en déposant un plan de carbone amorphe à basse température, puis à plus haute température (830°C) et à flux plus important. Ils ont obtenu un film de graphite poly-cristallin de rugosité 0.4 nm sur 1  $\mu\text{m}^2$ . Maeda et Hibino [96] ont testé la

croissance directe avec une source d'hydrocarbure sur des substrats de Si, saphir et graphène/SiC (0001), sans grand succès (beaucoup de défauts et de liaisons  $sp^3$ ). Park et al [97] ont obtenu du graphène sur 4H-SiC(0001) à partir d'un flux de  $C_{60}$  à une température de substrat de  $1400^\circ\text{C}$ , ce qui n'exclut pas la graphitisation. Les analyses XPS et Raman ont montré que l'épaisseur du film varie de 1.8 à 4 ML en fonction du flux de  $C_{60}$ . La surface est homogène d'après le scan du pic 2D sur quelques micromètres en spectrométrie Raman. En utilisant une source de carbone solide analogue à la nôtre, Al-Temimy et al [98] ont fait croître du graphène sur les deux faces du SiC à une température inférieure au seuil de graphitisation. Sur la face Si, le graphène de 1 ML d'épaisseur présente les mêmes caractéristiques que le graphène obtenu par graphitisation. Sur face C, seule l'observation LEED a été réalisée, et montre des distributions de graphène centrées dans la direction  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC.



#### IV. Références bibliographiques

- [1] Moissan, H. (1904), 'Nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo', *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **139**, 773–86.
- [2] Heinz, K.; Bernhardt, J.; Schardt, J. & Starke, U. (2004), 'Functional surface reconstructions of hexagonal SiC', *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**(17), S1705-S1720.
- [3] Round H.J. (1907), 'A note on Carborundum', *Electrical World* **19**, 309.
- [4] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>
- [5] Riedl, C. (2010), 'Epitaxial Graphene on Silicon Carbide Surfaces: Growth, Characterization, Doping and Hydrogen Intercalation', PhD thesis, Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.
- [6] Wallace, P. R. (1947), 'The Band Theory of Graphite', *Phys. Rev.* **71**, 622-634.
- [7] McClure, J. W. (1956), 'Diamagnetism of Graphite', *Phys. Rev.* **104**, 666-671.
- [8] Semenoff, G. W. (1984), 'Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly', *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449-2452.
- [9] Karu, A. E. & Beer, M. (1966), 'Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films', *Journal of Applied Physics* **37**(5), 2179-2181.
- [10] Bommel, A. V.; Crombeen, J. & Tooren, A. V. (1975), 'LEED and Auger electron observations of the SiC{0001} surface', *Surface Science* **48**(2), 463 - 472.
- [11] Boehm, H.; Setton, R. & Stumpp, E. (1986), 'Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds', *Carbon* **24**(2), 241 - 245.
- [12] Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N. & de Heer, W. A. (2004), 'Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics', *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(52), 19912-19916.
- [13] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V. & Firsov, A. A. (2005), 'Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene', *Nature* **438**(7065), 197-200.

- [14] Zhang Y.; Tan Y.-W.; Stormer H. L. & Kim P. (2005), 'Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene', *Nature* **438**, 201-204.
- [15] [http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular\\_geometry/hybridization/Sp2\\_hybridization/index.html](http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular_geometry/hybridization/Sp2_hybridization/index.html)
- [16] Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S. & Geim, A. K. (2009), 'The electronic properties of graphene', *Rev. Mod. Phys.* **81**(1), 109-162.
- [17] Atamny, F.; Spillecke, O. & Schlögl, R. (1999), 'On the STM imaging contrast of graphite: towards a "true" atomic resolution', *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4113-4118.
- [18] Baskin, Y. & Meyer, L. (1955), 'Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures', *Phys. Rev.* **100**, 544.
- [19] Hass, J.; Varchon, F.; Millan-Otoya, J. E.; Sprinkle, M.; Sharma, N.; de Heer, W. A.; Berger, C.; First, P. N.; Magaud, L. & Conrad, E. H. (2008), 'Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene', *Physical Review Letters* **100**(12), 125504.
- [20] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004), 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films', *Science* **306**(5696), 666-669.
- [21] Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P. & Geim, A. K. (2007), 'Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene', *Science* **315**(5817), 1379.
- [22] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R. & Geim, A. K. (2008), 'Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene', *Science* **320**(5881), 1308.
- [23] Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleeson, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K. & Novoselov, K. S. (2008), 'Graphene-Based Liquid Crystal Device', *Nano Letters* **8**(6), 1704-1708.
- [24] Wang, X.; Zhi, L. & Mullen, K. (2008), 'Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells', *Nano Letters* **8**(1), 323-327.

- [25] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W. & Hone, J. (2008), 'Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene', *Science* **321**(5887), 385-388.
- [26] Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G. & McEuen, P. L. (2008), 'Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets', *Nano Letters* **8**(8), 2458-2462.
- [27] Chen, J.-H.; Ishigami, M.; Jang, C.; Hines, D.; Fuhrer, M. & Williams, E. (2007), 'Printed Graphene Circuits', *Advanced Materials* **19**(21), 3623-3627.
- [28] Richard Van Noorden (2011), 'Chemistry: the trials of new carbon', *Nature* **469**, 14-16.
- [29] R.E. Peierls (1934), *Helv. Phys. Acta* **7**, 81-83.
- [30] L.D. Landau (1937), *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26-35.
- [31] Lu, X.; Yu, M.; Huang, H. & Ruoff, R. S. (1999), 'Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets', *Nanotechnology* **10**(3), 269.
- [32] Bolotin, K.; Sikes, K.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P. & Stormer, H. (2008), 'Ultrahigh electron mobility in suspended graphene', *Solid State Communications* **146**(9-10), 351 - 355.
- [33] <http://grapheneindustries.com/?Sample+Catalog>
- [34] Usachov, D.; Dobrotvorskii, A. M.; Varykhalov, A.; Rader, O.; Gudat, W.; Shikin, A. M. & Adamchuk, V. K. (2008), 'Experimental and theoretical study of the morphology of commensurate and incommensurate graphene layers on Ni single-crystal surfaces', *Phys. Rev. B* **78**, 085403.
- [35] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y. & Hong, B. H. (2009), 'Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes', *Nature* **457**(7230), 706-710.
- [36] Sutter, P. W.; Flege, J.-I. & Sutter, E. A. (2008), 'Epitaxial graphene on ruthenium', *Nat Mater* **7**(5), 406-411.
- [37] Fujita, T.; Kobayashi, W. & Oshima, C. (2005), 'Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface', *Surface and Interface Analysis* **37**(2), 120-123.

- [38] Ueta, H.; Saida, M.; Nakai, C.; Yamada, Y.; Sasaki, M. & Yamamoto, S. (2004), 'Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam', *Surface Science* **560**(1-3), 183 - 190.
- [39] Coraux, J.; N`Diaye, A. T.; Busse, C. & Michely, T. (2008), 'Structural Coherency of Graphene on Ir(111)', *Nano Letters* **8**(2), 565-570.
- [40] Preobrajenski, A. B.; Ng, M. L.; Vinogradov, A. S. & Mrtensson, N. (2008), 'Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates', *Phys. Rev. B* **78**, 073401.
- [41] Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H. & Iijima, S. (2010), 'Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes', *Nat Nano* **5**(8), 574-578.
- [42] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L. & Ruoff, R. S. (2009), 'Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils', *Science* **324**(5932), 1312-1314.
- [43] Ismach, A.; Druzgalski, C.; Penwell, S.; Schwartzberg, A.; Zheng, M.; Javey, A.; Bokor, J. & Zhang, Y. (2010), 'Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces', *Nano Letters* **10**(5), 1542-1548.
- [44] Muehlhoff, L.; Choyke, W. J.; Bozack, M. J. & Yates, J. T. (1986), 'Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(000-1)', *Journal of Applied Physics* **60**(8), 2842-2853.
- [45] Forbeaux, I.; Themlin, J.-M. & Debever, J.-M. (1998), 'Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure', *Phys. Rev. B* **58**(24), 16396-16406.
- [46] Sieber, N.; Seyller, T.; Ley, L.; James, D.; Riley, J. D.; Leckey, R. C. G. & Polcik, M. (2003), 'Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H-SiC{0001} surfaces', *Phys. Rev. B* **67**(20), 205304.
- [47] Luxmi; Srivastava, N.; He, G.; Feenstra, R. M. & Fisher, P. J. (2010), 'Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC {0001} surfaces', *Phys. Rev. B* **82**(23), 235406.

- [48] Li, X. (2008), 'Epitaxial graphene films on SiC: growth, characterization, and devices', PhD thesis, Georgia Institute of Technology.
- [49] Dulot, F.; Mansour, L.; Leycuras, A.; Wulfhekel, W.; Sander, D.; d'Avitaya, F. A. & Hanbücken, M. (2002), 'Structure and morphology of concave-shaped surfaces on 6H-SiC (0001) after H<sub>2</sub> etching', *Applied Surface Science* **187**(3-4), 319 - 325.
- [50] Hartman, J. D.; Roskowski, A. M.; Reitmeier, Z. J.; Tracy, K. M.; Davis, R. F. & Nemanich, R. J. (2003), 'Characterization of hydrogen etched 6H-SiC(0001) substrates and subsequently grown AlN films', *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(2), 394-400.
- [51] Seyller, T.; Emtsev, K.; Gao, K.; Speck, F.; Ley, L.; Tadich, A.; Broekman, L.; Riley, J.; Leckey, R.; Rader, O.; Varykhalov, A. & Shikin, A. (2006), 'Structural and electronic properties of graphite layers grown on SiC(0001)', *Surface Science* **600**(18), 3906 - 3911.
- [52] Forbeaux, I.; Themlin, J. M.; Charrier, A.; Thibaudau, F. & Debever, J. M. (2000), 'Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces', *Applied Surface Science* **162-163**, 406 - 412.
- [53] Mallet, P.; Varchon, F.; Naud, C.; Magaud, L.; Berger, C. & Veillen, J.-Y. (2007), 'Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy', *Phys. Rev. B* **76**, 041403.
- [54] Kaplan, R. (1989), 'Surface structure and composition of [beta] - and 6H-SiC', *Surface Science* **215**(1-2), 111 - 134.
- [55] Starke, U. & Riedl, C. (2009), 'Epitaxial graphene on SiC (0001) and SiC(000-1) : from surface reconstructions to carbon electronics', *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**(13), 134016 (12pp).
- [56] Starke, U.; Schardt, J.; Bernhardt, J.; Franke, M. & Heinz, K. (1999), 'Stacking Transformation from Hexagonal to Cubic SiC Induced by Surface Reconstruction: A Seed for Heterostructure Growth', *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2107--2110.
- [57] Rutter, G. M.; Guisinger, N. P.; Crain, J. N.; Jarvis, E. A. A.; Stiles, M. D.; Li, T.; First, P. N. & Stroscio, J. A. (2007), 'Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy', *Phys. Rev. B* **76**, 235416.

- [58] Varchon, F.; Feng, R.; Hass, J.; Li, X.; Nguyen, B. N.; Naud, C.; Mallet, P.; Veullen, J.-Y.; Berger, C.; Conrad, E. H. & Magaud, L. (2007), 'Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate', *Phys. Rev. Lett.* **99**(12), 126805.
- [59] Varchon, F.; Mallet, P.; Veullen, J.-Y. & Magaud, L. (2008), 'Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface', *Phys. Rev. B* **77**, 235412.
- [60] Emtsev, K. V.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L. & Riley, J. D. (2008), 'Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC {0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(15), 155303.
- [61] Lauffer, P.; Emtsev, K. V.; Graupner, R.; Seyller, T.; Ley, L.; Reshanov, S. A. & Weber, H. B. (2008), 'Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(15), 155426.
- [62] Ohta, T.; Bostwick, A.; McChesney, J. L.; Seyller, T.; Horn, K. & Rotenberg, E. (2007), 'Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy', *Physical Review Letters* **98**(20), 206802.
- [63] Bostwick, A.; Ohta, T.; Seyller, T.; Horn, K. & Rotenberg, E. (2007), 'Quasiparticle dynamics in graphene', *Nat Phys* **3**(1), 36-40.
- [64] Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T.; Horn, K. & Rotenberg, E. (2006), 'Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene', *Science* **313**(5789), 951-954.
- [65] Forbeaux, I.; Themlin, J. M. & Debever, J. M. (1999), 'High-temperature graphitization of the 6H-SiC (000-1) face', *Surface Science* **442**(1), 9 - 18.
- [66] Luxmi; Fisher, P. J.; Srivastava, N.; Feenstra, R. M.; Sun, Y.; Kedzierski, J.; Healey, P. & Gu, G. (2009), 'Morphology of graphene on SiC(000-1) surfaces', *Applied Physics Letters* **95**(7), 073101.
- [67] Varchon, F.; Mallet, P.; Magaud, L. & Veullen, J.-Y. (2008), 'Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC (000-1): A scanning tunneling microscopy study', *Phys. Rev. B* **77**(16), 165415.

- [68] Takeuchi, F.; Fukuyama, R.; Hoshino, Y.; Nishimura, T. & Kido, Y. (2007), 'Atomic and electronic structures of 6H-SiC(000-1)-3 x 3 surfaces', *Surface Science* **601**(10), 2203 - 2213.
- [69] Bernhardt, J.; Nerding, M.; Starke, U. & Heinz, K. (1999), 'Stable surface reconstructions on 6H-SiC (000-1)', *Materials Science and Engineering: B* **61-62**, 207 - 211.
- [70] Johansson, L. I.; Glans, P. A. & Hellgren, N. (1998), 'A core level and valence band photoemission study of 6H-SiC (000-1)', *Surface Science* **405**(2-3), 288 - 297.
- [71] Veuillen, J.-Y.; Hiebel, F.; Magaud, L.; Mallet, P. & Varchon, F. (2010), 'Interface structure of graphene on SiC: an ab initio and STM approach', *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(37), 374008.
- [72] Hiebel, F.; Mallet, P.; Varchon, F.; Magaud, L. & Veuillen, J.-Y. (2008), 'Graphene-substrate interaction on 6H-SiC (000-1): A scanning tunneling microscopy study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**(15), 153412.
- [73] Magaud, L.; Hiebel, F.; Varchon, F.; Mallet, P. & Veuillen, J.-Y. (2009), 'Graphene on the C-terminated SiC (000-1) surface: An ab initio study', *Phys. Rev. B* **79**(16), 161405.
- [74] Emtsev, K. (2009), 'Electronic and structural characterizations of unreconstructed SiC0001 surfaces and the growth of graphene overlayers', PhD thesis, Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Doktorgrades.
- [75] Sprinkle, M.; Siegel, D.; Hu, Y.; Hicks, J.; Tejada, A.; Taleb-Ibrahimi, A.; Le Fèvre, P.; Bertran, F.; Vizzini, S.; Enriquez, H.; Chiang, S.; Soukiassian, P.; Berger, C.; de Heer, W. A.; Lanzara, A. & Conrad, E. H. (2009), 'First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure', *Phys. Rev. Lett.* **103**(22), 226803.
- [76] de Heer, W. A.; Berger, C.; Ruan, M.; Sprinkle, M.; Li, X.; Hu, Y.; Zhang, B.; Hankinson, J. & Conrad, E. H. (2011), 'Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide', *ArXiv e-prints*, arXiv:1103.3552. US Patent n°7, 015, 142 2003 déposé en 2003 pour la technique de CCS.

- [77] Faugeras, C.; Nerrière, A.; Potemski, M.; Mahmood, A.; Dujardin, E.; Berger, C. & de Heer, W. A. (2008), 'Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study', *Applied Physics Letters* **92**(1), 011914.
- [78] Biedermann, L. B.; Bolen, M. L.; Capano, M. A.; Zemlyanov, D. & Reifengerger, R. G. (2009), 'Insights into few-layer epitaxial graphene growth on 4H-SiC(000-1) substrates from STM studies', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **79**(12), 125411.
- [79] Jernigan, G. G.; VanMil, B. L.; Tedesco, J. L.; Tischler, J. G.; Glaser, E. R.; Davidson, A.; Campbell, P. M. & Gaskill, D. K. (2009), 'Comparison of Epitaxial Graphene on Si-face and C-face 4H SiC Formed by Ultrahigh Vacuum and RF Furnace Production', *Nano Letters* **9**(7), 2605-2609.
- [80] de Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X.; Sprinkle, M.; Hu, Y.; Ruan, M.; Strosio, J. A.; First, P. N.; Haddon, R.; Piot, B.; Faugeras, C.; Potemski, M. & Moon, J.-S. (2010), 'Epitaxial graphene electronic structure and transport', *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(37), 374007.
- [81] Virojanadara, C.; Syvajarvi, M.; Yakimova, R.; Johansson, L. I.; Zakharov, A. A. & Balasubramanian, T. (2008), 'Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC (0001)', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**(24), 245403.
- [82] Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Reshanov, S. A.; Rohrl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A. K.; Waldmann, D.; Weber, H. B. & Seyller, T. (2009), 'Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide', *Nat Mater* **8**(3), 203-207.
- [83] Sutter, P. (2009), 'Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene', *Nat Mater* **8**(3), 171-172.
- [84] Riedl, C.; Coletti, C. & Starke, U. (2010), 'Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation', *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(37), 374009.



- [85] Ouerghi, A.; Kahouli, A.; Lucot, D.; Portail, M.; Travers, L.; Gierak, J.; Penuelas, J.; Jegou, P.; Shukla, A.; Chassagne, T. & Zielinski, M. (2010), 'Epitaxial graphene on cubic SiC(111)/Si(111) substrate', *Applied Physics Letters* **96**(19), 191910.
- [86] Ouerghi, A.; Ridene, M.; Balan, A.; Belkhou, R.; Barbier, A.; Gogneau, N.; Portail, M.; Michon, A.; Latil, S.; Jegou, P. & Shukla, A. (2011), 'Sharp interface in epitaxial graphene layers on 3C-SiC(100)/Si(100) wafers', *Phys. Rev. B* **83**(20), 205429.
- [87] Portail, M.; Zielinski, M.; Chassagne, T.; Roy, S. & Nemoz, M. (2009), 'Comparative study of the role of the nucleation stage on the final crystalline quality of (111) and (100) silicon carbide films deposited on silicon substrates', *Journal of Applied Physics* **105**(8), 083505.
- [88] Dimitrakopoulos, C.; Lin, Y.-M.; Grill, A.; Farmer, D. B.; Freitag, M.; Sun, Y.; Han, S.-J.; Chen, Z.; Jenkins, K. A.; Zhu, Y.; Liu, Z.; McArdle, T. J.; Ott, J. A.; Wisnieff, R. & Avouris, P. (2010), 'Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC (0001) for high frequency transistors', *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **28**(5), 985-992.
- [89] Speck, F.; Jobst, J.; Fromm, F.; Ostler, M.; Waldmann, D.; Hundhausen, M.; Weber, H. B. & Seyller, T. (2011), 'The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001)', *Applied Physics Letters* **99**(12), 122106.
- [90] Robinson, J. A.; Wetherington, M.; Tedesco, J. L.; Campbell, P. M.; Weng, X.; Stitt, J.; Fanton, M. A.; Frantz, E.; Snyder, D.; VanMil, B. L.; Jernigan, G. G.; Myers-Ward, R. L.; Eddy, C. R. & Gaskill, D. K. (2009), 'Correlating Raman Spectral Signatures with Carrier Mobility in Epitaxial Graphene: A Guide to Achieving High Mobility on the Wafer Scale', *Nano Letters* **9**(8), 2873-2876.
- [91] de Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X.; First, P. N.; Conrad, E. H.; Li, X.; Li, T.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M. L.; Potemski, M. & Martinez, G. (2007), 'Epitaxial graphene', *Solid State Communications* **143**(1-2), 92 - 100.
- [92] Srivastava, N.; He, G.; Luxmi; Mende, P. C.; Feenstra, R. M. & Sun, Y. (2011), 'Graphene formed on SiC under various environments: Comparison of Si-face and C-face', *ArXiv e-prints*, arXiv:1109.1224v1.
- [93] Strupinski, W.; Grodecki, K.; Wysmolek, A.; Stepniewski, R.; Szkopek, T.; Gaskell, P. E.; Grulneis, A.; Haberer, D.; Bozek, R.; Krupka, J. & Baranowski, J. M. (2011),

- 'Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC', *Nano Letters* **11**(4), 1786-1791.
- [94] Michon, A.; Veziar, S.; Ouerghi, A.; Zielinski, M.; Chassagne, T. & Portail, M. (2010), 'Direct growth of few-layer graphene on 6H-SiC and 3C-SiC/Si via propane chemical vapor deposition', *Applied Physics Letters* **97**(17), 171909.
- [95] Hackley, J.; Ali, D.; DiPasquale, J.; Demaree, J. D. & Richardson, C. J. K. (2009), 'Graphitic carbon growth on Si(111) using solid source molecular beam epitaxy', *Applied Physics Letters* **95**(13), 133114.
- [96] Maeda, F. & Hibino, H. (2010), 'Growth of few-layer graphene by gas-source molecular beam epitaxy using cracked ethanol', *physica status solidi (b)* **247**, 916-920.
- [97] Park J.H.; Mitchel. W. C.; Grazulis L.; Smith H. E.; Eyink. K.; Boeckl J. J.;Tomish. D.; S. D. Pacley & Hoelscher J. E. (2010), 'Epitaxial Graphene Growth by Carbon Molecular Beam Epitaxy (CMBE)', *Advanced Materials* **22**(37), 4140-4145.
- [98] Al-Temimy, A.; Riedl, C. & Starke, U. (2009), 'Low temperature growth of epitaxial graphene on SiC induced by carbon evaporation', *Applied Physics Letters* **95**(23), 231907.



## **Chapitre 2 : procédures expérimentales**

## Table des matières

<b>CHAPITRE 2 : PROCEDURES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>43</b>
<b>I. BATI DE CROISSANCE SOUS ULTRAVIDE .....</b>	<b>45</b>
A. CHAMBRE DE CROISSANCE MBE .....	46
1. <i>Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)</i> .....	47
2. <i>Balance à quartz</i> .....	47
3. <i>Caractéristiques de la cellule carbone « SuKo »</i> .....	47
a) Pression de vapeur et énergie d'activation du carbone.....	48
b) Mesure du flux de carbone .....	49
4. <i>Caractéristiques des cellules de silicium « SuSi » de MBE-Komponenten et ABN125 de Riber</i> .....	52
B. LES AUTRES CHAMBRES .....	52
1. <i>Chambre d'analyse</i> .....	52
2. <i>Chambres d'introduction et de stockage</i> .....	53
<b>II. TECHNIQUES D'ANALYSES .....</b>	<b>54</b>
A. DIFFRACTION ELASTIQUE D'ELECTRONS LENTS (LEED).....	54
B. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS .....	56
1. <i>Principe général de fonctionnement</i> .....	56
2. <i>Détails expérimentaux</i> .....	60
a) Chambre d'analyse à l'IEMN .....	60
b) Chambre d'analyse sur la ligne Antares à Soleil.....	61
3. <i>Analyses des données expérimentales</i> .....	62
a) Etude des niveaux de cœur (XPS).....	63
b) Caractérisation des bandes de valence.....	66
C. MICROSCOPIES A CHAMP PROCHE .....	68
1. <i>Microscopie à force atomique</i> .....	68
2. <i>Microscopie à effet tunnel</i> .....	69
D. MESURES PAR EFFET HALL.....	70
E. SPECTROMETRIE RAMAN.....	70
<b>III. PREPARATION DES ECHANTILLONS .....</b>	<b>72</b>
<b>IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>74</b>

Ce chapitre décrit les techniques utilisées pour mener à bien la croissance du graphène. Dans une première partie, le système de croissance sous ultravide (ou UHV pour Ultra High Vacuum) est détaillé. Les différentes techniques d'analyse sont ensuite expliquées, et la préparation des échantillons clôture ce chapitre.

## I. Bâti de croissance sous ultravide

L'objectif est de faire croître des couches de graphène par épitaxie par jets moléculaires MBE avec un bâti de croissance fonctionnant sous ultravide composé de quatre chambres (Figure 2. 1). Elles sont connectées entre elles via des vannes ultravides et le passage d'un échantillon d'une chambre à l'autre se fait par l'intermédiaire de cannes de transfert magnétiques. La principale comprend un ensemble four-manipulateur, une cellule de carbone et deux cellules de silicium. Des systèmes de contrôle in-situ (RHEED, spectromètre de masse et pyromètre) complètent l'équipement ainsi qu'une balance à quartz destinée aux mesures de flux. Elle est connectée aux chambres d'analyse et d'introduction via une chambre intermédiaire, également utilisée pour le stockage. Tous ces éléments sont décrits dans les paragraphes suivants.

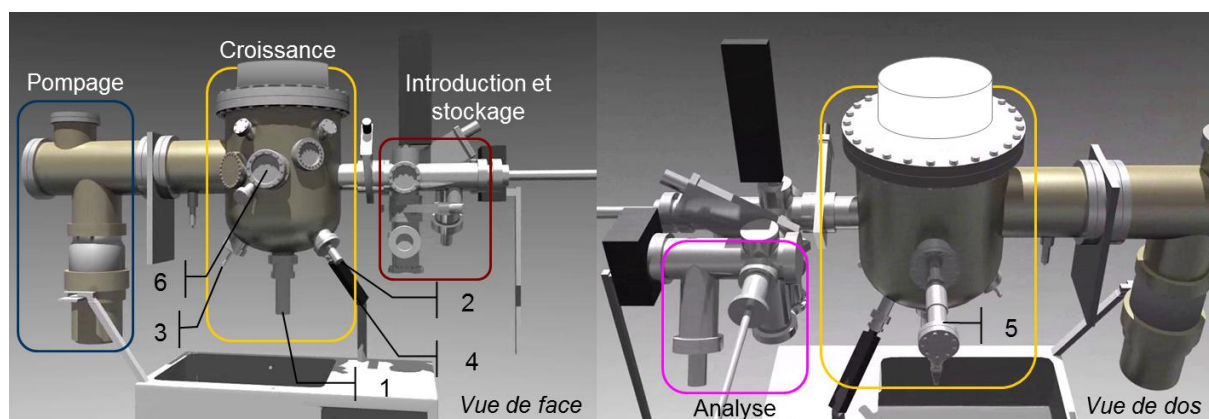


Figure 2. 1. Vues schématisques (réalisées par Guillaume Defoort) des principaux éléments du bâti de croissance (l'ensemble four-manipulateur n'est pas représenté sur cette figure):

- |                        |                |
|------------------------|----------------|
| 1. Cellule C (SuKo)    | 2. Cellule Si  |
| 3. Cellule Si (SuSi)   | 4. Pyromètre   |
| 5. Canon à $e^-$ RHEED | 6. Ecran RHEED |

### **A. *Chambre de croissance MBE***

Le modèle utilisé est un Compact 21S du fournisseur Riber, dont le premier usage fût l'épitanie de diamant [1], et comprend 7 piquages de cellules. La chambre est pompée grâce à une pompe primaire à joint d'huile et une pompe turbo-moléculaire sur paliers magnétiques. Le vide limite est d'environ  $6 \times 10^{-11}$  Torr et de l'ordre de  $10^{-9} - 10^{-8}$  Torr pendant la croissance ( $1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa} = 4/3 \text{ mbar}$ ). La pression est mesurée avec une jauge Bayard-Alpert et une jauge double (Pirani-cathode froide). Un spectromètre de masse est installé sur l'un des piquages. Il n'est pas utilisé pendant la croissance, mais nous informe sur le type d'espèces chimiques présentes dans le bâti (hydrogène,  $\text{CO}_2$ , oxygène,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc). Le bâti est également équipé d'un panneau cryogénique, utilisé dans notre cas avec une circulation d'eau, afin de refroidir les parois internes du système. Les deux cellules de silicium sont montées sur deux piquages latéraux qui présentent un angle de  $45^\circ$  avec le substrat et la cellule de carbone est installée sur le piquage central. La distance entre les cellules et le substrat est de 14 cm. La commande des alimentations des cellules se fait via un régulateur de type PID d'Eurotherm.

Les substrats sont positionnés sur un ensemble composé d'un porte-substrat rotatif en molybdène et d'un four HTGH (High Temperature Graphite Heater, fabriqué par MBE Komponenten). Ce dernier peut être positionné à proximité immédiate de l'échantillon (à une distance de  $\approx 1 \text{ cm}$ ) et le chauffer par rayonnement. La partie chauffante du four comprend un filament en graphite pouvant être porté jusqu'à  $1900^\circ\text{C}$  environ (température du thermocouple) ainsi que des arrivées de courant et des blindages thermiques en graphite et tantale. Les substrats de SiC utilisés étant transparents dans la gamme de longueurs d'onde émises par le filament, un film de tungstène d'épaisseur typique de 200 nm est préalablement déposé en face arrière. Ce film permet de chauffer les échantillons sous ultravide en absorbant complètement le rayonnement du filament. Le contrôle de la température de l'échantillon est effectué via un pyromètre optique. Ce dernier fonctionnant dans l'infrarouge, le SiC est encore transparent à cette longueur d'onde. Le pyromètre mesure donc la température du film de tungstène déposé en face arrière. Il prend en compte une émissivité effective de 0.50 quand la face arrière de l'échantillon est dépolie, et de 0.35 quand elle est polie. La température maximale des substrats peut atteindre environ  $1500^\circ\text{C}$ . Lors du fonctionnement de la cellule SuKo, à l'ouverture du cache, la température

affichée par le pyromètre est légèrement augmentée ( $\approx 10^\circ\text{C}$ ) à cause du flux, mais cela ne consiste en rien à une réelle augmentation de température d'échantillon.

### **1. Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)**

Le RHEED est une technique de diffraction électronique qui permet le contrôle in situ de la structure atomique de la surface pendant la croissance [1], [2]. Un faisceau d'électrons de haute énergie (15 kV dans notre cas) est focalisé sur la surface avec une incidence quasiment rasante (de  $0,5$  à  $3^\circ$ ). Le cliché de diffraction des électrons par les atomes de surface est visualisé sur un écran phosphorescent. Le RHEED permet d'accéder à des informations sur la structure cristalline, les reconstructions et la morphologie de la surface. Les réseaux réciproques du SiC du graphène sont précisés dans le chapitre de bibliographie.

### **2. Balance à quartz**

Le principe de la microbalance à quartz repose sur la mesure de la fréquence de résonance de ce dernier. La variation de la fréquence est directement proportionnelle à la variation de masse due aux atomes déposés sur la surface. Cette technique permet de déterminer in situ la quantité de matière déposée et d'en déduire le flux d'une cellule.

Cette balance est composée d'un bras rétractable au bout duquel est placé le quartz (Inficon). Lorsque le bras est avancé dans la chambre de croissance, le quartz se situe à la position de l'échantillon (absent lors des mesures de flux). Elle a été utilisée pour évaluer le flux de silicium des deux cellules. Dans le cas de la cellule de carbone, la chaleur dégagée par cette dernière est trop importante et entraîne la destruction du quartz. Le flux atomique de C a pu être mesuré par une autre méthode décrite dans le paragraphe suivant.

### **3. Caractéristiques de la cellule carbone « SuKo »**

Le fonctionnement de cette cellule repose sur le même principe que celui du four HTGH avec un filament de graphite pyrolytique (Figure 2. 2) (MBE-Komponenten). La sublimation du carbone exigeant une température de filament très élevée (jusqu'à  $2300^\circ\text{C}$ ), le courant passant dans la cellule est plus important que celui du four (100 A maximum pour la cellule contre 75 A pour le four). A un courant donné, la surface du filament est considérée comme homogène et libère donc la même quantité de carbone sur toute sa surface. Un thermocouple, placé sous le filament et sans contact direct, permet d'évaluer la



température de ce dernier. Selon l'étude menée par le constructeur [3], la température a tendance à augmenter à courant constant après une longue utilisation de la cellule, traduisant l'amincissement du filament. Pour garder un flux constant, il est donc préférable de diminuer légèrement le courant au fur et à mesure de l'utilisation. Le constructeur indique une épaisseur maximale de carbone déposé de 5 µm et une vitesse maximale de 2 Å/min à 10 cm de distance du substrat.

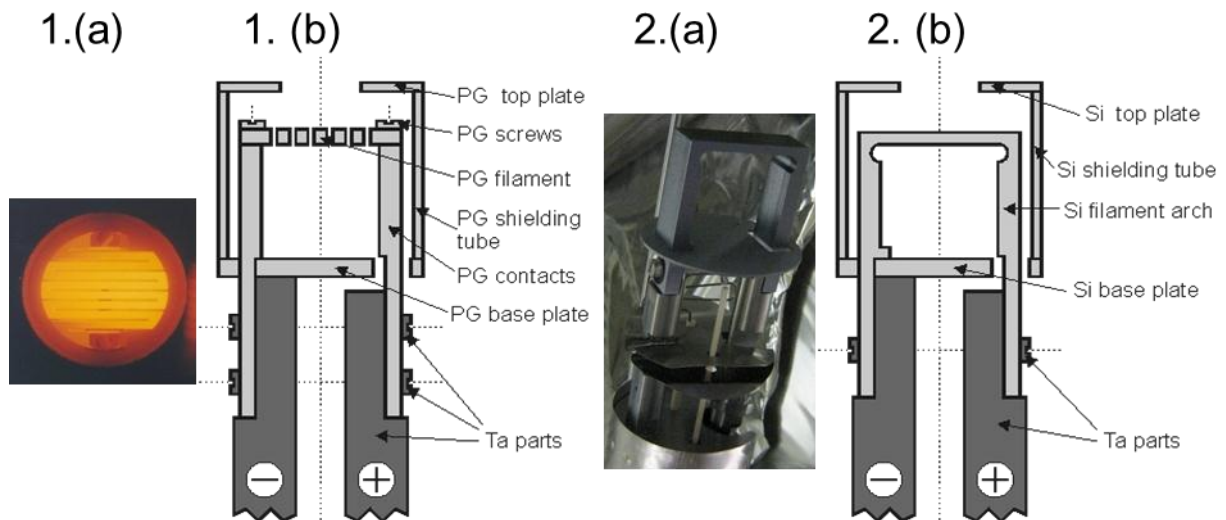


Figure 2. 2. Photos (a) et schémas (b) des filaments des cellules de carbone (1) et silicium (2) du fabricant MBE-Komponenten.

### a) Pression de vapeur et énergie d'activation du carbone

Le carbone a besoin d'une énergie suffisante pour se vaporiser sous forme de gaz en passant de l'état solide à l'état gazeux (sublimation). Cette énergie d'activation est reliée à la pression de vapeur du gaz suivant l'équation d'Arrhenius :

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_a}{N_A k T}\right) \quad (2.1)$$

- Avec  $P_0$ , une constante,
- $E_a$ , l'énergie d'activation,
- $N_A$ , le nombre d'Avogadro :  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $k$ , la constante de Boltzmann :  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

- T, la température (K).

En traçant les valeurs de pressions en fonction de l'inverse de la température [3] (Figure 2. 3), la pente de la droite obtenue conduit à la valeur suivante :

$$E_a = 753.4(kJ/mol) \Leftrightarrow E_a = 7.8eV \quad (2.2)$$

Elle a été estimée à 716.9 kJ/mol (7.4 eV) pour un gaz monoatomique issu du graphite [4]. L'énergie d'activation ainsi calculée est donc proche de celle mesurée.

Le flux atomique suit la même dépendance en température que les pressions partielles. Ainsi, en connaissant l'énergie d'activation et une mesure de flux à une température donnée, l'évolution du flux en fonction de la température peut être évaluée, même s'il existe un gradient de température entre le filament et le thermocouple qui induit une erreur sur le flux estimé.

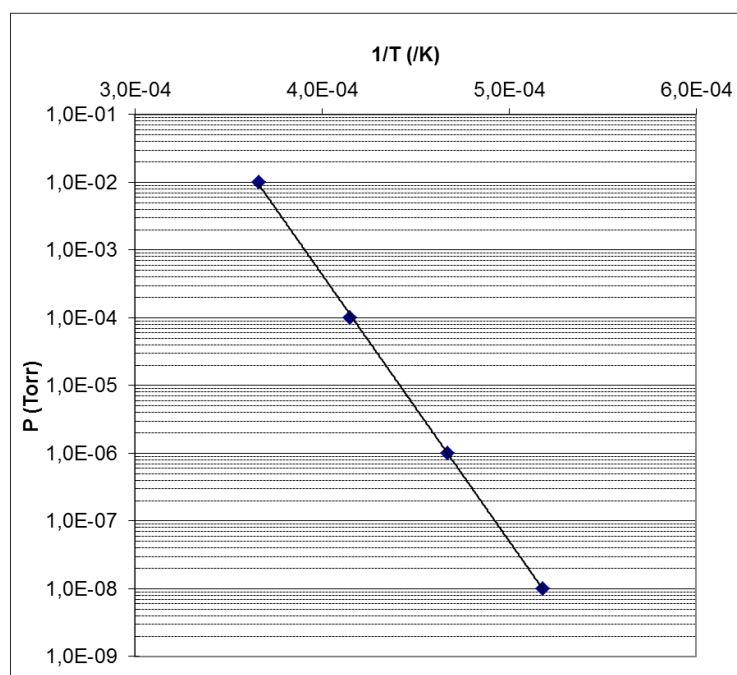


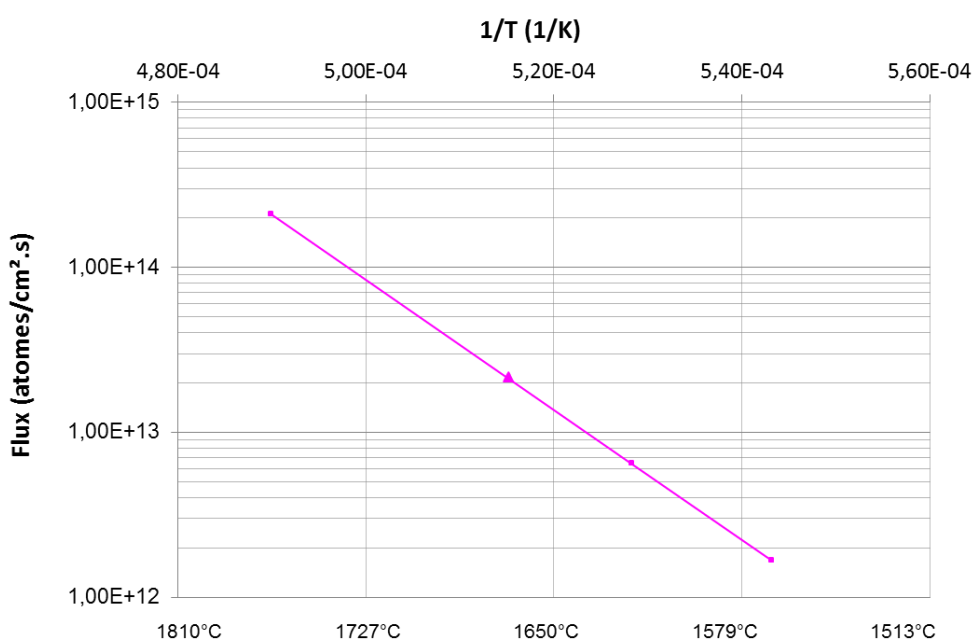
Figure 2. 3. Mesure de l'énergie d'activation du carbone à partir des pressions de vapeur du carbone données par le constructeur de la cellule [3].  $E_a = 7.8$  eV

### b) Mesure du flux de carbone

Une étude préliminaire a été réalisée sur un substrat de Si afin de déterminer expérimentalement le flux de carbone. Un film de carbone amorphe a été déposé pendant 60 minutes à un courant de 99 A (1670 °C au thermocouple). Après lithographie et gravure du dépôt par plasma, une épaisseur de carbone amorphe de  $8 \pm 2$  nm a été mesurée. La vitesse de croissance ainsi déduite est de  $1.3 \pm 0.3$  Å/min, soit un flux de carbone de  $2.1 \pm$

$0,8 \times 10^{13}$  atomes. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  calculé avec une densité de carbone amorphe de  $1.9 \pm 0.3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il a été de nouveau évalué deux ans plus tard selon le même procédé à un courant de cellule de 93 A (1620 °C). Ce dépôt de 90 minutes a donné une épaisseur de  $8.4 \pm 1 \text{ nm}$ , soit un flux de  $1.5 \pm 0.4 \times 10^{13}$  atomes. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . En baissant le courant de 6 A (50 °C de différence), le flux est donc 1.4 fois plus faible.

