



HAL
open science

**Etude de l'interface graphène - SiC(000-1) (face
carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations
numériques ab initio**

Fanny Hiebel

► **To cite this version:**

Fanny Hiebel. Etude de l'interface graphène - SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY063 . tel-00680068

HAL Id: tel-00680068

<https://theses.hal.science/tel-00680068>

Submitted on 17 Mar 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 GRENOBLE

Spécialité : **Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Fanny Hiebel

Thèse dirigée par **Laurence Magaud**
et codirigée par **Jean-Yves Veullen**

préparée au sein de l'**Institut Néel**
et de l'**Ecole Doctorale de Physique de Grenoble**

Etude de l'interface graphène - SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio

Thèse soutenue publiquement le **13 Décembre 2011**,
devant le jury composé de :

Dr., Xavier Wallart

Directeur de recherche, IEMN Villeneuve d'Ascq , Président

Dr., Marie-Laure Bocquet

Directrice de recherche, Laboratoire de Chimie, LR6 ENS Lyon, Rapportrice

Pr., Vincent Repain

Professeur des universités, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques/
Université Paris Diderot-Paris7 , Rapporteur

Dr., Julien Pernot

Maitre de conférences, Institut Néel CNRS/Université de Grenoble, Examineur

Dr., Laurence Magaud

Directrice de recherche, Institut Néel CNRS/Université de Grenoble, Directrice de
thèse

Dr., Jean-Yves Veullen

Directeur de recherche, Institut Néel CNRS/Université de Grenoble, Co-Directeur
de thèse



Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier Alain Fontaine puis Alain Schuhl de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je remercie par ailleurs le personnel administratif, notamment Muriel Boyer, Caroline Bartholi et Marielle Lardato pour s'être aimablement occupées de la gestion de mon financement de thèse et de mes différentes missions.

Je tiens aussi à remercier l'équipe champ proche, je garderai un agréable souvenir de ces personnes sympathiques et accueillantes, en particulier Jean-François Motte, Alessandro Siria et Justine Laurent qui m'a beaucoup aidée à gérer mon stress. J'adresse tous mes vœux de réussite à tous les thésards et anciens thésards de l'équipe.

J'exprime ma gratitude aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail, à savoir les examinateurs Julien Pernet et Xavier Wallart et les rapporteurs Marie-Laure Bocquet et Vincent Repain pour leur lecture attentive de mon manuscrit. J'ai été très touchée par l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et par leurs encouragements.

Lors de ma thèse, j'ai été encadrée par Laurence Magaud et Jean-Yves Veillen. Pierre Mallet, qui fut mon tuteur de stage a continué à s'intéresser à mes travaux et à m'apporter ses précieux conseils tout au long de ma thèse. Je les remercie tous trois pour leur disponibilité ainsi que pour l'environnement exceptionnel de travail qu'ils m'ont apporté grâce à leur enthousiasme et leur bonne humeur mais aussi leur rigueur scientifique et leurs grandes qualités pédagogiques.

Par ailleurs, je remercie Maria-Carmen Asensio et José Avila de m'avoir donné l'opportunité de participer à des mesures de photoémission sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL et de m'avoir enseigné les techniques d'analyse de données. Je suis très heureuse d'avoir pu travailler avec ces deux personnes particulièrement amicales.

Je remercie chaleureusement Violetta Sessi de l'ESRF, avec qui il fut très agréable de collaborer. J'ai particulièrement apprécié nos essais de mesures en photoémission, qui m'ont permis d'élargir mes horizons de recherche.

Merci aussi à Simone Fratini qui a aimablement accepté de me conseiller dans mes travaux théoriques.

Je remercie Felix et l'équipe de Chema de l'Université Autonome de Madrid, Nicoletta, Miguel, Ivan, pour leur accueil chaleureux lors de ma visite et pour l'intérêt qu'ils ont montré pour mes travaux.

Je remercie vivement Axel pour m'avoir aidée, toujours de bon cœur, à résoudre mes problèmes informatiques. Je lui souhaite un bon départ dans son nouveau travail.

J'adresse mes meilleurs vœux de réussite à mon prédécesseur François Varchon, ainsi qu'à toutes les personnes avec qui j'ai partagé mon bureau : Martina, Peng, Cristiana et Tobias.

Je n'oublie pas toutes les personnes extérieures à ce travail qui m'ont apporté joie et bonne humeur lors de ces trois années ainsi qu'un grand réconfort dans la période mouvementée qu'a été cette fin de thèse.

Je pense notamment à Clément, Vitto et Adrien et nos discussions franco-chinoises mais aussi aux séances de débriefing télévisuel/radiophonique avec Julien lors des repas à la cantine.

Je remercie aussi Pascal, mes "voisins" Bou et Zouav et toutes les personnes qui ont gravité autour du 52 pour les bons moments passés avec eux qui m'ont permis de décompresser dans le rush final. J'ai aussi une pensée pour Boris et Barb' qui ont suivi ma fin de thèse à distance.

Merci aussi aux navigateurs Ced et Renaud et leurs équipages qui m'ont donné l'opportunité de décompresser lors de vacances inoubliables. Je pense enfin au travail formidable de l'association le créarc et les deux années que j'ai passées dans leurs ateliers théâtre, un rendez-vous à la fois ludique et enrichissant.

Pour finir, je remercie de tout cœur mes parents et mon frère Joël pour m'avoir soutenue dans les moments difficiles.

Table des matières

Introduction	vii
1 Introduction au graphène	1
1.1 Introduction	2
1.2 Le graphène idéal	3
1.2.1 Structure cristallographique	4
1.2.2 Structure de bande électronique	4
1.2.2.1 Structure de bande complète	4
1.2.2.2 Développements à basse énergie	6
1.2.2.3 Robustesse de la structure en cônes de Dirac	10
1.3 Réalisations expérimentales	15
1.3.1 Le graphène exfolié	16
1.3.1.1 Méthode de fabrication	16
1.3.1.2 Résultats expérimentaux marquants	18
1.3.1.3 Améliorations de la qualité du système	23
1.3.2 Le graphène sur SiC	25
1.3.2.1 Le carbure de Silicium	25
1.3.2.2 La graphitisation du SiC	27
1.3.2.3 Le graphène sur $SiC(0001)$ (face Si)	30
1.3.2.4 Le graphène sur $SiC(000\bar{1})$ (face C)	41
1.4 Conclusion et problématique	47
Bibliographie	50
2 Techniques d’investigation	57
2.1 Introduction	58
2.2 Techniques expérimentales	58
2.2.1 Microscopie à effet tunnel, contexte théorique	58
2.2.1.1 L’effet tunnel	58
2.2.1.2 L’effet tunnel entre deux métaux, modèle de Bardeen	59
2.2.1.3 L’effet tunnel en géométrie STM, modèle de Tersoff et Hamann	60
2.2.1.4 Expression du courant tunnel en fonction de la tension	62
2.2.1.5 Spectroscopie tunnel	63
2.2.1.6 Température et résolution en énergie	65
2.2.1.7 Les mesures STM sur graphène	66
2.2.2 Dispositif expérimental	67
2.2.2.1 Présentation générale	67
2.2.2.2 Moyens de préparation des échantillons	67

2.2.2.3	Le microscope à effet tunnel	68
2.3	Calculs numériques <i>ab initio</i>	72
2.3.1	Position du problème	72
2.3.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	74
2.3.2.1	Théorèmes fondateurs	74
2.3.2.2	Méthode de résolution autocohérente de Kohn et Sham	75
2.3.2.3	Modèles pour l'énergie d'échange et corrélation	77
2.3.2.4	Optimisation de la structure atomique	79
2.3.3	Mise en œuvre numérique	80
2.3.3.1	Périodicité du système	80
2.3.3.2	Base d'ondes planes pour les états de Kohn-Sham - Pseudo-potentiels	80
2.3.3.3	Intégration discrète sur la zone de Brillouin	84
2.3.3.4	Logiciels de calcul	84
2.4	Conclusion	85
	Bibliographie	86
3	Structure des échantillons de $SiC(000\bar{1})$ faiblement graphitisés	89
3.1	Fabrication des échantillons	90
3.1.1	Préparation d'une surface propre de SiC	90
3.1.2	Graphitisation	91
3.2	Identification de l'interface	93
3.2.1	La transparence du graphène en STM	94
3.2.2	La reconstruction (3×3)	96
3.2.2.1	Imagerie STM	96
3.2.2.2	Structure électronique mesurée par spectroscopie tunnel sur la surface (3×3) non graphitisée	97
3.2.2.3	Modèle de structure	100
3.2.3	La reconstruction (2×2)	100
3.2.3.1	Imagerie STM	100
3.2.3.2	Modèle de structure	102
3.2.3.3	Structure électronique calculée	103
3.2.4	Stabilité de la structure d'interface	104
3.3	Désordre rotationnel dans la couche de graphène	109
3.3.1	Orientations préférentielles	109
3.3.2	Le modèle de moiré	110
3.3.3	Mesure de la périodicité d'une superstructure en fonction de l'angle d'empilement	111
3.3.4	Vérification de l'applicabilité du modèle de moiré pour les ilots $G/3 \times 3$ et $G/2 \times 2$	113
3.4	Résumé et discussion	118
	Bibliographie	121
4	Le graphène sur la reconstruction $SiC(000\bar{1})(3 \times 3)$	125
4.1	Introduction	126
4.2	Imagerie STM de la LDOS du graphène au niveau de Fermi	126

4.2.1	Contraste atomique du graphène	127
4.2.2	Contraste atomique du graphène et moirés	128
4.2.3	Cas particulier de l'empilement avec $\alpha = 30^\circ$	128
4.3	Etude des bords d'îlots $G/3 \times 3$	131
4.3.1	Contrainte dans la couche de graphène et interaction graphène/substrat en bords d'îlots	131
4.3.2	Interférences quantiques en bord d'îlot	133
4.4	Etude approfondie de la structure atomique et électronique des îlots $G/3 \times 3$	140
4.4.1	Structure électronique de l'interface	140
4.4.2	Interprétation physique des figures de moiré	145
4.4.2.1	Contraste du moiré et empilement local	145
4.4.2.2	Corrugation du moiré en fonction de la tension tunnel	148
4.4.2.3	Spectroscopie locale sur un moiré	151
4.5	Résumé et discussion	154
	Bibliographie	159
5	Le graphène sur la reconstruction $SiC(000\bar{1})(2 \times 2)$	163
5.1	Introduction	165
5.2	Interaction graphène/substrat du point de vue des états du graphène	166
5.2.1	LDOS au niveau de Fermi	166
5.2.1.1	Comparaison au cas du graphène sur (3×3)	166
5.2.1.2	Perturbations de LDOS et moirés	172
5.2.2	Interaction graphène/substrat et empilement local	174
5.2.2.1	mesures STM	174
5.2.2.2	calculs DFT	178
5.3	Interaction graphène/substrat du point de vue des états de la reconstruction (2×2)	191
5.3.1	Etude expérimentale	191
5.3.1.1	Evolution du contraste des images STM en mode topographique en fonction de la tension tunnel	191
5.3.1.2	Spectroscopie tunnel résolue en sites sur les états d'adatoms	196
5.3.2	Interprétation théorique	200
5.3.2.1	Modèle d'Anderson pour les grands moirés	200
5.3.2.2	Calculs DFT pour les petits moirés	203
5.4	Influence des défauts d'interface sur la structure électronique du graphène	207
5.4.1	Modélisation du système $G/2 \times 2$ avec défauts à l'interface	208
5.4.1.1	Construction d'un modèle de structure atomique pour les défauts	208
5.4.1.2	Supercellule de départ pour les calculs DFT	209
5.4.2	Structure atomique et électronique convergées	210
5.4.2.1	Structure atomique relaxée	210
5.4.2.2	Structure électronique	211
5.4.3	Comparaison entre résultats numériques et expérimentaux	214
5.4.3.1	Etude des états d'interface	216
5.4.3.2	Etude des états du graphène	222
5.4.4	Résumé et discussion	228

Bibliographie	232
Conclusion	235
A Compléments sur la transparence du graphène en STM à haute tension tunnel	241
A.1 Mesures expérimentales	241
A.2 Interprétation des résultats expérimentaux	243
Bibliographie	247
B Tentatives de détermination de la structure atomique de la reconstruction 6H-SiC(000$\bar{1}$)(3 × 3) par calculs <i>ab initio</i>	249
B.1 Structure inspirée du modèle de Hoster et coll.	249
B.2 Structure relaxée de la surface correspondant au volume tronqué	252
B.3 Structure inspirée du modèle dimer-adatom stacking fault (DAS)	253
Bibliographie	256
C Données complémentaires concernant les calculs <i>ab initio</i> du graphène sur SiC(000$\bar{1}$)(2 × 2) avec défauts à l'interface	257

Introduction

Dans son discours visionnaire du 29 décembre 1959 intitulé “there’s plenty of room at the bottom”, R. P. Feynman, prix Nobel de Physique de 1965 *, mentionne les découvertes qu’ont permis l’apparition du domaine des basses températures, et prédit par analogie un avenir riche en découvertes scientifiques et applications technologiques pour qui se lancera dans la course à la miniaturisation des dispositifs et objets.

Le transistor, dont le premier exemplaire a été fabriqué par W. B. Shockley, J. Bardeen et W. H. Brattain en 1947, représentait déjà un premier pas vers la miniaturisation des dispositifs, grâce à l’exploitation des propriétés quantiques de la matière condensée. En effet, la présence de bandes d’énergies interdites pour les électrons ne s’explique que par une description quantique de ces derniers au sein de la matière. Le prix Nobel de physique de 1956 a été décerné aux auteurs pour “leurs recherches sur les semiconducteurs et leur découverte de l’effet transistor”. Cette découverte a donné naissance à ce que l’on appelle la microtechnologie avec les microprocesseurs et les micro-ordinateurs, domaine qui a explosé dans les années 1970-1980. Jusqu’à nos jours, les performances de ce type de dispositifs n’ont eu de cesse de s’améliorer et leur taille a été considérablement réduite.

Mais R. Feynman voyait plus loin encore dans la miniaturisation en considérant des systèmes de taille nanométrique (un nanomètre correspond à un milliardième de mètre) et les phénomènes physiques propres à ces échelles, nécessitant un traitement quantique. Le domaine de recherche qui considère la compréhension et la mise en œuvre de phénomènes, lois physiques et propriétés apparaissant dans les objets, dispositifs et systèmes dont au moins une dimension est nanométrique s’appelle les nanosciences. Un exemple de découverte scientifique reliée à la basse dimensionnalité du système est l’effet Hall quantique observé dans les gaz bidimensionnels d’électrons, mis en évidence par K. von Klitzing en 1980. Ce dernier fut récompensé de cette découverte par le prix Nobel de physique en 1985. Ce domaine de recherche est aujourd’hui au cœur de la science moderne et les applications potentielles qui découlent des propriétés spécifiques aux objets nanométriques sont aussi extraordinaires que variées. Il existe aujourd’hui un terme, les nanotechnologies, qui regroupe les instruments, les techniques de fabrication et les applications exploitant les phénomènes spécifiques apparaissant à ces petites échelles.

Un évènement essentiel pour l’essor des nanosciences fut la mise au point en 1981 par G. Binnig et H. Rohrer du Microscope à effet tunnel (STM), pour lequel ils obtinrent le Prix Nobel de Physique en 1986. Cet instrument possède une résolution ultime et permet ainsi d’observer les atomes d’une surface conductrice. De cette extraordinaire avancée instrumentale dériveront rapidement différentes techniques de mesures en champ proche tel

*. partagé avec S-I Tomonaga et J. Schwinger, obtenu pour “pour leurs travaux fondamentaux sur l’électrodynamique quantique, avec des conséquences profondes sur la physique des particules élémentaires”.

que le microscope à force atomique, permettent la visualisation jusqu'à l'échelle atomique des surfaces non conductrices. Un peu moins de dix ans après la découverte du microscope à effet tunnel, D. Eigler et E. Schweizer du laboratoire d'IBM en Californie, ont réalisé le rêve de R. Feynman consistant à manipuler les atomes pour "stocker de l'information". Les chercheurs ont en effet réussi à écrire le sigle IBM en déplaçant des atomes de xénon sur une surface de nickel à l'aide d'une pointe STM. Dans ce système, chaque atome est distant d'un demi-nanomètre de l'autre. Remarquons ici que la mise au point de la théorie de la fonctionnelle de la densité, pour laquelle W. Kohn obtint le prix Nobel de chimie en 1998, associée aux algorithmes adaptés et à la puissance des processeurs acquise grâce au perfectionnement et à la miniaturisation des transistors permet aujourd'hui d'étudier en simulation numérique *ab initio* des systèmes de tailles beaucoup plus grande, qui se sont considérablement rapprochés de la complexité expérimentale. Elle constitue donc un atout important dans l'étude des systèmes sophistiqués auxquels les nouveaux outils de caractérisation et de fabrication nous donnent accès.

Une des thématiques des nanosciences, qui nous intéresse tout particulièrement ici, consiste à étudier le comportement des électrons dans des systèmes de basse dimensionnalité. Pour ces études, entre autres raisons, les matériaux constitués de carbone se sont révélés très intéressants, car ils peuvent adopter différentes structures cristallines. Les formes tridimensionnelles du carbone sont bien connues. Selon l'agencement des atomes, on obtient un cristal de diamant ou de graphite. En 1985, R. Smalley, R. Curl et H. Kroto ont réussi à synthétiser des fullerènes, dont le plus célèbre est le C₆₀, molécule imitant la forme d'un ballon de football. Il s'agit là d'une forme quasi zéro-dimensionnelle du carbone dans laquelle les niveaux d'énergie électroniques sont quantifiés sous forme de modes discrets. L'importance de cette réalisation a été soulignée par l'attribution du prix Nobel de chimie aux auteurs en 1996. A cette découverte succède celle d'une forme unidimensionnelle, les nanotubes de carbone, en 1991 par S. Iijima. Là encore, on observe une quantification des niveaux d'énergie électronique spécifique à la dimensionnalité du système. Plus généralement, ces derniers objets présentent d'autres propriétés intéressantes telles qu'une grande résistance mécanique et une conductivité électrique importante.

L'étude présentée ici porte sur la forme bidimensionnelle du carbone, appelée graphène. Dans ce matériau, les atomes de carbone se répartissent sur un plan, selon un réseau en nids d'abeille. On peut le voir comme un plan atomique unique extrait d'un cristal de graphite. Du point de vue théorique, sa structure électronique est connue depuis 1947 grâce aux calculs de P. Wallace. Il a cependant fallu attendre 2004 pour voir les premières réalisations expérimentales de ce matériau accompagnées de mesures de ses propriétés électroniques. Elles ont montré que ce matériau est stable aux conditions ambiantes et qu'il présente une très grande conductance électrique, aussi bien pour un dopage en électrons qu'en trous. Par ailleurs, sa structure électronique bien particulière à basse énergie implique que ses porteurs de charge imitent des particules relativistes de charge nulle, en répondant à l'équation de Dirac plutôt qu'à l'équation de Schrödinger. Une preuve de cela se trouve dans l'observation d'un nouvel effet Hall quantique, appelé demi-entier. A côté de cela, le graphène présente d'autres propriétés hors du commun, comme par exemple une extraordinaire résistance et une grande flexibilité mécaniques. A. Geim et K. Novoselov se sont vu décerner le prix Nobel de physique 2010 "pour des expériences fondamentales concernant le graphène, matériau bidimensionnel". L'attribution de ce prix témoigne de l'importance de la thématique du graphène dans le milieu scientifique. Nous avons en effet assisté à un rapide essor des publi-

cations scientifiques sur ce sujet. Cette progression exponentielle peut en partie s'expliquer par le fait que l'étude du graphène a profité de tous les savoirs acquis sur les différentes formes carbonées déjà étudiées auparavant.

De façon très générale, l'étude des matériaux de basse dimensionnalité et l'exploitation industrielle de leurs propriétés pose la question de l'interaction avec leur environnement. La présence de défauts atomiques, d'espèces étrangères adsorbées ou encore la présence d'un substrat peut en effet avoir des conséquences importantes sur les propriétés de ces systèmes. Nous considérons dans ce travail la fabrication de graphène sur substrat SiC et l'étude présentée ici porte principalement sur l'impact de ce substrat sur le plan de graphène présent à sa surface.

Afin d'exposer le travail effectué lors de cette thèse, ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier offre une introduction large à la thématique du graphène. Nous y verrons tout d'abord la structure électronique si particulière de ce matériau et comment celle-ci découle de sa structure atomique. Nous mentionnerons quelques études théoriques sur les perturbations extérieures susceptibles d'altérer cette structure électronique. Nous verrons ensuite les différentes techniques de fabrication de ce matériau. Nous nous intéresserons tout d'abord à la technique utilisée par A. Geim et K. Novoselov qui consiste à exfolier mécaniquement un cristal de graphite et reporter le graphène ainsi obtenu sur substrat isolant. Les résultats expérimentaux marquants obtenus sur ce système seront présentés. Nous évoquerons aussi les améliorations des systèmes de type graphène reporté qui ont été présentées dans la littérature, aussi bien en vue d'applications que d'études en physique fondamentale des propriétés électroniques du matériau. Nous présenterons ensuite la technique que nous avons adoptée dans ce travail, à savoir la croissance du graphène sur SiC, qui a l'avantage de comporter moins d'étapes de fabrication que les méthodes de graphène reporté. Nous verrons que ce substrat présente deux faces aux propriétés physico-chimiques différentes, que l'on appelle communément face carbone et face silicium ($\text{SiC}(000\bar{1})$ et $\text{SiC}(0001)$ respectivement). Le travail exposé ici portant exclusivement sur la graphitisation de la face carbone du SiC.

Le deuxième chapitre présente les techniques d'investigations que nous avons utilisées pour étudier l'interface entre le graphène et son substrat, à savoir la microscopie à effet tunnel et les simulations numériques *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous en présenterons à la fois les aspects théoriques et pratiques.

Les chapitres qui suivent regroupent les résultats originaux obtenus durant ce travail. Le troisième chapitre présente ainsi la fabrication des échantillons de SiC face C faiblement graphitisés, l'identification de la structure d'interface directement en contact avec le plan de graphène et enfin la structure de la couche de graphène obtenue par notre méthode de croissance sous ultra-vide. Nous montrerons qu'il existe deux types d'interface, qui correspondent à des reconstructions natives du SiC face C, que l'on appelle reconstruction (3×3) et reconstruction (2×2) . Nous verrons aussi que la couche de graphène apparaît sous forme d'ilots déconnectés, avec un fort désordre rotationnel entre ces ilots. Les chapitres 4 et 5 regroupent l'étude de l'interaction graphène/substrat pour chacune des structures d'interface. Dans le chapitre 4, une étude expérimentale révélera que l'interaction entre le graphène et la reconstruction (3×3) est très faible. Nous verrons enfin, en combinant étude expérimentale et simulations numériques *ab initio*, que l'interaction entre le graphène et la reconstruction (2×2) est plus importante, mais qu'elle ne suffit pas à éliminer les états de basse énergie dans le plan de graphène. Nous présenterons une étude locale approfondie de l'interaction graphène/reconstruction et nous étudierons ses conséquences à la fois du point de vue du

graphène et de la reconstruction sous-jacente. Nous étudierons enfin l'impact de la présence de défauts à l'interface et de modifications intentionnelles de cette dernière sur la structure électronique du graphène.

Chapitre 1

Introduction au graphène

Sommaire

1.1	Introduction	2
1.2	Le graphène idéal	3
1.2.1	Structure cristallographique	4
1.2.2	Structure de bande électronique	4
1.2.2.1	Structure de bande complète	4
1.2.2.2	Développements à basse énergie	6
1.2.2.3	Robustesse de la structure en cônes de Dirac	10
1.3	Réalisations expérimentales	15
1.3.1	Le graphène exfolié	16
1.3.1.1	Méthode de fabrication	16
1.3.1.2	Résultats expérimentaux marquants	18
1.3.1.3	Améliorations de la qualité du système	23
1.3.2	Le graphène sur SiC	25
1.3.2.1	Le carbure de Silicium	25
1.3.2.2	La graphitisation du SiC	27
1.3.2.3	Le graphène sur $SiC(0001)$ (face Si)	30
1.3.2.4	Le graphène sur $SiC(000\bar{1})$ (face C)	41
1.4	Conclusion et problématique	47
	Bibliographie	50

1.1 Introduction

A l'état solide, les atomes de C ont la possibilité de s'organiser en différentes structures, que l'on appelle des allotropes. Les plus communs sont ses formes tridimensionnelles, le graphite et le diamant. La science moderne, grâce aux techniques de nanofabrication et de caractérisation aux échelles nanométriques, a permis de montrer qu'il existe aussi des allotropes à plus faibles dimensions. Leur structure atomique est représentée figure 1.1. Les fullerènes, formes carbonées à 0 dimension, ont été découverts en 1985 par H. Kroto, R. Curl et R. Smalley, ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. Les nanotubes de carbone, dont la popularité a débuté en 1991 suite aux travaux de S. Iijima, en sont une forme unidimensionnelle. Dans ce travail, nous nous intéresserons au graphène, cristal bidimensionnel dont les atomes sont arrangés selon un réseau en nid d'abeilles. Il s'agit de la forme carbonée dont l'étude expérimentale a véritablement débuté le plus récemment. Le graphène est conceptuellement considéré comme la "structure mère" des formes sp^2 du carbone. En effet, le graphite correspond à l'empilement 3D de plans de graphène faiblement couplés. Les nanotubes sont formés d'un plan de graphène enroulé sur lui même. Enfin, les fullerènes sont des formes sphériques constituées d'hexagones et pentagones d'atomes de carbone.

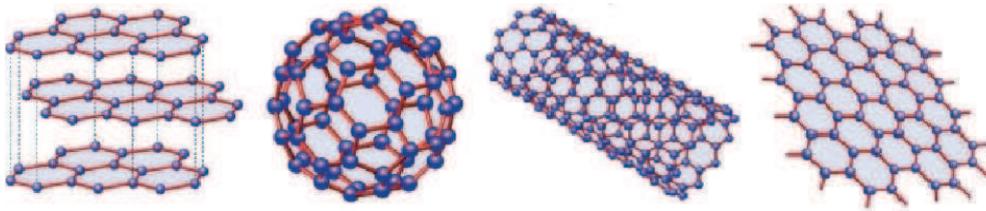


FIGURE 1.1: Représentation de la structure atomique des allotropes de type sp^2 du carbone. De gauche à droite : le graphite, un fullerène, un nanotube et enfin le graphène. Image issue de [1].

Le graphène comme objet théorique est étudié depuis plus de 60 ans [2] comme point de départ au calcul des propriétés électroniques du graphite et plus tard des autres formes sp^2 du C. Dès lors, la structure électronique exotique de ce matériau était connue, mais on ignorait s'il pouvait exister. En effet, dans les années 1930, Landau et Peierls ont montré que la thermodynamique interdisait l'existence de cristaux bidimensionnels macroscopiques stables. C'est en 2004 qu' A. Geim et K. Novoselov ont montré que des films minces (épais de quelques atomes) de graphite exfolié étaient stables aux conditions ambiantes et qu'il était possible de mesurer leurs propriétés électroniques [3]. En parallèle, l'équipe de W. de Heer à Atlanta montrait des mesures de transport électronique sur des films minces de graphite épitaxié sur SiC [4].

Les propriétés électroniques de ces films puis des monoplans de graphène se sont révélées hors du commun, et ce pour des échantillons très stables à l'air [5, 6, 7]. Des mobilités très élevées, de l'ordre de quelques $10\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, faiblement dépendantes de la température ont montré une grande qualité cristalline. A cela s'ajoute l'efficacité de l'effet de champ électrique pour contrôler la densité de porteurs dans le cristal, en électrons ou en trous. Enfin, relevons la nature tout à fait particulière des porteurs de charge dans le graphène. Ces derniers répondent à l'équation de Dirac plutôt qu'à l'équation de Schrödinger habituelle. Ce caractère exotique a été montré expérimentalement, notamment par l'observation de l'effet

Hall quantique demi-entier [8, 9]. Remarquons qu’il s’agit ici du premier gaz d’électrons véritablement bidimensionnel, stable en conditions ambiantes, accessible par les méthodes de caractérisation de surface et outils de nanofabrication. Ceci ouvre la voie à une grande variété d’études nouvelles, et permettra de fabriquer diverses formes de dispositifs directement découpés dans le feuillet de graphène ou encore préparés par modification chimique selon le motif désiré [6]. En plus de ses propriétés électroniques, malgré sa finesse ultime, le graphène est plus de 100 fois plus résistant que l’acier, optiquement transparent et conduit la chaleur 10 fois plus efficacement que le cuivre.

De plus, cette combinaison de propriétés extrêmes en font un matériau prometteur pour une large gamme d’applications futures [5, 6, 7]. Par exemple, il a été montré en laboratoire que sa sensibilité aux charges électrostatiques permet la détection de molécules uniques [10]. Par ailleurs, en combinant ses propriétés électroniques, mécaniques et optiques, il forme un excellent candidat au remplacement de matériaux chers et polluants utilisés comme électrodes transparentes dans les écrans tactiles, cellules solaires et autres dispositifs [11]. Enfin, si son utilisation dans la fabrication de circuits intégrés demandera des modifications de structure électronique pour faire apparaître une bande d’états interdits de largeur suffisante, les hautes mobilités mesurées dans le graphène pourraient être exploitées dans l’électronique de haute fréquence [12]. A. Geim et K. Novoselov ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour avoir réussi à “produire, isoler, identifier et caractériser le graphène”, ce qui témoigne de l’importance de ce sujet pour la communauté scientifique.

Dans ce chapitre introductif, nous allons présenter tout d’abord les aspects théoriques de base de la description de la structure atomique et électronique du graphène. Puis nous verrons la méthode de fabrication et les expériences fondatrices d’A. Geim et K. Novoselov (et parallèlement du groupe de P. Kim à l’université de Columbia) sur le graphène exfolié. Suivront les améliorations du système qui ont permis d’approcher un peu plus l’échelle de fabrication de l’industrie mais aussi de mettre en évidence l’importance de l’environnement sur les propriétés électroniques du graphène. Enfin nous présenterons la méthode de fabrication pour laquelle nous avons opté, la croissance du graphène sur SiC, qui permet d’obtenir des échantillons macroscopiques directement sur substrat isolant. Nous verrons toute la complexité de ce système, avec notamment l’existence de deux faces aux propriétés physico-chimiques différentes pour la croissance du graphène, la face SiC(0001) (face Si) et la face SiC(000 $\bar{1}$) (face C), pour arriver jusqu’au sujet de cette thèse, l’étude de l’interface graphène/SiC(000 $\bar{1}$) et de l’influence de ce substrat sur la structure électronique du premier plan de graphène.

1.2 Le graphène idéal

Nous présentons dans cette partie les notions élémentaires pour la description théorique de la structure atomique et électronique du graphène. Nous nous sommes en grande partie basés sur l’article de revue des propriétés électroniques du graphène donné en référence [1].

1.2.1 Structure cristallographique

Comme énoncé plus haut, le graphène est constitué d’atomes de C arrangés sur un réseau en nids d’abeille. Cette structure correspond à un réseau de Bravais hexagonal, auquel on

associe les vecteurs de base \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 représentés figure 1.2(a), avec :

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

Leur norme vaut environ $2,46 \text{ \AA}$. Le motif de cette structure est composé de deux atomes identiques conventionnellement appelés A et B . La distance entre deux voisins vaut $a = 1,42 \text{ \AA}$ et chaque atome possède 3 plus proches voisins. Un atome de type A est ainsi relié à ses 3 atomes plus proches voisins (de type B) par les vecteurs δ_1 , δ_2 et δ_3 :

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

Le réseau de Bravais hexagonal ainsi défini correspond dans l'espace réciproque au réseau formé par les vecteurs de base \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 représentés figure 1.2(b). On a :

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

La première zone de Brillouin correspondante est hexagonale avec les points de haute symétrie Γ en centre de zone, M le milieu d'un côté de l'hexagone et K et K' les deux coins inéquivalents de la zone de Brillouin. En effet, seul deux coins consécutifs parmi les six de l'hexagone sont inéquivalents, les autres leurs sont reliés par des translations du réseau de Bravais hexagonal. On a $|\Gamma K| = |\Gamma K'| = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \approx 1,7 \text{ \AA}^{-1}$.

La structure cristalline du graphène va impliquer une structure électronique bien particulière, dont les caractéristiques sont exposées dans le paragraphe suivant.

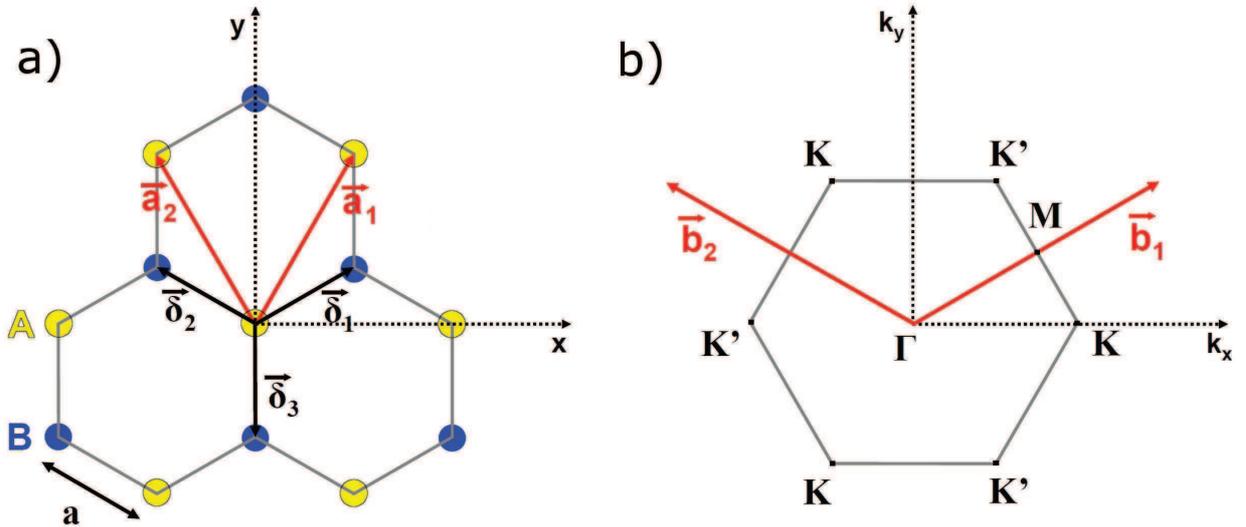


FIGURE 1.2: Le cristal de graphène. (a) Structure atomique, \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs de base du réseau de Bravais hexagonal. Les δ_i sont les vecteurs de saut aux premiers voisins de type B pour un atome de type A . (b) Espace réciproque du cristal, de vecteurs de base \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 . La zone de Brillouin hexagonale est représentée avec ses points de haute symétrie Γ (centre de zone), M (milieu de côté) et K et K' les deux coins inéquivalents en bord de zone.

1.2.2 Structure de bande électronique

1.2.2.1 Structure de bande complète

L'atome de C, qui comporte 6 électrons, présente la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ à l'état fondamental. Les deux électrons $1s$ sont très proches du noyau et ne participent pas aux liaisons chimiques, ils peuvent donc être ignorés dans l'étude des propriétés chimiques du cristal. Dans le graphène, l'orbitale $2s$ et deux des trois orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ s'hybrident pour donner 3 orbitales sp^2 , de structure planaire trigonale. La troisième orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan n'est pas modifiée. Ainsi, les 4 électrons des couches externes de chaque atome occupent les 3 orbitales sp^2 et l'orbitale $2p_z$.

Dans le cristal, le recouvrement de ces orbitales va donner lieu à l'apparition de différentes bandes électroniques (voir figure 1.3). Le fort recouvrement des orbitales sp^2 entre atomes voisins donne lieu à la formation de trois couples de bandes σ/σ^* liantes et antiliantes (liaison covalente σ). Ces bandes sont situées loin du niveau de Fermi et correspondent donc à une liaison très stable, responsable de la robustesse du cristal. Par ailleurs, le recouvrement plus faible des orbitales $2p_z$ donne lieu à la formation des bandes π et π^* . Celles-ci se rejoignent en un point appelé point de Dirac, à chaque coin K et K' de la première zone de Brillouin. Comme chaque atome de C contribue à hauteur de quatre électrons de valence au remplissage de ces bandes (trois σ , trois σ^* , une π et une π^*), la bande π est pleine et la bande π^* est vide. Le niveau de Fermi du graphène neutre est donc situé au point de Dirac. Remarquons que cela fait du graphène un semi-métal (ou encore un semiconducteur à gap nul) car la densité d'états électroniques correspondante diminue pour des énergies se rapprochant de l'énergie de Fermi (E_F), avec une surface de Fermi constituée de deux points seulement, en K et K' de la zone de Brillouin. Au sein de cette structure électronique, ce sont les bandes π et π^* qui vont être déterminantes pour les propriétés électroniques du graphène à basse énergie (par rapport à (E_F)). Nous allons maintenant nous intéresser de plus près aux caractéristiques de ces dernières, pour des énergies proches de E_F .

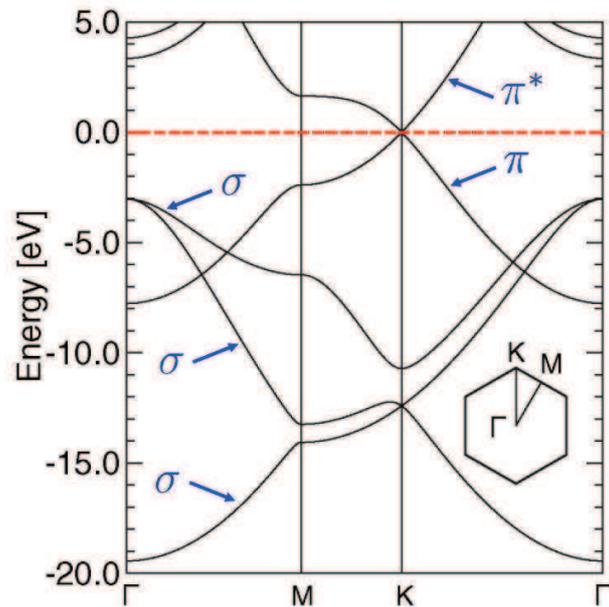


FIGURE 1.3: Structure de bande électronique du graphène calculée en *ab initio* selon la direction $\Gamma MK\Gamma$ de la zone de Brillouin (voir insert). Aux énergies loin du niveau de Fermi, on y observe les trois bandes σ , provenant du recouvrement des orbitales sp^2 des atomes de C dans le cristal. Autour du niveau de Fermi, on trouve les bandes π (pleine) et π^* (vide), provenant du recouvrement des orbitales $2p_z$, qui se touchent en un point, le point K de la zone de Brillouin. Données issues de [13].

1.2.2.2 Développements à basse énergie

Selon la méthode de Wallace [2], reprise plus tard par exemple par C. Bena et G. Montambaux [14], nous allons calculer la structure des bandes π et π^* en appliquant le modèle de liaisons fortes au cristal de graphène. Nous verrons que bien qu'apparemment très simple, ce modèle permet de bien décrire la structure électronique du graphène aux basses énergies (sur environ 1 eV par rapport à E_F) de façon analytique. Ainsi, il permettra de mettre en évidence les caractéristiques exceptionnelles de la structure électronique du graphène.

Dans le modèle de liaisons fortes, la fonction propre du système est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Nous cherchons à calculer la structure des bandes π/π^* , on ne considèrera donc que l'orbitale $2p_z$ de chaque atome du cristal. Chaque maille contient les deux orbitales $|\phi_A\rangle$ et $|\phi_B\rangle$, ces orbitales sont localisées sur les sites \mathbf{R}_j^A et \mathbf{R}_j^B avec j l'indice de maille. On a donc en représentation \mathbf{r} :

$$\langle \mathbf{r} | \phi_A \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) \quad , \quad \langle \mathbf{r} | \phi_B \rangle = \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B)$$

On construit alors la fonction test à partir des orbitales atomiques en appliquant le théorème de Bloch :

$$\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} (c_A(\mathbf{k})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^A) + c_B(\mathbf{k})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^B))$$

ou encore

$$\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c_A(\mathbf{k})\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + c_B(\mathbf{k})\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \Phi_{A/B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A/B}) \quad (1.4)$$

$\Phi_{A/B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de Bloch des sous réseaux A/B , que l'on peut voir comme deux sous réseaux de Bravais imbriqués.

L'Hamiltonien en liaisons fortes, si l'on n'autorise que le saut des électrons entre atomes premiers voisins s'écrit :

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} |\phi_A^i\rangle \langle \phi_B^j| + h.c. \quad (1.5)$$

avec $t \approx 2,8$ eV l'énergie de saut entre deux atomes premiers voisins. En résolvant l'équation aux valeurs propres, on trouve la relation de dispersion des bandes π ($\epsilon_-(\mathbf{k})$) et π^* ($\epsilon_+(\mathbf{k})$) avec $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$:

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_x a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right)} \quad (1.6)$$

Cette relation est représentée graphiquement figure 1.4. On retrouve bien la structure aux basses énergies calculée *ab initio* (figure 1.3) avec notamment les deux bandes π et π^* qui se touchent aux points K et K' de la zone de Brillouin. Nous allons maintenant nous concentrer sur la dispersion des bandes π/π^* pour les excitations de faible énergie par rapport à t (zoom de la figure 1.4) pour présenter une des caractéristiques propres au graphène, la structure électronique en "cônes de Dirac".

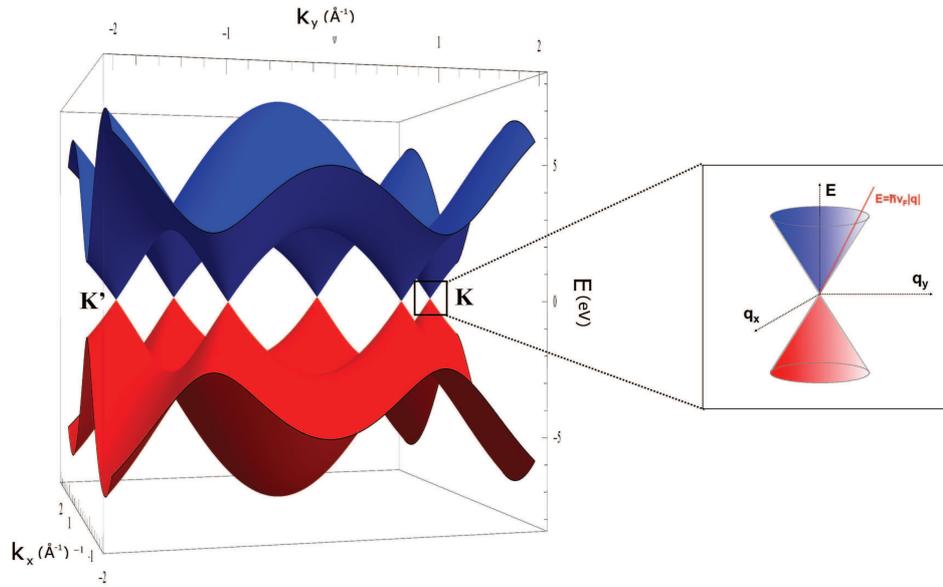


FIGURE 1.4: Représentation en 3D de la structure des bandes π et π^* calculée analytiquement par la méthode des liaisons fortes [2]. Son expression est donnée par l'équation 1.6. Les points K et K' du bord de zone de Brillouin sont représentés. Un zoom au point K montre la structure en "cône de Dirac" pour les énergies proches du niveau de Fermi.

Pour les basses énergies ($E < 0,5$ eV), les états électroniques présentent des vecteurs d'onde \mathbf{k} proches des points K/K' . Décomposons alors le vecteur d'onde en $\mathbf{k} = \vec{\Gamma K} + \mathbf{q}$ (voir illustration figure 1.5).

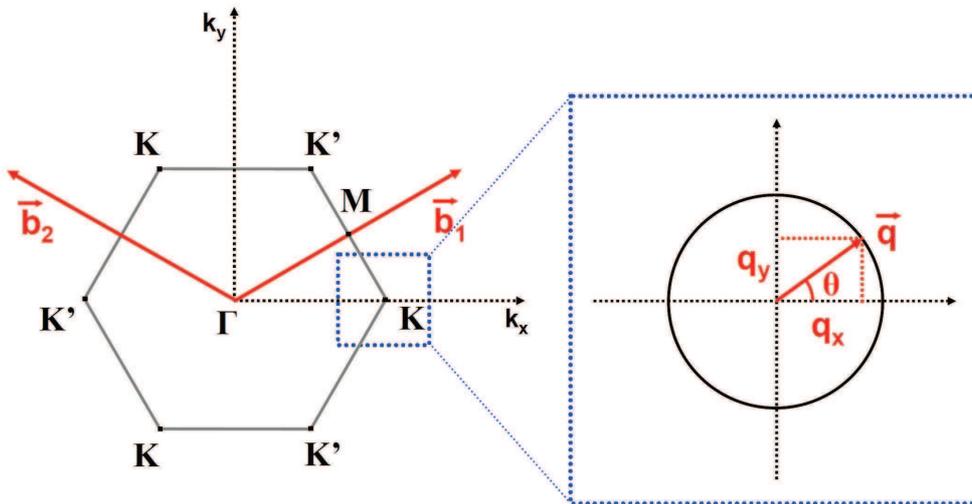


FIGURE 1.5: Espace réciproque du graphène, de vecteurs de base \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 . Encadré : zoom sur un point K de la zone de Brillouin représentant le nouveau repère utilisé dans les développements aux basses énergies. On considère alors le vecteur d'onde \mathbf{q} défini tel que $\mathbf{k} = \vec{\Gamma K} + \mathbf{q}$.

On a $\mathbf{q} \ll \vec{\Gamma K}$, ce qui permet le développement limité au premier ordre de la relation

de dispersion 1.6 :

$$\epsilon_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm \hbar v_F \|\mathbf{q}\| \quad (1.7)$$

On définit la vitesse de Fermi $v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial |\epsilon_{\pm}(\mathbf{k})|}{\partial \mathbf{k}} = t \frac{3a}{2\hbar}$ qui vaut environ 10^6 m.s^{-1} . A basse énergie, la vitesse des porteurs de charge est donc constante (indépendante de l'énergie), la dispersion est linéaire et isotrope et les bandes π et π^* sont symétriques par rapport au point où elles se touchent, le point de Dirac. C'est ce que l'on désigne par structure en "cônes de Dirac". Remarquons que la zone de Brillouin comporte deux "cônes de Dirac" inéquivalents, correspondant à chaque point K et K' . On appelle cela la dégénérescence de "vallées". Enfin, en conséquence de la dispersion linéaire, la densité d'états électronique (par maille) varie linéairement avec l'énergie :

$$\rho(\epsilon) = \frac{2A_c}{\pi} \frac{|\epsilon|}{\hbar^2 v_F^2} \quad (1.8)$$

avec A_c l'aire d'une maille unitaire du graphène.

Cette structure électronique est tout à fait exceptionnelle en physique des solides. Souvent, les états de basse énergie dans les solides sont décrits à l'aide de l'équation de Schrödinger pour des électrons libres, conduisant à une relation de dispersion quadratique en vecteur d'onde. C'est le cas par exemple des gaz d'électrons bidimensionnels confinés à l'interface d'hétérostructures de semiconducteurs. Dans le cas du graphène, la situation est différente car sa structure électronique est analogue à la solution de l'équation de Dirac qui décrit des particules relativistes, pour une particule de masse nulle. En effet, l'énergie E d'une particule relativiste s'écrivant $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$ avec c la vitesse de la lumière, on peut retrouver la relation de dispersion dans le graphène 1.7 en remplaçant c par v_F et p par $\hbar q$ et en prenant $m = 0$. Remarquons toutefois que $v_F \approx c/300$, ce qui n'est pas une vitesse suffisante pour une particule pour être traitée comme relativiste. En réalité, ce sont les symétries du potentiel de réseau du graphène qui permettent aux porteurs de charge d'"imiter" le comportement de particules relativistes. C'est pourquoi dans la littérature, les porteurs de charge dans le graphène (à basse énergie) sont désignés comme "pseudo-relativistes" ou encore "fermions de Dirac sans masse".

Considérons pour finir les symétries de la fonction d'onde du système. Cette dernière peut s'exprimer sur la base des fonctions de Bloch des deux sous réseaux $\Phi_{A/B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (voir équation 1.5) comme un vecteur :

$$\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} c_A(\mathbf{k}) \\ c_B(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

Pour tout \mathbf{k} , donc pour toutes les énergies, on a :

$$|c_A(\mathbf{k})| = |c_B(\mathbf{k})| \quad (1.10)$$

En d'autres termes, la densité d'états locale est équivalente sur les sites A et B dans le cas du graphène. Comme nous allons voir au chapitre suivant, le microscope à effet tunnel utilisé dans cette étude permet de visualiser la densité d'états locale avec une résolution atomique. Il sera donc possible de vérifier cette relation fondamentale, propre à la structure électronique du graphène.

Aux basses énergies, le vecteur 1.9 présente des propriétés de symétrie supplémentaires. Le développement de la fonction d'onde aux points K et K' donne les expressions suivantes* :

$$\begin{aligned}\Psi_{\pm, \mathbf{K}}(\mathbf{q}) &= \begin{pmatrix} c_A(\mathbf{q}) \\ c_B(\mathbf{q}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta_q} \end{pmatrix} \\ \Psi_{\pm, \mathbf{K}'}(\mathbf{q}) &= \begin{pmatrix} c_A(\mathbf{q}) \\ c_B(\mathbf{q}) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp e^{-i\theta_q} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (1.11)$$

Avec $\theta_q = \arctan(\frac{q_y}{q_x})$ (voir figure 1.5) et l'indice \pm correspondant à la bande π^*/π .

Les états des vallées K et K' sont donc reliés par le changement de signe du rapport $c_B(\mathbf{q})/c_A(\mathbf{q})$. A l'intérieur d'une même vallée, un changement de θ en $\theta + \pi$ implique un changement de signe du rapport $c_B(\mathbf{q})/c_A(\mathbf{q})$. Cette dernière propriété de symétrie imite la propriété de symétrie du spin. C'est pourquoi, on appelle le vecteur $(c_A(\mathbf{q}), c_B(\mathbf{q}))$ le "pseudospin". L'Hamiltonien du système peut alors être réécrit, dans un espace à 4 dimensions (2 dimensions de vallées et 2 dimensions de pseudospin), sous la forme compacte :

$$H(\mathbf{q}) = \hbar v_F \sigma_z \otimes \sigma \cdot \mathbf{q} \quad (1.12)$$

avec l'opérateur de "pseudospin" $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$, les σ_i sont les matrices de Pauli. σ_z traduit la dégénérescence de vallée, le véritable spin de l'électron est ici négligé. On reconnaît alors l'Hamiltonien de Dirac, à la différence près que le pseudospin lié à la contribution relative des sous réseaux A et B remplace le spin de l'électron. Remarquons que l'opérateur de chiralité (ou d'hélicité), défini comme la projection du moment cinétique $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ sur la direction du pseudospin, $\hat{h} = \frac{1}{2}\sigma \cdot \frac{\mathbf{p}}{\|\mathbf{p}\|}$ commute avec l'Hamiltonien. La chiralité ainsi définie est donc un bon nombre quantique du système dans l'approximation des excitations de faible énergie. Dans cette approximation, les porteurs de charge dans le graphène ont donc une chiralité bien définie, c'est pourquoi on parle de "fermions de Dirac sans masse chiraux".

Remarquons ici que le graphène n'est pas le seul matériau à présenter une structure électronique basse énergie en "cônes de Dirac". A la surface de matériaux que l'on appelle "isolants topologiques", on trouve des états électroniques métalliques qui présentent une structure de bande en cône de Dirac. A la différence du graphène, le degré de liberté de vallée est absent. De plus, dans ce système, le fort couplage spin-orbite a lieu avec le véritable spin de l'électron et non pas avec un pseudospin découlant des symétries du réseau atomique. Pour un article de revue introductif sur les isolants topologiques, voir la référence [15].

Rappelons que les développements ci-dessus ne sont vrais que dans un domaine d'énergies faibles, pour des états proches des points K/K' . A partir des énergies où $(q/K)^2$ devient important, la dispersion du graphène n'est plus isotrope mais acquiert une symétrie d'ordre 3. Cette caractéristique, que l'on appelle le "trigonal warping", est mise en évidence par des mesures de photoémission résolue en angle (ARPES) qui permettent de visualiser directement les surfaces d'isoénergie du plan de graphène (dopé) [16]. Enfin, un calcul en liaisons fortes autorisant le saut aux deuxièmes voisins détruit la symétrie des bandes π/π^* par rapport au point de Dirac (et donc la symétrie électron-trou), ce qui fait que les considérations précédentes n'ont qu'une valeur asymptotique [1]. Dans la suite, nous allons présenter quelques études théoriques de la robustesse de la structure électronique du graphène aux basses énergies, et notamment l'impact de perturbations extérieures sur cette dernière.

*. En réalité, il existe deux bases possibles pour ces expressions, selon que l'on considère le cristal de graphène comme deux réseaux de Bravais interpénétrés ou comme un réseau de Bravais avec un motif à deux atomes. Pour plus de détails sur ce point, voir la référence [14].

1.2.2.3 Robustesse de la structure en cônes de Dirac

En premier lieu, remarquons que l'équivalence en densité d'états des deux atomes A et B de la maille est d'une importance capitale pour obtenir la structure de bande aux basses énergies en cônes de Dirac. Pour en témoigner, étudions le cas du cristal bidimensionnel de nitrure de bore hexagonal (h-BN). Il présente la même structure cristallographique en nids d'abeille que le graphène, avec un paramètre de maille similaire mais dont le motif est composé d'un atome de B et un atome de N au lieu de deux atomes de C. Du fait de l'asymétrie des deux sous réseaux d'atomes, on calcule un gap de 6,0 eV dans la structure électronique de ce système et la linéarité des bandes disparaît [17].

Ensuite, l'impact d'une contrainte uniaxiale a été évalué dans [18], dans le cadre d'un modèle en liaisons fortes aux premiers voisins. La déformation du réseau direct a pour effet de déformer le réseau réciproque et la modification des longueurs de liaisons implique une modification des énergies de saut suivant les sites. Suite à cette perturbation extérieure, la structure électronique en cônes de Dirac est maintenue mais dans le cas d'une contrainte selon la direction "zig-zag" du réseau (c'est dans ces conditions que l'effet est maximal), deux cônes voisins dans l'espace réciproque se rapprochent l'un de l'autre pour une contrainte croissante. Cependant, seules des contraintes très importantes ($\geq 20\%$) font apparaître un gap d'états, provenant de la superposition de deux cônes voisins. La structure en cônes de Dirac est donc robuste pour des faibles contraintes du réseau.

Enfin, il est intéressant de se pencher sur l'effet de l'empilement de deux (ou quelques) plans de graphène. Dans [13], les auteurs ont montré par des calculs *ab initio* que les couches minces de graphite de 2 à 4 plans diffèrent dans leur structure électronique à la fois de celle du graphène et de celle du graphite tridimensionnel. A basse énergie, les structures électroniques diffèrent entre elles de façon importante en fonction du nombre de plans ainsi que du type d'empilement. Comparons ici la structure électronique du graphène à celle du biplan en empilement *AB* (Bernal), le plus classique dans le graphite. La structure atomique de ce type de biplan est représentée figure 1.6 (a). Dans ce type d'empilement, les atomes de type B_1 du premier plan se trouvent juste en dessous des atomes de type A_2 du deuxième plan. Les atomes A_1 (B_2) eux n'ont pas de voisins directs dans le plan 2 (1). La symétrie entre les atomes de type A et B est donc rompue au sein de chacun des plans (les atomes n'ont plus un environnement équivalent). En comparant les structures de bande du graphène figure 1.6 (b) à la structure de bande du biplan *AB* figure 1.6 (c), on remarque que la différence essentielle se trouve pour les bandes π/π^* . Les bandes σ associées à la structure atomique du cristal ne sont pas affectées. La figure 1.6 (d) montre un zoom sur la structure électronique proche du niveau de Fermi pour le biplan *AB*. A la différence du graphène, on observe un dédoublement des bandes π/π^* (espacées de 0,33 eV au point K ($K'K/K'$ mais elles présentent une dispersion parabolique. La dispersion linéaire au niveau de Fermi disparaît donc dès que l'on ajoute un deuxième plan en empilement *AB*.

Par ailleurs, lorsque l'on soumet le biplan *AB* à un champ électrique perpendiculaire aux plans, on rend le biplan asymétrique. L'un des plans sera plus chargé que l'autre, ce qui se traduit par des énergies de site différentes dans les deux plans. Au niveau de la structure électronique, la figure 1.6 (e) montre que cela a pour effet d'ouvrir un gap entre les bandes π et π^* , la largeur de ce gap dépend de l'amplitude du champ électrique appliqué [19, 20]. Expérimentalement, Ohta et coll. [21] ont prouvé la faisabilité du contrôle de la taille du

gap d'états en appliquant un champ électrique perpendiculaire au système. Ces mesures ont été effectuées sur un biplan AB sur SiC(0001), système présenté plus loin (figure 1.17).