Lorsque le rapport est évalué à partir de l'énergie d'activation (Figure 2. 4), le flux à 93 A devrait être 3.3 fois plus faible que le flux à 99 A. La différence entre les valeurs mesurées (rapport = 1.4) et évaluées (rapport = 3.3) traduit probablement le vieillissement de la cellule, puisque les deux valeurs de flux ont été mesurées à deux ans d'écart. Le filament a donc été consommé entre temps, ce qui a induit une modification de sa surface et une augmentation du flux, comme indiqué par le constructeur [3].



**Figure 2. 4. Evolution du flux de la cellule carbone en fonction de 1/T, à partir de deux mesures obtenues à un courant de 99 A (1670°C).**

Afin d'évaluer le flux de carbone à un courant plus faible, une autre comparaison peut être faite avec la vitesse de croissance maximale calculée par le constructeur à une distance de 10 cm ( $r_{\text{MBE-Komponenten}}$ ) entre la cellule et le substrat. En sachant que la vitesse de croissance d'une cellule varie en fonction de l'inverse du carré de la distance et que la distance cellule-substrat dans notre bâti ( $r_{\text{IEMN}}$ ) est de 14 cm, on a alors :

$$\frac{\Phi_{MBE-Komponenten}}{\Phi_{IEMN}} = \left( \frac{r_{IEMN}}{r_{MBE-K}} \right)^2 \Leftrightarrow \Phi_{IEMN} = \left( \frac{r_{MBE-K}}{r_{IEMN}} \right)^2 \Phi_{MBE-Komponenten} \quad (2.3)$$

Avec  $\Phi_{MBE-Komponenten} = 2 \text{ \AA}/\text{min}$ , la vitesse de croissance maximale de la cellule à l'IEMN est estimée à :

$$\Phi_{IEMN} (\text{\AA}/\text{min}) = \left( \frac{10}{14} \right)^2 \times 2 = 1 \cong \Phi_{99A} \quad (2.4)$$

Cette valeur (1  $\text{\AA}/\text{min}$ ) est cohérente avec celle mesurée avec le dépôt sur un substrat de Si pour un courant de 99 A. En utilisant le rapport de flux calculé précédemment (rapport de 3.3), la vitesse de croissance à 93 A est de 0.3  $\text{\AA}/\text{min}$ , soit un flux de carbone de  $4.8 \pm 0.7 \times 10^{12} \text{ atomes.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

Il a été observé, par relevé de la température, au moment de l'ouverture du cache de la cellule, un régime transitoire de 2 min 30 environ à un courant de 99 A (Figure 2. 5). Durant cette période, la température a diminué de 1685 °C à 1668°C avant de se stabiliser ce qui correspond à une diminution du flux de 33%.

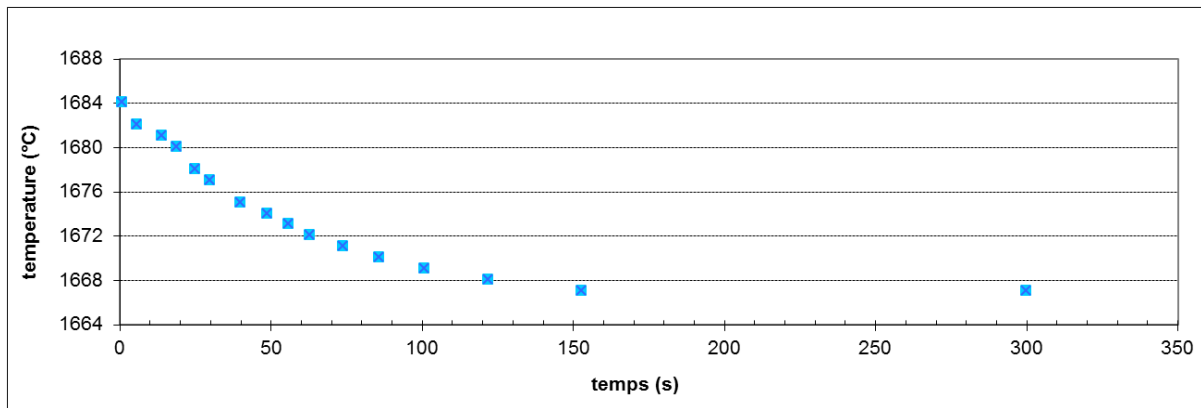


Figure 2. 5. Relevés de températures affichées par le thermocouple à l'ouverture du cache de la cellule pour un courant de commande de 99 A. Un régime transitoire d'environ 2 minutes apparaît avant la stabilisation de la température.

#### **4. Caractéristiques des cellules de silicium « SuSi » de MBE-Komponenten et ABN125 de Riber**

La cellule à effusion ABN125 de Riber a été principalement utilisée dans cette thèse pour la préparation de surface des échantillons (voir ci-dessous « préparation des échantillons »). Elle est composée d'un filament de tantale entourant un creuset en nitrure de bore, dans lequel des morceaux de silicium ultra pur sont placés. Un thermocouple est en contact direct avec le bas du creuset. Le flux issu de cette cellule, mesuré par la balance à quartz, est d'environ 1.9 nm/h pour les conditions d'utilisation à 1200°C, le flux étant contrôlé par la température.

L'autre cellule de silicium (MBE Komponenten) est composée d'un pont de silicium solide chauffé par le passage d'un courant (cf. Figure 2. 2). Toutes les parties entourant le filament et exposées à des températures élevées sont en silicium. Grâce à cette configuration, cette cellule peut être utilisée à des températures plus proches de la température de fusion du Si, et permet d'obtenir des flux plus importants que ceux obtenus avec des cellules à effusion classique et d'une plus grande pureté. Le constructeur indique une épaisseur maximale de silicium déposé de 5 µm pour un seul pont de Si donné et un flux maximal de 7 Å/min à 10 cm de distance du substrat. Comme dans le cas de la cellule carbone, le flux évolue au cours du temps d'utilisation. Il a été observé que l'utilisation à un courant de commande trop élevé (proche de la spécification maximale de 80 A) entraîne une surconsommation du filament, pouvant se traduire par une fusion locale et une destruction du pont en silicium.

Dans le cadre des essais de croissance à température supérieure au seuil de graphitisation, le courant a été fixé à 60 A (1000 °C), soit un flux de 1.4 Å/min mesuré par la balance à quartz (cf. chapitre des résultats).

### ***B. Les autres chambres***

#### **1. Chambre d'analyse**

La chambre d'analyse est équipée d'un système LEED/Auger « Spectaleed » Omicron, d'un porte échantillon 3'' avec un déplacement dans les trois directions (x, y, z) et une pompe ionique équipée d'un sublimateur de titane (Gamma Vacuum). Cette chambre

permet l'analyse in-situ des surfaces par diffraction d'électrons lents (LEED, Low Energy Electron Diffraction) et par spectroscopie d'électrons Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy). Elle a été installée au cours de ma deuxième année de thèse (mars 2010), et les premières observations LEED ont été réalisées dans le bâti d'analyse ESCA (après passage à l'air).

## 2. Chambres d'introduction et de stockage

L'enceinte de stockage est mise sous vide à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire secondée par une pompe primaire à joint d'huile. La pression est mesurée avec une jauge Bayard-Alpert ( $10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-11}$  Torr). Un ascenseur motorisé effectue le transfert de la chambre d'introduction vers le sas de stockage. Les substrats sont positionnés sur une cassette 4 x 3'' et placés dans la chambre d'introduction par l'intermédiaire d'un hublot à ouverture rapide. Les substrats de 2'' et les quarts de substrats de 2'' sont posés sur des porte-substrats de 3'' en molybdène et les substrats sciés en 4 x 4 mm<sup>2</sup> sont placés dans un support en tantale, lui-même posé sur un substrat en carbone pyrolytique de 3'' (voir Figure 2. 6). Le système a été conçu pour être homogène, en termes de température et de flux atomiques, sur un diamètre de 1'' centré.

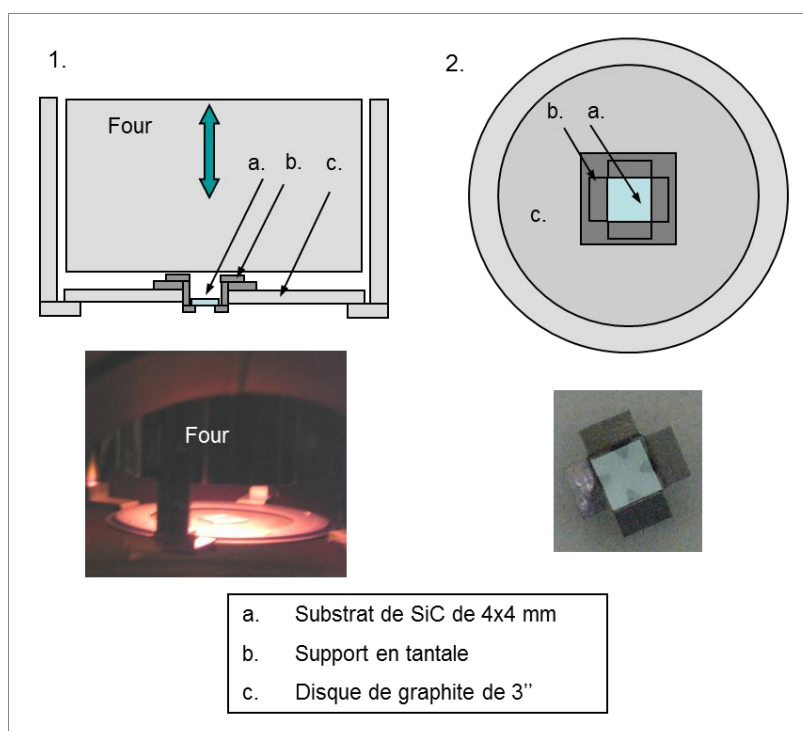


Figure 2. 6. 1) Ensemble four-manipulateur. Le four est en positionnement de fonctionnement sur le schéma et relevé sur la photo pour une meilleure visibilité. 2) Support pour échantillons de 4x4 mm (photo) sur le porte substrat de 3''.

## II. Techniques d'analyses

Afin de caractériser les couches de graphène obtenues par croissance MBE, différentes techniques d'analyses s'offrent à nous. Celles que j'ai principalement utilisées au sein du laboratoire sont la diffraction d'électrons lents (LEED) et la spectroscopie de photoélectrons (XPS et ARUPS). Avec Sylvie Godey, les études en spectroscopie ont été approfondies sur la ligne ANTARES (José Avila et Maria-Carmen Asensio) du synchrotron SOLEIL. Les mesures par effet Hall du transport et de la densité des porteurs de charge dans le graphène ont été effectuées par Dominique Vignaud qui a aussi réalisé les images en microscopie par force atomique (AFM) avec Javier Ferrer. D'autres collaborations ont été menées avec différents laboratoires : le LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman), (Matthieu Hureau, Emmanuelle Pichonat et Ophélie Lancry) pour la spectrométrie Raman et l'Institut Néel (Jean-Yves Veuillein et Pierre Mallet) en microscopie par effet tunnel (STM). Toutes ces techniques d'analyses (excepté le STM) sont décrites dans cette partie avec une attention particulière sur la spectroscopie de photoélectrons.

### A. *Diffraction élastique d'électrons lents (LEED)*

La traduction française de « Low Energy Electron Diffraction » est : diffraction élastique d'électrons lents, sous-entendu par la surface cristalline d'un échantillon. Cette technique permet d'étudier la structure atomique des surfaces. Le fonctionnement consiste à envoyer des électrons à sa surface qui sont diffractés, puis sélectionnés par un analyseur et collectés par un écran fluorescent (Figure 2. 7). La diffraction d'électrons lents repose sur la nature ondulatoire des électrons et leur forte interaction avec la matière, selon l'expression de la longueur d'onde de De Broglie :

$$\lambda = h/\sqrt{2mE} \approx \sqrt{150/E[eV]} \text{ \AA} \quad (2.5)$$

Pour une énergie de 25 à 600 eV, la longueur d'onde des électrons est de l'ordre de 0,5-2,5 Å, soit l'échelle des distances interatomiques. Ainsi, lorsque les électrons sont diffractés à la surface de l'échantillon, ceux dont le vecteur de diffusion est égal à un vecteur du réseau réciproque forment une figure de diffraction sur l'écran fluorescent. Celle-ci représente donc l'image du réseau réciproque de la surface cristalline.

Les images de diffraction ont été réalisées sur deux appareils différents. L'un est intégré à la chambre d'XPS, l'autre est monté sur la chambre d'analyse annexe du bâti de croissance (cf. chapitre « chambre d'analyse»). Les caractéristiques techniques du LEED du bâti de croissance sont :

- Echelle d'énergie pour un focus fixe : 20 à 500 eV
- Nombre de grilles : 4
- Longueur de cohérence des électrons : 30 nm à 100 eV
- Angle de vue : 102°

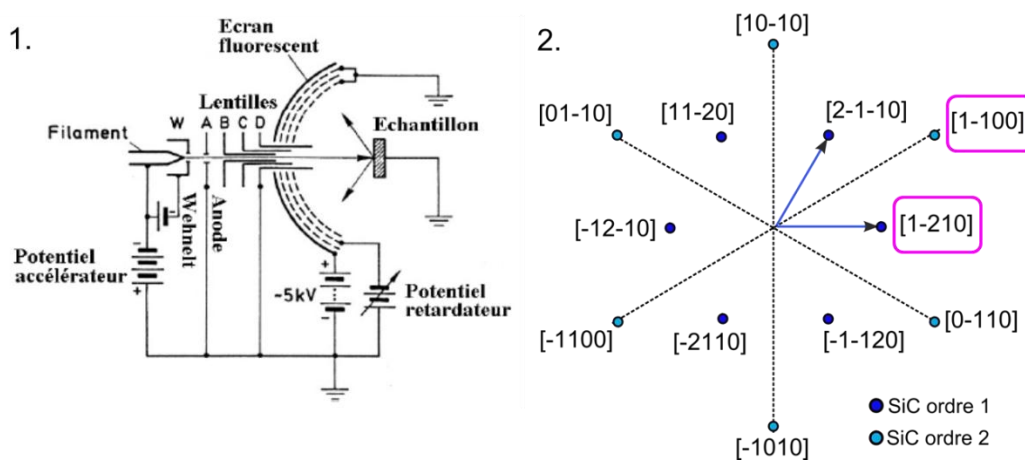


Figure 2. 7. Schéma de principe du LEED (1) ; Réseau réciproque du SiC et les directions associées. Les deux directions entourées sont celles choisies pour cette étude (2).

Les deux techniques LEED et RHEED reposent sur le même principe : un faisceau d'électrons diffractant à la surface nous renseigne sur sa cristallographie, par l'intermédiaire de son réseau réciproque. L'avantage du LEED (en incidence normale) est d'avoir accès à toutes les directions cristallographiques simultanément, alors que le RHEED (incidence rasante) n'affiche qu'une direction à la fois. Afin de voir les autres directions, il faut alors tourner l'échantillon. Cependant, de par sa configuration, seul le RHEED permet d'observer le réseau cristallin et la morphologie de surface (2D ou 3D par exemple) pendant la croissance. Dans le cadre des études sur le graphène, les deux directions du réseau réciproque principalement utilisées sont les directions de symétrie  $\langle 1-100 \rangle$  et  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC (Figure 2. 7). Les vecteurs du réseau réciproque du SiC sont symbolisés par les deux flèches bleues.



## B. Spectroscopie de photoélectrons

L'intérêt de la spectroscopie de photoélectrons est d'identifier les espèces présentes en surface ainsi que leurs liaisons chimiques [5], [6]. Dans le cas du graphène, les informations principales issues de cette technique sont le calcul de l'épaisseur, la détermination de la bande de valence, et la présence éventuelle de contamination de surface.

### 1. Principe général de fonctionnement

Le principe de cette technique est basé sur l'effet photoélectrique : lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement lumineux, il émet un photoélectron. En fonction de l'énergie des photons incidents, les photoélectrons peuvent provenir soit des niveaux de cœur, soit de la bande de valence. Dans le premier cas, les rayons X sont utilisés et la technique est dénommée XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Dans le second cas, il s'agit d'un rayonnement UV et l'on parle alors d'UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Le modèle établi pour décrire le processus de photoémission se déroule en trois étapes : l'excitation de l'électron produisant un photoélectron, le transport de ce dernier jusqu'à la surface et sa sortie dans le vide [5]. Il est à noter que l'énergie cinétique des photoélectrons ( $E_{kin}$ ) dépend de l'état initial dans le solide, représenté par l'énergie de liaison ( $E_b$ ), suivant l'équation :

$$h\nu = E_{kin} + E_b + \phi_{spe} \quad (2.6)$$

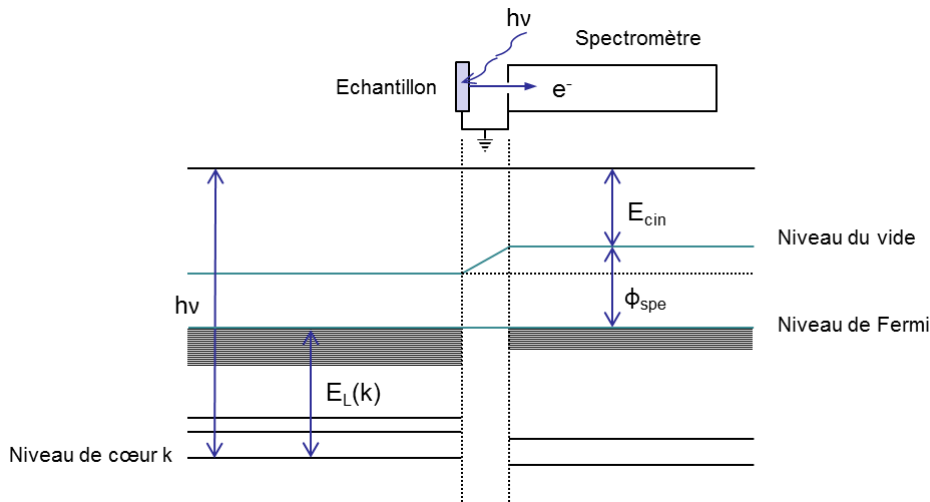
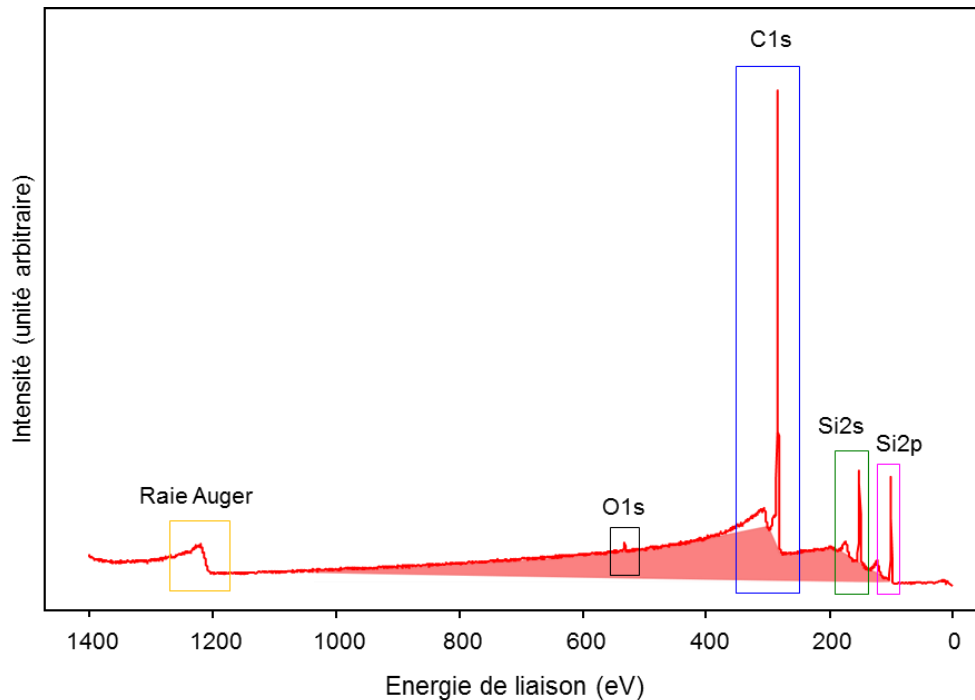


Figure 2. 8. Diagramme d'énergie pour un échantillon en contact électrique avec le spectromètre. Le niveau de Fermi est utilisé ici comme niveau de référence.



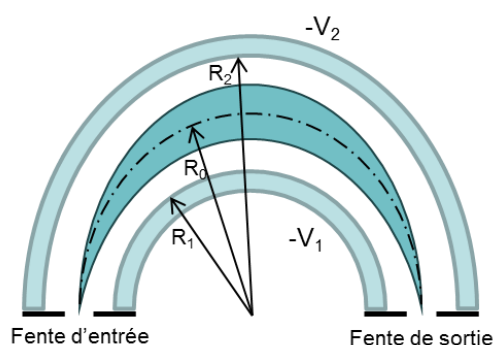
**Figure 2. 9. Spectre de l'intensité des photoélectrons captés par l'analyseur en fonction de leur énergie cinétique de 0 à 1400 eV, caractéristique d'un échantillon de SiC après graphitisation. Les principaux pics de photoémissions sont identifiés par un cadre de couleur et le fond inélastique d'électrons secondaires par un fond rouge.**

où  $\phi_{spe}$  représente le travail de sortie du spectromètre (constante) et  $h\nu$  l'énergie des photons incidents. L'échantillon et le spectromètre étant en contact électrique, le niveau de Fermi est utilisé comme référence pour les énergies de liaisons (cf. Figure 2. 8).

Les photoélectrons émis dans la direction du spectromètre sont recueillis par l'analyseur hémisphérique via des lentilles électrostatiques de collection. Il est constitué de deux sphères soumises à deux potentiels différents (Figure 2. 10). Le champ électrique ainsi formé disperse les électrons en fonction de l'énergie d'analyse caractéristique de l'analyseur, appelée énergie de passage  $E_p$ . Si l'énergie des photoélectrons est égale à  $E_p$ , ils traversent l'analyseur et sont recueillis par le détecteur, sinon ils sont arrêtés par les sphères. Le spectromètre mesure la distribution de leur intensité en fonction de l'énergie cinétique, courbe représentative de la densité d'état dans le solide (Figure 2. 9).

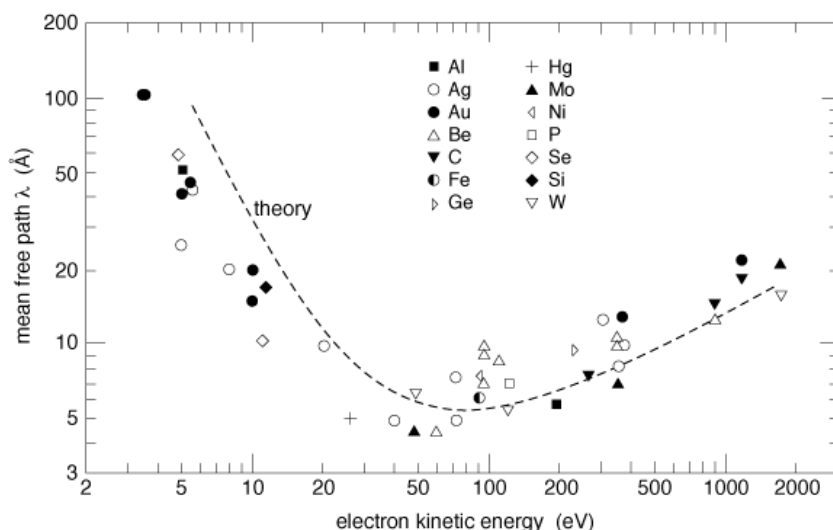
Cependant, durant le processus de photoémission, les photoélectrons peuvent subir des pertes d'énergies cinétiques [5], [6]. Lors du transfert à la surface, elles sont dues aux chocs inélastiques durant le parcours dans l'échantillon. Si les photoélectrons subissent de nombreuses collisions, ils forment alors un fond continu d'électrons secondaires et ne contribuent plus au pic principal. Le libre parcours moyen ( $\lambda$ ) traduit la distance parcourue

par les électrons sans pertes d'énergie dues aux chocs (Figure 2. 11). Sa valeur, dans le cas du carbone, est calculée dans la partie intitulée « *Analyses des données expérimentales* ». D'autres phénomènes sont responsables des pertes d'énergies des photoélectrons : les interactions électron-électron induisant l'apparition de satellites de « shake-up », l'asymétrie du pic principal, les plasmons et les transitions Auger. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions avec les électrons de valence. Lorsque la photoémission se produit sur un niveau profond, tel que l'orbitale 1s du carbone, l'excitation de l'électron de cœur peut être communiquée aux électrons de valence, faiblement liés, et les « secouer » d'où le terme de « shake-up ». Ceux présents sur les derniers niveaux occupés sont excités et envoyés sur le niveau inoccupé le plus proche en énergie. Dans le cas du graphène, il s'agit des transitions  $\pi$  vers  $\pi^*$ , caractéristiques des atomes de carbone en liaison  $sp^2$ . Dans le second cas, l'asymétrie du pic principal vient des interactions avec les électrons de conduction. C'est notamment le cas dans les métaux, où apparaît la création de paires électron-trou engendrées par l'excitation des électrons de conduction en même temps que l'excitation des



**Figure 2. 10. Schéma de l'analyseur hémisphérique de 180°, avec les deux sphères de potentiel  $-V_1$  et  $-V_2$  et de rayon  $R_1$  et  $R_2$ .  $R_0$  est le rayon médian des photoélectrons collectés par l'analyseur.**

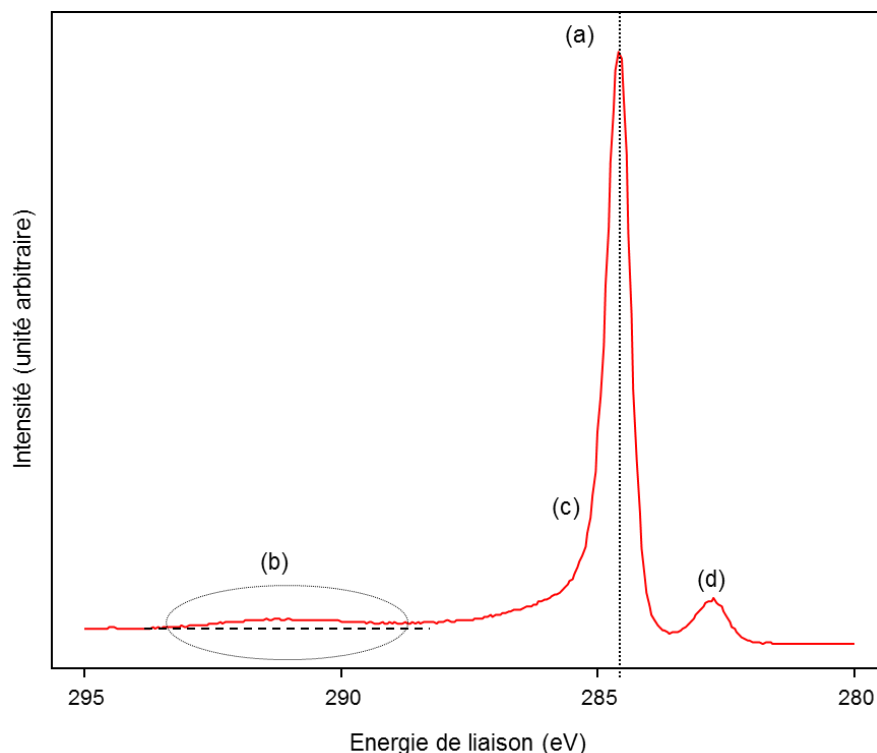
électrons de cœur. Ces derniers sont émis avec une énergie cinétique légèrement inférieure à celle du pic principal (quelques dixièmes d'eV). Ces pics de pertes ne sont pas résolus du pic principal et entraînent une asymétrie du pic principal.



**Figure 2. 11. Evolution du libre parcours moyen des électrons dans différents matériaux en fonction de leur énergie cinétique [7]. Les points sont les valeurs obtenues expérimentalement pour différents matériaux, et la courbe en pointillés est issue d'un calcul du libre parcours moyen indépendamment du matériau. Les points expérimentaux sont en adéquation avec la courbe théorique, ce qui lui vaut le nom de « courbe universelle ».**

Les autres phénomènes responsables de pertes d'énergie tels que les plasmons et les transitions Auger, n'interfèrent pas dans l'étude du graphène. Dans un processus similaire à celui des satellites de shake-up, lors de l'émission d'un photoélectron, peut se produire l'excitation simultanée par le photoélectron d'un ou de plusieurs plasmons (de surface et de volume) dans les métaux et semi-conducteurs, ou de transitions interbandes dans les isolants. Le spectre présente alors des pics secondaires correspondant à ces pertes. L'émission Auger fait suite à toute ionisation d'un niveau de coeur quel que soit le mode d'ionisation, notamment par photon. Donc, à la suite de l'éjection d'un photoélectron, la désexcitation de l'état final formé peut s'effectuer par émission d'électrons Auger qui sont alors détectés avec les photoélectrons et apparaissent souvent comme des raies très intenses dans les spectres ESCA (Figure 2. 9).

Pour résumer, dans l'étude du graphène, trois phénomènes apparaissent sur le pic des photoélectrons provenant du carbone (C1s): le fond secondaire des électrons inélastiques propre à l'XPS, le pic des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des liaisons  $sp^2$ , et l'asymétrie vers les hautes énergies de liaisons due au caractère semi-métallique du graphène (Figure 2. 12).



**Figure 2. 12. Exemple de spectre de l'intensité des photoélectrons du niveau de cœur C1s, pour un SiC (000-1) graphité. Les principales caractéristiques sont : (a) Pic de photoémission principal, (b) Transitions des liaisons  $\pi-\pi^*$ , (c) Asymétrie du pic principal et (d) Pic des électrons issus du substrat.**

## 2. Détails expérimentaux

Les chambres d'analyses qui ont servi aux mesures de spectroscopie de photoélectrons (XPS et ARUPS) sont décrites ci-dessous. Dans les deux cas, le passage à l'air est inévitable pour transférer les échantillons depuis le bâti de croissance vers les chambres d'analyse.

### a) Chambre d'analyse à l'IEMN

Le bâti d'analyse de surfaces de l'IEMN est relié sous ultravide à un module de transfert lui-même relié à un sas d'introduction. Les échantillons sont fixés sur un support en molybdène qui est placé sur un chariot pouvant se déplacer entre le sas d'introduction et le module de transfert. La chambre d'analyse est équipée d'un système Physical Electronics type 5600 (Figure 2. 13). Elle est composée de plusieurs éléments et ceux utilisés dans le cadre de l'étude sur le graphène sont:

- un manipulateur permettant les 3 translations et 2 rotations (polaire et azimutale)
- un analyseur hémisphérique de 150 mm de rayon
- une source de rayons X monochromatisée Al (1486.6 eV)

- une source de rayons UV He I (21.2 eV) et He II (40.8 eV)
- un diffractomètre d'électrons basse énergie (LEED)

En XPS, la résolution ultime du système, mesurée comme étant la largeur à mi-hauteur de la raie Ag 3d5/2, est de 0.45 eV. Les échantillons n'étant pas dégazés, le temps de transfert de la chambre de croissance à la chambre d'analyse a été minimisé afin de réduire les risques d'oxydation.

### **b) Chambre d'analyse sur la ligne Antares à Soleil**

Le fonctionnement du synchrotron SOLEIL n'est pas expliqué dans cette thèse, les informations sont disponibles sur leur site web [8]. La ligne Antares a contribué à la détermination complète de la structure électronique du graphène à l'aide de la spectroscopie de photoémission résolue angulairement et la cartographie de la surface de Fermi. Elle est équipée de trois chambres sous ultravide : une chambre d'introduction, une chambre de préparation où est installé un système LEED et qui permet le dégazage de l'échantillon et la chambre d'analyse (Figure 2. 13). Les caractéristiques de la ligne sont :

- Plage d'énergie des photons : 12 à 1000 eV
- Résolution énergétique :
  - Pour  $h\nu = [10 ; 150]$  eV :  $E/\Delta E > 20\ 000$
  - Pour  $h\nu = [150 ; 1000]$  eV :  $E/\Delta E > 10\ 000$
- Polarisation de la lumière : linéaire horizontale, verticale, et circulaire
- Manipulateur 5 axes de haute précision (résolution inférieure à 1  $\mu\text{m}$ )
- L'échantillon peut être refroidi par un cryostat fonctionnant à l'azote ( $T_{\text{échantillon}} \approx 100$  K) ou à l'hélium liquide.
- Analyseur hémisphérique de haute résolution énergétique et angulaire (Scienta R4000)

Le rayonnement synchrotron présente de nombreux avantages comparé à un tube de rayons X. Ce dernier est limité à une raie d'énergie fixe, une densité de photons relativement faible et une absence de polarisation. Le fait de travailler à une énergie d'excitation fixe ne permet pas d'optimiser les sections efficaces de photo-ionisation. Au contraire, la faible divergence du rayonnement synchrotron, une énergie de photon variable (allant des UV jusqu'aux rayons X) et la polarisation du faisceau, font du rayonnement synchrotron un instrument de mesure de hautes performances pour les analyses des surfaces, notamment pour la caractérisation de la surface de Fermi. Deux campagnes de mesures ont été menées au synchrotron SOLEIL, et entre temps, le manipulateur a été changé, en portant l'amélioration sur le pas de déplacement de l'échantillon.

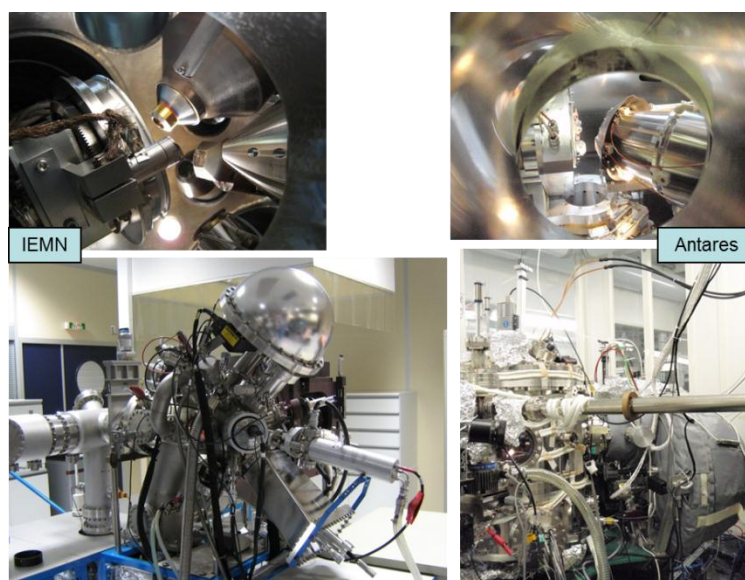


Figure 2. 13. Chambre d'analyse de l'IEMN et sur la ligne Antares au synchrotron SOLEIL avec une vue d'ensemble et de l'intérieur de la chambre (porte échantillon et ouverture des lentilles de collections).

### 3. Analyses des données expérimentales

L'étude en XPS permet l'identification des liaisons chimiques (décomposition des pics expérimentaux) et le calcul de l'épaisseur de graphène. L'ARPES nous permet de déterminer le haut des bandes de valence du graphène, et plus précisément le cône de Dirac. Les détails de chaque type de spectroscopie sont décrits dans cette partie.

### a) Etude des niveaux de cœur (XPS)

Dans le cas des analyses faites à l'IEMN, un premier spectre de 0 à 1400 eV est réalisé. Une fois les pics principaux identifiés, les zones correspondantes sont sélectionnées pour une analyse mieux résolue en énergie cinétique. Dans le cas de l'analyse du graphène sur SiC, les éléments présents sont le carbone (niveau de cœur : C1s), le silicium (Si2p) et lorsque l'échantillon est oxydé, l'oxygène (O1s). Les courbes de modélisation sont ajustées avec la courbe expérimentale des niveaux de cœur C1s et Si2p et la marge d'erreur  $X^2$  doit être la plus faible possible. La décomposition des spectres dépend de plusieurs paramètres suivant l'atome et le niveau de cœur (Si2p ou C1s), ceux-ci étant énumérés ci-dessous.