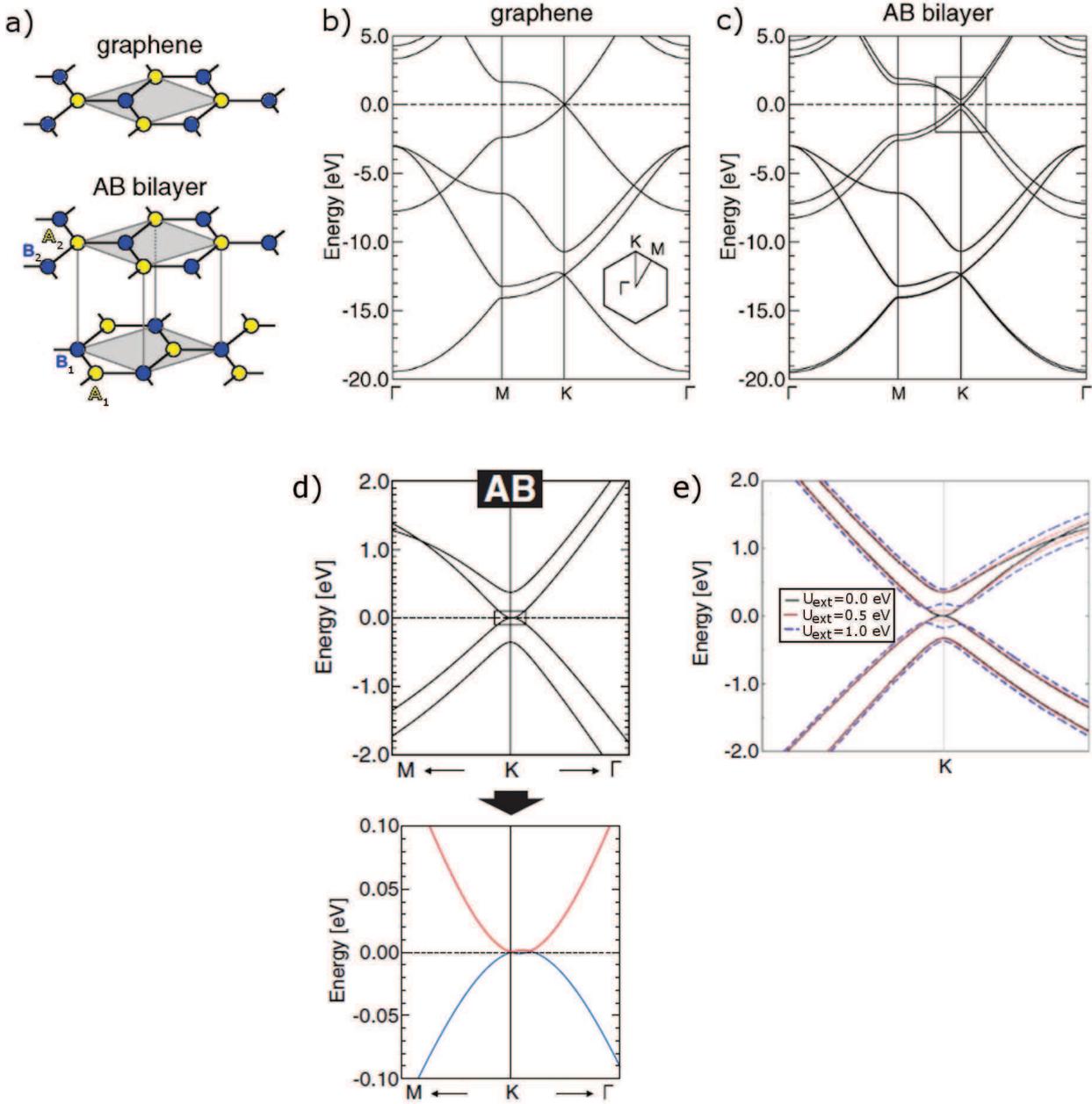


FIGURE 1.6: Comparaison des structures de bandes calculées *ab initio* pour le graphène et le biplan AB. (a) Structures atomiques du graphène et du biplan en empilement AB. (b) structure de bande du graphène. (c) structure de bandes du biplan AB. (d) zoom aux énergies proches de E_F de (c). (e) Structure de bandes du biplan AB pour différentes tensions appliquées entre les deux plans U_{ext} . (a), (b), (c) et (d) sont issues de [13]. (e) est issue de [20]

Il faut néanmoins préciser ici que de façon importante, pour un empilement de plans de graphène avec rotation, la situation est totalement différente de celle de l'empilement AB. Des calculs *ab initio* pour les grands angles de rotation [22, 23] (certains sont présentés dans la figure 1.7) et des calculs analytiques [24] pour les petits angles montrent un découplage électronique des plans qui permet de conserver la structure en cône de Dirac à basse énergie. Il reste cependant un couplage interplan résiduel, qui a lieu loin du point de Dirac pour des angles suffisamment grands. Il se manifeste par l'apparition de singularités de Van Hove de part et d'autre du point de Dirac, qui se rapprochent de ce dernier lorsque l'angle de rotation décroît. En parallèle, à mesure que l'angle de rotation diminue, on prédit une renormalisation croissante de la vitesse de Fermi [24, 25], allant jusqu'à la localisation des états dans le graphène pour des angles de rotation très petits [25]. Par ailleurs, contrairement au biplan AB, l'application d'un champ électrostatique perpendiculaire aux plans n'introduit pas de gap dans la structure de bande [24]. Du point de vue expérimental, la question du découplage électronique entre plans tournés fait encore débat. D'abord sur du multiplan tourné sur graphite, l'équipe d'E. Andrei a pu observer par spectroscopie tunnel les singularités de van Hove dues au couplage résiduel interplan, dont la position en énergie dépend de l'angle de rotation [26]. Plus tard, sur des échantillons multiplans produits par CVD sur Ni puis reportés sur une grille TEM, les trois régimes ont pu être observés. Le découplage, la renormalisation de la vitesse de Fermi, et la localisation, pour des angles de rotation décroissants [27]. Sur les échantillons épais de graphène sur SiC, qui comme nous le verrons plus loin (partie 1.3.2.4) présentent un empilement avec rotations, l'imagerie STM (présentée plus loin figure 1.19) donne une densité d'états locale (LDOS) équivalente au niveau de Fermi sur les deux types d'atomes [28, 29], indiquant un découplage des plans (pour un biplan AB le signal est asymétrique, voir figure 1.17 (b)). La spectroscopie tunnel sur ce dernier type d'échantillon ne montre pas de renormalisation de la vitesse de Fermi ni de singularités de van Hove [29].

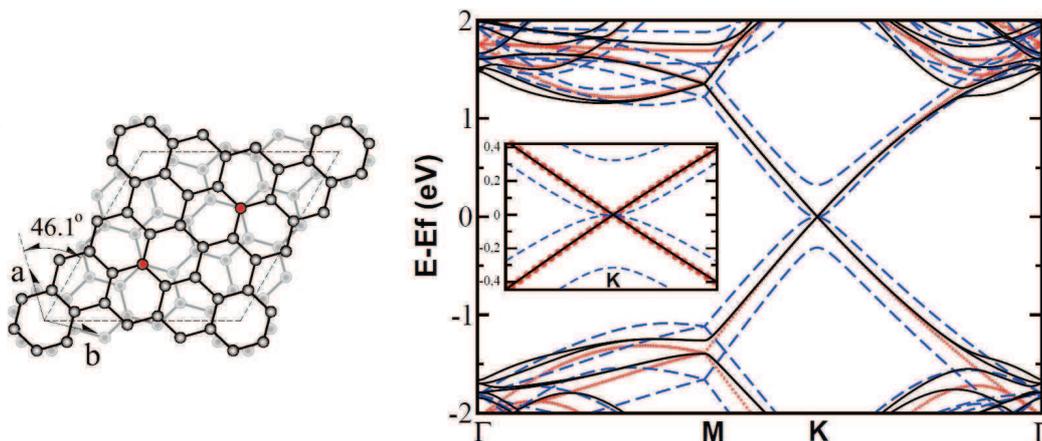


FIGURE 1.7: Comparaison des structures de bande calculées *ab initio* du biplan AB (tirets), du graphène isolé (pointillés rouges) et du biplan empilé avec rotation (trait noir), dans la supercellule indiquée (gauche). Insert : zoom au niveau du point K . Images issues de [22]. Dans la structure avec rotation considérée, on remarque que seuls deux couples d'atomes (en rouge) sur les 52 de la supercellule se trouvent en empilement top l'un par rapport à l'autre.

Signalons enfin que la structure en “cônes de Dirac” est obtenue dans un modèle d’électrons indépendants. Les interactions multi-particules, électron-phonon, électron-électron ou encore électron-plasmon peuvent affecter la structure fine du spectre d’excitation dans le graphène, particulièrement pour des états proches du point de Dirac, où la densité de porteurs est faible et l’écrantage ainsi diminué [5].

Dans la suite, différentes méthodes pour obtenir un plan de graphène seront exposées. Nous verrons alors que la plupart du temps, le graphène repose sur un substrat, différent selon la méthode de préparation. Ainsi, le système réel est différent de celui du graphène idéal présenté de manière théorique jusqu’ici. Ceci justifie l’étude de la structure de l’environnement proche du graphène, afin de le prendre en compte dans l’investigation de la structure électronique du plan de graphène, d’éventuelles interactions graphène/substrat pouvant modifier substantiellement cette dernière. En effet, un couplage entre les états électroniques du substrat et ceux du graphène peuvent modifier la forme des bandes π/π^* caractéristiques du graphène isolé, jusqu’à introduire un gap d’états au niveau de Fermi. La position du niveau de Fermi du graphène peut aussi être modifiée par l’apparition d’un dipôle électrostatique d’interface graphène/substrat (transfert de charge). Les défauts à l’interface sont aussi à étudier, car ils peuvent représenter des centres diffuseurs pour les porteurs de charge dans le graphène, affectant ainsi leur mobilité lors d’expériences de transport. Nous verrons aussi qu’ils peuvent constituer des pièges de charge à l’interface, réduisant l’efficacité du contrôle par effet de champ par grille arrière du dopage du graphène.

1.3 Réalisations expérimentales

Il existe différentes méthodes expérimentales pour obtenir des échantillons de graphène. Une des premières, proposée par P. Boehm, est une méthode par voie chimique, la réduction de l’oxyde de graphène [30]. Par ailleurs, de nombreux travaux visant au découplage des plans de graphène dans le cristal de graphite par intercalation (composés d’intercalation du graphite) ont précédé la découverte expérimentale du graphène et de ses propriétés en transport [31]. Nous présenterons ici tout d’abord deux méthodes de fabrication de graphène reporté ensuite sur substrat isolant. La fabrication par exfoliation d’un cristal de graphite, utilisée par A. Geim et K. Novoselov et par P. Kim pour leurs expériences fondatrices. La fabrication par croissance catalytique sur métaux nobles qui permet, par attaque chimique du substrat de croissance, d’obtenir de larges films de graphène reporté. Enfin, nous présenterons la technique que nous avons adoptée dans ce travail, la croissance de graphène sur SiC, qui permet d’obtenir des films de graphène directement sur substrat isolant.

1.3.1 Le graphène exfolié

L’exfoliation du graphène, déposé ensuite sur SiO_2 fut la première technique qui permit l’identification formelle d’un monoplan de graphène et l’étude de ses propriétés électroniques. Ce sont en grande partie les résultats obtenus sur ce système qui ont amorcé l’engouement de la communauté scientifique pour ce matériau.

1.3.1.1 Méthode de fabrication

L'exfoliation à partir d'un cristal de graphite a été proposée en 2004 comme technique permettant d'obtenir des feuillets d'un plan unique de graphène, par deux équipes indépendantes, celle d'A. Geim à l'université de Manchester et celle de Ph. Kim à l'université de Columbia. La technique consiste en un clivage micro-mécanique de feuillets (parmi eux des empilements multiplans et monoplan) à partir de graphite HOPG ou encore de graphite naturel. Les feuillets sont alors déposés sur un substrat de SiO_2 amorphe, matériau isolant et transparent, d'épaisseur 300 nm préparé sur Si fortement dopé (Si^+). L'épaisseur de l'oxyde joue un rôle important dans l'identification ultérieure des feuillets monoplan parmi tous les feuillets déposés. En effet, celle-ci s'effectue à l'aide d'un simple microscope optique, en profitant d'un effet d'interférence optique qui apparaît pour la lumière traversant l'oxyde. Ainsi, le contraste des feuillets est directement relié au nombre de plans de graphène qu'ils comportent, permettant pour un œil exercé d'isoler les feuillets monoplan (voir figure 1.8 (a)). Remarquons que l'épaisseur de quelques atomes de ces feuillets fait penser que les techniques de champ proche seraient adaptées à leur détection, cependant leur dispersion sur le substrat rend la tâche difficile avec un outil à faible champ d'observation. L'analyse en microscopie à force atomique et finalement en spectroscopie Raman du feuillet permettent en dernière étape de confirmer l'épaisseur de la couche. La spectroscopie Raman est une technique de diffusion inélastique de la lumière cohérente permettant d'accéder aux modes de vibrations du réseau. Le spectre Raman des feuillets permet notamment de clairement distinguer le monoplan de graphène du biplan en empilement Bernal* et renseigne sur la qualité cristalline des échantillons [32]. La taille des feuillets ainsi obtenus a rapidement été optimisée et peut aller aujourd'hui jusqu'à presque 1 mm.

Une fois le feuillet monoplan de graphène repéré, vient l'utilisation de techniques modernes de nanofabrication. Les contacts électriques nécessaires aux mesures de transport électronique sont fabriquées par microlithographie électronique suivie d'une évaporation du métal (Au par exemple). Une seconde étape de lithographie électronique permet de donner la forme voulue au feuillet de graphène [33]. L'effet Hall quantique présenté plus loin se met en évidence par des mesures de magnéto-transport sur des échantillons de géométrie particulière, que l'on appelle "barre de Hall". Le feuillet de graphène est découpé en rectangle et contacté à l'aide de 6 plots métalliques (voir figure 1.8 (b)). On applique un courant I entre deux électrodes et on mesure les tensions longitudinale V_{xx} et transverse V_{xy} (tension de Hall) (voir schéma figure 1.8 (c)). Lors de la mesure, l'ensemble est soumis à un champ magnétique perpendiculaire. On calcule alors les résistances longitudinale $R_{xx} = V_{xx}/I$ et transverse $R_{xy} = V_{xy}/I$ (résistance de Hall). Comme nous le verrons plus loin, il est possible de faire varier la position du niveau de Fermi dans le graphène et donc sa densité de porteurs par effet de champ en utilisant le Si dopé en face arrière de l'échantillon comme une grille à laquelle on applique une tension V_g variable. On représente alors habituellement l'évolution de la résistivité et de la conductivité en fonction de la densité de porteurs (ou du champ magnétique), car il s'agit de grandeurs indépendantes des dimensions du système.

Dans la suite, nous allons présenter quelques résultats marquants obtenus grâce à ces dispositifs, qui ont permis d'attester de la grande qualité structurale des échantillons et de leur structure électronique exotique.

*. Dans le cas de plans empilés en rotation l'un par rapport à l'autre, la distinction entre monoplan et biplan est plus délicate.

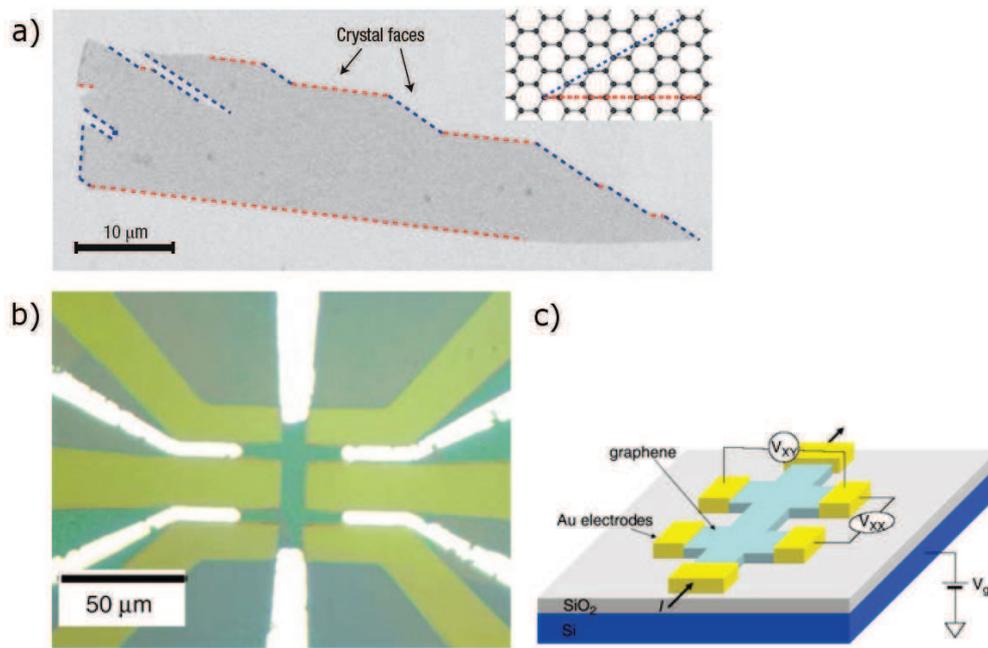


FIGURE 1.8: *Fabrication d'un dispositif à partir d'un monoplan de graphène exfolié. (a) Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'un feuillet monoplan de graphène. On repère les bords de type armchair (rouge) et zig-zag (bleu) du cristal. Image issue de [5]. (b) Image optique d'un dispositif en barre de Hall fabriqué à partir d'un monoplan de graphène. (c) Représentation schématique du dispositif. Images issues de [33].*

1.3.1.2 Résultats expérimentaux marquants

Effet de champ ambipolaire Les substrats SiO_2/Si^+ permettent l'application d'un champ électrique au cristal de graphène, en utilisant le Si^+ comme grille arrière. Les travaux des groupes de Manchester [3] pour des feuillets multiplan et [8] pour de véritables monoplans de graphène) et Columbia [9] ont ainsi montré qu'il était possible non seulement de faire varier la densité de porteurs dans le graphène par effet de champ mais aussi de passer continument d'un type de porteurs à l'autre, en changeant la polarité de la tension appliquée à la grille. C'est ce que l'on appelle l'"effet de champ ambipolaire".

La figure 1.9 montre ainsi une mesure d'effet de champ sur graphène exfolié publiée dans [5]. On y a représenté la mesure de la résistivité longitudinale en fonction de la tension de grille V_g . Ces mesures sont en accord avec la structure en "cônes de Dirac" prédite par la théorie et s'interprètent comme suit. La courbe est symétrique par rapport à $V_g \approx 0$ V, où elle prend une valeur maximale, finie. Ce point représente le passage du niveau de Fermi par le point de Dirac (d'énergie E_D). Pour des tensions de grille positives (négatives), le niveau de Fermi se déplace vers les énergies $> E_D$ et, comme le confirmeront plus loin les mesures d'effet Hall quantique, les porteurs de charge sont de type électrons (trous). Remarquons que la résistivité reste toujours finie et que le graphène présente un caractère métallique quel que soit la tension de grille. Par ailleurs, ces mesures ont montré que de grandes concentrations de porteurs (10^{13} cm $^{-2}$) pouvaient être atteintes par effet de champ dans le graphène. De façon importante, leur mobilité est haute (jusqu'à $\mu \approx 15\,000$ cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$) et est peu affectée par la densité de porteurs et par la température [5]. Ce sont ces aspects, avec le fait qu'il s'agit d'un véritable gaz de porteurs 2D confiné sur un seul plan atomique, stable dans les conditions ambiantes, qui ont fait du graphène un matériau potentiel pour des applications en microélectronique. Les meilleures performances en matière de mobilité, de l'ordre de 10^6 cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$, ont été obtenues sur les hétérojonctions GaAlAs/GaAs à basse température. Les mesures de mobilités sur graphène suspendu ($200\,000$ cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$ pour une densité électronique de $2 \cdot 10^{11}$ cm $^{-2}$ à une température de 5 K [34]) montrent la compétitivité du matériau et les perspectives d'améliorations pour le graphène supporté. Les hautes mobilités dans le graphène proviennent de la grande qualité structurale des feuillets de graphène, qui s'explique par la robustesse de ses liaisons σ . Nous verrons plus loin les améliorations du système qui ont permis très rapidement d'augmenter ces performances.

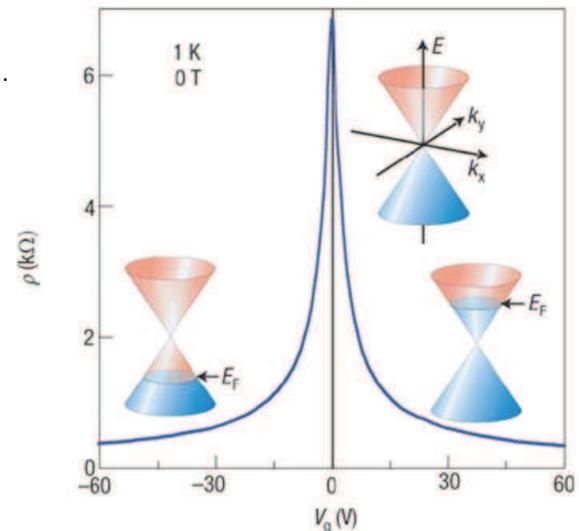


FIGURE 1.9: Effet de champ ambipolaire dans un monoplan de graphène mesuré à $T = 1$ K. On représente la résistivité longitudinale en fonction de la tension de grille V_g . Les variations de tension de grille correspondent à une variation de densité de porteurs et donc de la position du niveau de Fermi dans le graphène. Celle-ci est illustrée par les schémas en insert. Pour des tensions de grilles négatives (positives), les porteurs de charge majoritaires sont des trous (électrons). Figure issue de [5].

Un nouvel effet Hall quantique En procédant cette fois à des mesures à basse température sous fort champ magnétique, les deux groupes de Columbia [9] et de Manchester [8] ont observé la quantification “anormale” de la conductivité transverse σ_{xy} , aussi appelée conductivité de Hall σ_H . La quantification de la conductivité de Hall sous haut champ magnétique et à basse température est un effet bien connu pour les gaz d’électrons bidimensionnels, il s’agit de l’effet Hall quantique. Pour un gaz d’électrons conventionnel (avec une dispersion parabolique), on observe une succession de plateaux dans la conductivité de Hall, qui sont des multiples du quantum de conductance :

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

avec n un nombre entier, e la charge élémentaire, g la dégénérescence du système ($g = 2$ pour la dégénérescence de spin) et h la constante de Planck. En parallèle, la résistivité longitudinale est nulle lorsque σ_H prend sa valeur de plateau et présente un pic lorsque σ_H transite d’un plateau à l’autre.

La quantification de la conductivité transverse provient de la séparation du spectre des électrons en niveaux de Landau en présence d’un champ magnétique appliqué perpendiculairement au gaz d’électrons bidimensionnel. Pour les gaz d’électrons habituels, c’est-à-dire présentant une dispersion parabolique, le spectre d’excitations ressemble à celui d’un oscillateur harmonique avec les énergies de niveaux suivantes (voir figure 1.10 (a)) :

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

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

Dans le cas du graphène, la répartition en énergie des niveaux de Landau est différente du cas des électrons presque libres. On a (voir figure 1.10 (b)) :

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

L’évolution en \sqrt{n} de l’énergie des niveaux de Landau provient directement de la dispersion linéaire

(et non pas parabolique) des bandes de basse énergie dans le graphène. On remarque aussi la présence d’un niveau de Landau demi-rempli d’énergie nulle. On l’explique par la chiralité des porteurs, que nous avons définie paragraphe 1.2.2.2 à partir du pseudospin. Sur une orbite cyclotron, le vecteur d’onde du porteur de charge subit une rotation de 2π . Lorsque la symétrie des réseaux A/B est maintenue, la conservation de la chiralité implique que le pseudospin subit lui aussi une rotation de 2π . Ce faisant, la fonction d’onde acquiert une phase de π supplémentaire par orbite cyclotron, que l’on appelle phase de Berry. C’est ainsi

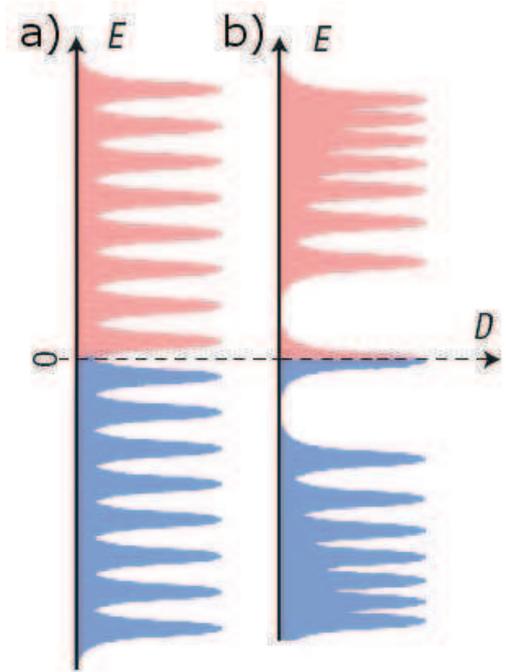


FIGURE 1.10: Représentation schématique du spectre des niveaux de Landau pour (a) un gaz 2D conventionnel (dispersion parabolique) et (b) pour du graphène. Figure issue de [5].

que l'on obtient un décalage de $1/2$ de la succession des niveaux de Landau et donc des plateaux de la conductivité de Hall (voir figure 1.11) :

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

Notons aussi que dans ce cas, la dégénérescence du système vaut $g = 4$. On y comptabilise les deux valeurs possibles du spin ainsi que la dégénérescence double de vallées (K et K'). Les plateaux de conductance sont donc doublement espacés par rapport au cas conventionnel.

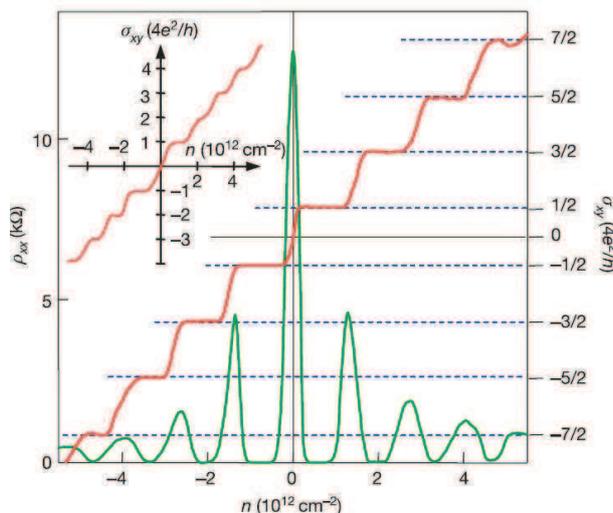


FIGURE 1.11: Effet Hall quantique demi-entier observé sur un monoplan de graphène exfolié ($T = 4$ K, $B = 14$ T). On représente la résistivité longitudinale ρ_{xx} (vert) et la conductivité transverse σ_{xy} (rouge) en fonction de la densité de porteurs n . On observe la quantification de σ_{xy} en multiples impairs demi-entiers de $4e^2/h$. En insert, on a représenté σ_{xy} en fonction de n pour un biplan AB. Ce résultat montre que l'effet Hall quantique demi-entier est une caractéristique propre au monoplan de graphène. Figure extraite de [8, 5].

L'observation de l'effet Hall quantique demi-entier dans le graphène a été accueillie avec un fort enthousiasme, car elle confirme l'existence de porteurs de charge de type "fermions de Dirac chiraux sans masse" dans ce matériau, (pseudo)particules que l'on ne s'attendait pas à détecter dans une expérience du domaine de la matière condensée. D'autres propriétés spécifiques à ces particules pourront alors être mises en évidence par l'expérience. Du point de vue des applications, l'effet Hall quantique dans le graphène pourrait être utilisé pour réaliser un étalon quantique de résistance. Jusqu'à aujourd'hui, cette détermination se fait par effet Hall sur des gaz d'électrons bidimensionnels dans des hétérojonctions GaAs/AlGaAs, à température $< 1,5$ K pour un champ magnétique d'environ 10 T [35]. L'effet Hall dans le graphène peut lui s'observer dans des conditions moins extrêmes. En effet, l'espacement entre les deux premiers niveaux de Landau dans le graphène vaut $36\sqrt{B}$ meV (avec B en Tesla) contre seulement $1,7B$ meV dans les systèmes basés sur du GaAs [35]. On peut alors en théorie espérer observer la quantification de la conductivité à température ambiante pour un champ magnétique d'environ 10 T. Une première expérience sur du graphène exfolié en 2007 avait effectivement montré la possibilité d'observer le premier plateau de conductance à

température ambiante mais pour $B = 29$ T, la présence de désordre dans l'échantillon ayant pour effet d'élargir les niveaux de Landau [36]. Au final, moyennant un travail d'optimisation des échantillons, l'effet Hall quantique du graphène pourrait permettre d'augmenter la praticité de la mesure pour un transfert vers l'industrie et peut-être d'atteindre une précision encore meilleure que celle disponible aujourd'hui dans les laboratoires spécialisés. Pour une discussion sur ce thème, voir la référence [35].

Autres manifestations expérimentales de la structure électronique exotique du graphène Dans les expériences de transport, lorsque la longueur de cohérence de phase des porteurs est supérieure au libre parcours moyen élastique, il apparaît une correction quantique de la conductivité. En effet, dans la limite de faible désordre, il apparaît une interférence sur les chemins de diffusion de type boucle fermée qui augmentent la probabilité de rétrodiffusion des porteurs. C'est ce que l'on appelle la localisation faible. S'agissant d'un effet d'interférences quantiques, il est sensible aux sources de déphasage entre les électrons comme les processus de diffusion inélastique ou la présence de champ magnétique. Dans le cas du graphène, la conservation de la chiralité des électrons interdit en principe leur rétrodiffusion. On prévoit alors au contraire l'apparition d'interférences destructives qui augmentent la conductivité totale [37]. C'est ce que l'on appelle l'antilocalisation faible. Elle a été observée sur des multiplans de graphène sur SiC(000 $\bar{1}$) [38] (ce système sera présenté plus loin) alors que les échantillons exfoliés montrent plutôt un phénomène de localisation faible habituelle [39] (l'antilocalisation faible n'a été observée qu'en 2009, sur du graphène exfolié de grande pureté [40]). L'antilocalisation faible, en plus des sources de décohérence citées plus haut, est sensible à tout élément susceptible de briser la conservation de la chiralité. Il peut ainsi être détruit par la présence de centres diffuseurs élastiques suffisamment abrupts pour coupler les vallées K et K' ou encore par l'anisotropie de la surface de Fermi pour des dopages importants ("trigonal warping") [41, 39]. Théoriquement, il a aussi été montré que la courbure du plan de graphène avait un effet équivalent à un champ magnétique effectif, qui modifie la phase des fonctions d'ondes des électrons et détruit ainsi les phénomènes d'interférences entre eux [42]. Citons ici les expériences spectaculaires de spectroscopie tunnel sur bulles de graphène sur Pt qui montrent l'apparition de "niveaux de Landau" dans la région courbée du graphène, dont le spectre correspond à un champ effectif de 300 T [43]. Dans une moindre mesure, le graphène suspendu montre une certaine corrugation topographique (d'une hauteur d'environ 1 nm pour une période de l'ordre de 25 nm) [44, 45], qui pourrait affecter les propriétés de transport dans ce système. On explique ces ondulations comme un moyen de stabiliser la structure, en brisant la stricte bidimensionnalité du système.

Enfin, une mesure de l'absorption de la lumière blanche par un monoplan de graphène publiée dans [46] montre que celle-ci est faible, et vaut environ 2,3%. D'après leur modèle théorique, celle-ci vaut $\pi\alpha$ avec α la constante de structure fine. On a $\alpha = e^2/4\pi\hbar c\epsilon_0$ avec e la charge élémentaire, c la vitesse de la lumière et ϵ_0 la permittivité du vide. Cette constante physique fondamentale sans dimension apparaît en électrodynamique quantique et représente la force d'interaction entre les électrons et les photons. Le fait que l'absorption par la couche de graphène ne s'exprime qu'en fonction de cette constante fondamentale est tout à fait exceptionnel. Néanmoins, les auteurs l'expliquent non pas directement par la nature exotique des porteurs de charge dans le graphène mais par sa structure sans gap à basse énergie et par la finesse ultime du cristal (pour un cristal avec une structure de bande parabolique sans gap, on prédit une absorption de $2\pi\alpha$). Cependant, d'après les auteurs,

la perte de linéarité des bandes pour des énergies > 1 eV influe sur la valeur de la mesure et introduit une incertitude sur cette dernière, rendant l'expérience incompatible avec les exigences propres à la métrologie. De façon plus générale, ces expériences montrent que le graphène est un matériau particulièrement transparent. Il combine cette propriété à des mobilités de porteurs exceptionnelles et une résistance mécanique hors du commun pour une membrane aussi fine. Parmi d'autres propriétés optiques que nous ne développerons pas ici, cette combinaison de propriétés rend ce cristal très intéressant pour toute une gamme de composants optoélectroniques. Par exemple, on envisage de remplacer l'ITO (pour Indium tin oxide), matériau rare, cher, fragile et difficile à recycler, par du graphène, dans le rôle d'électrode transparente dans des dispositifs tels que les écrans tactiles. La référence [11] fournit une revue détaillée des applications photoniques et optoélectroniques envisagées pour le graphène.

Que ce soit en vue d'applications ou dans le but d'approfondir l'étude des propriétés électroniques exotiques du graphène, l'amélioration de la qualité du système, sa taille et la maîtrise de son environnement est un enjeu important. Dans la suite, nous verrons quelles améliorations ont déjà été proposées pour les échantillons de type "graphène reporté".

1.3.1.3 Améliorations de la qualité du système

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les premiers échantillons de graphène exfolié ont déjà fait preuve d'une bonne qualité structurale et ont permis une caractérisation univoque de la nature étonnante de ses porteurs de charge. En ce qui concerne sa production industrielle, une start-up proposant du graphène exfolié s'est créée (Graphene Industries, Manchester). La taille typique des échantillons proposés est de $500 \mu\text{m}^2$ à $80\,000 \mu\text{m}^2$. La procédure d'identification des feuillets n'étant pas automatisée, leur coût est très élevé rapporté à la surface de matériau. A ce jour, on paye ces cristaux (au mieux) de l'ordre de 30 milliards d'euros le m^2 (pour comparaison, le Si monocristallin s'achète pour quelques centaines d'euros le m^2). Cette technique de fabrication est adaptée aux expériences de laboratoires, mais certainement pas à la production de masse de dispositifs microélectroniques. C'est pourquoi, il est nécessaire d'établir une méthode de fabrication moins coûteuse, permettant de produire de larges surfaces de graphène de grande qualité structurale en vue de l'exploitation industrielle des propriétés du graphène.

La graphitisation des surfaces des métaux de transition par décomposition catalytique de gaz d'hydrocarbures est connue et étudiée depuis longtemps, car elle constitue un obstacle au bon fonctionnement des pots d'échappement catalytiques. Les nombreuses études parues dans la littérature ont montré que la force de l'interaction graphène-substrat est très variable selon le métal considéré. La référence [47] propose une revue de ces différents systèmes. Nous verrons par exemple le cas du graphène sur Ru plus en détail en discussion de fin du chapitre 4. Cette technique de croissance en CVD (pour Chemical Vapour Deposition) a éveillé l'intérêt suite à une étude impliquant l'entreprise Samsung [48]. Elle a montré qu'il était possible de faire croître des couches minces de graphite sur un substrat de Ni polycristallin puis d'éliminer le substrat par attaque chimique pour déposer le film mince sur le substrat désiré (SiO_2 par exemple). De plus, la possibilité d'imposer un motif prédéfini par la préstructuration du substrat a été testée. La même année, une équipe de chercheurs en partenariat avec Texas Instruments a montré la possibilité d'obtenir de larges surfaces de films minces graphitiques (jusqu'au m^2) présentant des mobilités raisonnables

($> 5\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [49]. Néanmoins, la méthode reste à améliorer car la croissance est hétérogène et les échantillons produits sont polycristallins [50]. La référence [51] fournit une revue traitant de la croissance de graphène sur Cu, de l'état de l'art ainsi que des défis qui restent à relever pour améliorer la qualité des échantillons reportés. Néanmoins, grâce à cette technique, des prototypes de dispositifs électroniques souples dans lesquels le graphène joue le rôle d'électrode transparente (écran tactile,...) ont déjà été fabriqués.

Un autre point important, qui est au centre de cette thèse (mais qui sera approfondi pour un autre système), est l'influence du substrat sur les propriétés électroniques du graphène. En effet, les mesures en transport sur graphène suspendu (et débarrassé des adsorbats par un chauffage *in situ* par effet Joule) montrent de très grandes mobilités ($200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour une densité électronique de $2\,10^{11}\text{ cm}^{-2}$ [34]), témoignant ainsi de l'importance du rôle du substrat dans le cas du graphène supporté sur SiO_2 . Cependant, la fabrication de tels échantillons est délicate et restera vraisemblablement une exclusivité des laboratoires. Un des grands enjeux de la thématique graphène est donc de trouver le substrat adapté à chaque utilisation et d'améliorer sa qualité.

Pour les systèmes de type "graphène reporté", le Nitrure de Bore hexagonal (h-BN) est un bon candidat au remplacement des substrats SiO_2/Si initialement utilisés [52]. Le h-BN possède une structure cristallographique très similaire au graphite (avec un atome de B et un atome de N par maille). Sa surface est atomiquement plane et il présente peu de liaisons pendantes en surface. C'est un semiconducteur à grand gap (environ 6 eV) et il présente des modes de phonons optiques haute énergie ce qui limite le couplage entre les états électroniques de basse énergie du graphène et ceux du substrat ainsi que les processus de diffusion électron-phonon. C'est aussi un matériau qui présente des caractéristiques diélectriques comparables à celles de SiO_2 , il permet donc l'utilisation directe d'une grille arrière.

Les dispositifs de graphène exfolié déposé sur h-BN montrent effectivement une meilleure mobilité (jusqu'à $60\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) que sur SiO_2 , ainsi qu'une plus faible corrugation topographique et une meilleure homogénéité en densité de charge [52]. Ce dernier point est très important en vue d'études approfondies des propriétés électroniques du graphène pour des énergies proches du point de Dirac. Une étude comparative en STM [53], pour du graphène exfolié, montre que la rugosité de plans reportés sur h-BN est diminuée d'un ordre de grandeur par rapport au système sur SiO_2 ($30,2\pm 0,2\text{ pm}$ sur h-BN contre $224,5\pm 0,9\text{ pm}$ sur SiO_2). Les fluctuations de charge sont elles aussi diminuées d'un ordre de grandeur (distribution gaussienne de la position en énergie du point de Dirac avec déviation standard de $5,4\pm 0,1\text{ meV}$ sur h-BN contre $55,6\pm 0,7\text{ meV}$ sur SiO_2). Ce système, que nous reverrons plus en détail en discussion de fin de chapitre 4, apparaît très prometteur pour l'étude fondamentale des propriétés électroniques du graphène, notamment pour de faibles dopages. Enfin, pour du graphène obtenu par CVD, facile à obtenir en larges surfaces et à plus faible coût que le graphène exfolié, une étude en transport sur substrat h-BN montre aussi une amélioration de la mobilité ($> 20\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) par rapport au système sur SiO_2/Si [54].

Le graphène reporté sur h-BN montre donc une qualité électronique appréciable. Cependant, sa fabrication comporte de nombreuses étapes. Il faut d'abord isoler le graphène (après croissance CVD ou par exfoliation), exfolier le h-BN et le déposer sur du Si et enfin reporter le graphène sur son substrat. La technique de fabrication que nous avons choisi d'étudier, la croissance par épitaxie sur SiC, présente elle l'avantage de fournir des films minces de graphène sur une large surface, directement sur substrat isolant. Dans la suite, nous allons

présenter la méthode de fabrication ainsi que les connaissances actuelles sur la structure atomique à l'interface graphène/substrat et les propriétés électroniques du graphène sur ce substrat.

1.3.2 Le graphène sur SiC

1.3.2.1 Le carbure de Silicium

Caractéristiques structurales et électroniques Le carbure de silicium est un cristal covalent composé d'atomes de Si ($[Ne]3s^23p^2$) et de C ($[He]2s^22p^2$) en proportions stœchiométriques. Ces deux éléments présentent chacun quatre électrons de valence. Dans le cristal, les orbitales s et p de chaque type d'atome s'hybrident pour former quatre orbitales de type sp^3 . Ainsi, chaque atome de Si forme 4 liaisons avec ses 4 atomes de C voisins, de sorte que l'atome de Si se situe au centre du tétraèdre formé par ses voisins C (et réciproquement). On dénombre une grande variété de structures cristallographiques du SiC, que l'on appelle polytypes. Ils correspondent à différents empilements des tétraèdres formés par un atome et ses plus proches voisins.

D'un point de vue électronique, le SiC est un semiconducteur à large gap variant de 2,4 eV à 3,3 eV selon le polytype. D'abord utilisé pour sa grande dureté (découpe) et sa résistance à l'oxydation, ce cristal a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés physico-chimiques et électroniques, qui en font un matériau adapté à la fabrication de composants innovants opérant dans des conditions extrêmes (hautes températures, hautes fréquences, rayonnements cosmiques) [55]. Il dissipe facilement la chaleur, présente un fort champ de claquage et une grande mobilité électronique et supporte de grandes densités de courant. Sa structure électronique à grand gap permet son utilisation à plus haute température que le Si sans entrer en régime intrinsèque. Ces propriétés en font un matériau adapté à l'électronique de puissance et de hautes fréquences. Le grand gap électronique du SiC est aussi exploité dans la fabrication de diodes électroluminescentes à large spectre d'émission.

Polytypes On peut aussi voir le SiC comme un empilement de biplans de $Si-C$. L'empilement de ces biplans n'est pas unique et les variations d'empilement constituent les différents polytypes. La nomenclature (voir figure 1.12) pour décrire ces polytypes se compose d'un chiffre et d'une lettre ($6H$, $3H$, $3C$, $15R$...). La lettre indique le type d'empilement, H correspond à hexagonal (compact), C à cubique (à faces centrées) et R à rhomboédrique. Le chiffre désigne le nombre de biplans contenus dans une maille élémentaire.

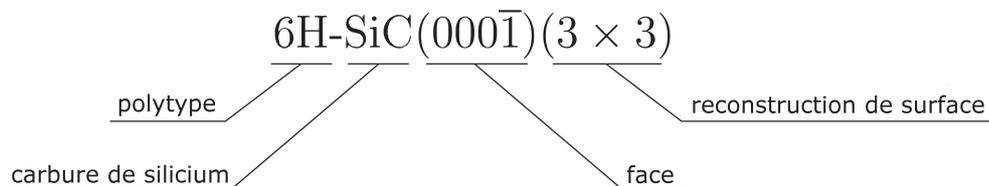


FIGURE 1.12: Nomenclature de Ramsdel pour le carbure de silicium. Figure inspirée de [55].

La figure 1.13 montre une vue de côté de quelques mailles élémentaires pour des polytypes de structure hexagonale et cubique. Les polytypes les plus courants sont les $3C$, $4H$ et

6H. Ces deux derniers sont les plus faciles à obtenir sous forme monocristalline, et sont par conséquent les plus utilisés comme substrat du graphène dans la littérature. Dans ce travail, pour des raisons de disponibilité chez le polisseur *NovaSiC*, nous avons exclusivement employé le polytype 6H – SiC. Signalons qu’aucune différence de propriétés de graphitisation n’a été relevée entre polytypes 4H et 6H.

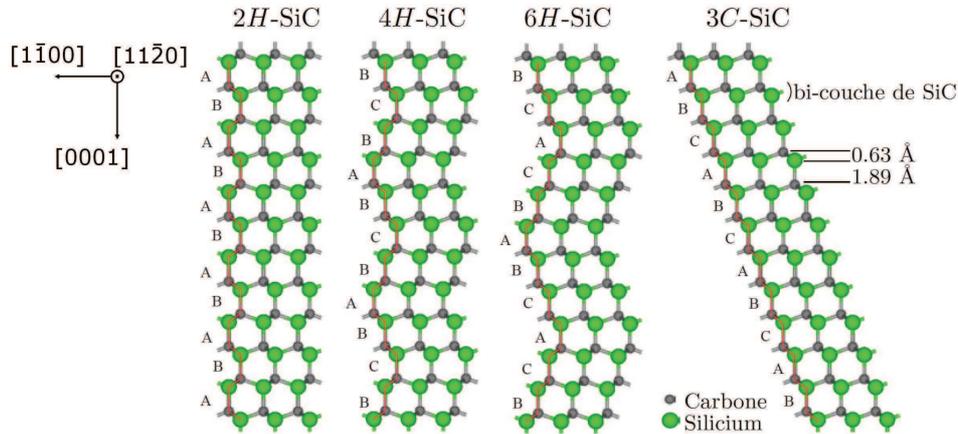


FIGURE 1.13: Représentation en coupe des structures atomiques des polytypes 2H, 4H, 6H et 3C du SiC. On distingue clairement la structure en empilements de biplans Si – C. Figure extraite de [55].

Un cristal polaire Remarquons que si les faces du cristal sont orientées parallèlement aux biplans Si – C (Perpendiculairement à l’axe [0001]), le clivage ne peut se faire qu’entre deux biplans denses et le cristal sera donc polaire. Les deux faces SiC(0001) et SiC(000 $\bar{1}$) sont habituellement dénommées respectivement “face Si” et “face C”. Remarquons qu’il ne s’agit ici que d’une dénomination par rapport à l’orientation de la maille élémentaire en volume, la structure atomique et la composition chimique en surface peuvent être très différente de celle du volume tronqué avec notamment l’apparition de ce que l’on appelle des reconstructions de surface. De façon importante, nous verrons que ces deux faces présentent des propriétés physico-chimiques très différentes et doivent être considérées séparément. A l’état non graphitisé, elles présentent des reconstructions de surface différentes. Lors de la croissance de graphène, on trouve une cinétique de réaction très différente en fonction de la face considérée, avec une croissance bien plus rapide du graphène sur la face C que sur la face Si. Enfin, comme nous le verrons tout au long de ce travail, l’interface graphène/SiC est très différente selon la face considérée, aussi bien en termes de structure atomique que d’interaction électronique graphène/substrat.

1.3.2.2 La graphitisation du SiC

La graphitisation des surfaces du SiC (0001) et (000 $\bar{1}$) (ou surfaces équivalentes du cristal 3C-SiC(111)) lorsqu’il est soumis à de fortes températures est un phénomène connu et étudié depuis 1975 [56]. La diffraction à électrons lents (DEL) et la spectroscopie Auger (AES), outils de caractérisation de la structure cristallographique et de la composition chimique des

surfaces, ont alors permis de mettre en évidence la présence de monoplans de graphène et de couches minces graphitiques [57, 58, 59]. Cependant, il a fallu attendre 2004 pour que des mesures de transport soient effectuées sur ce type de système [4] (grâce aux techniques modernes de nanofabrication) et que l'on porte un intérêt aux propriétés électroniques du graphène sur SiC.

La surface du SiC est d'abord nettoyée par réduction de la couche d'oxyde en surface en procédant à un recuit sous flux de Si ou encore par attaque à l'hydrogène. Lorsqu'ensuite on soumet l'échantillon à des recuits de température croissante, les atomes en surface vont se réorganiser en adoptant une succession de différentes reconstructions de surfaces que l'on peut suivre en diffraction à électrons lents (LEED) et spectroscopie Auger (AES). Comme signalé plus haut, ces reconstructions diffèrent en structure atomique et composition chimique selon la face considérée (voir succession de clichés LEED figure 1.14).

A partir d'une température suffisamment élevée (environ 1000°C), la graphitisation a lieu. Il y a sublimation préférentielle des atomes de Si en surface. Les atomes de C eux présentent une température de sublimation bien plus élevée et restent donc à la surface du SiC. La température leur permet alors de se réorganiser en un plan de structure graphitique. La croissance du graphène sur SiC se fait donc sans adjonction extérieure de C mais par décroissance du substrat à haute température. D'après des considérations de densité atomique, il faut environ 3,1 biplans de SiC pour former un plan de graphène. Les mécanismes précis de diffusion et d'érosion qui entrent en jeu lors de la croissance sont en réalité un sujet de recherche à part entière. L'ordre de croissance des plans sur des systèmes multiplan ainsi que les trajectoires de diffusion des atomes de Si à évacuer sont des questions qui se posent pour ce mécanisme de croissance particulier qu'est la graphitisation par désorption de Si du substrat.

La température de recuit pour laquelle apparaissent les premiers véritables plans de graphène en surface varie selon que l'on considère la face Si ($T \approx 1350^{\circ}\text{C}$ sous ultra-vide) ou la face C ($T \approx 1100^{\circ}\text{C}$ sous ultra-vide). La température de graphitisation est moins élevée pour la face C, et la graphitisation est plus difficile à contrôler avec l'apparition rapide d'une collection de plans présentant un fort désordre rotationnel dans le plan de la surface (voir figure 1.14), contrairement à la graphitisation de la face Si où l'obtention d'un monoplan de graphène sur la surface est relativement aisée. Dans ce dernier cas, la croissance du graphène se fait en épitaxie sur le substrat (voir figure 1.14).

En pratique, les recuits se font soit sous ultravide ($P < 10^{-9}$ mbar) par exemple avec un chauffage à bombardement électronique (méthode que nous avons utilisée), soit dans un four à induction sous vide secondaire ($P \approx 10^{-5}$ mbar) ou sous atmosphère d'Ar [60, 61]. La température de graphitisation change en fonction de la pression avec une température plus élevée pour des pressions plus hautes. De façon importante, la morphologie des échantillons dépend de la pression extérieure lors de la phase de graphitisation. En effet, plus la pression dans la chambre de préparation est haute, plus la température de sublimation du Si sera élevée. En parallèle, les plus hautes températures augmentent la mobilité des atomes de C en surface. On s'attend donc à favoriser l'accroissement des îlots de graphène et à diminuer leur taux de nucléation, et ainsi à augmenter la taille des domaines cohérents dans la couche de graphène. Cependant, la littérature expérimentale montre que cette dernière technique semble plus adaptée à la croissance sur face Si [60] que sur face C [61].

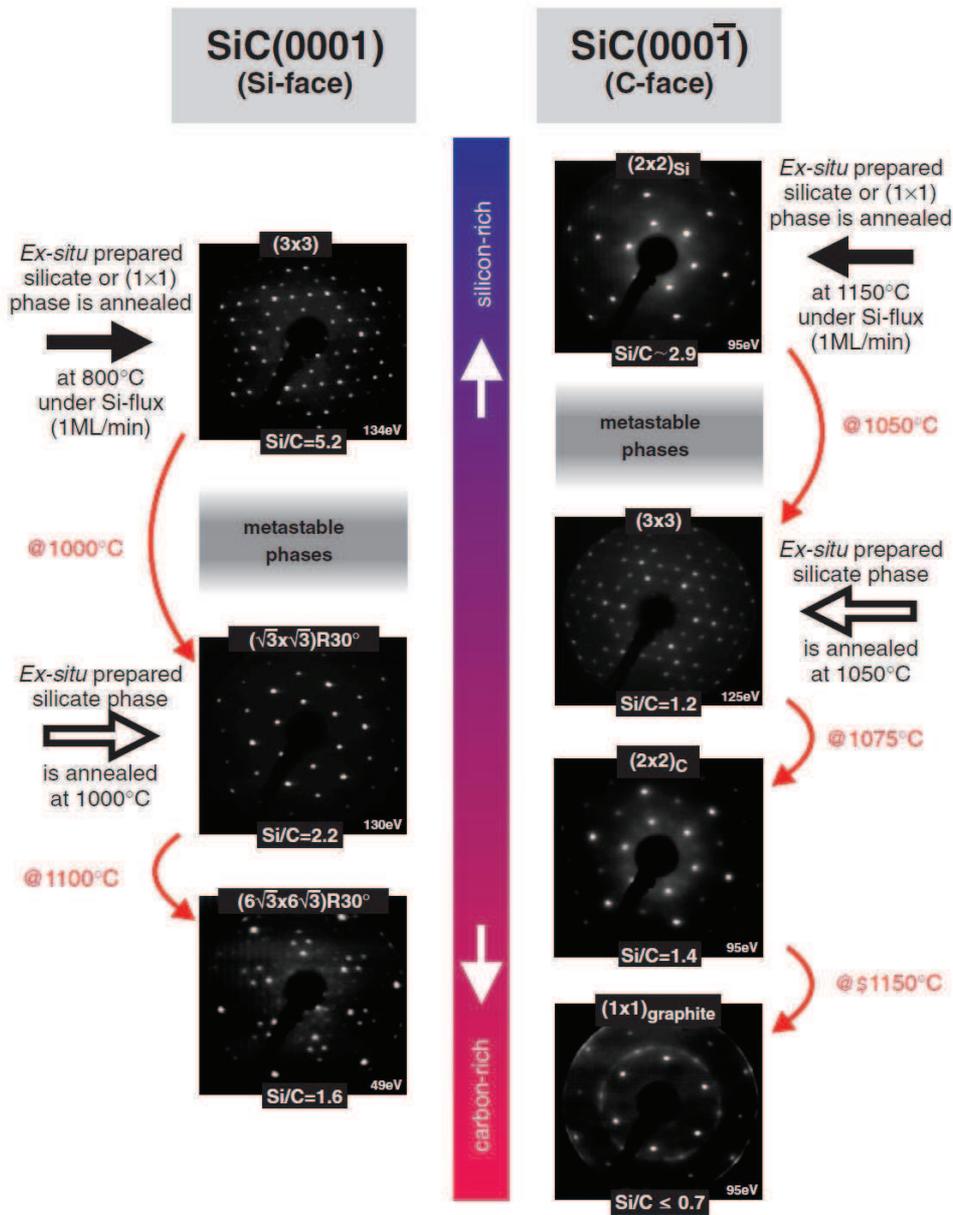


FIGURE 1.14: Succession des différentes reconstructions de surface observées en LEED pour des températures croissantes de recuit sur les faces $\text{SiC}(0001)$ et $\text{SiC}(000\bar{1})$, accompagnées des rapports Si/C mesurés en AES. Sur la face Si, le premier plan riche en carbone présente une structure en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ par rapport à la (1×1) du SiC. Sur la face C, on obtient rapidement une collection de plans graphitiques. Le signal en cercle des clichés LEED témoigne d'un fort désordre rotationnel au sein de la couche de graphène. Figure issue de [62].

Une autre solution envisagée dans la littérature pour optimiser la croissance du graphène sur SiC consiste à augmenter la pression partielle extérieure de Si lors de la préparation. Le but étant là encore de ralentir la désorption du Si du substrat et ainsi de privilégier l'augmentation de la taille des îlots par rapport à leur nucléation. Ceci peut s'effectuer en confinant l'échantillon lors du recuit [63] ou en compensant partiellement la désorption du

Si par un contre-flux incident [64]. Ce type de technique semble mieux adapté à la croissance de graphène sur la face C [65].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier à l'interface graphène/substrat pour le graphène sur face C. L'enjeu était donc en premier lieu de maîtriser la croissance du graphène sur face C afin de la limiter à un peu moins d'un plan et de l'étudier par microscopie tunnel, méthode d'analyse de surface présentée au chapitre suivant. Pour ce travail, la croissance sous ultra-vide avec un système de chauffage avec une faible inertie thermique est le plus adapté. Par ailleurs, le STM étant un outil de caractérisation très locale, l'inhomogénéité de la couche de graphène est plutôt un avantage dans cette étude, car elle permet l'accès à une grande variété de structures.

La croissance sur face Si étant plus aisée à maîtriser, la structure atomique de l'interface graphène/substrat et de la structure électronique du premier plan de graphène dans ce système sont plus facilement accessibles à l'étude et sont aujourd'hui bien documentées dans la littérature. La partie suivante regroupe les informations importantes à ce sujet, qui nous serviront de points de comparaison pour notre étude du graphène sur la face C.

1.3.2.3 Le graphène sur $SiC(0001)$ (face Si)

La combinaison d'études expérimentales et de calculs numériques ont permis une description détaillée de la structure atomique et électronique des couches minces graphitiques obtenues sur la face Si du SiC. Nous allons en présenter ici les résultats principaux, afin de les comparer dans la suite aux résultats que nous avons obtenus sur la face C. Pour plus de détails, voir par exemple la thèse de François Varchon [66].

Le premier plan graphitique : le plan tampon ou reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$
D'après les mesures en LEED typiques dans la littérature [57, 62, 67] (voir figure 1.15 (a)), ce premier plan croit en épitaxie sur le substrat, c'est-à-dire qu'il présente une orientation unique par rapport au substrat, sur tout l'échantillon. Il est orienté à 30° par rapport aux directions de la (1×1) du SiC (maille en surface du volume tronqué). Les réseaux du graphène et du SiC présentent alors une maille quasi-commensurable en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC (et (13×13) du graphène). Les taches satellites sur le diagramme LEED figure 1.15 (a) indiquent en effet la présence d'une structure de périodicité en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC. En revanche, les images STM sur cette surface montrent une structure de périodicité apparente en 6×6 par rapport au SiC [68] (voir figure 1.15 (c)).

Un calcul *ab initio* de la structure atomique d'un plan de graphène en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ sur la surface idéale SiC(0001) [68] permet d'expliquer cette apparente contradiction entre LEED et STM. La structure convergée montre l'apparition de liaisons covalentes entre les atomes de Si du substrat et C du plan graphitique lorsque les deux réseaux atomiques sont en coïncidence (voir la coupe de densité de charge totale représentée en insert figure 1.15 (d)). Celle-ci a lieu sur des domaines d'environ 20 Å de large, de géométrie variable (voir figure 1.15 (d) montrant une vue du dessus de la densité de charge totale). Ces domaines sont délimités par des frontières où la coïncidence n'a pas lieu et ne permet donc pas la formation de liaisons C-Si. Bien que la véritable périodicité de ce système (imposée dans les calculs et vue en LEED) soit la $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$, ces domaines se répartissent selon une pseudo- (6×6) du SiC, expliquant ainsi les observations STM. La corrugation mesurée en STM de cette surface vaut $1,5 \pm 0,1$ Å.

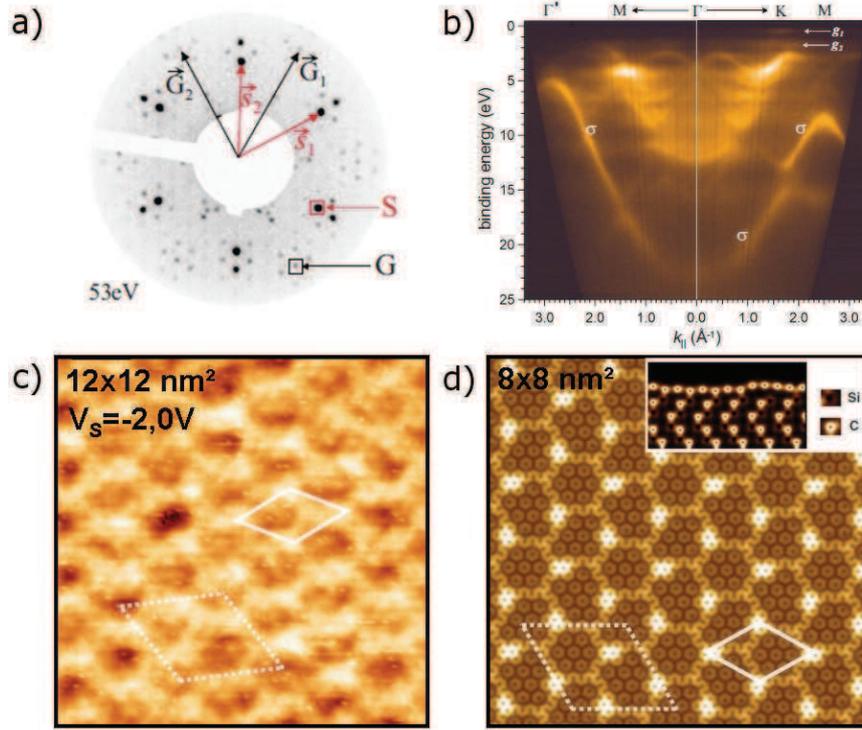


FIGURE 1.15: Caractérisation de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ riche en carbone ou “plan tampon” observée sur la surface SiC(0001). (a) Cliché LEED de la surface. Les taches repérées par S proviennent de la (1×1) du volume du SiC. Les taches repérées par G proviennent du plan riche en C (signal graphitique). Les taches satellites indiquent la présence d’une structure de périodicité $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$. (b) Spectre ARPES montrant la structure de bande en surface de l’échantillon. On y repère les bandes σ ainsi que des états peu dispersifs g_1 et g_2 . Images (a) et (b) extraites de [67]. (c) Image STM de la surface à tension tunnel $V_S = -2,0$ V. On y repère la pseudo-cellule en 6×6 (trait plein) et la cellule quasi-commensurable avec le SiC en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC (pointillés). (d) Représentation de la densité de charge totale calculée *ab initio* pour la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$. Cette image traduit la position verticale des atomes, les zones claires sont plus hautes que les zones foncées. On y repère la supercellule en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ imposée par le calcul en pointillés. La topographie du plan laisse apparaître une pseudo-cellule en 6×6 repérée en traits pleins. Insert : Coupe perpendiculaire à la surface de la densité de charge totale. Les points sombres représentent les centres des atomes. Dans les zones les plus basses du plan tampon, il y a formation de liaisons chimiques avec les atomes de Si du substrat. Images (c) et (d) extraites de [68].

Enfin, la photoémission résolue en angle (ARPES), technique permettant de visualiser expérimentalement la structure de bandes (pleines) de la surface d’un échantillon, nous renseigne sur les propriétés électroniques de ce système [67]. Le spectre donné figure 1.15 (b) montre les bandes σ typiques du graphène (graphite) témoignant du fait que la structure en nids d’abeille liée au squelette sp^2 est relativement conservée dans ce premier plan, ce que montrent aussi les calculs *ab initio* cités ci-dessus. En revanche, l’absence de la bande π pour des énergies proches du niveau de Fermi montre que ce plan ne peut être considéré comme du graphène. La structure électronique calculée *ab initio* pour ce système (dans

une géométrie simplifiée cette fois, en raison de restrictions techniques) reproduit bien la présence d'un gap d'états. A l'intérieur de ce gap d'états, le spectre ARPES montre la trace d'états faiblement dispersifs proches du niveau de Fermi. Ces états sont vraisemblablement associés aux liaisons pendantes du substrat qui subsistent dans les zones de non coïncidence. Le nombre de ces liaisons pendantes est cependant considérablement réduit dans le système réel par rapport à la structure calculée, probablement grâce à des adatoms [69, 70]. Dans la suite, nous nommerons le premier plan riche en carbone de cette surface "plan tampon" ou encore $6R3$.

Le deuxième plan graphitique : le plan de graphène Les clichés LEED sur la surface comportant deux plans riches en carbone montrent en plus de la structure en $6R3$ un signal de type graphène/graphite renforcé, orienté lui aussi à 30° par rapport à la (1×1) du SiC (voir figure 1.16(a), [67]). Le deuxième plan est donc lui aussi un plan épitaxié sur le substrat. Les mesures d'ARPES sur ce système montrent cette fois une bande π typique du graphène bien développée jusqu'au niveau de Fermi (voir figure 1.16 (b)). Aux énergies proches du niveau de Fermi, on retrouve notamment la structure en "cônes de Dirac" (voir zoom figure 1.16 (b)). La structure de la bande π ainsi mesurée est en très bon accord avec les calculs *ab initio* présentés figure 1.6(b) pour un plan isolé. Ce plan de graphène présente néanmoins un dopage en électrons (l'énergie de Fermi E_F est à 0,45 eV au dessus du point de Dirac d'énergie E_D), témoignant de l'impact du substrat sur sa structure électronique. L'étude de la structure fine des bandes autour du point de Dirac montre cependant une légère déviation par rapport à la linéarité prévue théoriquement [71, 16]. L'équipe de A. Lanzara [71] l'interprète comme un gap de 0,25 eV, qui serait causé par l'interaction du graphène avec son environnement, à savoir le plan tampon. L'équipe d' E. Rotenberg [16] l'interprète comme une renormalisation de la vitesse de groupe des porteurs par des effets à N corps (la vitesse augmenterait pour des énergies proches du point de Dirac). Cette renormalisation a d'abord été attribuée à des interactions de type électron-électron, électron-plasmon et électron-phonon, selon la gamme d'énergie. Une étude ultérieure sur un échantillon de graphène sur SiC(0001) passivé à l'hydrogène (système présenté plus loin dans cette partie) montrera une structure très bien résolue comportant deux cônes décalés, présentant chacun une renormalisation de la vitesse [72]. Cette structure complexe est interprétée en invoquant la présence d'un couplage entre les électrons du graphène et un plasmon (la quasiparticule associée au couplage d'une charge élémentaire à un plasmon s'appelle un plasmaron) dans la couche de graphène.

A l'aide de mesures STM et de calculs *ab initio*, il a été possible de mieux comprendre les mécanismes de découplage graphène/substrat qui permettent d'observer une structure électronique si proche du graphène isolé pour du graphène épitaxié sur SiC. Les images STM sur des zones présentant deux couches graphitiques montrent que la structure en $6R3$ subsiste sous le plan de graphène. En effet, la corrugation topographique en pseudo- (6×6) est transférée partiellement au deuxième plan, de sorte qu'il présente une corrugation STM de 0,2 Å [68](voir figure 1.16 (c)). Comme nous le verrons chapitre 3, le graphène a par ailleurs la particularité d'apparaître transparent dans certaines conditions d'imagerie STM, ce qui permet de visualiser l'interface et ses états localisés [69, 70]. Le premier plan riche en C agit ainsi comme un plan tampon par rapport au substrat afin de préserver la structure atomique et électronique du deuxième plan graphitique. Le contraste à basse tension tunnel sur les images STM montre en effet un réseau atomique régulier en nids d'abeille (voir

insert figure 1.16 (c)). Nous verrons au cours du chapitre suivant (équation 2.10) que ces images représentent la carte d'isodensité d'états électroniques au niveau de Fermi de la surface avec une résolution atomique. Ainsi, ces mesures indiquent que la densité d'états locale est équivalente sur les sites A et B de la maille élémentaire du plan. Nous avons vu paragraphe 1.2.2.3 qu'il s'agit là d'une propriété importante dont découle la structure électronique particulière du graphène. Enfin, un calcul *ab initio* en géométrie simplifiée [73] prévoit effectivement la présence des "cônes de Dirac", sans gap (≥ 8 meV en géométrie $6R3$ [68]) au point de Dirac *. Un calcul *ab initio* en géométrie $6R3$ de la structure avec deux plans de C [68] est en accord avec une corrugation d'origine topographique (par opposition à une éventuelle variation spatiale de structure électronique) mesurée par STM et ne montre pas de liaisons chimiques entre les deux plans graphitiques (voir figure 1.16(d)).

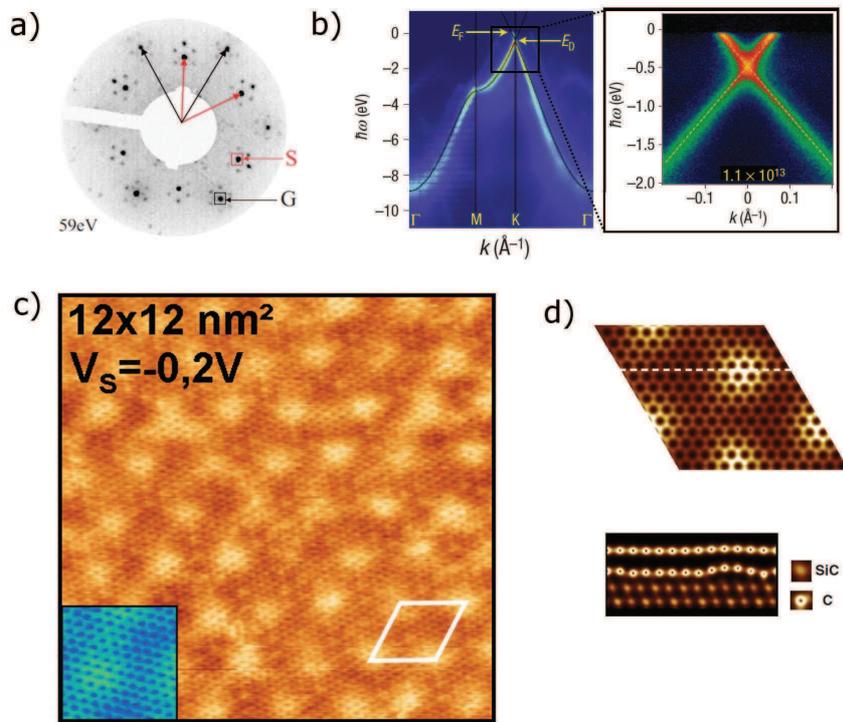


FIGURE 1.16: Caractérisation du système comportant deux plans de carbone sur SiC(0001). (a) Cliché LEED de la surface [67]. (b) Spectre ARPES [16] acquis sur la surface montrant les bandes π/π^* typiques du graphène. Un zoom dans la zone encadrée montre le croisement des bandes (point de Dirac) situé à $\approx E_F - 0,45$ eV (dopage n). (c) Image STM [68] montrant les ondulations topographiques du plan de graphène en pseudo 6×6 du SiC (traits pleins) induites par le plan tampon sous-jacent. Insert : zoom ($2,5 \times 2,5$ nm²) montrant le contraste atomique en nids d'abeille du graphène. (d) Vue du dessus et vue en coupe selon les pointillés de la densité de charge totale calculée *ab initio* [68]. Les points sombres de la vue en coupe correspondent aux centres des atomes de C. Ces images témoignent d'une légère ondulation topographique du deuxième plan de C. Aucune trace de liaison chimique entre les deux plans de C n'est visible.

*. Un calcul *ab initio* montrant un gap de 200 meV a été présenté dans [74]. Nous pensons néanmoins qu'il est possible que leur structure électronique ne soit pas totalement convergée. De plus, la précision des calculs dans l'espace réciproque pour une supercellule de calcul aussi grande que la $6R3$ ne permet pas de clairement conclure une discussion sur un gap aussi faible.

Le troisième plan graphitique : biplan AB dopé asymétrique Lorsqu'on poursuit la graphitisation, un troisième plan en épitaxie apparaît. Son orientation est telle que les deux derniers plans graphitiques forment un biplan en empilement AB découplé du substrat par l'intermédiaire du plan tampon. Le fait que tous les plans croissent en épitaxie sur le substrat malgré une faible interaction graphène substrat à partir du deuxième plan riche en carbone s'explique par la croissance inhabituelle du graphène sur SiC, qui correspond à une "décroissance" du substrat. Ainsi, chaque nouveau plan riche en carbone apparaît sous les précédents, de sorte que chaque plan passe par la phase de forte interaction avec le substrat en $6R3$, qui permet de fixer l'orientation du plan lors de la croissance. Le spectre ARPES [21] typique de cette surface représenté figure 1.17(a) montre la structure de bande attendue pour un biplan en empilement AB (voir paragraphe 1.2.2.3), avec un dédoublement des bandes π/π^* , qui prennent une forme parabolique. On remarque aussi la présence d'un gap, caractéristique du biplan rendu asymétrique par la présence d'un champ électrostatique perpendiculaire à la surface. Ceci s'explique par le dopage en électrons des plans graphitiques par le substrat, de façon décroissante avec la distance par rapport à ce dernier.

Ce système a ainsi permis, grâce à la mesure détaillée des caractéristiques des bandes π/π^* , d'évaluer le potentiel électronique dans chaque plan ainsi que la force de l'écrantage d'un plan de graphène [75]. Cette étude a montré que l'écrantage par un plan de graphène dopé est efficace et que la densité de porteurs est réduite d'environ un ordre de grandeur par plan, pour une distance croissante par rapport au substrat. Ce résultat pourra être transféré au cas du graphène sur SiC(000 $\bar{1}$), où la rotation entre les plans rend ce genre de mesures plus complexes. En effet, pour deux plans empilés en rotation, on n'observe pas de gap lié à l'asymétrie de potentiel électrostatique de chaque plan.

En STM, la différence de structure électronique entre le monoplan de graphène et le biplan en empilement AB se manifeste très clairement sur les images basse tension qui représentent la LDOS au niveau de Fermi de la surface [70]. Comme l'illustre la figure 1.17(b), le monoplan présente une LDOS équivalente sur les deux atomes A/B de la maille élémentaire, de sorte que l'on observe un réseau en "nids d'abeille". Le biplan AB présente une très forte asymétrie en LDOS des deux atomes A/B de la maille, de sorte que l'on n'observe du signal que sur un atome sur deux. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.2.3, dans le biplan en empilement AB, les deux atomes de la maille n'ont pas le même environnement. L'atome qui possède un voisin direct dans le plan du dessous présente un couplage électronique avec ce dernier, qui a pour effet de diminuer sa LDOS en surface à basse énergie.

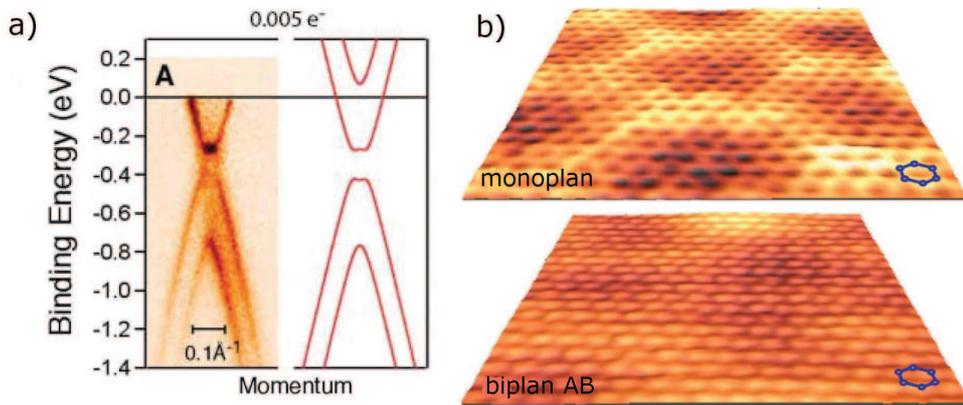


FIGURE 1.17: Caractérisation du système à trois plans riches en C sur la face SiC(0001). (a) Spectre ARPES autour du point K de la zone de Brillouin obtenue sur ce système. La courbe de droite représente un calcul en liaison forte de structure de bande pour un biplan AB dissymétrique. Le dopage est de 0,005 électrons par cellule unité ($\approx 9,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Image issue de [21]. (b) Images STM ($4 \times 4 \text{ nm}^2$, tension d'échantillon $V_S = +0,2 \text{ V}$) obtenues sur monoplan et biplan AB sur SiC(0001). L'hexagone élémentaire d'un plan de graphène est représenté sur chaque image. Image issue de [70].

Traitements post-croissance par hydrogénation En 2009, l'équipe de U. Starke à Stuttgart a réussi à obtenir un plan de graphène sur SiC(0001) qui présente une structure électronique très proche de celle du graphène isolé [76]. Ils ont soumis la structure en 6R3 (premier plan graphitique en forte interaction avec le substrat) à un recuit à température d'environ 700°C sous une pression d'1 atm d'hydrogène moléculaire. Dans ces conditions, ils ont montré que l'hydrogène s'intercale entre le SiC et le plan de carbone, de telle façon qu'il rompt les liaisons covalentes préexistantes entre eux et sature les liaisons pendantes du SiC [77]. Une représentation schématique de l'opération est donnée figure 1.18 (a). La figure 1.18 (b) représente la même opération dans le cas du système avec deux plans riches en carbone. Les figures 1.18 (c) et 1.18 (d) montrent le suivi en ARPES de la structure de bande en surface de l'échantillon lors de la procédure, pour le système avec un plan ou deux plans riches en carbone. On observe que cette technique permet respectivement d'obtenir un plan de graphène avec une structure électronique aux basses énergies en "cônes de Dirac" neutre et un biplan AB neutre. L'évolution en température montre que cette opération est réversible pour des températures de $900 - 1000^\circ\text{C}$.

Des dispositifs à grille arrière ont été fabriqués pour ce système [78], permettant ainsi la modulation de la densité de porteurs dans le graphène. La grille est obtenue avant croissance, par implantation de dopants N sur SiC semi-isolant compensé par du Vanadium. De façon importante, les auteurs signalent qu'aucune modulation de la densité de porteurs n'avait pu être observée par cette méthode pour le système natif (graphène sur la structure 6R3). Ils interprètent cela par la présence de liaisons pendantes à l'interface entre le plan tampon et le SiC que nous avons évoquée plus haut. Celles-ci ont pour effet d'écranter la charge induite par la grille et empêchent ainsi le contrôle de la densité de porteurs dans le graphène. L'étape d'hydrogénation du substrat est donc cruciale pour le fonctionnement de ce genre de dispositifs. Des mesures de magnéto-transport sur ce système montrent l'effet de champ

ambipolaire et le spectre de niveaux de Landau typiques du graphène. Néanmoins, il faut noter que la mobilité des porteurs de charge dans ce système vaut $\mu \approx 3\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (avec un record de $7\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ainsi, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le progrès en matière de mobilité de porteurs n'est pas très spectaculaire par rapport au système natif ($\mu \approx 1\,100\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [79]). En réalité, dès les premières mesures de transport sur graphène épitaxié sur SiC, les meilleures performances en matière de mobilité ont été obtenues sur la face SiC(000 $\bar{1}$) ($\mu \approx 27\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [4, 79]) et ce malgré la présence de plusieurs plans graphitiques empilés en surface. Dans la suite, nous allons présenter ce système, qui est l'objet d'étude de cette thèse.

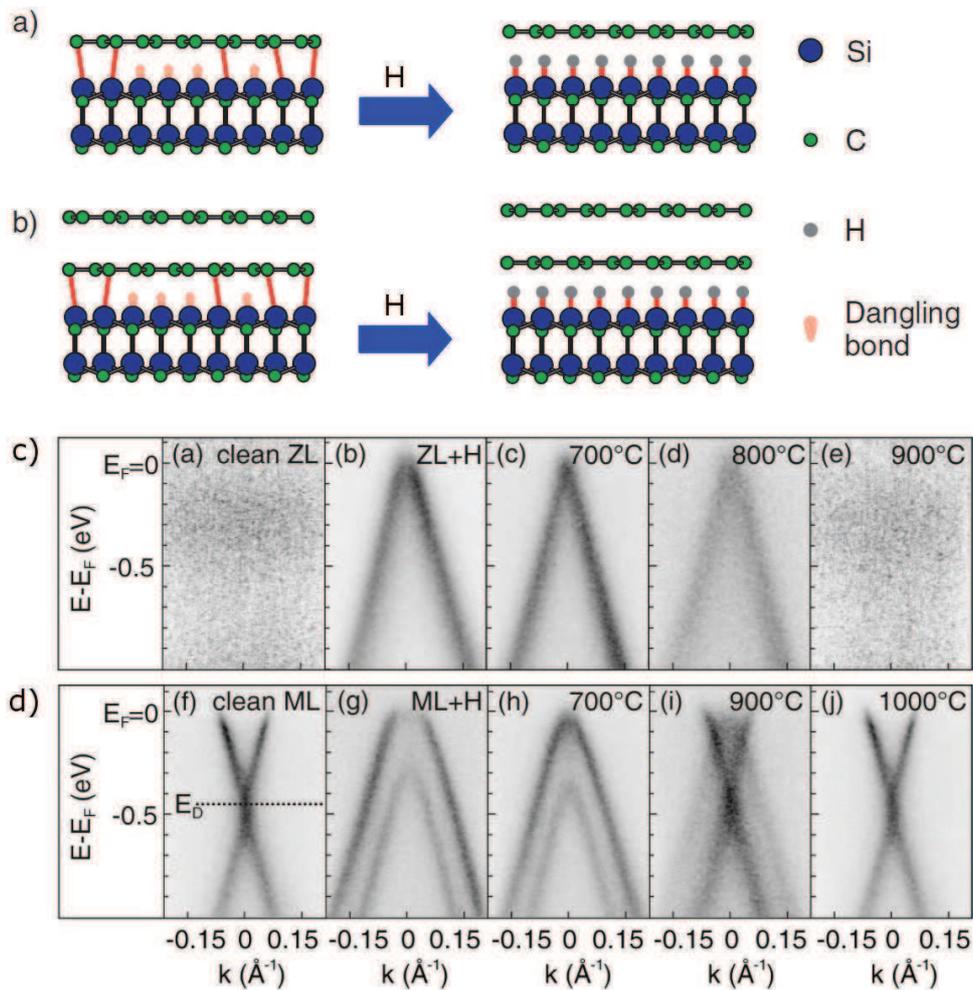


FIGURE 1.18: *Traitement post-croissance par hydrogénation du substrat. (a) et (b) Représentation schématique de l'opération pour un système à un plan de C et pour un système à deux plans de C. Lors du processus, les liaisons entre le substrat et le plan tampon sont rompues et les liaisons pendantes du substrat sont saturées par les atomes d'H. (c) et (d) Suivi en ARPES de l'opération, pour des températures croissantes. (c) Le plan tampon se transforme en plan de graphène neutre et découplé (structure en cône de Dirac). (d) Dans le cas de deux plans riches en C (graphène peu perturbé, dopé, sur plan tampon), l'opération fait apparaître un biplan AB découplé du substrat, non dopé. L'opération est réversible à suffisamment haute température de recuit. Images issues de [76].*

1.3.2.4 Le graphène sur $SiC(000\bar{1})$ (face C)

Propriétés structurales Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, les comportements des deux faces sont très différents lorsqu'on les soumet à des recuits sous hautes températures. On observe notamment figure 1.14 que la succession des reconstructions qui apparaissent en surface pour une température croissante diffère drastiquement suivant la face considérée. Dans le cas de la face C, après un passage par des phases métastables, on observe successivement les reconstructions (3×3) et $(2 \times 2)_C$. Un modèle de structure complexe pour la reconstruction (3×3) a été proposé en s'appuyant sur des mesures STM [80]. Pour l'instant, aucune autre méthode n'a pu confirmer sa véracité. Un modèle beaucoup moins complexe pour la reconstruction $(2 \times 2)_C$, composé d'un adatome de Si par maille de la reconstruction, a été proposé dans [81], grâce à une analyse en diffraction à électrons lents de la surface. Signalons que les deux reconstructions coexistent à la surface des échantillons et leur proportion dépend fortement des conditions de préparation, la proportion en (3×3) diminuant avec la température de recuit [82]. Nous verrons que ces reconstructions tiennent un rôle central dans ce travail, et nous en donnerons une étude détaillée chapitre 3.

La graphitisation de la surface intervient à température plus basse que sur la face Si ($1100^\circ C$ sous UHV). En comparaison à cette dernière, aucun signe de la structure en $6R3$ (plan tampon) n'a été observé. En revanche, aux premiers stades de la graphitisation, le signal provenant des reconstructions évoquées ci-dessus est toujours visible, en proportions variables selon les conditions de préparation [82, 67]. Le signal graphitique apparaît sous la forme d'un cercle d'intensité modulée [22, 58, 59, 67, 82], indiquant un certain désordre rotationnel autour de l'axe $[0001]$ du SiC.

En STM, sur des échantillons multiplans fabriqués sous UHV, une étude effectuée au sein du groupe lors de la thèse de F. Varchon a montré elle aussi l'existence d'un désordre rotationnel interplan [28]. Ce désordre se manifeste par des figures de moiré dont la période dépend de l'angle de rotation de l'empilement des deux plans en surface de l'échantillon. Sur la figure 1.19 (a), le domaine de gauche présente deux plans en surface sans rotation, le domaine de droite présente deux plans en surface avec rotation (la rotation entre les deux domaines a lieu dans le plan sub-surface). Sur ce dernier, on observe une superstructure de période 2,25 nm qui correspond à une figure de moiré. Le phénomène de moiré, qui apparaît lors de la composition de deux réseaux périodiques, sera présenté plus en détails chapitre 3. Remarquons que le contraste A/B symétrique observé figures 1.19 (d) et (e) sur les plans tournés (et asymétrique figures 1.19 (b) et (c)) est cohérent avec un découplage électronique des plans par empilement en rotation dont nous avons parlé dans la partie 1.2.2.3. La figure 1.19 (f) donne une représentation schématique de l'empilement des deux plans en surface de la partie de droite de l'image (qui correspond à un empilement avec une rotation d'environ 6°). Cette configuration comporte des zones d'empilement AA (en bord de pseudo-cellule du moiré représentée en rouge), des zones d'empilement Bernal et empilements intermédiaires.

Remarquons enfin que la morphologie des échantillons dépend très fortement des conditions de préparation. Les domaines de même orientation cristalline sont beaucoup plus grands (de taille macroscopique [83]) pour des échantillons préparés sous vide secondaire (10^{-5} mbar) et à haute température ($1430^\circ C$) que pour des échantillons préparés sous UHV (de taille < 150 nm) [28] à plus basse température ($1150^\circ C$). La répartition des orientations préférentielles dépend elle aussi des conditions de préparation en pression et en température. La maîtrise de la croissance pour améliorer la morphologie des échantillons constitue

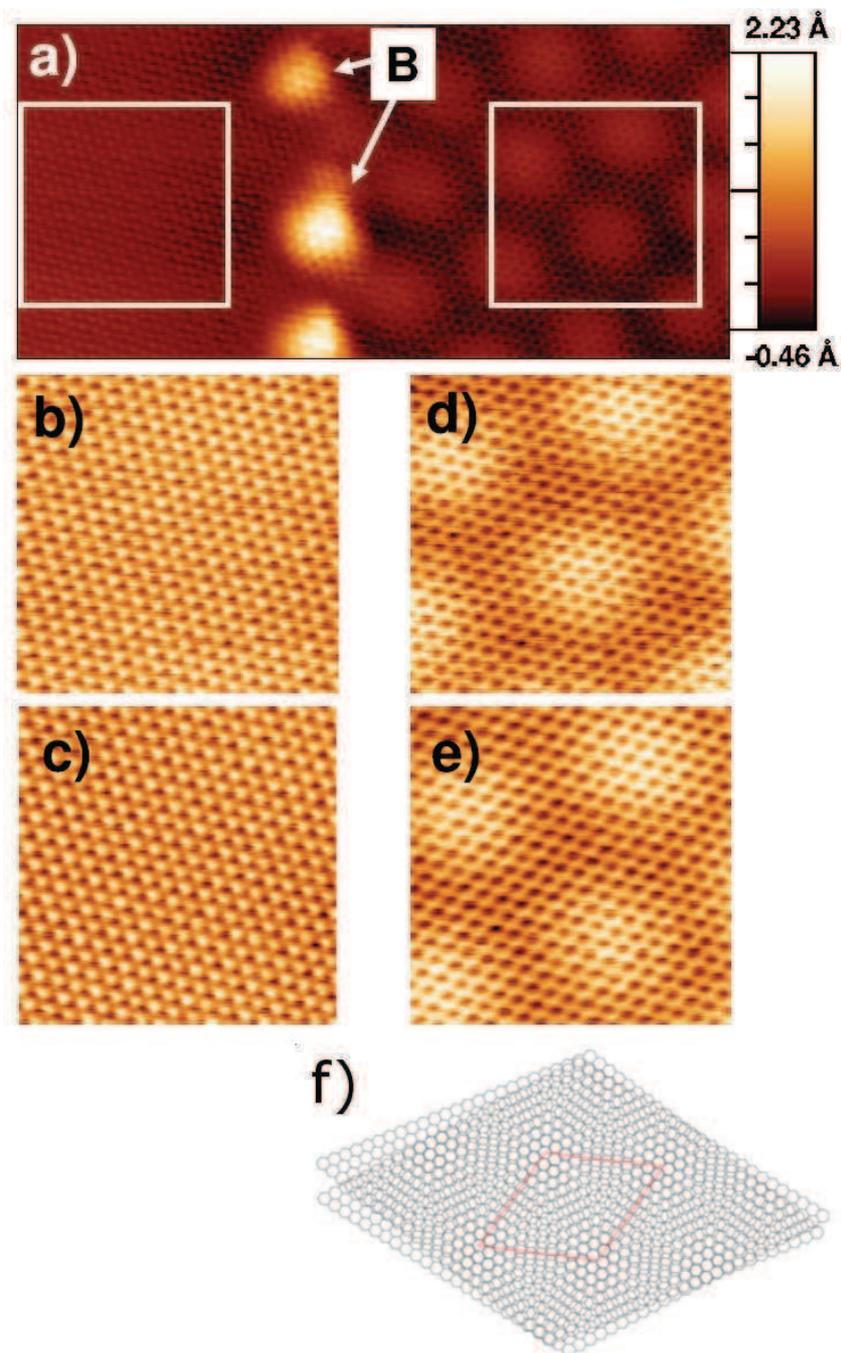


FIGURE 1.19: Observation du désordre rotationnel interplan par STM. (a) Image STM $15 \times 7 \text{ nm}^2$ d'une frontière entre une zone sans moiré (gauche) et avec moiré (droite). $V_S = +0,5 \text{ V}$ et $I_t = 0,4 \text{ nA}$. (b) et (c) Images $4 \times 4 \text{ nm}^2$ de la zone encadrée de gauche pour $V_S = +0,2 \text{ V}$ et $V_S = -0,2 \text{ V}$. (d) et (e) Idem pour la zone encadrée de droite. Image issue de [28]. (f) Représentation schématique de l'empilement des deux plans de graphène en surface de la partie de droite de (a) (qui correspond à un empilement avec une rotation d'environ 6°). La pseudo-cellule unité du moiré est représentée en rouge.

donc un défi important et un sujet d’investigation à part entière (qui sort du cadre de cette thèse). Signalons toutefois que la littérature montre qu’un rapide progrès dans la qualité structurale des films a pu être obtenu grâce à l’optimisation des paramètres de croissance dont nous avons parlé dans la partie 1.3.2.2. En particulier la croissance sous atmosphère confinée donne des couches de graphène de grande qualité cristalline sur la face C [65]. En revanche, ce type d’échantillons montre une certaine hétérogénéité de structure au niveau de l’interface graphène/SiC [84].

Structure atomique à l’interface Comparativement au système graphène sur SiC(0001), les difficultés à maîtriser la croissance de couches minces (≈ 1 plan) sur la face C ainsi que le désordre rotationnel interplan ont compliqué l’analyse de la structure de l’interface graphène/SiC. Quelques tentatives de caractérisation de l’interface ont néanmoins été publiées dans la littérature. La référence [85], montre une étude en diffraction de rayons X de surface sur des échantillons fabriqués sous vide secondaire. Suite à la confrontation des résultats expérimentaux à différents modèles de structure, les auteurs concluent que la distance entre le dernier plan de SiC et le premier plan riche en carbone est très faible ($1,62 \pm 0,08 \text{ \AA}$), indiquant ainsi la présence d’une forte interaction entre le premier plan de carbone et le substrat.

Par ailleurs, le comportement d’un plan graphitique sur la surface tronquée SiC(000 $\bar{1}$) a été calculé en *ab initio* [68]. La supercellule de calcul a été choisie par analogie avec la structure observée pour du graphène sur SiC(0001) c’est à dire un plan de graphène empilé à 30° par rapport au substrat, qui donne lieu à une structure quasi-commensurable en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ par rapport au réseau (1×1) en surface du SiC. Dans cette configuration, la structure relaxée est très similaire à celle calculée pour la face Si. Le premier plan de carbone est en forte interaction avec le substrat et présente une structure mosaïque en pseudo- 6×6 par rapport au SiC. Les zones à l’intérieur des grains correspondent aux zones de coïncidence entre les réseaux du substrat et du graphène, et présentent des liaisons covalentes entre le graphène et le substrat. De la même façon que pour le système face Si, un calcul *ab initio* en géométrie simplifiée [73, 86] montre que ce plan joue le rôle de plan tampon pour le second plan graphitique, qui possède une structure électronique à basse énergie en “cônes de Dirac”.

En réalité, nous verrons au cours de cette thèse que l’existence d’un plan en forte interaction est en contradiction avec nos observations, mais aussi avec des mesures TEM sur échantillons fabriqués sous haute température ($1425 - 1600^\circ\text{C}$) et 100 mbar d’Ar [87]. Ces dernières témoignent d’une distance SiC-premier plan de graphène de $3,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$, incompatible avec une forte interaction avec le substrat. Les auteurs soulignent le fait qu’aucun domaine à séparation graphène/substrat plus petite n’a été observé.

Structure électronique Sur les plans en surface de films minces de graphène, plusieurs études ont montré qu’il existe un découplage électronique interplan efficace. En effet, comme nous l’avons évoqué plus haut, des études théoriques ont expliqué comment la rotation entre deux plans de graphène empilés peut aboutir à leur découplage électronique. Une première étude en absorption optique d’un échantillon multiplan (3-5 plans, issu d’Atlanta) soumis à un champ magnétique a montré un spectre de niveaux de Landau typique d’un plan de graphène isolé, témoignant d’un bon découplage entre les plans [88]. Le spectre de niveaux de Landau typique du graphène a aussi été observé par spectroscopie tunnel sur ce type d’échantillons [29]. Une étude ARPES [89] représentée figure 1.20 (a) a montré la structure

électronique en cônes de Dirac et le faible dopage des plans en surface des échantillons multiplans, indiquant le caractère fortement découplé de ces plans. Le désordre rotationnel au sein de la couche graphitique, à l'origine de ce découplage électronique, se traduit par l'observation de plusieurs structures coniques sur les spectres.

Sur des échantillons à faible couverture (< 1 monoplan de carbone), on a alors accès à des plans de graphène plus proches du substrat et donc potentiellement en interaction avec ce dernier. Des mesures ARPES [67] (spectre représenté figure 1.20 (b) pour une couverture de 0,8 plan de C) montrent la présence de bandes π/π^* typiques du graphène dès le premier plan riche en carbone, réfutant la présence d'un plan tampon riche en C, en forte interaction avec le substrat dans ce système. Le décalage du niveau de Fermi d'environ 0,2 eV montre un dopage en électrons du plan d'environ 10^{12} cm². Ainsi, de la même façon que sur la face Si, il existe un transfert de charge provenant du substrat. Plus généralement, les études dans la littérature font dans la plupart des cas état d'un dopage de type n du graphène par le substrat [67, 65]. On peut remarquer que ce dopage reste toutefois inférieur à celui observé sur la face Si, qui décale le niveau de Fermi environ 0,4 eV au dessus du point de Dirac [16].

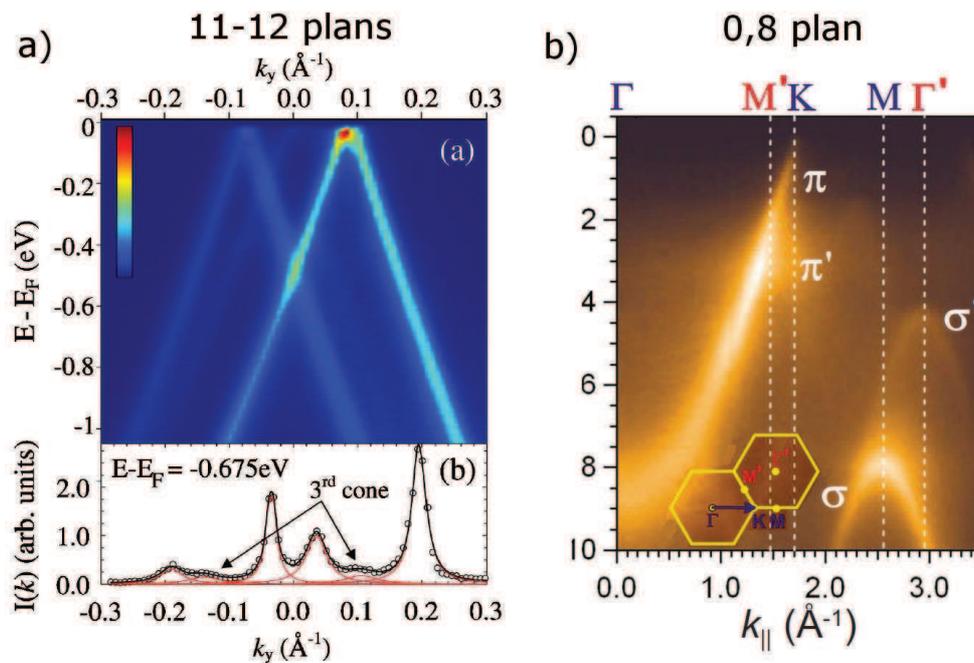


FIGURE 1.20: Caractérisation ARPES des échantillons graphitiques sur face C. (a) Spectre ARPES obtenu sur un échantillon d'épaisseur 11 plans de C. Le scan en k_y est effectué à la perpendiculaire de la direction ΓK , au niveau du point K de la zone de Brillouin d'un plan de graphène empilé à 30° par rapport au substrat. Le spectre est accompagné d'une coupe en $E - E_F = -0,675$ eV qui montre la présence de trois cônes sur le spectre. Image issue de [89]. (b) Spectre ARPES acquis sur un échantillon de couverture 0,8 plans de C. Cette fois, le scan est pris dans la direction ΓK d'un plan de graphène empilé à 30° par rapport au substrat (voir représentation de la zone de Brillouin en insert). On y repère les bandes π et σ d'un premier plan (le spectre comporte les points Γ et K de sa zone de Brillouin) et les bandes π' et σ' d'un autre plan en rotation par rapport au premier (le spectre comporte les points M' et Γ' de sa zone de Brillouin). Le signal du premier plan montre que le point de Dirac est situé à 0,2 eV sous le niveau de Fermi. Image issue de [67].

Propriétés de transport électronique Les premières mesures en transport sur cette surface ont été effectuées sur des films minces comportant plusieurs plans de carbone, fabriqués dans un four de recuit à induction [4]. Les mobilités mesurées sur ces échantillons sont bien supérieures à celles mesurées sur la face Si et supérieures à celles mesurées pour du graphène exfolié déposé sur SiO_2 ($27\,000\text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ [4]). De plus, l'étude des oscillations Shubnikov de Haas témoignent d'un spectre de niveaux de Landau typique du graphène [4] *. Le fait que l'on mesure des propriétés en transport typiques du graphène sur ces films minces semble paradoxal. En réalité, il peut s'expliquer grâce aux études théoriques (partie 1.2.2.3) et expérimentales (voir paragraphe précédent) des systèmes de plans de graphène empilés en rotation que nous avons présentées. Le désordre rotationnel entre les plans de graphène existant dans les films minces graphitiques sur SiC face C permet ainsi le découplage électronique de ces plans.

Un second argument important porte sur le nombre de plans supposés participer au transport dans ces couches. Comme le montrent les mesures ARPES sur des échantillons faiblement recouverts de graphène présentés paragraphe précédent, il existe un dopage en électrons par transfert de charge du substrat. Or les mesures de structure de bande sur un biplan de carbone effectuées sur les échantillons face Si (voir paragraphe 1.3.2.3) ont montré que la charge transférée par le substrat est rapidement écrantée par les plans de carbone eux-mêmes. On en conclut, pour les films obtenus sur face C, que seuls les 2-3 plans les plus proches du substrat sont dopés en électrons, les autres sont neutres avec un niveau de Fermi proche du point de Dirac. Ainsi, les auteurs de [4] considèrent que seuls ces plans proches du substrat participent au transport électronique dans leurs dispositifs.

En revanche, le mécanisme de découplage entre les plans qui participent au transport et le substrat n'a pas encore été élucidé. Toutefois, les études présentées dans la littérature que nous avons citées plus haut semblent indiquer l'absence de plan tampon riche en C en $6R3$ dans ce système. Le mécanisme de découplage est donc vraisemblablement différent de celui observé sur la face Si.

1.4 Conclusion et problématique

Dans ce chapitre, nous avons vu comment la structure atomique bidimensionnelle d'atomes de C arrangés en nids d'abeille du graphène implique une structure électronique étonnante pour ses porteurs de charge. En effet, le recouvrement des orbitales p_z de ses atomes aboutit à la formation de bandes π et π^* qui présentent une structure en "cônes de Dirac" pour les excitations de basse énergie, aux points K et K' de la zone de Brillouin du cristal. Le graphène neutre est un semi-métal, son niveau de Fermi coïncide avec le point de rencontre des bandes π/π^* , le point de Dirac. A cela s'ajoute des propriétés de symétrie de la fonction d'onde, que l'on décrit grâce à l'introduction de la notion de "pseudospin". Ce pseudospin provient de la présence des deux sous réseaux atomiques A/B dans la structure cristalline. Lorsque la symétrie de ces derniers est respectée, l'impulsion et le pseudospin sont reliés par la conservation de la chiralité (ou hélicité) $\hat{h} = \frac{1}{2}\sigma \cdot \frac{\mathbf{p}}{\|\mathbf{p}\|}$. Cet ensemble de propriétés font que l'on dit que les porteurs de charge dans le graphène se comportent comme des "fermions de Dirac sans masse chiraux". La structure électronique exotique de ce cristal était connue

*. les premières mesures sur des échantillons très épais montraient toutefois des oscillations Shubnikov de Haas faibles.

depuis bien longtemps grâce au calcul de Wallace en 1947. Cependant, il a fallu attendre 2004 pour en avoir la preuve expérimentale.

Les techniques de nanofabrication modernes ont permis à A. Geim et K. Novoselov et en parallèle à P. Kim et son équipe de procéder à des mesures de magnéto-transport sur des feuillets de monoplan de graphène exfoliés mécaniquement à partir d'un cristal de graphite puis déposé sur substrat de SiO_2/Si^+ . Il s'est avéré que ce cristal d'une finesse ultime est particulièrement conducteur et que sa densité de porteur (électrons ou trous) est facilement contrôlable par effet de champ. Sous champ magnétique, l'observation d'un nouvel effet Hall quantique que l'on appelle demi-entier est venue confirmer les prédictions théoriques de structure électronique exotique. En plus de ses propriétés électroniques, ce matériau accumule les propriétés hors du commun. Il est 100 fois plus résistant que l'acier, optiquement transparent et conduit la chaleur 10 fois plus efficacement que le cuivre. C'est pourquoi, en plus de susciter l'intérêt des scientifiques par sa structure électronique exotique, on lui prédit une grande variété d'applications.

Après les premières mesures qui ont prouvé l'existence et les propriétés du graphène, un effort d'amélioration du système de type graphène reporté sur substrat a rapidement porté ses fruits. Des films minces macroscopiques de graphène ont été obtenus par croissance sur substrat métallique sacrificiel, en conservant des mobilités de porteurs raisonnables (pour un usage comme électrode transparente par exemple). L'utilisation d'un autre substrat, le $h-BN$, ou encore les mesures en transport sur graphène suspendu ont elles montré une nette amélioration des mobilités de porteurs, témoignant de l'importance du substrat dans les propriétés de transport du graphène.

En parallèle de la méthode de production de graphène reporté, et ce dès 2004, il a été montré par W. de Heer et son équipe que l'on pouvait obtenir des couches minces graphitiques voire même du monoplan de graphène directement sur SiC par désorption du Si en surface. Cette méthode de fabrication permet de réduire fortement le nombre d'étapes de fabrication par rapport au graphène reporté. C'est cette méthode de fabrication que nous avons employée dans ce travail.

Nos substrats sont des monocristaux de SiC hexagonal, de polytype $6H$. Ce cristal est polaire, on distingue les faces SiC(0001) (face Si) et SiC(000 $\bar{1}$) (face C). Ces deux faces présentent des caractéristiques physico-chimiques et donc un comportement en graphitisation très différent. La graphitisation de la face Si, relativement aisée à maîtriser, a largement été étudiée. Le mécanisme de découplage du plan de graphène sur ce substrat a été élucidé. La présence d'un premier plan riche en C fortement couplé au substrat assure le découplage d'un deuxième plan graphitique. Ce dernier montre alors une structure électronique en cônes de Dirac et présente un dopage en électrons par transfert de charge du substrat. Plus tard, il a été montré qu'il était possible de découpler le premier plan de C en forte interaction avec le substrat par intercalation d'hydrogène. L'hydrogène ayant pour effet de passiver le SiC, le graphène ainsi obtenu présente une structure très proche du graphène idéal, non dopé. Malgré ces améliorations, les mobilités de porteurs dans ces dispositifs ne sont pas aussi grandes que dans le cas du graphène exfolié par exemple.

En réalité, dès les premières mesures, les films minces produits par graphitisation de la face C ont montré les meilleures mobilités et des propriétés typiques du graphène isolé (spectre de niveaux de Landau). Ces caractéristiques ont en partie été expliquées. Il a été montré que le désordre rotationnel interplan existant dans ces échantillons aboutit au découplage électronique des plans. De plus, l'écrantage électrostatique par les plans de graphène

est suffisamment efficace pour que seuls les 2-3 plans proches du substrat soient dopés en électrons par transfert de charge. Les autres plans étant neutres, il est postulé que seuls les plans d'interface participent au transport. Il reste cependant un certain nombre de questions en suspens concernant ce système auxquelles nous avons tenté de répondre. A savoir :

- Quel est le mécanisme de découplage entre le substrat et les plans graphitiques de l'interface ?
- Existe-t-il une structure similaire au plan tampon observé sur la face Si ?
- Si non, quelle est la structure de cette interface et quels sont ses défauts ?
- Le découplage graphène/substrat est-il efficace ?
- Quelles modifications pourrait-on apporter à la structure de l'interface pour modifier la structure du premier plan de C ?
- Est-il possible, par analogie avec les expériences sur la face Si, de passer le substrat par hydrogénation ?

Pour répondre à ces questions, nous utiliserons une technique expérimentale, la microscopie à effet tunnel, combinée à une technique numérique, les calculs *ab initio*. Ces techniques complémentaires permettant d'étudier la structure atomique et électronique de nos échantillons seront présentées au cours du chapitre suivant. Le chapitre 3 présentera essentiellement la structure des échantillons, avec les deux structures d'interface, à savoir les reconstructions (3×3) et $(2 \times 2)_C$ du SiC(000 $\bar{1}$). Les chapitres 4 et 5 traiteront enfin de l'évaluation de l'interaction graphène/substrat pour chacune des interfaces. Dans le chapitre 5, nous considérerons aussi les défauts d'interface et l'intercalation d'hydrogène en vue du découplage graphène/substrat, par analogie avec les expériences sur la face Si.

Bibliographie

- [1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :109, 2009.
- [2] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71(9) :622, 1947.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 2004.
- [4] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777) :1191, 2006.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Mater.*, 6 :183, 2007.
- [6] A. K. Geim. Graphene : Status and prospects. *Science*, 324(5934) :1530, 2009.
- [7] A. H. Castro Neto and K. Novoselov. New directions in science and technology : two-dimensional crystals. *Reports on Progress in Physics*, 74(8) :082501, 2011.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065) :197, 2005.
- [9] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and Ph. Kim. Experimental observation of quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438 :201, 2005.
- [10] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.*, 6(9) :652, 2007.
- [11] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9) :611, 2010.
- [12] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, and X. Duan. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature*, 467(7313) :305, 2010.
- [13] S. Latil and L. Henrard. Charge carriers in few-layer graphene films. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :036803, 2006.
- [14] C. Bena and G. Montambaux. Remarks on the tight-binding model of graphene. *New J. Phys.*, 11(9) :095003, 2009.
- [15] M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Colloquium* : Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :3045, 2010.
- [16] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nat. Phys.*, 3 :36, 2007.
- [17] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Phys. Rev. B*, 51 :6868, 1995.
- [18] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres. Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Phys. Rev. B*, 80 :045401, 2009.
- [19] E. McCann. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 74 :161403, 2006.

- [20] H. Min, B. Sahu, S. K. Banerjee, and A. H. MacDonald. *Ab initio* theory of gate induced gaps in graphene bilayers. *Phys. Rev. B*, 75 :155115, 2007.
- [21] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313(5789) :951, 2006.
- [22] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad. Why multilayer graphene on 4H-SiC(000 $\bar{1}$) behaves like a single sheet of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 100(12) :125504, 2008.
- [23] S. Latil, V. Meunier, and L. Henrard. Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers : *Ab initio* calculations and experimental fingerprints. *Phys. Rev. B*, 76 :201402, 2007.
- [24] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Graphene bilayer with a twist : Electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :256802, 2007.
- [25] G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, and L. Magaud. Localization of Dirac electrons in rotated graphene bilayers. *Nano Lett.*, 10(3) :804, 2010.
- [26] G. Li, A. Luican, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto, A. Reina, J. Kong, and E. Y. Andrei. Observation of van Hove singularities in twisted graphene layers. *Nat. Phys.*, 6(2) :109, November 2009.
- [27] A. Luican, G. Li, A. Reina, J. Kong, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and E. Y. Andrei. Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :126802, 2011.
- [28] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veullen. Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000 $\bar{1}$) : A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(16) :165415, 2008.
- [29] D. L. Miller, K. D. Kubista, G. M. Rutter, M. Ruan, W. A. de Heer, Ph. N. First, and J. A. Stroscio. Observing the quantization of zero mass carriers in graphene. *Science*, 324(5929) :924, 2009.
- [30] H. P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann. Thinnest carbon films. *Z. Naturforsch.*, 17b :150, 1962.
- [31] M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Review : Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 30 :139, 1981.
- [32] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :187401, 2006.
- [33] Z. Jiang, Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Quantum Hall effect in graphene. *Solid State Commun.*, 143(1) :14, 2007.
- [34] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*, 146(9) :351, 2008.
- [35] W. Poirier and F. Schopfer. Can graphene set new standards? *Nat. Nano.*, 5 :171, 2010.

- [36] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817) :1379, 2007.
- [37] H. Suzuura and T. Ando. Crossover from symplectic to orthogonal class in a two-dimensional honeycomb lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :266603, 2002.
- [38] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger, and W. A. de Heer. Weak antilocalization in epitaxial graphene : Evidence for chiral electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :136801, 2007.
- [39] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, and A. K. Savchenko. Weak localization in graphene flakes. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :056802, 2008.
- [40] F. V. Tikhonenko, A. A. Kozikov, A. K. Savchenko, and R. V. Gorbachev. Transition between electron localization and antilocalization in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :226801, Nov 2009.
- [41] E. McCann, K. Kechedzhi, Vladimir I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, and B. L. Altshuler. Weak-localization magnetoresistance and valley symmetry in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :146805, 2006.
- [42] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, and A. K. Geim. Strong suppression of weak localization in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :016801, 2006.
- [43] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. C. Neto, and M. F. Crommie. Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles. *Science*, 329 :544, 2010.
- [44] A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson. Intrinsic ripples in graphene. *Nat. Mater.*, 6 :858, 2007.
- [45] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446 :60, 2007.
- [46] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881) :1308, 2008.
- [47] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet. Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603(10-12) :1841, 2009.
- [48] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, Ph. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230) :706, 2009.
- [49] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932) :1312, 2009.
- [50] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, and D. A. Muller. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 469(7330) :389, 2011.
- [51] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*, 21 :3324, 2011.

- [52] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nano.*, 5(10) :722, 2010.
- [53] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and Brian J. LeRoy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.*, 10(4) :282, 2011.
- [54] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, and A. Zettl. Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 98(24) :242105, 2011.
- [55] G. Baffou. *Light emission induced by scanning tunneling microscopy and the study of the electronic, chemical and optical properties of the 6H-SiC(0001)3 × 3 silicon carbide surface*. PhD thesis, Université Paris XI- UFR scientifique d'Orsay, 2007.
- [56] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, and A. van Tooren. LEED and auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf. Sci.*, 48(2) :463, 1975.
- [57] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001) : interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B*, 58(24) :16396, 1998.
- [58] I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever. High-temperature graphitization of the 6H-SiC(000 $\bar{1}$) face. *Surf. Sci.*, 442 :9, 1999.
- [59] I. Forbeaux, J. M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, and J. M. Debever. Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces. *Appl. Surf. Sci.*, 162 :406, 2000.
- [60] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and Th. Seyller. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.*, 8(3) :203, 2009.
- [61] J. L. Tedesco, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, J. K. Hite, Y. Yang, K. M. Daniels, R. L. Myers-Ward, Jr. C. R. Eddy, J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M. T. Wetherington, P. M. Campbell, and D. K. Gaskill. Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC. *Appl. Phys. Lett.*, 96(22) :222103, 2010.
- [62] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, and U. Starke. Functional surface reconstructions of hexagonal SiC. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 16(17) :S1705, 2004.
- [63] W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Han-kinson, and E. H. Conrad. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. 2011. arXiv :1103.3552.
- [64] R. M. Tromp and J. B. Hannon. Thermodynamics and kinetics of graphene growth on SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 102(10) :106104, 2009.
- [65] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, M. Sprinkle, Y. Hu, M. Ruan, J. A. Stroscio, P. N. First, R. Haddon, B. Piot, C. Faugeras, M. Potemski, and J.-S. Moon. Epitaxial graphene electronic structure and transport. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43(37) :374007, 2010.

- [66] F. Varchon. *Propriété électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [67] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155303, 2008.
- [68] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veillen, and L. Magaud. Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 77(23) :235412, 2008.
- [69] G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, E. A. A. Jarvis, M. D. Stiles, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio. Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(23) :235416, 2007.
- [70] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J.-Y. Veillen. Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(4) :041403(R), 2007.
- [71] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, and W. A. de Heer et al. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature Mater.*, 6 :770, 2007.
- [72] A. Bostwick, F. Speck, T. Seyller, K. Horn, M. Polini, R. Asgari, A. H. MacDonald, and E. Rotenberg. Observation of plasmarons in quasi-freestanding doped graphene. *Science*, 328(5981) :999, 2010.
- [73] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veillen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC : Effect of the substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :126805, 2007.
- [74] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y.-W. Son. Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :176802, 2008.
- [75] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :206802, 2007.
- [76] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke. Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation. *Phys. Rev. Lett.*, 103(24) :246804, 2009.
- [77] Bora Lee, Seungwu Han, and Yong-Sung Kim. First-principles study of preferential sites of hydrogen incorporated in epitaxial graphene on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B*, 81(7) :075432, 2010.
- [78] D. Waldmann, J. Jobst, F. Speck, T. Seyller, M. Krieger, and H. B. Weber. Bottom-gated epitaxial graphene. *Nature Mater.*, 10(5) :357, 2011.
- [79] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez. Epitaxial graphene. *Solid State Comm.*, 143(1-2) :92, 2007.
- [80] H. E. Hoster, M. A. Kulakov, and B. Bullemer. Morphology and atomic structure of the 6H-SiC(000 $\bar{1}$) 3×3 surface reconstruction. *Surf. Sci. Lett.*, 382 :658, 1997.
- [81] A. Seubert, J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, and K. Heinz. In situ surface phases and silicon-adatom geometry of the $(2 \times 2)_C$ structure on 6H-SiC(000 $\bar{1}$). *Surf. Sci.*, 454 :45, 2000.

- [82] J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, and K. Heinz. Stable surface reconstructions on 6H-SiC(000 $\bar{1}$). *Mat. Sci. Eng. B*, 61 :207, 1999.
- [83] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, H. Tinkey, M. C. Clark, P. Soukiassian, D. Martinotti, J. Hass, and E. H. Conrad. Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC(000 $\bar{1}$) surface ; structure and electronic properties. *J. of Phys. D : Appl. Phys.*, 43(37) :374006, 2010.
- [84] C. Mathieu, N. Barrett, J. Rault, Y. Y. Mi, B. Zhang, W. A. de Heer, C. Berger, E. H. Conrad, and O. Renault. Microscopic correlation between chemical and electronic states in epitaxial graphene on SiC(000 $\bar{1}$). *Phys. Rev. B*, 83 :235436, 2011.
- [85] J. Hass, R. Feng, J. E. Millán-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P. N. First, W. A. de Heer, E. H. Conrad, and C. Berger. Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(000 $\bar{1}$) system as determined by surface x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 75 :214109, 2007.
- [86] A. Mattausch and O. Pankratov. *Ab Initio* study of graphene on SiC. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :076802, 2007.
- [87] J. Borysiuk, R. Bożek, K. Grodecki, A. Wyszmołek, W. Strupiński, R. Stępniewski, and J. M. Baranowski. Transmission electron microscopy investigations of epitaxial graphene on C-terminated 4H-SiC. *J. Appl. Phys.*, 108(1) :013518, 2010.
- [88] M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, and W. A. de Heer. Landau level spectroscopy of ultrathin graphite layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :266405, 2006.
- [89] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, S. Chiang, P. Soukiassian, C. Berger, W. A. de Heer, A. Lanzara, and E. H. Conrad. First direct observation of a nearly ideal graphene band structure. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :226803, 2009.