Pour le niveau 2p du silicium, deux composantes sont nécessaires et proviennent de l'interaction de « spin-orbite » elle-même conséquence des multiplets de spin. En effet, sachant que le numéro atomique du Si est 14, sa structure atomique est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Lorsque le silicium est photo-ionisé, si un électron du niveau de cœur 2p est éjecté, la structure atomique devient alors:  $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^2$ . L'électron de l'ancien doublet a un spin qui prend la valeur de  $\pm\frac{1}{2}$ , et le nombre quantique du moment angulaire total est égal à  $1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$  ou  $1-\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$ . Ce dédoublement entraîne l'apparition de deux composantes  $Si_{2p_{1/2}}$  et  $Si_{2p_{3/2}}$  sur le spectre de photoémission, qui ont pour caractéristiques : un rapport des aires de 1:2, des largeurs à mi-hauteur identiques et un décalage en énergie de 0,6 eV. Une troisième composante est présente dans le cas où l'échantillon est oxydé.

Le niveau de cœur 1s du carbone photo-ionisé donnant un singlet  $\pm\frac{1}{2}$ , il n'y a pas de dédoublement. Néanmoins, plusieurs composantes apparaissent sur le spectre du carbone (voir Figure 2. 12). L'une provient du substrat, caractéristique des liaisons C-Si, et se situe en basse énergie de liaison, l'autre vient du graphène, et donc des liaisons C-C. Suivant la face du SiC (face Si ou C), la décomposition du pic C1s n'est pas la même. Pour la face C, deux composantes sont observées, substrat et graphène, espacées de 1,8 eV. Dans le cas du graphène sur face Si, une composante supplémentaire est présente, traduisant les liaisons C-C de la reconstruction à l'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ . Les composantes de graphène et d'interface sont respectivement à la distance de 0,8 eV et 1 eV de la composante de substrat. La différence d'espacement énergétique des composantes entre le graphène et le SiC pour les deux faces du SiC, résulte du transfert de charge qui s'opère avec la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  et le substrat sur la face Si (cf. chapitre bibliographique).

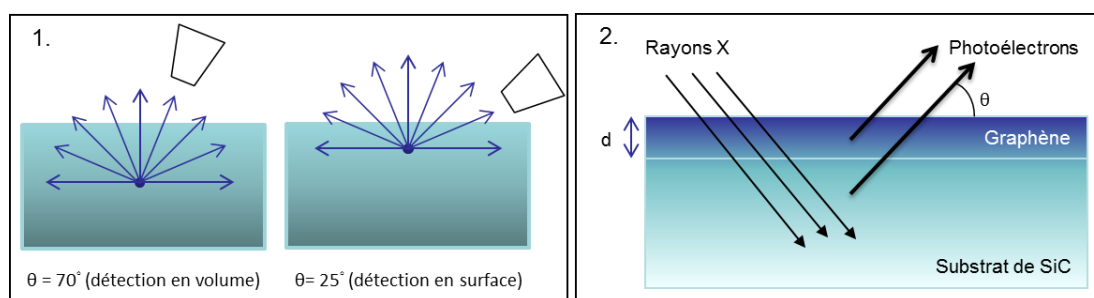


De manière générale, la modélisation la plus courante consiste à utiliser une fonction « Voigt » qui est un mélange de fonctions gaussienne et lorentzienne correspondant à la résolution instrumentale pour la première et au temps de vie pour la seconde. Dans le cas des pics asymétriques, la fonction Doniach-Sunjic permet de simuler correctement la courbe expérimentale. Dans le cas des études XPS à l'IEMN, la décomposition est effectuée par un logiciel (Multipak [9]) qui génère automatiquement ces fonctions, alors qu'au synchrotron SOLEIL, elles sont implémentées par l'utilisateur dans un autre logiciel (Igor [10]).

Suivant l'angle d'émission, la profondeur analysée n'est pas la même (Figure 2. 14). En effet, l'intensité dépend de la profondeur selon la loi de Beer Lambert [6]:

$$I_z = I_0 \cdot e^{-z/\lambda \sin \theta} \quad (2.7)$$

$I_z$  ( $I_0$  respectivement) est l'intensité des photoélectrons émis par les atomes à la profondeur  $z$  (les atomes de la surface),  $\theta$  l'angle d'émission par rapport à la surface et  $\lambda$  la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs inélastiques ou libre parcours moyen. De ce fait, pour pouvoir s'affranchir de la dépendance angulaire, le spectre est mesuré à des angles d'analyse différents (25°, 45° et 70° par rapport à la surface). À 25°, les électrons émis proviennent essentiellement de la surface, tandis qu'à 70°, ils émergent d'une profondeur plus importante.



**Figure 2. 14. Variation de la profondeur d'analyse en fonction de l'angle de détection : plus l'angle est faible plus l'analyse est sensible à la surface de l'échantillon (1) ; Représentation schématique d'une couche de graphène uniforme et homogène sur une épaisseur  $d$  (2).**

En supposant que le graphène est d'épaisseur uniforme  $d$  sur un substrat atomiquement plan et que les deux matériaux sont homogènes (Figure 2. 14), l'expression (2.7) devient, pour l'intensité des photoélectrons provenant du carbone dans le graphène, la relation suivante :

$$I_{C-g} = I_{C-g}^0 \cdot \left(1 - e^{-d/\lambda_{C-g} \sin \theta}\right) \quad (2.8)$$

Dans le cas de l'intensité des photoélectrons du carbone du substrat SiC, elle est donnée par :

$$I_{C-SiC} = I_{C-SiC}^0 \cdot e^{-d/\lambda_{C-g} \sin \theta} \quad (2.9)$$

Où  $d$  est l'épaisseur du graphène,  $\lambda_{C-g}$  est le libre parcours moyen d'un électron du carbone dans le graphène,  $I_{C-SiC}^0$  et  $I_{C-g}^0$  les intensités correspondant aux électrons du carbone dans le SiC et le graphène respectivement. Si leurs épaisseurs sont considérées comme infinies leurs expressions peuvent être évaluées à :

$$I_{C-SiC}^0 = N_{C-SiC} \sigma_C \lambda_{C-SiC} L \phi A T(E_{cin}, E_a) D(E_{cin}, E_a) \quad (2.10)$$

$$I_{C-g}^0 = N_{C-g} \sigma_C \lambda_{C-g} L \phi A T(E_{cin}, E_a) D(E_{cin}, E_a) \quad (2.11)$$

Avec :

- $N_{C-SiC}$  et  $N_{C-g}$  la densité atomique de carbone dans le SiC et dans le graphène, respectivement, avec :  $N_{C-SiC} = 5.10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup> et  $N_{graphene} = 1,17.10^{23}$  atomes/cm<sup>3</sup>
- $\sigma_C$  : section efficace de photo-ionisation du carbone pour la raie Al K $\alpha$  [5], [6].
- $\lambda_{C-SiC}$  ( $\lambda_{C-g}$ ) : le libre parcours moyen d'un électron provenant d'un carbone dans le SiC (dans le graphène)
- $L$  : anisotropie d'émission
- $\phi, A, T(E_{cin}, E_a), D(E_{cin}, E_a)$  : les paramètres du spectromètre qui sont respectivement, le flux de photons X, la section droite de l'aire analysée, le facteur de transmission et de détection.

Les paramètres de la machine et l'anisotropie d'émission étant identiques pour les deux intensités (2.10) et (2.11), le rapport des intensités (2.10) et (2.11) devient :

$$\frac{I_{C-g}}{I_{C-SiC}} = \frac{N_{C-g} \sigma_C \lambda_{C-g} \left(1 - e^{-d/\lambda_{C-g} \sin \theta}\right)}{N_{C-SiC} \sigma_C \lambda_{C-SiC} e^{-d/\lambda_{C-g} \sin \theta}} = \frac{N_{C-g} \lambda_{C-g}}{N_{C-SiC} \lambda_{C-SiC}} \times \left(e^{d/\lambda_{C-g} \sin \theta} - 1\right) \quad (2.12)$$

En exprimant  $d/\lambda_{C-g}$  en fonction des intensités, on a alors :

$$\ln \left( \left( \frac{I_{C-g}}{I_{C-SiC}} \times \frac{N_{C-SiC} \lambda_{C-SiC}}{N_{C-g} \lambda_{C-g}} \right) + 1 \right) = \frac{d}{\lambda_{C-g} \sin \theta} \quad (2.13)$$

Dans ce calcul d'épaisseur, le rapport des intensités concerne le même élément (carbone), donc le même niveau de cœur (C1s) et de ce fait la même énergie cinétique (à quelques eV près). Comme les mesures sont faites à des énergies cinétiques où le libre parcours moyen est proportionnel à  $\sqrt{E_{cin}}$ , l'approximation  $\lambda_{C-SiC} \approx \lambda_{C-g}$  peut être faite. Avec les valeurs de  $N_{C-SiC}$  et de  $N_{C-g}$ , cela donne:

$$\frac{N_{C-SiC} \lambda_{C-SiC}}{N_{C-g} \lambda_{C-g}} \equiv \frac{N_{C-SiC}}{N_{C-g}} = 0,427 \quad (2.14)$$

Utilisant les aires des intensités  $I_{C-SiC}$  et  $I_{C-g}$  obtenues à partir de la modélisation des spectres, la régression linéaire (2.13), simplifiée par la valeur du rapport (2.14), est tracée en fonction de  $1/\sin\theta$ . La pente de la droite donne  $d/\lambda_{C-g}$ . La valeur de  $\lambda_{C-g}$  a été calculée expérimentalement à partir d'un échantillon où la valeur de  $d/\lambda_{C-g}$  était connue et où  $d$  a été mesurée après gravure [11]. Le libre parcours moyen  $\lambda_{C-g}$  a été évalué à 2.3 nm, ce qui nous permet de déduire du rapport donné par l'XPS, l'épaisseur  $d$  de graphène.

## b) Caractérisation des bandes de valence

Le but de l'ARPES (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy) est d'obtenir des informations sur la distribution énergétique et angulaire des photoélectrons. Elle est, de ce fait, souvent associée à la photoémission des électrons de bande de valence. Dans le cas de l'utilisation d'une source He, émettrice de rayons UV, on parle volontiers d'ARUPS, ce qui a moins de sens dans le cas d'un rayonnement synchrotron où l'appellation ARPES est plus souvent utilisée. Afin d'éviter toute confusion, dans la suite de cette thèse, seul le terme ARPES dénommera cette technique d'analyse.

La structure de bande  $E(k)$  d'un solide peut être déterminée par l'état initial des électrons de valence. Le principe de photoémission est identique à celui qui entre en jeu en XPS. L'ARPES permet de déterminer la dispersion des bandes de valence en fonction du vecteur d'onde  $k$ . L'expression de l'énergie cinétique des photoélectrons émis dans le vide est donnée par les relations suivantes :

$$E_{cin}^{ext} = \frac{\hbar^2 k_{ext}^2}{2m} \quad (2.15)$$

$$\vec{k}_{ext} = \vec{k}_{e\perp} + \vec{k}_{//} \quad (2.16)$$

Le vecteur  $\vec{k}_{ext}$  est le vecteur d'onde des électrons à l'extérieur du solide, et  $\vec{k}_{\parallel}$  et  $\vec{k}_{e\perp}$  sont les projections des vecteurs d'ondes parallèle et perpendiculaire à la surface, respectivement (Figure 2. 15). En couplant les deux expressions (2.15) et (2.16), on obtient :

$$E_{cin}^{ext} = \frac{\hbar^2(k_{e\perp}^2 + k_{\parallel}^2)}{2m} \Leftrightarrow (k_{\parallel}^2 + k_{e\perp}^2) = \frac{2mE_{cin}^{ext}}{\hbar^2} \quad (2.17)$$

Dans le cas de la traversée de la surface, les électrons qui s'échappent dans le vide ont leurs vecteurs  $\vec{k}_{\parallel}$  conservés, d'où la projection sur  $\vec{k}_{\parallel}$ :

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_{cin}^{ext}}}{\hbar} \sin \theta \quad (2.18)$$

$\theta$  correspond à l'angle des photoélectrons émis, référencé par rapport à la normale à la surface (cf. Figure 2. 15). En regroupant les équations (2.6) et (2.18), la structure de bande  $E(\vec{k}_{\parallel})$  est obtenue. Dans le cas des matériaux à deux dimensions, tel que le graphène, le vecteur  $k_{i\perp}$  n'existe pas, et donc  $E(\vec{k}_{\parallel})$  représente la dispersion initiale des bandes de valence.

Dans le cas du rayonnement synchrotron, le spectromètre enregistre directement la structure de bande grâce à une caméra CCD placée après l'analyseur hémisphérique. De plus, comme il est doté d'un manipulateur automatisé, la surface de Fermi peut être déterminée en faisant varier simultanément les angles polaire ( $\theta$ ) et azimutal ( $\phi$ ).

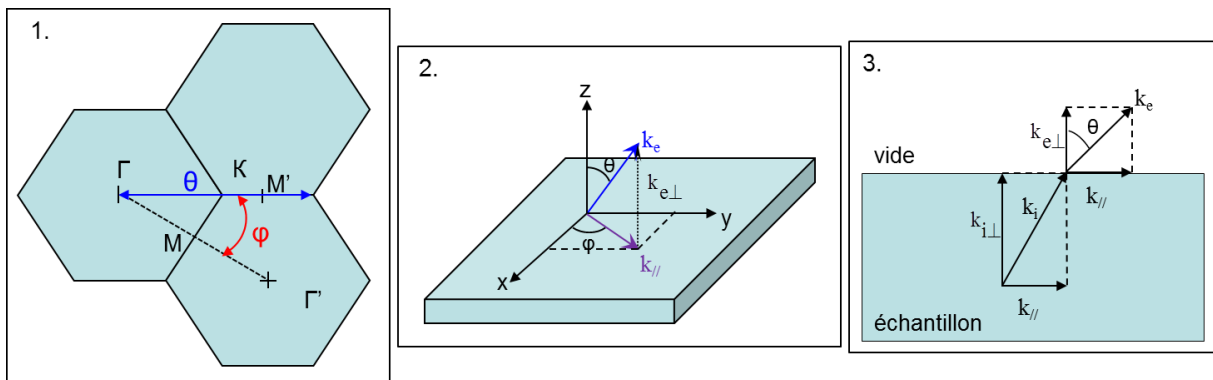


Figure 2. 15.

1. Représentation de la zone de Brillouin du graphène. Une variation de l'angle  $\theta$  (respectivement  $\phi$ ) induit un déplacement sur l'axe  $\Gamma KM'$  (KM) ce qui permet d'imager les cônes de Dirac au point K dans les deux directions.
2. Représentation du vecteur d'onde émis avec des angles  $\theta$  et  $\phi$  donnés.
3. Lorsque les électrons traversent la surface, leur vecteur d'onde  $k_{\parallel}$  est conservé.

La géométrie de l'analyseur par rapport à l'échantillon et au faisceau incident est déterminante pour la caractérisation de la surface de Fermi. Dans le cas de la ligne Antares, le détecteur est placé de telle manière que la longueur de sa fente d'entrée est parallèle à la direction  $\Gamma K$ . Les images de dispersion des bandes de valence sont donc optimisées selon cet axe. Pour obtenir les dispersions selon  $KM$ , l'échantillon est pivoté suivant l'angle  $\phi$ . Suivant la polarisation appliquée aux photons, une zone d'ombre (« dark corridor ») peut exister [12]. Dans la direction  $\Gamma K$ , en polarisation linéaire horizontale, seul un côté du cône est visible, alors qu'en polarisation circulaire, le cône de Dirac, i.e. la bande  $\pi$ , est entièrement imagé. Pour observer les deux côtés du cône sans changer la polarisation, l'échantillon est pivoté successivement suivant les angles  $\theta$  et  $\phi$  entre chaque acquisition. Grâce à une procédure informatique, à partir des spectres obtenus, on peut représenter le haut de cône de Dirac suivant l'énergie de liaison en fonction de l'espace réciproque  $(k_x, k_y)$ .

## ***C. Microscopies à champ proche***

### **1. Microscopie à force atomique**

La microscopie par force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) est une technique basée sur le déplacement d'une pointe au bout d'un cantilever sur une surface de quelques  $\mu\text{m}^2$  (Figure 2. 16) [13]. Son principe de fonctionnement est basé sur les forces d'attraction et de répulsion entre la pointe et la surface de l'échantillon. Pendant la mesure, la déflexion verticale du cantilever est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par le cantilever sur un photo-détecteur à 2 quadrants. Pour contrôler la distance échantillon-cantilever et pour scanner l'échantillon, une cale piézoélectrique est positionnée soit sur le support d'échantillon soit sur le cantilever. Un système de contre-réaction permet de garder une interaction constante afin d'imager la topographie de l'échantillon. Il existe trois modes de mesures : le mode contact, le mode sans contact et le mode « tapping » qui est exclusivement utilisé dans cette thèse. Il est basé sur des oscillations du cantilever, de l'ordre de la dizaine de nm à une fréquence très proche de sa fréquence de résonance, générées par l'ajout d'un petit élément piézoélectrique. Le contrôle de l'interaction entre l'échantillon et la pointe est basé sur la réduction de l'amplitude des oscillations du cantilever quand la pointe est en interaction mécanique avec la surface.

Le microscope utilisé pour imager les surfaces dans cette thèse est un AFM Multimode avec un champ d'analyse latéral de  $10\ \mu\text{m}$  et vertical de  $3\ \mu\text{m}$ .

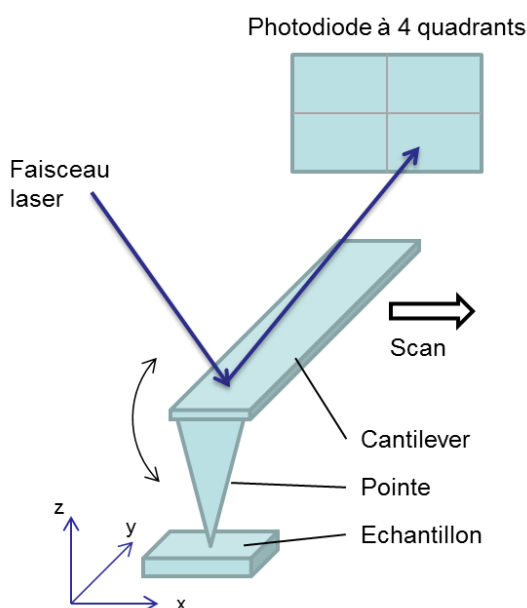


Figure 2. 16. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

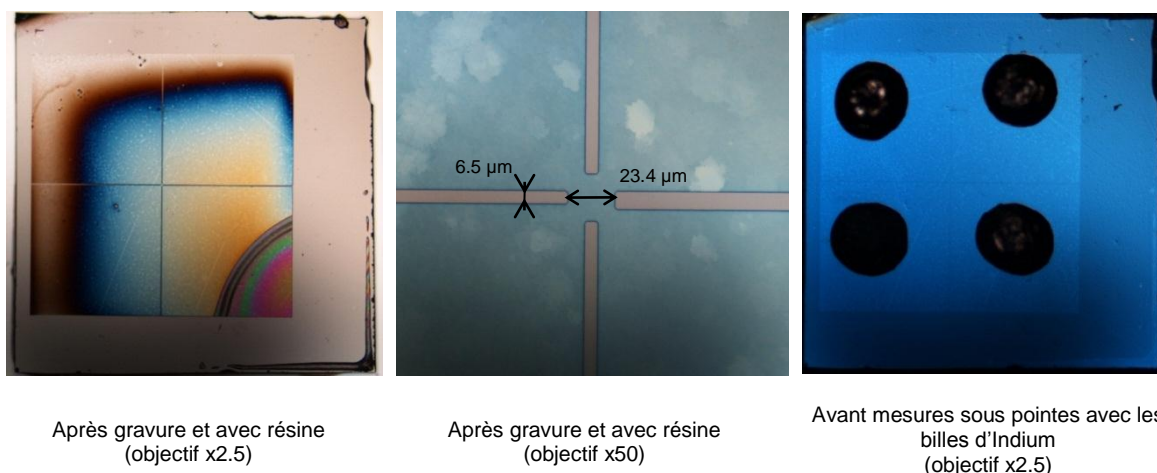
## 2. Microscopie à effet tunnel

Couramment appelé STM d'après sa terminologie anglophone (Scanning Tunneling Microscope), elle consiste à approcher une pointe à la surface de l'échantillon. Contrairement à l'AFM, la pointe ne touche pas la surface. En effet, son principe de fonctionnement repose sur la détection d'un courant entre la pointe métallique et une surface métallique ou semi-conductrice. Lorsque ces deux électrodes sont suffisamment proches l'une de l'autre sans être en contact, à une distance  $d$  à peu près 1 nanomètre et qu'une tension électrique est appliquée, il y a apparition d'un courant tunnel. Il varie de manière exponentielle en fonction de la distance pointe - surface de l'échantillon. En gardant le courant entre la pointe et la surface constant avec un système de boucle de contre-réaction, la correction verticale appliquée à la pointe permet d'accéder à l'image de la topographie [14].

L'appareil utilisé est présent à l'institut Néel et se compose de deux chambres sous ultravide. L'une est la chambre de préparation équipée d'un LEED, d'un spectromètre Auger et un dispositif de chauffage pour désoxyder la surface avant l'analyse. La seconde chambre est celle où est placé le STM et est décrite dans la thèse de François Varchon [15].

### D. Mesures par effet Hall

La technique de mesures par effet Hall repose sur la méthode et les équations de Van der Pauw [16]. Le banc de mesures utilisé est un HL 5500 PC. Sous l'effet d'un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon, un courant est injecté sur deux contacts non adjacents et la différence de potentiel sur les deux autres est mesurée. La tension obtenue donne accès au coefficient de Hall surfacique dont sont déduites la densité de porteurs et leur mobilité, à partir de la mesure de résistivité.



**Figure 2. 17. Photos du processus de lithographie du trèfle de Hall sur un échantillon graphité.**

La géométrie du motif est appelée géométrie Van der Pauw ou trèfle de Hall pour sa ressemblance avec un trèfle à quatre feuilles. Il est réalisé en salle blanche, le procédé consistant à photo-lithographier le trèfle de Hall sur l'échantillon. Une résine est déposée sur le graphène, puis exposée sous un rayonnement UV pendant 4 secondes. Après révélation, la gravure plasma supprime le graphène non protégé par la résine et l'échantillon est enfin nettoyé pour ôter tout résidu de résine. Quatre billes d'indium sont posées sur les quatre plots puis recuites à 200 °C sous Ar/H<sub>2</sub> afin d'assurer un contact ohmique avec les pointes du banc de mesures (Figure 2. 17). Pour passer la surface, un dépôt de nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) est effectué à la température de 300°C et d'une épaisseur de 50 nm.

### E. Spectrométrie Raman

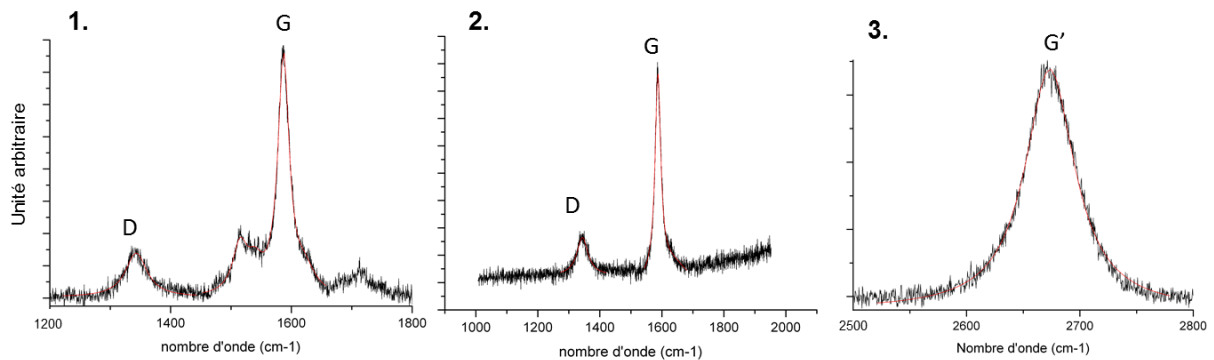
Cette technique repose sur l'effet Raman qui consiste en la diffusion inélastique de la lumière par un échantillon soumis à une radiation monochromatique [17]. Le spectre est composé d'une raie de diffusion Rayleigh, de même fréquence que l'onde incidente, et

d'autres raies à des fréquences différentes issues de la diffusion Raman. Ces dernières sont caractéristiques de l'échantillon étudié et sont liées aux vibrations du réseau atomique dans le cas des solides cristallins. Cette technique optique est non destructive et se satisfait d'échantillons de très petite taille, sans préparation particulière. La profondeur de pénétration optique (de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  [18]) étant plus élevée que l'épaisseur de graphène, les vibrations atomiques du substrat sont également présentes dans le spectre. Le banc de mesure utilisé au LASIR est le LabRAM Visible du constructeur Horiba Jobin-Yvon avec une excitation laser à  $632.8\ \text{nm}$  et une puissance de  $9\text{mW}$  [18].

Dans le cadre de cette étude, la spectrométrie Raman permet de connaître la qualité du film épitaxié en surface du SiC. Le spectre du graphène se caractérise par trois bandes principales issues de trois transitions différentes : la bande G, la bande D et la bande G' (Figure 2. 18). Les pics du SiC étant situés dans la même zone spectrale que la bande G, il convient de les soustraire au spectre obtenu par un spectre de SiC sans graphène. La bande G est la seule bande issue de l'effet Raman au premier ordre et représente les vibrations dans le plan des liaisons  $\text{sp}^2$  du graphène. Les bandes D et G' proviennent de l'effet Raman à l'ordre 2 (double résonance), la première faisant intervenir un défaut et un phonon et l'autre deux phonons. Typiquement, les bandes G et G' sont la preuve de présence de graphène en surface. Au contraire, la bande D nous renseigne sur les défauts présents dans le film. Ainsi un film de graphène de bonne qualité présente des pics G et G' très bien définis, et un pic D de faible intensité, voire absent [19].

La bande G' est souvent nommée bande 2D dans la littérature, notamment parce que son nombre d'onde vaut deux fois celui de la bande D. Or, ces deux bandes n'ont rien en commun. Afin d'éviter toute confusion, la bande à  $2700\ \text{cm}^{-1}$  est nommée G' dans tout le manuscrit en référence aux travaux de Malard et al [20].





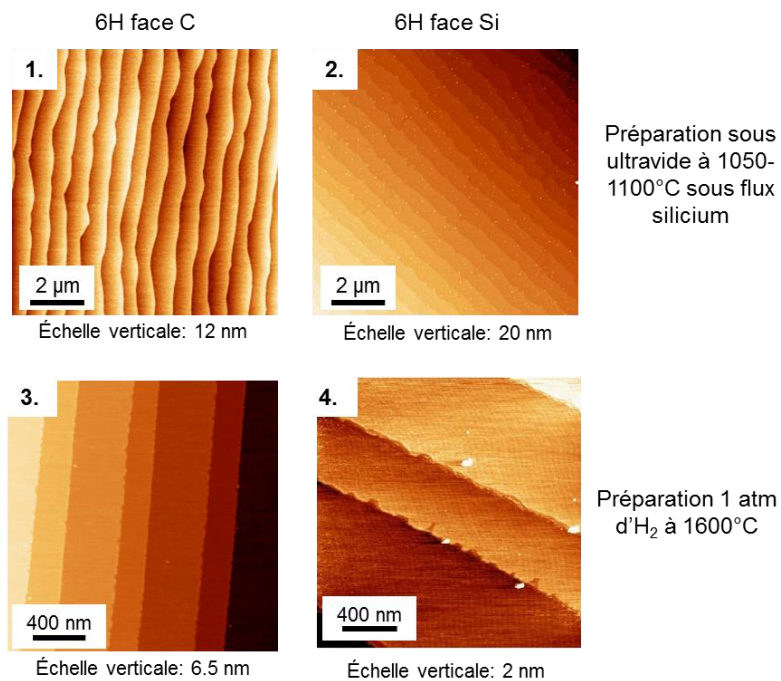
**Figure 2. 18. Exemple de spectres Raman d'un échantillon face carbone après graphitisation de 60 min à 1430°C. (a) avec les contributions du graphène et du SiC superposées, et (b) après soustraction d'un spectre SiC de référence. Les pics G et G' (sur image c) sont très présents contrairement au pic D plus faible, ce qui est caractéristique d'un film de graphène avec peu de défauts.**

### III. Préparation des échantillons

Le carbure de silicium a été choisi pour limiter les problèmes de désaccord de paramètre de maille tout en conservant l'avantage de la compatibilité technologique. Les substrats de diamètre 2 pouces proviennent essentiellement de Cree et SiCrystal et ont été repolis par Novasic en utilisant un procédé mécano-chimique. Un film de tungstène de 200 nm environ est déposé en face arrière du SiC permettant le recuit et le contrôle de la température de l'échantillon (cf. partie « chambre de croissance »). Ils sont ensuite découpés en morceaux de 4 x 4 mm<sup>2</sup>. Avant l'introduction sous ultra vide, les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons à 45°C environ pendant 15 minutes dans l'acétone puis dans l'éthanol.

Deux préparations de surface ont été étudiées. La première, la plus souvent utilisée dans la littérature, consiste en un traitement de surface sous hydrogène à haute température (>1500°C) [21], [22]. Puisqu'aucun bâti permettant ce genre de traitement n'était disponible à l'IEMN, nous nous sommes adressés au CRHEA (Marc Portail). Les échantillons ont été recuits à 1600°C pendant 15 minutes, dans un four CVD (Chemical Vapor Deposition) et sous une pression d'hydrogène d'une atmosphère environ. Pendant le recuit, l'hydrogène grave la surface et l'aplanit. La seconde préparation a été étudiée par Javier Ferrer [23]. Elle consiste à exposer la surface sous flux Si pendant 60 minutes à une température correspondant au début de la graphitisation, i. e. à 1050°C pour la face Si et à 1100°C pour la face C. Les deux préparations donnent lieu à une surface structurée en marches rectilignes parallèles pour les

deux polytypes (Figure 2. 19). Il est à noter que la largeur des marches est inversement proportionnelle à l'angle de désorientation du substrat par rapport à son axe cristallographique  $\langle 0001 \rangle$  (les spécifications des fabricants donnent une désorientation inférieure à  $0.5^\circ$ ). La hauteur des marches est la moitié de la période, soit 0.75 nm pour le polytype 6H, et 0.50 nm pour le 4H. Etant donné que la préparation sous flux Si se fait in-situ, elle présente l'avantage de ne pas remettre à l'air l'échantillon et la croissance peut débuter directement après la préparation dans le bâti de croissance. De ce fait, les études avec les échantillons préparés sous flux  $H_2$  ont été réalisées à titre de comparaison avec l'autre méthode.



**Figure 2. 19. Images AFM après la préparation de surface sous silicium (1 et 2) ou sous hydrogène (3 et 4). Les morphologies de surfaces sont tout à fait semblables entre les deux techniques.**

## IV. Références bibliographiques

- [1] Thèse de Gehin T. (2004), 'Mise en œuvre de l'Épitaxie par Jets Moléculaires pour la synthèse de diamant monocristallin', Université des sciences et technologie de Lille.
- [2] Herman M. A. & Sitter H. (1996), 'Molecular Beam Epitaxy: fundamentals and current Status', 2<sup>nd</sup>e Edition, Springer series in Materials Science.
- [3] Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH :  
<http://www.mbe-kompo.de/products/special/suko.html>
- [4] Pierson H. O. (1993), 'Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications', Noyes Publications.
- [5] Minh Duc T. (1998), 'Analyse de surface par ESCA', *Techniques de l'ingénieur*, **P 2625**.
- [6] 'Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy', édité par D. Briggs, John T. Grant (2003).
- [7] Zangwill A. (1996), 'Physics at surfaces', Cambridge University Press.
- [8] <http://www.synchrotron-soleil.fr>
- [9] Logiciel PHI Multipak V6.1A de Physical Electronics
- [10] Logiciel Igor Pro 6 de l'éditeur WaveMetrics (<http://www.wavemetrics.com>)
- [11] Thèse de N. Meng (2010), 'Fabrication de caractérisation de transistors à base de graphène nano ruban en vue d'application haute fréquence', Université des sciences et technologie de Lille.
- [12] Gierz, I.; Henk, J.; Hühst, H.; Ast, C. R. & Kern, K. (2011), 'Illuminating the dark corridor in graphene: Polarization dependence of angle-resolved photoemission spectroscopy on graphene', *Phys. Rev. B* **83**(12), 121408.
- [13] Rivoal J.-C. & Frétygny C. (2005), 'Microscopie à force atomique (AFM)', *Techniques de l'ingénieur*, **R 1394**.
- [14] Salvan F. & Thibaudau F. (1999), 'Microscopie à sonde locale', *Techniques de l'ingénieur*, **P 895**.
- [15] Varchon, F. (2008), 'Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium', PhDthesis, Université Joseph Fourier.

- [16] Kittel C. (1986), 'Introduction to Solid-State Physics', 6th edition, Wiley.
- [17] Barbillat J.; Bougeard D.; Buntinx G.; Delhaye M.; Dhamelincourt P. & Fillaux F. (1999), 'Spectrométrie Raman', *Techniques de l'ingénieur*, P 2865.
- [18] Thèse de Lancry O. (2009), 'Etude par micro-spectrométrie Raman de matériaux et de composants microélectroniques à base de semi-conducteurs III-V grand gap', Université des sciences et technologie de Lille.
- [19] Ni, Z. H.; Chen, W.; Fan, X. F.; Kuo, J. L.; Yu, T.; Wee, A. T. S. & Shen, Z. X. (2008), 'Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(11), 115416.
- [20] Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G. & Dresselhaus M.S. (2009), *Physics Reports* **473**(5-6), 51-87.
- [21] Li, X. (2008), 'Epitaxial graphene films on SiC: growth, characterization, and devices', PhD thesis, Georgia Institute of Technology.
- [22] Dulot, F.; Mansour, L.; Leycuras, A.; Wulfhekel, W.; Sander, D.; d'Avitaya, F. A. & Hanbücken, M. (2002), 'Structure and morphology of concave-shaped surfaces on 6H-SiC (0001) after H<sub>2</sub> etching', *Applied Surface Science* **187**(3-4), 319 - 325.
- [23] Ferrer, F. J.; Moreau, E.; Vignaud, D.; Godey, S. & Wallart, X. (2009), 'Atomic scale flattening, step formation and graphitization blocking on 6H- and 4H-SiC{0001} surfaces under Si flux', *Semiconductor Science and Technology* **24**(12), 125014.



## **Chapitre 3 : Croissance de graphène exploratoire**

## Tables des matières

<b>CHAPITRE 3 : CROISSANCE DE GRAPHENE EXPLORATOIRE .....</b>	<b>77</b>
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>79</b>
<b>II. ETUDE DE LA TEMPERATURE DE CROISSANCE.....</b>	<b>79</b>
<b>III. CROISSANCE SUR LA FACE C .....</b>	<b>82</b>
<b>IV. CROISSANCE SUR LA FACE SI .....</b>	<b>85</b>
<b>V. SPECTROMETRIE RAMAN .....</b>	<b>88</b>
<b>VI. CONCLUSION.....</b>	<b>90</b>
<b>VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>91</b>

## I. Introduction

Cette première partie expérimentale porte sur la croissance exploratoire du graphène par MBE. Nous pouvons raisonnablement supposer que les paramètres principaux sont la durée d'exposition sous flux C et la température de l'échantillon, ainsi que le flux atomique de C dans une moindre mesure. Le temps de croissance doit être suffisamment long pour obtenir du graphène mais aussi le plus court possible pour s'affranchir des contaminations présentes dans le bâti. La gamme de température de croissance étant restreinte par la température de seuil de graphitisation, trois types d'essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

1.  $T_{\text{échantillon}} < T_{\text{graphitisation}}$  à flux C continu
2.  $T_{\text{échantillon}} \geq T_{\text{graphitisation}}$  à flux C continu
3.  $T_{\text{échantillon}} < T_{\text{graphitisation}}$  à flux C intermittent

Dans les deux premiers cas, l'échantillon est exposé au flux de carbone durant toute la durée de croissance alors que dans le dernier cas, le procédé alterne des phases de croissance et de recuit. Les températures sont données avec une erreur de mesure estimée à  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

L'objectif étant d'éviter la contamination des couches afin de faire croître quelques monocouches (ML) pour des applications en microélectronique, la vitesse de croissance la plus rapide est choisie pour cette phase exploratoire. La cellule est donc réglée à son flux maximal, soit une vitesse de  $1.3 \text{ \AA}/\text{min}$  (courant de 100 A). Il faut donc  $\approx 3$  minutes pour faire croître un plan de graphène.

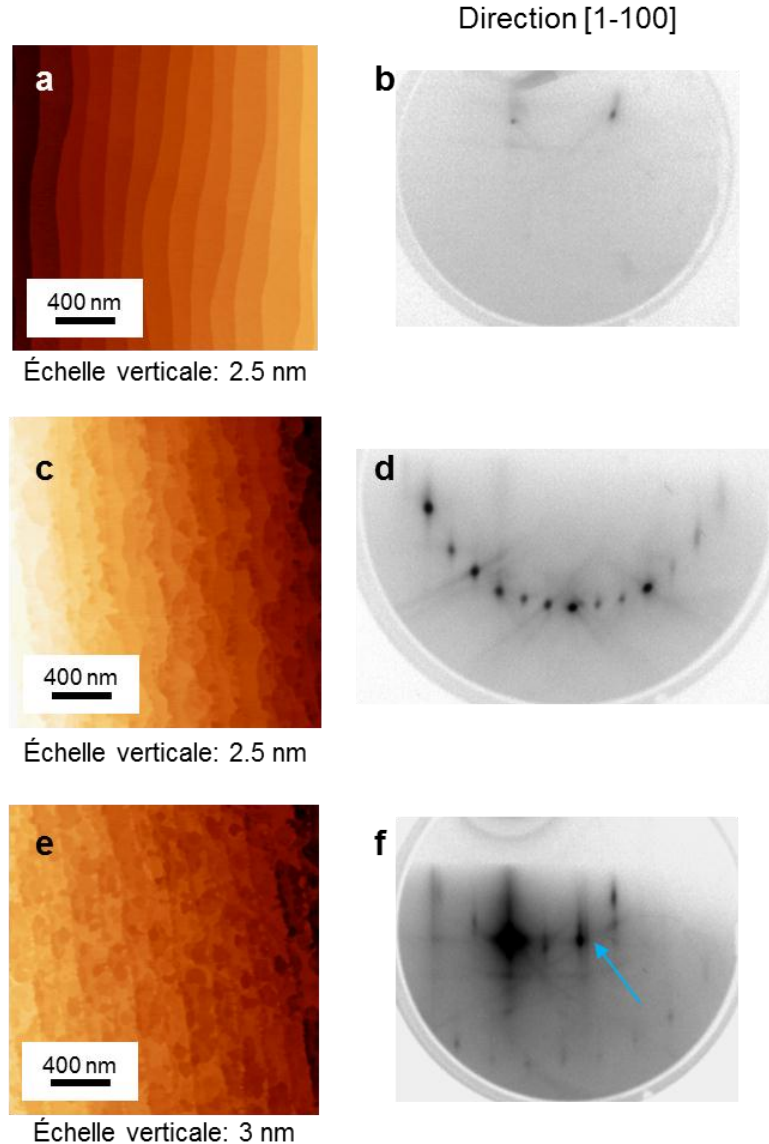
Etant donné que le comportement des deux faces du SiC diffère fortement pendant le processus de graphitisation, les expériences en MBE ont également été menées sur ces deux faces. Après une étude de la gamme de température utilisable en MBE (partie II), les résultats pour les trois types d'essais précédemment décrits sont présentés dans la partie III pour la face C et dans la partie IV pour la face Si.