Chapitre 2

Techniques d'investigation

Sommaire

2.1	Introduction	58
2.2	Techniques expérimentales	58
2.2.1	Microscopie à effet tunnel, contexte théorique	58
2.2.1.1	L'effet tunnel	58
2.2.1.2	L'effet tunnel entre deux métaux, modèle de Bardeen	59
2.2.1.3	L'effet tunnel en géométrie STM, modèle de Tersoff et Hamann	60
2.2.1.4	Expression du courant tunnel en fonction de la tension	62
2.2.1.5	Spectroscopie tunnel	63
2.2.1.6	Température et résolution en énergie	65
2.2.1.7	Les mesures STM sur graphène	66
2.2.2	Dispositif expérimental	67
2.2.2.1	Présentation générale	67
2.2.2.2	Moyens de préparation des échantillons	67
2.2.2.3	Le microscope à effet tunnel	68
2.3	Calculs numériques <i>ab initio</i>	72
2.3.1	Position du problème	72
2.3.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	74
2.3.2.1	Théorèmes fondateurs	74
2.3.2.2	Méthode de résolution autocohérente de Kohn et Sham	75
2.3.2.3	Modèles pour l'énergie d'échange et corrélation	77
2.3.2.4	Optimisation de la structure atomique	79
2.3.3	Mise en œuvre numérique	80
2.3.3.1	Périodicité du système	80
2.3.3.2	Base d'ondes planes pour les états de Kohn-Sham - Pseudopotentiels	80
2.3.3.3	Intégration discrète sur la zone de Brillouin	84
2.3.3.4	Logiciels de calcul	84
2.4	Conclusion	85
	Bibliographie	86

2.1 Introduction

Ce chapitre expose les techniques expérimentales et théoriques utilisées dans cette étude. Les outils de fabrication des échantillons de graphène sur SiC et de caractérisation in situ par microscopie à effet tunnel (STM) seront présentés. Cette technique pionnière a été développée au début des années 1980 par G. Binnig et H. Röhrer [1], et leur a valu le prix Nobel de physique 1986. Elle nous a ouvert les portes du “nanomonde” en permettant de sonder la morphologie et les propriétés électroniques dans l’espace direct de la surface d’échantillons conducteurs avec une résolution allant jusqu’à l’atome. Enfin, son apparition est à l’origine de ce que l’on appelle le domaine des techniques de champ proche.

Par ailleurs, les techniques de calculs numériques *ab initio* seront décrites. Nous verrons qu’elles permettent, pour un système de composition chimique déterminée, de calculer sa structure atomique relaxée, son énergie totale et sa structure électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour laquelle W. Kohn reçut le prix Nobel de chimie 1998, associée aux progrès constants des performances informatiques ont rendu possible l’étude numérique de grands systèmes nécessaire en physique du solide.

Ces deux techniques sont complémentaires. Comme nous le verrons, les données STM contiennent à la fois des informations sur la structure atomique et électronique de la surface des échantillons mais pas directement sur sa composition chimique. Les calculs DFT permettent, pour une structure atomique et une composition chimique proposées, notamment à partir des données expérimentales, de vérifier la pertinence du modèle de structure atomique mais aussi de déconvoluer les effets topographiques et électroniques dans les données STM.

2.2 Techniques expérimentales

2.2.1 Microscopie à effet tunnel, contexte théorique

Dans cette partie, nous allons présenter les notions théoriques essentielles à la compréhension du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les ouvrages [2, 3].

2.2.1.1 L’effet tunnel

L’effet tunnel est un phénomène hautement contre-intuitif car il est d’origine purement quantique. Il découle du principe de dualité onde-corpuscule et prédit qu’une particule d’énergie E a une probabilité non nulle de traverser une barrière de potentiel Φ , même si $\Phi > E$.

Pour l’illustrer, prenons le système simple à une dimension d’un électron libre d’énergie E qui rencontre une barrière de hauteur Φ et de largeur s , avec $\Phi > E$ (cf Figure 2.1). Ce problème se résout en appliquant l’équation de Schrödinger indépendante du temps dans les 3 régions de l’espace délimitées par les deux interfaces du potentiel *. L’électron est alors décrit par une onde (plane) propagatrice dans la première région, par une onde évanescente à l’intérieur de la barrière et à nouveau par une onde propagatrice à la sortie de la barrière, si la barrière est suffisamment étroite. Le processus conserve l’énergie de la particule (tunnel élastique).

*. et en respectant la continuité de la fonction d’onde et de sa dérivée aux interfaces.

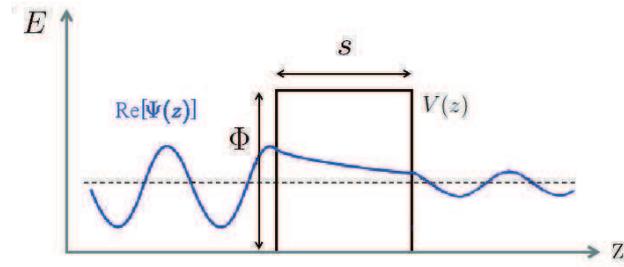


FIGURE 2.1: Représentation schématique de la fonction d'onde $\Psi(z)$ de l'électron traversant la barrière de potentiel $V(z)$.

Il est alors intéressant de calculer la transmissivité de la barrière, définie comme le rapport du courant transmis et du courant incident. Dans l'approximation d'une forte atténuation ($\kappa s \gg 1$) :

$$T \propto e^{-2\kappa s} \quad (2.1)$$

avec κ le taux de décroissance de l'onde évanescente :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m(\Phi - E)}{\hbar^2}} \quad (2.2)$$

Ainsi, pour une barrière effective $\Phi_{eff} = \Phi - E = 4 \text{ eV}$, $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ et une diminution (augmentation) de largeur de barrière de 1 \AA correspond à un accroissement (diminution) d'un ordre de grandeur de la transmission. On comprend donc que la mesure de la modification du courant tunnel entre deux électrodes permet de connaître très précisément la variation de la distance qui les sépare.

2.2.1.2 L'effet tunnel entre deux métaux, modèle de Bardeen

Dans le cas d'une jonction métal-isolant-métal, si l'isolant est suffisamment fin, des électrons transiteront d'un métal à l'autre par effet tunnel. En appliquant une différence de potentiel entre les deux métaux, la probabilité de transiter d'un métal à l'autre par effet tunnel devient asymétrique et on obtient alors un courant tunnel à travers la jonction.

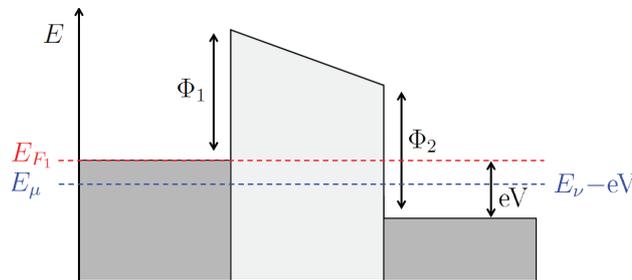


FIGURE 2.2: Schéma d'une jonction tunnel entre deux métaux à $T = 0$. Avec le vide comme isolant, Φ_1 et Φ_2 représentent les travaux de sortie des électrodes.

Dans le cas d'une barrière à forte atténuation, la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre s'applique à ce problème. Dans l'approximation des électrodes indépen-

dantes, le processus tunnel est ici interprété comme dû au recouvrement des fonctions d'onde des deux métaux. La règle d'or de Fermi donne alors l'expression du courant tunnel :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} ((f(E_\mu)[1 - f(E_\nu)] - f(E_\nu)[1 - f(E_\mu)]) |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu + eV)) \quad (2.3)$$

Les indices μ et ν font référence à l'électrode de gauche et droite sur la figure 2.2. $f(E)$ désigne la distribution de Fermi-Dirac. Le δ de Dirac indique que l'énergie est conservée lors du processus de tunnel. Remarquons qu'il existe aussi des cas de tunnel inélastique, qui apparaissent par exemple lorsqu'une interaction électron-phonon a lieu dans le métal près de la jonction. $M_{\mu,\nu}$ désigne un élément de la matrice de tunnel effectif, Bardeen a proposé l'expression suivante [4], à partir de l'opérateur de courant :

$$M_{\mu,\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S d\mathbf{S} [\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*] \quad (2.4)$$

\mathbf{S} représente la surface à travers laquelle le courant tunnel apparaît.

Dans l'approximation de température nulle et de tension tunnel faible, l'expression du courant tunnel se simplifie comme suit :

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu,\nu} (|M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F)) \quad (2.5)$$

avec E_F l'énergie de Fermi.

Nous avons ainsi résolu le problème de l'effet tunnel à une dimension suivant une autre méthode que dans la partie précédente. L'intérêt de cette méthode apparaît pour les jonctions tunnel à géométrie complexe, c'est le cas de la géométrie STM présentée dans la suite.

2.2.1.3 L'effet tunnel en géométrie STM, modèle de Tersoff et Hamann

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, le courant tunnel varie exponentiellement avec la distance entre les deux électrodes. Mesurer ses variations permet de mesurer des différences de hauteur subnanométriques. Afin d'ajouter à cette performance une grande résolution dans le plan, on crée une jonction tunnel entre une pointe métallique à l'apex très fin et la surface de l'échantillon à regarder.

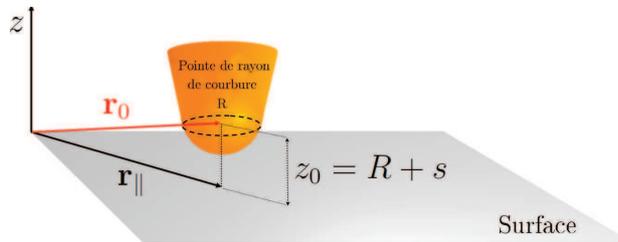


FIGURE 2.3: Schéma de jonction tunnel dans la géométrie STM.

Tersoff et Hamann ont alors proposé une expression du courant tunnel dans cette géométrie [5]. Le calcul se base sur le modèle de Bardeen, en explicitant les fonctions d'onde

dans chaque électrode comme suit :

- Les fonctions d'onde de la surface de l'échantillon dans le vide sont décrites par un état de Bloch parallèle à la surface, modulé par un terme évanescent dans la direction perpendiculaire à la jonction :

$$\Psi_{\nu}^{sample} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{G}} \exp[-\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{G}} z] \exp[i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}] \quad (2.6)$$

- L'indice \parallel indique que l'on se restreint au plan de la surface.

- Les $C_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{G}}$ sont les coefficients de la décomposition en série de Fourier de la composante périodique de surface, avec \mathbf{G} un vecteur arbitraire du réseau réciproque de surface de l'échantillon.

- $\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{G}}^{-1} = (\sqrt{\kappa^2 + |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}|^2})^{-1}$ correspond à la longueur d'atténuation de l'état dans le vide. κ est donné par l'équation 2.2 avec $E = E_F$.

- La pointe est modélisée comme illustré dans la figure 2.3 par un cône d'apex sphérique de rayon R^* . Ses propriétés électroniques sont alors décrites par une fonction d'onde évanescente à symétrie sphérique provenant du centre de la sphère de l'apex (modèle d'orbitale de type s) :

$$\Psi_{\mu}^{tip} = A_{\mu} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|} \quad (2.7)$$

Avec \mathbf{r}_0 la position du centre de la sphère.

Avec ce modèle pour les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon, on calcule explicitement la matrice de transfert du modèle de Bardeen :

$$M_{\mu, \nu} = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} A_{\mu} \Psi_{\nu}^{sample}(\mathbf{r}_0) \quad (2.8)$$

Enfin, le courant s'exprime comme suit :

$$I = \frac{e^2 V}{\hbar} \cdot \frac{(2\pi)^3 \hbar^4}{m^2} \sum_{\mu} (|A_{\mu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_F)) \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\mathbf{r}_0)|^2 (\delta(E_{\nu} - E_F)) \quad (2.9)$$

qui se réécrit sous la forme

$$I = \frac{e^2 V}{\hbar} \beta \rho_t(E_F) \rho_s(\mathbf{r}_0, E_F) \quad (2.10)$$

avec β une constante. Ainsi, le courant est proportionnel à la densité d'états de la pointe au niveau de Fermi $\rho_t(E_F)$ et surtout à la densité d'états locale (LDOS) de l'échantillon évaluée au niveau de Fermi au centre de courbure de la pointe $\rho_s(\mathbf{r}_0, E_F)$.

D'après ce qui précède, le balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon tout en appliquant une faible tension entre eux et en maintenant le courant constant, permet d'obtenir, à travers les déplacements verticaux de la pointe, la surface d'isodensité d'états de l'échantillon (non modifié par la présence de la pointe) à la distance z_0^* de la surface de l'échantillon et à l'énergie E_F .

*. Il s'agit là d'un rayon de courbure effectif lié à la structure électronique de la pointe, il ne représente pas directement la géométrie de la pointe

*. Cette distance est de l'ordre du nm.

Dans le cadre de leur modèle, Tersoff et Hamann ont proposé une évaluation de la résolution latérale du STM [5]. En considérant l'extension spatiale des fonctions d'onde évanescentes

$$\Delta r_{\parallel} \propto \sqrt{2\kappa^{-1}z_0} \approx 1.4\sqrt{R+s} \quad (2.11)$$

avec $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ (d'après 2.2, en prenant pour valeur de la barrière effective à E_F le travail de sortie de l'échantillon qui vaut typiquement 4 eV) et R, D en Å . La résolution est alors de l'ordre de quelques angströms. Remarquons que plus la pointe est effilée et proche de la surface, meilleure sera la résolution. Les effets de géométrie de la pointe sont souvent reconnaissables expérimentalement, l'image étant une convolution de la forme de la pointe et de la topographie de l'échantillon. On peut aussi imaginer avec une pointe multiple à l'échelle atomique ou nanométrique. On observe alors un dédoublement correspondant des structures. Du point de vue de la structure électronique, malgré sa simplicité, le modèle de pointe de type s a montré sa pertinence. De bons accords avec l'expérience ont été obtenus pour des structures de périodicité assez grande comme la surface Au(110) [6]. Cependant, il est possible d'obtenir des résolutions bien meilleures que celle prévue par Tersoff et Hamann [7]. Ceci peut s'interpréter en modélisant la structure électronique de la pointe par une orbitale de moment angulaire supérieur [8], une orbitale p_z par exemple, qui contrairement à l'orbitale s présente un caractère anisotrope.

Tout ceci laisse entrevoir la difficulté d'interprétation des images STM. En effet, le résultat obtenu dépend intrinsèquement des structures atomique et électronique de la pointe, celles-ci n'étant ni connues ni véritablement maîtrisées. Il faut alors disposer d'une assez grande statistique sur les images pour s'assurer une interprétation fiable.

Jusqu'ici, les équations posées sont valables dans les approximations suivantes :

- température nulle
- tension tunnel faible
- électrodes indépendantes
- pointe de type s

Dans ce travail, les données ont été acquises à température ambiante et à différentes tensions tunnel. Il faut donc étudier l'influence de ces deux paramètres sur l'expression du courant tunnel.

2.2.1.4 Expression du courant tunnel en fonction de la tension

Une généralisation simple de l'expression du courant tunnel de Tersoff et Hamann peut être obtenue comme suit :

$$I(\mathbf{r}_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \beta \int_{E_F}^{E_F+eV} dE \rho_s(\mathbf{r}_0, E) \rho_t(E - eV) \quad (2.12)$$

Cependant, cette expression s'applique uniquement pour des tensions tunnel faibles comparées aux travaux de sortie des électrodes, généralement de l'ordre de 4 – 5 eV. Pour des plus grandes tensions, il faut prendre en compte le fait que les électrons, suivant leur énergie, ne perçoivent pas la même hauteur de barrière. D'après Tosatti et Chen [9], cet effet est pris en compte en écrivant :

$$\rho_s(\mathbf{r}_0, E) = \rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E) T(E, V, z) \quad (2.13)$$

avec $\rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E)$ la LDOS de la surface mesurée à la perpendiculaire de la pointe et $T(E, V, z)$ la transmissivité de la barrière déjà présentée équation 2.1.

Habituellement, la transmissivité est exprimée comme suit, dans le modèle électron libre :

$$T(E, V, z) = e^{-2\tilde{\kappa}z} \quad (2.14)$$

avec $\tilde{\kappa}$ le taux de décroissance de l'onde évanescente

$$\tilde{\kappa} = \sqrt{\frac{2m\bar{\Phi}}{\hbar^2}} \quad (2.15)$$

et la hauteur de barrière moyenne WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) :

$$\bar{\Phi} = \frac{\Phi_t + \Phi_s}{2} + \frac{eV}{2} - E = \Phi - E + \frac{eV}{2} \quad (2.16)$$

Au final, on obtient l'expression du courant en fonction de la tension :

$$I(\mathbf{r}_0, V) = \frac{e^2V}{\hbar} \beta \int_{E_F}^{E_F+eV} dE \rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E) \rho_t(E - eV) T(E, V, z) \quad (2.17)$$

Ainsi, comme représenté dans la figure 2.4, les électrons de haute énergie perçoivent une barrière tunnel plus faible que ceux de basse énergie. Par conséquent, leur probabilité de tunneler est comparativement plus élevée. Plus concrètement, pour une tension d'échantillon positive, le tunnel d'électrons de la pointe à E_F^t vers les états $E_F^s + eV$ de l'échantillon seront les plus favorisés. Pour une tension d'échantillon négative, le tunnel d'électrons de l'échantillon à E_F^s vers les états à $E_F^t + eV$ de la pointe seront les plus favorisés. Dans ce qui suit, nous allons voir qu'il est en fait possible de s'affranchir de la dépendance en intégrale sur l'énergie de la LDOS et de procéder ainsi à des mesures spectroscopiques de la densité d'états.

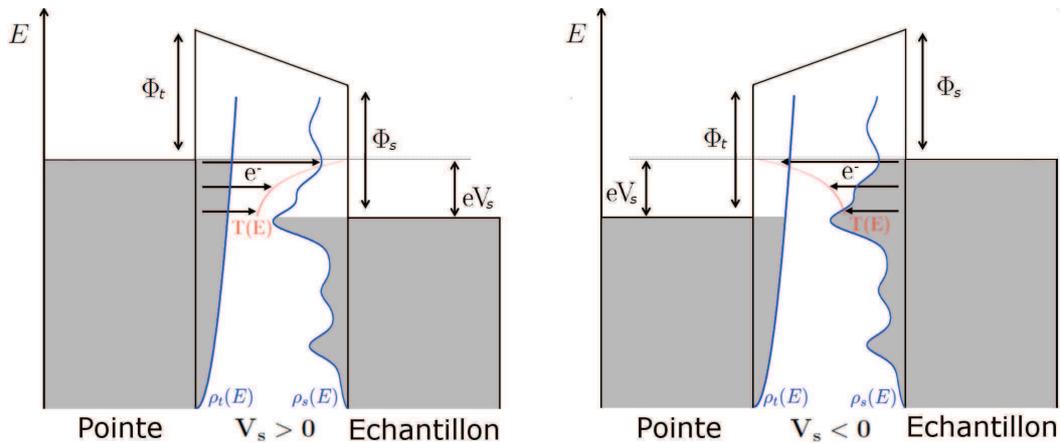


FIGURE 2.4: Représentation schématique du processus de tunnel entre la pointe et l'échantillon pour une tension d'échantillon V_s finie.

2.2.1.5 Spectroscopie tunnel

Considérons maintenant la dérivée première du courant tunnel par rapport à la tension appliquée :

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} \propto & e\rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E_F + eV)T(E_F + eV, V, z)\rho_t(E_F) + e \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_t(E - eV)\rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E) \frac{dT(E, V, z)}{dV} \\ & - e \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \frac{d\rho_t(E - eV)}{dE} \rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E)T(E, V, z) \end{aligned} \quad (2.18)$$

- Le premier terme contient l'information "utile" sur la LDOS en surface de l'échantillon.
- Dans l'approximation d'une densité d'états électronique constante pour la pointe ($\frac{d\rho_t(E)}{dE} \approx 0$), le troisième terme disparaît.
- Le deuxième terme est en fait théoriquement négligeable pour de faibles tensions ($< 0,2$ eV) [10]. Pour les tensions plus élevées, la dépendance en tension de la transmissivité est suffisamment lisse pour que les structures dans les spectres $\frac{dI}{dV}(V)$ puissent être clairement attribuées à la densité d'états de l'échantillon [11]. Le deuxième terme est donc en pratique souvent ignoré car il ne contribue que sous la forme d'un "fond continu" (F. C.) sans structure liée à la DOS. La conductance dynamique tunnel peut finalement s'exprimer ainsi :

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E_F + eV)T(E_F + eV, V, z) + F.C. \quad (2.19)$$

Ce qui signifie, avec les considérations précédentes sur la transmissivité, que la conductance tunnel à la tension V est proportionnelle à la LDOS de l'échantillon à l'énergie $E_F + eV$, modulée par la transmissivité de la barrière T .

Feenstra, Stroscio et Fein [12] ont alors proposé d'étudier plutôt la variation de la conductance normalisée $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V} = \frac{d \ln I}{d \ln V}$ en fonction de V afin de s'affranchir de la dépendance exponentielle de $T(E, V, z)$ en fonction de V qui devient importante pour V grand. Ceci permet donc a priori de mieux décrire la LDOS en surface de l'échantillon. Cependant, cette méthode introduit un certain nombre d'artefacts dans les spectres. Notamment, tous les spectres acquis sur une surface métallique prennent la valeur 1 pour $V_G = 0$ V. Elle est donc à éviter lorsque l'on s'intéresse aux structures de la LDOS à basse tension. Par ailleurs, dans le cas de surfaces semiconductrices à large gap ($> 0,5$ eV) présentant des bords de bande abrupts, en bord de bande le courant tend plus vite vers 0 que la conductance tunnel et I/V n'est plus une bonne estimation du comportement de $T(E, V, z)$ en fonction de V . La conductance normalisée est donc mal définie dans ce cas et des divergences artificielles apparaissent dans les spectres. De plus, on aboutit à une surcorrection des spectres, qui a tendance à ramasser les structures vers E_F . La méthode n'est donc pas adaptée à l'étude de surfaces semiconductrices à grand gap ($> 0,5$ eV). Dans cette étude, on s'intéresse aux structures à basse tension des spectres, qui sont reliées aux états du graphène, mais aussi aux structures à plus haute tension ($V_G > 1$ V) associées à l'interface semiconductrice qui elle présente un grand gap d'états en surface. C'est pourquoi nous avons choisi de ne pas utiliser la méthode de conductance normalisée.

Jusqu'ici, nous avons considéré une température nulle pour les calculs. Une température finie constitue en fait un paramètre important pour la résolution en énergie des spectres. Cet aspect sera détaillé dans le paragraphe qui suit.

2.2.1.6 Température et résolution en énergie

La température a pour effet de modifier la répartition en énergie des électrons autour du niveau de Fermi. Cette répartition est décrite par la distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$, qui donne la probabilité d'occupation d'un état d'énergie E à la température T (cf figure 2.5).

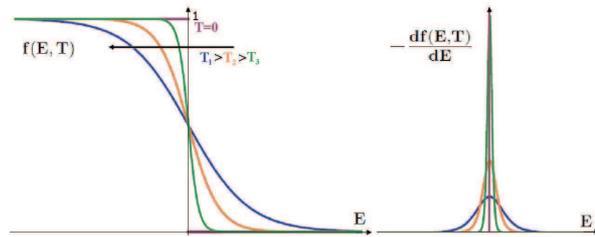


FIGURE 2.5: La distribution de Fermi-Dirac $f(E, T)$ pour différentes températures et les fonctions $-\frac{df(E, T)}{dE}$ correspondantes.

En l'intégrant dans l'expression du courant tunnel, on obtient :

$$I(\mathbf{r}_0, V) = \frac{e^2 V}{\hbar} \beta \int_{-\infty}^{+\infty} dE \rho_s(\mathbf{r}_0, E) \rho_t(E - eV) [f(E - eV, T_t) - f(E, T_s)] \quad (2.20)$$

avec T_t et T_s les températures de la pointe et de l'échantillon. D'après ce qui a été présenté plus haut, la conductance tunnel s'exprime alors comme suit :

$$\frac{dI}{dV} \propto - \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{df(E - eV, T_t)}{dE} \rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E) T(E_F + eV, V, z) \quad (2.21)$$

On identifie cette expression comme le produit de convolution entre la conductance tunnel à température nulle donnée en 2.19 et la fonction $-\frac{df(E - eV, T_t)}{dE}$ représentée figure 2.5. Cette dernière ressemble à une gaussienne centrée en $E = eV$ de largeur environ $3,5 kT$. C'est cet élargissement qui caractérise la résolution en énergie de la spectroscopie tunnel à température finie. Remarquons que plus la température est basse plus cette fonction se rapproche de la distribution de Dirac, élément neutre du produit de convolution. On retrouve alors l'expression 2.19.

Dans ce travail, les mesures STM sont faites à température ambiante, notre dispositif expérimental ne permettant pas de refroidir la pointe. Les structures de $\rho_s(\mathbf{r}_{\parallel}, E)$ subissent par conséquent un élargissement thermique d'environ 100 meV.

2.2.1.7 Les mesures STM sur graphène

Dans certains cas, dont celui du graphène, il faut prendre en compte la structure de bande de la surface étudiée dans l'expression de la transmissivité de la barrière tunnel en y introduisant le vecteur d'onde de Bloch \mathbf{k}_{\parallel} . Dans le modèle des électrons libres, on a (équation 2.2) :

$$\Phi - E_z = \frac{\hbar}{2m} \kappa^2 \quad (2.22)$$

Avec $E_z = E - E_{\parallel}(\mathbf{k}_{\parallel})$ et $E_{\parallel}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*}$ on trouve finalement le taux de décroissance de l'onde évanescente modifié :

$$\tilde{\kappa}^2 = \mathbf{k}_{\parallel}^2 + \frac{2m^* \bar{\Phi}}{\hbar^2} \quad (2.23)$$

avec $\bar{\Phi}$ donné par l'équation 2.16 en prenant E l'énergie totale de l'électron. $\tilde{\kappa}$ est à réintroduire dans l'expression de la transmissivité 2.1. Ainsi, plus la composante dans le plan de la surface du vecteur d'onde à une énergie donnée (par exemple l'énergie de Fermi) sera grande, plus la transmissivité tunnel sera atténuée. Comme présenté dans le chapitre précédent partie 1.2, les états du graphène proche du niveau de Fermi sont situés en bord de zone de Brillouin et présentent des vecteurs k_{\parallel} grands, de l'ordre de $1,7 \text{ \AA}^{-1}$. En conséquence, leur composante évanescente présente une longueur d'atténuation plus courte qu'elle ne l'aurait été pour des états situés en centre de zone de Brillouin.

En lien avec ceci, l'existence d'un processus de tunnel inélastique dans le graphène a été évoquée récemment [13, 14]. Cette proposition se base sur l'observation en spectroscopie tunnel d'un quasi-gap centré sur E_F de largeur 130 meV. Ce quasi-gap est une conséquence de la courte longueur d'atténuation des états en bord de zone de Brillouin qui défavorise le canal élastique. Cette structure n'est néanmoins pas observée systématiquement. Remarquons aussi que lors de mesures à température ambiante, il est impossible de résoudre une telle structure.

Enfin, intéressons nous au cas du graphite, système très proche du graphène et un des premiers à avoir été étudié en STM. La compréhension des données STM sur ce système a demandé quelques compléments au modèle de Tersoff et Hamann [15]. Sa structure électronique particulière, présentant des états uniquement en bord de zone de Brillouin, implique une meilleure résolution que celle attendue pour des états de centre de zone [16] et une plus grande corrugation [17]. En effet, κ est remplacé par $\tilde{\kappa}$ (équation 2.23) dans l'équation 2.11. Ceci explique que l'on puisse résoudre la maille du graphite, de paramètre $2,46 \text{ \AA}$ seulement. Les calculs présentés dans [18] montrent aussi une forte dépendance de la corrugation en fonction de la structure électronique de la pointe, et donc une déviation par rapport au modèle de pointe d'orbitale s de Tersoff et Hamann. Enfin, les corrugations très élevées (juqu'à 10 \AA) qui ont pu être mesurées ont en fait été interprétées comme provenant d'une interaction mécanique par le biais de contaminants [19] à la surface. En effet, ce phénomène ne s'observe qu'hors ultra-vide.

Une étude théorique récente traite par ailleurs d'anomalies d'imagerie [20] liées à l'introduction de phénomènes d'interaction non considérés par Tersoff et Hamann, qui peuvent apparaître pour de faibles distances pointe-surface favorisées par les particularités électroniques du graphite citées plus haut. Une autre étude récente expérimentale montre par exemple qu'une interaction attractive entre la pointe et le dernier plan de graphène peut apparaître sur du graphite turbostratique dans certaines conditions d'imagerie. Le couplage

interplan dans le graphite est effectivement faible, surtout pour du graphite présentant un désordre rotationnel interplan, et l'interaction pointe-surface est telle qu'il y a découplage entre les deux derniers plans de graphène [21], changeant ainsi localement le contraste atomique. Il existe ainsi de nombreux travaux sur l'imagerie du graphite dans la littérature et c'est un sujet qui aujourd'hui encore est d'actualité. Encore une fois, ces considérations indiquent qu'il faudra garder un œil critique sur les mesures STM et se baser sur une statistique suffisamment grande de mesures pour les interpréter.

2.2.2 Dispositif expérimental

2.2.2.1 Présentation générale

Nous disposons d'un groupe ultra-vide, avec une pression de base de 5×10^{-11} mbar, comprenant une chambre de préparation et une chambre d'étude STM séparées par une vanne. Ce genre d'ensemble est typique de l'étude des surfaces. Il permet une analyse in situ sous ultra-vide, minimisant ainsi la dégradation de la surface à étudier par les molécules extérieures.

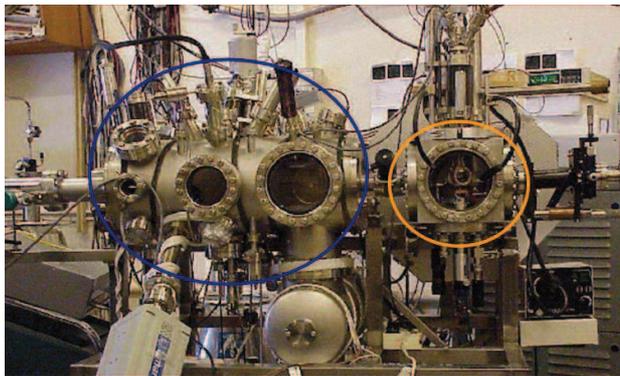


FIGURE 2.6: Groupe ultra-vide. La chambre de préparation est indiquée en bleu, la chambre d'analyse STM est indiquée en orange.

2.2.2.2 Moyens de préparation des échantillons

Afin de nettoyer et préparer les échantillons, nous utilisons un chauffage à bombardement électronique en face arrière. Un filament est approché de l'arrière de l'échantillon, auquel une haute tension positive est appliquée afin d'accélérer et guider les électrons émis thermoélectriquement par le filament. Le contrôle du chauffage se fait en terme de puissance du flux d'électrons émis *. Ce type de chauffage permet d'atteindre de hautes températures, ce qui est indispensable pour la graphitisation du SiC. Un évaporateur de Si fonctionnant sur le même principe de chauffage permet de débarrasser l'échantillon de SiC de son oxyde de surface par recuit sous flux en début de processus de fabrication des échantillons. Lors de la préparation, la pression dans la chambre est améliorée grâce à un piège cryogénique fonctionnant à l'azote liquide complété par un sublimateur de Ti.

*. la température a été calibrée sur un échantillon de Si de même épaisseur, le SiC étant transparent, il n'est pas possible de mesurer sa température à l'aide d'un pyromètre.

Afin de contrôler le déroulement de la croissance des échantillons, nous disposons d'outils de caractérisation de surface. Le spectromètre Auger permet d'estimer la composition chimique de la surface de l'échantillon et le diffractomètre à électrons lents donne accès à sa cristallographie. La procédure de fabrication des échantillons sera détaillée chapitre 3 partie 3.1.

2.2.2.3 Le microscope à effet tunnel

Jusqu'à présent, nous avons vu les fondements théoriques sur lesquels se base la microscopie tunnel. Nous allons maintenant décrire les éléments qui constituent l'appareil ainsi que son fonctionnement.

Principe de fonctionnement La figure 2.7 donne une représentation schématique du microscope à effet tunnel. La jonction tunnel est constituée de la pointe métallique et de l'échantillon séparés par environ 1 nm de vide. Les pointes sont fabriquées à base de fil de platine-iridium de 0,25 mm de diamètre coupés aux ciseaux. Afin de faire apparaître un courant tunnel, on applique une tension V_s à l'échantillon, qui varie de quelques dizaines de millivolts à quelques volts. Le courant tunnel capté par la pointe est alors mesuré, amplifié et évalué par une boucle de régulation. Celle-ci maintient le courant tunnel constant à sa valeur de consigne en ajustant la largeur de la jonction par la contraction ou l'extension $\Delta Z(x, y)$ du tube piézoélectrique qui maintient la pointe. Les céramiques piézoélectriques occupent un rôle central dans l'appareil car elles permettent les déplacements à l'échelle subnanométrique nécessaires à cette microscopie de haute résolution. Afin d'obtenir une cartographie de la surface de l'échantillon, les $\Delta Z(x, y)$ sont enregistrés en chaque point de l'image. La microscopie à effet tunnel est donc ce que l'on appelle une technique à balayage. Le balayage en (x, y) est lui aussi assuré par des tubes piézoélectriques. La taille des images varie de quelques centaines de nm à quelques nm. Compte tenu de la très faible distance à maintenir entre la surface et la pointe lors d'une mesure, l'ensemble de l'appareil doit être découplé autant que possible des vibrations mécaniques externes. C'est pourquoi l'ensemble du groupe ultravide est monté sur coussins d'air.

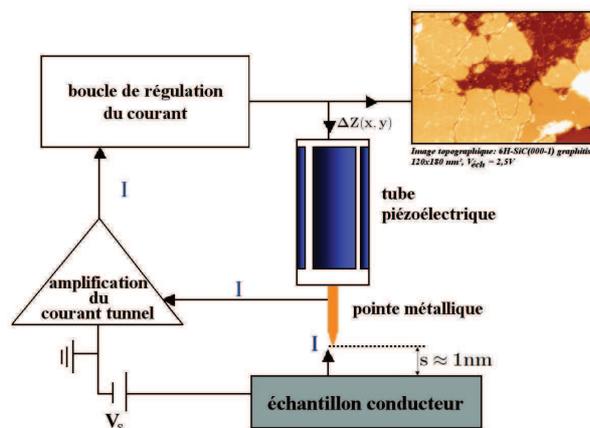


FIGURE 2.7: Schéma du principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel.

Notre microscope Notre microscope a été fabriqué dans le laboratoire. Il permet de travailler à température variable avec refroidissement de l'échantillon. Dans ce travail, cet aspect n'a pas été utilisé, toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. La tête du microscope présente la géométrie "beetle inversé" illustrée par la figure 2.8. Elle comporte trois tubes piézoélectriques périphériques terminés par des billes de verre qui reposent sur le pourtour du porte-échantillon. Le porte-échantillon présente trois pentes circulaires, une pour chaque tube. Le tube piézoélectrique central maintient la pointe. Cette géométrie permet par sa symétrie de minimiser les effets de dilatation-contraction dus aux variations de température sur la jonction tunnel.

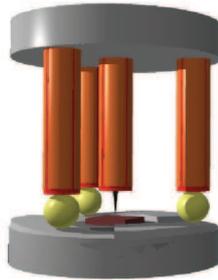


FIGURE 2.8: Représentation schématique de la tête du microscope posée sur le porte échantillon.

L'approche de la pointe pour arriver en condition tunnel est assurée par les trois tubes piézoélectriques en périphérie grâce à un mouvement slip-stick en rotation des billes sur les pentes du porte échantillon (voir figure 2.9). Lors de l'approche, le piézoélectrique central est en extension maximale et le mouvement est stoppé lorsqu'un courant tunnel suffisamment grand est détecté. Cette technique d'approche fonctionne car le pas vertical associé à la rotation des piézoélectriques périphériques sur les pentes du porte-échantillon (de l'ordre de 15 – 20 nm) est inférieur à l'élongation maximale du piézoélectrique central (de l'ordre de 60 nm). Lors de la mesure, la régulation verticale est assurée par le tube central et le balayage (x, y) par les tubes périphériques (voir figure 2.9). Dans ce cas, les piézoélectriques périphériques subissent une courbure sans glissement des billes sur le porte-échantillon.

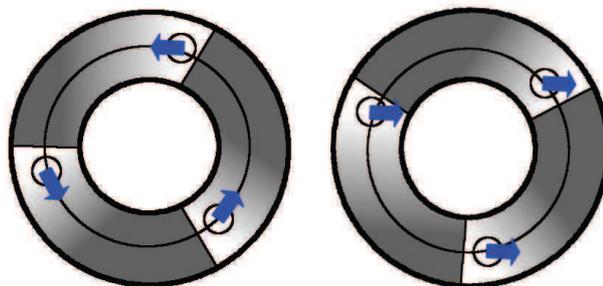


FIGURE 2.9: Vue du dessus en représentation schématique de l'approche (mouvement circulaire des piézoélectriques sur les pentes du porte échantillon) et du mouvement latéral de la tête du microscope, utilisé pour le balayage et pour les grands déplacements.

L'alimentation des tubes piézoélectriques, la régulation de la tension d'échantillon et du courant tunnel sont opérées par une électronique analogique et numérique de l'Université Autonome de Madrid. Le contrôle est effectué de façon numérique et l'amplification du courant tunnel de façon analogique. L'acquisition et le traitement des données se fait par ordinateur avec le logiciel d'acquisition et traitement de données WSxM.

Modes opératoires

- Mode topographique

Comme exposé précédemment, le courant tunnel comporte des informations sur la topographie de l'échantillon et sur sa structure électronique en surface.

A l'ordre zéro, une image à courant constant donne la topographie de l'échantillon. Dans le cas des surfaces semiconductrices, la structure électronique se manifeste par le fait qu'il faut appliquer une tension tunnel suffisamment élevée pour sortir du gap d'états de surface.

Lorsqu'on s'intéresse aux informations électroniques contenues dans le courant tunnel, à tension suffisamment faible on considère l'image STM comme une carte d'isodensité d'états à E_F (voir équation 2.10). Pour des tensions plus élevées, l'image représente l'intégration de la densité d'états de la surface entre E_F et $E_F + eV_s$ pondérée par la transmissivité de la barrière en fonction de l'énergie (voir équation 2.17). Les effets électroniques sont "lissés" par l'intégration et les images se rapprochent de la topographie de la surface. Remarquons ici que, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les surfaces semiconductrices sont un cas particulier. De par la présence d'un gap d'états, elles ne peuvent être imagées à basse tension. A haute tension, les effets électroniques restent importants avec notamment des inversions de contraste avec la polarité.

- Mode spectroscopique

D'après l'équation 2.19, la conductance dynamique tunnel $\frac{dI}{dV}$ en fonction de la tension V_s est proportionnelle à la LDOS en surface à l'énergie eV_s . Il est possible de mesurer des cartes de conductance à une tension choisie en maintenant la boucle de régulation de courant fermée. Pour obtenir la dérivée du signal de courant par rapport à la tension V_s , une modulation de faible amplitude est ajoutée à la tension tunnel V_s . Cette modulation doit être suffisamment rapide pour que la composante alternative induite dans le courant ne soit pas détectée par la boucle de régulation. La composante alternative du courant tunnel est alors extraite grâce à un amplificateur à détection synchrone. Le rapport des amplitudes des composantes alternatives du courant et de la tension donne la conductance dynamique tunnel à V_s . Dans une telle mesure, il est cependant difficile de séparer les contributions topographiques et électroniques du signal.

Nous avons surtout utilisé une autre méthode de spectroscopie, appelée CITS pour current imaging tunneling spectroscopy. Elle consiste à acquérir une image topographique aux paramètres de stabilisation V_{stab} et I_t . Après chaque point de l'image, on acquiert une courbe $I(V)$. Pour ce faire, après stabilisation, la boucle de régulation du courant est ouverte, une rampe de tension est alors appliquée à l'échantillon et le courant tunnel correspondant est mesuré. Pendant toute l'acquisition de la courbe, la distance pointe surface est maintenue constante, telle qu'elle avait été définie à (V_{stab}, I_t) . Nous verrons au cours des chapitres 4 et 5 que pour cette raison notamment, les paramètres de stabilisation jouent un rôle important dans l'interprétation des données. Enfin, la dérivée $\frac{dI}{dV}$ est calculée numériquement à partir de la courbe $I(V)$ lors du traitement des données.

Ce type de mesures demande une grande stabilité de l'appareil en raison de la durée d'acquisition et l'ouverture répétée de la boucle de régulation en courant. Chaque déplacement important de la pointe induisant une dérive lente ("creep") des piézoélectriques, une CITS doit être acquise après un temps de stabilisation suffisant du microscope sur la zone à étudier. Par ailleurs, les variations de température au sein de l'appareil constituent une autre cause de dérive des éléments piézoélectriques, en particulier lorsque les mesures ont lieu à température ambiante. Par conséquent, le nombre de points et donc le temps d'acquisition devra être choisi en prenant en compte ces limitations. Les CITS acquises au cours de ce travail comptent en général 64×64 points (x, y) et chaque spectre compte 220 points. La durée totale d'acquisition est de l'ordre de 20 minutes soit environ 300 ms par spectre. La dérive totale est évaluée grâce à l'image topographique acquise lors de la mesure.

- Mesure de la hauteur de barrière effective

Il est possible de vérifier la dépendance exponentielle du courant I en fonction de la distance pointe-surface s . Lors de la mesure de courbes $I(s)$, la boucle de régulation de courant est ouverte et le courant tunnel est mesuré en fonction du déplacement vertical de la pointe. On extrait ensuite la hauteur de barrière efficace de la jonction. Celle-ci doit être suffisamment élevée pour être sûr que les mesures de spectroscopies sont faites dans un régime de tunnel *.

Nous avons vu les aspects théoriques et expérimentaux de la microscopie à effet tunnel, dans la suite, nous allons présenter la technique de calculs numériques *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous avons utilisée dans ce travail.

2.3 Calculs numériques *ab initio*

2.3.1 Position du problème

Nous souhaitons étudier théoriquement les structures atomique et électronique du grappène en présence du substrat. On résout ce problème en appliquant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [22, 23] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.24)$$

Dans cette équation, \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien, la fonction propre Ψ est une fonction d'onde qui décrit les propriétés du système et la valeur propre E associée est son énergie totale.

De façon très générale, le système contient N électrons, particules de charge $-e$ et de coordonnées \mathbf{r}_i et M noyaux de coordonnées \mathbf{R}_j et de charge $Z_j e$ positive. L'Hamiltonien du système s'exprime alors de la façon suivante :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + \sum_{1 \leq j < j' \leq M} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} + \sum_{1 \leq i < i' \leq N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.25)$$

Les deux premiers termes étant les opérateurs d'énergie cinétique des électrons T_e et des noyaux T_n . Les termes suivants correspondent à l'énergie potentielle du système, qui est

*. Il arrive de mesurer des barrières tunnel proches de zéro, ceci indique qu'il y a probablement contact entre la pointe et l'échantillon, les spectres mesurés ne peuvent alors plus être interprétés dans le cadre de la théorie de l'effet tunnel.

d'origine purement électrostatique. On identifie un terme d'interaction répulsive entre noyaux V_{n-n} , d'interaction répulsive entre électrons V_{e-e} et enfin un terme attractif entre électrons et noyaux V_{e-n} .

En dehors des cas les plus simples de l'atome d'hydrogène et des systèmes hydrogénoïdes, l'équation à $N + M$ corps interagissants que nous venons de poser n'est pas soluble analytiquement. Il apparaît donc nécessaire d'introduire des approximations dans la description du système.

Une simplification du problème proposée par Born et Oppenheimer [24] se base sur le fait que les noyaux et les électrons sont deux types de particules bien différentes. En particulier, les électrons sont bien plus légers que n'importe quel noyau atomique. La masse du proton est en effet de l'ordre de 1000 fois plus grande que celle de l'électron. Ainsi, la vitesse des électrons est bien plus grande que celle des noyaux. On considère alors que les électrons s'adaptent de façon adiabatique aux mouvements des noyaux, et restent ainsi dans leur état fondamental par rapport au potentiel produit par les noyaux, pour toutes les configurations adoptées par ces derniers. Ceci autorise alors la résolution séparée de l'équation de Schrödinger pour les noyaux et pour les électrons. La position des noyaux devient un paramètre et non plus une variable quantique dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour les électrons.

On obtient donc l'équation de Schrödinger pour les électrons * :

$$\widehat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = E_e \Psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) \quad (2.26)$$

Avec

$$\widehat{H}_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (2.27)$$

Ainsi, le nombre de variables a diminué de $N + M$ à N . Cependant, la résolution analytique exacte de cette équation est toujours impossible en raison du terme d'interaction électronique.

A ce stade, il existe différentes méthodes pour poursuivre le calcul. La plus simple consiste à ignorer le problème et à résoudre l'équation aux valeurs propres pour l'Hamiltonien sans interaction, c'est-à-dire en prenant $V_{e-e} = 0$. Dans ce cas, on a affaire à N équations indépendantes, une pour chaque électron i :

$$(T_e + V_{e-n})\phi_i^0(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^0(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

L'énergie totale E_e correspond alors à la somme des énergies de chaque électron. Une première façon de raffiner le modèle en s'écartant des électrons indépendants consiste à construire la fonction d'onde de l'état fondamental comme un déterminant de Slater des fonctions d'onde à un électron. Ceci permet d'obtenir une fonction d'onde antisymétrique et de prendre ainsi en compte le principe de Pauli qui interdit à deux électrons de même spin de se trouver au même endroit.

Pour aller au-delà de l'approximation des électrons indépendants, l'approximation de Hartree propose une expression pour le potentiel d'interaction électronique [25]. A chacune

*. Pour les noyaux, on montre que $\widehat{H}_n \Phi_n(\mathbf{R}_j) = E_n \Phi_n(\mathbf{R}_j)$, avec $\widehat{H}_n = T_n + V_{n-n}$. Cette équation permet d'étudier les mouvements des noyaux, apparaissant à température finie. On décrit ces mouvements par des modes propres appelés phonons. Nous verrons dans la partie 2.3.2.4 qu'un calcul DFT comporte aussi la résolution classique des équations du mouvement pour les noyaux, afin d'obtenir la structure atomique à l'état fondamental du système étudié.

des N équations aux électrons indépendants s'ajoute un terme dû au potentiel Coulombien classique créé par les autres électrons appelé potentiel de Hartree :

$$v_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.29)$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock (HF), un deuxième terme s'ajoute, appelé opérateur d'échange qui représente une correction au potentiel classique :

$$v_x(\mathbf{r}) = - \sum_j \int \frac{e\phi_j^{0*}(\mathbf{r}')\phi_i^0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \delta_{s_i s_j} \quad (2.30)$$

Il provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde et donc du principe de Pauli. L'énergie d'échange correspondante est négative, elle abaisse l'énergie d'interaction Coulombienne classique car on prend en compte l'impossibilité pour deux électrons de même spin de se trouver au même endroit. Cependant, la description des interactions entre électrons est toujours incomplète et conduit à une erreur systématique sur l'énergie. L'erreur sur l'énergie obtenue par la méthode HF est appelée par définition énergie de corrélation *. Une partie de son origine est la répulsion Coulombienne entre électrons de spin opposé. Des développements de la technique HF tentent de prendre en compte les corrélations électroniques en décrivant la fonction d'onde par une superposition de déterminants de Slater [26]. Le coût numérique de ces méthodes limite cependant leur application aux petits systèmes. Elles sont donc plus adaptées au domaine de la chimie que de la physique du solide. C'est grâce à une théorie qui aborde le problème d'un tout autre angle, la théorie de la fonctionnelle de la densité, que les systèmes calculables atteindront une taille compatible avec la physique de la matière condensée. Nous verrons dans la suite que par cette méthode, on ne cherche plus à minimiser l'énergie en terme de fonctions d'onde à N électrons mais en terme de densité électronique.

2.3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La densité électronique d'un système à N électrons est définie comme suit :

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.31)$$

$n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ représente la probabilité de trouver un des N électrons du système dans un volume unitaire $d\mathbf{r}$ autour de \mathbf{r} . La densité électronique doit respecter les conditions aux limites :

$$n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.32)$$

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

*. La corrélation entre deux électrons signifie que la probabilité de présence à un endroit pour un électron est influencée par la présence ou non d'un autre électron à cet endroit. En ce sens, une partie de l'énergie due à la corrélation entre électrons est contenue dans le terme d'échange : la corrélation entre deux électrons de même spin, aussi appelée corrélation de Fermi.

2.3.2.1 Théorèmes fondateurs

La théorie de Thomas-Fermi [27, 28], proposée peu de temps après les travaux d'E. Schrödinger, fut la première à introduire l'idée de fonctionnelles de la densité électronique. Il s'agit cependant d'un modèle semi-classique qui présente d'importants défauts. Il ne permet notamment pas de prédire la formation de liaisons chimiques. Ce fut néanmoins un point de départ aux recherches de W. Kohn et P. Hohenberg quand à la possibilité d'une description complète et exacte de l'état fondamental d'un système par sa densité électronique. Ces recherches ont abouti à deux importants théorèmes sur lesquels est basée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [29] :

1^{er} théorème : *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules $n_0(\mathbf{r})$ dans l'état fondamental.*

On peut calculer $n_0(\mathbf{r})$ si l'on connaît l'Hamiltonien, et ce théorème nous apprend qu'à l'inverse, on peut reconstruire l'Hamiltonien à partir de $n_0(\mathbf{r})$. En langage mathématique, il y a relation biunivoque entre $n_0(\mathbf{r})$ et $V_{ext}(\mathbf{r})$ et toute l'information du système est conservée dans $n_0(\mathbf{r})$.

2^e théorème : *Pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, il existe une fonctionnelle universelle $E[n]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité de particules $n(\mathbf{r})$. La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental. La densité qui lui est associée est la densité exacte $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.*

Ainsi, il est formellement possible d'exprimer l'énergie comme une fonctionnelle de la densité, et l'énergie de l'état fondamental peut être calculée en appliquant la méthode variationnelle à la densité. Remarquons que dans le cas des méthodes basées sur la fonction d'onde, la minimisation de l'énergie se fait par rapport à une fonction d'onde test à 3N dimensions. Ce qui précède prouve qu'il est théoriquement possible de minimiser l'énergie par rapport à une densité électronique test à seulement 3 dimensions.

En mettant ces résultats en équations on obtient :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int v_{e-n}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

avec la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn :

$$F_{HK}[n] = T[n] + V_{e-e}[n] \quad (2.36)$$

En réalité, l'expression analytique de F_{HK} n'est pas connue. La théorie qui précède est certes exacte mais basée sur des démonstrations de principe. Pour remédier à ce problème, nous verrons que Kohn et Sham ont proposé de réintroduire la fonction d'onde dans les calculs, mais comme états intermédiaires de calcul de type électrons libres, pour calculer $n(\mathbf{r})$.

2.3.2.2 Méthode de résolution autocohérente de Kohn et Sham

La proposition de Kohn et Sham (KS) [30] consiste à se ramener au problème connu du système d'électrons indépendants et à regrouper toutes les contributions inconnues dans

un terme unique traité comme un potentiel effectif. Commençons par réécrire l'énergie du système, en faisant apparaître tous les termes dont on connaît l'expression analytique :

$$E[n] = \int v_{e-n}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n] \quad (2.37)$$

On reconnaît le deuxième terme comme le terme de Hartree, qui correspond à l'interaction Coulombienne classique entre électrons. La fonctionnelle $G[n]$ regroupe l'énergie cinétique de particules interagissantes ainsi que toutes les contributions inconnues à l'interaction entre électrons évoquées précédemment. On peut réécrire cette fonctionnelle comme suit :

$$G[n] = T^0[n] + E_{XC}[n] \quad (2.38)$$

Avec $T^0[n]$ l'énergie cinétique d'un système d'électrons libres de densité n . Ainsi, on regroupe tous les effets multiélectroniques inconnus, y compris la correction en énergie cinétique, dans une seule fonctionnelle appelée $E_{XC}[n]$. En appliquant le principe variationnel à l'équation 2.37, on obtient :

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ v_{e-n}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left(\frac{\delta T^0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right)_{n(\mathbf{r})=n_0(\mathbf{r})} + \left(\frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right)_{n(\mathbf{r})=n_0(\mathbf{r})} - \epsilon \right\} d\mathbf{r} = 0$$

Le nombre de particules étant constant, $\int \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$ et le terme entre parenthèses est constant et minimisé par rapport à n . Cette équation s'identifie en fait à celle obtenue par la théorie de Hohenberg et Kohn pour un gaz d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif $v_{eff}(\mathbf{r})$ qui s'exprime comme suit :

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{e-n}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

$$avec v_{XC}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right)_{n(\mathbf{r})=n_0(\mathbf{r})} \quad (2.40)$$

Ceci constitue la première équation de Kohn-Sham.

On sait que ce problème se résout en considérant N équations aux fonctions d'onde monoatomiques $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ que l'on appellera états de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

Ce qui nous donne la deuxième équation de Kohn-Sham. Enfin, on relie la densité électronique du système interagissant aux états monoélectroniques de KS par la troisième équation de KS :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.42)$$

Ainsi, on a construit un ensemble d'équations que l'on peut résoudre de façon autocohérente, pour obtenir -en principe- la densité électronique et l'énergie totale

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

du système d'électrons interagissants exactes à l'état fondamental (voir figure 2.10). La principale source d'erreur sera concentrée dans l'expression approchée pour la fonctionnelle d'échange et corrélations.

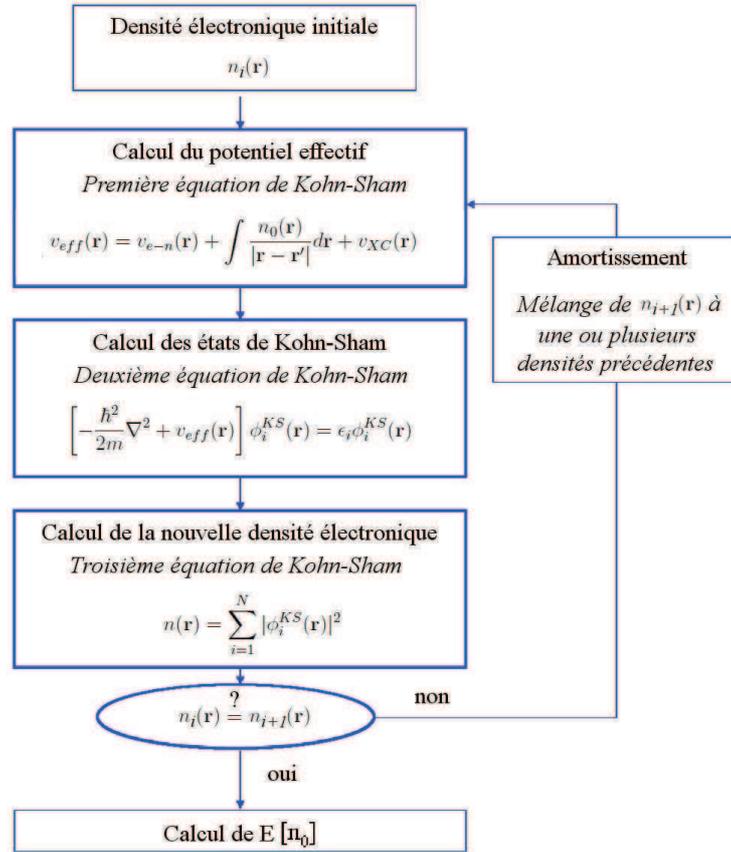


FIGURE 2.10: Cycle de résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham.

Remarquons qu'il est possible de calculer d'autres grandeurs à partir des états de Kohn-Sham. Rappelons néanmoins que ce sont des états correspondant à un système fictif d'électrons non interagissant qui aurait la densité électronique du système interagissant étudié et que par conséquent, ils n'ont pas de véritable sens physique. Ils nous offrent cependant la possibilité d'avoir une idée qualitative de la structure de bande $\epsilon_i(\mathbf{k})$ ainsi que de la densité d'états du système $g(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial E}$ avec $N(E)$ le nombre d'états d'énergie entre $-\infty$ et E . Cette approximation se justifie pour des systèmes peu interagissants. Cependant, on sait par exemple que la structure de bande calculée à partir des états de Kohn-Sham sous-estime systématiquement les gaps d'excitation d'environ 40%. Signalons ici qu'en théorie, comme la DFT est une théorie exacte de l'état fondamental, l'affinité (et le potentiel d'ionisation) électronique peut être obtenue en DFT de façon exacte, à partir de la différence d'énergie totale entre les systèmes relaxés à $N+1$ ($N-1$) et N électrons. Remarquons aussi qu'une méthode de calcul des états excités, l'approximation GW, permet de mieux décrire les interactions électron-électron et a ainsi fait ses preuves dans le calcul de gaps d'états.