## II. Etude de la température de croissance

De toute évidence, le processus de graphitisation est inévitable du moment qu'un substrat de carbure de silicium est recuit à une température suffisante. Autant à  $1000^\circ\text{C}$ , il ne fait aucun doute que la graphitisation n'apparaît pas, autant à  $1100^\circ\text{C}$ , il est fort probable



qu'elle contribue à la formation de graphène. Pour s'affranchir de toute incertitude sur l'impact de la sublimation du silicium pendant les essais de croissance, une étude du seuil de graphitisation a été réalisée à deux températures, 1100°C [1] et 1050°C sur la face C.

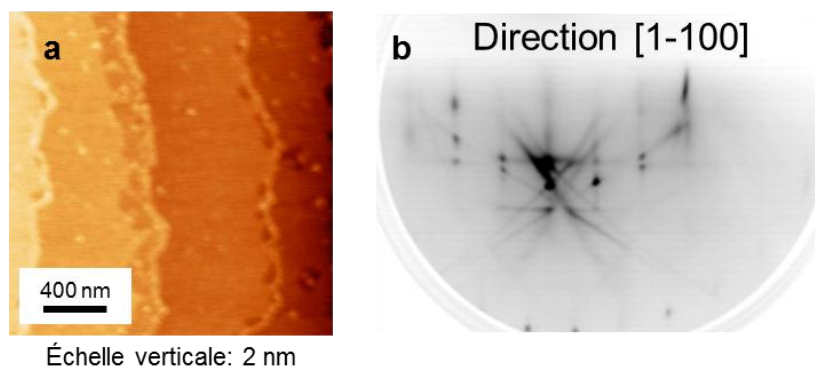


**Figure 3. 1.** Evolution de la surface à la température de 1100°C pour différentes durées de recuit d'un substrat de SiC face C :

- Images AFM : surface initiale après préparation sous flux Si (a), après 10 minutes (c), après 25 minutes (e).
- Diagrammes RHEED associées : le SiC (1x1) (b), la reconstruction (3x3) uniquement (d) et le graphène en plus de cette dernière (f), les flèches bleues pointant sur la raie graphène.

À 1100°C, la reconstruction de surface ( $3 \times 3$ ) apparaît au bout de 10 minutes, et au bout de 25 minutes le graphène est détecté sur l'écran RHEED. Il est important de préciser que, dans notre mode opératoire, cette reconstruction ( $3 \times 3$ ) est toujours présente avant l'observation de tâches de diffraction du graphène. Elle apparaît d'autant plus rapidement

que la température est élevée. Ainsi, à 1150°C, elle est visible au bout d'une minute. Elle est un précurseur de la graphitisation, mais n'est pas pour autant un gage de présence de graphène à la surface. Elle signifie simplement que les atomes de surface sont partiellement réorganisés en passant du  $SiC(1 \times 1)$  au  $SiC(3 \times 3)$ . Les images AFM illustrent l'évolution de la surface, passant d'une structure en marches rectilignes et terrasses atomiquement plates à des marches érodées sur les bords puis sur les terrasses (Figure 3. 1). Au contraire, à 1050°C, un recuit d'une heure montre que la structure en marches planes est conservée avec des terrasses peu rugueuses (rugosité rms = 0.03 nm) même si la reconstruction ( $3 \times 3$ ) est apparue (Figure 3. 2).



**Figure 3. 2. Echantillon de SiC (000-1) chauffé à la température de 1050°C pendant 60 minutes. Sur l'image AFM les marches du SiC sont conservées (a), bien que la reconstruction (3x3) soit apparue sur l'écran RHEED (b).**

Ainsi, pour les essais effectués à une température inférieure à 1050°C, la graphitisation n'a aucun impact. Pour celles réalisées à des températures supérieures à 1050°C, ce n'est plus le cas, notamment lorsque la croissance dure longtemps (40 minutes ou plus). C'est d'autant plus vrai que ces températures sont dans la plage de températures utilisées pour la préparation sous flux Si. En effet, lors de cette préparation, le substrat est recuit à une température de 1100°C et 1050°C dans le cas des faces C et Si respectivement, afin de créer un équilibre entre les atomes de Si se sublimant et ceux émis par la cellule (cf. § III. Chapitre « procédures expérimentales »). Ce processus est long (1h) et il a été observé un début de graphitisation en absence de flux de Si [2].

En conclusion, il est possible d'établir une fenêtre de température où la croissance se déroule sans influence de la graphitisation pour des températures inférieures à 1050°C. À 1100°C, il est moins évident que la graphitisation ne perturbe pas la croissance surtout si elle est longue.

### III. Croissance sur la face C

Dans le cas n°1 ( $T_{\text{échantillon}} < T_{\text{graphitisation}} \text{ à flux C continu}$ ), avec  $T_{\text{échantillon}} = 1000^{\circ}\text{C}$ , le carbone déposé ne cristallise pas (Figure 3. 3). Ceci s'explique aussi par le fait que les atomes de carbone n'ont pas assez de mobilité pour se réorganiser en graphène. Une alternative consiste à chauffer le film de carbone amorphe à plus haute température pour qu'il se réorganise en graphène, mais la perte de raies de diffraction sur le RHEED montre que cette astuce ne fonctionne pas.

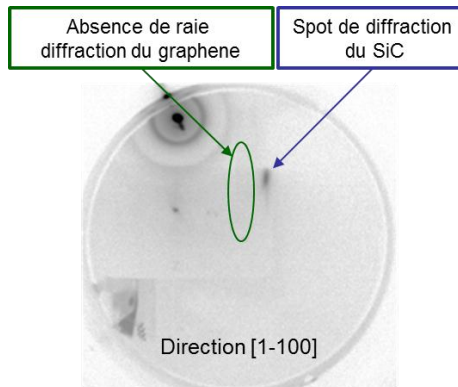


Figure 3. 3. L'image de l'écran de diffraction RHEED à la fin d'une croissance MBE de 15 min atteste de l'absence de graphène formé à la surface du substrat SiC (000-1) pour une température inférieure à  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Lorsque le substrat est recuit à une température plus élevée (cas n°2), à  $1100^{\circ}\text{C}$  environ, il y a apparition du graphène sur le diagramme RHEED, suivant les deux orientations principales du SiC ( $[1-100]$  et  $[11-20]$ ). Cependant, à cette température, la reconstruction ( $3 \times 3$ ) est présente avant même l'ouverture du cache de la cellule C, ce qui suggère que la graphitisation a contribué à l'apparition des raies de diffraction du graphène pendant l'essai de croissance (cf. II). Les images AFM montrent que les surfaces sont très rugueuses (rugosité rms sur une terrasse = 0.9 nm) (Figure 3. 4).

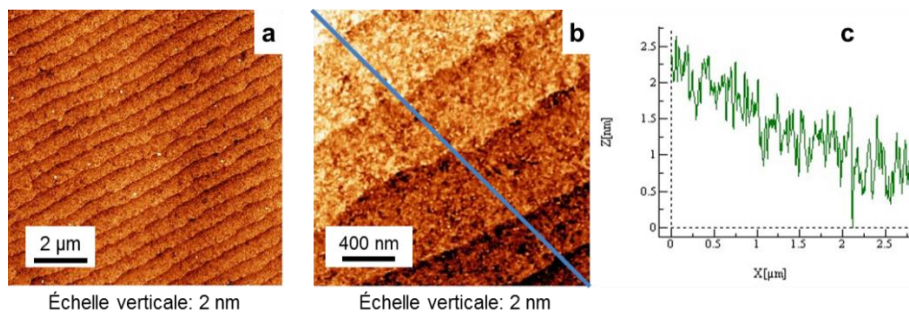
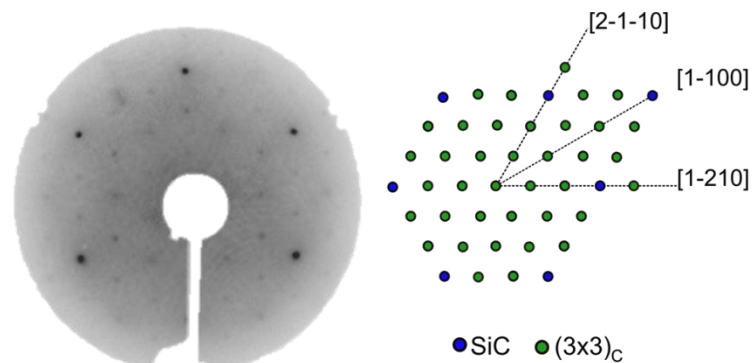
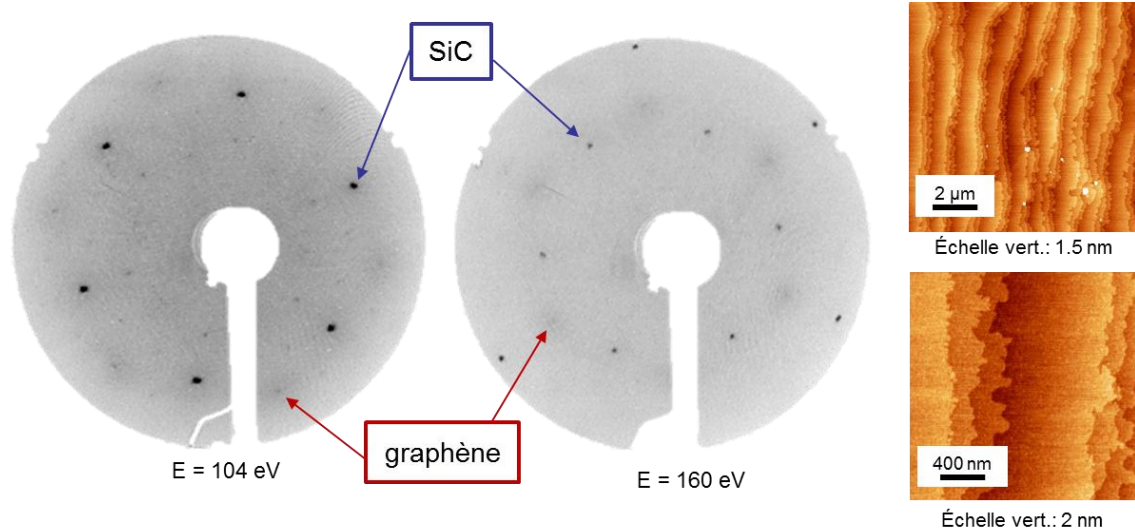


Figure 3. 4. Pour une croissance MBE de 20 min à  $1150^{\circ}\text{C}$  sur la face C, les marches du substrat sont perceptibles sur une surface scannée de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  (a), mais sur une plus petite échelle (b), nous remarquons que la rugosité (rms = 0.9 nm) est telle qu'il est difficile de déterminer le profil des marches (c).



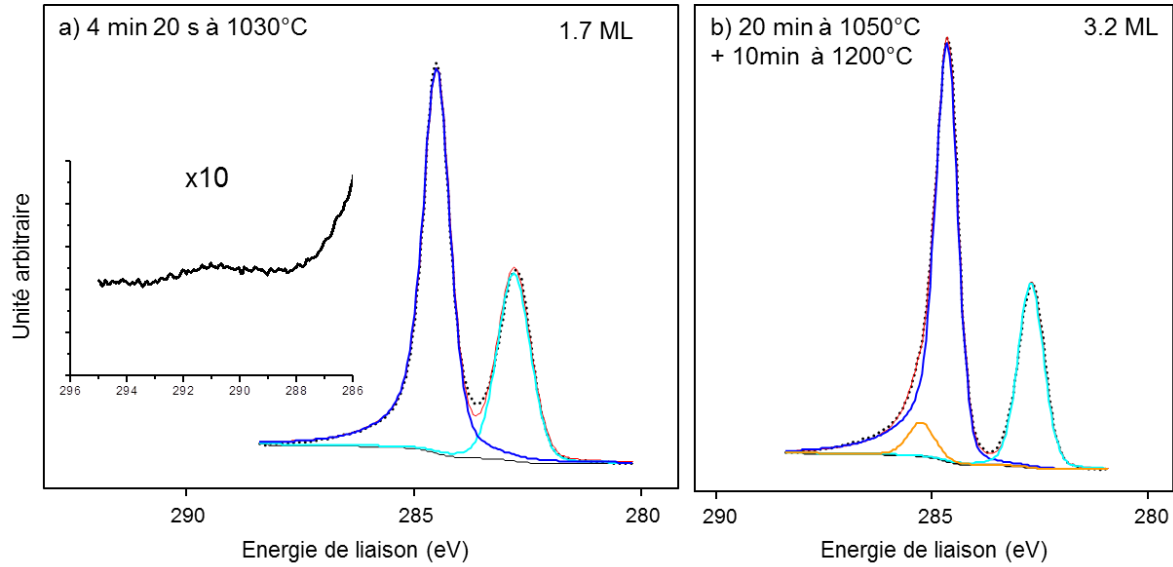
**Figure 3. 5.** A gauche, image de l'écran de diffraction LEED, où les taches du SiC et de la reconstruction (3x3) riche carbone sont visibles après une croissance de 20 s à 1030°C sur SiC (000-1). A droite la modélisation de la diffraction LEED d'une reconstruction (3x3) et du SiC (1x1).

Dans le dernier cas ( $n^{\circ}3$ ), la quantité de carbone arrivant en surface est diminuée par interruption de croissance. Cette méthode est utilisée pendant la croissance épitaxiale de matériaux III-V lorsque la mobilité des atomes en surface n'est plus suffisante (à basse température) [3]. Lors d'un arrêt de croissance, avec maintien de la température du substrat et du flux du matériau V, la surface se lisse par migration des atomes vers les marches. Dans notre étude, nous supposons que les atomes de carbone ne se déplacent pas assez rapidement en surface pour se réorganiser en graphène. Les interruptions de croissance sont réalisées avec un temps d'exposition de quelques dizaines de secondes et un temps de fermeture de 2-3 minutes. Notons que le régime transitoire de la cellule C conduit à l'obtention d'une épaisseur de graphène plus grande que lors d'un essai en continu (à durée totale d'exposition identique). Une courte exposition de 22 secondes à 1050°C a donné lieu à la reconstruction (3 × 3) riche carbone, qui est le précurseur de la graphitisation (Figure 3. 5). La reconstruction (3 × 3) étant apparue dès l'ouverture du cache de la cellule, cette étude prouve que cette dernière est une reconstruction riche carbone obtenue en envoyant des atomes de carbone. Les temps indiqués dans la suite du texte correspondent aux temps d'exposition totaux.



**Figure 3. 6. Pour une croissance interrompue de 4 min 20s à 1030°C sur SiC face C, diagrammes LEED à différentes tensions d'écran (images de gauche) : la reconstruction (3x3) est discernable à faible tension (E = 104 eV) et les taches (diffuses) du graphène sont positionnées à 30° par rapport à celles du SiC (E = 160 eV). Images AFM (à droite) : la structure en marches et terrasses du SiC est clairement identifiable.**

Lorsque l'exposition est un peu plus longue (4 min) le graphène apparaît avec des taches faibles et diffuses dans la direction  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC sur l'image de LEED (Figure 3. 6). L'analyse XPS a permis d'évaluer l'épaisseur déposée de 1,7 ML environ (Figure 3. 7.1), sans dégradation des terrasses du SiC comme le confirme l'étude de la topographie de la surface par imagerie AFM (Figure 3. 6). L'autre facteur traduisant l'amélioration du film de graphène est l'observation d'un pic à haute énergie de liaison sur le spectre C1s (Figure 3. 7). Il s'agit du pic des transitions des orbitales  $\pi$  vers les orbitales  $\pi^*$  confirmant la présence de liaisons de type  $sp^2$ , appelé aussi pic des satellites de « shake-up » [4] (cf. chapitre procédures expérimentales). Il est possible toutefois que des liaisons de type  $sp^3$  (domaines amorphes ou poly-cristallins) soient simultanément formées. Cette hypothèse concorde notamment avec l'élargissement de la composante lorentzienne du pic de graphène sur les spectres XPS, les taches de graphène diffuses sur les images LEED et les analyses par spectrométrie Raman (cf. partie V de ce chapitre).

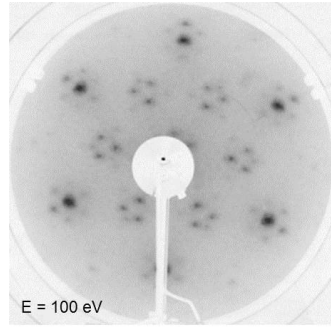


**Figure 3. 7. Spectres XPS du niveau de cœur C1s à  $\theta = 45^\circ$  ( $h\nu = 1487$  eV) du graphène obtenu par croissance MBE (a) ou par graphitisation (b). La courbe expérimentale a été modélisée, dans les deux cas, par une composante de graphène (bleu) et une composante de substrat (turquoise). Une composante supplémentaire a été rajoutée pour l'oxydation dans le cas de la graphitisation (orange). La largeur à mi-hauteur du pic de graphène de la croissance est clairement plus élevée (0.75 eV) que dans le cas de la graphitisation (0.6 eV). L'insert de la figure 1 est un agrandissement du spectre expérimental de la croissance, où est visible le pic des transitions  $\pi-\pi^*$ .**

Les meilleurs résultats, i. e. l'apparition de la reconstruction ( $3 \times 3$ ) et du graphène sur l'écran RHEED, ont été obtenus avec des interruptions de croissance. Pour augmenter la qualité du film de graphène tout en évitant la graphitisation, cette observation suggère de diminuer le flux de carbone. Cette méthode est détaillée dans le chapitre 4.

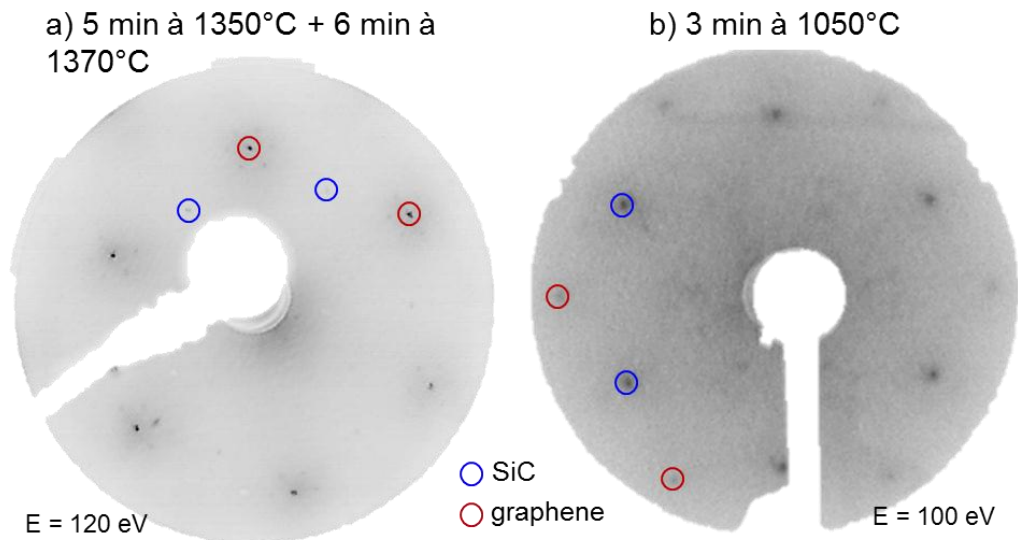
## IV. Croissance sur la face Si

Parallèlement à la face C, les trois types d'essais décrits dans la première partie (I.) ont été testés sur la face Si du SiC. Le graphène obtenu dans le cas n°1 ( $T_{\text{échantillon}} < T_{\text{graphitisation}}$  à flux C continu) n'est pas de très bonne qualité (LEED très diffus). Dans le second cas ( $T_{\text{échantillon}} \geq T_{\text{graphitisation}}$  et flux C continu), à la température de 1100°C, la raie de diffraction du graphène est beaucoup plus nette et présente, mais la graphitisation a pu intervenir pendant la croissance. En effet, sur les échantillons témoins, avec la même température (1100°C) sans flux carbone, la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est apparue (Figure 3. 8), ce qui traduit bien le fait que la graphitisation dans le deuxième cas est non négligeable.



**Figure 3. 8.** Ecran de diffraction LEED après graphitisation de 20 minutes à 1100°C sur SiC(0001). A cette température, la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est apparue et la contribution de la graphitisation n'est plus négligeable.

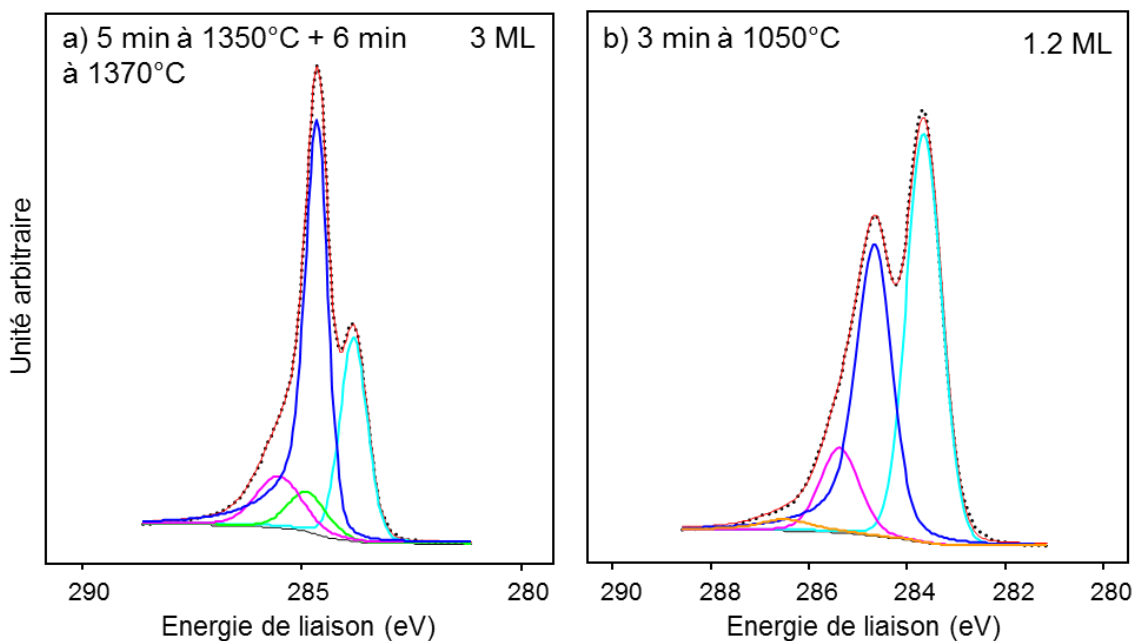
Pour la dernière solution (cas 3), la croissance à flux C intermittent à 1050°C, deux échantillons ont été réalisés, pour lesquels une raie de diffraction graphène a clairement été observée sur l'écran RHEED. Les diagrammes LEED observés après croissance ou après graphitisation sont proches, puisque les taches du graphène sont alignées suivant les directions  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC dans les deux cas. Cependant, l'écran LEED montre des taches de diffraction du graphène très diffuses et sans la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (Figure 3. 9) contrairement à la graphitisation où l'interface est clairement définie ([5], [6]).



**Figure 3. 9.** Ecrans de diffraction LEED pour deux types d'échantillons sur face Si : l'un graphité (a) et l'autre obtenu par croissance MBE exploratoire (b). Dans le premier cas le graphène et les taches de la reconstruction sont visibles, tandis que dans les cas de croissance, la reconstruction est absente et les taches de graphène sont moins nettes.

L'épaisseur de graphène après croissance déduite des mesures XPS est d'environ 1 ML. La décomposition des spectres XPS après croissance est légèrement différente de celle obtenue après graphitisation (cf. Figure 3. 10). Même si la croissance n'a pas donné lieu à la

reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , la composante d'interface est discernable dans la forme du spectre expérimental (en plus de celles du graphène et du substrat). L'interprétation de cette différence de décomposition serait que dans le cas de la croissance, l'interface est de moins bonne qualité qu'après graphitisation. Donc la formation de liaisons de carbone amorphe ou poly-cristallin serait apparue pendant la croissance, d'où la largeur à mi-hauteur du pic de graphène plus importante dans le cas de la MBE par rapport à la graphitisation. Cependant, les terrasses du SiC restent inchangées pendant la croissance, contrairement à la graphitisation, avec une rugosité rms de 0.3 nm (Figure 3. 11). Les observations LEED et les mesures XPS suggèrent donc que la qualité de l'interface et du graphène sont moindres après croissance, probablement du fait de la formation de liaisons autres que du type  $sp^2$ .



**Figure 3. 10.** Spectres C1s sur face Si ( $h\nu = 1487$  eV). Après graphitisation (a), 4 composantes sont nécessaires pour décomposer le spectre expérimental : une composante liée au substrat (turquoise), une seconde pour le graphène (bleu marine) et deux autres pour la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (rose et verte). Quant à la croissance (b), l'interface n'étant pas clairement identifiée, une seule composante la modélise (rose), en plus des composantes de substrat (turquoise), de graphène (bleu marine) et d'oxydation (orange).

Nous avons observé une similitude avec les essais réalisés sur la face C, puisque les deux premiers types d'essais n'ont pas été concluants. Seuls les tests avec croissance interrompue ont donné lieu à l'apparition de graphène, malgré la présence de défauts. De plus, le comportement est différent entre la croissance et la graphitisation, autant du point de vue cristallographie avec l'absence de la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , que du point de vue topographique puisque la surface du SiC est restée intacte.



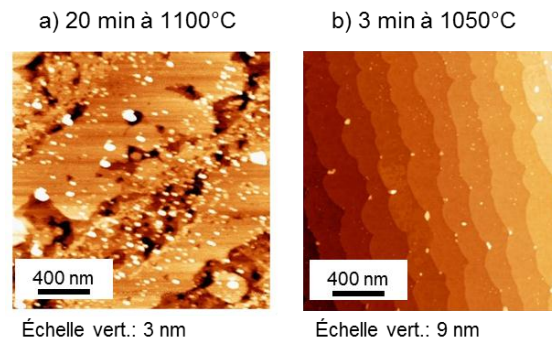


Figure 3. 11. Comparaison entre un échantillon graphitisé (a) et après croissance MBE exploratoire (b) sur face Si: la structure en marches-terrasses du substrat de SiC du premier est modifiée contrairement au second.

## V. Spectrométrie Raman

Sur la face C, dans le cas des essais de croissance interrompue à flux maximum, la bande D est toujours présente et importante sur les spectres, traduisant une grande quantité de défauts dans le film (Figure 3. 12 & Figure 3. 13). Un exemple de spectre Raman sur un échantillon de croissance a donné une forte intensité du pic D et un pic G' absent. Sur la face silicium, ce type de croissance n'a donné lieu à aucune présence du pic G', avec une faible intensité pour les pic G et D. Sur les deux faces, la faible intensité des pics G' et G s'explique aussi par la faible épaisseur de graphène [7].

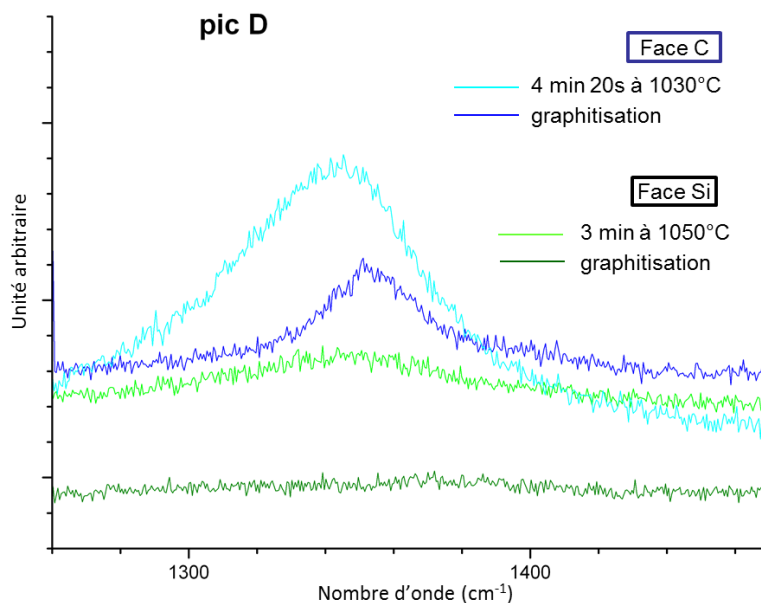
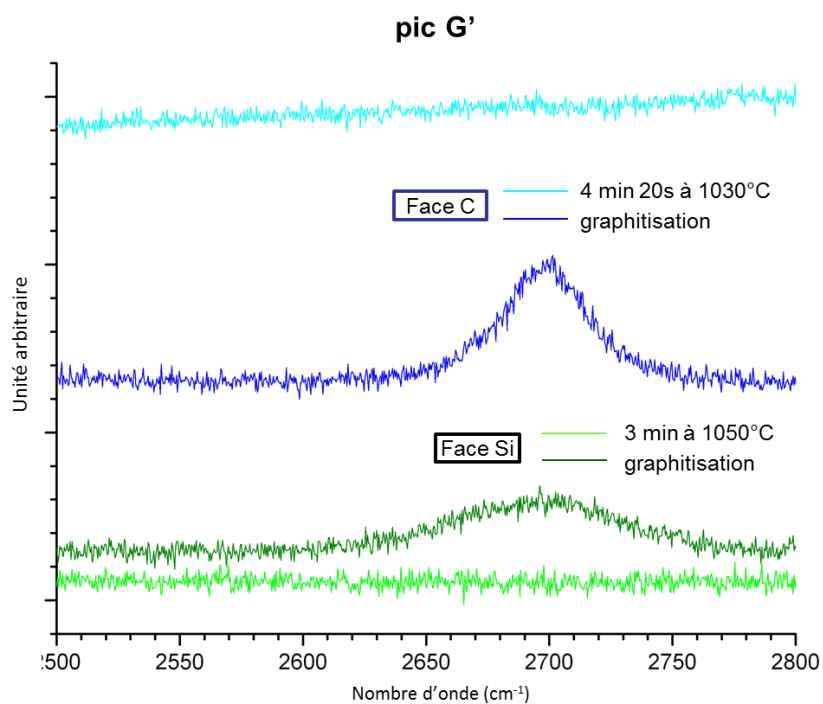


Figure 3. 12. Analyse en spectrométrie Raman de la bande D du graphène obtenu après croissance MBE exploratoire ou après graphitisation sur les deux types de faces du SiC. Une grande quantité de défauts est présente sur les échantillons crus par croissance MBE exploratoire, surtout sur la face C.



**Figure 3. 13. Analyse en spectrométrie Raman de la bande G' du graphène obtenu après croissance MBE exploratoire ou après graphitisation sur les deux types de faces du SiC. Aucun pic G' n'est présent après croissance exploratoire sur la face C ou la face Si.**

## VI. Conclusion

Les premiers essais de croissance ont été effectués à flux maximum de carbone avec pour objectif d'obtenir des couches de graphène sans graphitisation. Pour ce faire, il est nécessaire de recuire à la plus haute température possible afin de réorganiser les atomes de C arrivant sur la surface, tout en évitant la graphitisation. Les seuls succès ont été réalisés par interruption de croissance, à une température de 1050°C sur les deux faces du SiC et ont donné lieu à des épaisseurs de 1-2 ML de graphène. Les caractéristiques de croissance sont voisines de celles de la graphitisation, notamment la dépendance en fonction de la face du SiC (C ou Si). Sur la face C, par exemple, elles présentent toutes les deux la reconstruction ( $3 \times 3$ ) avant l'apparition du graphène. La qualité cristallographique est cependant moindre après croissance. En effet, la surface est bien plus rugueuse et l'interface de mauvaise qualité. En outre, l'inconvénient de cette méthode est que la gamme de température est très restreinte. Le flux de carbone à cette température de cellule (1670°C) est trop important pour permettre une bonne réorganisation de la surface en utilisation continue. Pour s'affranchir de cette contrainte, le flux de carbone est diminué afin d'augmenter la qualité de l'échantillon. L'aspect positif de cette approche est d'économiser la consommation du filament de graphite de la cellule, l'aspect négatif étant de diminuer la vitesse de croissance. Cette deuxième technique de croissance est détaillée dans le chapitre suivant.

## VII. Références bibliographiques

- [1] Ferrer, F. J.; Moreau, E.; Vignaud, D.; Deresmes, D.; Godey, S. & Wallart, X. (2011), 'Initial stages of graphitization on SiC (000-1), as studied by phase atomic force microscopy', *Journal of Applied Physics* **109**(5), 054307.
- [2] Ferrer, F. J.; Moreau, E.; Vignaud, D.; Godey, S. & Wallart, X. (2009), 'Atomic scale flattening, step formation and graphitization blocking on 6H- and 4H-SiC{0001} surfaces under Si flux', *Semiconductor Science and Technology* **24**(12), 125014.
- [3] Nouaoura M.; Raisin C.; Da Silva F. W. O.; Dumas M. & Lassabatere L. (1990), 'Oscillations d'intensité RHEED liées aux mécanismes de croissance de GaSb par E.J.M.', *Revue de Physique Appliquée* **25**, 915-921.
- [4] Minh Duc T. (1998), 'Analyse de surface par ESCA', *Techniques de l'ingénieur*, **P 2625**.
- [5] Emtsev, K. V.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L. & Riley, J. D. (2008), 'Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC {0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(15), 155303.
- [6] Riedl, C.; Coletti, C. & Starke, U. (2010), 'Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation', *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(37), 374009.
- [7] Ni, Z. H.; Chen, W.; Fan, X. F.; Kuo, J. L.; Yu, T.; Wee, A. T. S. & Shen, Z. X. (2008), 'Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(11), 115416.



## **Chapitre 4 : croissance MBE de graphène**

## Table des matières

<b>CHAPITRE 4 : CROISSANCE MBE DE GRAPHENE .....</b>	<b>93</b>
<b>I. CROISSANCE MBE SUR SIC FACE CARBONE.....</b>	<b>95</b>
A. DIFFRACTIONS RHEED ET LEED.....	95
1. <i>Evolution au cours de la croissance MBE</i> .....	95
2. <i>Orientation du graphène</i> .....	98
3. <i>Les reconstructions 2 × 2 et 3 × 3</i> .....	99
B. CALCUL DE L'ÉPAISSEUR DE GRAPHENE PAR XPS.....	100
C. ÉTUDE DE LA QUALITÉ DES COUCHES ÉPITAXIÉES .....	102
D. ÉTUDE DE LA BANDE DE VALENCE PAR ARPES.....	105
<b>II. CROISSANCE MBE SUR LA FACE SILICIUM.....</b>	<b>108</b>
A. DIFFRACTIONS RHEED ET LEED.....	108
B. ÉTUDE DE LA QUALITÉ DES COUCHES ÉPITAXIÉES .....	109
C. ÉTUDE DES NIVEAUX DE CŒUR PAR XPS .....	110
D. ÉTUDE DE LA BANDE DE VALENCE PAR ARPES.....	114
<b>III. MESURES DE TRANSPORT PAR EFFET HALL .....</b>	<b>115</b>
<b>IV. CONCLUSION.....</b>	<b>116</b>
<b>V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>117</b>

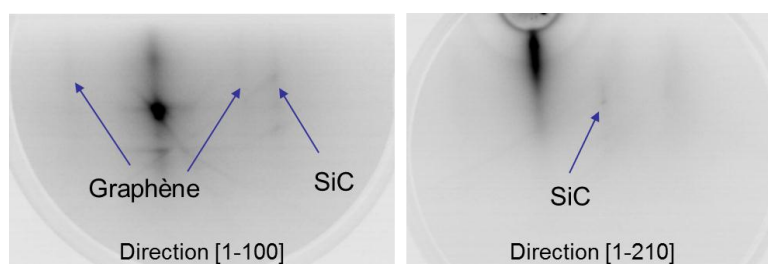
Le précédent chapitre traitant de la croissance exploratoire a montré les limites du procédé à flux maximal. Seule la croissance par intermittence a donné des épaisseurs d'une ou deux monocouches de graphène, mais la qualité du matériau et de l'interface sont à améliorer. Pour pallier à ce défaut majeur, ce chapitre propose une méthode consistant à diviser le flux de carbone par trois pour permettre une meilleure réorganisation des atomes de carbone en surface. Une première partie traite des résultats obtenus face carbone, puis une seconde sur la face Si et enfin les résultats de transport par effet Hall sont détaillés dans la dernière section.

## I. Croissance MBE sur SiC face carbone

### A. Diffractions RHEED et LEED

#### 1. Evolution au cours de la croissance MBE

Lors des essais de croissance à flux maximal, nous avons déjà remarqué l'absence de la raie du graphène sur l'écran RHEED à 1000°C. Il en va de même dans le cas présent. Pour une croissance de 20 minutes à cette température, la raie du graphène est très diffuse (Figure 4. 1).

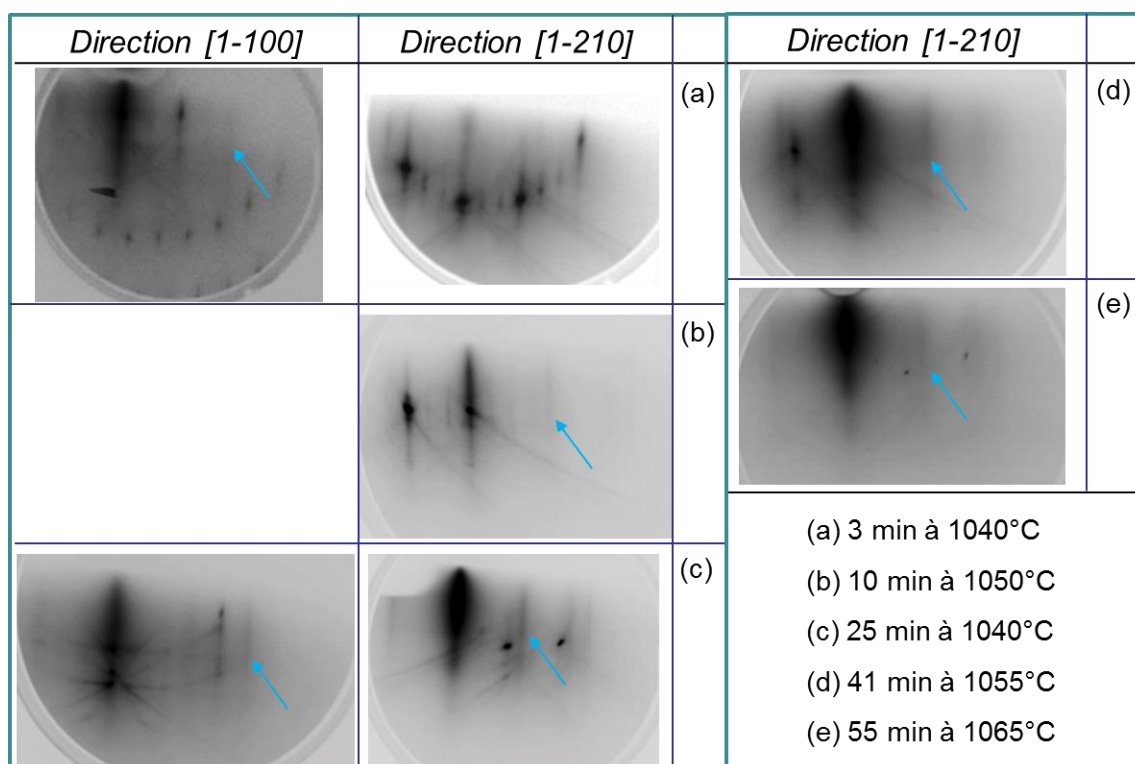


**Figure 4. 1.** Ecran RHEED d'un échantillon SiC (000-1) chauffé à 1000°C pendant 20 minutes sous flux C. La faible intensité de la raie graphène montre que cette température est trop faible pour la formation de graphène.

Ce n'est qu'à une température de 1040°C qu'elle est plus apparente. Les échantillons réalisés de 1040°C à 1080°C ont été étudiés en fonction du temps de croissance de 3 à 60 minutes. A partir de 30-60 s, la reconstruction ( $3 \times 3$ ) apparaît, puis au bout de 3 minutes le graphène commence à être faiblement visible sur l'écran RHEED dans la direction [1-100] (Figure 4. 2a). En attendant 10 minutes supplémentaires, une raie graphène apparaît dans la direction [1-210] (Figure 4. 2b). Les raies graphène sont plus marquées au bout de 20



minutes de croissance dans les deux directions précédemment citées (Figure 4. 2c). A partir de  $\approx 40$  minutes, elles deviennent diffuses (Figure 4. 2d) et à 60 minutes celle présente dans la direction  $[1-210]$  a quasiment disparu (Figure 4. 2e). La qualité cristallographique diminue au cours de la croissance et ce, quelle que soit la température.



**Figure 4. 2. Evolution du diagramme RHEED en fonction du temps de croissance pour le SiC face C. Les flèches pointent vers les raies du graphène. (a) la reconstruction ( $3 \times 3$ ) apparaît avant la raie du graphène, bien visible sur les images (b) et (c). A partir de 40 minutes elle commence à se dégrader (d) et à 60 minutes, la raie graphène est quasi absente dans la direction  $[1-210]$  (e).**

Dans ces conditions expérimentales, la croissance par MBE est beaucoup plus rapide que la graphitisation (cf. §II du chapitre « croissance exploratoire »). Pour les essais effectués de 1000°C à 1040°C, l'éventuelle graphitisation n'a donc aucun impact sur le graphène obtenu après croissance. Pour ceux réalisés à des températures de 1070-1080°C, le graphène éventuellement produit par graphitisation nécessite un temps de recuit long pour apparaître sur l'écran RHEED (25 minutes à 1125°C, cf. §II du précédent chapitre). Or, dans le cas de la croissance MBE, il est visible seulement 3 minutes après l'ouverture du cache de la cellule de carbone. Donc, le graphène résulte clairement de la croissance MBE.

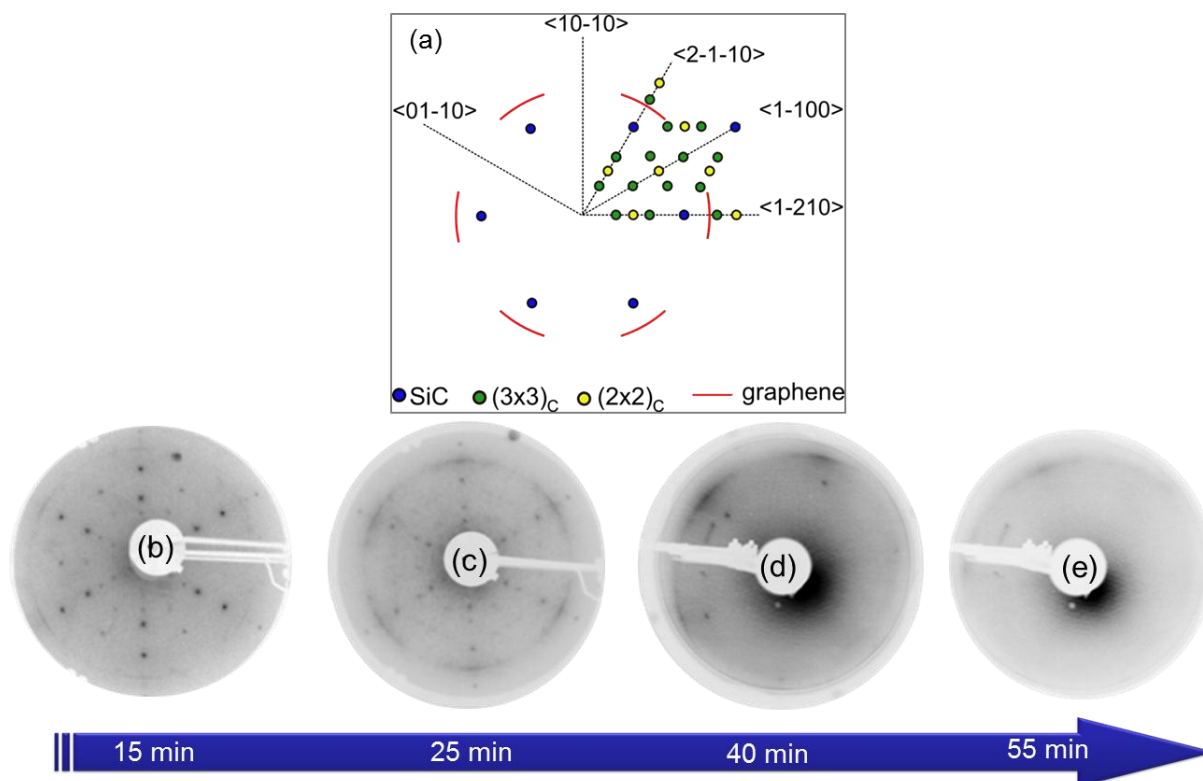


Figure 4. 3. (a) : schéma du diagramme de diffraction pour la croissance face C. De (b) à (e) : Evolution du diagramme LEED au cours du temps d'exposition avec la température d'échantillons allant de 1040°C à 1070°C. Les reconstructions  $(3 \times 3)$  et  $(2 \times 2)_C$  sont visibles au début puis, à temps de croissance plus long, seuls le graphène et le SiC  $(1 \times 1)$  sont apparents.

Les diagrammes LEED obtenus en fonction de la durée de croissance sont présentés sur la Figure 4. 3, afin de mieux visualiser l'évolution de l'orientation du graphène par rapport au substrat de SiC. Le transfert à l'air n'a pas affecté la diffraction LEED sinon les taches de diffraction ne seraient pas visibles. Les reconstructions  $(3 \times 3)$  et  $(2 \times 2)_C$ , schématisées Figure 4. 3a, sont visibles au cours de la croissance (Figure 4. 3b et c) en même temps que le graphène. Pour des temps plus longs, elles ne sont plus observables sur l'écran LEED (Figure 4. 3d et e). Ces reconstructions sont similaires à celle observées en graphitisation (cf. Figure 4. 4b). Le graphène obtenu en croissance MBE est principalement orienté suivant les directions  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC. Il présente une distribution d'orientations autour de cette direction privilégiée, ce qui se traduit par l'apparition d'arcs de cercle sur le diagramme de diffraction étendus sur une dizaine de degrés environ. De même qu'en diffraction RHEED, au-delà de 40 minutes de croissance, les arcs de diffraction du graphène deviennent moins présents (Figure 4. 3e) traduisant une détérioration de la qualité cristallographique du film de graphène.

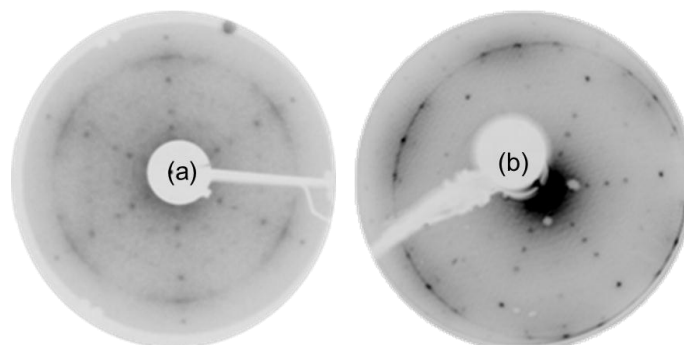


Figure 4. 4. (a) : Diagramme LEED après croissance MBE face C de 25 min. Le graphène est visible sous forme d'arcs de cercle centrés dans la direction  $[1-210]$  du SiC. (b) : Image LEED après graphitisation face C ( $T^{\circ}\text{max} = 1195^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min). Les orientations préférentielles du graphène sont dans la direction  $[1-100]$  du SiC, soit une orientation tournée de  $30^{\circ}$  par rapport à celle de la croissance MBE (a).

## 2. Orientation du graphène

De toute évidence, en comparaison avec la graphitisation sous UHV le graphène n'est pas situé aux mêmes orientations de diffraction. Dans l'exemple de graphitisation donné Figure 4. 4, les orientations préférentielles sont dans les directions  $\langle 1-100 \rangle$  et à  $15^{\circ}$  de part et d'autre de celles-ci (Figure 4. 4b). Ces arcs de diffraction, caractéristiques de la face carbone en graphitisation, sont présents également dans le cas de la croissance MBE mais orientés dans les directions  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC. Les arcs de diffraction traduisent le fort découplage des plans de graphène avec la surface du substrat, qui est commun à la graphitisation et à la croissance MBE.

Il est intéressant de noter qu'en graphitisation, bien que le principe de production soit identique pour tous, consistant à la sublimation du Si d'un substrat de SiC, la distribution des orientations du graphène est dépendante du groupe de recherche et de la méthode d'obtention (cf. illustration des écrans LEED au chapitre bibliographique, figure 1.14). Par exemple, plusieurs groupes fabriquent le graphène dans un environnement UHV, mais n'observent pas la même distribution autour de la direction  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC: un arc fin [1], un arc et une tache plus intense dans la même direction [2], [3] ou une tache légère et deux petits arcs orientés à  $\pm 7^{\circ}$  des taches [4]. La différence de préparation des échantillons (soit sous atmosphère d'hydrogène [4] ou en UHV sous flux Si [1]) pourrait éventuellement expliquer ce panel d'orientations différentes. La différence entre procédés de graphitisation entraîne aussi une différence dans la distribution. Sous argon, Johansson et al ont observé

que le graphène avait une distribution suffisamment discrète pour donner lieu à des taches de diffraction et non à un arc continu [5]. Alors qu'avec le CCS, méthode élaborée dans l'équipe de W. de Heer [6], les orientations du graphène sont une tache de diffraction dans la direction  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC et des arcs de cercle plus intenses soit à  $\pm 7^\circ$  de la direction  $\langle 1-210 \rangle$  [7] soit à  $\pm 2,2^\circ$  [8].

Dans le cas de la croissance par MBE, un travail similaire a été réalisé en parallèle par Al-Temimy et al [9] avec une cellule carbone issue du même constructeur (flux d'environ 1 ML/min). Ils observent également des arcs de cercles centrés sur la direction  $[1-210]$ . Cependant, leur préparation des échantillons est différente de la nôtre. Ils utilisent des substrats de SiC gravés par hydrogène, qu'ils nettoient d'abord sous un flux de Si d'1 ML/min à  $1150^\circ\text{C}$  pour obtenir la reconstruction  $(2 \times 2)$  riche silicium. Ils recuisent ensuite l'échantillon à  $1050^\circ\text{C}$  sans aucun flux, où la reconstruction  $(3 \times 3)$  apparaît. L'épitaxie du graphène est donc réalisée à partir de cette reconstruction. Même si la mesure de température en UHV n'est pas forcément directement comparable d'un bâti à l'autre, ils ont obtenu la même distribution de l'orientation du graphène par rapport au SiC que nous, contrairement à la graphitisation, qui suivant la préparation, ne donne pas la même distribution [1], [2], [19], [22], [23].

### **3. Les reconstructions $(2 \times 2)$ et $(3 \times 3)$**

En comparant avec les travaux d'autres équipes, il se trouve que les reconstructions obtenues ne sont pas issues du même processus et n'ont donc pas la même nature chimique, riche carbone ou riche silicium [3], [10], [11] (cf. chapitre bibliographique). Dans le cas de la croissance MBE, la température de croissance a été choisie afin d'éviter le processus de graphitisation, et donc toute sublimation de Si. Nous savons donc qu'en envoyant des atomes de carbone à la surface, les reconstructions  $(3 \times 3)$  et  $(2 \times 2)$  sont clairement riches carbone.

L'étude ab-initio menée par Magaud et al [12] conclut à la présence d'un atome de Si par maille  $(2 \times 2)$  servant à passiver trois liaisons pendantes d'atomes de C de la surface. Rapportée à la croissance MBE, puisqu'il n'y a pas de graphitisation, on ne comprend pas

l'origine de cet atome de Si. Cette modélisation est donc difficilement applicable à notre étude.

Quant aux travaux d'Al-Temimy et al [9], la reconstruction  $(3 \times 3)$  est obtenue à partir de la  $(2 \times 2)_{Si}$  recuite à 1050°C, avant même de démarrer la croissance de graphène et sans préciser si elle est riche carbone ou silicium. Signalons également qu'ils ne mentionnent pas l'observation de la reconstruction  $(2 \times 2)_C$ .

A partir de la mesure du flux de carbone de  $4.8 \pm 0.7 \times 10^{12}$  atomes.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (cf. calcul au chapitre 2), on peut estimer le nombre d'atomes de C apportés par maille  $(3 \times 3)$ . L'aire de cette dernière est calculée comme étant neuf fois celle du SiC( $1 \times 1$ ) (8.2 Å<sup>2</sup>) soit 73.9 Å<sup>2</sup>. La reconstruction  $(3 \times 3)$  a mis ≈60 secondes pour apparaître sur l'écran RHEED, on en déduit le nombre d'atomes apportés comme étant égal à 2.1 atomes de C par maille  $(3 \times 3)$ . Au flux utilisé pour les essais décrits dans ce chapitre, l'incertitude sur le taux de couverture de la surface par cette reconstruction étant importante, la contribution de la cellule est donc de 2-3 atomes de C par maille  $(3 \times 3)$ .

### B. Calcul de l'épaisseur de graphène par XPS

Le niveau de cœur 1s du carbone présente deux pics distincts correspondant aux photoélectrons issus des atomes de C du substrat (liaisons C-Si) et du graphène (liaisons C-C). Le pic relié au graphène est à 1.9-2.0 eV de celui du substrat, soit la même distance énergétique que dans le cas de la graphitisation (Figure 4. 5) [2], [18], [19], [20].

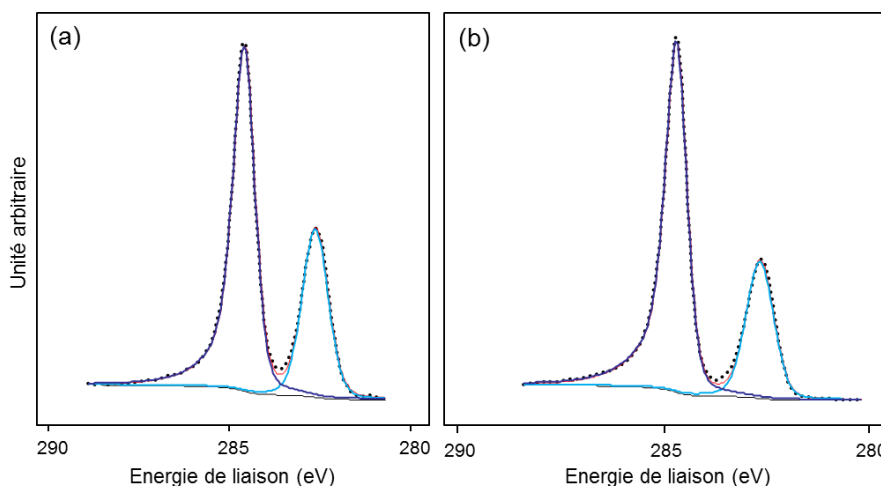


Figure 4. 5. Spectres XPS du C1s à 25° (par rapport à la surface) après croissance MBE de 25 min (a) et après graphitisation (b) de 2 ML environ. Deux composantes identiques entre les deux spectres, le graphène et le SiC, ont été identifiées et sont espacées de 2 eV ( $h\nu = 1487$  eV).

A partir des intensités des pics de substrat et de graphène, l'épaisseur est calculée. Son évolution en fonction du temps d'exposition détermine la vitesse de croissance (Figure 4. 6). Cependant, au-delà de 30 minutes de croissance, les épaisseurs calculées sont bien inférieures aux valeurs attendues. Cette sous-évaluation peut s'expliquer par l'augmentation de la rugosité et de la densité de défauts observées en AFM et en spectrométrie Raman, respectivement. En effet, l'hypothèse de calcul de l'épaisseur se base sur un film homogène et plan sur un substrat. Dans le cas où ce film devient trop irrégulier et présentant des aspérités de surface, l'hypothèse de départ n'est plus vérifiée, ce qui peut induire une erreur dans le calcul de l'épaisseur. De plus, la largeur à mi-hauteur de la composante de substrat, atténuée par le graphène, augmente avec le temps de croissance, passant de 0,7 eV pour un essai de 10 min, à 0,9 eV pour 60 min. Cet élargissement est sans doute lié à l'augmentation de rugosité du film épitaxié. C'est pourquoi la vitesse de croissance a été mesurée pour des temps de croissance allant de quelques minutes à 30 minutes. L'évolution de l'épaisseur donne une vitesse de croissance constante de 0.29 Å/min. Utilisant la densité du graphite qui est la plus proche de celle du graphène ( $d = 2.2 \text{ g/cm}^3$ ), on en déduit un flux d'atome de carbone de  $5.5 \times 10^{12} \text{ atomes.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Il s'agit d'une valeur très proche de celle calculée dans le chapitre des procédures expérimentales (cf. I.A.3.b) :  $4.8 \pm 0.7 \times 10^{12} \text{ atomes.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . La majorité du graphène obtenu par la croissance épitaxiale du carbone est donc issu de la cellule.

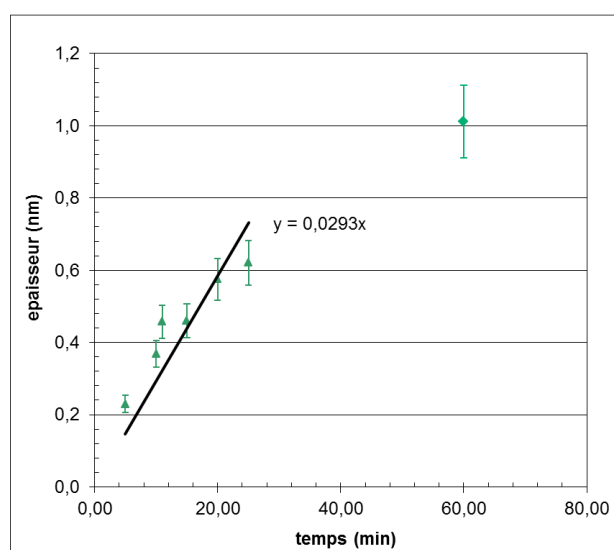
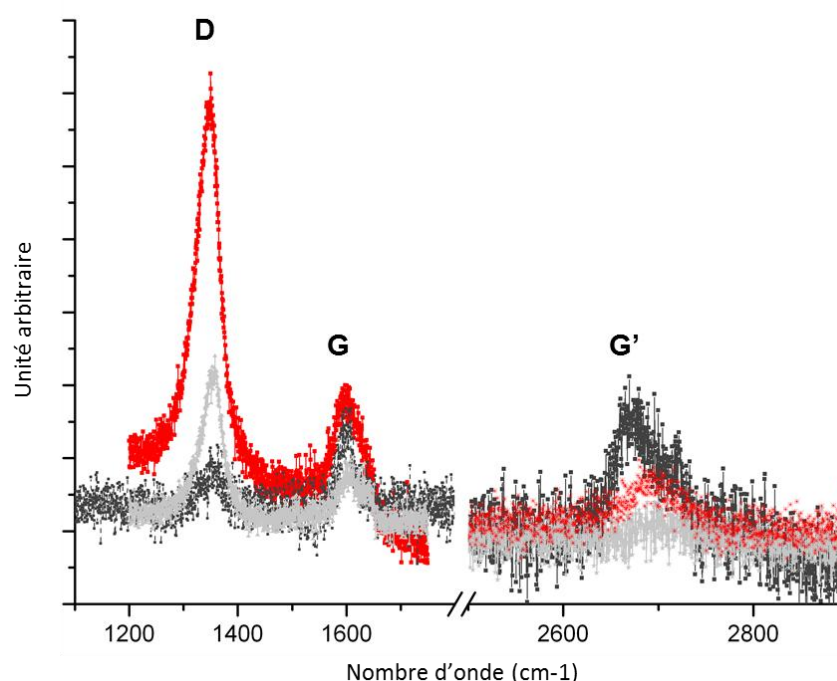


Figure 4. 6. Evolution de l'épaisseur en fonction du temps pour la croissance MBE face carbone. A partir de la régression linéaire, la vitesse de croissance est évaluée à 0.29 Å/min. Pour des temps de croissance longs (> 30 min), les épaisseurs mesurées sont inférieures aux valeurs attendues.

### C. Etude de la qualité des couches épitaxiées

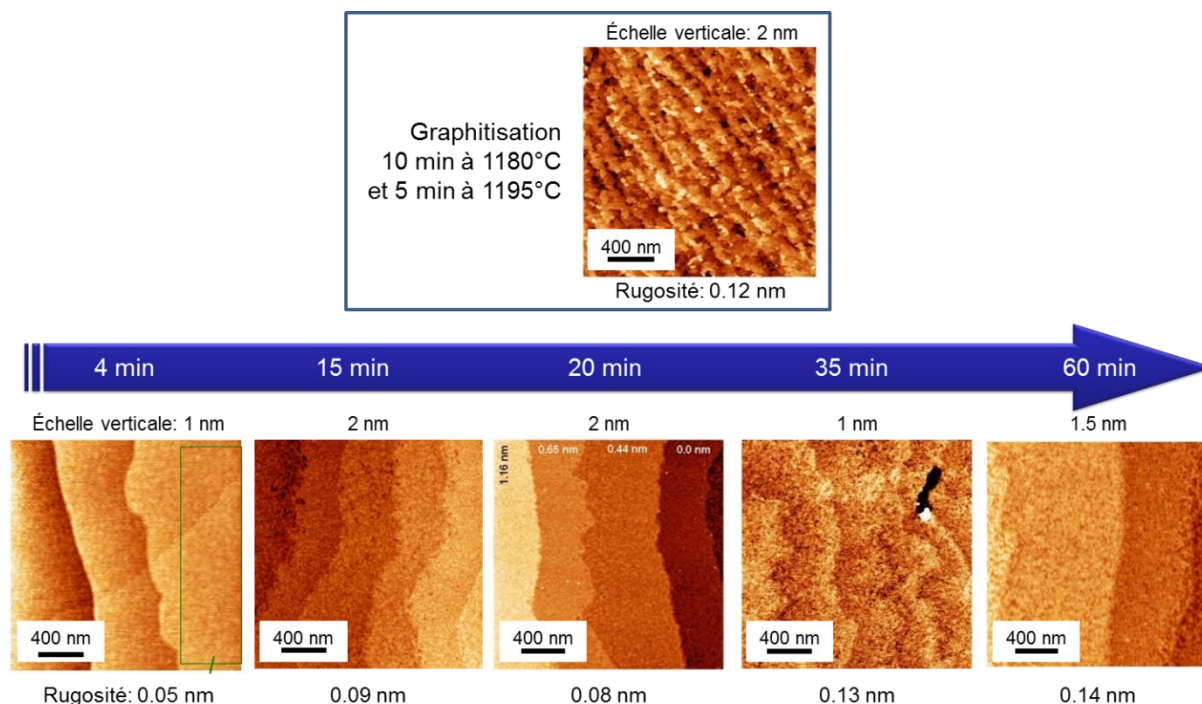
L'analyse par spectrométrie Raman a permis une analyse essentiellement qualitative du graphène épitaxié. Le pic présent à  $1350\text{ cm}^{-1}$ , associé aux liaisons  $\text{sp}^3$  et aux défauts, est très intense, comparé à ceux représentatifs du graphène (pic G à  $1600\text{ cm}^{-1}$  et pic G' à  $2700\text{ cm}^{-1}$ ). L'intensité des pics caractéristiques du graphène augmente avec l'épaisseur, mais l'augmentation du pic D est plus significative (Figure 4. 7). Les défauts sont de plus en plus nombreux dans le film au fur et à mesure de la croissance. En comparaison, le spectre Raman obtenu après graphitisation (2 ML) donne un pic D faible et un pic G sensiblement identique à l'essai de 60 minutes. Cependant, le pic G' est plus intense dans le cas de la graphitisation. Ces résultats concordent bien avec la diffraction LEED où les arcs de graphène deviennent diffus pour des longues durées de croissance.



**Figure 4. 7.** Spectres Raman de deux échantillons de croissance MBE de 20 (gris clair) et 60 minutes (rouge) sur la face C. Le pic D, relié aux défauts, est plus important pour la croissance la plus longue. Le spectre Raman après graphitisation de 25 min à  $1180^{\circ}\text{C}$  (2 ML) est mis à titre de comparaison (gris foncé). Le pic G est de la même intensité que les échantillons de croissance, mais le pic G' est plus intense en graphitisation.

L'observation de la topographie de la surface a été réalisée en fonction du temps de croissance (Figure 4. 8). Malgré une rugosité sur les terrasses qui augmente avec l'épaisseur de graphène (de  $0,05\text{ nm}$  à  $0,14\text{ nm}$ ), les marches atomiques du SiC (issues de la préparation

de surface) sont conservées, contrairement à la graphitisation où la structure marche-terrasse est quasiment détruite [14] (voir également la Figure 4. 8). L'augmentation de la rugosité va de concert avec l'augmentation du pic de défauts en spectrométrie Raman. Pour observer plus en détails le film de graphène, il est préférable d'utiliser la microscopie par effet tunnel (STM).

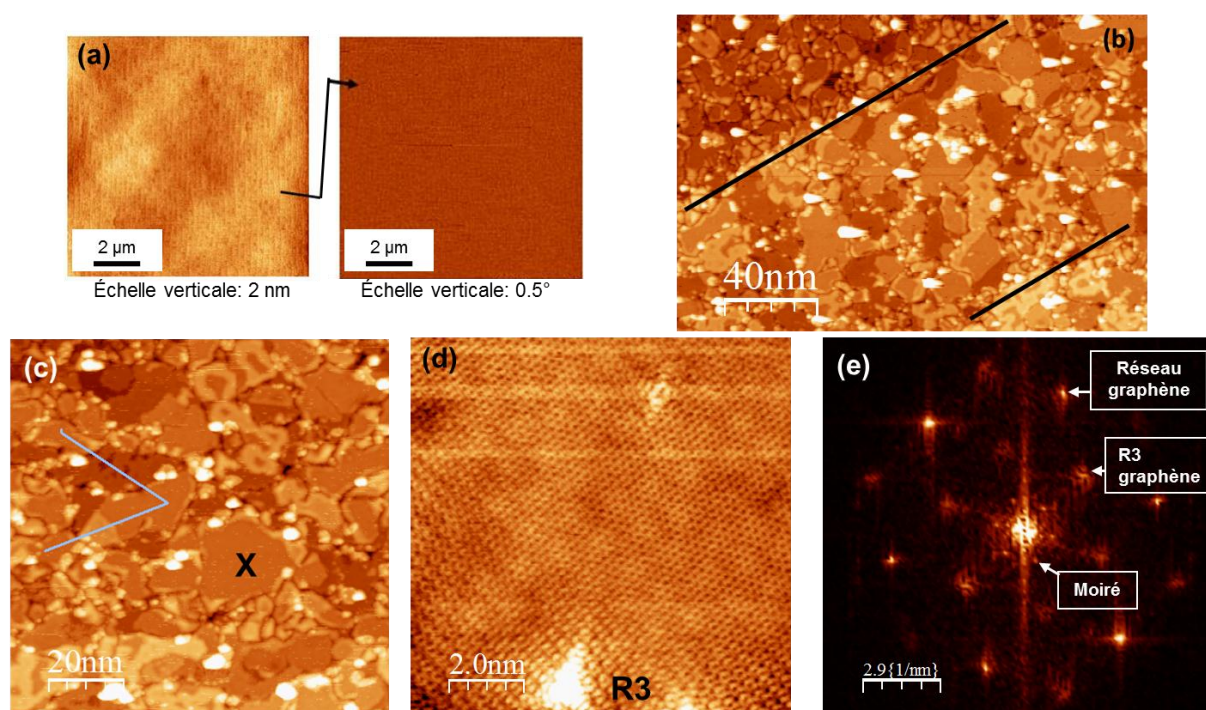


**Figure 4. 8. Evolution de la topographie de la surface en fonction du temps de croissance sur SiC (000-1). Les marches atomiques sont conservées, même si leur rugosité augmente (valeur moyenne pour une terrasse indiquée en dessous des images AFM). En comparaison, la surface est déstructurée lors de la graphitisation (image AFM encadrée).**

Les images STM ont été obtenues sur un seul échantillon après croissance de 20 minutes à 1050°C, avec une épaisseur d'1.5 ML et qui présente un LEED similaire à celui de la Figure 4. 3b. Sur l'image par AFM (Figure 4. 9a), la surface est homogène (d'après l'image de phase), mais les terrasses sont difficilement discernables. L'imagerie STM étant réalisée à l'Institut Néel, une étape de dégazage a été nécessaire suite au transfert à l'air et s'est terminée par un recuit à 940°C pendant 15 minutes. Les scans sur des surfaces de 200x135 nm<sup>2</sup> et de 100x100 nm<sup>2</sup> montrent la présence de nombreux îlots, avec des zones cohérentes (i.e. la même hauteur sur le même îlot) de la taille de 20 nm maximum (Figure 4. 9b et c). De nombreux points blancs, correspondant à des reliefs plus hauts que la surface, sont aussi visibles sur les images : ils sont peut-être issus de contamination pendant le stockage avant analyse. Sur des précédentes études STM de la graphitisation face C, à cette dimension de



surface, les réseaux de Moiré sont visibles sur les images [15], ce qui n'est pas le cas ici. La recherche d'un réseau de Moiré a été réalisée sur la zone notée X sur la Figure 4. 9c sur une surface de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  où la résolution atomique du graphène est atteinte (Figure 4. 9d). La zone marquée R3 présente une structure en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  par rapport au réseau de graphène. Cette structure résulte des interférences quantiques dues à la diffusion intervallée des électrons sur les défauts (défauts ponctuels et en bords d'ilots) [15], [16]. Le réseau de Moiré est de petite période (1.15-1.20 nm) et de faible amplitude ce qui explique pourquoi il a été difficile de l'observer sur l'image précédente (Figure 4. 9c). L'analyse quantitative a été faite avec la transformée de Fourier (Figure 4. 9e). L'angle de rotation  $\varphi$  du Moiré par rapport au réseau de graphène est de  $23 \pm 1^\circ$ . De la période du moiré (1.18 nm) est déduit l'angle de rotation inter-plan  $\theta = 12^\circ$  [17], ce qui est cohérent avec la distribution des arcs de graphène sur les images LEED.



**Figure 4. 9. Images par microscopie à champ proche d'une croissance de 20 min à 1050°C face C:**

- (a) Images AFM : la surface est uniformément constituée du même matériau (image de phase à droite homogène), mais elle est aussi très rugueuse ( $0.13 \text{ nm}$  sur  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ).
- (b) Image STM au centre de l'échantillon d'aire  $200 \times 135 \text{ nm}^2$  avec  $V=+1 \text{ V}$  et  $I=0.15 \text{ nA}$ . Les deux bords de marches sont identifiés par deux traits noirs. Echelle verticale :  $1.5 \text{ nm}$ .
- (c) STM sur une surface légèrement décalée du centre de l'échantillon, de  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  avec  $V=+1 \text{ V}$  et  $I=0,2 \text{ nA}$ . Elle présente de nombreux ilots de graphène et des taches blanches d'origine indéterminée.
- (d) Scan de  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  sur la zone marquée X en (c) avec  $V=-20 \text{ mV}$  et  $I=0,2 \text{ nA}$ .
- (e) Transformée de Fourier de (d).

### ***D. Etude de la bande de valence par ARPES***

L'étude a été menée pour plusieurs échantillons d'épaisseur différente et tous ont présenté la dispersion des bandes du graphène. L'étude a été plus approfondie pour un échantillon après croissance de 25 minutes à 1040°C, soit une épaisseur de 2 ML environ. Les images obtenues représentent la structure de bande exprimée en fonction de l'énergie de liaison (référéncée au niveau de Fermi) suivant les vecteurs d'onde  $k_x$  et  $k_y$  définissant l'espace réciproque.

Dans la direction  $\Gamma K$ , les bandes  $\sigma$  et  $\pi$  du graphène sont bien définies (Figure 4. 10a). Une bande présentant un maximum à  $k_x = 2 \text{ \AA}^{-1}$  et à  $E_b = -4.5 \text{ eV}$  est associée à l'une des bandes du SiC au point M [20], [21]. Un agrandissement du haut de la bande  $\pi$  met en valeur la dispersion linéaire du cône de Dirac, avec une vitesse de Fermi de  $1.5 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$  environ (Figure 4. 10b). Le profil du maximum d'intensité en fonction de l'énergie de liaison indique que l'intensité diminue progressivement jusqu'au niveau de Fermi, ce qui signifie qu'il n'y pas de bande interdite (Figure 4. 10c). De plus, les mesures par effet Hall (cf. III.) indiquent une conduction par électrons. Donc, le niveau de Fermi est légèrement supérieur au point de Dirac. Mais, du fait de la polarisation linéaire du faisceau et de la configuration de l'analyseur par rapport à ce dernier, seul un coté du cône de Dirac est imagé. Nous ne pouvons donc quantifier précisément l'écart énergétique entre  $E_F$  et  $E_D$ .

La surface de Fermi est imagée à énergie cinétique constante dans l'espace réciproque (Figure 4. 11a). D'après l'image LEED de l'échantillon (Figure 4. 11b), les plans de graphène sont orientés autour de la direction  $[1-210]$  du SiC et présentent une distribution sur un arc d'une quinzaine de degrés. La zone de Brillouin de ces plans de graphène présente un maximum d'intensité à  $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  et  $k_x = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ , correspondant à la direction  $\Gamma K$ , et deux pics secondaires à  $+0.4 \text{ \AA}^{-1}$  et  $-0.5 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond à des angles de  $13.5^\circ$  et  $14.5^\circ$  environ. Il s'agit d'une étendue supérieure à celle de l'arc de diffraction du graphène sur l'image LEED, mais la qualité de l'image ne nous permet pas de voir la présence de taches de graphène à ces deux angles. L'intensité des trois pics n'est pas identique ce qui peut s'expliquer par une distribution de cônes de Dirac (donc des directions cristallines du graphène) majoritairement orientée selon l'axe  $\Gamma K$  du pic principal.