Pour finir la description du calcul DFT, il reste à expliciter la forme de la fonctionnelle d'échange et corrélation. Sa forme analytique étant inconnue, il faudra introduire certaines

approximations. Ce point est détaillé dans la suite.

2.3.2.3 Modèles pour l'énergie d'échange et corrélation

On dispose aujourd'hui d'un grand nombre de modèles pour la fonctionnelle d'échange et corrélations [31]. L'idée de départ a été de se baser sur des expressions "quasi-locales". Dans le cas des métaux, cette approximation est physiquement justifiée par un écrantage efficace* des électrons entre eux.

En considérant une densité électronique qui varie suffisamment lentement, on peut écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

où LDA signifie local density approximation, en français approximation de densité locale. Dans cette expression, ϵ_{XC}^{LDA} est une fonctionnelle de la densité électronique locale $n(\mathbf{r})$ et représente l'énergie d'échange et corrélation par électron pour un gaz de densité électronique uniforme. Il est habituel, bien que non démontré, de séparer l'énergie d'échange et corrélation en la somme des contributions échange et corrélations. L'expression analytique de la partie échange dans l'approximation de la densité locale est alors calculée d'après P. A. M. Dirac [32]. La partie corrélations peut être évaluée de façon très précise par simulations Monte-Carlo quantique* [33, 34].

Il s'agit là d'un modèle rudimentaire qui comporte des défauts. Il est connu par exemple qu'il surestime les énergies de liaison, en particulier pour les liaisons faibles, et sous-estime leur longueur. Par construction, elle est adaptée aux systèmes à densité lentement variable. Cependant, elle donne de bons résultats dans des cas inattendus. Cette performance s'explique en partie par une sous-estimation de l'énergie d'échange et surestimation de l'énergie de corrélation qui se compensent. Ceci témoigne par ailleurs du fait qu'il faut combiner les modèles d'échange et corrélation avec prudence car une amélioration sur la description de l'un peut en fait augmenter l'erreur finale.

Afin de mieux décrire les systèmes à densité inhomogène, le gradient de la densité a été introduit dans l'expression de l'énergie d'échange grâce à un développement en série de Taylor (Gradient expansion approximation), dont l'ordre 0 est la fonctionnelle LDA. En y ajoutant des paramètres ajustés expérimentalement sur un grand éventail de systèmes, on impose ensuite à la fonctionnelle de vérifier certaines conditions aux limites physiques †. On obtient les fonctionnelles GGA (gradient generalized approximation) de forme :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

Bien que l'élaboration de ces fonctionnelles ressemble fortement à une recette de cuisine, on en tire une amélioration sensible par rapport à l'approximation LDA en réduisant notamment l'erreur sur l'énergie et les longueurs de liaison. Le point faible restant la description des liaisons faibles de type Van der Waals qui sont la manifestation d'effets de

*. Dans la théorie de Thomas-Fermi, on trouve une longueur d'écrantage du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de Fermi. L'écrantage entre électrons est donc efficace à l'échelle de la distance entre électrons, pour un métal de densité électronique suffisamment élevée.

*. méthodes de simulation probabilistes de l'équation de Schrödinger.

†. relations d'échelle, normalisation du trou d'échange-corrélation, limites de haute et faible densités.

corrélations électroniques de longue portée et par conséquent mal décrites par les fonctionnelles quasi-locales. Par exemple, la fonctionnelle LDA donne la bonne distance interplan dans le graphite grâce aux compensations évoquées plus haut et les fonctionnelles de type GGA la surestiment largement [35]. Remarquons enfin qu'en toute rigueur, cette méthode reste locale car le gradient de la densité est évalué en un seul point.

Il existe encore d'autres modèles plus raffinés. Les fonctionnelles appelées méta-GGA comportent des ordres supérieurs du développement en densité électronique. Les fonctionnelles hybrides présentent des combinaisons linéaires de composantes LDA, GGA et échange Hartree-Fock calculées à partir des états de Kohn-Sham, dans des proportions déterminées empiriquement. L'adjonction du terme Hartree-Fock permet de tendre vers un caractère non local de la fonctionnelle. Ces méthodes sont néanmoins surtout utilisées en chimie quantique et sont réputées plus difficiles à utiliser. En effet, ces raffinements de modèle s'accompagnent d'une augmentation du coût numérique associé et d'une dégradation du caractère général d'utilisation.

Dans cette étude, nous utiliserons la fonctionnelle d'échange-corrélation de type GGA PW91 [36]. Ce choix a été fait par soucis de continuité avec l'étude du système graphène sur SiC face Si effectuée dans ce groupe par François Varchon [37]. La fonctionnelle avait alors permis d'obtenir de bons résultats. De plus, il est intéressant de conserver les mêmes conditions de calcul pour comparer les résultats obtenus pour les différents systèmes (graphène sur SiC face Si, face C, avec ou sans reconstruction SiC). Il est vrai cependant que cette fonctionnelle décrit mal les interactions van der Waals, ce qui peut être un problème en cas d'interaction faible graphène/substrat. Nous discuterons ce point dans la partie 5.2.2.2 du chapitre 5.

Jusqu'à présent, nous avons considéré les positions atomiques comme des paramètres et calculé l'énergie et la densité électroniques fondamentales. Cependant, pour trouver l'énergie totale du système à l'état fondamental, il faut aussi minimiser l'interaction entre noyaux. Ainsi, on cherchera à optimiser la géométrie du système pour obtenir des forces interatomiques les plus proches de zéro. La procédure de calcul est décrite dans la suite.

2.3.2.4 Optimisation de la structure atomique

Pour commencer le calcul, on propose une structure atomique d'essai, c'est-à-dire un ensemble de coordonnées spatiales et de types d'atomes. La densité électronique initiale est alors calculée comme la somme des densités électroniques atomiques. On entre alors dans un cycle autocohérent de Kohn-Sham ou cycle électronique. Après chaque cycle électronique, on calcule l'énergie totale E du système et on en dérive la force subie par chaque atome grâce au théorème d'Hellmann-Feynman :

$$\mathbf{F}_j = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_j} \quad (2.46)$$

Si ces forces sont inférieures au critère de convergence ($0.015 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$ dans cette étude) la structure est complètement convergée. Sinon, on modifie les positions atomiques en conséquence et on recommence le calcul à partir du cycle électronique. Ainsi, un calcul DFT se compose de deux cycles autocohérents imbriqués, l'un concernant la structure électronique et l'autre concernant la structure atomique du système (voir figure 2.11).

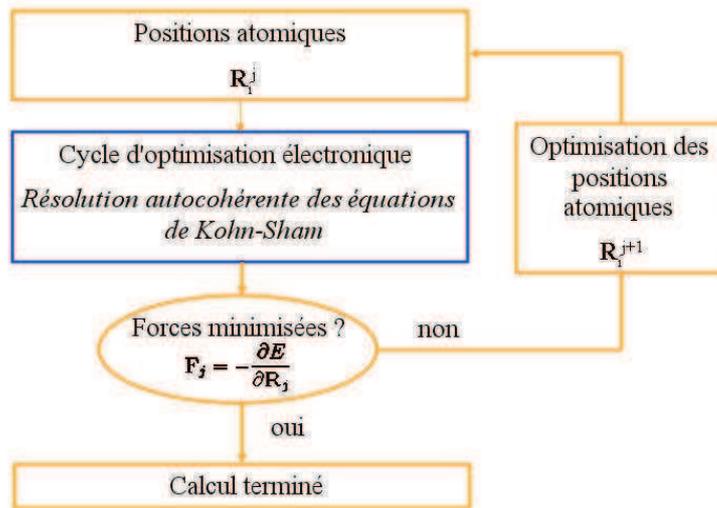


FIGURE 2.11: Cycles d'optimisation atomique (en orange) et électronique (en bleu) interconnectés.

Remarquons que, dans le système que nous étudions, la relaxation ionique est particulièrement importante. En partant d'un plan de graphène de structure identique à celle d'un plan isolé, le calcul permet d'obtenir les modifications topographiques dues à l'interaction avec le substrat.

Nous avons présenté les principes sur lesquels sont basés un calcul DFT de la structure atomique et électronique d'un système à l'état fondamental. Dans la partie suivante, nous verrons comment ils sont numériquement mis en œuvre.

2.3.3 Mise en œuvre numérique

2.3.3.1 Périodicité du système

La quantité d'atomes contenus dans un solide macroscopique est virtuellement infinie. L'étude des propriétés d'un système macroscopique à partir de ses constituants atomiques est néanmoins possible si sa structure présente des symétries de translation. Dans les calculs numériques, on cherchera alors souvent, comme c'est le cas dans ce travail, à se ramener à l'étude d'un système périodique, construit à partir de ce que l'on appelle une supercellule.

Dans le travail présenté ici, nous nous intéressons à l'étude d'une surface. Afin d'introduire une symétrie de translation selon la direction perpendiculaire à la surface, le système est modélisé comme une tranche, d'épaisseur néanmoins suffisante pour simuler la présence du volume*. La figure 2.12 illustre cette construction. Nous utilisons des tranches de quatre biplans de SiC. La surface inactive est alors chimiquement passivée par de l'hydrogène. L'interaction entre les faces active et inactive est évitée grâce à un espace vide suffisamment grand, qui vaut 8 Å dans cette étude. Une structure similaire avait été utilisée dans le travail de thèse de F. Varchon sur le graphène sur SiC face Si [37].

*. Il faut tenir compte des déformations induites par une éventuelle reconstruction de surface. La tranche doit être suffisamment épaisse pour retrouver la structure cristallographique du volume à une certaine distance de la surface.

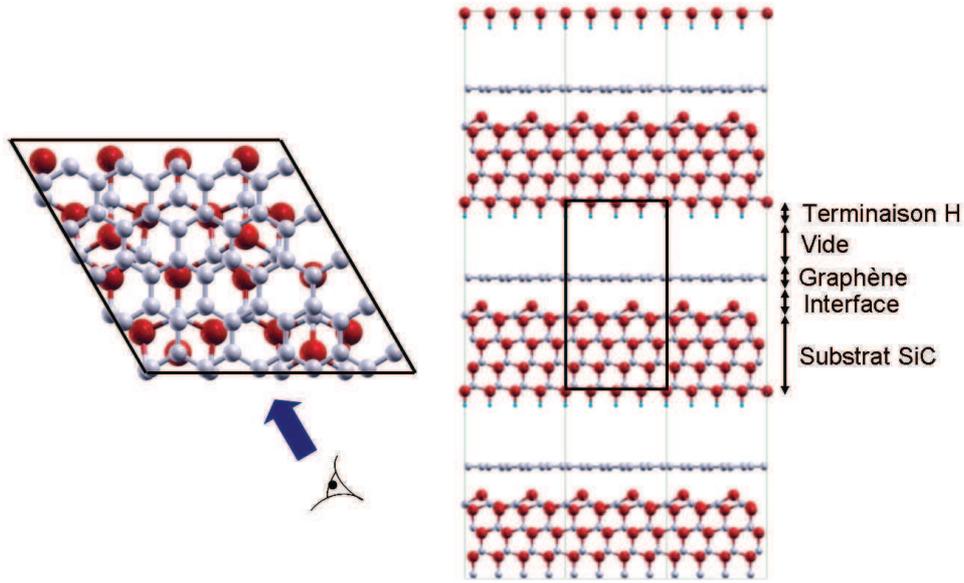


FIGURE 2.12: *Un exemple de supercellules utilisées, comportant des atomes de C (gris), Si (rouge) et H (bleu). Gauche : vue du dessus d'une supercellule. Droite : vue de côté de la supercellule (encadrée en noir) selon la direction indiquée par la flèche. Plusieurs supercellules sont représentées pour rendre compte de la structure globale étudiée lors du calcul.*

Remarquons que la périodicité dans le plan imposée au système doit être considérée avec attention dans le cas par exemple de l'étude de défauts. Il faudra alors trouver un compromis entre temps de calcul et supercellule suffisamment grande dans le plan de la surface pour minimiser l'interaction entre défauts.

2.3.3.2 Base d'ondes planes pour les états de Kohn-Sham - Pseudopotentiels

Dans la pratique, afin de pouvoir manipuler les états de Kohn-Sham, il nous faut définir une base de l'espace de Hilbert sur laquelle les projeter. Chaque état sera alors défini par l'ensemble de ses coefficients sur cette base. Une décomposition sur la base des ondes planes se dérive comme suit :

Le système étant périodique, on impose aux fonctions d'ondes de Kohn-Sham de respecter les conditions aux limites périodiques de Born von Karman : $\phi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi_i(\mathbf{r})$ avec \mathbf{R} un vecteur du réseau de Bravais associé à la supercellule. Ainsi, il est mathématiquement possible d'écrire les états de Kohn-Sham sous la forme d'une série de Fourier :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.47)$$

avec \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque de la supercellule. Autrement dit, les états de Kohn-Sham s'expriment sur une base d'ondes planes ayant la périodicité du réseau de Bravais de la supercellule, avec les coefficients $c_{i,\mathbf{G}}$. Pour expliciter ces coefficients, on insère l'expression 2.47 dans la deuxième équation de Kohn-Sham. En utilisant le fait que $V_{eff}(\mathbf{r})$ est aussi une

fonction périodique du réseau et se décompose ainsi en série de Fourier, on obtient :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (2.48)$$

Avec \mathbf{G}' un vecteur du réseau réciproque. On obtient ainsi une équation matricielle qui permet d'obtenir les coefficients $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$.

En principe, la base d'ondes planes de l'espace des états est infinie mais les coefficients $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ deviennent assez vite petits pour de grands vecteurs d'onde. Dans le cadre de calculs numériques, on utilisera une base tronquée caractérisée par son énergie de cut-off, telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \leq E_{cut-off} \quad (2.49)$$

Ainsi, seules les ondes planes d'énergie cinétique inférieure ou égale à $E_{cut-off}$ feront partie de la base. Plus $E_{cut-off}$ sera élevée, plus les états de KS seront décrits avec précision.

En considérant de plus près la physique du problème, il est possible d'améliorer la procédure de calcul et ainsi réduire son coût numérique. Les électrons les plus énergétiques sont en principe les électrons de coeur. Ces électrons ne sont en fait quasiment pas modifiés par rapport à l'état atomique. En revanche, les électrons de valence, moins énergétiques, sont responsables des propriétés physiques et chimiques du système et sont donc à étudier. L'approche des pseudopotentiels vise à éviter le calcul explicite des états de coeur et de réduire ainsi la taille de la base d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel électrostatique du noyau par un potentiel effectif adouci. Ce dernier simule le potentiel écranté par les électrons de coeur vu par les électrons de valence.

Il existe deux types de pseudopotentiels. Les premiers, déterminés empiriquement, présenteraient une transférabilité très limitée. Afin de dépasser ce problème, une méthode de détermination *ab initio* a été proposée par Hamann et coll. [38]. En partant de calculs *ab initio* sur un atome, en prenant en compte tous les électrons (AE), un pseudopotentiel (PsP) est construit de façon à respecter les contraintes physiques suivantes :

(1) Les valeurs propres des états de valence sont conservées :

$$\epsilon_i^{PsP} = \epsilon_i^{AE} \quad (2.50)$$

(2) La pseudo fonction d'onde devient égale à la fonction d'onde tous électrons au delà d'un rayon de coupure r_c :

$$\Psi_i^{AE}(\mathbf{r}) = \phi_i^{PsP}(\mathbf{r}) \text{ pour tout } r > r_c \quad (2.51)$$

(3) La densité de charge est conservée pour tout $r < r_c$:

$$\int_0^{r_c} |\Psi_i^{AE}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |\phi_i^{PsP}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

(4) Les propriétés de diffusion sont conservées pour tout $r > r_c$ avec la condition de raccordement des dérivées logarithmiques :

$$\frac{d}{d\mathbf{r}} (\ln(\Psi_i^{AE}(\mathbf{r}))) = \frac{d}{d\mathbf{r}} (\ln(\phi_i^{PsP}(\mathbf{r}))) \quad (2.53)$$

Ce sont ces contraintes qui garantissent la transférabilité du pseudopotentiel. La figure 2.13 présente une illustration de pseudopotentiels et pseudo-fonction d'onde. Concernant la zone $r < r_c$, le potentiel ne présente plus de singularité en $r = 0$ et les fluctuations rapides de la fonction d'onde dans la zone proche du noyau sont adoucies.

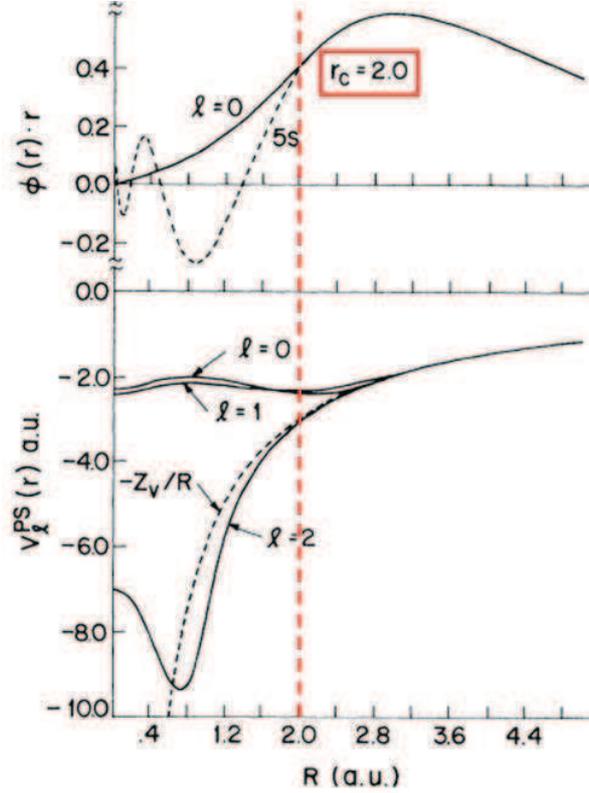


FIGURE 2.13: Représentation graphique de la fonctions d'onde 5s du Mo et des pseudopotentiels issue de [38]. Les courbes en tirets représentent les résultats de référence obtenus par calcul *ab initio* tous électrons. La distance est donnée par rapport au noyau. Le rayon de coupure r_c est matérialisé en rouge. Pour $r < r_c$, les grandeurs sont adoucies. Pour $r > r_c$, les grandeurs sont identiques. Remarquons qu'il faut construire un pseudopotentiel spécifique à chaque valeur de moment cinétique.

Dans cette étude, nous utilisons des pseudopotentiels ultra doux [39], dans la continuité des travaux du groupe sur le graphène. Dans ce cas, la contrainte de conservation de la norme (charge) est relâchée afin d'adoucir d'avantage les pseudopotentiels et les pseudo fonctions d'onde. On augmente le nombre de calculs à effectuer lors du cycle de KS car il faut rectifier la charge totale, mais la taille de la base d'ondes plane est encore plus réduite. Cette méthode est donc surtout adaptée aux grands systèmes.

Il existe d'autres techniques de représentation des états de Kohn-Sham. La méthode PAW pour projector augmented waves [40] est une méthode de calcul tous électrons très efficace en matière de temps de calcul. Cette technique avait été testée lors de la thèse de F. Varchon [37], montrant des difficultés de convergence pour des systèmes de grande taille avec la version du logiciel de calcul dont nous disposions alors. Le lien entre méthodes pseudopotentiels ultra doux-ondes planes et PAW est exposé dans [41]. Il est aussi possible

d'utiliser une base d'états localisés. Dans ce cas, on peut choisir de traiter avec plus ou moins de précision les différentes zones de la supercellule, notamment lorsque la supercellule présente des zones de vide. La base d'ondes planes est néanmoins plus facile à manipuler dans les calculs. La précision des calculs est facilement maîtrisée car elle dépend directement de la taille de la base d'ondes planes utilisée, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise une base d'états localisés.

2.3.3.3 Intégration discrète sur la zone de Brillouin

Les observables que nous souhaitons calculer s'obtiennent par intégration sur la première zone de Brillouin. Par exemple :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_i \int_{1^{re}ZB} f_{i,\mathbf{k}} |\phi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.54)$$

$$E_{KS} = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_i \int_{1^{re}ZB} \epsilon_{i,\mathbf{k}} d\mathbf{k} \quad (2.55)$$

L'intégration numérique se fait alors en discrétisant l'espace réciproque. Pour ce faire, on procède à un maillage de la première zone de Brillouin. Nous utilisons la méthode courante de Monkhorst-Pack [42], qui produit un maillage à points régulièrement espacés. Il est caractérisé par ses coordonnées fractionnaires : $M_{\mathbf{k}_1} \times M_{\mathbf{k}_2} \times M_{\mathbf{k}_3}$ dans la première zone de Brillouin de la supercellule.

On remplace alors l'intégration en \mathbf{k} de la fonction F par une somme. La quantité de points \mathbf{k}_i peut en général être considérablement réduite grâce à des considérations de symétrie : inversion par renversement du temps, groupes de symétrie ponctuels du réseau de Bravais de la supercellule. Cette simplification est généralement opérée automatiquement par le logiciel de calcul. En lien avec ceci, un poids $w_{\mathbf{k}_i}$ est associé aux \mathbf{k}_i restants, avec $\sum_i w_{\mathbf{k}_i} = 1$. Finalement, on obtient :

$$\frac{1}{V_{ZB}} \int_{1^{re}ZB} F(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_{\mathbf{k}_i} w_{\mathbf{k}_i} F(\mathbf{k}_i) \quad (2.56)$$

Pour que cette approximation soit justifiée, il faut que la grandeur à intégrer ne varie pas trop entre deux points d'échantillonnage. Ainsi, il faudra toujours vérifier si le maillage est suffisamment fin pour le calcul effectué. De plus, les points de haute symétrie du système doivent être inclus dans la grille. On prendra donc garde à toujours inclure les points K/K' de la zone de Brillouin du graphène dans le maillage de la supercellule.

2.3.3.4 Logiciels de calcul

Pour le calcul DFT en lui-même, il existe de nombreux logiciels, sous différents types de licences. Nous utilisons le logiciel VASP [43, 44], pour Vienna *ab initio* simulation package. Ce n'est pas un logiciel libre, il est développé dans le groupe de J. Hafner et G. Kresse à l'université de Vienne en Autriche. Nous travaillons avec la version 4. 6. 19. Ce code permet d'utiliser des pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt combinés avec une base d'ondes planes ou encore la méthode des ondes planes augmentées PAW. Parmi les autres logiciels, on peut citer ABINIT [45], un logiciel de calcul DFT (et dynamique moléculaire) distribué

sous licence GPL, écrit en fortran. Il utilise l'approche ondes planes-pseudopotentiels ou la méthode PAW. SIESTA [46] (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est un autre code qui implémente un calcul DFT (et dynamique moléculaire) sur une base d'orbitales atomiques.

Les courbes sont représentées à l'aide du logiciel Xmgrace. Les structures atomiques et les cartes de densité de charge sont représentées avec XCrySDen.

Les calculs ont été réalisés sur la machine *SGI 350* de 16 processeurs de l'Institut Néel.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux techniques, expérimentale et théorique, qui ont été utilisées de façon conjointe pour décrire le graphène sur SiC face C. Le STM nous a permis d'avoir accès à la topographie et à la densité d'états locale en surface des échantillons avec une résolution atomique, mais dont les contributions respectives sont parfois difficile à séparer. De plus, s'agissant d'une technique qui sonde les états électroniques proches du niveau de Fermi (typiquement ± 3 eV par rapport à ce dernier), elle ne permet pas à elle seule d'identifier la nature des atomes que l'on observe.

La DFT nous a permis pour un système fictif dont on a choisi le nombre d'atomes et la nature, de calculer sa structure atomique à l'état fondamental ainsi que son énergie totale. Elle nous a aussi permis d'avoir des informations qualitatives sur sa structure électronique avec notamment sa densité d'états totale (intégrée sur la zone de Brillouin de la supercellule) et sa structure de bande. Les informations ainsi obtenues sur la topographie et sur la structure électronique sont accessible de façon séparée. Le choix du système de départ pour les calculs se fait à partir des informations acquises sur le système réel par STM. Lorsqu'il subsiste un doute entre plusieurs configurations (en terme de géométrie) il est possible de comparer la pertinence de différents modèles en comparant leur énergie totale convergée. Enfin, il est possible d'extraire des informations sur la répartition spatiale des états électroniques pour une structure calculée, par exemple à l'aide de coupes représentant la densité d'états intégrée en énergie. Ces données peuvent être comparées aux images STM afin d'obtenir une ultime vérification de la pertinence du modèle de structure (en géométrie et composition chimique) comme description du système réel observé en STM. Il est vrai que cette comparaison ne peut être que qualitative et demande un certain nombre de précautions car il ne s'agit pas exactement de simulations d'images STM pour les raisons suivantes :

- L'intervalle d'intégration de la LDOS en énergie ne correspond pas forcément à l'intervalle d'intégration expérimental. Comme dit dans la partie 2.3.2.2, dans le cas de semiconducteurs les états excités sont mal décrits par les états de Kohn-Sham, ce qui se traduit par des gaps largement sous-estimés.
- Expérimentalement, on sonde la partie évanescence des états de la surface de l'échantillon. Or la DFT a tendance à sous-estimer l'extension dans le vide de la partie évanescence des fonctions d'onde numériques en surface. Les coupes sont donc prises juste au dessus des atomes de surface (sauf cas particulier développé chapitre 5 partie 5.4.3). De plus, les images STM correspondent à l'intégration des états sur l'intervalle d'énergie $0 - eV_s$ pondérée par la transmissivité de la barrière $T(E, V, z)$, cette dernière n'est pas prise en compte sur les coupes de densité d'états intégrée en énergie.

- Les images STM sont acquises à courant tunnel constant et représentent donc des cartes d'isodensité d'états intégrés. Les cartes de densité d'états intégrée numérique sont elles prises à hauteur fixe. Il faudra donc prendre garde par exemple à ne pas introduire d'inversion de contraste artificielle due à la position des noeuds et des ventres des orbitales p_z du graphène. Enfin, tout ce qui a été dit plus haut n'est valable que dans le cadre de la théorie de Tersoff et Hamann. La question des déviations à la théorie dans le cas du graphène et du graphite a été abordée dans ce chapitre, partie 2.2.1.7. Les variations de corrugation en fonction de la structure électronique de la pointe ne constituent pas un obstacle important à la comparaison entre cartes de densité d'états intégrée et images STM puisque nous nous limitons à une étude qualitative. Par ailleurs, l'analyse précautionneuse d'un assez grand nombre d'images permet de sélectionner celles qui sont les plus reproductibles et d'éliminer celles qui comportent des anomalies. La mesure expérimentale de la hauteur de barrière tunnel effective est par exemple un indicateur de la qualité des conditions d'imagerie. Rappelons que les phénomènes non pris en compte par Tersoff et Hamann susceptibles d'introduire des anomalies d'imagerie peuvent provenir par exemple d'une interaction mécanique pointe-surface ou encore de la formation de liaisons chimiques entre les deux électrodes. L'interprétation de ces anomalies est un sujet difficile et toujours d'actualité. Pour conclure, nous avons montré que l'association de la microscopie à effet tunnel et des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité permet une description détaillée de la structure atomique et électronique du graphène sur SiC.

Bibliographie

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40(2) :178, 1982.
- [2] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy : Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [3] J. A. Stroscio and W. J. Kaiser, editors. *Scanning Tunneling Microscopy*. Academic Press, Inc., 1993.
- [4] J. Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.*, 6(2) :57–59, 1961.
- [5] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 50(25) :1998, 1983.
- [6] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31(2) :805, 1985.
- [7] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, and R. J. Wilson. Observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 59(25) :2879, 1987.
- [8] C. J. Chen. Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 65(4) :448, 1990.
- [9] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen. Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface : Graphite. *Phys. Rev. B*, 31(4) :2602, 1985.
- [10] G. Hörmandinger. Imaging of the Cu(111) surface state in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 49(19) :13897, 1994.

- [11] N. D. Lang. Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 34 :5947, 1986.
- [12] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein. Electronic structure of the si(111)(2×1) surface by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2579, 1986.
- [13] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nat. Phys.*, 4(8) :627, 2008.
- [14] T. O. Wehling, I. Grigorenko, A. I. Lichtenstein, and A. V. Balatsky. Phonon-mediated tunneling into graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :216803, 2008.
- [15] J. Tersoff and N. D. Lang. Tip-dependent corrugation of graphite in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 65(9) :1132, 1990.
- [16] J. Tersoff. Sample-dependent resolution in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 39(2) :1052, 1989.
- [17] J. Tersoff. Anomalous corrugations in scanning tunneling microscopy : Imaging of individual states. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :440, 1986.
- [18] J. Tersoff. Role of tip electronic structure in scanning tunneling microscope images. *Phys. Rev. B*, 41 :1235, 1990.
- [19] H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R. E. Thomson, and J. Clarke. Contamination-mediated deformation of graphite by the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 34 :9015, 1986.
- [20] M. Ondráček, P. Pou, V. Rozsival, C. González, P. Jelínek, and R. Pérez. Forces and currents in carbon nanostructures : Are we imaging atoms? *Phys. Rev. Lett.*, 106(17) :176101, 2011.
- [21] H. S. Wong and C. Durkan. Unraveling the rotational disorder of graphene layers in graphite. *Phys. Rev. B*, 81(4) :045403, 2010.
- [22] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, 384(4) :361, 1926.
- [23] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, 384(6) :489, 1926.
- [24] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, 389(20) :457, 1927.
- [25] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Physique du solide*. EDP Sciences, 2002. Chapitre 17.
- [26] W. H. Adams. Orbital self-consistent-field theory. i. general theory for multiconfigurational wave functions. *Phys. Rev.*, 156(1) :109, 1967.
- [27] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 :542, 1927.
- [28] E. Fermi. *Accad. Nazl. Lincei*, 6 :602, 1927.
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864, 1964.
- [30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [31] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos. General performance of density functionals. *J. Phys. Chem. A*, 111(42) :10439, 2007.

- [32] P. A. M. Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26 :376, 1930.
- [33] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Phys. Rev. B*, 18(7) :3126, 1978.
- [34] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566, 1980.
- [35] M. Hasegawa and K. Nishidate. Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Phys. Rev. B*, 70(20) :205431, 2004.
- [36] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45(23) :13244, 1992.
- [37] F. Varchon. *Propriété électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [38] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20) :1494, 1979.
- [39] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7892, 1990.
- [40] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24) :17953, 1994.
- [41] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3) :1758, 1999.
- [42] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13(12) :5188, 1976.
- [43] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54(16) :11169, 1996.
- [44] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.
- [45] <http://www.abinit.org>.
- [46] <http://www.icmab.es/siesta/>.

Chapitre 3

Structure des échantillons de $SiC(000\bar{1})$ faiblement graphitisés

Sommaire

3.1	Fabrication des échantillons	90
3.1.1	Préparation d'une surface propre de SiC	90
3.1.2	Graphitisation	91
3.2	Identification de l'interface	93
3.2.1	La transparence du graphène en STM	94
3.2.2	La reconstruction (3×3)	96
3.2.2.1	Imagerie STM	96
3.2.2.2	Structure électronique mesurée par spectroscopie tunnel sur la surface (3×3) non graphitisée	97
3.2.2.3	Modèle de structure	100
3.2.3	La reconstruction (2×2)	100
3.2.3.1	Imagerie STM	100
3.2.3.2	Modèle de structure	102
3.2.3.3	Structure électronique calculée	103
3.2.4	Stabilité de la structure d'interface	104
3.3	Désordre rotationnel dans la couche de graphène	109
3.3.1	Orientations préférentielles	109
3.3.2	Le modèle de moiré	110
3.3.3	Mesure de la périodicité d'une superstructure en fonction de l'angle d'empilement	111
3.3.4	Vérification de l'applicabilité du modèle de moiré pour les îlots $G/3 \times 3$ et $G/2 \times 2$	113
3.4	Résumé et discussion	118
	Bibliographie	121

3.1 Fabrication des échantillons

Cette partie a pour objet de présenter notre méthode de fabrication d'échantillons de graphène sur $SiC(000\bar{1})$. Nous nous basons sur une procédure par désorption de Si décrite dans la littérature [1, 2, 3, 4, 5, 6] et présentée chapitre 1 partie 1.3.2.2. Nos substrats sont des échantillons de $6H - SiC(000\bar{1})$, de $9 \times 9 \text{ mm}^2$ polis par NovaSiC. Ils présentent un fort dopage de type n ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) afin de faciliter les mesures STM. Avant l'introduction dans le groupe ultravide, les échantillons sont nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol.

3.1.1 Préparation d'une surface propre de SiC

Une fois l'échantillon introduit dans le groupe et dégazé, il est nécessaire de préparer le substrat de SiC de façon à obtenir une surface de grande qualité structurale. L'échantillon est recuit sous ultravide pendant 20 minutes sous flux de Si à 850°C afin de se débarrasser par réduction de la couche supérieure d'oxyde de Si [7]. On obtient alors une surface reconstruite en $(2 \times 2)_{Si}$ appelée "riche en Si" dans la littérature [8, 9]. Notons que cette surface est différente de celle que nous allons traiter plus loin, qui est dénommée $(2 \times 2)_C$.

On procède ensuite à un recuit de 15 minutes à $950 - 1000^\circ\text{C}$ pour obtenir la reconstruction (3×3) présentée plus loin. La qualité structurale de la reconstruction est évaluée en diffraction à électrons lents (LEED) et spectroscopie Auger (AES). Les clichés de diffraction donnent un signal purement (3×3) sans autres reconstructions avec un faible fond continu (voir figure 3.1 panel de gauche). La spectroscopie Auger à haute énergie (autour de 500 eV) montre que l'oxygène a été totalement éliminé de la surface (non présenté ici). Dans une gamme d'énergie plus faible, de 50 à 350 eV, on observe les signaux associés aux processus Auger entre les niveaux LVV pour le Si et KVV pour le C. La composition chimique en surface se déduit en première approximation de l'amplitude des pics d^2N/dE^2 . Le ratio des pics $\frac{C(KVV)}{Si(LVV)}$ typiquement observé (voir figure 3.1 panel de gauche, $\frac{C(KVV)}{Si(LVV)} = 0,17$) est en accord avec les données d'Hoster et coll. [10] acquises sur cette surface avec le même appareil et la même énergie primaire E_p mais après une préparation différente, basée sur des recuits plus courts à plus haute température.

3.1.2 Graphitisation

La croissance du graphène sur $SiC(000\bar{1})$ est réputée plus rapide et plus difficile à contrôler que celle du graphène sur $SiC(0001)$. Afin d'étudier la structure de l'interface et l'interaction entre le premier plan de C et le substrat, l'objectif est d'obtenir des échantillons d'un peu moins d'un plan de graphène en surface (en moyenne). Pour ce faire, nous avons procédé par recuits successifs de 15 minutes, en augmentant la température de chauffe jusqu'à détection d'une quantité suffisante de carbone en surface. La température de recuit final est relativement stable et vaut environ 1100°C .

Après graphitisation, les clichés de diffraction (voir figure 3.1 panel de droite) montrent toujours les taches en 3×3 du SiC, avec des taches supplémentaires en 2×2 du SiC indiquant l'apparition d'une nouvelle reconstruction de surface, la $(2 \times 2)_C$ [8]. Les reconstructions de surface du $SiC(000\bar{1})$ à l'origine de ces signaux seront étudiées dans la partie 3.2. Le signal du graphène apparait sous la forme d'un cercle d'intensité modulée, indiquant un désordre rotationnel dans le plan de la surface. La structure de la couche de graphène sera

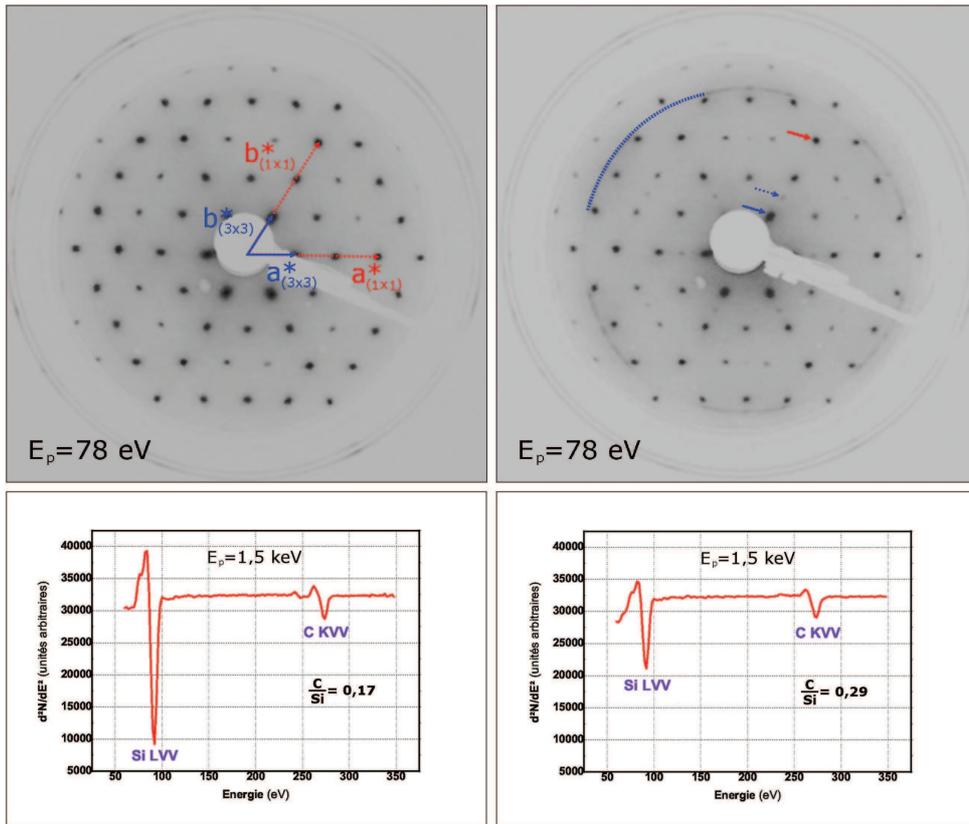


FIGURE 3.1: Cliché de diffraction à électrons lents et spectre Auger de la surface $\text{SiC}(000\bar{1})(3 \times 3)$ (colonne de gauche) et de l'échantillon graphitisé (colonne de droite). E_P désigne l'énergie du faisceau primaire d'électrons. Gauche : les vecteurs du réseau réciproque sont donnés en rouge pour le SiC en volume (1×1) et en bleu pour la reconstruction (3×3) . Droite : les flèches en trait plein bleue et rouge pointent sur des taches (3×3) et (1×1) respectivement. La flèche en tirets bleue indique la position d'une tache de la reconstruction (2×2) . La position du signal du graphène est indiqué par l'arc de cercle pointillé bleu.

détaillée plus loin dans la partie 3.3, avec notamment l'analyse de la distribution des angles d'empilement graphène/substrat partie 3.3.1.

La quantité de carbone en surface est évaluée par AES. En comparant les spectres de la surface avant et après graphitisation de la figure 3.1, on observe une réduction de l'amplitude du pic correspondant à la transition $\text{Si}(LVV)$. Ce pic est représentatif de la surface du SiC, plus la quantité de carbone en surface du SiC sera importante, plus l'amplitude de ce pic sera diminuée. Ce comportement s'interprète comme suit : si la forme des pics ne varie pas de façon importante avant et après graphitisation, le rapport des pics $\frac{I_{\text{Si}(3 \times 3)}}{I_{\text{Si}_{\text{graphitisé}}}}$ est approximativement égal au rapport des intensités intégrées $I_{\text{Si}}^0/I_{\text{Si}}$. I_{Si}^0 et I_{Si} sont les courants Auger provenant des atomes de Si de la reconstruction (3×3) non graphitisée et graphitisée. Ces deux grandeurs sont liées par la loi d'atténuation :

$$I_{\text{Si}} \approx I_{\text{Si}}^0 e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (3.1)$$

avec d l'épaisseur de graphène et λ le libre parcours moyen des électrons dans le gra-

phène. D'après la dépendance quasi-universelle du libre parcours moyen des électrons sans perte d'énergie, λ est estimé à 5 Å pour une énergie d'environ 90 eV correspondant au pic $Si(LVV)$. En appliquant la formule aux données AES de la figure 3.1, l'atténuation du pic de Si correspond à une couche carbonée de 3 ± 1 Å d'épaisseur. La distance interplan du graphite étant de 3,37 Å, on a bien une couverture de l'ordre du monoplan de carbone.

Dans la pratique, nous nous référons plutôt aux données acquises précédemment par le groupe sur des échantillons de graphène sur SiC face Si. Après confrontation des mesures STM et AES, on peut dire qu'un échantillon recouvert d'un plan graphitique sur la face Si (plan tampon) correspond à un rapport $\frac{C(KVV)}{Si(LVV)} \approx 0,45$ avec notre spectromètre. On cherchera donc à fabriquer des échantillons présentant un rapport Auger $\frac{C(KVV)}{Si(LVV)} < 0,45$.

Dans l'espace direct, voir figure 3.2 présentant une image STM grand champ de l'échantillon, les structures détectées en LEED s'organisent sous forme d'ilots de plans de carbone sur deux types d'interfaces : la reconstruction $SiC(000\bar{1})(3 \times 3)$ et la reconstruction $SiC(000\bar{1})(2 \times 2)_C$, dénommées (3×3) et (2×2) dans la suite. Les deux types d'ilots seront dénommés $G/3 \times 3$ et $G/2 \times 2$. Les zones non graphitisées sont reconstruites en (3×3) . Elles servent de référence pour les mesures de hauteur d'ilots. Les ilots $G/3 \times 3$ présentent ainsi une hauteur de $3,1 \pm 0,2$ Å à $V_S = +2,5$ V (3,1 Å sur la figure 3.2) et les ilots de $G/2 \times 2$ une hauteur de $2,6 \pm 0,2$ Å à $V_S = +2,5$ V (2,6 Å sur la figure 3.2) par rapport aux zones non graphitisées*. D'après les mesures d'AES et la distance interplan dans le graphite étant de 3,37 Å, les ilots sont certainement formés d'un monoplan de carbone. En plus des ilots de type monoplan, la figure 3.2 montre un ilot multiplan de graphène, dénommé FLG, d'une hauteur de 5,1 Å.

Dans la suite, nous allons voir comment il a été possible d'identifier la structure de l'interface, pour les deux types d'ilots.

3.2 Identification de l'interface

Cette partie présente l'identification de la structure d'interface. Elle a été possible grâce à la particularité du graphène d'apparaître transparent dans certaines conditions d'imagerie tunnel. Pour chacune des reconstructions à l'interface, la structure atomique et électronique sera étudiée, par STM et calculs *ab initio*. Nous verrons enfin que la reconstruction (2×2) provient de la transformation de la reconstruction (3×3) sous le plan de graphène.

3.2.1 La transparence du graphène en STM

Comme présenté dans le chapitre 1, pour des énergies proches du point de Dirac, le graphène possède une densité d'états faible, linéaire avec l'énergie. Concernant le substrat, nous verrons dans la suite que la surface reconstruite du SiC en contact avec le premier plan de C présente une structure électronique semiconductrice. Ainsi, on observe un gap d'états

*. La hauteur est certainement légèrement sous-estimée car la distance pointe-surface est probablement plus petite dans le cas du graphène que dans le cas de la surface non graphitisée (voir chapitre précédent section 2.2.1.7). On observe par ailleurs une dépendance en tension de la hauteur d'ilot. Cela peut s'expliquer par les variations dans la proportion des contributions du graphène et de l'interface au signal mesuré sur un ilot, discutées dans la partie 3.2.1.

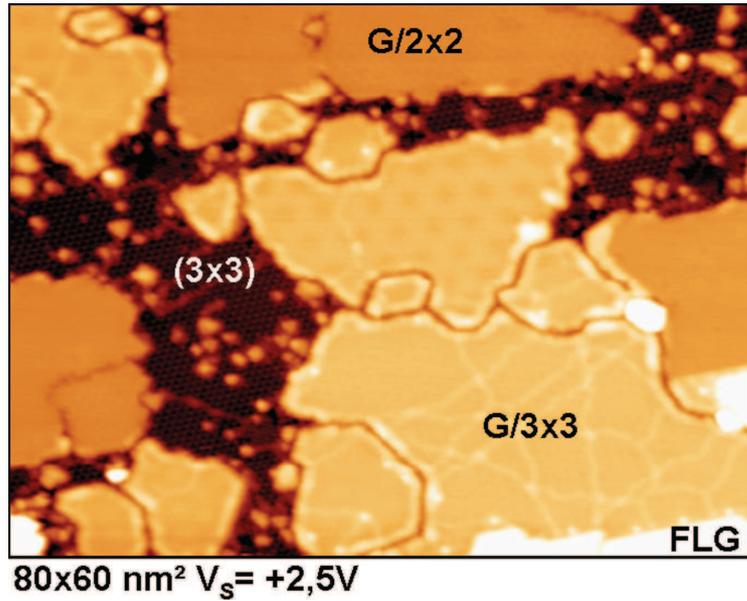


FIGURE 3.2: Image STM en mode topographique montrant les différents types de domaines observés sur nos échantillons. En allant du plus sombre (bas) au plus clair (haut), on observe : des zones de substrat non graphitisé reconstruites en (3×3) (plan de référence de hauteur $h = 0 \text{ \AA}$), des îlots de monoplan de graphène sur la reconstruction (2×2) ($G/2 \times 2$, $h = 2,6 \text{ \AA}$) et sur la reconstruction (3×3) ($G/3 \times 3$, $h = 3,1 \text{ \AA}$) et enfin des îlots multiplans (FLG).

à la surface du SiC, délimité par deux bandes faiblement dispersives qui par conséquent présentent une très grande densité d'états par rapport à celle du graphène.

Par ailleurs, pour des énergies jusqu'à $2 - 3 \text{ eV}$ au dessus du point de Dirac, les états π et π^* du graphène sont situés en bord de zone de Brillouin. Ainsi, d'après l'équation 2.23 dans la section 2.2.1.7 du chapitre précédent, leur extension perpendiculaire à la surface est bien plus faible que celle des états à la surface du SiC, situés en particulier en centre de zone de Brillouin.

Ces particularités de la structure électronique du graphène engendrent un comportement tout à fait exceptionnel en STM.

- Pour des énergies hors du gap de surface du substrat, c'est-à-dire pour de hautes tensions tunnel, le processus de tunnel s'opèrera majoritairement avec les états à l'interface. C'est ainsi que l'on peut observer la structure du substrat sous le plan de graphène (avec ou sans résolution atomique sur le réseau du graphène, selon la pointe et la tension d'échantillon).

- Pour des énergies à l'intérieur du gap de surface du substrat, autrement dit de faibles tensions tunnel, seuls les états du plan de graphène pourront participer au processus de tunnel. On observe ainsi la résolution atomique sur le réseau du graphène.

Pour illustrer cette particularité, la figure 3.3 montre deux images STM prises au même endroit d'un îlot $G/3 \times 3$. L'image à haute tension V_S montre la surface du SiC vue à travers le plan de graphène (que l'on distingue aussi dans l'image). La reconstruction (3×3) correspond au signal de périodicité de l'ordre du nm. L'image à faible tension V_S montre la résolution atomique sur le graphène, qui prend la forme d'un réseau périodique hexagonal de paramètre de maille de $2,5 \text{ \AA}$. Un comportement similaire a été observé et expliqué par les mêmes arguments dans le cas du graphène sur SiC face Si [11, 12]. On peut néanmoins

ajouter, grâce à l'étude présentée en annexe, qu'en réalité le graphène n'est pas simplement "transparent" pour les états de la reconstruction. Il joue en effet un certain rôle d'amplification de l'extension de ces derniers dans la direction perpendiculaire à la surface. Notons qu'à haute tension, la proportion du signal détecté provenant du graphène peut varier de façon notable avec la pointe utilisée. Signalons enfin qu'il est possible, et cela nous sera utile plus loin, de trouver une tension d'imagerie intermédiaire telle que les deux réseaux du graphène et de la reconstruction apparaissent en même temps sur l'image.

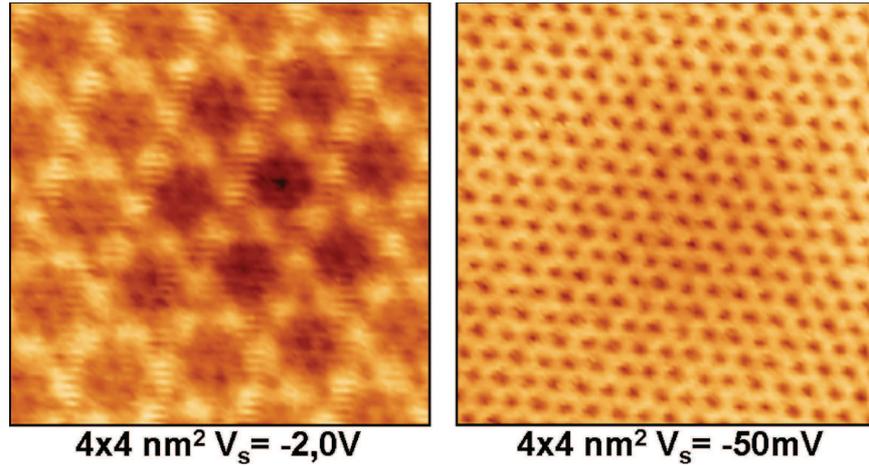


FIGURE 3.3: Illustration de la transparence du graphène à haute tension tunnel. Deux images STM en mode courant constant prises au même endroit d'un îlot de $G/3 \times 3$ à deux tensions d'échantillon V_S différentes. Gauche : image à haute tension V_S faisant apparaître le substrat sous le plan de graphène. Droite : image à basse tension V_S montrant la résolution atomique sur le graphène.

3.2.2 La reconstruction (3×3)

3.2.2.1 Imagerie STM

La reconstruction (3×3) a été observée pour la première fois en STM par Hoster et coll. [10]. La figure 3.4 montre deux images STM typiques de la reconstruction, prises simultanément à tension d'échantillon $V_S = -2,5$ V (états pleins) et $V_S = +2,5$ V (états vides) sur la surface non graphitisée. Elle présente une maille élémentaire de paramètre $9,2$ Å, en accord avec la valeur théorique de $3 \times 3,07 = 9,21$ Å. A l'intérieur de la maille élémentaire, Hoster et coll. ont proposé d'identifier trois sites appelés A, B et C. On observe trois taches en états pleins disposées en triangle autour du site B et une tache en états vides sur le site A, de corrugation $0,8 \pm 0,2$ Å par rapport au site C à $\pm 2,5$ V.

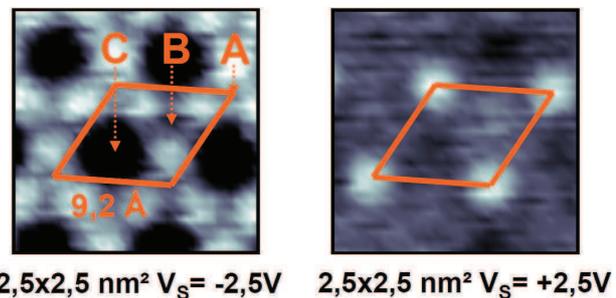


FIGURE 3.4: Images STM simultanées de la reconstruction (3×3) à tension d'échantillon V_S positive (états vides) et négative (états pleins). La maille élémentaire est indiquée. A l'intérieur de la maille, on identifie trois sites appelés A, B et C.

Grâce à la transparence du graphène à haute tension tunnel, on vérifie figure 3.5 que l'on observe une structure identique à celle de la (3×3) non recouverte sous les ilots de $G/3 \times 3$.

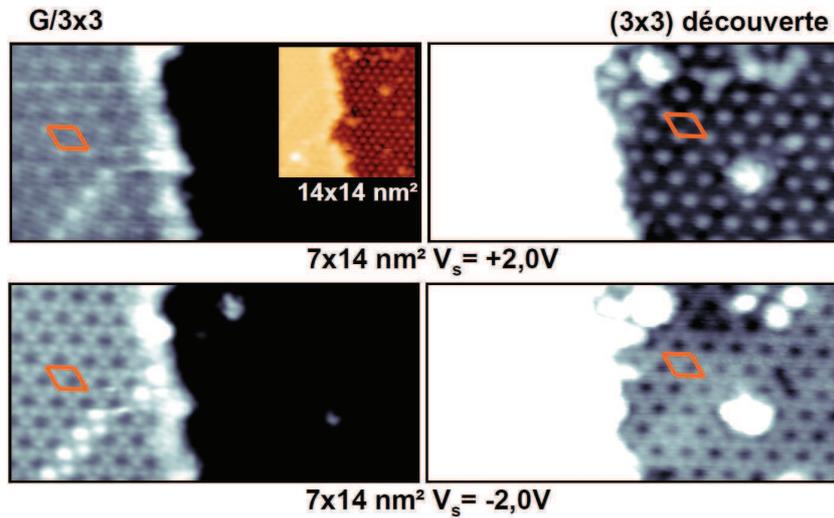


FIGURE 3.5: Images STM simultanées à courant constant d'une jonction entre un ilot de $G/3 \times 3$ à gauche et une zone de (3×3) non recouverte à droite (Insert : image de la zone). Haut : image à tension $V_S > 0$ (états vides) avec un contraste saturé sur l'ilot (gauche) et sur le substrat nu (droite). Bas : image à tension $V_S < 0$ (états pleins), mêmes contrastes que pour l'image du haut. La maille élémentaire de la reconstruction est donnée en orange.

Les défauts typiques observés dans la reconstruction sont des défauts ponctuels (indiqué par la flèche figure 3.6) et des parois d'antiphase, généralement curvilignes, qui séparent deux domaines translattés l'un par rapport à l'autre (mise en évidence par les pointillés figure 3.6).

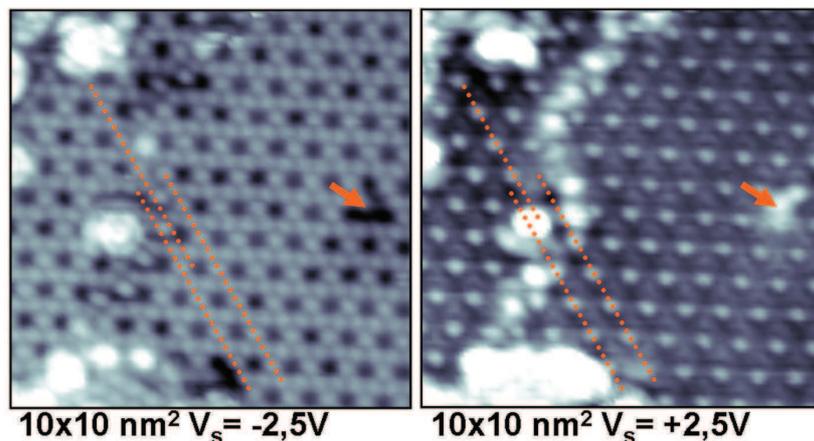


FIGURE 3.6: Images STM simultanées à tension $V_S < 0$ (états pleins) et $V_S > 0$ (états vides) de la reconstruction (3×3) . On observe un défaut ponctuel (flèche) et une paroi d'antiphase. Le décalage entre les rangées atomiques de part et d'autre de la paroi est indiqué par les pointillés.

3.2.2.2 Structure électronique mesurée par spectroscopie tunnel sur la surface (3×3) non graphitisée

La figure 3.7 regroupe des données spectroscopiques mesurées sur la surface (3×3) non graphitisée. La zone d'étude de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ est représentée sur les images topographiques simultanées états pleins/vides de la figure 3.7 (a). Le graphique figure 3.7 (b) présente des courbes $I(V)$ et le graphique 3.7 (c) leurs spectres $\frac{dI}{dV}$ associés, acquis en mode CITS à tension et courant de stabilisation $(-2,5 \text{ V}; 1,0 \text{ nA})$. Les différents sites A , B et C présentés figure 3.4 sont étudiés séparément (on distingue en fait les sites C^+ et C^- , dont nous précisons la signification plus loin). Les $I(V)$ sur sites sont moyennés sur 10 mesures. La courbe $I(V)$ moyenne est prise sur toute l'image soit 4096 spectres sur 25 nm^2 .

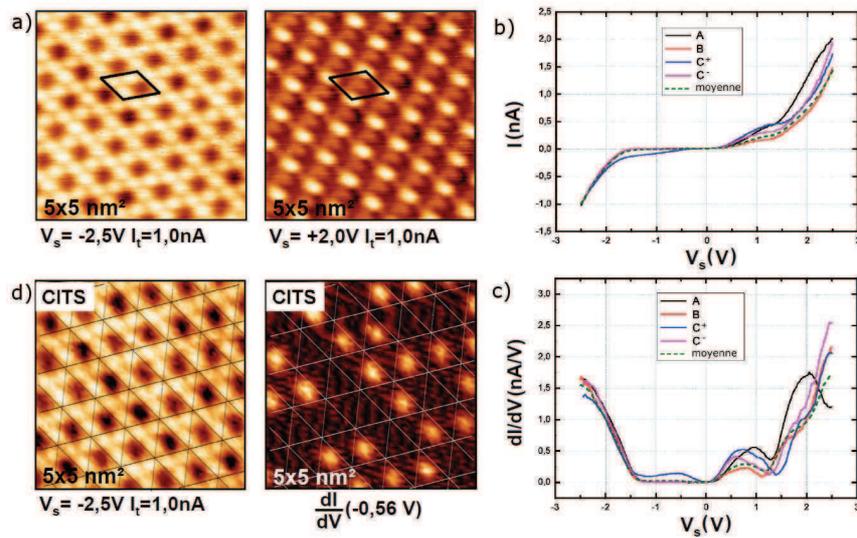


FIGURE 3.7: Données spectroscopiques sur la (3×3) . (a) Images STM simultanées de la zone étudiée. (b) Courbes $I(V)$ sur les différents sites de la reconstruction, moyennées sur 10 mesures. La courbe en tirets est moyennée sur toute l'image soit 4096 spectres sur 25 nm^2 . (c) Spectres $\frac{dI}{dV}$ correspondants. On distingue deux types de sites C : C^+ et C^- , les sites C^+ présentant une densité d'états non nulle dans le gap de surface. (d) Image topographique correspondant à la CITS et carte de conductance $\frac{dI}{dV}(-0,56 \text{ V})$ montrant la répartition spatiale des états dans le gap.