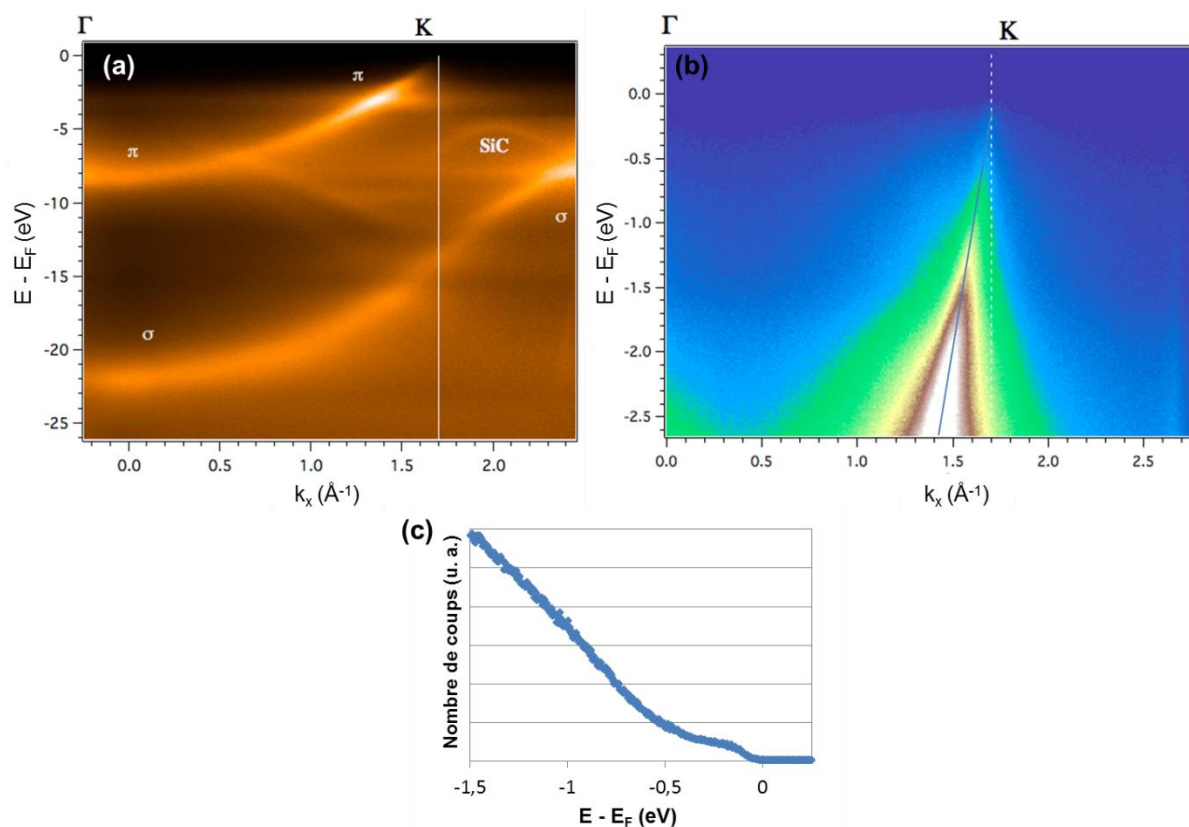


Figure 4. 10. Bandes de valence pour un temps de croissance de 25 min sur la face C :

- a) Diagrammes de dispersion selon l'axe  $\Gamma$ K en fonction de l'énergie de liaison référencée au niveau de Fermi. Les bandes  $\pi$  et  $\sigma$  du graphène et du SiC sont notées sur l'image ( $h\nu = 110$  eV).
- b) Agrandissement au point K du haut de la bande  $\pi$  ( $h\nu = 50$  eV).
- c) Profil du maximum d'intensité le long du cône imagé en b) : signal jusqu'au niveau de Fermi.

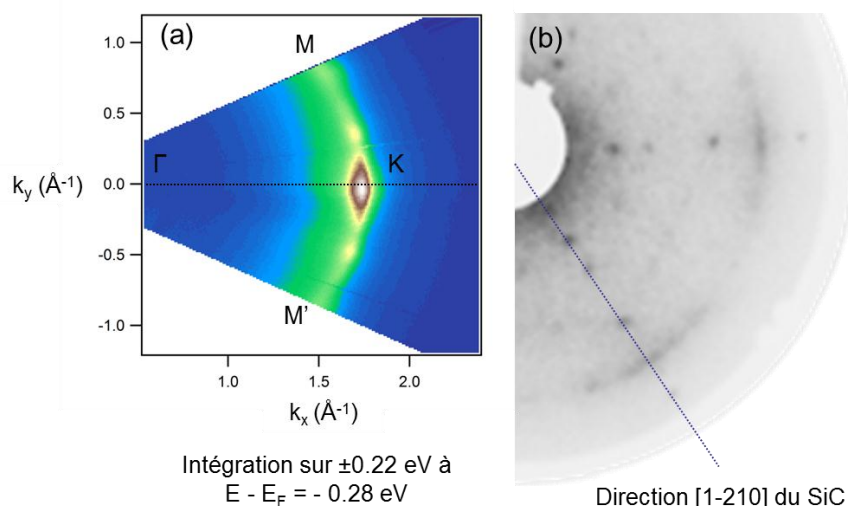
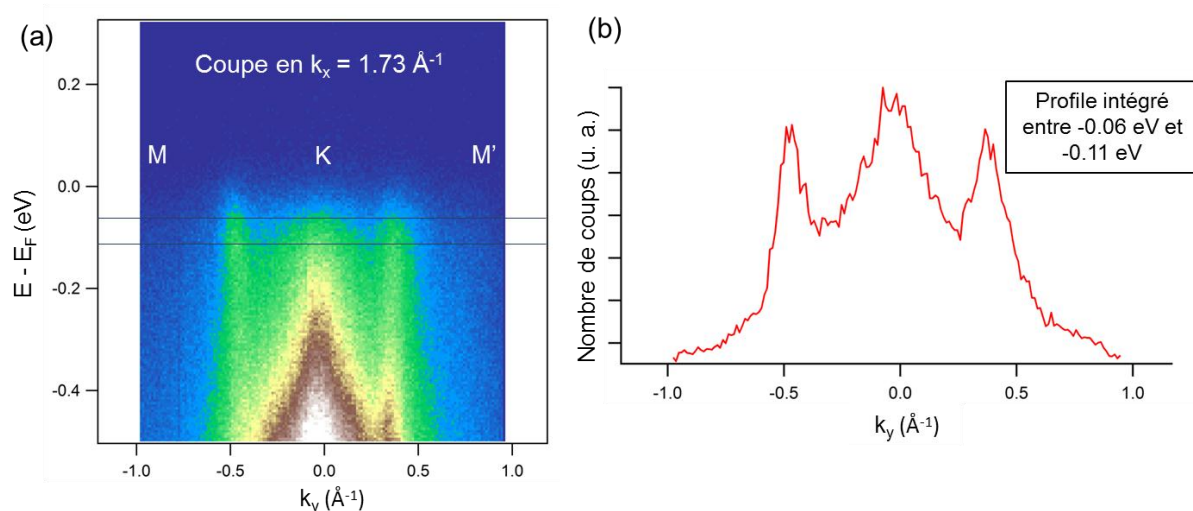


Figure 4. 11. Pour un échantillon de 25 minutes sur face C :

- a) Surface de Fermi intégrée sur une portion d'énergie cinétique proche du niveau de Fermi ( $h\nu = 50$  eV): on a un pic principal de plus forte intensité dans l'axe  $\Gamma$ K ( $k_y = 0 \text{\AA}^{-1}$ ). Deux pics sont à  $-0.5 \text{\AA}^{-1}$  et  $+0.4 \text{\AA}^{-1}$  ce qui correspond à des angles de  $13.5^\circ$  et  $14.5^\circ$ , mais ne sont pas visibles sur la diffraction LEED.
- b) Image LEED : l'arc de diffraction du graphène est dans la direction  $[1-210]$  du SiC représenté par une ligne bleue.

Une coupe de la surface de Fermi à  $k_x = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$  donne lieu à un diagramme de dispersion  $E = f(k_y)$  confirmant la présence de plusieurs cônes de Dirac, non dissociables les uns des autres, en  $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure 4. 12a). Une intégration de l'intensité sur une petite plage d'énergie (0.05 eV) confirme l'absence de bande interdite à proximité du niveau de Fermi. Nous ne sommes pas plus en mesure de dénombrer le nombre de cônes de Dirac sur ce diagramme (Figure 4. 12a), du fait de la distribution des cônes trop nombreux et trop proches les uns des autres pour arriver à les distinguer. De plus, la faible qualité du graphène (pic D intense sur le spectre Raman) se traduit sur la Figure 4. 10b par un signal dispersif le long du cône de Dirac.



**Figure 4. 12.** ( $h\nu = 50 \text{ eV}$ )

**a)** Section de la surface de Fermi précédente (cf. fig. 4.11b) à  $k_x = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$  (selon l'axe KM) confirme 3 zones de dispersion : un pic central et deux pics de part et d'autre à  $k_y = -0.5 \text{ \AA}^{-1}$  et à  $k_y = +0.4 \text{ \AA}^{-1}$ .

**b)** Intégration sur un petit intervalle d'énergie proche du niveau de Fermi (entre les 2 lignes horizontales sur l'image a) : l'intensité est plus importante au centre.

Les 3 zones représentent 3 régions où se trouvent plusieurs cônes de Dirac qui sont plus présents sur la zone centrale qu'aux deux extrémités.

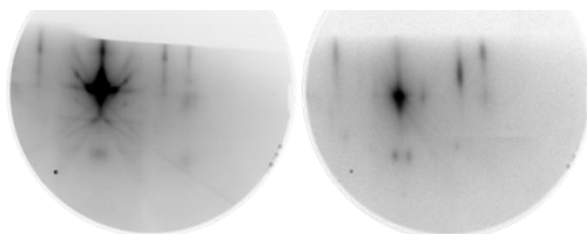
Les images STM ont démontré la présence de nombreux petits domaines de graphène tournés les uns par rapport aux autres. Sur l'un d'entre eux, présentant deux plans de graphène, l'angle de rotation entre les deux plans empilés a été évalué à  $12^\circ$ , ce qui est corrélé avec l'étendue de la distribution des cônes de Dirac en ARPES. Même si le nombre de ces petits domaines désorientés par rapport au substrat est important, ils ont une orientation préférentielle dans la direction  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC.

## II. Croissance MBE sur la face silicium

Au début de ma thèse, la graphitisation sur SiC face Si avait été plus étudiée que sur SiC face C. Mon travail a, par conséquent, été plus centré sur l'étude de la face C que sur la face Si. La graphitisation face Si présente l'avantage de pouvoir contrôler l'épaisseur de graphène à 2-3 ML ce qui a donné lieu à des prototypes de composants HF intéressants (cf. Thèse de Nan Meng [24]).

### A. Diffractions RHEED et LEED

Les échantillons de croissance MBE face Si présentent les mêmes diagrammes de diffraction que la graphitisation. Pendant le dégazage la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  est apparue, puis disparaît au début de la croissance. Au bout de deux minutes environ d'exposition, les raies graphène sont visibles. Le graphène est orienté dans la direction [1-100] du SiC, la même orientation qu'en graphitisation. La reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  n'est pas aussi nette sur l'écran RHEED pendant la croissance que pendant la graphitisation (Figure 4. 13), ce qui est confirmé par les observations LEED (Figure 4. 14).



**Figure 4. 13. Diffraction RHEED au début de la croissance face Si (à gauche 3 min à 1030°C) : la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  n'est pas aussi nette qu'en graphitisation (à droite quelques minutes à 1200°C).**

Les taches de diffraction de cette reconstruction sont difficilement discernables. En plus des taches de graphène, Al-Temimy et al, en croissance MBE sur la face Si, ont observé une interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  bien visible sur leur LEED [9]. En comparaison avec nos échantillons, leurs essais débutent sur la reconstruction  $(3 \times 3)_{Si}$  développée sous flux de Si (1 ML/min) à 800°C. Ils obtiennent du graphène par une exposition au carbone de 30 minutes à 950°C

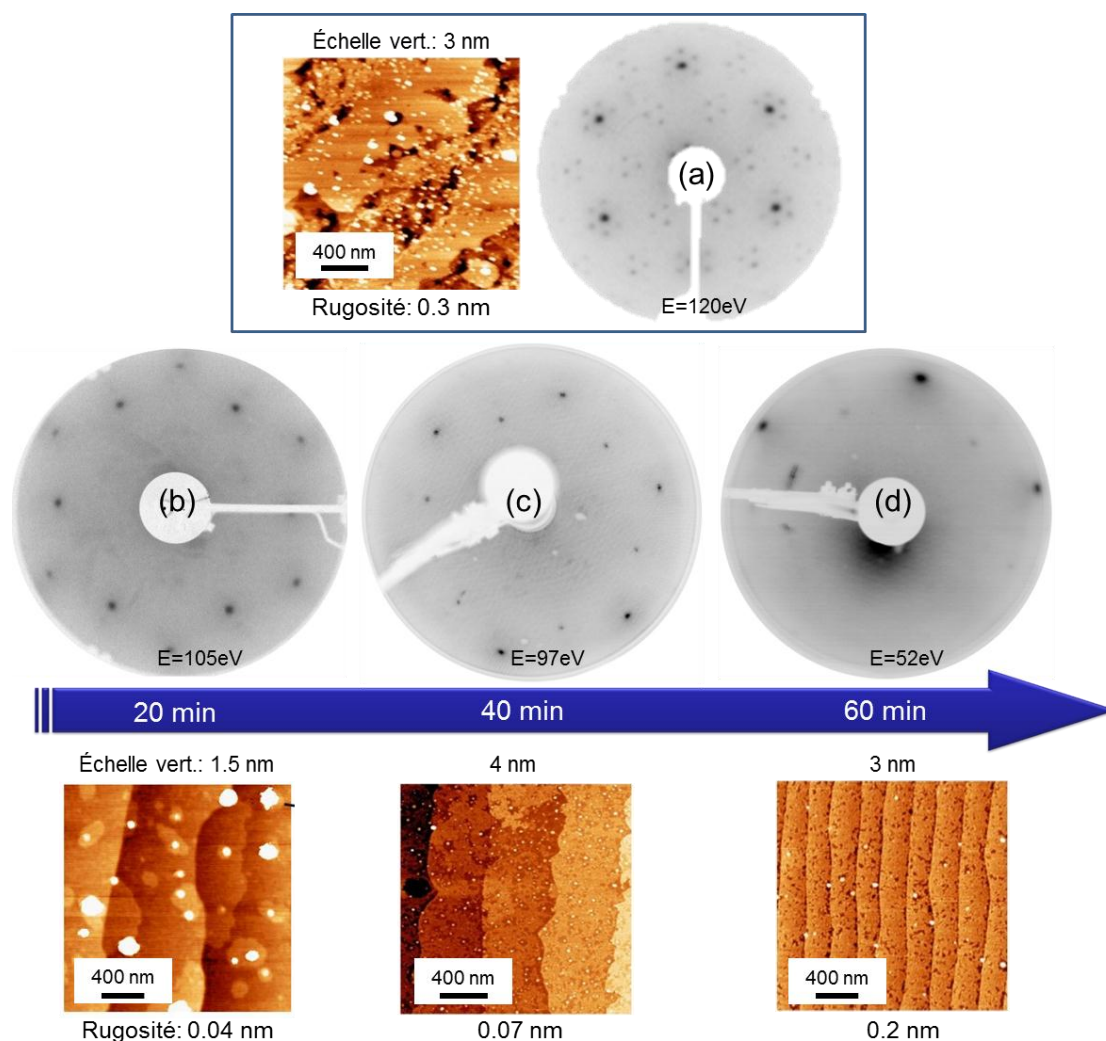


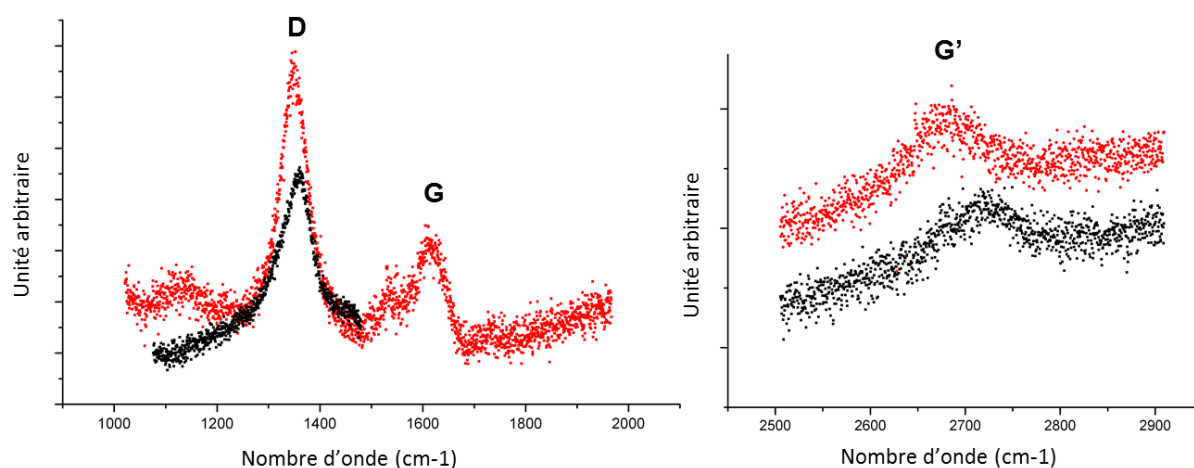
Figure 4. 14. Evolution des images LEED et AFM après croissance MBE face Si aux températures de 1030-1050°C (a à d) et après graphitisation de 20' à 1106°C (encadré). La reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est quasiment invisible en regard de celle obtenue en graphitisation (a). Les images AFM indique que les marches du SiC sont intactes contrairement à la graphitisation. Les rugosités calculées en valeur moyenne pour une terrasse sont indiquées en dessous des images AFM.

### B. Etude de la qualité des couches épitaxiées

Au cours de la croissance, la morphologie des marches du substrat est conservée (Figure 4. 14). A titre de comparaison, la surface obtenue après le début de la graphitisation illustre bien le changement de la morphologie des terrasses. Des taches blanches sont apparentes sur les images AFM aussi bien en graphitisation qu'en croissance MBE et uniquement sur la face Si. Il est possible qu'elles proviennent de résidus présents en surface. La rugosité en valeur moyenne par terrasse est très faible pour un temps de croissance court (0.04 nm pour 20 min) mais augmente fortement pour un essai de 60 minutes (0.2 nm). La

rugosité de la surface après le début de la graphitisation est élevée, ce qui est sans doute dû à la présence de nombreux résidus en surface.

En spectrométrie Raman, le pic G est absent pour la croissance de 20 minutes et est faiblement présent pour celle de 56 minutes, la faible intensité des pics G et G' étant due à la faible épaisseur de graphène (Figure 4. 15). De la même manière que sur la face C, le pic de défauts (D) est non négligeable, avec une aire plus élevée que celle du pic G' [13]. A titre de comparaison, Ni et al [13] ont présenté des analyses en spectrométrie Raman sur de faibles épaisseurs (1-2 ML) de graphène obtenu sur SiC sous ultraviolet. Ils ont aussi observé un pic D intense, impliquant la présence de défauts en densité non négligeable. Pour une ou deux monocouches, le pic G' est également caractérisé par une faible intensité.



**Figure 4. 15. Spectres Raman des pics D et G' de deux échantillons de croissance de 20 et 56 minutes sur face Si. La croissance la plus longue (courbe rouge) donne un pic D supérieur et un pic G' identique à celle de 20 minutes.**

### ***C. Etude des niveaux de cœur par XPS***

La décomposition des spectres XPS est inspirée de celle utilisée pour la graphitisation face silicium [2], [18], [19] (cf. chapitre bibliographique pour plus de détails). La reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  n'étant pas très marquée sur les images de diffraction LEED pour toutes les croissances MBE, elle est modélisée avec une seule composante élargie sur le spectre C1s (Figure 4. 16) alors que deux composantes d'interface sont obtenues après graphitisation. Le calcul de l'épaisseur avec ou sans l'interface ne donne pas une différence d'1 ML entre les deux valeurs : par exemple pour 20 min de croissance, pour un calcul avec la composante de graphène seulement l'épaisseur est de 1.5 ML, et celle calculée avec le

graphène et l'interface est de 1.8 ML. Cette différence confirme l'hypothèse d'une reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  mal définie et non homogène sur toute la surface. On observe également un élargissement du pic de substrat après une croissance de 60 minutes par rapport à la même composante après graphitisation (Figure 4. 17a). L'interface n'étant pas reconstruite clairement en  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , on suppose que les photoélectrons du substrat sont retardés par des chocs inélastiques plus importants au niveau de l'interface, ce qui induit un élargissement de la composante. De plus, après étude de la décomposition des spectres obtenus après deux croissances de 20 et 60 minutes, on remarque que cet élargissement va en augmentant: la largeur à mi-hauteur de la première est de 0,7 eV alors qu'elle est de 1 eV pour la seconde (Figure 4. 16). Cette mauvaise qualité d'interface semble être responsable de la présence d'un pied en basse énergie de liaison sur le spectre Si2p. L'intensité de ce pied augmente avec l'angle d'analyse (référéncé par rapport à la surface), ce qui signifie qu'il s'agit d'une composante de surface (Figure 4. 17b). En comparant avec un échantillon graphitisé, cette présence est beaucoup plus flagrante (Figure 4. 18). Elle serait donc liée à la qualité du matériau obtenu après croissance par MBE. Dans le cas de la graphitisation, Emtsev identifie plusieurs composantes pour le pic Si2p. En plus de la composante de substrat, il y a deux autres composantes, toutes dédoublées par le doublet de spin, l'une correspondant aux atomes de Si liés à l'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , et l'autre due à des défauts interstitiels de surface de la graphitisation sous UHV, qui n'est pas présente dans le cas de graphitisation sous argon [20]. En faisant l'analogie, le pic présent en basse énergie de liaison sur nos spectres (dédoublé par le doublet de spin) serait lié aux défauts de surface et son intensité augmenterait avec le temps de croissance (Figure 4. 19).



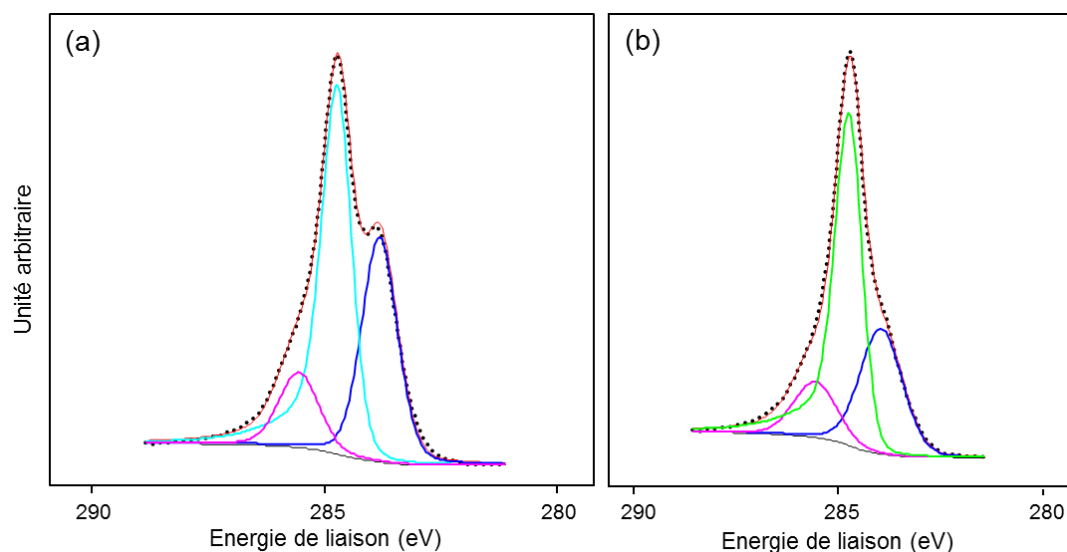


Figure 4. 16. Spectre C1s à 25° (par rapport à la surface) de deux échantillons de 20 min (a) et de 60 min (b) de croissance face Si : trois composantes sont identifiées : celle de substrat (bleu marine), du graphène (turquoise et verte) et d'interface (rose). La largeur à mi-hauteur du pic de substrat augmente avec le temps de croissance : elle passe de 0.7 à 1 eV ( $h\nu = 1487$  eV).

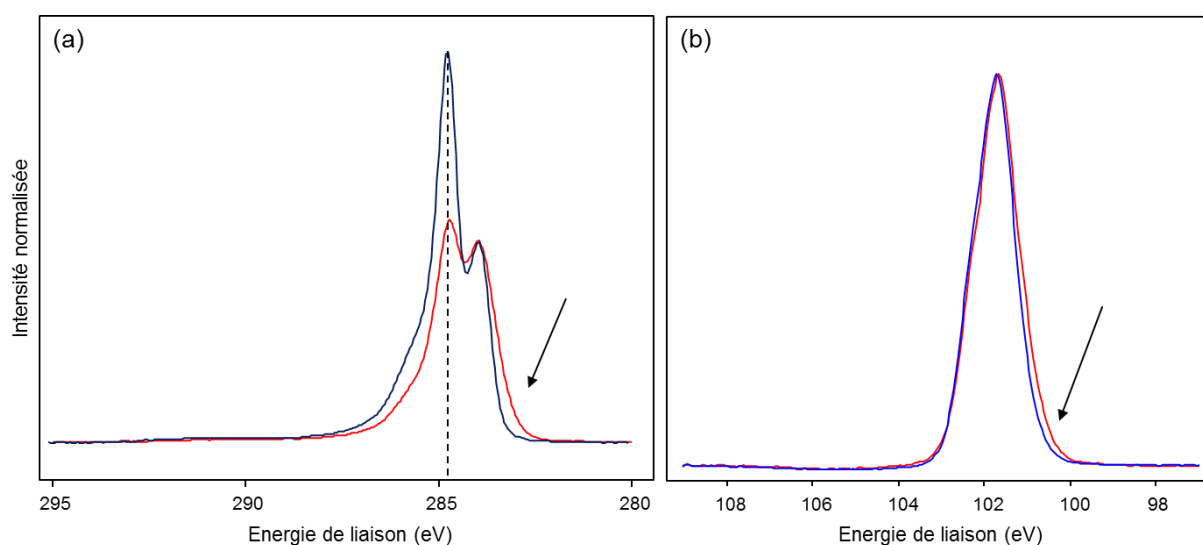


Figure 4. 17. Spectres XPS pour la face C à  $h\nu = 1487$  eV :

- a) Comparaison C1s à  $\theta = 70^\circ$  entre une graphitisation (courbe bleue) et une croissance longue (courbe rouge). Pour des intensités de pic de substrat identiques, la croissance présente un élargissement de la composante de substrat.
- b) Intensité normalisée et fond soustrait des spectres Si2p d'une croissance longue ( $\approx 1$ h) à 25° (rouge) et 70° (bleu) par rapport à la surface : présence d'un pied à droite du pic central qui diminue lorsque l'angle d'analyse augmente, significatif d'une composante de surface.

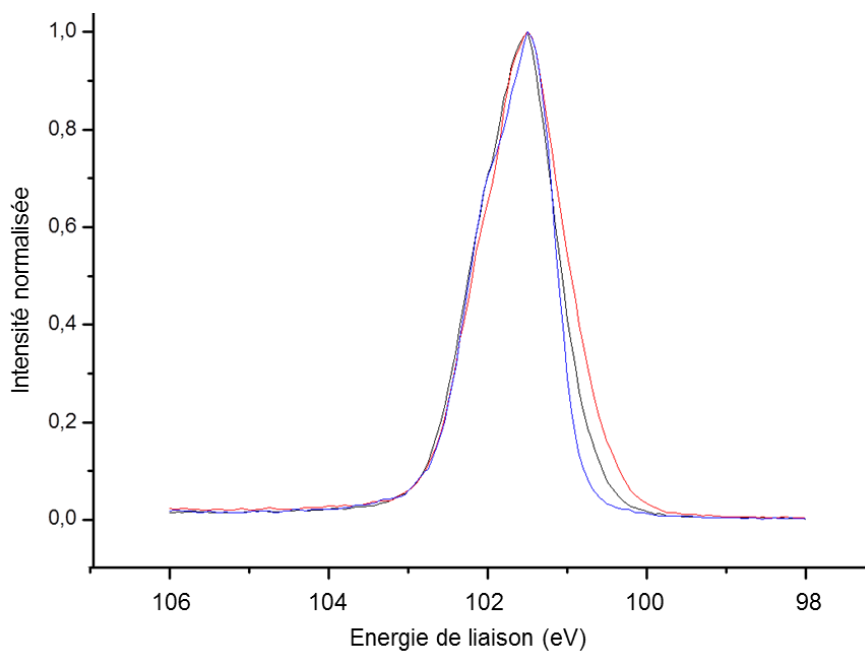


Figure 4. 18. Comparaison du spectre Si2p à 25° pour la face Si entre une graphitisation (courbe bleue) et deux essais de croissance de 20 (noire) et 60 minutes (rouge): le pied présent en basse énergie est lié à la croissance MBE et augmente avec le temps de croissance ( $h\nu = 1487$  eV).

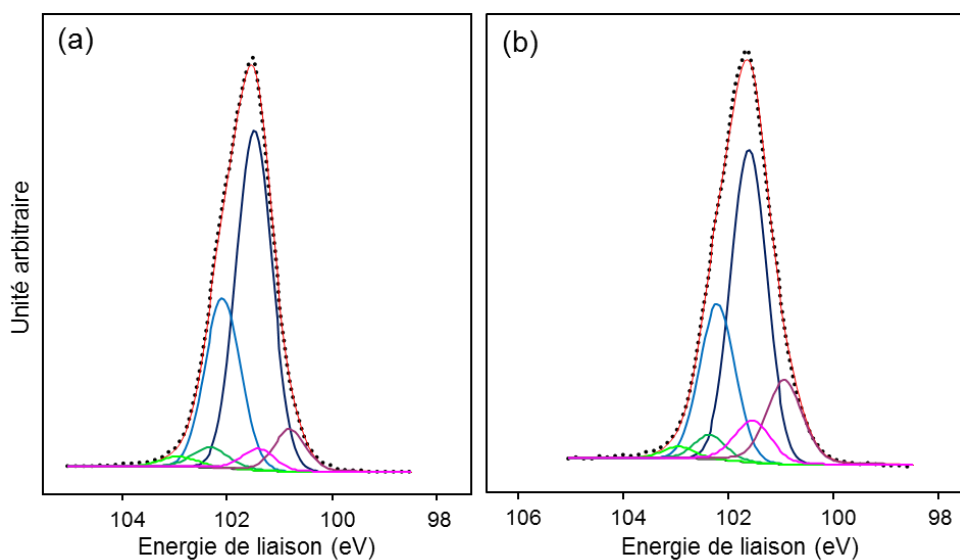


Figure 4. 19. Spectres Si2p à 25° ( $h\nu = 1487$  eV) d'échantillons de 20 min (a) et de 60 min (b) de croissance : les liaisons avec l'interface (courbes vertes) sont identifiées à gauche et les défauts (courbes roses) sont à droite du doublet de spin principal du substrat (courbes bleues). L'intensité du pic de défauts augmente avec le temps de croissance.

### D. Etude de la bande de valence par ARPES

Les mesures ont été réalisées pour deux échantillons de 20 et 60 minutes de temps de croissance respectivement. Malgré l'interface de mauvaise qualité, les bandes de valence n'ont pas été affectées (Figure 4. 20). Les spectres selon  $\Gamma$ K et KM indiquent un dopage de type n des couches de graphène, soit le même type de dopage que dans le cas de la graphitisation (Figure 4. 20a et b). Le profil d'intensité au niveau du point de Dirac ne diminue pas (ligne bleue sur Figure 4. 20.a), il n'y donc pas de bande interdite. Nos résultats sont similaires à ceux d'Al-Temimy et al [9].

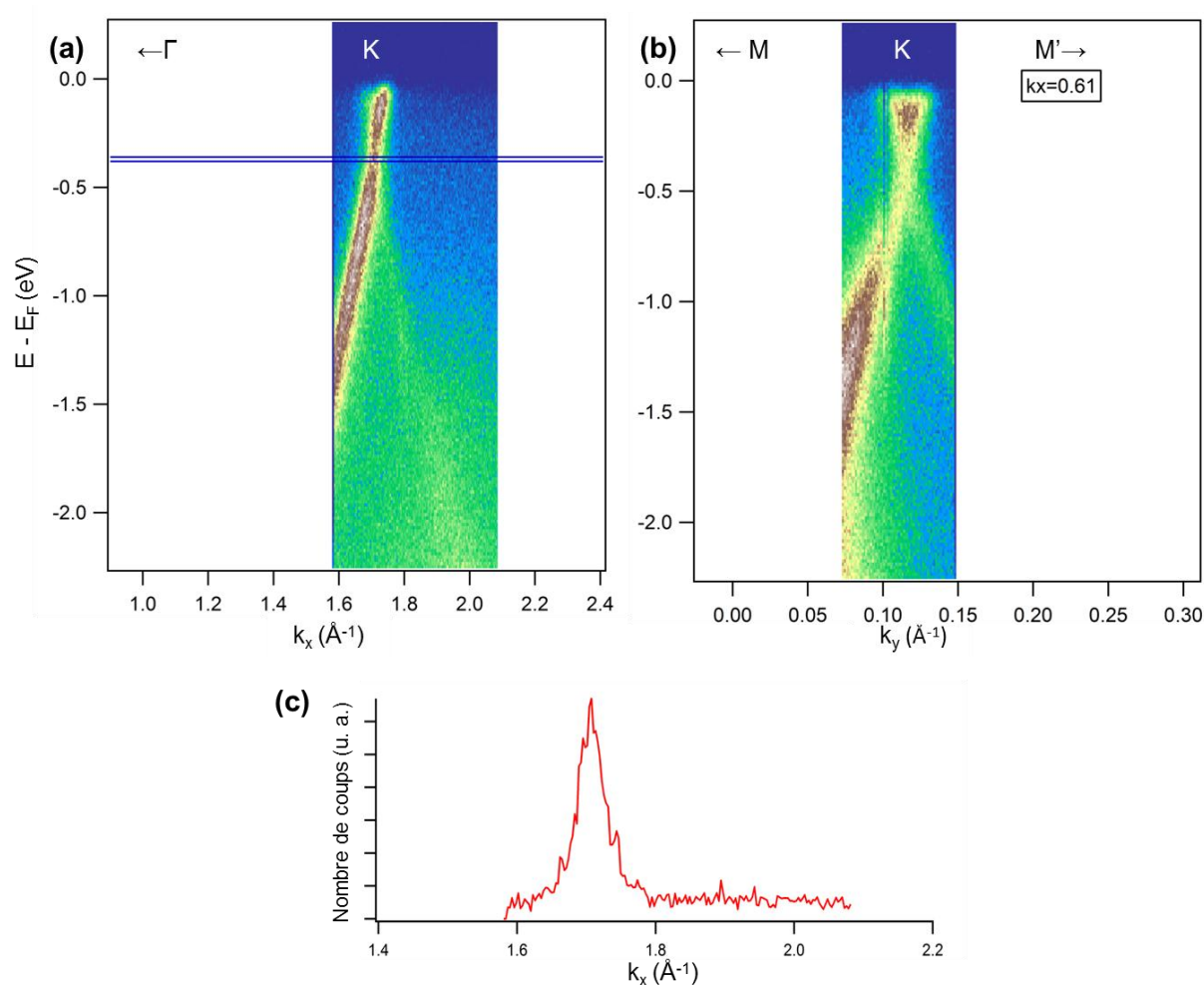


Figure 4. 20. Diagrammes de dispersion à  $h\nu = 110$  eV selon  $k_x$  (a) et  $k_y$  (b) pour un échantillon de 20 minutes de croissance sur SiC(0001). c) profil d'intensité au point de Dirac : pas de bande interdite. Dopage n ( $E_f > E_D$ ) comme en graphitisation. La vitesse de Fermi est de  $1.2 \times 10^6$  m.s $^{-1}$ .

### III. Mesures de transport par effet Hall

Pour juger de la qualité des couches de graphène obtenues par croissance afin de les utiliser pour des composants RF tels que ceux fabriqués par Nan Meng [24], nous avons réalisé des mesures de transport par effet Hall. Le caractère ohmique des contacts a été au préalable vérifié afin que les mesures soient valides. Les essais de croissance ont été effectués sur du SiC semi-isolant face C et face Si et sont répertoriées dans le tableau suivant. Des mesures de mobilités sur des échantillons obtenus après graphitisation sont indiquées à titre de comparaison. Dans le cas de la graphitisation face C, les épaisseurs de graphène étant plus grandes (une dizaine de ML), elles permettent d'obtenir de plus grandes mobilités, mais c'est aussi un inconvénient pour des composants du fait de la difficulté de commander le courant dans un composant à épaisseur élevée. Sur les deux faces, après la passivation, les porteurs de charge sont les électrons du fait d'un transfert de charge du SiC vers le graphène. Cependant, les mobilités dans le cas des croissances par MBE sont toutes inférieures à celles obtenues par graphitisation, ce qui s'explique par la présence importante de défauts observés en spectrométrie Raman (cf. la partie II du présent chapitre). Une autre raison serait issue de la difficulté de percolation entre les domaines ce qui se répercute sur la faible mobilité même pour 2 – 3 ML.

	Face C	Face Si
Croissance MBE	$\mu = 30 - 45 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$\mu = 40 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Graphitisation	$\mu = 2000 - 3000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$\mu = 1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

Tableau 1 Mobilités des couches de graphène obtenues par croissance et par graphitisation.

## IV. Conclusion

Les premiers résultats obtenus dans le précédent chapitre ont démontré la faisabilité de cette technique de croissance. En diminuant le flux de carbone d'un tiers, la qualité cristallographique du graphène a été améliorée comme le montrent les reconstructions observées par diffraction d'électrons (LEED et RHEED), ce qui permet de confirmer des similitudes de la structure cristallographique entre la graphitisation et la croissance. Les analyses des niveaux de cœur indiquent une part non négligeable de défauts, en accord avec la spectroscopie Raman et les mesures de transport. Néanmoins, l'étude en ARPES des bandes de valence montre une dispersion linéaire caractéristique en cône de Dirac du graphène réalisé par MBE. Cette technique de croissance est vite limitée en épaisseur, car pour des temps de croissance longs (plus de 40 minutes), la qualité cristallographique des couches de graphène se détériore. Si le flux de C était encore diminué afin d'améliorer la réorganisation des atomes en surface, le temps de croissance serait allongé et la présence d'impuretés risquerait d'augmenter. De plus, le temps de croissance deviendrait prohibitif. Les conditions expérimentales décrites dans ce chapitre nous semble donc représenter le meilleur compromis pour la croissance de graphène en MBE « classique » sur SiC, du fait des limitations intrinsèques imposées par la croissance de matériau amorphe et par la graphitisation.

## V. Références bibliographiques

- [1] Hiebel, F.; Mallet, P.; Varchon, F.; Magaud, L. & Veullen, J.-Y. (2008), 'Graphene-substrate interaction on 6H-SiC (000-1): A scanning tunneling microscopy study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**(15), 153412.
- [2] Emtsev, K. V.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L. & Riley, J. D. (2008), 'Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(15), 155303.
- [3] Forbeaux, I.; Themlin, J. M. & Debever, J. M. (1999), 'High-temperature graphitization of the 6H-SiC (000-1) face', *Surface Science* **442**(1), 9 - 18.
- [4] Luxmi; Srivastava, N.; He, G.; Feenstra, R. M. & Fisher, P. J. (2010), 'Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC{0001} surfaces', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **82**(23), 235406.
- [5] Johansson, L. I.; Watcharinyanon, S.; Zakharov, A. A.; Iakimov, T.; Yakimova, R. & Virojanadara, C. (2011), 'Stacking of adjacent graphene layers grown on C-face SiC', *Phys. Rev. B* **84**, 125405.
- [6] de Heer, W.-A.; Berger, C.; Ruan, M.; Sprinkle, M.; Li, X.; Hu, Y.; Zhang, B.; Hankinson, J. & Conrad, E.-H. (2011), 'Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide', *ArXiv e-prints*, arXiv: 1103.3552v1.
- [7] Sprinkle, M.; Hicks, J.; Tejada, A.; Taleb-Ibrahimi, A.; Fèvre, P. L.; Bertran, F.; Tinkey, H.; Clark, M. C.; Soukiassian, P.; Martinotti, D.; Hass, J. & Conrad, E. H. (2010), 'Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC(0001) surface; structure and electronic properties', *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(37), 374006.
- [8] Hass, J.; Varchon, F.; Millan-Otoya, J. E.; Sprinkle, M.; Sharma, N.; de Heer, W. A.; Berger, C.; First, P. N.; Magaud, L. & Conrad, E. H. (2008), 'Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene', *Physical Review Letters* **100**(12), 125504.
- [9] Al-Temimy, A.; Riedl, C. & Starke, U. (2009), 'Low temperature growth of epitaxial graphene on SiC induced by carbon evaporation', *Applied Physics Letters* **95**(23), 231907.

- [10] Hoster, H. E.; Kulakov, M. A. & Bullemer, B. (1997), 'Morphology and atomic structure of the surface SiC (000-1)-3 x 3 reconstruction', *Surface Science* **382**(1-3), L658 - L665.
- [11] Bernhardt, J.; Nerding, M.; Starke, U. & Heinz, K. (1999), 'Stable surface reconstructions on 6H-SiC (000-1)', *Materials Science and Engineering: B* **61-62**, 207 - 211.
- [12] Magaud, L.; Hiebel, F.; Varchon, F.; Mallet, P. & Veuillen, J.-Y. (2009), 'Graphene on the C-terminated SiC (000-1) surface: An ab initio study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **79**(16), 161405.
- [13] Ni, Z. H.; Chen, W.; Fan, X. F.; Kuo, J. L.; Yu, T.; Wee, A. T. S. & Shen, Z. X. (2008), 'Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(11), 115416.
- [14] Ferrer, F. J.; Moreau, E.; Vignaud, D.; Deresmes, D.; Godey, S. & Wallart, X. (2011), 'Initial stages of graphitization on SiC (000-1), as studied by phase atomic force microscopy', *Journal of Applied Physics* **109**(5), 054307.
- [15] Varchon, F.; Mallet, P.; Magaud, L. & Veuillen, J.-Y. (2008), 'Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC (000-1): A scanning tunneling microscopy study', *Phys. Rev. B* **77**(16), 165415.
- [16] Varchon, F. (2008), 'Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium', PhDthesis, Université Joseph Fourier.
- [17] Pong, W.-T. & Durkan, C. (2005), 'A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite', *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**(21), R329.
- [18] Biedermann, L. B.; Bolen, M. L.; Capano, M. A.; Zemlyanov, D. & Reifenberger, R. G. (2009), 'Insights into few-layer epitaxial graphene growth on 4H-SiC(000-1) substrates from STM studies', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **79**(12), 125411.
- [19] Starke, U. & Riedl, C. (2009), 'Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000-1) : from surface reconstructions to carbon electronics', *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**(13), 134016 (12pp).

- [20] Emtsev, K. (2009), 'Electronic and structural characterizations of unreconstructed SiC0001 surfaces and the growth of graphène overlayers', PhD thesis, Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Doktorgrades.
- [21] Sabisch, M.; Krüger, P. & Pollmann, J. (1997), 'Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces ', *Phys. Rev. B* **55**, 10561-10570.
- [22] Hass, J.; de Heer, W. A. & Conrad, E. H. (2008), 'The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene', *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(32), 323202 (27pp).
- [23] Hass, J.; Varchon, F.; Millan-Otoya, J. E.; Sprinkle, M.; Sharma, N.; de Heer, W. A.; Berger, C.; First, P. N.; Magaud, L. & Conrad, E. H. (2008), 'Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene', *Physical Review Letters* **100**(12), 125504.
- [24] N. Meng (2010), 'Fabrication de caractérisation de transistors à base de graphène nano ruban en vue d'application haute fréquence', PhDthesis, Université des sciences et technologie de Lille.





## **Chapitre 5 : croissance MBE assistée par flux silicium**

## Table des matières

<b>CHAPITRE 5 : CROISSANCE MBE ASSISTEE PAR FLUX SILICIUM .....</b>	<b>121</b>
<b>I. OPTIMISATION DU FLUX DE SI AVANT CROISSANCE.....</b>	<b>123</b>
<b>II. CRISTALLOGRAPHIE DE LA SURFACE.....</b>	<b>125</b>
<b>III. QUALITE DES COUCHES EPITAXIEES.....</b>	<b>127</b>
A. TOPOGRAPHIE DES SURFACES .....	127
B. SPECTROMETRIE RAMAN.....	129
C. MESURES DE TRANSPORT PAR EFFET HALL .....	130
<b>IV. ETUDE DES NIVEAUX DE CŒUR .....</b>	<b>130</b>
A. GRAPHENE SUR LA FACE C .....	130
B. GRAPHENE SUR LA FACE SI.....	132
<b>V. ETUDE DE LA BANDE DE VALENCE .....</b>	<b>134</b>
A. FACE C .....	134
B. FACE SI.....	139
<b>VI. CONCLUSION.....</b>	<b>142</b>
<b>VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>143</b>

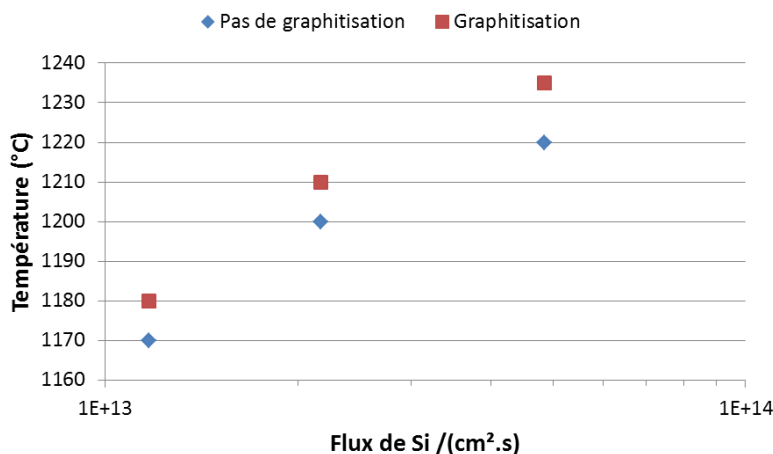
Dans le chapitre précédent, il a été montré que la croissance MBE conduisait à des résultats sensiblement identiques à la graphitisation en termes de structure cristallographique, notamment pour ce qui concerne la forte dépendance avec la surface de SiC considérée. Sur face C, les mêmes reconstructions sont observées en LEED, et le graphène présente des arcs de diffraction dans les directions  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC. Sur face Si, il a la même orientation qu'en graphitisation mais la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est mal définie. Le principal inconvénient de la croissance MBE réside dans la qualité cristallographique du film qui se détériore pour un temps de croissance dépassant les 30 minutes. L'idée est d'avoir une température d'échantillon plus élevée qu'aux précédentes croissances, ce qui devrait améliorer la qualité cristallographique du graphène. Les atomes de carbone sont plus mobiles et la qualité cristallographique est améliorée. Mais en augmentant la température, la graphitisation peut intervenir pendant la croissance MBE. Une solution consiste à réduire la sublimation de Si en augmentant la pression partielle de Si à la surface de l'échantillon. Le groupe de Georgia Tech a utilisé un four de recuit spécialement conçu pour contrôler le confinement du Si (« Confinement controlled sublimation of SiC ») [1]. Une autre solution consiste à augmenter la pression de la chambre avec un gaz neutre tel que l'Argon, ce qui ralentit aussi la sublimation du Si [2]. Dans notre cas, nous avons utilisé un flux de Si externe pour augmenter la pression partielle de Si, en même temps que le flux de C pour faire croître le graphène. Les paramètres des conditions expérimentales (flux de Si et températures d'échantillon) sont d'abord décrits. Puis, les résultats obtenus sur les deux faces sont détaillés dans ce chapitre, en présentant dans un premier temps les reconstructions de surface et l'orientation du graphène, puis la qualité des films épitaxiés. Enfin l'étude des niveaux de cœurs et les diagrammes de dispersion des bandes de valence sont décrits dans une troisième partie.

## I. Optimisation du flux de Si avant croissance

Les essais ont été réalisés avec les deux cellules disponibles : celle fabriquée par Riber permet une vitesse de croissance de  $0.3 \text{ \AA}/\text{min}$  (pour une température de  $1200^\circ\text{C}$ ) et la cellule de MBE-Komponenten (cellule SuSi) avec une vitesse de  $1.4 \text{ \AA}/\text{min}$  à un courant de 60 A (cf. chapitre des procédures expérimentales). Avec une densité du Si de  $2.33 \text{ g}/\text{cm}^3$ , les flux

sont pour la cellule Riber de  $2.5 \times 10^{12}$  atomes. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et pour la cellule SuSi de  $1.2 \times 10^{13}$  atomes. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Afin d'alléger l'écriture de ce chapitre et en considérant que le flux fourni par la cellule Riber est plus faible que celui de la cellule MBE-Komponenten, le premier est nommé « bas flux », et le second « haut flux ».

Les premiers essais ont été effectués à bas flux pour étudier la faisabilité de cette technique. La cellule Riber est paramétrée à  $1200^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire dans les conditions maximum d'utilisation sans endommagement du creuset de BN de la cellule. Les échantillons sont recuits à une température de  $1090\text{-}1100^\circ\text{C}$  identique à celle utilisée pour la préparation de la surface où dans ces conditions la graphitisation n'apparaît pas (cf. chapitre procédures expérimentales). Dans le cas du haut flux, le choix de la température du substrat est critique, car elle doit être la plus élevée possible pour améliorer la qualité structurale du graphène obtenu par croissance MBE tout en évitant la graphitisation. Elle ne doit pas être trop basse non plus pour éviter un dépôt de Si à la surface. Dans le paramétrage du haut flux, il faut aussi prendre en compte la possible rupture prématurée du pont de Si de la cellule quand celle-ci est utilisée pendant longtemps à un courant proche de la valeur maximale (80 A). Nous avons testé différentes valeurs de température d'échantillon et de flux de Si, en observant sur l'écran RHEED pour chaque couple « température d'échantillon – flux » l'apparition et la disparition de la raie graphène. Les valeurs de température et de flux sans graphitisation sont tracées sur la Figure 5. 1 pour la face C.



**Figure 5. 1. Optimisation de la température de croissance sous haut flux de Si sur la face C du SiC.**

Dans le cas de la face C, les essais ont été réalisés avec les deux flux sur des substrats polis mécaniquement et chimiquement, ou préparés sous hydrogène. Pour le haut flux, la

température des échantillons a été choisie entre 1140°C et 1180°C avec un courant de cellule de 60 A (flux de l'ordre de  $10^{13}$  Si.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). La face Si a été testée uniquement avec des substrats polis mécaniquement et chimiquement, avec le haut flux et à une température d'échantillons de 1120-1140°C. Pour les deux flux et les deux faces du SiC, les températures utilisées en croissance sous flux Si sont supérieures à celle des échantillons en croissance MBE « classique » (1040-1060°C).

## II. Cristallographie de la surface

Sur la face carbone, avec le bas flux, tous les échantillons ont présenté une reconstruction (3 × 3) obtenue par MBE. Sous haut flux, les échantillons polis mécaniquement et chimiquement et préparés in-situ ont donné la reconstruction (3 × 3) . A l'inverse de la croissance MBE classique, quelle que soit la préparation du substrat ou le flux de Si, la reconstruction (2 × 2) n'est pas observée sur l'écran LEED.

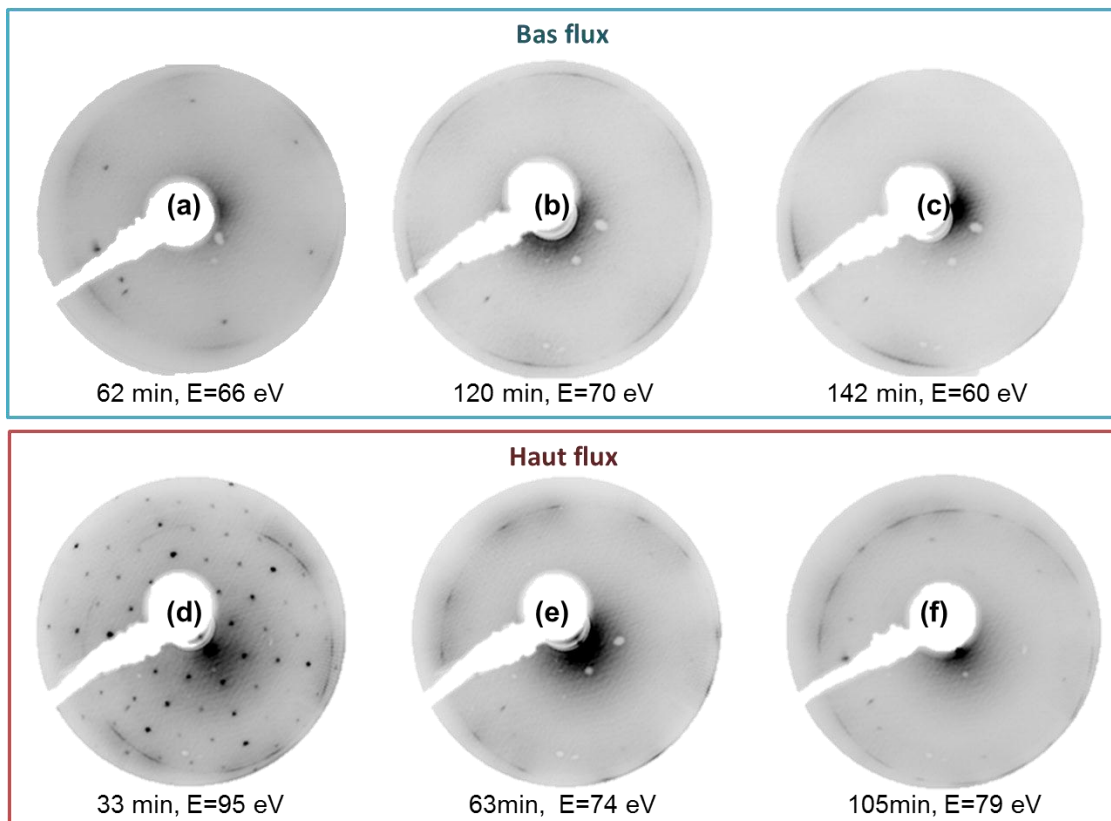
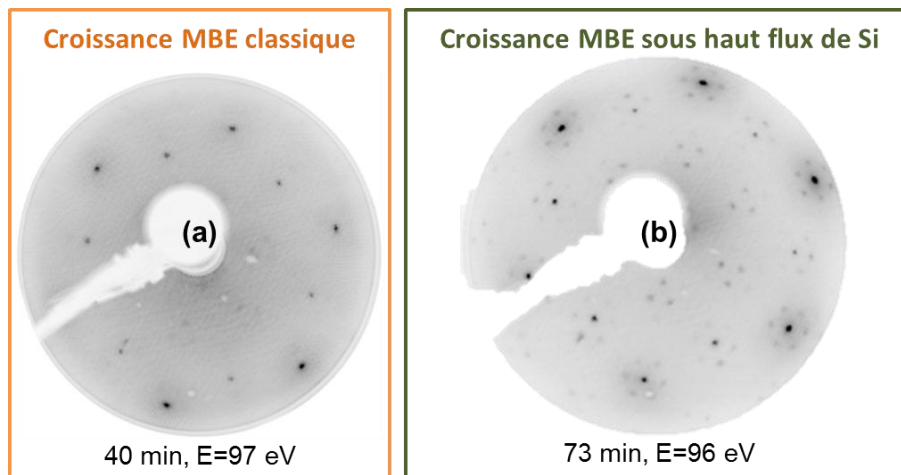


Figure 5. 2. Images LEED des essais de croissance sous flux Si pour la face C : arcs de graphène fins orientés selon la direction <1-210> du SiC pour le bas flux (a, b, c), et pour le haut flux (d, e, f), directions privilégiées à  $\pm 10^\circ$  par rapport à cette direction avec une tache dans la direction <1-100> pour le dernier échantillon (f).

La distribution des orientations du graphène par rapport au SiC dépend de la température de croissance et donc du flux Si (Figure 5. 2). Pour le bas flux, l'orientation est la même que sans flux, c'est-à-dire une distribution centrée suivant les directions  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC. Dans le cas du haut flux, l'orientation du graphène forme des arcs de part et d'autre de  $\langle 1-210 \rangle$  (à  $\pm 10^\circ$  environ) et une tache suivant  $\langle 1-100 \rangle$ . Pour les deux flux, une tache est plus ou moins bien visible suivant  $\langle 1-100 \rangle$ .

Sur la face silicium, la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  apparaît pendant la croissance et les taches de diffraction sont très nettes à température ambiante (Figure 5. 3), ce qui confirme l'analogie entre la MBE et la graphitisation. Ainsi, l'interface dans le cas des essais en croissance MBE sous flux Si est de meilleure qualité cristallographique que celle obtenue en MBE classique. Le graphène, avec la présence de la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , reste orienté dans les directions  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC, comme en graphitisation [3].



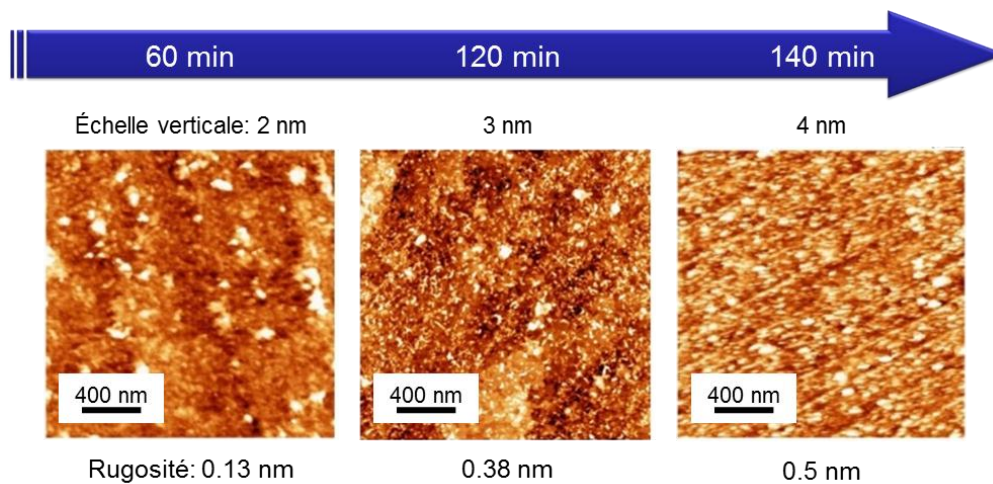
**Figure 5. 3. Images LEED des échantillons de croissance MBE classique (a) et sous haut flux (b), sur SiC(0001) : la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est nettement plus visible dans le cas d'une croissance MBE sous haut flux. Le graphène est orienté dans la direction  $\langle 1-100 \rangle$  du SiC dans les deux cas.**

Sur les deux faces du SiC, les diagrammes de diffraction RHEED ou LEED du graphène ne se détériorent pas avec le temps de croissance (pour des durées allant de 30 à 140 minutes), contrairement à ce qui a été observé en croissance MBE classique. Nous avons donc bien obtenu une amélioration dans la réorganisation atomique en surface, du fait de l'augmentation de température de croissance rendue possible par l'utilisation d'un flux externe de Si.

### III. Qualité des couches épitaxiées

#### A. Topographie des surfaces

Pour le SiC (000-1), la rugosité est dépendante du flux de Si utilisé. Pour le bas flux, elle est élevée (mais légèrement inférieure à celle de la croissance MBE classique) et augmente avec le temps de croissance (Figure 5. 4). Les marches atomiques initiales du SiC sont pratiquement invisibles.



**Figure 5. 4.** Images AFM des essais de croissance MBE sous bas flux sur la face C du SiC: les marches du SiC sont difficilement discernables, et la rugosité, mesurée sur une surface de  $0.1 \mu\text{m}^2$  environ, augmente avec le temps de croissance.

Dans le cas du haut flux (Figure 5. 5), la rugosité est faible. La structure en marches et terrasses du SiC est visible au début de la croissance et n'est plus discernable après de longue durée de croissance. Des plis de graphène (« fils blancs » sur les images AFM) sont visibles sur des terrasses de même hauteur traduisant un mécanisme de relaxation du film de graphène. La différence de coefficient de dilatation thermique du graphène par rapport au SiC pourrait être à l'origine de cette observation. Au cours du refroidissement, la contraction du SiC est plus élevée que celle du graphène qui, grâce à sa structure en 2D, se plie pour relaxer cette contrainte [4]. Ce type de morphologie se retrouve sur tous les échantillons, qu'ils soient préparés sous flux Si ou sous flux hydrogène.

Sur SiC(0001), les marches restent visibles, la rugosité est faible (Figure 5. 6) et les « rides » ne sont pas présentes à la surface du graphène.



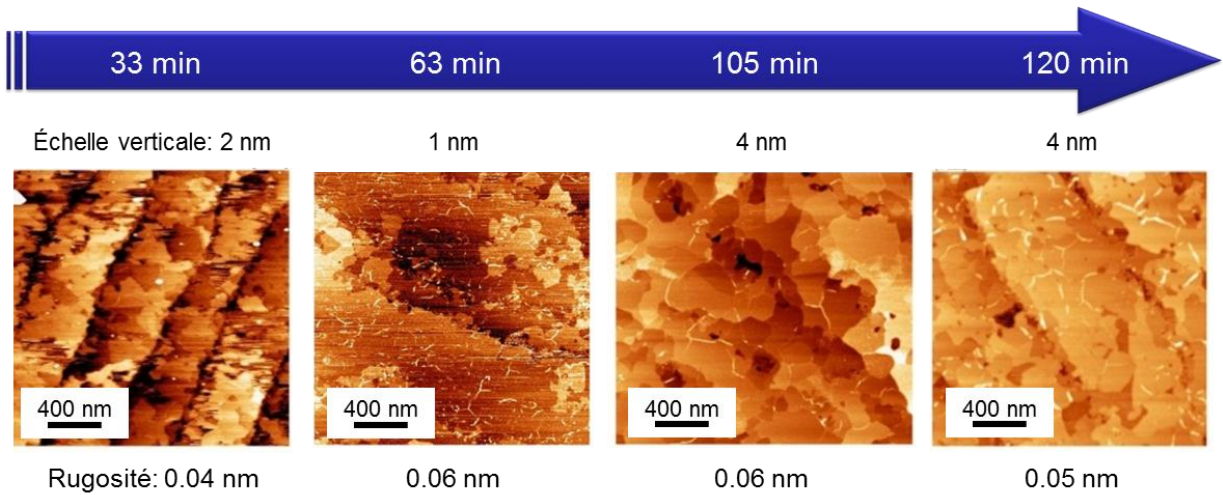


Figure 5. 5. Evolution de la surface en fonction du temps de croissance sous haut flux de Si, face C. A temps de croissance court, les marches du SiC sont encore distinctes, mais à temps plus longs, il est plus difficile de les discerner. Les faibles valeurs de rugosité (mesurées sur des terrasses de  $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$  en moyenne) indiquent que les surfaces sont planes.

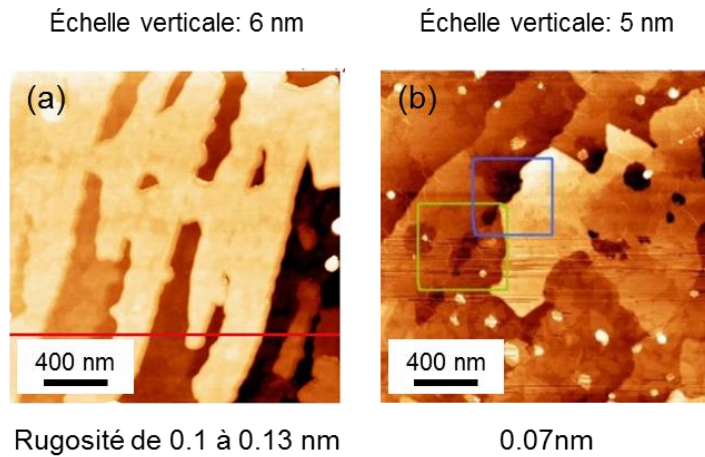
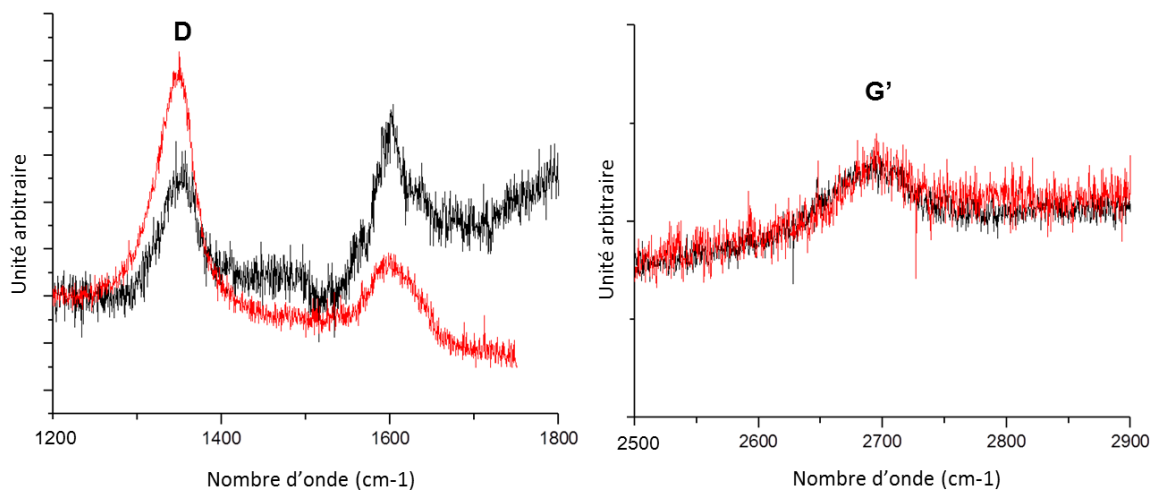


Figure 5. 6. Images AFM sur face Si d'essais de croissance sous haut flux de Si de 73 min (a) et 124 min (b), avec la rugosité mesurée sur une terrasse. Les hauteurs de marche sont bien supérieures aux valeurs initiales, à savoir la  $\frac{1}{2}$  période du SiC, de 2 à 4 nm au lieu de 0.75 nm.

## B. Spectrométrie Raman

Les analyses ont été réalisées sur les deux faces, cinq échantillons sur face C et deux sur face Si. L'analyse des deux échantillons sur la face Si a été réalisée après la lithographie pour l'effet hall, mais sans succès. Seuls les résultats des analyses sur la face C sont présentés.

Avec un temps de croissance identique (60 minutes), deux échantillons avec haut flux de Si et sans flux de Si sont comparés (Figure 5. 7). Le pic de défauts est présent dans les deux cas. Sur le spectre de la croissance sous haut flux, le pic G est présent après soustraction du spectre de référence de SiC. Cependant, la forme inhabituelle de ce spectre suggère que le spectre de SiC utilisé comme référence ne convient pas. Il n'y a donc pas de traitement quantitatif possible avec le pic G, ce problème n'affectant que la composante G du spectre Raman. À partir du spectre de l'essai sous haut flux de Si, le rapport  $I_D/I_{G'}$  calculé est égal à  $I_D/I_{G'} = 1.45$ , ce qui est supérieur aux rapports  $I_D/I_{G'}$  mesurés pour la graphitisation ( $<1$ ) mais bien inférieur au rapport de la MBE classique ( $I_D/I_{G'} = 4.3$ ). L'aire du pic G' est identique entre la croissance MBE classique et la croissance sous haut flux de Si. A temps de croissance identiques, le graphène obtenu par la croissance sous flux de Si est donc constitué de moins de défauts que la croissance MBE classique, avec une signature identique des liaisons  $sp^2$ .



**Figure 5. 7. Comparaison des spectres Raman obtenus en croissance MBE sous haut flux de Si (courbe noire) et sans flux (rouge) avec le même temps d'exposition (60 min), sur la face C. Le pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  environ de la courbe noire n'est pas un pic utilisable du fait d'un problème lors de la soustraction du spectre de référence de SiC.**

En comparant les échantillons de croissance sous haut flux Si pour des temps de croissance de 50 à 150 min, le pic G' se déplace de  $2700 \text{ cm}^{-1}$  à  $2670 \text{ cm}^{-1}$ . Dans l'étude de Strudwick et al [5], quand les contraintes augmentent avec le temps de graphitisation, le pic G' se déplace de  $2640 \text{ cm}^{-1}$  à  $2680 \text{ cm}^{-1}$ . Dans notre cas, l'inverse se produit, et pourrait donc être interprété comme étant une relaxation du film par rapport aux contraintes induites par le substrat.

### ***C. Mesures de transport par effet Hall***

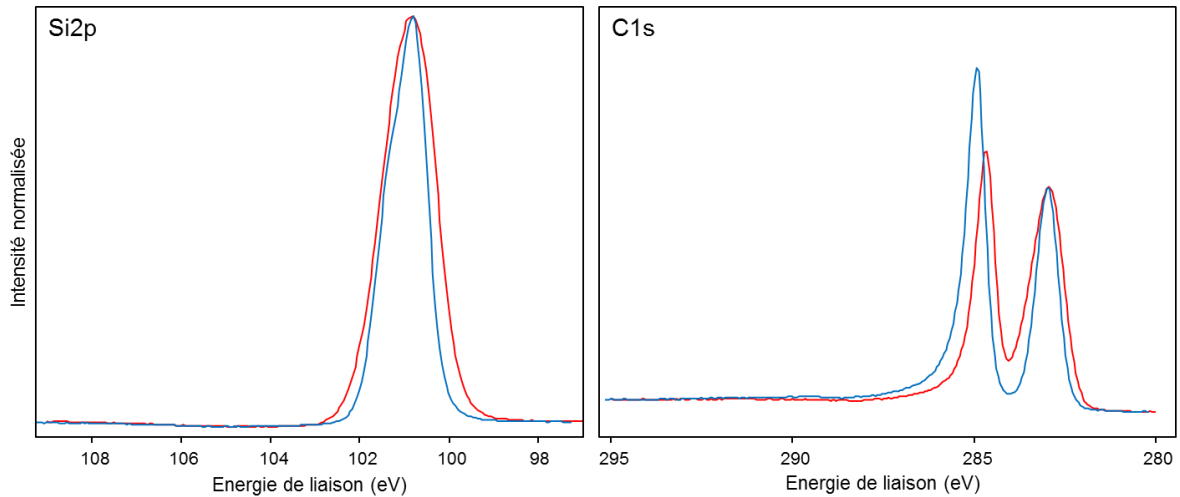
Les mesures ont été menées à terme pour des échantillons sur face Si et face C. Les mobilités ont été mesurées de la même manière que dans le précédent chapitre. Pour la face Si (respectivement face C), les valeurs trouvées,  $260$  et  $410 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $220 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), sont bien supérieures aux précédentes  $38 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $29 - 46 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Nous avons donc une amélioration d'un facteur 10 entre les mobilités mesurées pour la croissance MBE classique et la MBE sous haut flux de Si.

## **IV. Etude des niveaux de cœur**

### ***A. Graphène sur la face C***

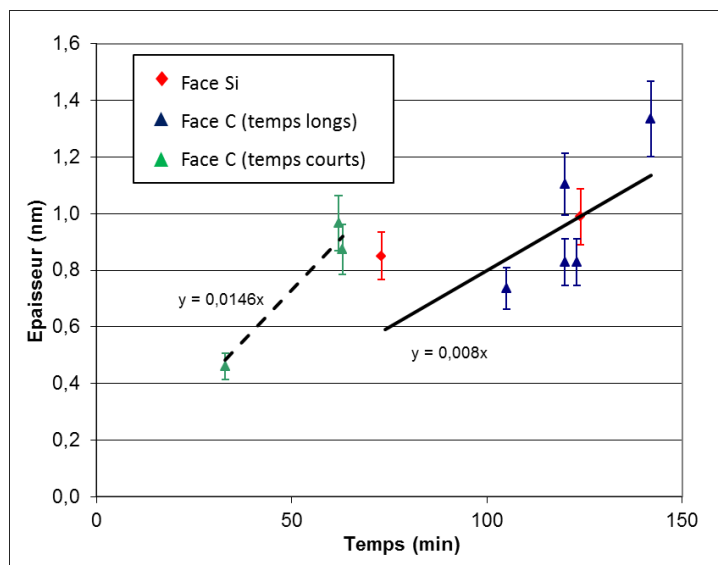
L'étude des niveaux de cœur du graphène sur la face C a été réalisée pour les deux flux. Par rapport à un échantillon graphitisé, on observe un élargissement des composantes de substrat des essais de croissance à haut flux (Figure 5. 8). Pour l'échantillon obtenu en graphitisation, la largeur à mi-hauteur du pic de substrat sur le spectre C1s (respectivement Si2p) est de  $0.7 \text{ eV}$  ( $1.1 \text{ eV}$ ) alors que pour l'essai en croissance MBE sous haut flux de Si elle est de  $1 \text{ eV}$  ( $1.4 \text{ eV}$ ). L'élargissement est identique pour les deux composantes C1s et Si2p ( $0.3 \text{ eV}$ ), et augmente avec la durée de croissance.

Etant donné que des flux de Si et de C sont envoyés simultanément à la surface du substrat, l'élargissement des composantes de substrat suggère que des nouvelles liaisons C-Si se forment pendant la croissance. Leur qualité médiocre par rapport à celles du substrat pourrait être responsable de cet effet.



**Figure 5. 8. Spectres XPS ( $h\nu = 1487$  eV) des niveaux de cœurs C1s et Si2p à  $70^\circ$ , face C du SiC, de la croissance sous haut flux de Si (en rouge) réalisée pendant 105 min et de la graphitisation (en bleue). La largeur à mi-hauteur des pics de substrat est plus élevée après croissance MBE sous flux Si qu'après graphitisation.**

Cette formation non désirée de liaisons C-Si ralentit la vitesse de croissance du graphène (Figure 5. 9). Pour des croissances courtes sous flux Si ( $\leq 60$  min), elle est de  $0,15$  Å/min. Lorsque le temps de croissance est plus long, la vitesse de croissance chute à  $0,07$  Å /min. Ces valeurs sont donc bien inférieures à celle de la croissance MBE classique qui est de  $0,29$  Å/min. De plus, les épaisseurs obtenues avec le haut flux sont systématiquement inférieures à celles du bas flux à durée de croissance identique, même si les échantillons réalisés en MBE assistée par le haut flux de Si donnent de meilleures surfaces (moins de rugosité et de défauts, cf. III.). En conclusion, plus le flux de Si est élevé, meilleure est la qualité cristallographique du graphène mais cela réduit la vitesse de croissance.



**Figure 5. 9. Evolution de l'épaisseur de graphène en fonction du temps de croissance pour les deux faces du SiC : dans les deux cas, la vitesse de croissance est inférieure à celle de la croissance MBE classique.**

### ***B. Graphène sur la face Si***

Deux échantillons de croissance à haut flux avec des temps de croissance de 70 et 120 minutes ont été analysés. Contrairement à la croissance MBE classique et étant donné que la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  est bien apparue en LEED, deux composantes S1 et S2 ont été utilisées pour modéliser l'interface sur les spectres C1s en se basant sur les règles de décomposition établies par Emtsev et al [6] (Figure 5. 10). Les rapports d'intensité S2/SiC et S1/SiC sont inchangés entre les deux échantillons, donc la reconstruction n'évolue pas pendant la croissance, comme pour la graphitisation [6]. De plus la différence de nombre de monocouches entre le calcul avec ou sans la reconstruction est cohérent avec l'ajout ou la suppression d'un plan (2 ML ou 3 ML respectivement), ce qui veut dire que l'interface est homogène et correspond bien à un plan de carbone. Les défauts, présents en basse énergie de liaison par rapport au pic principal sur le spectre Si2p, ont une intensité inférieure à celle mesurée dans le cas de la MBE classique (Figure 5. 11), donc la qualité s'est bien améliorée. L'élargissement sur le pic Si2p est dû principalement à des liaisons Si-C supplémentaires dans le cas de la MBE sous haut flux de Si, et aux défauts pour la MBE classique. Cependant l'épaisseur n'est pas corrélée avec le temps : elle est de 1.6 et 2 ML respectivement pour des durées de croissance de 70 et 120 minutes.

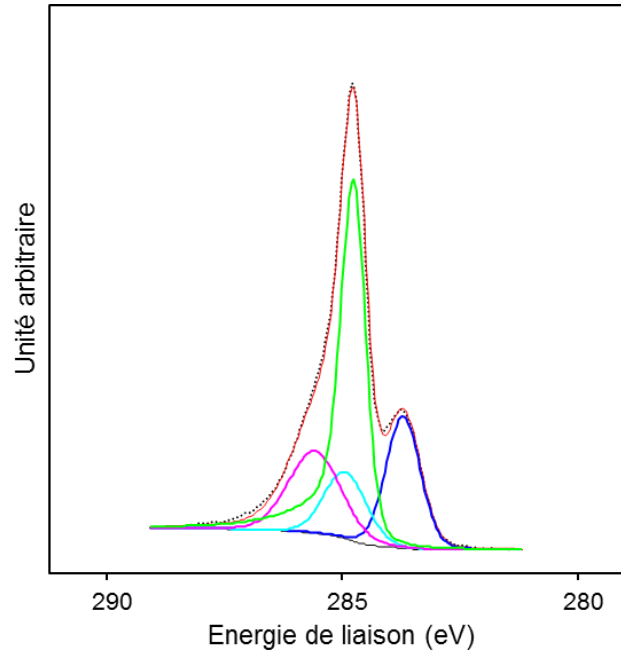


Figure 5. 10. Spectre XPS à 25° du C1s ( $h\nu = 1487$  eV) d'un échantillon face Si après croissance MBE sous haut flux (durée: 120 min). Quatre composantes sont identifiées : substrat (bleu), graphène (vert), et les deux composantes de la couche d'interface responsable de la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (turquoise et rose).