Les courbes $I(V)$ montrent une forte réduction du courant entre $-1,4 \text{ V}$ et $+0,2 \text{ V}$, excepté pour certains sites C que nous appellerons C^+ (les sites C restants seront nommés C^-). Ceci semble indiquer la présence d'un gap de surface pour le SiC reconstruit en $(3 \times 3)^*$. Pour en savoir plus sur les propriétés électroniques de la reconstruction, les courbes de conductance sont analysées dans la suite. En effet, comme présenté chapitre 2 équation 2.19, la conductance tunnel dynamique peut être considérée en première approximation comme proportionnelle à la densité d'états en surface de l'échantillon à l'énergie eV_s par rapport à E_F (multipliée par $T(E_F + eV_s, V_s, z)$).

D'après le graphique figure 3.7 (c), la conductance tunnel est globalement fortement réduite entre $-1,4 \text{ V}$ et $+0,2 \text{ V}$. Ainsi, la surface reconstruite en (3×3) est semiconductrice

*. Notons que la détection de courant à basse tension sur les sites C^+ montre que l'absence de courant sur les autres sites n'est pas imputable à une structure électronique semiconductrice de la pointe.

avec un gap de surface de $-1,4$ eV à $+0,2$ eV. Notons que ces valeurs dépendent peu de la pointe utilisée et de l'échantillon (à $\pm 0,1$ eV près). Ainsi, le niveau de Fermi se situe proche du bas de bande de conduction, comme attendu pour un semiconducteur dopé n (sans inversion en surface). Le bas de bande de conduction est délimité par une structure centrée sur $+0,8$ V ($\pm 0,2$ V), avec une intensité variable selon les sites *. Sur les sites C^+ , on observe une structure plus ou moins élargie à l'intérieur du gap, centrée ici sur $-0,55$ V mais dont la position varie entre $-1,2$ V et $-0,3$ V selon la pointe et l'échantillon. Spatialement, la carte de conductance $\frac{dI}{dV}(-0,56$ V) (et la topographie associée permettant l'identification des sites) figure 3.7 (d) montre que cette structure est localisée aléatoirement sur environ $65 \pm 5\%$ des sites C. A posteriori, on peut aussi remarquer une légère différenciation des sites C^+ et C^- sur l'image topographique à $V_S = -2,5$ V (les sites C^- apparaissent plus sombres que les sites C^+). La répartition spatiale aléatoire des états dans le gap suggère que la différenciation des sites C^+ et C^- est liée à la présence de "défauts" dans la reconstruction. Remarquons cependant que les sites C apparaissent toujours comme une dépression sur les images STM en mode topographique, à toutes tensions tunnel. Les états des sites C^+ sont donc certainement situés loin de la surface de la reconstruction et comme nous le verrons chapitre 4, ils sont donc peu susceptibles de se coupler aux états du graphène. Cependant, ils constituent une réserve d'états proches du niveau de Fermi suffisamment importante pour ancrer le niveau de Fermi du SiC en surface en bas de bande de conduction. En effet, en considérant que chaque défaut comporte un état et que ces états sont répartis sur un intervalle d'énergie d'environ 1 eV (la taille du gap), cela correspond à une densité d'états de l'ordre de $8 - 10 \times 10^{13}$ eV $^{-1}$ cm $^{-2}$. De plus, cette densité d'états est comparable à celle du graphène et pourrait rendre difficile le contrôle du niveau de Fermi (E_F) du graphène par effet de champ à l'aide d'une grille externe, si l'on cherche le dopage en trous. En effet, un dopage qui amènerait le niveau de Fermi du graphène à $0,5$ eV du point de Dirac conduirait à une densité d'états à E_F dans le graphène de 6×10^{13} eV $^{-1}$ cm $^{-2}$, donc du même ordre de grandeur que la densité d'états occupés dans le gap de la reconstruction (3×3). On retrouve ici le même mécanisme que celui invoqué (chapitre 1 partie 1.3.2.3) pour expliquer l'absence d'effet de champ sur le graphène dans les dispositifs à grille arrière sur la face Si avec plan tampon, à savoir des liaisons pendantes à l'interface.

3.2.2.3 Modèle de structure

Hoster et coll. [10] ont proposé un modèle de structure complexe consistant en un biplan partiel, sans toutefois donner la nature des atomes qui le composent. Un test de calcul DFT avec le premier plan composé d'atomes de Si et le deuxième (le plus externe) composé d'atomes de C nous a montré que cette structure est incompatible avec les longueurs de liaisons typiques du C et du Si. En effet la reconstruction s'éclate lors de la relaxation ionique. Différentes structures ont été ensuite testées, notamment un modèle DAS (pour dimer adatom stacking fault) adapté et divers essais de modèles d'adatomes sans aboutir à un résultat compatible avec les observations expérimentales (voir annexe).

Une étude de photoémission de niveaux de cœur [2] a montré que la reconstruction (3×3) se compose d'atomes de C dans au moins deux environnements atomiques différents.

*. D'autres mesures montrent que son intensité varie en fonction des paramètres de stabilisation. Cela est dû aux fortes variations de LDOS suivant la tension tunnel. Au cours de la mesure, la distance pointe-surface dépend de la LDOS à tension de stabilisation et diffère suivant les sites de la reconstruction.

3.2. IDENTIFICATION DE L'INTERFACE

Les atomes de Si sont eux soit absents soit dans un environnement atomique identique à celui dans le volume. A partir de ces données, les auteurs suggèrent que la reconstruction de surface est composée d'un biplan partiel de C. Cependant, une structure comportant uniquement des atomes de C n'est pas cohérente avec le fait que, comme il sera présenté plus loin, la reconstruction (3×3) se transforme après recuit en la reconstruction (2×2) composée d'adatoms de Si. Au final, il n'existe pas à ce jour de modèle pertinent pour la structure atomique de la reconstruction (3×3) .

3.2.3 La reconstruction (2×2)

3.2.3.1 Imagerie STM

La reconstruction (2×2) a été observée par STM auparavant [8, 13, 14]*, donnant des résultats similaires à ceux présentés ici. La figure 3.8 présente deux images simultanées en états pleins/vides d'un ilot de $G/2 \times 2$ à une tension suffisamment élevée pour faire apparaître l'interface. A la différence de la reconstruction (3×3) , nous n'avons pas observé de domaines étendus et ordonnés de substrat non recouvert reconstruits en (2×2) sur nos échantillons. La reconstruction (2×2) présente une maille élémentaire de paramètre $6,1 \text{ \AA}$, conformément à la valeur théorique de $2 \times 3,07 = 6,14 \text{ \AA}$. Sa structure est plus simple que celle de la (3×3) , avec une tache en états vides et une tache (décalée) en états pleins par maille.

Dans la reconstruction (2×2) , on observe aussi des défauts de type parois d'antiphase et défaut ponctuel. Les parois d'antiphase, comme celle indiquée par les pointillés figure 3.9 sont ici toujours rectilignes. Les défauts ponctuels, comme celui indiqué par la flèche figure 3.9, sont beaucoup plus nombreux pour cette reconstruction et feront l'objet d'une étude approfondie chapitre 5 section 5.4.

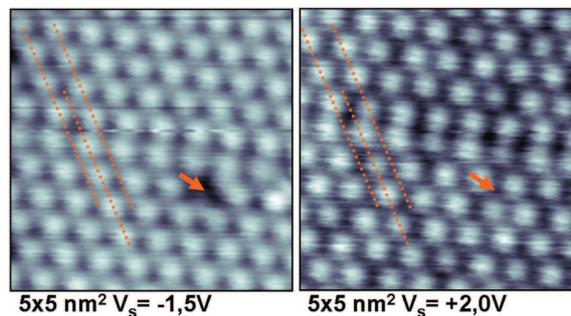


FIGURE 3.9: Images STM simultanées à tension $V_S < 0$ (états pleins) et $V_S > 0$ (états vides) d'un ilot de $G/2 \times 2$. La reconstruction d'interface présente un défaut ponctuel (flèche) et une paroi d'antiphase (mise en évidence par les pointillés).

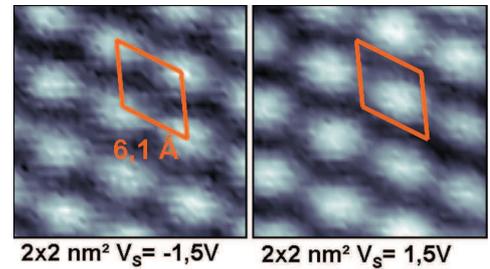


FIGURE 3.8: Images STM simultanées d'un ilot de $G/2 \times 2$ à tension d'échantillon $V_S < 0$ (états pleins) et $V_S > 0$ (états vides) suffisamment élevées pour faire apparaître la reconstruction (2×2) sous le plan de graphène. La maille élémentaire est indiquée en orange.

*. Dans ces études, la présence ou non de graphène au dessus de la reconstruction n'est pas claire.

3.2.3.2 Modèle de structure

La maille idéale de (2×2) du $\text{SiC}(000\bar{1})$ présente 4 atomes par plan atomique. Elle comporte donc 4 liaisons pendantes, une pour chaque atome de C en surface. En général, les reconstructions de surface ont pour effet de réduire au maximum ces liaisons pendantes, par exemple par l'intermédiaire d'adatoms. Les positions de haute symétrie sur cette surface qui peuvent être occupées par un adatome sont données dans la figure 3.10, on les dénomme T_1 , T_4 et H_3 . Grâce à l'exploitation quantitative de spectres $I(V)$ de LEED, un modèle de structure a été proposé dans la littérature [13, 14]. Parmi les modèles considérés dans ces travaux, à savoir un adatome de C ou de Si dans chaque position, l'adatome de Si en position H_3 correspond le mieux aux résultats expérimentaux.

Nous avons testé les trois configurations d'adatoms (T_1 , T_4 et H_3) en DFT, pour un adatome de Si. Après relaxation ionique et électronique, la position H_3 est en effet la plus favorable énergétiquement. La position T_1 , qui ne permet que de saturer une liaison pendante sur les quatre, présente un excédent d'énergie totale 2 eV. Les positions T_4 et H_3 sont plus probables car elles permettent toutes les deux de saturer trois liaisons pendantes sur les quatre. La position T_4 donne néanmoins lieu à un surcroît d'énergie totale de 1,12 eV par rapport à la configuration H_3 . Dans la configuration optimale H_3 , il reste alors deux liaisons pendantes, une sur l'adatome de Si, l'autre sur l'atome de C de surface non saturé. Ce dernier sera appelé restatome de C par la suite, en référence au modèle DAS de la reconstruction $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ [15]. Enfin, un calcul de la configuration H_3 occupée par un adatome de C donne une répartition spatiale de densité d'états en désaccord avec les images STM, excluant ainsi cette possibilité.

La supercellule relaxée pour un adatome de Si en configuration H_3 est donnée dans la figure 3.11. Elle comporte quatre biplans de SiC, une maille de (2×2) en surface (représentée par les pointillés jaunes, répétée 4 fois sur l'image) et la face inactive est passivée par de l'hydrogène. La reconstruction induit une forte relaxation de la surface, en bon accord avec l'étude en LEED quantitatif de la référence [13]. Par le calcul, on trouve que la structure du volume est retrouvée à partir du troisième biplan de SiC. Dans le premier biplan SiC, les C premiers voisins de l'adatome sont situés à 0,88 Å sous le plan des adatoms. Le restatome de C est situé à 0,1 Å sous le plan des C voisins de l'adatome. Les trois Si premiers voisins du restatome sont situés 0,6 Å sous le plan des restatomes. Le quatrième Si est situé à 0,27 Å sous le plan des restatomes. Dans le deuxième biplan de SiC, la différence de hauteur entre les atomes de C et de Si varie de 0,57 à 0,79 Å (à comparer à 0,63 Å dans le volume).

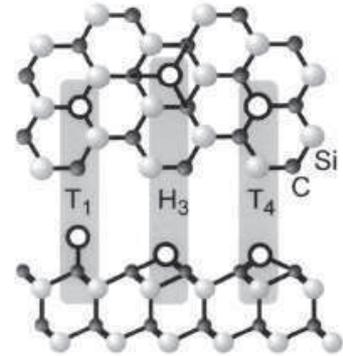


FIGURE 3.10: Vue du dessus et vue de côté [13] présentant les différentes positions possibles T_1 , T_4 et H_3 pour un adatome (blanc) sur la surface tronquée $\text{SiC}(000\bar{1})$.

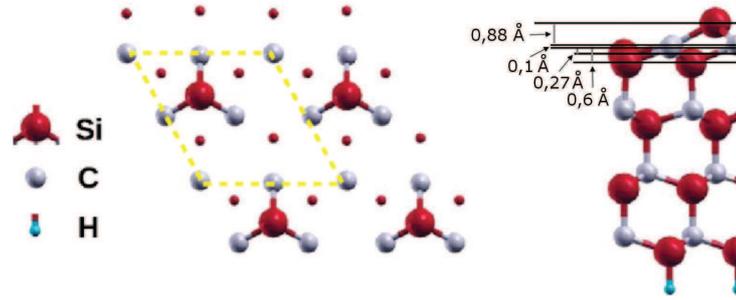


FIGURE 3.11: Supercellule relaxée du calcul pour la configuration H_3 de la reconstruction (2×2). Gauche : vue du dessus, la supercellule correspond à la maille élémentaire de la reconstruction (tirets jaunes), répétée quatre fois sur l'image. Seul le dernier biplan SiC et les adatoms sont représentés. La taille des atomes fait référence à leur hauteur. Droite : vue de côté de la supercellule.

3.2.3.3 Structure électronique calculée

La densité d'états calculée pour la supercellule donnée figure 3.11 est représentée figure 3.12 (a). Elle montre que la structure électronique de la surface présente deux bandes étroites séparées par un gap d'états. En observant dans l'espace direct les isocontours de $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ intégrée en énergie sur chaque bande (figure 3.12 (b)), on constate que la bande pleine est associée au restatome de C, la bande vide est associée à l'adatome de Si. Dans la configuration optimale de l'adatome en H_3 , la différence d'électro-négativité entre le Si et le C autorise un transfert de charge total de l'adatome de Si vers le restatome de C, aboutissant à une surface semiconductrice*. Ce résultat est en accord avec l'inversion de contraste avec la polarité que nous observons par STM (figure 3.8). En effet, les cartes de densité d'états intégrée sur la fenêtre d'énergie de chaque pic figure 3.12 (c), qui sont des objets comparables à des images topographiques STM (discuté en fin de chapitre 2), montrent une inversion de contraste états pleins (gauche) / états vides (droite) avec du signal en état pleins sur les restatomes de C et du signal en états vides sur les adatoms de Si.

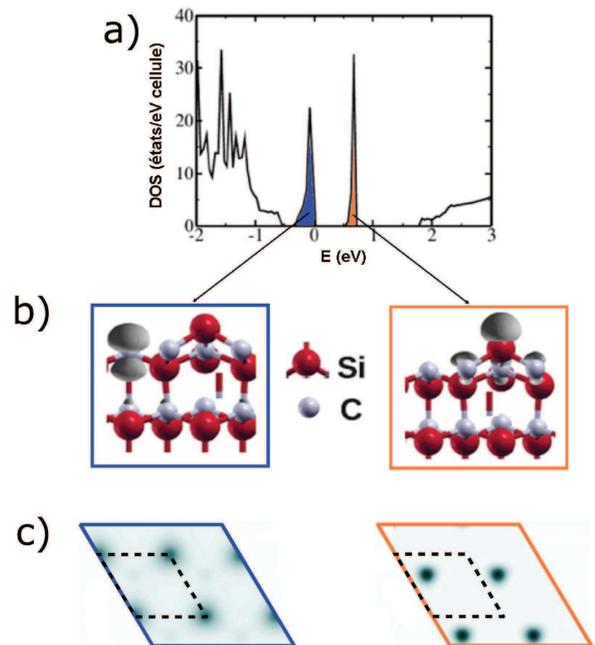


FIGURE 3.12: Structure électronique *ab initio* de la surface SiC(0001)(2×2) (supercellule figure 3.11). (a) Densité d'états calculée avec une grille de points k $6 \times 6 \times 5$. (b) Isocontours de $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ intégrée en énergie sur chaque bande. (c) Cartes de $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ intégrée correspondantes, prises juste au dessus des restatomes (gauche) et des adatoms (droite). Les zones sombres (claires) correspondent à un maximum (minimum) de signal.

*. En configuration T_4 , le transfert de charge est partiel avec une LDOS finie en états pleins sur l'adatome, en contradiction avec les données STM figure 3.8 montrant une inversion de contraste états vides/pleins.

3.2.4 Stabilité de la structure d'interface

Nous avons constaté que d'une séquence de mesures STM à l'autre, pour un même échantillon, la proportion d'ilots à interface reconstruite en (3×3) semblait diminuer pour laisser place à une majorité d'ilots à interface de type (2×2) , suggérant une transformation de la reconstruction (3×3) en la reconstruction (2×2) . Avant chaque expérience STM, il faut en effet nettoyer l'échantillon en le chauffant à environ $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes. Ces recuits pourraient être à l'origine de cette transformation structurale. Pour vérifier si cette transformation a bien lieu, nous avons soumis un de nos échantillons à une série de recuits long de 30 et 50 minutes à $950\text{-}1000^\circ\text{C}$. La comparaison des clichés LEED avant/après recuit donnée figure 3.13 montre qu'après les recuits, le signal provenant de la reconstruction (3×3) a fortement diminué alors que celui de la (2×2) a fortement augmenté. On remarque aussi que le signal du graphène n'a pas été modifié durant le processus, et conserve notamment la même distribution d'intensité en fonction de l'angle par rapport au substrat. Les mesures de spectroscopie Auger (non représentées ici) montrent un léger accroissement du rapport des pics $\frac{C(KVV)}{Si(LVV)}$ de 0,36 à 0,45, très probablement dû à une légère regraphitisation de l'échantillon. De ces mesures, nous déduisons qu'il y a bien transformation de la reconstruction (3×3) en la reconstruction (2×2) , détectable à l'échelle de la centaine de microns (surface d'analyse du LEED/Auger).

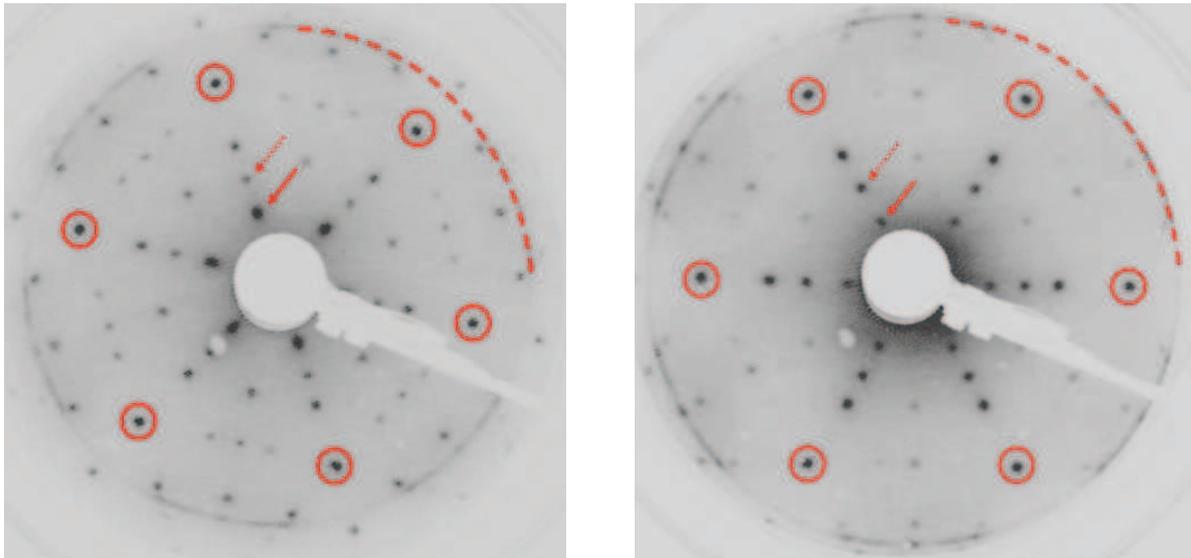


FIGURE 3.13: Clichés LEED d'un échantillon avant (gauche) et après (droite) recuit long à $950\text{-}1000^\circ\text{C}$. Energie primaire $E_P = 78\text{ eV}$. Les cercles indiquent les taches de premier ordre en 1×1 du SiC et les flèches indiquent des taches de premier ordre en 3×3 (traits pleins) et 2×2 (pointillés). Gauche : les taches provenant de la (3×3) sont plus intenses que celles provenant de la (2×2) . Droite : Les taches de premier ordre en 2×2 sont légèrement plus intenses que celles en 3×3 . La plupart des ordres supérieurs en 3×3 ont disparu.

Pour apporter une ultime preuve du phénomène de transformation de l'interface, des ilots à interface partiellement transformée ont été observés par STM. La figure 3.14 (a) montre un ilot majoritairement $G/2 \times 2$ (au centre) avec une partie de type $G/3 \times 3$ (sur la droite). La flèche indique une discontinuité à gauche de l'ilot. La figure 3.14 (b) montre une image haute tension d'échantillon V_S de la jonction faisant apparaître les deux interfaces,

3.2. IDENTIFICATION DE L'INTERFACE

(2×2) à gauche et (3×3) à droite. Dans la figure 3.14 (c), une autre image de cette jonction à basse tension V_S fait apparaître la couche de graphène, vraisemblablement continue sur la jonction. Remarquons que cette jonction présente un aspect bien différent de celui de la jonction entre deux îlots de graphène d'orientations différentes indiquée par la flèche sur la figure 3.14 (a). La transformée de Fourier de l'image confirme que cette couche présente une seule orientation sur tout l'îlot, car on n'observe que six taches (entourées de rouge) correspondant au réseau du graphène. Ceci suggère fortement que la transformation a lieu sous le plan de graphène. Dans le cas de cet îlot, elle s'est interrompue à l'arrêt du recuit.

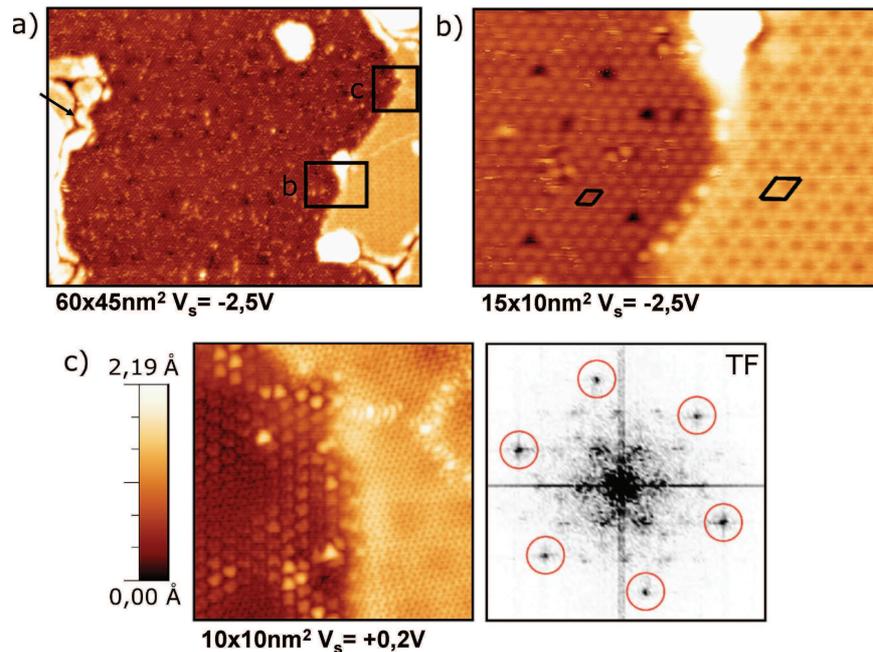


FIGURE 3.14: Images STM d'un îlot à interface mixte, majoritairement $G/2 \times 2$ (au centre) avec une petite partie $G/3 \times 3$ (à droite). (a) Image grand champ de l'îlot avec les positions des zooms (b) et (c). La flèche indique une discontinuité entre îlots. (b) Zoom sur la jonction à haute tension V_S montrant l'interface de type (2×2) à gauche et (3×3) à droite, avec leur maille élémentaire. (c) Gauche : image de la jonction à basse tension V_S faisant apparaître le plan de graphène. Droite : transformée de Fourier de l'image de gauche. Les taches provenant du réseau du graphène sont entourées en rouge.

La transformation de la reconstruction (3×3) en (2×2) a déjà été rapportée dans la littérature [8]. Nous avons observé que celle-ci s'opère lentement, à relativement basse température ($< 1000^\circ C$). En effet, lorsqu'on élève la température de recuit ($+100^\circ C$ à $+150^\circ C$ par rapport à la température de début de graphitisation) pour fabriquer des échantillons de couverture plus épaisse, les clichés LEED indiquent toujours une interface reconstruite majoritairement en (3×3). La hausse de la température n'accélère donc pas la transformation.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que nous n'observons pas de domaines étendus reconstruits en (2×2) et non recouverts de graphène*. La transformation n'a donc pas lieu pour les domaines non graphitisés. Ainsi, il semble que la présence d'un plan de graphène

*. Nous observons quelques petits domaines pouvant présenter la structure de la (2×2) mais ils ne présentent pas d'ordre au delà de quelques mailles unitaires.

favorise la transformation de la reconstruction (3×3) en (2×2) et stabilise cette dernière. Nous verrons chapitre 5 que l'interaction graphène/substrat est plus forte si l'interface est reconstruite en (2×2) que si elle est reconstruite en (3×3) . Le gain d'énergie obtenu par cette plus grande interaction pourrait expliquer la transformation et la stabilisation de la reconstruction (2×2) sous le plan de graphène.

Cependant, les deux reconstructions ne présentent pas la même densité et/ou composition atomique [8] et la présence du plan de graphène empêche certainement l'évaporation directe des atomes rendus superflus par la transformation. En effet, un calcul DFT estime la barrière de diffusion pour un atome de Si à travers un plan parfait de graphène à 15,6 eV [16], ce qui est considérable. Ces derniers doivent donc diffuser jusqu'aux bords des îlots pour être éliminés. Sur nos échantillons, les îlots étant de petite taille (jusqu'à 200 nm de large au plus), l'interface reconstruite en (2×2) présente une bonne homogénéité de structure. Dans le cas de plus grands îlots, la transformation pourrait devenir une source de désordre important. Ceci pourrait expliquer le fait que l'on n'observe pas de structure bien définie pour l'interface d'échantillons à larges domaines continus. De tels échantillons sont obtenus par sublimation contrôlée par confinement lors du recuit [17]. Remarquons par ailleurs que par cette méthode, la graphitisation s'effectue à une température $> 1500^\circ\text{C}$ donc largement supérieure à la notre ($\approx 1100^\circ\text{C}$). Il est possible que pour de si hautes températures, les reconstructions de surface (3×3) et (2×2) soient fortement perturbées. Des mesures de spectromicroscopie [18] sur de tels échantillons ont bien montré une certaine hétérogénéité de l'interface. Les auteurs interprètent leurs mesures par la présence de deux types d'interface différents, sans toutefois pouvoir affirmer qu'il s'agit des reconstructions (3×3) et (2×2) . Ils considèrent néanmoins qu'il pourrait effectivement s'agir de ces deux interfaces, fortement distordues. Des causes possibles pour ce désordre à partir d'un système comportant les reconstructions (3×3) et (2×2) ont été données ci-dessus. Pour le graphène, cette inhomogénéité d'interface se traduit par des niveaux de dopage en électrons différents.

Pour finir, remarquons que pour des raisons encore inconnues, nous avons observé que la facilité de transformation de l'interface dépend du substrat utilisé. Pour les premiers échantillons, la transformation s'effectuait de façon notable, au fur et à mesure des recuits de préparation. Pour d'autres échantillons provenant d'un wafer différent, il était très difficile de transformer l'interface sans trop relancer la graphitisation, même avec des recuits longs. Au final, il semble donc tout à fait possible d'obtenir des échantillons avec une interface très majoritairement reconstruite en (3×3) , en choisissant bien le substrat et en optimisant les étapes de recuit de préparation.

Après nous être intéressés à la structure de l'interface, nous allons maintenant nous pencher sur la structure de la couche de graphène.

3.3 Désordre rotationnel dans la couche de graphène

D'après les mesures typiques AES (figure 3.1) et STM montrant des ilots de hauteur de l'ordre de la distance interplan dans le graphite (figure 3.2), la surface des échantillons est recouverte de moins d'un plan de graphène, de façon discontinue. La taille des ilots observés peut aller jusqu'à environ 200 nm de large. Dans la suite, nous allons étudier plus précisément la distribution des orientations des ilots et les manifestations du désordre rotationnel (dans le plan de la surface) en STM.

3.3.1 Orientations préférentielles

Les clichés LEED typiques de la surface graphitisée (figure 3.1 et 3.13) montrent un signal graphène sous forme de cercle, avec un renforcement d'intensité sur des arcs de 15° à 20° , une tache intense à 16° et 30° et une légère tache à 0° sur certains échantillons. Les angles sont mesurés en valeur absolue par rapport à l'axe \mathbf{a}^* du SiC, modulo 30° de par la symétrie des structures (symétrie d'ordre 6 et symétrie miroir par rapport à la bissectrice de l'angle $(\widehat{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*})$ formé par les axes du réseau réciproque en (1×1) du SiC). Cela signifie qu'il existe un fort désordre rotationnel entre les ilots, avec néanmoins quelques orientations préférentielles. Signalons que d'après la littérature et nos observations, ces orientations préférentielles peuvent différer suivant les conditions de préparation. Ainsi, on trouve les mêmes orientations pour des échantillons de moins d'un plan de graphène fabriqués sous ultravide dans [19] et [20] mais un signal d'extension $\pm 10^\circ$ centré sur 0° dans [21]. Pour des échantillons fabriqués dans un four à induction sous vide secondaire, les orientations préférentielles 30° et $\pm 2,2^\circ$ ont été observées [22, 23].

En STM, comme l'illustre la figure 3.15, tous les ilots de graphène présentent des superstructures de diverses périodicités, de un à quelques *nm*. Comme nous allons le vérifier dans la suite, ces structures sont des figures de moiré. Elles résultent de l'empilement avec un certain angle des réseaux atomiques du graphène et des reconstructions de surface.

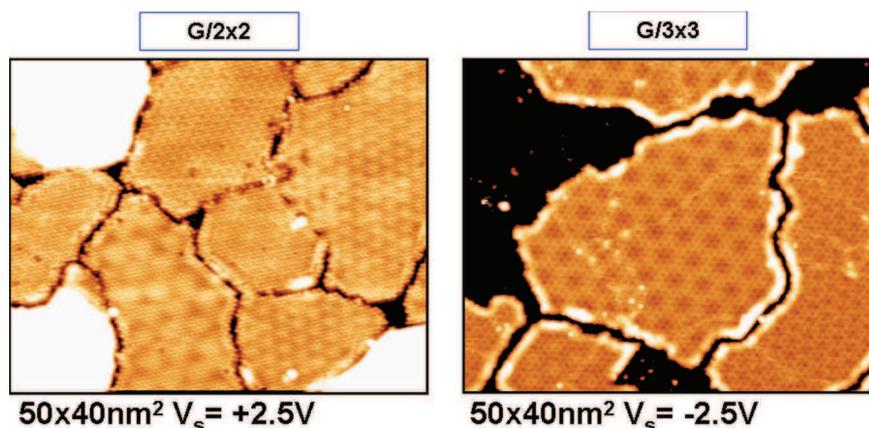


FIGURE 3.15: Images STM à courant constant et tension d'échantillon V_S révélant les superstructures périodiques variées apparaissant aussi bien sur les ilots $G/2 \times 2$ (gauche) que les ilots $G/3 \times 3$ (droite). Il sera montré plus loin que ces superstructures sont des figures de moiré.

3.3.2 Le modèle de moiré

De façon très générale, une figure de moiré provient d'une composition non linéaire de deux réseaux périodiques [24]. Ils apparaissent comme un réseau de périodicité plus grande que celles des deux réseaux qui lui donnent naissance. Par exemple, on observe des figures de moiré sur du graphite [25] et des films minces de multiplans graphène [26] (voir figure 1.19 du chapitre 1) qui présentent un désordre rotationnel d'empilement. Dans ce cas, il s'agit de la compositions de deux réseaux de même périodicité mais empilé avec un angle de rotation. On peut aussi observer des moirés dans le cas de l'empilement de deux réseaux de paramètres de maille différents comme les systèmes de graphène sur métaux de transition [27, 28, 29] (voir figure 4.11 du chapitre 4 pour le graphène sur Ru(0001)). Le contraste STM associé à un moiré peut traduire une modulation topographique et (ou) de structure électronique du plan de surface, qui provient de l'interaction entre les deux réseaux périodiques empilés. Nous éclaircirons ce point au cours des chapitres 4 et 5 pour chacune des structures d'interface.

A partir des vecteurs de réseau réciproque \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 des deux réseaux périodiques, on obtient un des vecteurs de réseau réciproque du moiré \mathbf{k}_M^* avec la formule suivante [24, 28] :

$$\mathbf{k}_M = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \quad (3.2)$$

Dans la suite, nous allons montrer à l'aide de cette relation et en utilisant la transparence du graphène à haute tension tunnel que les superstructures périodiques observées sur les îlots de $G/3 \times 3$ et $G/2 \times 2$ sont bien des figures de moiré.

3.3.3 Mesure de la périodicité d'une superstructure en fonction de l'angle d'empilement

Comme exposé précédemment, le graphène présente la particularité d'apparaître transparent en dehors du gap de surface du substrat. En se plaçant à une tension tunnel intermédiaire, typiquement $V_S = -1,5$ V pour des îlots de $G/3 \times 3$, on observe les réseaux atomiques du graphène et de l'interface superposés sur une même image (on peut aussi utiliser le mode d'imagerie simultanée à haute et basse tension tunnel). Remarquons que, d'après la structure électronique de la reconstruction (3×3) étudiée dans la partie 3.2.2.2, cette tension est proche de l'énergie du haut de la bande de valence en surface du SiC. Dans ces conditions, il est possible de mesurer la périodicité P d'une superstructure en fonction de l'angle de rotation entre le réseau du graphène et le réseau de la reconstruction d'interface. La figure 3.16 illustre la procédure de mesure. L'image STM représentée a été acquise à une tension d'échantillon $V_S = -1,5$ V, à cheval sur deux îlots de $G/3 \times 3$ d'orientation différentes. On observe deux superstructures de périodicités différentes. En mesurant directement sur l'image, on trouve $P = 3,5 \pm 0,1$ nm pour l'îlot de gauche et $P = 1,9 \pm 0,1$ nm pour l'îlot de droite. A droite de l'image, la transformée de Fourier de la partie de l'image correspondant à l'îlot de droite est représentée. On y distingue les six taches provenant de la (3×3) (entourées en rouge) et les six taches provenant du réseau du graphène (entourées en bleu). On mesure alors l'angle d'orientation du plan de graphène par rapport au réseau de la (3×3) sur l'image transformée de Fourier. Ainsi, par rapport à la reconstruction, on mesure un angle de rotation pour le plan de graphène de $+20 \pm 1^\circ$ et $-17 \pm 1^\circ$ pour les îlots de droite et de gauche.

*. Pour des réseaux de même ordre de symétrie, le moiré présentera lui aussi le même ordre de symétrie.

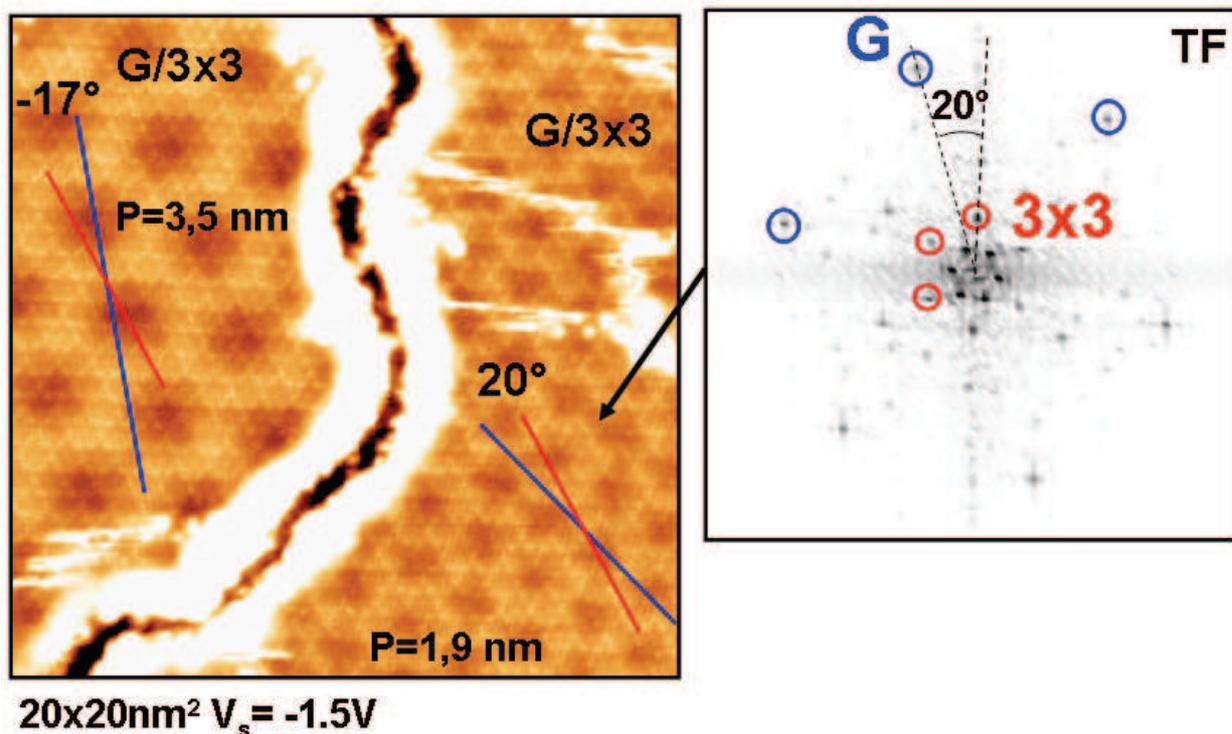


FIGURE 3.16: Illustration de la mesure de la périodicité du moiré en fonction de l'angle de rotation du plan de graphène par rapport au substrat sur une jonction entre deux ilots d'orientations différentes de $G/3 \times 3$. Gauche : Image STM à courant constant à tension d'échantillon $V_s = -1,5$ V choisie pour faire apparaître à la fois les réseaux du graphène et de la reconstruction d'interface. Les périodicités de superstructure P sont données sur l'image. Les directions des rangées atomiques sont données en rouge pour la reconstruction et en bleu pour le graphène. Droite : transformée de Fourier de la partie droite de l'image. Les taches correspondant au réseau du graphène sont indiquées en bleu, celles de la (3×3) en rouge (les six taches centrales correspondent à la superstructure). On mesure alors l'angle de rotation entre les deux types de taches.

3.3.4 Vérification de l'applicabilité du modèle de moiré pour les ilots $G/3 \times 3$ et $G/2 \times 2$

Afin de prouver que les superstructures observées à la fois sur les ilots de $G/3 \times 3$ et de $G/2 \times 2$ sont des figures de moiré, nous avons confronté les mesures de périodicité de moiré P en fonction de l'angle d'empilement α à la dépendance $P(\alpha)$ calculée grâce à l'équation 3.2 et la relation $P(\alpha) = 2\pi/[k_M(\alpha) \sin(\pi/3)]^*$.

Nous cherchons des moirés construits sur la combinaison des réseaux périodiques du graphène et de la reconstruction à l'interface. On remarque que les paramètres de maille des deux réseaux sont très différents, $2,46$ Å pour le graphène et $6,14$ Å et $9,21$ Å pour les reconstructions (2×2) et (3×3) . Ainsi, en appliquant l'équation 3.2 directement aux vecteurs de base des réseaux réciproques de la (2×2) et de la (3×3) , on trouve des

. D'après les formules de cristallographie permettant de passer de l'espace direct à l'espace réciproque et inversement. Avec \mathbf{e}_i pour $i = 1, 2$ et 3 les vecteurs de base de l'espace direct et \mathbf{e}_i^ pour $i = 1, 2$ et 3 les vecteurs de base du réseau réciproque on a les relations $\mathbf{e}_i^* \cdot \mathbf{e}_j = 2\pi\delta_{i,j}$ et $\mathbf{e}_m^* = \frac{2\pi}{V} \cdot \mathbf{e}_n \wedge \mathbf{e}_p$. (m, n, p) est une permutation circulaire de $(1, 2, 3)$.

moirés de périodicité très petite (inférieure à celle de la reconstruction), n'expliquant pas les superstructures de périodicité de l'ordre du nm observées. En revanche, en appliquant l'équation 3.2 à des vecteurs d'ordres supérieurs des réseaux réciproques des reconstructions, l'ordre de grandeur de périodicité peut être respecté. Les clichés LEED, voir figure 3.17 (a), donnent une image dans l'espace réciproque de la surface de l'échantillon. Ils permettent donc d'observer directement quelles sont les composantes de Fourier dans l'espace réciproque des reconstructions du SiC que nous devons utiliser pour le calcul. Ce sont celles dont la distance au cercle de graphène est inférieure à la norme des vecteurs de base de la reconstruction (dans l'espace réciproque), conduisant donc à des périodes de moirés supérieures à la période de la reconstruction dans l'espace réel. Ainsi, comme indiqué sur les représentations schématiques figure 3.17 (b) et 3.17 (d), pour les îlots $G/3 \times 3$ nous utiliserons les vecteurs réciproques correspondant aux taches indexées $(4, 0)$, $(3, 1)$ et $(2, 2)$ et pour les îlots $G/2 \times 2$ nous utiliserons les vecteurs réciproques correspondant aux taches indexées $(3, 0)$, $(2, 1)$. Par rapport à l'axe \mathbf{a}^* du SiC, ces vecteurs forment des angles de 0° , $13,9^\circ$ et 30° pour la (3×3) et 0° et $19,1^\circ$ pour la (2×2) *.

Remarquons que si \mathbf{a}_s^* et \mathbf{b}_s^* sont les vecteurs de réseau réciproque d'une des reconstructions et \mathbf{a}_G^* et \mathbf{b}_G^* les vecteurs de réseau réciproque du graphène, une tache du graphène proche de la tache d'ordre (m, n) de la reconstruction s sur le diagramme LEED correspond à la relation $\mathbf{a}_G^* \approx m\mathbf{a}_s^* + n\mathbf{b}_s^*$. Cette relation signifie que dans l'espace direct $\mathbf{a}_s \approx m\mathbf{a}_G - n\mathbf{b}_G$ (et relations équivalentes pour \mathbf{b}_G^* et \mathbf{b}_s). La figure 3.18 donne une illustration schématique de cette relation dans l'espace réel pour un moiré $(2, 2)$ sur un îlot $G/3 \times 3$ avec $\alpha = 30^\circ$. Les relations données ci-dessus ne sont pas des égalités et plus l'approximation est bonne dans l'espace réciproque plus l'empilement sera lentement variable et le moiré sera grand. L'équation 3.2 qui permet d'obtenir un des vecteurs de réseau réciproque du moiré \mathbf{k}_M a été représentée graphiquement sur le schéma du diagramme LEED figure 3.17 (b), pour une orientation d'angle α du plan de graphène et la tache $(2, 2)$ de la reconstruction (3×3) .

Enfin, les figures 3.17 (c) et (e) donnent les représentations graphiques du calcul de la périodicité du moiré en fonction de α pour chaque vecteur pertinent des réseaux réciproques de l'interface, accompagnées des mesures expérimentales, reportées sous forme de triangles. La précision des mesures est de $\pm 1^\circ$ et $\pm 0,1$ nm en général, $\pm 0,4$ nm pour les grandes superstructures de $G/2 \times 2$, les défauts d'interface compliquant la mesure. En premier lieu, on observe que les mesures sont en bon accord avec les prédictions théoriques du modèle, confirmant ainsi que les superstructures sont des figures de moiré construites sur les réseaux du graphène et de l'interface. Ceci est valable pour les deux types d'interface.

Pour finir, on remarque que les angles préférentiels pour les îlots de graphène mesurés sur les clichés LEED (voir figure 3.17 (a)) correspondent à des angles proches de $13,9$ et 30° , et donc des angles associés aux plus grands moirés de type $(3, 1)$ et $(2, 2)$ des îlots $G/3 \times 3$, c'est à dire à des configurations d'empilement graphène/reconstruction lentement variable. On pourrait donc penser que les empilements donnant lieu à des grands moirés sont privilégiés. En effet, on observe une tache bien nette pour le graphène à 30° . Cependant, il existe un renforcement sous forme d'arc entre les angles $13,9^\circ$ et 30° , de 15° à 20° et tout particulièrement à 15° en LEED, valeur proche de $13,9^\circ$ mais différente. On peut remarquer que le renforcement à 15° se situe en fait dans l'alignement des taches $(3, 1)_{(3 \times 3)}$ et $(2, 1)_{(2 \times 2)}$

. Nous nous limitons à un secteur de 0 à 30° par rapport à l'axe \mathbf{a}^ car l'espace réciproque présente une symétrie d'axe 6 et une symétrie miroir par rapport à la bissectrice de $(\widehat{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*})$.

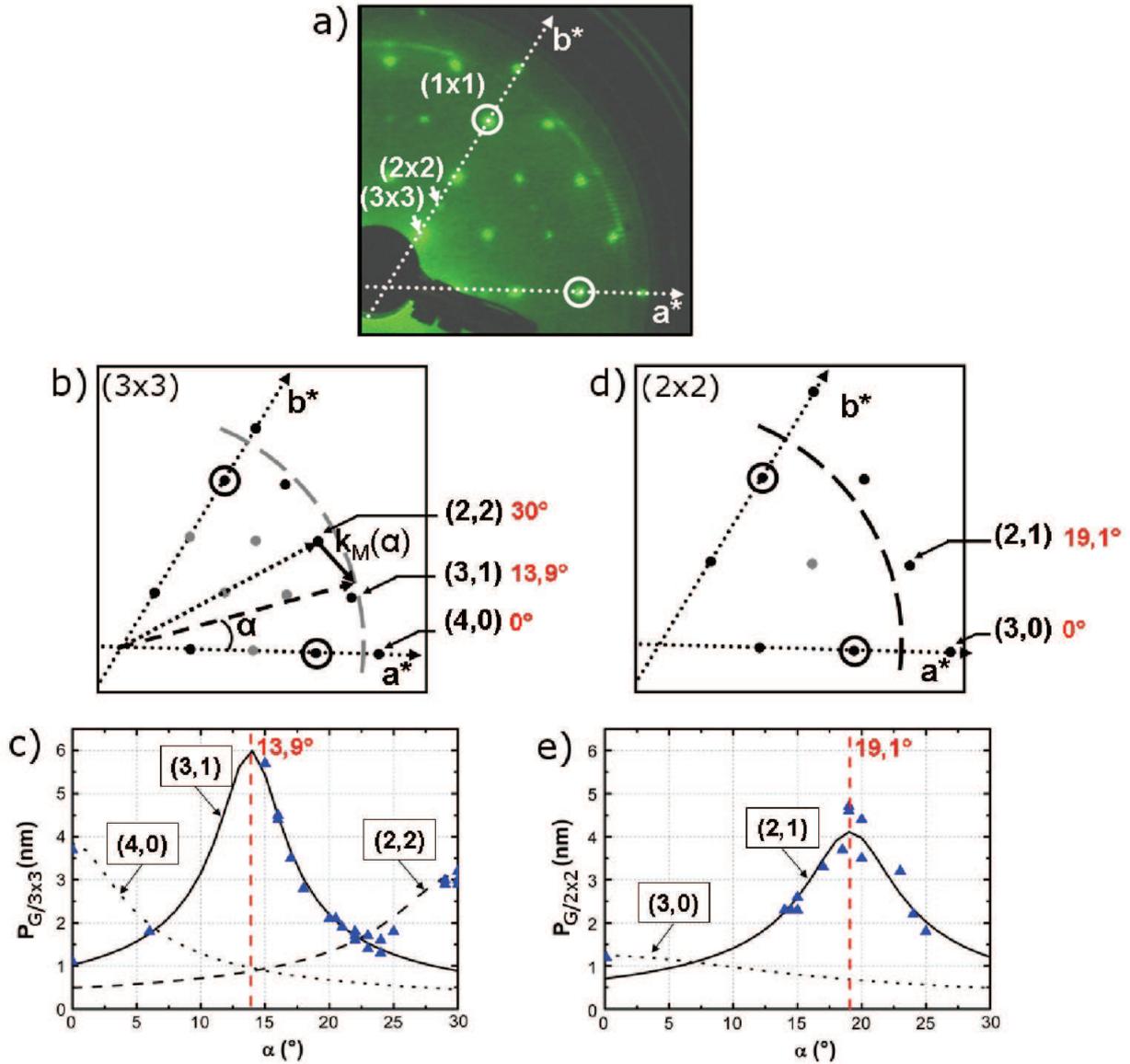


FIGURE 3.17: Comparaison des dépendances expérimentale et théorique de la périodicité du moiré en fonction de l'angle d'empilement. (a) Cliché LEED typique montrant la structure en surface d'un échantillon dans l'espace réciproque. (b) Représentation schématique de (a) en ne prenant en compte que les taches 3×3 et le graphène. Les taches d'ordre supérieur en 3×3 les plus proches du signal du graphène sont indexées (4,0), (3,1) et (2,2). Leur angle par rapport à \mathbf{a}^* est donné en rouge. La structure présente une symétrie miroir par rapport à la bissectrice de $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$. On se limite donc à des angles compris entre 0 et 30° par rapport à \mathbf{a}^* . Une représentation graphique du calcul du vecteur réciproque du moiré \mathbf{k}_M est donnée pour une orientation d'angle α du plan de graphène (vecteur réciproque en tirets) et basé sur la tache (2,2) de la reconstruction (3×3) (vecteur réciproque en pointillés). (c) Représentation graphique des calculs de la périodicité du moiré en fonction de l'angle d'empilement α pour les trois taches pertinentes de la reconstruction (3×3). Les mesures expérimentales sont représentées par des triangles. (d) et (e), idem que (b) et (c) appliqué à l'étude des îlots de $G/2 \times 2$.

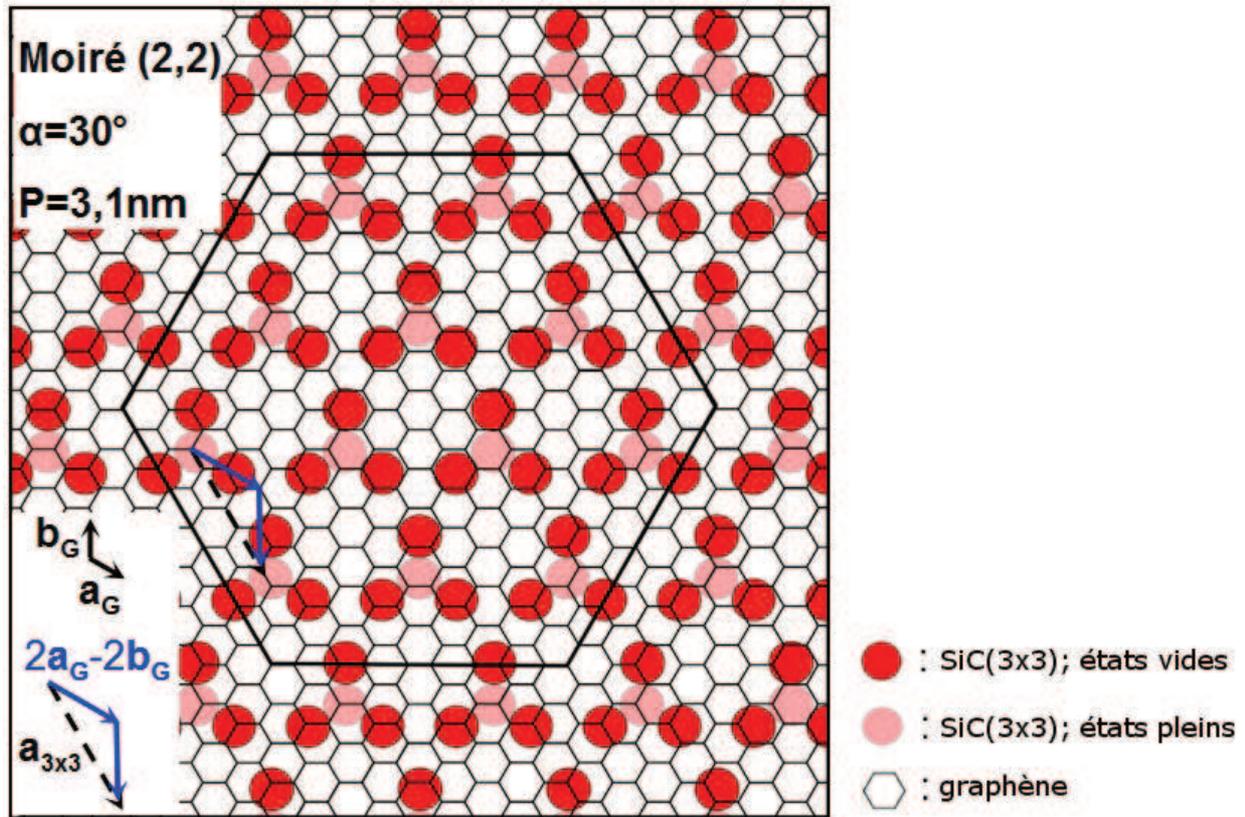


FIGURE 3.18: Schéma de l'empilement associé au moiré (2,2) sur un îlot $G/3 \times 3$. La cellule de Wigner-Seitz du moiré est représentée en noir. Pour ce moiré, on a $\mathbf{a}_G^* \approx 2\mathbf{a}_{(3 \times 3)}^* + 2\mathbf{b}_{(3 \times 3)}^*$, ce qui correspond dans l'espace direct à $\mathbf{a}_{(3 \times 3)} \approx 2\mathbf{a}_G - 2\mathbf{b}_G$.

(voir figure 3.13). Rappelons néanmoins que la graphitisation a lieu à partir d'une surface reconstruite en (3×3) et que la (2×2) semble apparaître suite à la transformation de la (3×3) , sous le plan de graphène. Ainsi, le rôle de la reconstruction (2×2) dans la statistique des orientations de la couche de graphène n'est pas clair. La justification de la présence des angles préférentiels doit donc être plus subtile qu'une simple considération de taille de moirés. Signalons d'ailleurs que l'on n'observe que très peu de signal autour de 0° , alors que le modèle prédit un moiré de périodicité maximale légèrement supérieure à celle attendue autour de 30° .

3.4 Résumé et discussion

Dans cette partie, nous avons vu comment les échantillons de $\text{SiC}(000\bar{1})$ faiblement graphitisés ont été préparés, par désorption thermique du Si sous ultraviolet. Le déroulement de la préparation est contrôlé grâce à des instruments de caractérisation typiques de l'étude des surfaces, un spectromètre Auger permettant l'analyse chimique de la surface et un diffractomètre à électrons lents donnant accès à sa structure atomique. A partir d'une surface propre de $\text{SiC}(000\bar{1})$ reconstruite en (3×3) , on obtient un échantillon comportant des îlots d'un plan unique de graphène sur deux types d'interfaces, la reconstruction initiale

(3×3) et la reconstruction (2×2) . Les zones non graphitisées sont reconstruites en (3×3) exclusivement. On trouve aussi quelques îlots multiplans.

Les reconstructions d'interface sont identifiées grâce à la transparence du graphène dans certaines conditions d'imagerie STM. Ce résultat a été publié dans Phys. Rev. B [30] et a été confirmé par Starke et coll. dans [19]. Les deux reconstructions présentent une structure électronique semiconductrice, mesurée expérimentalement pour la reconstruction (3×3) et calculée en DFT pour la reconstruction (2×2) . L'étude en spectroscopie de la reconstruction (3×3) a été soumise à publication dans J. Phys. D. L'étude en DFT de la reconstruction (2×2) a été publiée dans Phys. Rev. B [31]. Le graphène apparaît transparent pour des énergies en dehors du gap de surface du substrat. Enfin, il apparaît que la reconstruction (2×2) provient de la transformation lente de la (3×3) sous le plan de graphène, pour des recuits de température $\leq 1000^\circ\text{C}$. Ce dernier résultat a aussi été soumis à publication dans J. Phys. D.

Concernant la couche de graphène, les îlots de taille maximale 200 nm présentent un fort désordre rotationnel. Le désordre rotationnel interplan et entre grains observé sur les échantillons plus épais sur face C que nous avons évoqué au cours du chapitre 1 se retrouve donc dès le premier plan de graphène. La distribution des angles est quasi-continue, mais les clichés LEED montrent néanmoins qu'il existe des orientations préférentielles pour les îlots. En STM, l'empilement avec rotation des îlots de graphène sur les reconstructions d'interface donne naissance à des figures de moiré de périodicité de l'ordre du nm . La vérification du modèle de moirés pour les îlots $G/3 \times 3$ a été publiée dans Phys. Rev. B [32]. La statistique de l'orientation des îlots de graphène semble liée aux reconstructions de surface du SiC, la nature de ce lien n'est toutefois pas clairement établie.