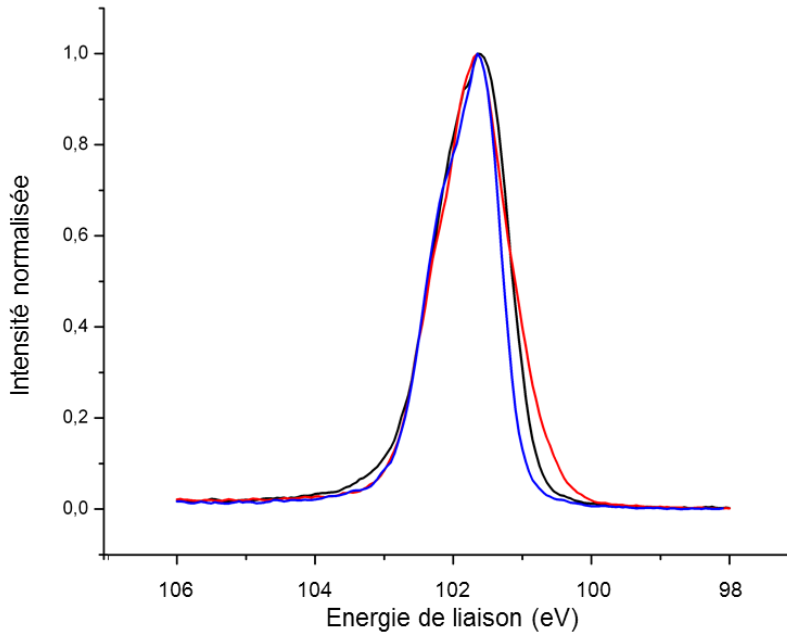


Figure 5. 11. Comparaison de spectres XPS ( $h\nu = 1487$  eV), pic Si2p mesuré à 25°, pour trois échantillons réalisés par croissance sous haut flux de Si (noir), croissance MBE classique (rouge) et graphitisation (bleu). Les défauts (composante présente en basse énergie) sont moins importants pour la croissance sous haut flux Si par rapport à la MBE classique mais plus élevée que la graphitisation.

## V. Etude de la bande de valence

L'analyse de la bande de valence a été réalisée sur le graphène épitaxié avec le haut flux de Si sur les deux faces du SiC. Etant donnée la limitation de temps de faisceau alloué, seuls l'échantillon le plus épais sur la face Si et deux échantillons sur la face C (présentant deux distributions des orientations des plans de graphène différentes) ont été analysés.

### A. Face C

Les deux échantillons de 2.7 ML et 2 ML présentent chacun une distribution différente des orientations des plans de graphène. Le diagramme LEED du premier présente deux arcs étroits de quelques degrés, de part et d'autre des directions  $\langle 1-210 \rangle$  du SiC et une tache très faible suivant  $\langle 1-100 \rangle$  (Figure 5. 12a). Sur le diagramme LEED du second, les arcs sont plus étendus, d'une dizaine de degrés et la tache dans la direction  $\langle 1-100 \rangle$  est plus intense (Figure 5. 13b). L'objectif est d'identifier plusieurs cônes, associés aux différentes orientations des plans de graphène, et donc de confirmer la corrélation univoque entre les images de la diffraction LEED et la dispersion de bandes de l'ARPES.

La surface de Fermi du premier échantillon (2,7 ML) présente deux taches près du niveau de Fermi et deux arcs pour une énergie de liaison plus faible (Figure 5. 12b et c). Ces deux formes coniques sont représentées schématiquement Figure 5. 12d comme étant deux régions où plusieurs cônes sont les uns à côté des autres. La vitesse de Fermi calculée selon l'axe  $\Gamma K$  vaut  $v_F = 0.96 \times 10^6$  m/s, ce qui correspond à celle théorique [7] ( $v_F = 10^6$  m/s).

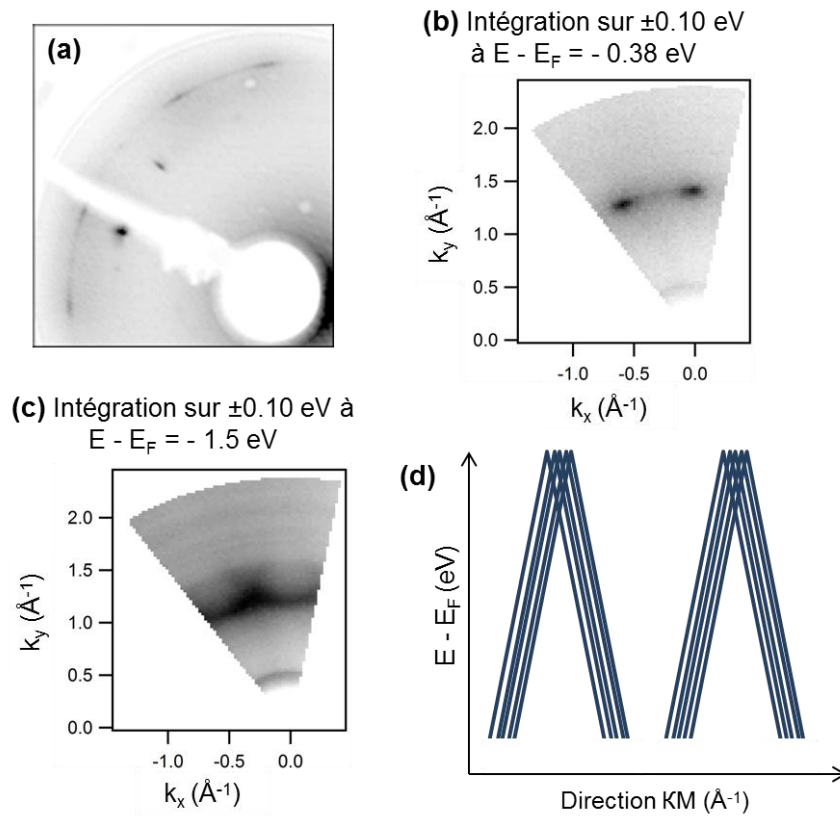


Figure 5. 12. Croissance sous haut flux de Si sur SiC face C, d'une épaisseur de graphène de 2.7 ML : image LEED (a) pour comparaison avec la surface de Fermi (b) donnant deux taches étirées signifiant la présence de plusieurs cônes les uns à côté des autres, confirmée par la seconde surface de Fermi (c). Schéma du diagramme de bandes dans la direction KM qui présente deux familles de cônes (d). Les surfaces de Fermi ont été imagées avec une énergie de photons de 100 eV.

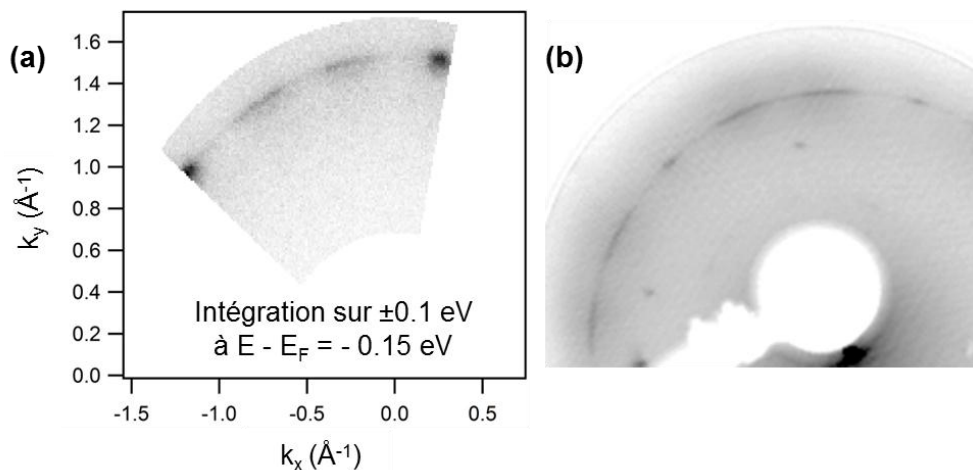


Figure 5. 13. (a) La surface de Fermi ( $h\nu = 100$  eV) sur  $\Delta\phi = 60^\circ$  d'un échantillon face C de croissance sous haut flux et d'épaisseur 2 ML correspond avec l'image de diffraction LEED (b).



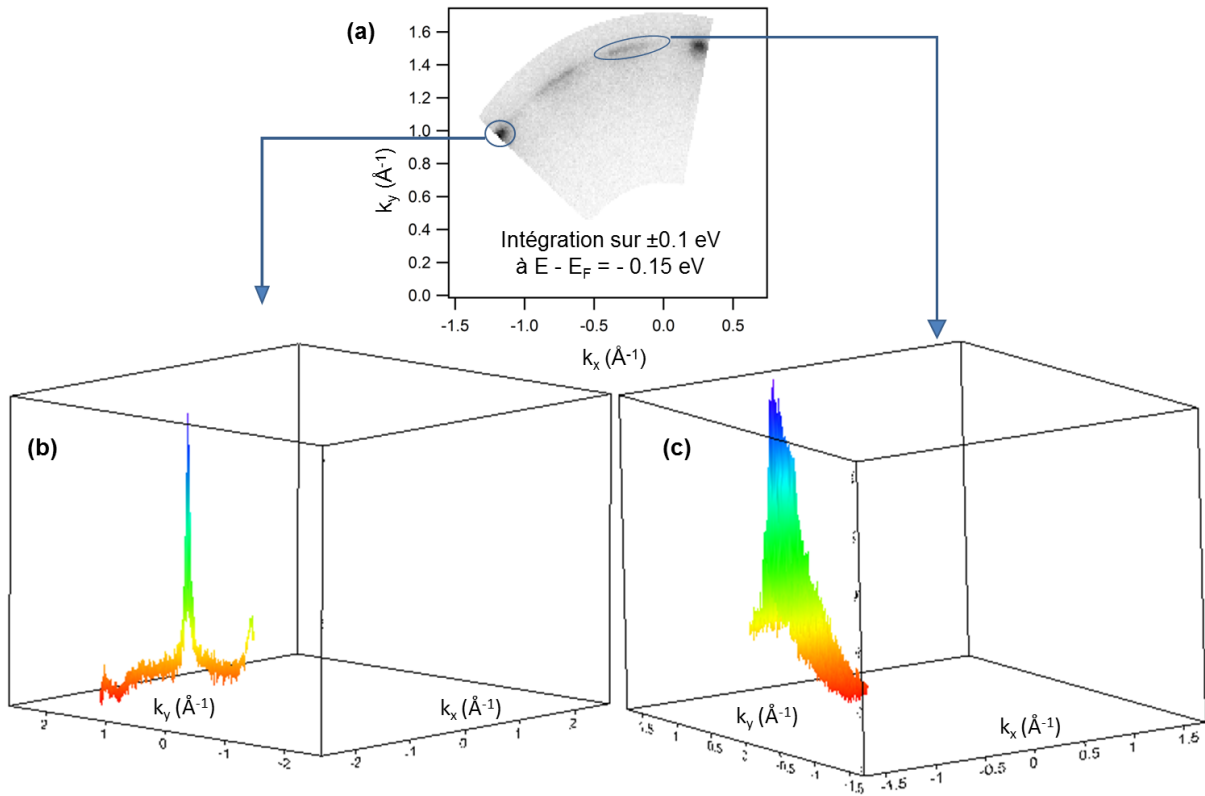


Figure 5. 14. Surfaces de Fermi d'un des deux arcs de cercle (a) et de la tache (b) de l'échantillon d'épaisseur de 2 ML sur face C avec leur représentation en 3D : présence de plusieurs cônes non discernables les uns à côté des autres (a) et d'un seul cône (b) ( $h\nu = 100$  eV).

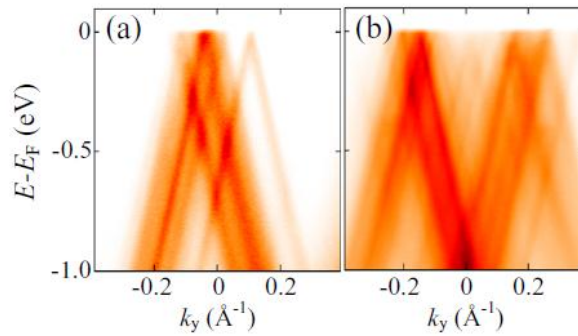


Figure 5. 15. D'après [8]. Graphitisation sur SiC (000-1), pour un film de graphène épais de 10 ML, deux diagrammes de dispersion acquis par ARPES avec un détecteur dont la meilleure résolution est orientée selon l'axe KM (axe  $k_y$  sur les images). Le nombre élevé de cônes ne permet pas de les dénombrer.

Pour le second échantillon (2 ML), la surface de Fermi obtenue pour un balayage  $\Delta\varphi = 60^\circ$  montre la présence de deux arcs de cercle et deux taches (Figure 5. 13a), en bon accord avec le diagramme LEED (Figure 5. 13b). La surface de Fermi centrée sur la tache est présentée sous forme de graphique 3D à la Figure 5. 14b : le pic est de largeur très fine indiquant la présence possible d'un seul cône. La surface de Fermi centrée sur l'un des arcs de cercle, est constituée de plusieurs cônes les uns à côté des autres, mais non dénombrables (Figure 5. 14c). D'un point de vue expérimental, du fait de l'orientation du détecteur par rapport à l'échantillon, la meilleure résolution de la ligne Antares est obtenue suivant la direction  $\Gamma K$ . La résolution suivant  $KM$  est essentiellement limitée par la durée totale d'acquisition et donc de temps de faisceau. Hors, c'est la dispersion des bandes selon cette direction  $KM$  qui pourrait nous renseigner sur le nombre de cônes. Cependant, même avec une résolution maximale dans la direction  $KM$ , si les cônes de Dirac sont trop nombreux, il est difficile de les discerner [8] (cf. Figure 5. 15). Dans le cas de nos essais, on ne peut pas totalement exclure que des impuretés soient restées en surface et aient dégradé la résolution, même après une étape de désoxydation, d'autant plus que l'échantillon est sensible aux contaminations.

Le haut de bande de valence a été imagé dans la direction  $\Gamma K$  (Figure 5. 16). La vitesse de Fermi vaut  $v_F = 0.96 \times 10^6$  m/s, soit la même vitesse que pour le précédent échantillon. Afin de connaître la position du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi, la même mesure a été effectuée avec une polarisation circulaire (Figure 5. 17). Nous distinguons clairement le croisement des deux bandes à une énergie inférieure à  $E_F$  (-300 meV environ), ce qui signifie que le graphène est dopé n mais moins fortement que sur la face Si. Dans le cas de la graphitisation sur la face C, le dopage intrinsèque est très faible et est souvent de type p (quelques dizaines de meV), certainement dû à l'épaisseur de l'échantillon où les premiers plans situés à l'interface sont dopés n [8]. Dans notre cas, le transfert de charge pourrait être induit par une oxydation en surface (observée sur les spectres des niveaux de cœurs acquis au synchrotron) qui entrainerait un dopage par les électrons du graphène.

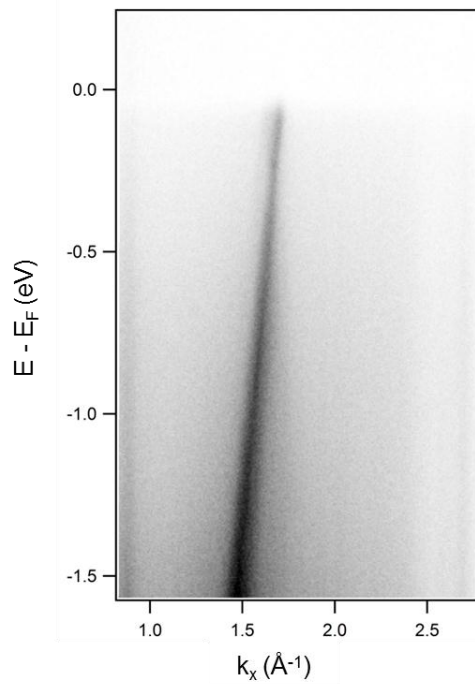


Figure 5. 16. Cône de Dirac au point K en polarisation linéaire horizontale avec  $h\nu = 100$  eV, selon l'axe  $\Gamma K$  d'une croissance sous haut flux de Si, sur face C : dispersion linéaire avec une vitesse de Fermi  $v_F = 0.96 \times 10^6$  m/s.

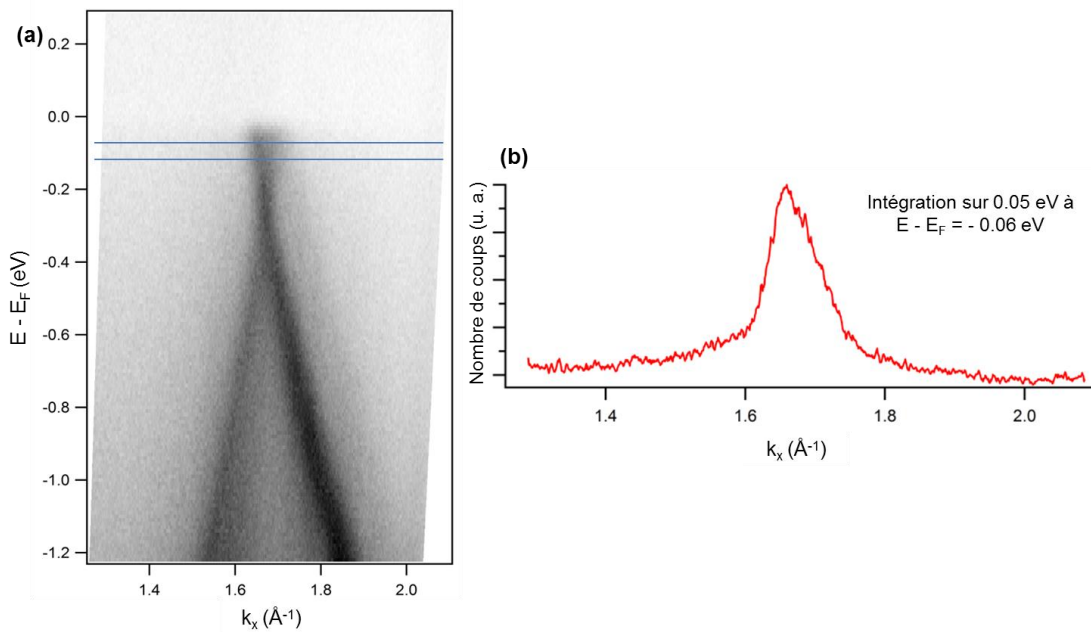


Figure 5. 17. Echantillon de 2 ML en croissance à haut flux sur face C : cône de Dirac au point K en polarisation circulaire selon l'axe  $\Gamma K$  et avec  $h\nu = 30$  eV (a) : les deux bandes du cône sont visibles et se croisent à une énergie inférieure à  $E_F$ . La coupe en intensité sur un petit intervalle d'énergie, donne un pic asymétrique ce qui indiquerait deux bandes (b). Le point de Dirac est à  $\approx 300$  meV sous le niveau de Fermi.

## ***B. Face Si***

L'étude porte sur du graphène épitaxié par une croissance sous haut flux de Si, d'épaisseur de 2 ML (plan d'interface non comprise). En polarisation linéaire horizontale, nous distinguons deux bandes (Figure 5. 18b). Nous retrouvons le même dopage ( $n$ ) qu'en graphitisation :  $E_F - E_D = 400$  meV environ. La structure de bande correspond à une zone présentant un mélange d'épaisseur d'1 ML et de 2 ML de graphène [9], [10]. Elle ne permet pas d'affirmer ou confirmer la présence d'une bande interdite au point de Dirac. Le profil d'intensité à  $E_F - E = 1,1$  eV, donne lieu à deux pics (Figure 5. 18a). L'un est plus fin que l'autre, car le second correspond à la superposition de la bande  $\pi$  d'1 ML et la bande  $\pi$  de 2 ML [9]. La polarisation circulaire nous donne accès à l'autre côté du cône de Dirac, la distinction entre 1 ML et 2 ML étant moins visible qu'en polarisation linéaire. Le profil d'intensité au point de Dirac montre une intensité non nulle, ce qui confirme l'absence de bande interdite dans cet échantillon (Figure 5. 19). Tous les diagrammes de bandes du graphène obtenus sur face Si, en MBE, en MBE sous flux Si ou en graphitisation, indiquent un dopage  $n$  des couches, avec  $E_F - E_D \approx 400$  meV. Ce dopage est expliqué par le transfert de charge de l'interface vers le graphène [11], qui n'est donc pas affecté par le mode de croissance (MBE ou graphitisation). La vitesse de Fermi a été estimée à  $v_F = 0.9 \times 10^6$  m/s, une valeur proche de la théorie [7] ( $v_F = 10^6$  m/s).

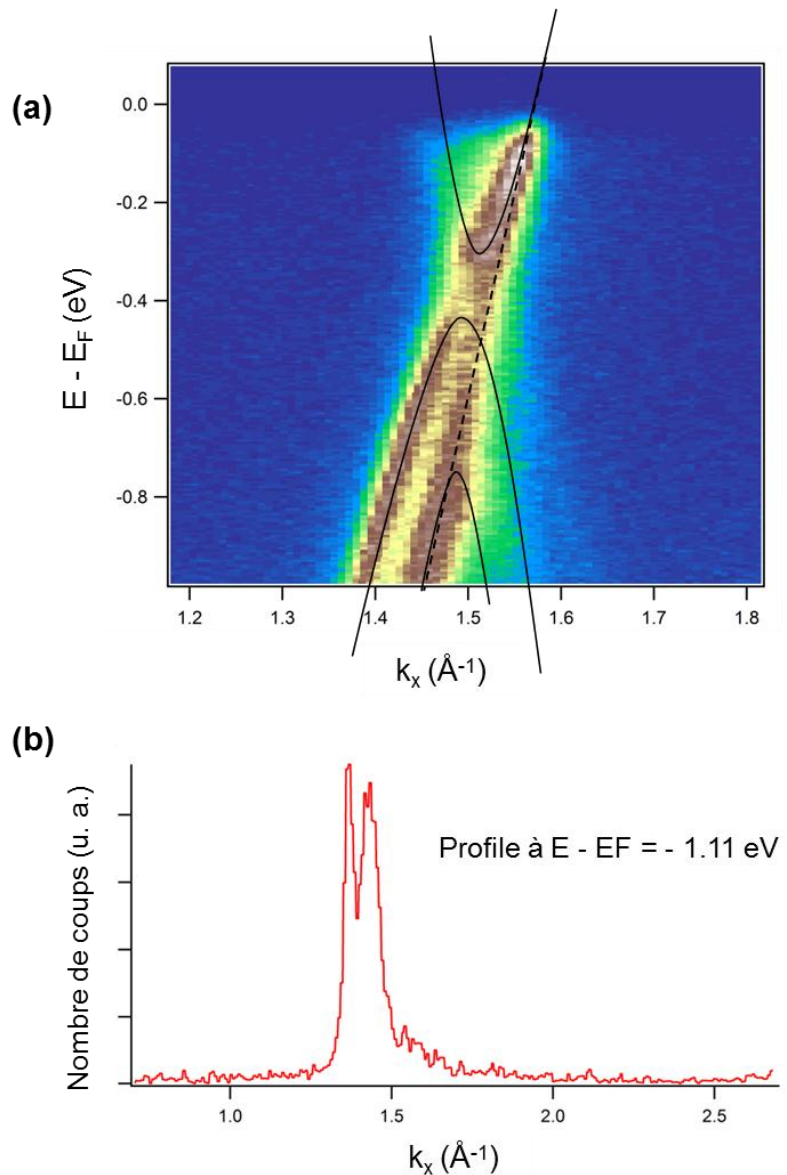
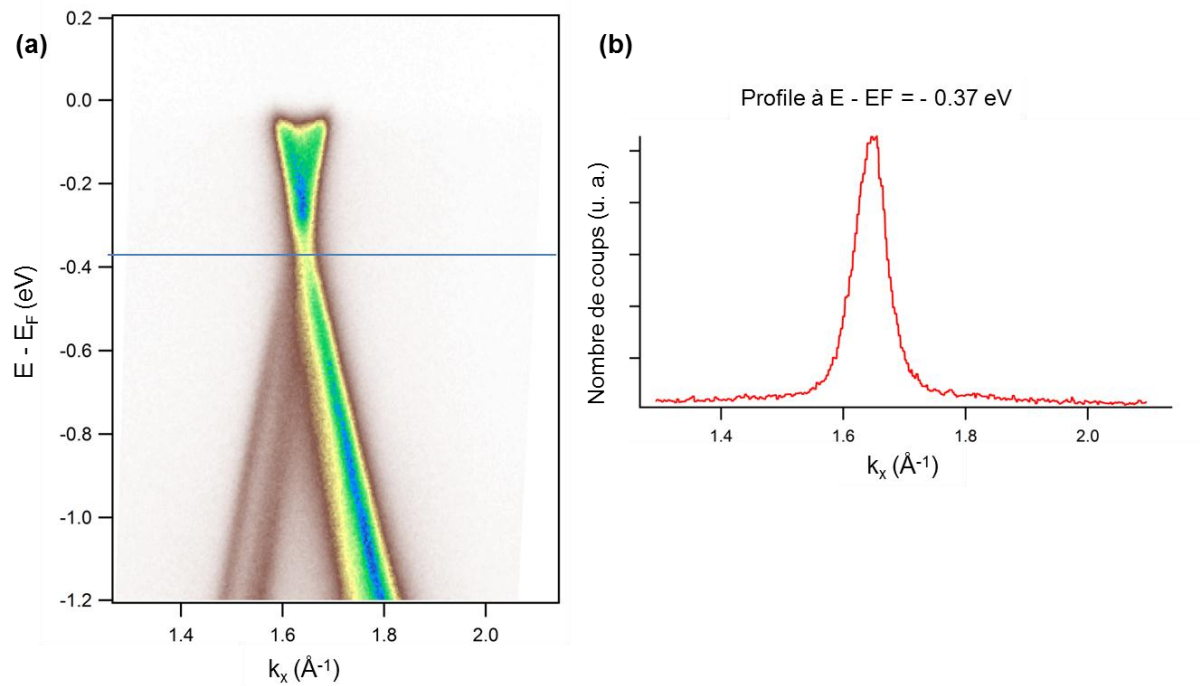


Figure 5. 18. Spectre ARPES au point K ( $h\nu = 100 \text{ eV}$ ) d'un essai de croissance sous haut flux sur face Si, pendant 124 min: (a) Coupe à BE = -1.1 eV du cône de Dirac (b) mettant en évidence la bande d'1 ML et la bande associée à 2 ML schématisées en (a) d'après le calcul théorique [9].



**Figure 5. 19. (a) Cône de Dirac en polarisation circulaire au point K, avec  $h\nu = 30$  eV, du graphène obtenu par croissance sous haut flux de Si sur un substrat de SiC(0001). (b) Un profil d'intensité est mesuré au point de Dirac (ligne bleue horizontale sur a). L'intensité est non nulle ce qui signifie qu'il n'y a pas de bande interdite.**

## VI. Conclusion

Ce dernier chapitre de résultats a traité des essais de croissance MBE assistée par un flux de Si. L'objectif était d'augmenter la qualité cristallographique du graphène en augmentant la température. Afin d'éviter la graphitisation en même temps que la croissance MBE, un flux de Si a été envoyé ce qui a permis d'augmenter la pression partielle de Si à la surface du SiC et ainsi limiter la sublimation du Si. Deux flux de silicium ont été utilisés, l'un étant de  $2.5 \times 10^{12}$  atomes.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (bas flux) et l'autre de  $1.2 \times 10^{13}$  atomes.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> (haut flux). Le bas flux a permis de valider cette méthode de croissance. Sur face C, les résultats de la croissance à haut flux ont donné lieu à des améliorations dans la qualité du film par rapport à la croissance MBE classique. Sur face Si, l'utilisation d'un flux de Si a permis une nette amélioration de la qualité du film puisque la reconstruction  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  associée au plan d'interface a été observée. Sur les deux faces, les mobilités ont été augmentées. Cependant, la formation de liaisons C-Si semble se produire en présence de flux simultanés de C et de Si, ce qui expliquerait la faible vitesse de croissance du graphène. La croissance MBE assistée sous flux de Si a permis de valider l'approche de l'amélioration de la qualité du graphène épitaxié par l'augmentation de la température. Pour de nouveau diminuer la quantité de défauts du film, il serait souhaitable d'augmenter encore la température mais les moyens actuels limitent l'augmentation du flux de Si.

## VII. Références bibliographiques

- [1] de Heer, W.-A.; Berger, C.; Ruan, M.; Sprinkle, M.; Li, X.; Hu, Y.; Zhang, B.; Hankinson, J. & Conrad, E.-H. (2011), 'Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide', *ArXiv e-prints*, arXiv: 1103.3552v1.
- [2] Virojanadara, C.; Syvajarvi, M.; Yakimova, R.; Johansson, L. I.; Zakharov, A. A. & Balasubramanian, T. (2008), 'Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC (0001)', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **78**(24), 245403.
- [3] Hass, J.; de Heer, W. A. & Conrad, E. H. (2008), 'The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene', *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(32), 323202 (27pp).
- [4] Prakash, G.; Capano, M. A.; Bolen, M. L.; Zemlyanov, D. & Reifenberger, R. G. (2010), 'AFM study of ridges in few-layer epitaxial graphene grown on the carbon-face of 4H-SiC', *Carbon* **48**(9), 2383 - 2393.
- [5] Strudwick, A. J.; Creeth, G. L.; Johansson, N. A. B. & Marrows, C. H. (2011), 'Probing residual strain in epitaxial graphene layers on 4H-SiC(000-1) with Raman spectroscopy', *Applied Physics Letters* **98**(5), 051910.
- [6] Emtsev, K. V.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L. & Riley, J. D. (2008), 'Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC0001 surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study', *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**(15), 155303.
- [7] Trambly de Laissardiere, G.; Mayou, D. & Magaud, L. (2010), 'Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers', *Nano Letters* **10**(3), 804-808.
- [8] Sprinkle, M.; Hicks, J.; Tejada, A.; Taleb-Ibrahimi, A.; Fèvre, P. L.; Bertran, F.; Tinkey, H.; Clark, M. C.; Soukiassian, P.; Martinotti, D.; Hass, J. & Conrad, E. H. (2010), 'Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC(0001) surface; structure and electronic properties', *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(37), 374006.
- [9] Ohta, T.; Bostwick, A.; McChesney, J. L.; Seyller, T.; Horn, K. & Rotenberg, E. (2007), 'Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated



with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy', *Physical Review Letters* **98**(20), 206802.

- [10]** Ohta, T.; Gabaly, F. E.; Bostwick, A.; McChesney, J. L.; Emtsev, K. V.; Schmid, A. K.; Seyller, T.; Horn, K. & Rotenberg, E. (2008), 'Morphology of graphene thin film growth on SiC(0001)', *New Journal of Physics* **10**(2), 023034.
- [11]** Varchon, F.; Feng, R.; Hass, J.; Li, X.; Nguyen, B. N.; Naud, C.; Mallet, P.; Veullen, J.-Y.; Berger, C.; Conrad, E. H. & Magaud, L. (2007), 'Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate', *Phys. Rev. Lett.* **99**(12), 126805.



# Conclusion

---

Ma thèse a débuté en 2008 à l'époque où l'exfoliation et la graphitisation du SiC étaient principalement utilisées pour faire croître du graphène. Au cours de ces trois années, il est apparu d'autres techniques comme la croissance par CVD ou le graphène en solution. Dans ce contexte de forte concurrence, nous avons proposé une alternative innovante consistant en la croissance du graphène par épitaxie par jets moléculaires. Cette technique étant bien maîtrisée pour la croissance d'hétéro-structures de semi-conducteurs III-V au sein du laboratoire, elle a été appliquée à la croissance du graphène à partir d'une source de carbone solide. Le carbure de silicium a été choisi comme substrat pour limiter les problèmes de désaccord de paramètres de maille tout en conservant l'avantage de la compatibilité technologique.

Les meilleures conditions pour obtenir du graphène sur SiC sont des températures de croissance de 1040°C à 1060°C pour une durée de 30 minutes maximum et un flux de carbone de  $5 \times 10^{12}$  atomes.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. La gamme de température est très étroite du fait de l'amorphisation et de la graphitisation pour des températures respectivement plus basses et plus hautes. L'épaisseur maximale ainsi déposée est de 2 ML. La croissance MBE présente la même dépendance en fonction de la face du SiC considérée et conduit aux mêmes structures cristallographiques que la graphitisation : reconstructions (2 × 2) et (3 × 3) et plans tournés pour la face C, interface (6√3 × 6√3)R30° et empilement Bernal pour la face Si. Les processus sont pourtant complètement différents : par exemple, le plan d'interface sur la face Si est transformé en plan de graphène au cours de la graphitisation pendant qu'un nouveau plan d'interface se forme en dessous, alors qu'en croissance MBE, il ne change pas et les atomes de carbone déposés au-dessus se réorganisent en graphène. De même, la sublimation du Si, dont le contrôle est important en graphitisation, n'intervient pas en croissance MBE. Les bandes de valence mesurées en spectroscopie d'électrons au synchrotron SOLEIL montrent les caractéristiques du graphène (bandes π et σ), et notamment les cônes de Dirac dans la direction ΓK avec une vitesse de Fermi de 10<sup>6</sup> m.s<sup>-1</sup>. Cependant, la durée de croissance sans détérioration de la qualité cristallographique du film est limitée à 30 minutes, et les valeurs de mobilité électronique mesurées restent faibles. Nous avons observé une forte présence de défauts en spectrométrie Raman, confirmée par

la diffraction LEED qui présente des arcs de graphène de plus en plus diffus avec le temps de croissance.

Pour pallier à ce problème et améliorer la qualité cristallographique des films de graphène, il faut augmenter la température de croissance. Afin d'éviter la graphitisation, un flux de Si externe a été utilisé : la pression partielle de Si ainsi créée en surface permet de réduire la sublimation du Si, et donc d'augmenter la température du substrat tout en évitant le processus de graphitisation. L'efficacité de cette méthode a été démontrée par des mobilités des porteurs de charges plus élevées que dans le cas de la MBE « classique » (mobilité mesurée jusque  $410 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  au lieu de  $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), traduisant une amélioration de la qualité cristallographique des couches épitaxiées sous flux Si.

Ce travail montre que la structure du graphène obtenu par croissance MBE est identique à celle obtenue par graphitisation quelle que soit la face du SiC. Ainsi, les résultats obtenus par croissance MBE sur la face Si rencontrent le même obstacle qu'en graphitisation en ce qui concerne les propriétés de transport, i.e. le plan d'interface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  qui limite la mobilité dans le graphène. On ne peut donc pas espérer d'amélioration significative du fait de la MBE dans ce cas. Au contraire, pour la face C du SiC, le succès de la croissance MBE tient dans la maîtrise de l'épaisseur de couches fines de 1 à 3 ML. Les meilleures mobilités en graphitisation ont été obtenues pour des films épais sur la face C, et il y a bon espoir que les mobilités en croissance MBE sous flux Si attestent de la bonne qualité des fines couches épitaxiées. Cette tendance à obtenir de meilleures qualités de couche à plus haute température est en accord avec les résultats de graphitisation, pour lesquels la qualité augmente avec la température (cf. graphitisation sous Ar à  $1600^\circ\text{C}$  au lieu de  $1300^\circ\text{C}$  en UHV). Cependant, la limitation de cette technique réside dans le flux de Si qui ne peut pas être augmenté dans la configuration actuelle (cellule Si solide). Pour obtenir la meilleure qualité de film possible en croissance MBE, il faudrait donc changer de type de source de Si en utilisant par exemple un flux gazeux de disilane, permettant de réaliser la croissance à température encore plus élevée. Cette approche devrait permettre de combiner les avantages de la graphitisation (haute température de fabrication du graphène) et de la croissance MBE (maîtrise de la vitesse de croissance).

## ELABORATION DE GRAPHÈNE PAR ÉPITAXIE PAR JETS MOLECULAIRES ET CARACTERISATION

Depuis les premiers travaux publiés en 2004, le graphène est obtenu par trois principales techniques, l'exfoliation, le dépôt chimique en phase vapeur et la graphitisation du carbure de silicium. Seules les deux dernières sont adaptées aux technologies standards de la microélectronique. Une autre méthode est étudiée dans ce travail, consistant à faire croître le graphène par épitaxie par jets moléculaires. Le SiC a été utilisé comme substrat du fait du faible désaccord de maille avec le graphène et de sa compatibilité avec les processus technologiques.

La croissance de graphène a été obtenue avec succès sur les deux faces du SiC, à partir d'une source de carbone solide. La gamme de température utilisable est restreinte du fait de l'amorphisation ou de la graphitisation. La structure du graphène dépend fortement de la face du SiC considérée, de façon analogue à ce qui est obtenu par graphitisation (plan d'interface riche en C et empilement graphite sur la face Si, absence de couche d'interface et plans tournés et découplés électroniquement sur la face C). Les bandes de valence ont été mesurées en spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement, et présentent la dépendance linéaire caractéristique du graphène aux points de Dirac. Cependant, la présence de défauts dans le matériau induit une forte réduction de la mobilité électronique. Cette dernière a été améliorée en réalisant la croissance épitaxiale sous un flux de Si externe, à plus haute température.

## GROWTH OF GRAPHENE BY MOLECULAR BEAM EPITAXY AND CHARACTERIZATION

Since the first publications in 2004, three techniques are mainly used to grow graphene, exfoliation, chemical vapor deposition and graphitization on silicon carbide. Only the two latter ones are suitable with microelectronics technological processes. In this thesis, another method of growth is studied, molecular beam epitaxy. SiC has been chosen as substrate, because of the low lattice mismatch with graphene and for technology compatibility.

Thin films of graphene have been successfully grown from a solid carbon source on both faces of SiC. Amorphization and graphitization restrain the growth temperature range. The MBE graphene structure depends on the considered SiC face, as graphene grown by graphitization does (C-rich interface layer and graphite stacking on the Si face, rotated and electronically uncoupled graphene layers on the C face). The valence bands have been measured by angle resolved photoelectron spectroscopy and show the characteristic Dirac cone along the  $\Gamma K$  direction. However, defects are present in the MBE film, resulting in low electron mobility. This last point has been improved by growth under an external silicon flux, allowing higher temperature to be used.