Pour des échantillons de graphène sur face C ($SiC(000\bar{1})$), à la différence du graphène sur face Si ($SiC(0001)$), nous n'observons pas de plan tampon mais des reconstructions de surface natives du $SiC(000\bar{1})$. Ces reconstructions sont connues dans la littérature depuis environ une quinzaine d'années. De façon intéressante, un calcul DFT avec comme système initial un plan de graphène orienté à 30° sur la surface idéale du SiC face C (avec une supercellule en $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC) montrait l'apparition d'un plan tampon, de façon similaire au cas du graphène sur SiC face Si [33] (voir chapitre 1 partie 1.3.2.4). Or nous détectons des états électroniques de type "graphène" proches du niveau de Fermi dès le premier plan riche en C (voir figure 3.3). Nous verrons dans les chapitres suivants que ceci est valable pour toutes les orientations, y compris pour un empilement à 30° . On en déduit que les reconstructions de surfaces observées expérimentalement passivent suffisamment la surface du substrat SiC face C pour empêcher l'apparition d'un plan tampon riche en C.

Par ailleurs, dans le cas de la croissance sur face Si (chapitre 1 partie 1.3.2.3), le plan tampon a une direction de 30° par rapport au volume, imposée par l'interaction avec le substrat. La croissance d'un plan supplémentaire de C s'effectue sous le premier plan de sorte qu'un nouveau plan tampon apparaît, le premier voit ses liaisons avec le substrat brisées et retrouve une structure électronique de type graphène. Ainsi, la forte interaction à l'interface a imposé une direction au plan de graphène. Dans le cas de la face C, il n'y a pas de plan tampon ni d'orientation véritablement imposée par le substrat au plan de graphène. La structure des échantillons présage donc d'une interaction graphène/substrat faible. L'étude plus en détail de cette interaction et de son effet sur la structure atomique et électronique du graphène sera présentée dans les chapitres suivants.

Remarquons enfin que pour des outils de mesures locales comme le STM, la forte discon-

tinuité de la couche de graphène est bienvenue car elle permet d'observer facilement toute la variété des structures existantes. Cependant, l'étude en transport de monoplans de graphène sur $SiC(000\bar{1})$ nécessite un travail important d'optimisation des paramètres de croissance afin d'obtenir une meilleure homogénéité de la structure d'interface et de la couche de graphène. Concernant l'interface, il faudra éviter autant que possible la transformation de la reconstruction (3×3) en la reconstruction (2×2) . Concernant la continuité de la couche de graphène, la croissance sous atmosphère d'Ar (jusqu'à 1 atm) a été considérée [34, 35]. Elle permet, en augmentant la pression dans la chambre de préparation, d'augmenter la température de sublimation du Si. En parallèle, la mobilité des atomes de C en surface est augmentée, aboutissant à une meilleure organisation de la couche de graphène. Cependant, la littérature montre que cette dernière technique semble plus adaptée à la croissance sur face Si [34] que sur face C [35]. Une autre solution envisagée dans la littérature est la croissance dans un environnement riche en Si afin de ralentir la désorption du Si du substrat et ainsi privilégier l'augmentation de la taille des îlots par rapport à leur nucléation. Ceci peut s'effectuer en confinant l'échantillon lors du recuit [17] ou en compensant partiellement la désorption du Si par un contre-flux incident [36]. La méthode par confinement donne de très bons résultats concernant la continuité de la couche de graphène, la référence [37] donne une revue de la structure électronique et des propriétés de transport de ces échantillons. On remarque cependant que dans ce système, l'interface est hétérogène et difficile à identifier [18].

Après avoir identifié la structure des échantillons, les différentes orientations possibles des îlots de graphène ainsi que les deux géométries d'interface que constituent les reconstructions (2×2) et (3×3) , dans les deux chapitres qui suivent nous allons étudier plus en détail l'interaction graphène/reconstruction en nous intéressant notamment à ses conséquences sur la structure atomique et électronique du graphène.

Bibliographie

- [1] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, and A. van Tooren. LEED and auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf. Sci.*, 48(2) :463, 1975.
- [2] L. I. Johansson, P. A. Glans, and N. Hellgren. A core level and valence band photoemission study of 6H-SiC. *Surf. Sci.*, 405(2-3) :288, 1998.
- [3] L. I. Johansson, F. Owman, P. Mårtensson, C. Persson, and U. Lindefelt. Electronic structure of 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B*, 53(20) :13803, 1996.
- [4] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001) : interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B*, 58(24) :16396, 1998.
- [5] I. Forbeaux, J. M. Themlin, and J. M. Debever. High-temperature graphitization of the 6H-SiC(000 $\bar{1}$) face. *Surf. Sci.*, 442 :9, 1999.
- [6] I. Forbeaux, J. M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, and J. M. Debever. Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces. *Appl. Surf. Sci.*, 162 :406, 2000.
- [7] R. Kaplan. Surface structure and composition of β - and 6H-SiC. *Surf. Sci.*, 215 :111, 1989.
- [8] J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, and K. Heinz. Stable surface reconstructions on 6H-SiC(000 $\bar{1}$). *Mat. Sci. Eng. B*, 61 :207, 1999.
- [9] K. Heinz, J. Bernhardt, J. Schardt, and U. Starke. Functional surface reconstructions of hexagonal SiC. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 16(17) :S1705, 2004.
- [10] H. E. Hoster, M. A. Kulakov, and B. Bullemer. Morphology and atomic structure of the 6H-SiC(000 $\bar{1}$) 3×3 surface reconstruction. *Surf. Sci. Lett.*, 382 :658, 1997.
- [11] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J.-Y. Veuillen. Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(4) :041403(R), 2007.
- [12] G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, E. A. A. Jarvis, M. D. Stiles, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio. Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(23) :235416, 2007.
- [13] A. Seubert, J. Bernhardt, M. Nerding, U. Starke, and K. Heinz. In situ surface phases and silicon-atom geometry of the $(2 \times 2)_C$ structure on 6H-SiC(000 $\bar{1}$). *Surf. Sci.*, 454 :45, 2000.
- [14] A. Seubert, D. K. Saldin, J. Bernhardt, U. Starke, and K. Heinz. Avoidance of ghost atoms in holographic low-energy electron diffraction. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 12(26) :5527, 2000.
- [15] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. *Surf. Sci.*, 164(367), 1985.
- [16] N. Camara, G. Rius, J.-R. Huntzinger, A. Tiberj, L. Magaud, N. Mestres, P. Godignon, and J. Camassel. Early stage formation of graphene on the c face of 6H-SiC. *App. Phys. Lett.*, 93(26) :263102, 2008.

- [17] W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Han-kinson, and E. H. Conrad. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. 2011. arXiv :1103.3552.
- [18] C. Mathieu, N. Barrett, J. Rault, Y. Y. Mi, B. Zhang, W. A. de Heer, C. Berger, E. H. Conrad, and O. Renault. Microscopic correlation between chemical and electronic states in epitaxial graphene on SiC(000 $\bar{1}$). *Phys. Rev. B*, 83 :235436, 2011.
- [19] U. Starke and C. Riedl. Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$) : from surface reconstructions to carbon electronics. *J. Phys. : Condens. Matt.*, 21(13) :134016, 2009.
- [20] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155303, 2008.
- [21] F. J. Ferrer, E. Moreau, D. Vignaud, D. Deresmes, S. Godey, and X. Wallart. Initial stages of graphitization on SiC(000 $\bar{1}$), as studied by phase atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 109(5) :054307, 2011.
- [22] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, and E. H. Conrad. Why multilayer graphene on 4H-SiC(000 $\bar{1}$) behaves like a single sheet of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 100(12) :125504, 2008.
- [23] A. l Temimy, C. Riedl, and U. Starke. Low temperature growth of epitaxial graphene on SiC induced by carbon evaporation. *Appl. Phys. Lett.*, 95(23) :231907, 2009.
- [24] I. Amidror. *The Theory of the Moiré Phenomenon*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [25] W.-T. Pong and C. Durkan. A Rev. and outlook for an anomaly of scanning tunneling microscopy (STM) : superlattices on graphite. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38(21) :R329, 2005.
- [26] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veullen. Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000 $\bar{1}$) : A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(16) :165415, 2008.
- [27] A. L. “Vázquez de Parga”, F. Calleja, B. Borca, Jr. M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda. Periodically rippled graphene : Growth and spatially resolved electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 100(5) :056807, 2008.
- [28] A. T N’Diaye, J. Coraux, T. N Plasa, C. Busse, and Th. Michely. Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New J. Phys.*, 10(4) :043033, 2008.
- [29] S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. B*, 76(7) :075429, 2007.
- [30] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, and J.-Y. Veullen. Graphene-substrate interaction on 6h-SiC(000 $\bar{1}$) : A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 78 :153412, Oct 2008.
- [31] L. Magaud, F. Hiebel, F. Varchon, P. Mallet, and J.-Y. Veullen. Graphene on the C-terminated SiC (000 $\bar{1}$) surface : An *ab initio* study. *Phys. Rev. B*, 79 :161405, Apr 2009.
- [32] F. Hiebel, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veullen. Atomic and electronic structure of monolayer graphene on 6H-SiC(000 $\bar{1}$)(3 \times 3) : A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 80 :235429, Dec 2009.

- [33] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veullen, and L. Magaud. Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 77(23) :235412, 2008.
- [34] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and Th. Seyller. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.*, 8(3) :203, 2009.
- [35] J. L. Tedesco, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, J. K. Hite, Y. Yang, K. M. Daniels, R. L. Myers-Ward, Jr. C. R. Eddy, J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M. T. Wetherington, P. M. Campbell, and D. K. Gaskill. Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC. *Appl. Phys. Lett.*, 96(22) :222103, 2010.
- [36] R. M. Tromp and J. B. Hannon. Thermodynamics and kinetics of graphene growth on SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 102(10) :106104, 2009.
- [37] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, M. Sprinkle, Y. Hu, M. Ruan, J. A. Stroscio, P. N. First, R. Haddon, B. Piot, C. Faugeras, M. Potemski, and J.-S. Moon. Epitaxial graphene electronic structure and transport. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43(37) :374007, 2010.

Chapitre 4

Le graphène sur la reconstruction $SiC(000\bar{1})(3 \times 3)$

Sommaire

4.1	Introduction	126
4.2	Imagerie STM de la LDOS du graphène au niveau de Fermi	126
4.2.1	Contraste atomique du graphène	127
4.2.2	Contraste atomique du graphène et moirés	128
4.2.3	Cas particulier de l'empilement avec $\alpha = 30^\circ$	128
4.3	Etude des bords d'ilots $G/3 \times 3$	131
4.3.1	Contrainte dans la couche de graphène et interaction graphène/substrat en bords d'ilots	131
4.3.2	Interférences quantiques en bord d'ilot	133
4.4	Etude approfondie de la structure atomique et électronique des ilots $G/3 \times 3$	140
4.4.1	Structure électronique de l'interface	140
4.4.2	Interprétation physique des figures de moiré	145
4.4.2.1	Contraste du moiré et empilement local	145
4.4.2.2	Corrugation du moiré en fonction de la tension tunnel	148
4.4.2.3	Spectroscopie locale sur un moiré	151
4.5	Résumé et discussion	154
	Bibliographie	159

4.1 Introduction

Après avoir présenté les différentes configurations d'interface dans le chapitre précédent, nous allons maintenant nous intéresser au plan de graphène et à ses propriétés électroniques et structurales dans le système $G/3 \times 3$. Cette étude sera exclusivement expérimentale, l'absence de modèle de structure pour la reconstruction (3×3) ne permettant pas d'effectuer des calculs *ab initio* sur ce système (les essais de modèles de structure présentés en annexe furent non concluants). Pour commencer, nous verrons que les images STM en mode topographique à basse tension tunnel apportent un certain nombre d'informations. Elles représentent la LDOS au niveau de Fermi du graphène, avec une résolution atomique. Elles permettent aussi d'en savoir plus sur l'interaction en bord d'îlot ainsi que sur la surface de Fermi du graphène grâce à l'étude des interférences quantiques proches des défauts. Nous étendrons ensuite l'étude des propriétés électroniques du système aux énergies de part et d'autre du niveau de Fermi. Nous verrons qu'il est possible de sonder les états de l'interface à travers le graphène en spectroscopie tunnel. On détermine ainsi sur quelle plage d'énergie les états du substrat et du graphène sont susceptibles de s'hybrider. Enfin, nous étudierons de plus près la nature des moirés et les modifications du plan de graphène qu'ils traduisent.

4.2 Imagerie STM de la LDOS du graphène au niveau de Fermi

Comme exposé précédemment, l'imagerie à haute tension tunnel permet d'identifier la géométrie de l'interface à travers le plan de graphène alors que l'imagerie à basse tension tunnel permet d'accéder aux états électroniques du plan de graphène. A suffisamment basse tension, d'après l'équation 2.10 du chapitre 2, on peut dire que les images STM sont des cartes d'isodensité d'états au niveau de Fermi du graphène, avec une résolution atomique. Elles permettent ainsi d'évaluer comment la présence du substrat perturbe la structure électronique du plan de graphène, pour des énergies proches du niveau de Fermi.

4.2.1 Contraste atomique du graphène

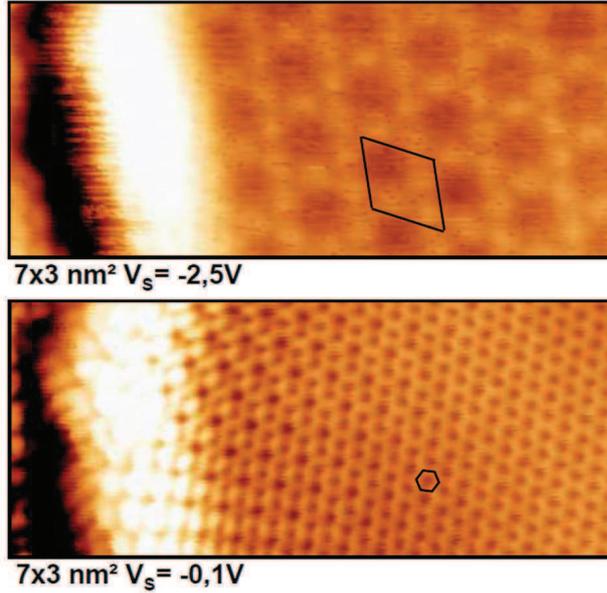


FIGURE 4.1: Images STM d'un ilot $G/3 \times 3$. Haut : image à haute tension tunnel V_s montrant l'interface reconstruite en (3×3) (maille élémentaire en noir). Bas : image à basse tension V_s montrant les états du graphène (maille élémentaire en noir).

On mesure un paramètre de maille de $a = 2,35 \pm 0,1 \text{ \AA}$ cohérent avec la valeur théorique de $2,46 \text{ \AA}$. La corrugation atomique vaut ici $\Delta Z = 0,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$. On remarque que les atomes de C ne sont pas résolus séparément dans la maille mais apparaissent sous forme d'un signal continu. Ainsi, au niveau de Fermi, on mesure une LDOS équivalente sur les atomes A et B de la maille élémentaire (voir chapitre 1 figure 1.2 pour la définition des atomes A/B). Or nous avons vu chapitre 1, partie 1.2.2.3, que la symétrie A/B est une propriété fondamentale du graphène. Rappelons par exemple que dans le cas du graphite ou d'un biplan de graphène en empilement Bernal, la différence d'environnement des atomes A et B et la faible interaction interplan * suffit à créer une forte asymétrie A/B, très nettement détectée en STM. Ainsi, un atome de C sur deux, celui qui possède un atome voisin direct dans le plan du dessous, n'apparaît pas sur les images à basse tension. Une comparaison directe en STM des contrastes atomiques sur le graphène et sur du biplan en empilement Bernal est donnée dans [3], pour le système graphène sur SiC (voir chapitre 1, figure 1.17).

4.2.2 Contraste atomique du graphène et moirés

Compte tenu du grand nombre d'orientations possibles du plan de graphène par rapport au substrat, il est intéressant de tester la dépendance du contraste atomique à basse tension tunnel en fonction de la périodicité du moiré et donc de l'angle d'empilement. La figure 4.2 montre une image STM d'une frontière entre deux ilots $G/3 \times 3$ d'orientations différentes *. L'ilot de gauche présente un moiré de périodicité $P = 3,5 \pm 0,1 \text{ nm}$, avec une orientation mesurée de $\alpha = -17 \pm 1^\circ$ du plan de graphène par rapport à l'interface. L'ilot de droite présente un moiré avec $P = 1,9 \pm 0,1 \text{ nm}$, avec une orientation mesurée de $\alpha = 20 \pm 1^\circ$ du

*. L'intégrale de saut entre plans de graphite vaut environ $0,3 - 0,4 \text{ eV}$ [1, 2].

*. Il s'agit de la même zone que celle de la figure 3.16 du chapitre précédent.

plan de graphène. Les mesures sur la figure 4.2 après filtrage en transformée de Fourier du signal du graphène donnent, pour l'îlot de gauche, une corrugation atomique du graphène de $\Delta Z = 0,19 \pm 0,01 \text{ \AA}$, avec un paramètre de maille $a = 2,34 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Pour l'îlot de droite, on mesure une corrugation atomique du graphène de $\Delta Z = 0,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et un paramètre de maille de $a = 2,36 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Comme on peut le voir sur les images en gros plan sur chaque îlot, on observe un signal équivalent sur les atomes de type A et B pour les deux moirés, quelle que soit leur position par rapport à la pseudo-cellule du moiré considéré.

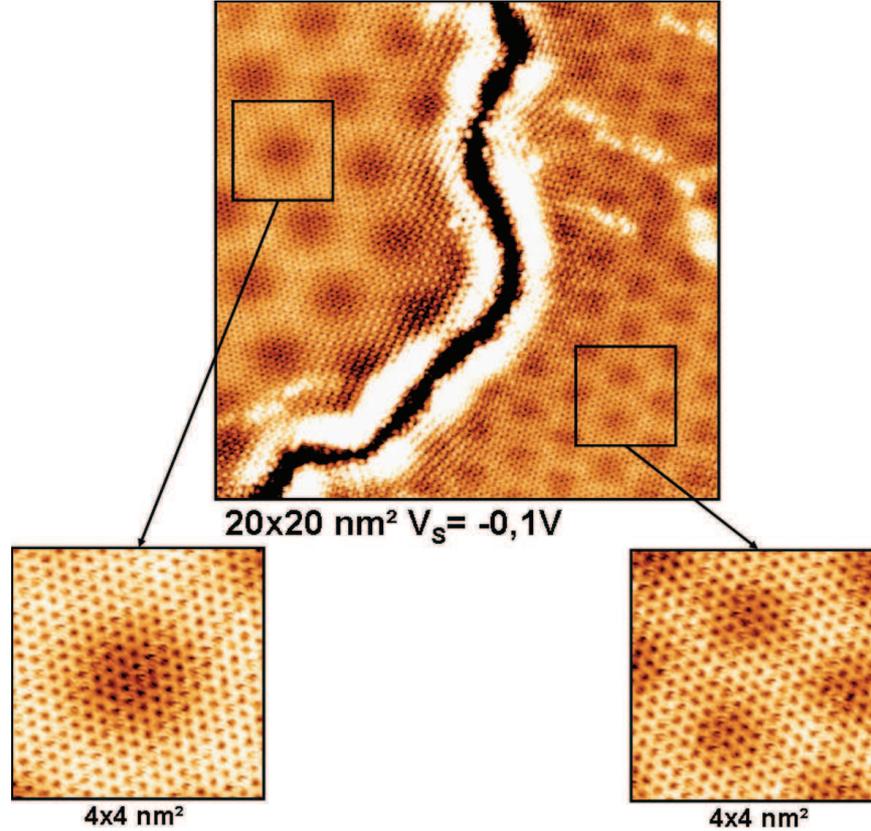


FIGURE 4.2: Image STM à basse tension tunnel V_S d'une jonction entre deux îlots de $G/3 \times 3$ d'orientation $\alpha = -17 \pm 1^\circ$ et de moiré de périodicité $P = 3,5 \pm 0,1 \text{ nm}$ à gauche et d'orientation $\alpha = 20 \pm 1^\circ$ et de moiré de périodicité $P = 1,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ à droite.

4.2.3 Cas particulier de l'empilement avec $\alpha = 30^\circ$

Considérons maintenant le cas particulier de l'orientation à 30° du graphène par rapport au substrat. Dans cette configuration, les réseaux du graphène et de la (1×1) du SiC (surface idéale) sont quasi commensurables avec comme maille commune la $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R(30^\circ)$ par rapport au SiC (13×13 par rapport au réseau de graphène). Nous avons vu au chapitre 1 (partie 1.3.2.3) que cette configuration correspond à celle du plan tampon riche en C observé sur SiC face Si. Dans ce système, il existe des liaisons covalentes entre certains atomes du plan de C et les atomes de Si du substrat. Elles ont pour effet de supprimer tout état électronique du plan proche du niveau de Fermi dans le plan de C. De plus, les liaisons

de type covalent sont très directionnelles. Leur présence peut ainsi expliquer le fait qu'il n'existe qu'une seule orientation du plan tampon (et du plan de graphène que constitue le deuxième plan riche en C), sur tout l'échantillon, sur le substrat SiC face Si. Dans le cas du graphène à 30° sur la surface idéale (1×1) du SiC face C, nous avons vu chapitre 1 (partie 1.3.2.4) qu'un calcul *ab initio* dans la supercellule $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R(30^\circ)$ du SiC, prédit la stabilité d'un même type de structure, avec une interaction forte graphène/substrat [4].

Sur nos échantillons, parmi une grande variété d'angles d'empilement, l'orientation à 30° est effectivement une des orientations favorables. Les clichés LEED montrent en effet un signal sous forme d'une tache bien nette dans les environs de 30° . Il est donc intéressant d'étudier ce cas particulier afin de déterminer s'il donne lieu à une plus forte interaction graphène-substrat. La figure 4.3 montre un îlot de $G/3 \times 3$ pour une orientation $\alpha = 30^\circ$ du plan de graphène par rapport à la reconstruction, à tension tunnel choisie pour faire apparaître les réseaux du graphène et de l'interface superposés. La pseudo-cellule du moiré correspond bien à la $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R(30^\circ)$ du SiC (tirets). Remarquons que cette maille est aussi quasi commensurable avec le réseau de la (3×3) . Elle correspond en effet à une $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R(30^\circ)$ par rapport au réseau de la (3×3) . L'image basse tension en insert de la figure 4.3 (a), montre que l'on détecte des états du graphène à basse tension tunnel, à la différence du cas du premier plan de C (plan tampon) sur la face Si ou encore de la structure électronique obtenue par le calcul en maille $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R(30^\circ)$ du SiC pour un plan riche en C sur la surface SiC face C idéale. L'interface reconstruite en (3×3) passive donc le substrat de façon efficace, y compris pour cet empilement particulier. De plus, on remarque que dans cette configuration aussi, les atomes de type A et B sont indifférenciés en LDOS.

Enfin, grâce à l'étude du moiré, notamment sa périodicité et son orientation, on peut détecter très précisément les écarts à l'orientation 30° . En effet, d'après le modèle de moiré présenté dans le chapitre précédent, section 3.3.2, un changement de 1° de l'angle d'empilement α aboutit à une rotation de 13° du moiré (par rapport à la configuration $\alpha = 30^\circ$). Pour illustrer cela, la figure 4.3 (b) montre un îlot de $G/3 \times 3$ d'orientation $\alpha = 29^\circ$. On remarque que la pseudo maille élémentaire du moiré (traits pleins) ne correspond pas du tout à celle attendue pour $\alpha = 30^\circ$ (tirets). C'est ainsi que l'on a identifié des îlots de $G/3 \times 3$ d'orientation très proche mais différente de 30° . Ceci atteste du fait qu'à la différence du cas de la face Si, l'interaction n'est pas assez forte pour bloquer l'orientation du plan de graphène lors de la croissance.

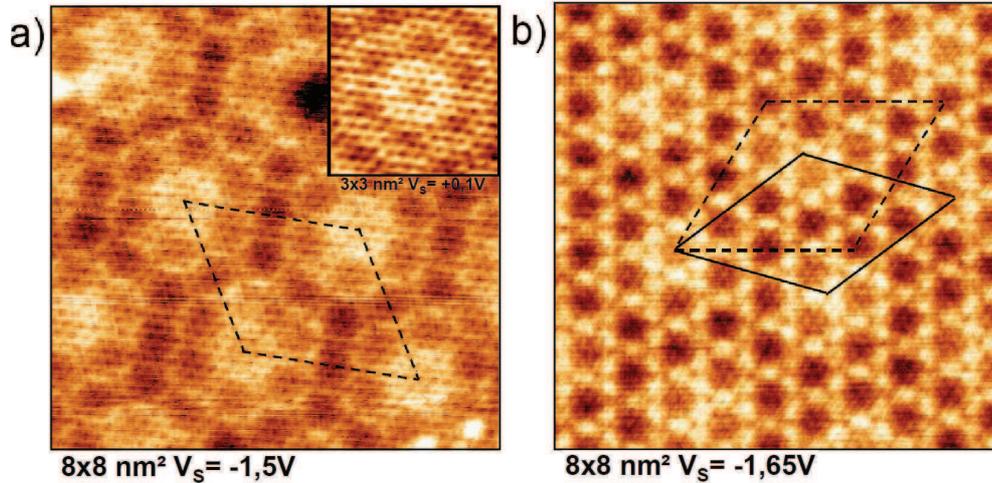


FIGURE 4.3: Images STM d'îlots de $G/3 \times 3$. (a) Îlot d'orientation $\alpha = 30^\circ$, imagé à tension tunnel V_S intermédiaire afin de faire apparaître à la fois l'interface et le plan de graphène. La $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R(30^\circ)$ du SiC (tirets) correspond à la maille élémentaire du moiré. Insert : Le même îlot imagé à basse tension tunnel. (b) Îlot d'orientation $\alpha = 29^\circ$. Dans ce cas, la pseudo maille élémentaire du moiré (traits pleins) ne correspond plus à la maille $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R(30^\circ)$ (tirets).

4.3 Etude des bords d'îlots $G/3 \times 3$

Dans la partie précédente, nous avons analysé les éventuelles perturbations en LDOS au niveau de Fermi du graphène par le substrat, en fonction de l'empilement graphène/reconstruction. Il en résulte que pour les îlots $G/3 \times 3$, le graphène est électroniquement très peu perturbé par le substrat aux énergies considérées. Dans cette partie nous allons nous pencher sur les éventuelles interactions graphène/substrat en bord d'îlot ainsi que sur les conséquences de la présence de ce type de défauts abrupts sur la structure électronique du graphène.

4.3.1 Contrainte dans la couche de graphène et interaction graphène/substrat en bords d'îlots

Comme nous l'avons vu plus haut, il est possible de mesurer le paramètre de maille du graphène directement sur les images STM, ou plutôt sur leur transformée de Fourier. Cependant, la spectroscopie Raman, méthode de diffusion inélastique permettant d'accéder aux modes de vibrations du réseau, est une méthode plus précise pour mesurer de faibles modifications du paramètre de maille du graphène associées à une éventuelle contrainte dans la couche. Des mesures sur nos échantillons [5] ont montré un décalage vers les hautes fréquences des pics G et $2D$ du spectre Raman du graphène par rapport aux valeurs pour du monoplan relaxé, du multiplan standard ou du graphite HOPG. L'élargissement concomitant du pic G et le décalage du pic $2D$ ne peut s'interpréter que comme une contrainte compressive dans la couche de graphène [5]. D'après les mesures quantitatives du décalage en fréquence, cette contrainte varie entre $-0,2\%$ et $-0,7\%$ en fonction de la position, avec une valeur moyenne de $-0,5\%$.

Une telle contrainte peut s'expliquer par des paramètres de dilatation thermique dans le plan très différents pour le graphène et le SiC, le graphène se dilatant beaucoup moins avec

la température. La contrainte apparaîtrait ainsi durant le refroidissement de l'échantillon. Cependant, cette constatation est en contradiction apparente avec une interaction faible entre le graphène et son substrat. En fait, la présence d'une interaction en bord d'îlot permettrait de l'expliquer tout en restant cohérent avec les observations précédentes, à savoir une interaction faible dans le plan - autorisant notamment une grande variété d'orientations d'îlots (voir chapitre précédent, partie 3.3) - et la persistance d'un signal typique du graphène à basse tension tunnel que nous avons présentée dans la partie précédente. Pour appuyer cette hypothèse, nous avons observé la forme des bords d'îlots $G/3 \times 3$ par STM. La figure 4.4 (a) montre un îlot de $G/3 \times 3$. La figure 4.4 (b) donne un profil moyenné sur une largeur de 1 nm perpendiculairement au bord d'îlot dans l'encadré de (a). On voit que l'îlot présente un renflement à l'abord de la jonction, de hauteur $\Delta Z = 0,5 \text{ \AA}$ par rapport au centre de l'îlot. L'observation à basse tension du bord d'îlot figure 4.4 (c) montre la résolution atomique sur le plan de graphène. On voit clairement que le plan présente un pli avant de plonger vers le substrat. Le pli atteint une hauteur de $\Delta Z = 0,6 \text{ \AA}$ par rapport au centre de l'îlot. Cette hauteur varie très peu avec la tension d'échantillon, ce qui atteste d'un caractère plutôt topographique*. Cette topographie particulière suggère une liaison graphène/substrat en bord d'îlot, par saturation des liaisons pendantes σ du graphène.

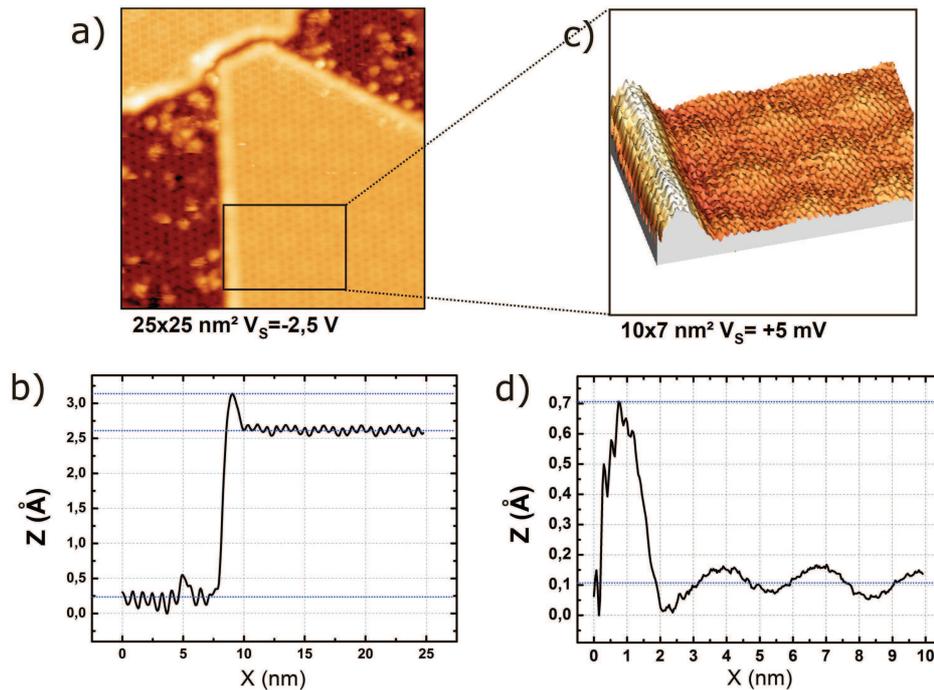


FIGURE 4.4: *Etude du bord d'un îlot de $G/3 \times 3$. (a) Image STM à haute tension tunnel V_S d'îlots de $G/3 \times 3$. (b) Profil moyenné sur une largeur de 1 nm, perpendiculaire au bord d'îlot dans l'encadré de (a). Hauteur du pli : $\Delta Z = 0,5 \text{ \AA}$. (c) Image STM 3D basse tension de la zone encadrée de (a) montrant la résolution atomique sur le plan de graphène. (d) Profil perpendiculaire au bord d'îlot mesuré sur (c) et moyenné sur 1 nm de largeur. Hauteur du pli : $\Delta Z = 0,6 \text{ \AA}$.*

*. Les modulations topographiques à l'intérieur de l'îlot sont liées au moiré, elles seront étudiées en détails plus loin, dans la partie 4.4.2.

Remarquons que des plis ont déjà été observés sur les échantillons multiplans face C en STM [6] et en AFM et TEM [7]. Cependant, leur taille est bien plus grande, ils peuvent s'étendre sur une centaine de nm et présentent une hauteur de l'ordre du nm (jusqu'à 10 nm en TEM). On explique la présence de ces plis sur les échantillons épais par la relaxation de l'énergie élastique accumulée lors du refroidissement. Dans notre cas, la taille des îlots est trop faible pour autoriser la formation de ce genre de plis, car leur énergie de formation est trop élevée par rapport à l'énergie élastique à relaxer, proportionnelle à la taille d'îlot. Enfin, dans la référence [7], les auteurs présentent des mesures Raman sur des échantillons d'épaisseur variable de graphène sur SiC face C. Ils détectent un décalage du pic $2D$ vers les hautes fréquences pour les échantillons minces mais pas pour les échantillons épais. Ils l'interprètent par la présence d'une contrainte compressive due au substrat pour échantillons minces. Les échantillons épais eux ont pu relaxer la contrainte grâce à l'apparition de plis, dans la couche externe de graphène dont les bords d'îlots sont déconnectés du substrat.

4.3.2 Interférences quantiques en bord d'îlot

Sur les images à basse tension d'îlots de $G/3 \times 3$, on observe localement un certain type de superstructure, d'une nature différente de celle des moirés. On trouve cette superstructure à proximité des défauts abrupts comme les bords d'îlots ou de certaines impuretés déposées par la pointe. La figure 4.5 montre un défaut quasi ponctuel : une discontinuité dans la couche de graphène. Celle-ci génère la superstructure évoquée, jusqu'à une distance d'environ 3 nm. Sa périodicité est proche de celle du réseau du graphène. Plus précisément, sa pseudo maille élémentaire est la $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ par rapport au réseau du graphène. L'existence de cette superstructure a déjà été signalée dans la littérature, dans le cas du graphite HOPG [8, 9, 10] et du monoplan de graphène sur SiC face Si [3, 11, 12].

Ces oscillations, dues à des modulations de LDOS proviennent d'un phénomène connu, observé dans les gaz (quasi) bidimensionnels (2D) d'électrons libres. Elles peuvent s'interpréter à l'aide d'un modèle de diffusion élastique des électrons par le potentiel abrupt créé par le défaut. Elles correspondent alors à une figure d'interférence entre les états électroniques (au niveau de Fermi) incidents et réfléchis par le défaut. La première observation en STM d'interférences quantiques de ce type été obtenue sur la surface $Cu(111)$ [13], qui présente un état de Shockley confiné en surface, constituant un gaz d'électrons libres 2D. Dans la suite, nous allons appliquer ce modèle au graphène, en connexion avec les données de la figure 4.6, afin d'interpréter la symétrie des figures d'interférences.

La figure 4.6 traite le cas d'un bord d'îlot $G/3 \times 3$. L'îlot étudié correspond à l'îlot de gauche de l'image STM donnée figure 4.6 (a). L'image en transformée de Fourier (TF) figure 4.6 (b) est calculée à l'intérieur du cadre $9 \times 14 \text{ nm}^2$ de l'image 4.6 (a)*. Les six taches les plus extérieures (flèche noire), proviennent de la résolution atomique du graphène (ils correspondent aux points Γ dans l'espace réciproque du graphène). Les six taches correspondant à la $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ sont situées plus vers l'intérieur (flèche bleue), tournées de 30° par rapport aux précédentes. Géométriquement, elles se trouvent à l'intersection des droites passant par deux points non consécutifs du signal graphène, comme illustré pour la tache encadrée.

La figure 4.6 (c) donne une représentation schématique et générale du processus de diffusion dans le cas du graphène dopé. La zone de Brillouin du graphène est représentée en

*. Il est nécessaire d'exclure au maximum les défauts de la fenêtre de calcul afin d'obtenir une image TF la plus propre possible.

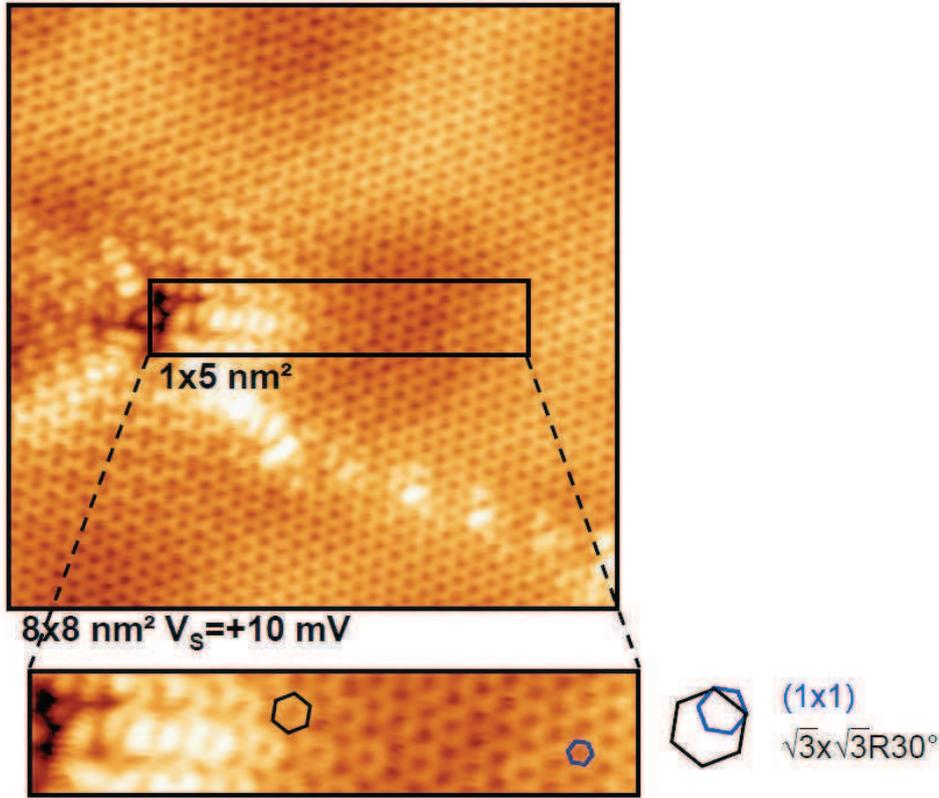


FIGURE 4.5: Image basse tension V_S d'un îlot $G/3 \times 3$ avec une discontinuité quasi ponctuelle de la couche de graphène. On observe une superstructure qui s'étend jusqu'à environ 3 nm du défaut. Le zoom dans la zone encadrée montre qu'elle présente la périodicité $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ (noir) par rapport au réseau du graphène (bleu).

traits gris. Pour du graphène dopé, la surface de Fermi est donnée par des cercles centrés sur les points K_i , aux extrémités de la zone de Brillouin (en bleu sur le schéma). Nous considérons ici la diffusion des états électroniques par des défauts abrupts. Ils peuvent donc donner lieu à un couplage à grand vecteur d'onde des états du graphène, notamment un couplage entre les vallées de type K/K' [†]. Lors d'un processus de diffusion d'une vallée de type K (en K_3) à une vallée de type K' (en K_2), un électron passe par exemple de l'état de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 à l'état de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 (tirets bleus). Le vecteur de diffusion est alors $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ (tirets rouges). \mathbf{k} sera le vecteur d'onde des oscillations de LDOS correspondant à ce processus de diffusion intervallée. On remarque alors que $\mathbf{k} \approx \Gamma \vec{K}_1$. Ainsi, en prenant en compte la symétrie hexagonale de la surface de Fermi du graphène, on obtient une figure d'interférence de symétrie $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ par rapport au graphène, provenant de l'interférence entre les électrons incidents et réfléchis par le défaut. La présence d'oscillations de LDOS de périodicité $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ à proximité des défauts abrupts sur les images STM à basse tension tunnel témoigne donc de l'existence d'états π de type graphène/graphite (situés en bord de zone de Brillouin) au niveau de Fermi pour les îlots $G/3 \times 3$.

[†]. remarquons qu'il s'agit là du processus de diffusion intervallée dont nous avons parlé chapitre 1 partie 1.3.1.2 pour expliquer la destruction de l'anti-localisation faible dans certains échantillons.

Intéressons nous maintenant à la structure fine des taches en $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ sur l'image en TF. Le poids d'un vecteur d'onde \mathbf{k} dans les modulations de LDOS pour une transition entre les deux poches situées en K et K' est d'autant plus grand que la densité d'états jointe est importante. Pour un diffuseur ponctuel, on prédit donc l'apparition d'un cercle, plutôt qu'un disque, de rayon $2q_F$ (cercle rouge)*. De façon importante, il est donc en principe possible de mesurer localement le dopage (en valeur absolue) de la couche de graphène, en mesurant sur l'image TF le diamètre des taches correspondant aux interférences quantiques. Dans le cas de l'image de la figure 4.6 (a), un zoom sur une des taches de la superstructure donné figure 4.6 (d) montre effectivement deux points distincts. Notons que l'on observe deux taches et non un cercle de par la symétrie du défaut. Il s'agit ici d'un défaut de dimension 1 (marche) et non d'un défaut ponctuel. La composante du vecteur d'onde parallèle à la marche est conservée lors du processus de diffusion. Pour une marche de type (localement) armchair comme celle considérée ici, on montre que la séparation des deux taches reste égale à $4q_F$ [15]. Le profil pris le long des taches figure 4.6 (e) montre une séparation de taches de $1,14 \text{ nm}^{-1}$. Comme dit plus haut, la théorie prédit que cette distance vaut $4q_F$. A l'issue de plusieurs mesures de ce type sur différents îlots, nous trouvons un vecteur de Fermi $q_F = 0,032 \pm 0,010 \text{ \AA}^{-1}$. On aurait donc affaire à un îlot avec un dopage de quelques 10^{12} cm^{-2} soit un niveau de Fermi environ $0,2 \text{ eV}$ au dessus (ou en dessous) du point de Dirac.

Ce résultat est étonnamment cohérent avec les mesures d'ARPES (échantillons fabriqués sous UHV) publiées dans [16] ainsi qu'avec les mesures de transport (échantillons fabriqués en four) de [17] donnant un niveau de Fermi $0,2 \text{ eV}$ au dessus du point de Dirac soit un dopage en électrons de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} . Néanmoins, à travers ces mesures, nous arrivons aux limites de résolution de notre appareil. Pour accéder à des données de meilleure qualité, il faudrait utiliser un autre instrument STM, refroidi et présentant une meilleure stabilité mécanique, comme celui utilisé pour les mesures à 4 K d'interférences quantiques sur graphène sur SiC face Si [11, 12]. Abaisser la température permet de diminuer l'élargissement en énergie des structures et stabilise l'appareil au niveau mécanique. Remarquons par exemple qu'il serait alors intéressant d'étudier plus précisément le dopage en fonction de l'angle d'empilement. Cependant, les échantillons de graphène sur SiC face C présentent des zones non graphitisées très réactives et voyagent donc trop difficilement à l'air libre pour être étudié avec un autre appareil. Par ailleurs, la structure en îlots déconnectés sur une surface semiconductrice pourrait poser des problèmes d'évacuation de charges pour l'imagerie à basse température.

Signalons qu'il existe d'autres techniques qui permettent de mesurer le dopage du plan de graphène. Les mesures de transport donnent une information moyennée sur l'échantillon. La photoémission résolue en angle (ARPES) permet de mesurer directement la structure de bande de l'échantillon en états pleins. Cette dernière produit en général une information moyennée sur une surface de quelques μm^2 . De façon intéressante, le développement d'une ligne de Nano-ARPES au synchrotron SOLEIL pourrait permettre de mesurer le dopage de façon plus locale, avec une précision sub-micrométrique voire de l'ordre de quelques dizaines de nm , rendant ainsi possible l'étude du dopage en fonction du type d'interface et de l'angle d'empilement. Enfin, nous considérerons dans la partie suivante plus en détails l'étude en spectroscopie tunnel de la structure électronique du plan de graphène. Nous discuterons

*. D'autres subtilités dans la forme des taches sont prédites théoriquement [14] et reproduisent très bien l'expérience dans le cas du système graphène sur SiC face Si [12].

alors de la possibilité de mesurer son dopage grâce à cette technique.

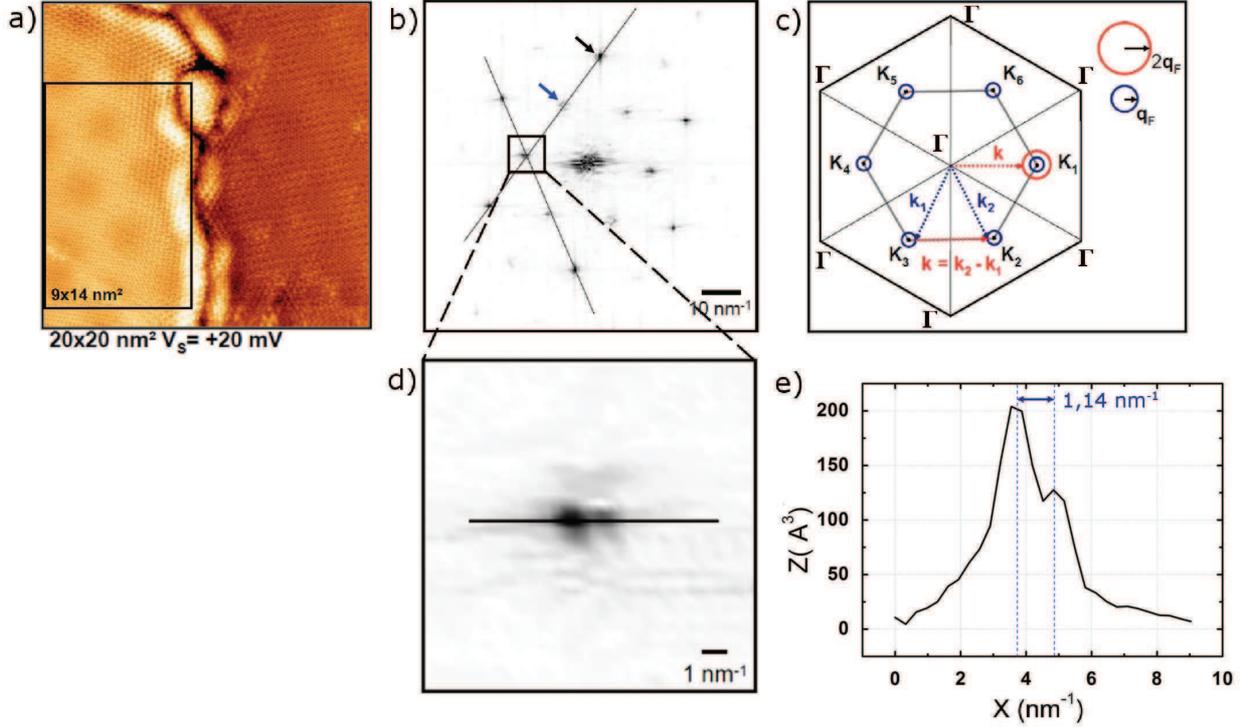


FIGURE 4.6: *Etude des interférences quantiques en bord d'îlot $G/3 \times 3$. (a) Image de la zone, frontière entre un îlot $G/3 \times 3$ (gauche) et un îlot $G/2 \times 2$ (droite). (b) Image transformée de Fourier (TF) de la zone encadrée de (a) montrant les taches associées au réseau du graphène (flèche noire) et celles associées à la superstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ (flèche bleue). (c) illustration graphique du phénomène de diffusion donnant lieu aux figures d'interférence quantique. La première zone de Brillouin (zB) du graphène est donnée en gris. La surface de Fermi typique du graphène dopé est donnée par les cercles bleus, centrés sur les bords K_i de la zB. Les vecteurs de Fermi correspondants sont appelés q_F . Un processus de diffusion de l'état de vecteur d'onde \mathbf{k}_1 vers l'état de vecteur d'onde \mathbf{k}_2 donne le vecteur de diffusion $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. On a $\mathbf{k} \approx \Gamma K_1$. Avec la symétrie six du graphène, on obtient la figure d'interférence en $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ par rapport au graphène. Le diamètre des taches associées vaut $4q_F$ (cercle rouge). (d) zoom sur la tache encadrée de (b). (e) Profil mesuré sur (d). La tache comporte deux points distincts séparés de $1,14 \text{ nm}^{-1}$.*

Jusqu'ici, nous avons considéré des interférences quantiques associées à la diffusion des états électroniques par des défauts abrupts c'est-à-dire permettant un couplage à grand vecteur d'onde des états. On l'appelle diffusion inter-vallée car elle couple les vallées K et K' . Signalons que les défauts abrupts mais aussi les défauts plus doux dans l'espace direct vont également donner naissance à un couplage à petit vecteur d'onde et donc à des interférences quantiques de grande longueur d'onde. Dans ce cas, on parle de diffusion intra-vallée car ce processus ne permet pas de coupler les vallées K et K' de la structure de bande. De la même manière que celle présentée plus haut pour la diffusion inter-vallée, il est possible d'étudier les figures d'interférences associées à la diffusion intra-vallée. La référence [12] a montré dans le cas du graphène sur SiC face Si que l'étude de ces processus de diffusion permettait de sonder la symétrie des états électroniques par une mesure locale.

On peut comprendre ce résultat en rappelant que la conservation de la chiralité lors de la diffusion par un potentiel suffisamment lentement variable pour conserver la symétrie A/B du réseau du graphène interdit la rétrodiffusion intra-vallée. Cet effet est détecté en comparant les TF d'images STM à très haute résolution de figures d'interférence à grande longueur d'onde sur les îlots monoplan et biplan en empilement Bernal. Ce type de mesure n'a pas encore été effectuée sur du graphène sur SiC face C. Remarquons que dans notre système, la petite taille des îlots est un obstacle à ce genre de mesures car il s'agit d'observer des figures d'interférence de longueur d'onde proche de la dizaine de nm . De plus, l'appareil dont nous disposons pour analyser les échantillons in situ n'est pas adapté à des mesures demandant une aussi grande résolution.

Pour finir la présentation des bords d'îlots de graphène, il faut enfin remarquer que théoriquement, tous les types de bords d'îlot ne produisent pas de diffusion intervallée. En effet, pour un bord de géométrie parfaitement zigzag, on s'attend à l'observation d'un état localisé en bord d'îlot, sur un seul atome de la maille élémentaire du graphène [18]. Malheureusement, nous n'avons pas pu observer cet effet en raison de la rareté de bords zigzag bien définis sur nos échantillons.

4.4 Etude approfondie de la structure atomique et électronique des îlots $G/3 \times 3$

Jusqu'à présent, nous nous sommes limités à l'étude des images STM topographiques à basse tension, représentant la LDOS au niveau de Fermi du graphène. Nous allons maintenant étendre l'étude des îlots $G/3 \times 3$ à une plus grande gamme d'énergie, à travers l'imagerie STM topographique et la spectroscopie tunnel.

4.4.1 Structure électronique de l'interface

Après avoir étudié en détail la structure électronique de la reconstruction (3×3) dans le chapitre précédent (partie 3.2.2.2), il est intéressant de comparer les résultats obtenus à des mesures en spectroscopie tunnel sur les îlots $G/3 \times 3$. La figure 4.7 montre des données CITS acquises sur la zone de $20 \times 20 \text{ nm}^2$ de l'image en insert, avec les tension et courant de stabilisation $V_{stab} = -2,5 \text{ V}$ et $I_t = 1,0 \text{ nA}$. Il s'agit d'une jonction entre un îlot $G/3 \times 3$ (gauche) et la surface (3×3) non graphitisée (droite). Les deux types de surface sont sondées avec la même pointe, il est donc possible de comparer directement les données. La figure 4.7 (a) montre trois courbes $I(V)$, acquises sur l'îlot (courbe noire), la zone non graphitisée (courbe grise) et sur le bord de l'îlot (courbe en tirets). Les courbes sont moyennées sur les zones encadrées de couleur correspondante (300 points) et la ligne en tirets (15 points) représentées sur l'image. Les spectres dI/dV correspondants sont représentés figure 4.7 (b).

Concernant la surface non graphitisée, on retrouve une réduction importante du courant entre $V_S = -1,4 \text{ V}$ et $V_S = +0,1 \text{ V}$, en accord avec les résultats du chapitre précédent (figure 3.7). Sur l'îlot de graphène, les courbes montrent le même type de comportement, mais légèrement moins marqué. La courbe acquise sur le bord de l'îlot a pour but de montrer que du courant est détecté à basse tension, ce qui prouve que la forte réduction du courant dans les deux cas précédents n'est pas imputable à la structure électronique de la pointe.

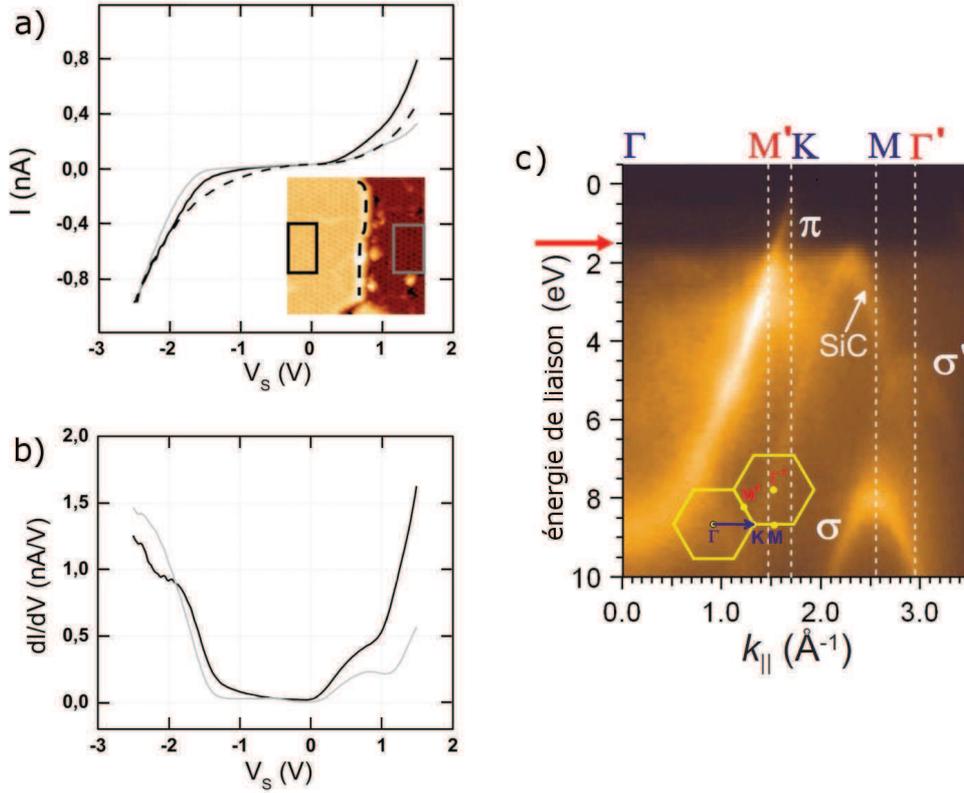


FIGURE 4.7: Données spectroscopiques (CITS) acquises sur la jonction entre un îlot de $G/3 \times 3$ et la surface (3×3) non graphitisée de l'image STM de $20 \times 20 \text{ nm}^2$ en insert. Paramètres de stabilisation : tension d'échantillon $V_{stab} = -2,5 \text{ V}$, courant tunnel $I_t = 1,0 \text{ nA}$ (a) Courbes $I(V)$ sur l'îlot $G/3 \times 3$ (noir), sur la (3×3) (gris) et sur le bord d'îlot (tirets). Les courbes sont moyennées sur les zones encadrées de couleur respectives (300 points) et sur la ligne en tirets (15 points). (b) Spectres $\frac{dI}{dV}$ correspondants. (c) Spectre de photoémission résolue en angle (ARPES) extrait de [16], acquis sur un échantillon de graphène (0,3 monocouche) sur SiC face C, avec une énergie primaire de photon $h\nu = 65 \text{ eV}$. Il représente le nombre de photoélectrons détectés en fonction de leur énergie de liaison et de leur vecteur d'onde parallèle à la surface \mathbf{k}_{\parallel} dans l'échantillon, suivant la direction ΓK de la zone de Brillouin du graphène. On repère une bande bien distincte du SiC, ainsi que les bandes π et σ du graphène (σ^* indique une bande σ d'un domaine de graphène tourné par rapport à la direction de mesure.).

Comme attendu, le spectre de conductance tunnel de la surface (3×3) présente aussi les mêmes caractéristiques que celles présentées au chapitre précédent (figure 3.7). Le minimum de conductance entre $V_S = -1,4 \text{ V}$ et $V_S = +0,1 \text{ V}$ témoigne d'un gap d'états en surface. Le niveau de Fermi (qui correspond à $V_S = 0 \text{ V}$) est donc proche du bas de bande de conduction. On retrouve les états électroniques résiduels dans le gap, apparaissant sous la forme d'une structure élargie autour de $V_S = -0,7 \text{ V}$, associés à certains sites C , que nous avons dénommés C^+ au chapitre précédent, partie 3.2.2.2. Enfin, du côté des états vides, le gap est aussi délimité par une structure présentant un maximum à $V_S = +0,7 \text{ V}$.

Le spectre de conductance tunnel acquis sur l'îlot de $G/3 \times 3$ montre des caractéristiques très similaires à celui acquis sur la surface nue. Nous observons très clairement la remontée abrupte à $V_S = -1,4 \text{ V}$, ainsi que la structure vers $V_S = +0,7 \text{ V}$ puis la forte remontée

du signal vers $V_S = +1$ V. La conductance est fortement réduite mais non nulle entre $V_S = -1,4$ V et $+0,1$ V. Ainsi, les structures provenant de la reconstruction à l'interface sont détectées à travers le plan de graphène, en cohérence avec les données topographiques haute tension. Le niveau de Fermi de l'îlot est situé proche du bas de bande de conduction de la surface du SiC, comme dans le cas de la surface nue. Le signal supplémentaire (par rapport au spectre acquis sur la (3×3) non recouverte) mesuré à l'intérieur du gap correspond aux états électroniques du graphène. Dans ces conditions de stabilisation (haute tension d'échantillon), qui correspondent à une distance pointe/surface fixe lors de l'acquisition des spectres, on visualise la différence importante de densité d'états entre la reconstruction et le plan de graphène évoquée au chapitre précédent partie 3.2.1 pour expliquer en partie la transparence du graphène sur les images haute tension.

En parallèle, Emtsev et col. [16] ont publié des résultats de photoémission résolue en angle (ARPES) sur des échantillons similaires aux nôtres, de graphène sur SiC face C présentant la reconstruction (3×3) (et la reconstruction (2×2)) à l'interface. Cette technique permet d'accéder expérimentalement à la structure de bande en états pleins en surface d'un échantillon métallique. Remarquons qu'elle donne accès à une cartographie de la densité d'états en fonction de l'énergie de liaison et de \mathbf{k}_{\parallel} , moyennée spatialement sur la surface éclairée par le rayon incident (de l'ordre de $100 \mu\text{m}$) alors que la spectroscopie tunnel est une mesure locale, qui donne accès à la densité d'états intégrée en \mathbf{k}_{\parallel} sur la zone de Brillouin. La figure 4.7 (c) représente un spectre ARPES extrait de [16], acquis sur un échantillon présentant 0,3 monocouche de graphène en surface. L'intensité de photoélectrons y est représentée en fonction de l'énergie de liaison et du vecteur d'onde \mathbf{k}_{\parallel} de l'électron dans l'échantillon (avant d'être émis par effet photoélectrique). On y observe les bandes σ et π du graphène, cette dernière présentant un signal jusqu'au niveau de Fermi. Les auteurs identifient d'ailleurs le point de Dirac à 0,2 eV au dessous du niveau de Fermi. Du point de vue du substrat, dans la gamme d'énergie que nous pouvons sonder en STM, on détecte un fort signal à partir de 1,5 eV d'énergie de liaison (voir flèche rouge). Cette caractéristique est cohérente avec la remontée de signal à $V_S = -1,4$ eV sur les spectres de conductance tunnel figure 4.7 (b). Enfin, on trouve un signal faible et diffus pour des énergies de liaison entre 0,5 eV et 1,0 eV, qui correspond probablement aux états dans le gap de surface de la (3×3) , provenant des sites C^+ (chapitre précédent figure 3.7)*.

Pour conclure, remarquons que les états de l'interface semblent peu affectés par la présence du graphène. Les structures caractéristiques de la reconstruction (3×3) ont les mêmes formes et positions que la reconstruction soit recouverte de graphène ou non. Ceci constitue un argument en faveur d'une interaction faible graphène/substrat dans ce système. Ensuite, de par le large gap d'états en surface du substrat, les états du graphène ont peu d'états électroniques extérieurs auxquels se coupler. Les états à l'intérieur du gap sont peu nombreux, situés sur les sites C^+ (chapitre précédent, figure 3.7), qui sont vraisemblablement loin de la surface comme le suggèrent les images STM. Le site C de la reconstruction est en effet toujours vu sur les images STM comme une dépression, de profondeur $\geq 0,8 \text{ \AA}$. Les images topographiques pour des faibles tensions tunnel, représentant les états du graphène d'énergie proche du niveau de Fermi avaient déjà indiqué un graphène très peu perturbé par le substrat pour ces énergies. Grâce à ces informations supplémentaires, on peut envisager une perturbation faible de la structure électronique du graphène par le substrat sur un domaine

*. Ces deux dernières structures sont aussi visibles sur la surface initiale en (3×3) non graphitisée dans [16], ce qui permet de les attribuer clairement au substrat.

d'énergie plus étendu. Il reste néanmoins un effet visible sur le graphène, lié à la présence du substrat : les moirés. Jusqu'à présent, nous les avons abordés de façon abstraite et purement géométrique, sans expliciter la nature de la loi de composition qui en est à l'origine. Dans ce qui suit, nous allons chercher à expliquer ce que représentent physiquement ces figures de moiré pour le plan de graphène.

4.4.2 Interprétation physique des figures de moiré

4.4.2.1 Contraste du moiré et empilement local

Pour commencer, étudions de plus près la concordance entre l'aspect des moirés et l'empilement atomique graphène/reconstruction. Dans le chapitre précédent (figure 3.17), nous avons identifié trois types de moirés, selon la tache de la (3×3) du diagramme LEED à partir de laquelle ils sont construits. Un premier associé à la tache $(4, 0)$ avec une périodicité maximale $P_{max} = 3,8$ nm pour $\alpha = 0^\circ$, un deuxième associé à la tache $(3, 1)$ avec $P_{max} = 6,0$ nm pour $\alpha = 13,9^\circ$ et un troisième associé à la tache $(2, 2)$ avec $P_{max} = 3,1$ nm pour $\alpha = 30^\circ$. Nous allons maintenant nous concentrer sur les deux types de moirés les plus fréquents sur nos échantillons, ceux associés aux taches $(3, 1)$ et $(2, 2)$ (empilements avec $15^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$, voir paragraphe 3.3.1 du chapitre précédent). Dans la suite, les types de moirés seront nommés à partir de l'indexation de la tache (3×3) associée.

De façon intéressante, les images STM à basse tension tunnel révèlent un contraste de moiré inversé selon le type de moiré considéré. Ainsi, comme le montrent les figures 4.8 (a) et (b) respectivement, nous observons un contraste de type "bosses" dans le cas de moirés de type $(2, 2)$ (on mesure $\alpha = 29 \pm 1^\circ$) et un contraste de type "trous" dans le cas de moirés de type $(3, 1)$ (on mesure $\alpha = 17 \pm 1^\circ$). Signalons ici que le type de contraste observé est indépendant de la pointe et de la tension d'échantillon. En imageant à tension tunnel intermédiaire, on fait apparaître les deux réseaux de la (3×3) et du graphène superposés. Ceci permet de déterminer l'empilement local du graphène par rapport à la (3×3) dans les zones hautes et basses du moiré, selon le type de moiré. Les figures 4.8 (c) et (d) montrent ce type d'images STM pour les moirés de type $(2, 2)$ et $(3, 1)$. Les figures 4.8 (e) et (f) en donnent une représentation schématique pour en faciliter l'analyse. La structure atomique de la reconstruction n'étant pas connue, la reconstruction est représentée par les états détectés par STM, en rouge pour les états pleins et en rose pour les états vides.

Dans le cas du moiré $(2, 2)$, les réseaux du graphène et de la (3×3) sont quasi-commensurables. La maille de Wigner-Seitz du moiré est représentée sur la figure 4.8 (e). La hauteur apparente du moiré est maximale au centre de la maille et minimale aux bords. Ces zones correspondent en moyenne à deux types d'empilement. Au centre, une majorité des états du substrat coïncide avec le centre d'un hexagone de graphène. En bord de maille, une majorité d'états du substrat coïncide avec un atome de C ou sur une liaison C-C du plan de graphène.

Dans le cas du moiré $(3, 1)$, la corrugation du moiré est inversée par rapport au cas précédent, avec une hauteur apparente minimale au centre de la pseudo cellule et une hauteur apparente maximale en bord de cellule. L'empilement au centre de la cellule (indiqué par le cercle en pointillés) est ici tel que les états de la reconstruction coïncident avec un atome de C ou une liaison C-C. En bord de cellule (bord d'image), les états de la (3×3) coïncident plutôt avec les centres d'hexagone de graphène.

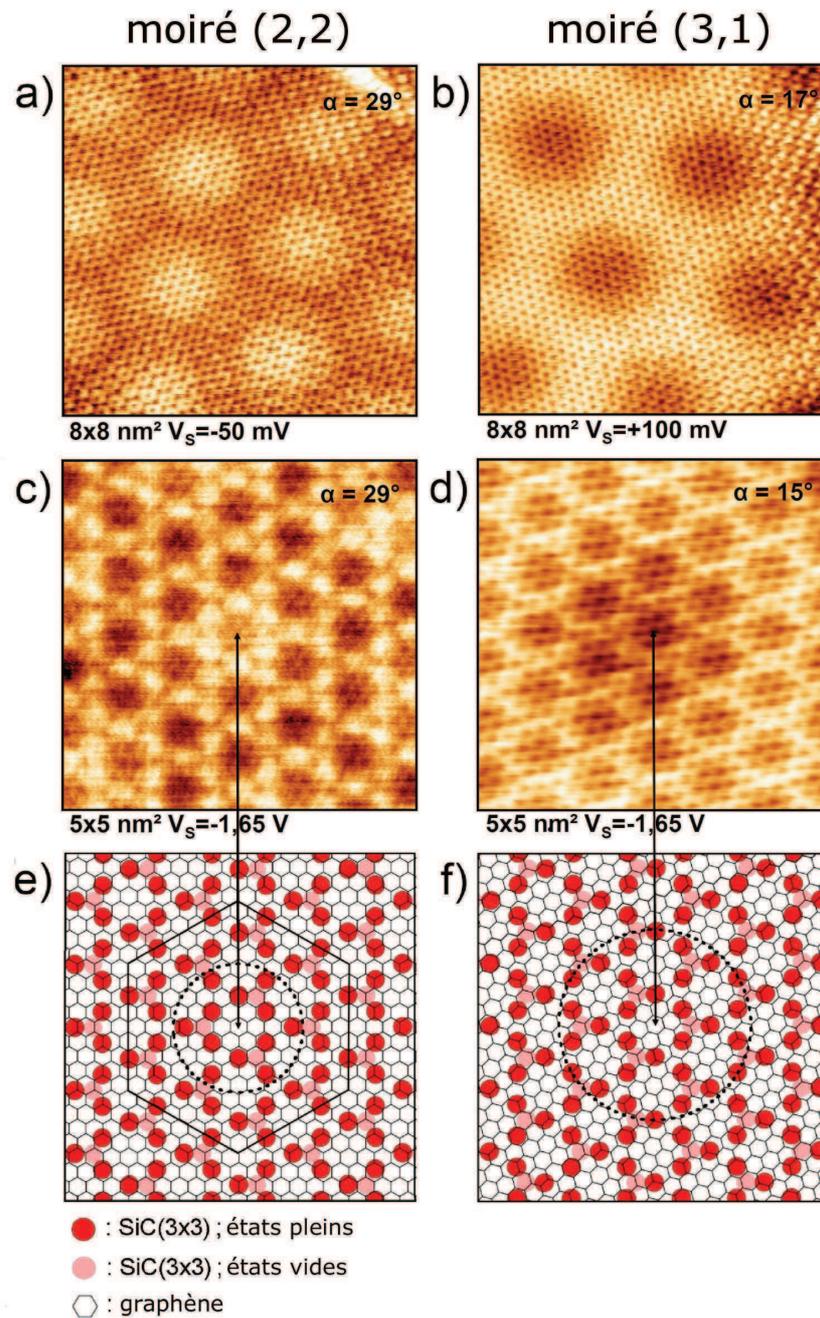


FIGURE 4.8: Etude de l'empilement local en fonction du contraste du moiré, pour les moirés de type (2,2) (gauche) et (3,1) (droite). (a) et (b) Images STM en mode courant constant à basse tension d'échantillon V_S . Selon le type de moiré, le contraste est inversé. (c) et (d) Images STM à tension V_S intermédiaire faisant apparaître les réseaux de la (3×3) et du graphène superposés. (e) et (f) Représentation schématique des images (c) et (d). En traits pleins : pseudo-cellule de Wigner-Seitz pour le moiré de type (2,2). Sur chaque image, les pointillés délimitent les zones de type d'empilement différent, selon que les états de la reconstruction coïncident plutôt avec un centre d'hexagone de graphène ou avec un atome de graphène (ou une liaison C-C).

Ainsi, les deux types de moirés présentent un contraste inversé mais on retrouve la même correspondance empilement-hauteur apparente du moiré dans les deux cas. Les zones où les états (3×3) coïncident avec un centre d'hexagone de graphène (empilement de type hollow) correspondent aux zones hautes du moiré et les zones où les états (3×3) coïncident avec un atome de C (empilement de type top) ou une liaison C-C (empilement de type bridge) correspondent aux zones basses du moiré.

4.4.2.2 Corrugation du moiré en fonction de la tension tunnel

Considérons maintenant l'aspect du moiré en fonction de la tension d'échantillon, à l'aide de la figure 4.9. La figure 4.9 (a) présente une série d'images d'un îlot $G/3 \times 3$ avec $\alpha = 16 \pm 1^\circ$ pour des tensions d'échantillon $-2,5 \text{ V} \leq V_S \leq +1,5 \text{ V}$ avec une palette de couleurs identique, d'amplitude $\Delta Z = 1 \text{ \AA}$.

- A $V_S = -2,5 \text{ V}$, on détecte clairement la reconstruction à l'interface, le graphène lui n'est pas visible*.

- A $V_S = -1,5 \text{ V}$, le réseau atomique du graphène apparaît en superposition à celui de l'interface.

- Entre $V_S = -1,5 \text{ V}$ et $+0,2 \text{ V}$, on observe le réseau atomique du graphène, sans défauts (voir les images à $V_S = -1,0 \text{ V}$, $V_S = -0,5 \text{ V}$ et $V_S = +10 \text{ mV}$). Il arrive, selon la pointe, de détecter un faible signal sur les sites C de la reconstruction, entre $V_S = -1,0 \text{ V}$ et $V_S = -0,5 \text{ V}$, correspondant aux états dans le gap identifiés sur les sites C^+ au chapitre précédent figure 3.7.

- A partir de $V_S = +0,5 \text{ V}$, le contraste atomique sur le réseau du graphène disparaît et la reconstruction du substrat réapparaît.

Ainsi, la résolution atomique sur le plan de graphène apparaît surtout à l'intérieur du gap de surface du substrat. Sur les images, on retrouve donc l'information donnée par les spectres : à l'intérieur du gap, le signal mesuré provient du graphène, à l'extérieur du gap, le signal provient surtout de la reconstruction. Rappelons néanmoins pour la comparaison des spectres et des images topographique que les images topographiques en mode courant constant représentent l'intégration de la densité d'états multipliée par la transmissivité de la barrière tunnel entre E_F et eV_S (chapitre 2, équation 2.17) alors que la conductance dynamique dI/dV est proportionnelle à la densité d'états multipliée par la transmissivité de la barrière tunnel (chapitre 2, équation 2.19). Concernant l'apparence du moiré, le signal de périodicité $P = 4,5 \text{ nm}$ sur l'image, on constate que sa corrugation est bien plus faible sur les images à haute tension tunnel que sur les images à basse tension tunnel. Pour étudier de plus près la dépendance en tension de la corrugation du moiré, nous avons procédé de deux manières différentes, chacune menant au même résultat. La première méthode consiste à mesurer la corrugation du moiré sur une image filtrée en transformée de Fourier, ne contenant que le signal provenant du moiré. La deuxième consiste à mesurer directement la corrugation sur l'image brute à l'aide de profils moyennés sur une largeur de $0,6 \text{ nm}$, comme l'illustre le profil figure 4.9 (b) pris dans l'encadré de l'image à $V_S = +10 \text{ mV}$. En procédant à chaque fois à plusieurs mesures, sur de plus grandes images, on estime la précision des mesures à $\pm 0,025 \text{ \AA}$. Les sources d'imprécision sont la corrugation superposée du réseau du graphène et les irrégularités intrinsèques du moiré.

*. Avec certaines pointes, on détecte un signal résiduel du graphène (voir discussion sur la transparence paragraphe 3.2.1 du chapitre précédent).

Le graphique figure 4.9 (c) regroupe des mesures prises avec deux pointes différentes sur deux îlots présentant le même moiré, tel que $P = 4,5 \pm 0,1$ nm et $\alpha = 16 \pm 1^\circ$, appelés îlot 1 et 2. L'îlot 1 correspond à celui représenté dans la figure 4.9 (a). Un spectre dI/dV typique de la reconstruction (3×3) a été ajouté afin de visualiser la position du gap de surface du substrat. La dépendance de la corrugation du moiré en fonction de la tension d'imagerie est similaire dans les deux cas et apparaît comme le complémentaire de la structure électronique de l'interface. Ainsi, à l'intérieur du gap de surface du substrat, lorsque le signal mesuré provient quasi totalement du graphène, la corrugation du moiré est constante et vaut $\Delta z = 0,25 \pm 0,025$ Å. Hors du gap du substrat, lorsque le signal provenant de la reconstruction devient majoritaire, cette corrugation diminue brutalement, d'au moins 50%, et peut même disparaître. Ce type de comportement a été observé sur d'autres îlots, d'orientation et de type de moiré différents*. On en déduit que la corrugation du moiré est liée au plan de graphène et non à la reconstruction. Par ailleurs, cette corrugation reste constante sur une large plage de tension à l'intérieur du gap. Ainsi, d'après l'expression théorique du courant tunnel donnée par l'équation 2.12 du chapitre 2 (la transmissivité de la barrière variant peu dans cet intervalle de tension), la corrugation mesurée en STM serait plutôt de nature topographique qu'électronique. Notons enfin que la corrugation typique mesurée est comprise entre 0,15 Å et 0,25 Å, les plus petites corrugations étant mesurées sur les moirés de plus petite période. En effet, dans le cas de petits moirés, l'empilement local est moins bien défini que dans le cas des grands moirés, réduisant ainsi l'impact de la reconstruction sur le plan de graphène.

De par le contraste en nids d'abeille typique du graphène que nous observons sur les images à basse tension tunnel (partie 4.2), la faible modification de la structure électronique de l'interface par la présence du graphène (partie 4.4.1) et enfin la (quasi) disparition de la corrugation du moiré sur le signal de l'interface (à haute tension tunnel), nous déduisons que l'interaction graphène/reconstruction est faible dans le cas des îlots $G/3 \times 3$. Les forces qui entrent en jeu sont donc plutôt de type van der Waals. D'après les résultats présentés dans cette partie, elles ont pour effet de moduler (faiblement) la topographie du plan de graphène en fonction de l'empilement graphène/ (3×3) . Ce dernier point signifie que la force de l'interaction dépend de l'empilement graphène/reconstruction. Nous avons vu dans la partie 4.4.2.1 que les zones les plus hautes du moiré - donc les zones où le plan de graphène est le plus éloigné de la reconstruction - correspondent à un empilement de type hollow graphène/ (3×3) . Les zones les plus basses du moiré - où le plan de graphène est le plus proche de la reconstruction - correspondent à un empilement de type top graphène/ (3×3) . L'empilement hollow engendre donc une interaction graphène/reconstruction plus faible que l'empilement top. Nous retrouverons ce résultat et nous en approfondirons l'interprétation dans l'étude de l'interaction graphène/ (2×2) présentée chapitre 5.

*. La force de l'atténuation de corrugation hors du gap peut varier avec la pointe. Ces variations peuvent s'expliquer par une proportion variable des signaux provenant de l'interface et du graphène. Il arrive en effet de détecter la résolution atomique sur le plan de graphène jusqu'à +0,5 V hors du gap de surface du substrat.

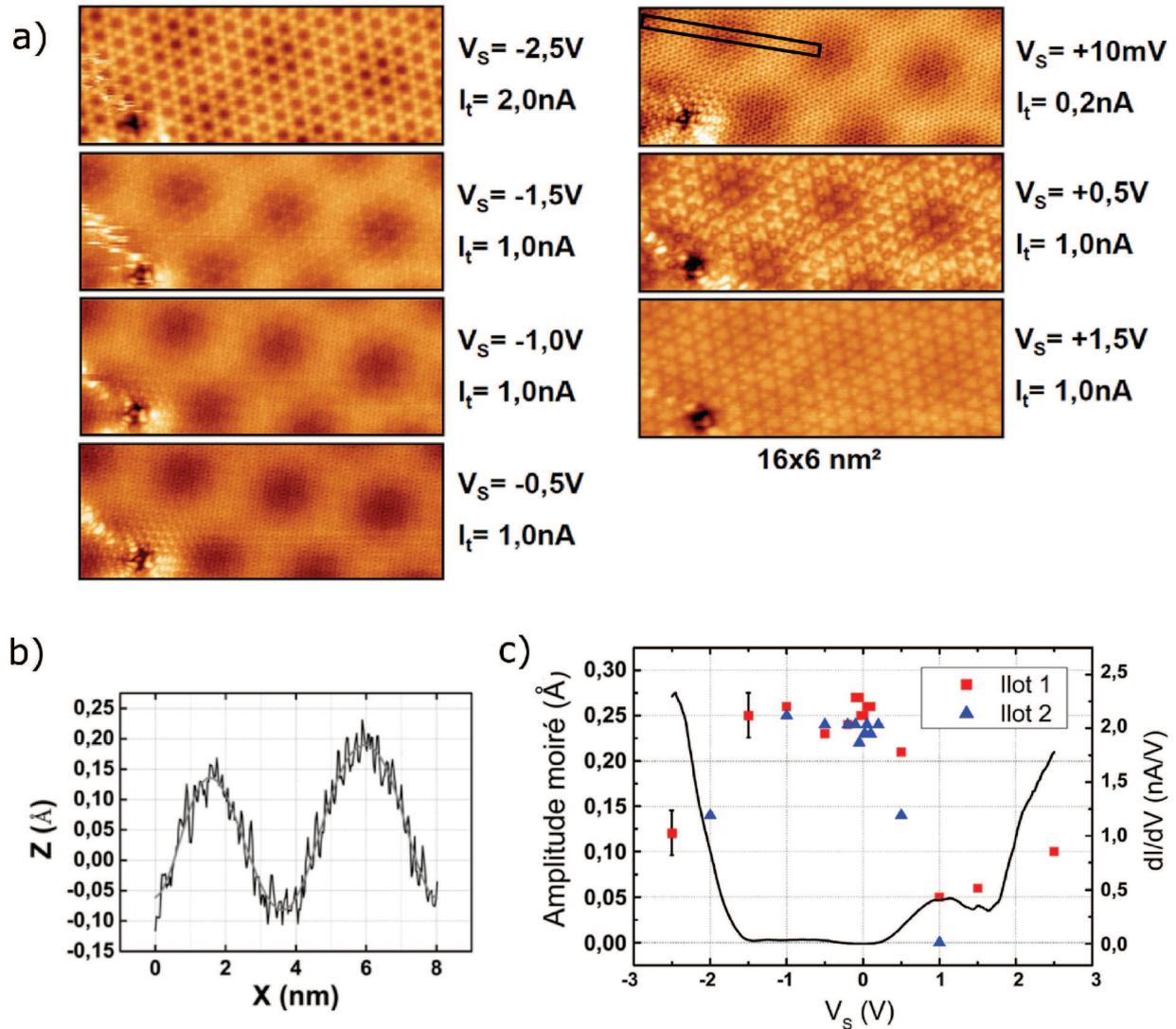


FIGURE 4.9: Etude de la corrugation du moiré en fonction de la tension. (a) Série d'images à différentes tensions d'échantillon V_S du même endroit d'un îlot $G/3 \times 3$ (moiré de périodicité $P = 3,5 \pm 0,1 \text{ nm}$ soit $\alpha = 16 \pm 1^\circ$). Palette de couleurs : $\Delta Z = 1 \text{ \AA}$. (b) Profil moyenné latéralement, mesuré sur la zone encadrée de l'image à $V_S = +10 \text{ mV}$ de (a). (c) Amplitude pic à pic du moiré en fonction de V_S pour l'îlot de (a) (îlot 1) et un autre îlot de même moiré. Un spectre typique de la (3×3) est superposé aux mesures afin d'indiquer la position du gap de surface du substrat.

4.4.2.3 Spectroscopie locale sur un moiré

D'après ce qui précède, le graphène présente une corrugation topographique de $0,20 \text{ \AA}$ pic à pic en moyenne. En d'autres termes, la distance graphène-substrat varie d'autant entre les zones hautes et basses du moiré, c'est-à-dire sur une distance de l'ordre de quelques nm . Afin de vérifier si ces variations spatiales ne s'accompagnent pas de variations de structure électronique du plan de graphène, nous avons procédé à des mesures CITS du type de celles données figure 4.10. La mesure a été faite sur la zone de $20 \times 20 \text{ nm}^2$ de l'image STM en

insert. Les paramètres de stabilisation $V_{stab} = -1,0$ V et $I_t = 1,0$ nA sont choisis de telle façon que la stabilisation s’effectue à l’intérieur du gap du substrat. On a donc une distance pointe-surface plus faible que pour une stabilisation hors du gap (voir figure 4.7 qui montre la rapide chute du courant et de la conductance lorsque l’on entre dans le gap de surface du substrat), ce qui permet de bien sonder les états du graphène. Il s’agit ici d’un îlot $G/3 \times 3$ avec un moiré de type $(2, 2)$ ($\alpha \approx 30^\circ$) comme le montre le contraste type “bosses” du moiré sur l’image en insert, des résultats similaires ont été obtenus sur d’autres îlots présentant un autre type de moiré. Le graphique présente deux spectres, l’un associé aux zones hautes du moiré (noir), l’autre aux zones basses (gris). Chaque spectre est une moyenne sur 24 points. Les spectres coïncident sur l’intervalle de tension $-1,0$ V $\leq V_S \leq +0,15$ V, c’est-à-dire sur l’intervalle d’énergie correspondant au gap de surface du substrat. Ainsi, on peut dire, avec la précision de notre mesure *, que la structure électronique du graphène est homogène, et n’est donc pas modifiée par les variations géométriques liées au moiré.

On remarque que les spectres se différencient pour des tensions $+0,2$ V $\leq V_S \leq +0,5$ V. Un signal plus fort est mesuré sur les zones basses du moiré que sur les zones hautes. Ceci s’interprète comme suit : la stabilisation de la distance pointe-surface s’effectue à tension $V_{stab} = -1,0$ V telle que le signal provient uniquement du graphène. Ainsi, en chaque point de l’image et pour chaque spectre, la pointe suit la corrugation topographique du graphène en maintenant la distance pointe-graphène constante. Lors de l’acquisition d’un spectre, la position de stabilisation est maintenue mais la boucle de régulation du courant est ouverte et on fait varier la tension d’échantillon V_S . Pour des tensions V_S telles que eV_S est supérieur au bas de bande de conduction de surface du substrat (typiquement $0,2 \pm 0,1$ eV), le signal provenant de l’interface devient très important par rapport à celui du graphène. Or comme présenté en connexion avec la figure 4.9, à la différence du graphène, l’interface n’est pas corrugée à l’échelle du moiré. Dans les zones basses du moiré, la pointe est plus proche de la (3×3) et détecte donc plus de signal que dans les zones hautes du moiré. C’est ainsi que l’on obtient un signal à l’inverse de la topographie observée à $V_S = V_{stab}$, pour des tensions hors du gap du substrat.

Enfin, revenons à la question du dopage déjà abordée dans la partie 4.3.2. Nous avons vu que l’étude en transformée de Fourier des figures d’interférences quantiques est un moyen local de mesurer la surface de Fermi en surface de l’échantillon. On peut ainsi en principe remonter au dopage en valeur absolue de la couche de graphène. Par ailleurs, la spectroscopie tunnel donne accès à la LDOS en fonction de l’énergie. Pour du graphène, on s’attend donc à obtenir un spectre de conductance en “V”, dont le minimum correspond à l’énergie au point de Dirac E_D par rapport au niveau de Fermi. Cette technique apparaît donc particulièrement adaptée pour mesurer le dopage. Dans le cas des données du type de la figure 4.10, on observe des spectres sans structure particulière, avec un minimum large pour $-0,2$ V $\leq V_S \leq +0,0$ V. D’autres mesures ont montré un minimum de conductance plus marqué, proche de $V_S = -0,25$ V. Cependant, en raison de la grande variabilité des spectres entre $-0,5$ V et $+0,0$ V il est impossible de donner une estimation fiable de la position du point de Dirac *. Dans la littérature, des mesures spectroscopiques sur graphène sur SiC face Si [19, 20, 21] ou sur graphène exfolié déposé sur SiO_2 [22] ou encore sur du graphène transféré sur $h - BN$ [23] montrent que les spectres n’ont pas la forme en “V” que l’on pourrait naïvement attendre pour une densité d’états linéaire. L’existence d’un processus

*. A température ambiante, la résolution en énergie vaut $\Delta E = 0,1$ eV

*. Si les spectres peuvent varier avec la pointe, ils restent identiques sur les différentes zones du moiré.

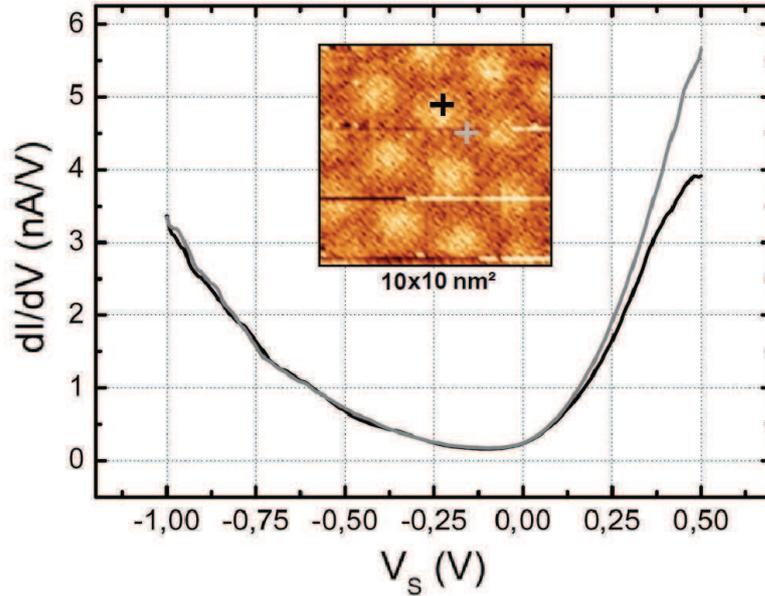


FIGURE 4.10: *Etude spectroscopique de l'homogénéité de la structure électronique du plan de graphène. Données CITS acquises sur un îlot de $G/3 \times 3$ avec $\alpha \approx 30^\circ$ (Insert). Paramètres de stabilisation : $V_{stab} = -1,0$ V et $I_t = 1,0$ nA. Le spectre gris correspond aux zones basses du moiré, le spectre noir aux zones hautes (moyennés sur 24 points).*

de tunnel inélastique anormalement important, que nous avons évoqué chapitre 2, partie 2.2.1.7, pourrait apporter une interprétation à ce désaccord [24]. Au niveau des mesures citées plus haut, sur le graphène sur SiC face Si, le point de Dirac n'a pas été clairement identifié. Dans le cas des échantillons de graphène reporté, il apparaît comme une structure assez discrète, difficile à repérer. Remarquons que dans ce type de système, la présence d'une grille arrière s'est révélée très utile. En partant du fait que l'application d'une tension de grille modifie la position du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi par effet de champ, l'étude des mouvements des structures sur les spectres ainsi que leur dépendance en fonction de la tension de grille a permis d'identifier clairement la structure associée au point de Dirac.

4.5 Résumé et discussion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les images STM basse tension, qui sont des cartes de LDOS au niveau de Fermi, donnent un contraste atomique sur le graphène, avec une LDOS équivalente sur tous les atomes. En particulier, la symétrie des atomes A/B est conservée. Il s'agit d'une propriété fondamentale dont découle théoriquement la structure électronique propre au graphène (voir chapitre 1, partie 1.2.2.3).

Cette constatation est valable pour tous les types d'empilements, autrement dit pour tous les types de moirés et en particulier pour l'empilement avec $\alpha = 30^\circ$, intéressant car il correspond à l'empilement qui conduit à une interaction forte entre le plan tampon et le substrat SiC face Si et à une interaction forte en ab initio entre un plan graphitique et

la surface idéale du SiC face C (volume tronqué). Il s'agit effectivement d'un empilement favorable d'après le LEED sur nos échantillons. Les mesures STM montrent cependant que l'on mesure toujours un poids équivalent en LDOS sur les atomes de type A et B. De plus, on observe grâce aux moirés qu'il existe des îlots présentant un angle d'empilement graphène sur SiC proche de 30° mais différent, confirmant ainsi que la reconstruction (3×3) passive efficacement le substrat et que dans ce cas, l'interaction graphène/substrat n'est pas suffisamment forte pour imposer l'orientation des îlots. Ces résultats ont été présentés dans Phys. Rev. B [25, 26] et Solid State Commun. [27].

Cependant, des mesures Raman sur nos échantillons et dans la littérature montrent l'existence d'une forte contrainte compressive ($-0,5\%$) dans la couche de graphène pour des échantillons comportant un empilement de quelques plans (1 à 5 plans). Par contre, les échantillons plus épais, dont les plans à la surface sont plus éloignés du substrat, ne présentent pas cette contrainte. Ceci suggère qu'il subsiste une forme d'interaction avec le substrat. Elle peut s'expliquer par une interaction en bord d'îlot dès la phase de croissance, accompagnée de la contraction plus forte du substrat par rapport au plan de graphène lors du refroidissement. Cette hypothèse est confortée par l'observation par STM de la forme des bords d'îlots $G/3 \times 3$, à savoir un pli de $0,6 \text{ \AA}$ et une plongée du plan de graphène vers le substrat.

En bord d'îlot, on observe aussi des figures d'interférences associées à la diffusion intervallée des états électroniques sur la frontière qui constitue un défaut abrupt. Ces figures d'interférence présentent une périodicité en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$. Leur symétrie découle de la topologie de la surface de Fermi du plan et elles attestent donc de la présence d'états électroniques de basse énergie aux points K et K' typiques du graphène-graphite. Nous avons pu estimer la valeur absolue du dopage de la couche de graphène en analysant la TF des figures d'interférences sur les images STM. Ces mesures sont présentées dans un article soumis à publication à J. Phys. D. Nos résultats sont en accord avec des mesures de la littérature obtenues par d'autres techniques. Une détermination plus précise du vecteur de Fermi ainsi que du type de dopage (par la mesure de la dispersion des bandes) est envisageable. Cependant, cette étude est exigeante en matière de stabilité mécanique de l'appareil de mesure et de surface d'étude et nécessite de travailler à basse température.

Si l'on étend ensuite l'étude de l'interaction en énergie, on trouve en spectroscopie tunnel que les états de l'interface sont préservés sous le plan de graphène. Ceci suggère une faible interaction des états de surface du substrat avec le graphène. La surface du substrat présente un large gap qui s'étend de $-1,4 \text{ eV}$ à $+0,1 \text{ eV}$. Il y a certes une faible densité d'états dans le gap autour de $-0,7 \text{ eV}$ mais ces états sont probablement situés loin de la surface. Il existe donc très peu d'états provenant du substrat auxquels les états du graphène peuvent se coupler, sur une grande gamme d'énergie. Cependant, il reste un effet du substrat sur le plan de graphène, qui apparait sous la forme des moirés.

Il a été démontré chapitre 3 paragraphe 3.3.2 que les superstructures nanométriques observées sur les îlots sont bien des figures de moirés. Leur contraste est donc relié à l'empilement des réseaux atomiques du graphène et de la reconstruction (3×3) avec un certain angle de rotation. Si l'on observe de plus près l'empilement, grâce à la transparence du graphène dans certaines conditions d'imagerie, on trouve que quelque soit le type de moiré (associé à la tache $(3,1)$ ou $(2,2)$ de la reconstruction (3×3)), les zones basses du moiré correspondent à un empilement plutôt de type "top" ou "bridge" - avec les états du substrat qui coïncident avec un atome de C ou une liaison C-C du plan de graphène - alors que les

zones hautes correspondent à un empilement de type “hollow” - avec les états du substrat qui coïncident avec des centres d’hexagones de graphène.

Considérons ensuite la corrugation du moiré en fonction de la tension, sur des images de topographie STM. La corrugation du moiré est observée surtout à l’intérieur du gap de surface du substrat, on en déduit qu’elle provient du plan de graphène et non du substrat. A l’intérieur du gap de surface du substrat, la corrugation est indépendante de la tension d’échantillon. On en déduit que la corrugation provient plutôt d’une modulation topographique que d’une modulation de structure électronique dans le plan de graphène. On a donc une modulation topographique de $0,20 \pm 0,05$ Å pic à pic sur une distance de l’ordre de quelques nm. Les plus grandes corrugations étant associées aux plus grands moirés.

En spectroscopie tunnel, on vérifie que ces fluctuations de distance entre le graphène et son substrat ne s’accompagnent pas de modifications de la structure électronique du plan de graphène. Cependant, s’agissant de mesures à température ambiante, l’élargissement des structures est estimé à $\Delta E = 0,1$ eV. Enfin, ces mesures n’ont malheureusement pas permis d’identifier la position du point de Dirac et donc du dopage. L’étude approfondie de la structure atomique et électronique des îlots de $G/3 \times 3$ a été publiée dans Phys Rev. B [26].

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus pour d’autres types de substrats dans la littérature. Le graphène sur $Ru(0001)$ est un système bien documenté. Pour ce substrat, il existe une interaction forte qui se traduit par une forte modification des bandes π du graphène observée en photoémission [28, 29], avec notamment un décalage de 2,6 eV vers les états pleins et un gap de $4,6 \pm 0,1$ eV (voir figure 4.11 (c)). Au niveau atomique (voir figure 4.11 (a)), les mesures STM montrent un moiré de période $P = 2,9$ nm en alignement avec le réseau du graphène, dû à la différence de paramètre de maille entre le graphène et la surface $Ru(0001)$. Dans ce système, il n’existe qu’une seule orientation possible pour le graphène par rapport au substrat. Enfin, le graphène présente un contraste atomique A/B symétrique dans les zones hautes du moiré et de type graphite (asymétrie AB prononcée) dans les zones basses du moiré [30, 31, 32]. Cette situation est donc différente de celle que nous observons pour les îlots $G/3 \times 3$, où le contraste atomique du graphène est conservé sur toutes les zones du moiré, pour tous les angles d’empilement observés. De plus, des mesures de spectroscopie tunnel dans la référence [30] montrent une grande variation des spectres de conductance $\frac{dI}{dV}$ selon la position par rapport au moiré. Dans la même référence [30], ces variations ont premièrement été interprétées à l’aide d’un modèle générique dans lequel un potentiel de périodicité égale à celle du moiré est appliqué à un plan de graphène isolé. La densité d’états ainsi calculée montre bien des fluctuations en correspondance avec le moiré. Ces fluctuations correspondent à la modification de la densité de charge dans le graphène par le substrat, de façon variable selon l’empilement graphène-substrat. Finalement, un calcul DFT [33] montrera que les variations de structure électronique détectées en spectroscopie tunnel sont plutôt dues à l’existence de liaisons graphène-substrat modulées avec l’empilement, accompagnées d’une forte corrugation topographique du graphène (1,5 Å) (voir figure 4.11 (b)). De fait, différentes études basées sur des calculs DFT [34], de la diffraction X de surface [35], du STM [30, 32] et enfin de la spectroscopie de niveaux de coeur [36] tendent à confirmer que le graphène forme des liaisons fortes avec le substrat dans les zones basses du moiré. Au final, le premier plan riche en C sur $Ru(0001)$ est plus proche en structure atomique et électronique du plan tampon de la face Si (voir chapitre 1 partie 1.3.2.3) que du graphène sur la reconstruction (3×3) .

Dans le cas des îlots $G/3 \times 3$, nous n’observons pas de fluctuations spatiales dans les

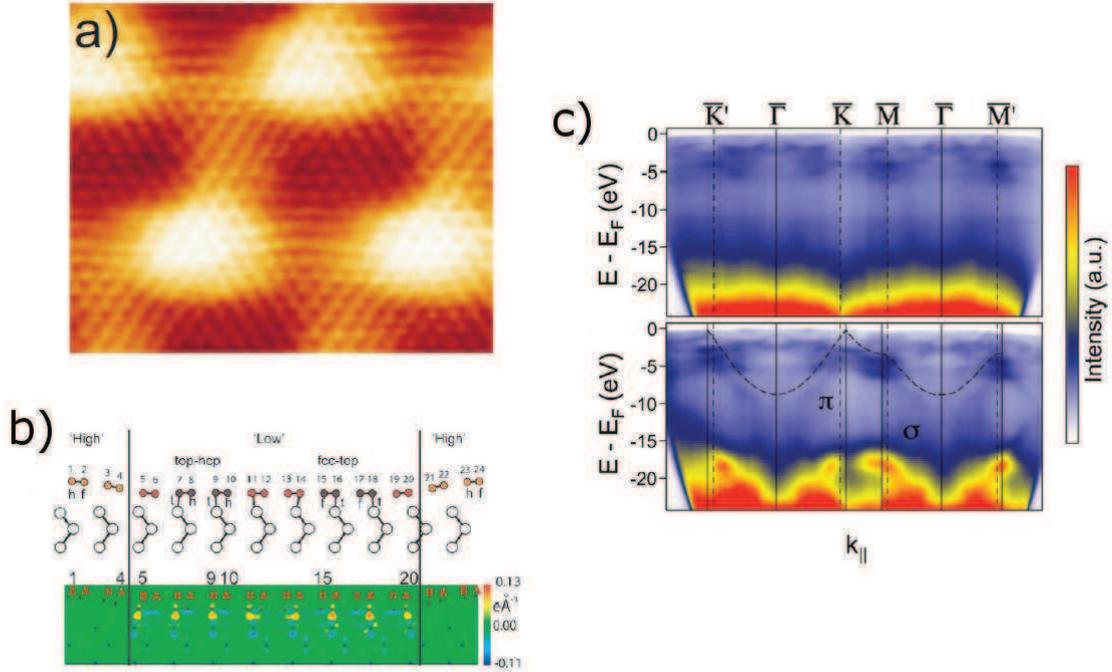


FIGURE 4.11: Le graphène sur Ru(0001). (a) Image STM ($5 \times 4 \text{ nm}^2$, $V_S = -0,05 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$) extraite de [31]. On distingue trois zones de hauteurs différentes, la plus haute présente un contraste A/B symétrique, les deux zones plus basses présentent un contraste asymétrique A/B. (b) Résultats de calculs DFT issus de [33]. Coupe de la structure relaxée le long de la grande diagonale (rejoignant deux maxima) de la cellule du moiré en (a). Coupe représentant les modifications de densité de charge induites par la présence du graphène. L'interaction graphène-substrat se traduit par une modulation topographique importante ($1,5 \text{ \AA}$) et la formation de liaisons covalentes dans les zones basses du moiré. (c) Spectres micro-ARPES (énergie primaire de photons $h\nu = 42 \text{ eV}$) issus de [29] acquis sur la surface Ru(0001) non graphitisée (haut) et sur un monoplan riche en C sur Ru(0001) (bas). Tirets : bande π du graphène isolé calculée en liaisons fortes. La bande π du graphène présente un décalage énergie vers les états pleins ($2,6 \text{ eV}$) et n'atteint pas le niveau de Fermi, on n'observe donc pas la structure en cône de Dirac pour ce plan riche en C.

spectres de conductance $\frac{dI}{dV}$ en fonction de la position dans le moiré. C'est pourquoi les variations de densité de charge ou de fortes liaisons locales avec le substrat sont exclues dans notre cas. Ces considérations, associées à une corrugation très stable avec la pointe et la tension tunnel à l'intérieur du gap du substrat, vont bien dans le sens d'une corrugation de nature topographique de la couche de graphène. Rappelons que la corrugation du moiré est très faible, et vaut $0,20 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Elle est comparable à celle mesurée pour les moirés observés après transfert de graphène sur $h - \text{BN}$ ($0,302 \pm 0,002 \text{ \AA}$ de corrugation d'image dans [37] et une corrugation de $0,15 - 0,30 \text{ \AA}$ pour des moirés de $P = 1,7 - 2,6 \text{ nm}$ dans [23]). Ce substrat est très apprécié depuis peu pour sa faible interaction avec le graphène. Il présente une très faible rugosité, un grand gap de surface ($5,97 \text{ eV}$ [38]) et n'induit que de faibles fluctuations de charge proche du point de Dirac [38, 23].

Considérons maintenant l'origine et l'effet de cette corrugation topographique sur la structure électronique du plan de graphène. D'après les données STM, la présence de liaisons fortes entre le graphène et la reconstruction (3×3) est exclue. Les variations de hauteur sont

donc probablement dues à une interaction faible de type Van der Waals entre le graphène et la (3×3) dont la force dépend de l'empilement. Dans le cadre de cette interprétation, l'interaction est plus forte dans le cas de l'empilement que nous avons appelé "top" que dans le cas "hollow". L'effet d'une corrugation topographique du plan de graphène a déjà été étudié dans la littérature. Pour un plan présentant une modulation topographique de $0,4 \text{ \AA}$ avec une périodicité $P = 1,9 \text{ nm}$, ce qui correspond à une plus grande courbure que dans notre cas, des calculs DFT effectués dans le cadre de l'étude du graphène sur SiC face Si (mais sans substrat) [39, 4] ne prédisent pas de modifications conséquentes de la structure électronique par rapport à un plan de graphène parfaitement plat. En particulier, il n'apparaît pas de gap au point de Dirac [39]. Enfin, un calcul ab initio pour un plan libre, fortement corrugé avec une amplitude de $1,5 \text{ \AA}$ pic à pic et une périodicité $P = 1,9 \text{ nm}$, montre qu'en LDOS, la linéarité est conservée jusqu'à $\pm 1 \text{ eV}$ [33]. Expérimentalement, des mesures de magnéto-transport sur du graphène transféré sur $h - BN$, qui présente une corrugation de moiré similaire à celle des îlots $G/3 \times 3$, ont d'ailleurs montré des caractéristiques bien meilleures que pour du graphène reporté sur SiO_2 avec notamment un gain d'un ordre de grandeur en mobilité [40]. Ainsi, la corrugation observée dans le système $G/3 \times 3$ ne devrait pas avoir une grande incidence sur la structure électronique du plan de graphène. Pour finir, il serait intéressant de compléter cette étude par des mesures ARPES à haute résolution afin de détecter une éventuelle modification de la structure de bande du graphène par un potentiel périodique associé au moiré du type de celles décrites dans [41, 42].

Bibliographie

- [1] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51(1) :1–186, 2002.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :109, 2009.
- [3] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J.-Y. Veullen. Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(4) :041403(R), 2007.
- [4] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veullen, and L. Magaud. Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 77(23) :235412, 2008.
- [5] A. Tiberj, J.-R. Huntzinger, J. Camassel, F. Hiebel, A. Mahmood, P. Mallet, C. Naud, and J.-Y. Veullen. Multiscale investigation of graphene layers on 6H-SiC(000 $\bar{1}$). *Nanoscale Research Letters*, 6(1) :171, 2011.
- [6] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veullen. Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000 $\bar{1}$) : A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(16) :165415, 2008.
- [7] J. Borysiuk, R. Bożek, K. Grodecki, A. Wyszomółek, W. Strupiński, R. Stępniewski, and J. M. Baranowski. Transmission electron microscopy investigations of epitaxial graphene on C-terminated 4H-SiC. *J. Appl. Phys.*, 108(1) :013518, 2010.
- [8] H. A. Mizes and J. S. Foster. Long-range electronic perturbations caused by defects using scanning tunneling microscopy. *Science*, 244(4904) :559, 1989.
- [9] P. Ruffieux, O. Gröning, P. Schwaller, L. Schlapbach, and P. Gröning. Hydrogen atoms cause long-range electronic effects on graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 84(21) :4910, 2000.
- [10] P. Ruffieux, M. Melle-Franco, O. Gröning, M. Biemann, F. Zerbetto, and P. Gröning. Charge-density oscillation on graphite induced by the interference of electron waves. *Phys. Rev. B*, 71(15) :153403, 2005.
- [11] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio. Scattering and interference in epitaxial graphene. *Science*, 317(5835) :219, 2007.
- [12] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena, S. Bose, C. Michaelis, L. Vitali, F. Varchon, L. Magaud, K. Kern, and J. Y. Veullen. Quasiparticle chirality in epitaxial graphene probed at the nanometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, 101(20) :206802, 2008. Description de l'appareil sur <http://www.fkf.mpg.de/kern/facilities/subkelvin-stm.html>.
- [13] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature*, 363 :524, 1993.
- [14] C. Bena. Effect of a single localized impurity on the local density of states in monolayer and bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 100(7) :076601, 2008.
- [15] A. Mahmood, P. Mallet, and J.-Y. Veullen. Quasiparticle scattering off phase boundaries in epitaxial graphene. Soumis à Nanotechnology.
- [16] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155303, 2008.

- [17] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777) :1191, 2006.
- [18] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons : Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54 :17954, 1996.
- [19] V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayon, T. Ohta, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, and M. F. Crommie. Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC. *Applied Physics Letters*, 91(12) :122102, 2007.
- [20] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, Th. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber. Atomic and electronic structure of few-layer graphene on $\text{SiC}(0001)$ studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155426, Apr 2008.
- [21] J. Červenka, K. van de Ruit, and C. F. J. Flipse. Giant inelastic tunneling in epitaxial graphene mediated by localized states. *Phys. Rev. B*, 81(20) :205403, 2010.
- [22] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nat. Phys.*, 4(8) :627, 2008.
- [23] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H.-Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. F. Crommie. Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy. *Nano Lett.*, 11(6) :2291, 2011.
- [24] T. O. Wehling, I. Grigorenko, A. I. Lichtenstein, and A. V. Balatsky. Phonon-mediated tunneling into graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :216803, 2008.
- [25] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, and J.-Y. Veillen. Graphene-substrate interaction on $6h\text{-SiC}(000\bar{1})$: A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 78 :153412, Oct 2008.
- [26] F. Hiebel, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veillen. Atomic and electronic structure of monolayer graphene on $6H\text{-SiC}(000\bar{1})(3 \times 3)$: A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*, 80 :235429, Dec 2009.
- [27] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, and J.-Y. Veillen. Scanning tunneling microscopy investigation of the graphene/ $6H\text{-SiC}(000\bar{1})$ interface. *Solid State Commun.*, 149(27) :1157, 2009.
- [28] T. Brugger, S. Günther, B. Wang, H. Dil, M.-L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, and T. Greber. Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on $\text{Ru}(0001)$. *Phys. Rev. B*, 79(4) :045407, 2009.
- [29] P. Sutter, M. S. Hybertsen, J. T. Sadowski, and E. Sutter. Electronic structure of few-layer epitaxial graphene on $\text{Ru}(0001)$. *Nano Lett.*, 9(7) :2654, 2009.
- [30] A. L. “Vázquez de Parga”, F. Calleja, B. Borca, Jr. M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda. Periodically rippled graphene : Growth and spatially resolved electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 100(5) :056807, 2008.

- [31] S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Phys. Rev. B*, 76(7) :075429, 2007.
- [32] E. Sutter, D. P. Acharya, J. T. Sadowski, and P. Sutter. Scanning tunneling microscopy on epitaxial bilayer graphene on ruthenium (0001). *Appl. Phys. Lett.*, 94(13) :133101, 2009.
- [33] B. Wang, M-L. Bocquet, S. Günther, and J. Wintterlin. Comment on “periodically rippled graphene : Growth and spatially resolved electronic structure”. *Phys. Rev. Lett.*, 101(9) :099703, 2008.
- [34] B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin. Chemical origin of a graphene moiré overlayer on Ru(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :3530, 2008.
- [35] D. Martocchia, P. R. Willmott, T. Brugger, M. Björck, S. Günther, C. M. Schlepütz, A. Cervellino, S. A. Pauli, B. D. Patterson, S. Marchini, J. Wintterlin, W. Moritz, and T. Greber. Graphene on Ru(0001) : A 25×25 supercell. *Phys. Rev. Lett.*, 101(12) :126102, 2008.
- [36] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, and N. Martensson. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Phys. Rev. B*, 78(7) :073401, 2008.
- [37] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and Brian J. LeRoy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.*, 10(4) :282, 2011.
- [38] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nano.*, 5(10) :722, 2010.
- [39] S. Kim, J. Ihm, H. J. Choi, and Y.-W. Son. Origin of anomalous electronic structures of epitaxial graphene on silicon carbide. *Phys. Rev. Lett.*, 100(17) :176802, 2008.
- [40] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, and A. Zettl. Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 98(24) :242105, 2011.
- [41] C.-H. Park, L. Yang, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Anisotropic behaviors of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials. *Nat. Mater.*, 4 :213, 2008.
- [42] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse, and T. Michely. Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.*, 102(5) :056808, 2009.

Chapitre 5

Le graphène sur la reconstruction $SiC(000\bar{1})(2 \times 2)$

Sommaire

5.1	Introduction	165
5.2	Interaction graphène/substrat du point de vue des états du graphène	166
5.2.1	LDOS au niveau de Fermi	166
5.2.1.1	Comparaison au cas du graphène sur (3×3)	166
5.2.1.2	Perturbations de LDOS et moirés	172
5.2.2	Interaction graphène/substrat et empilement local	174
5.2.2.1	mesures STM	174
5.2.2.2	calculs DFT	178
5.3	Interaction graphène/substrat du point de vue des états de la reconstruction (2×2)	191
5.3.1	Etude expérimentale	191
5.3.1.1	Evolution du contraste des images STM en mode topographique en fonction de la tension tunnel	191
5.3.1.2	Spectroscopie tunnel résolue en sites sur les états d'adatoms	196
5.3.2	Interprétation théorique	200
5.3.2.1	Modèle d'Anderson pour les grands moirés	200
5.3.2.2	Calculs DFT pour les petits moirés	203
5.4	Influence des défauts d'interface sur la structure électronique du graphène	207
5.4.1	Modélisation du système $G/2 \times 2$ avec défauts à l'interface	208
5.4.1.1	Construction d'un modèle de structure atomique pour les défauts	208
5.4.1.2	Supercellule de départ pour les calculs DFT	209
5.4.2	Structure atomique et électronique convergées	210
5.4.2.1	Structure atomique relaxée	210
5.4.2.2	Structure électronique	211

5.4.3	Comparaison entre résultats numériques et expérimentaux	214
5.4.3.1	Etude des états d'interface	216
5.4.3.2	Etude des états du graphène	222
5.4.4	Résumé et discussion	228
	Bibliographie	232

5.1 Introduction

Nous allons ici nous pencher sur l'étude du graphène sur la reconstruction (2×2) . Nous verrons que l'interaction graphène/reconstruction est plus importante dans le cas de la reconstruction (2×2) que dans le cas de la reconstruction (3×3) , que nous avons présenté au cours du chapitre précédent. De la même façon que pour le $G/3 \times 3$, le graphène apparaît transparent sur les images STM à haute tension tunnel. Ceci permettra deux études des effets de l'interaction graphène/substrat, d'abord du point de vue des états du graphène puis du point de vue des états de la reconstruction. En parallèle, comme nous disposons d'un modèle de structure pour la reconstruction (2×2) (présenté chapitre 3, partie 3.2.3.2) nous pourrons utiliser les calculs *ab initio* pour enrichir l'étude du graphène sur cette reconstruction.

Ce chapitre présente tout d'abord l'étude de l'interaction graphène/substrat du point de vue des états du graphène. De la même façon que pour les îlots $G/3 \times 3$, nous étudierons les images à basse tension tunnel qui représentent la LDOS du graphène au niveau de Fermi. Nous comparerons le contraste atomique du graphène sur les îlots $G/2 \times 2$ et $G/3 \times 3$ pour évaluer la dépendance de l'interaction graphène/substrat en fonction de la reconstruction. Nous verrons alors qu'à la différence du $G/3 \times 3$, le graphène sur la (2×2) présente une alternance de zones où sa LDOS est perturbée/non perturbée, qui correspond à une figure de moiré construite à partir des réseaux du graphène et de la (2×2) empilés en rotation. Rappelons que la reconstruction (2×2) est constituée d'un adatome de Si et d'un restatome de C par maille. Nous montrerons, grâce à l'étude d'images topographiques STM et par les calculs *ab initio*, que l'interaction graphène/adatome est prépondérante par rapport à l'interaction graphène/restatome. Nous étudierons de plus la relation entre la force de l'interaction graphène/reconstruction et l'empilement local graphène/adatome et graphène/restatome.

Nous poursuivrons par l'étude de l'interaction graphène/substrat du point de vue des états de la reconstruction (2×2) . Expérimentalement, nous étudierons l'apparence du moiré sur les images STM en mode topographique pour une large gamme de tensions tunnel. Les images à haute tension tunnel, qui montrent les états de la reconstruction, présentent elles aussi des moirés. Ces derniers traduisent l'effet de l'interaction graphène/reconstruction, variant avec l'empilement local graphène/reconstruction. De l'évolution du contraste des images avec la tension tunnel et de l'analyse en spectroscopie tunnel résolue en sites d'adatomes, nous tirerons des informations sur l'effet de l'interaction graphène/adatome sur la position en énergie et l'élargissement des pics d'états d'adatomes en fonction de leur empilement local. Nous expliquerons ces résultats à l'aide du modèle simple d'Anderson pour un état d'adatome isolé. Nous retrouverons enfin un résultat similaire grâce au calcul *ab initio*, qui considère cette fois le système complet composé du graphène et de la reconstruction – constituée des réseaux d'adatomes et de restatomes.

Pour finir, nous étudierons l'effet des défauts observés en STM au sein de la reconstruction (2×2) sur la structure atomique et électronique du graphène. D'après les mesures STM, nous construirons un modèle pour ces défauts à partir d'un adatome d'hydrogène. Nous calculerons alors en *ab initio* la structure atomique et électronique du système $G/2 \times 2$ avec défaut. Pour finir, nous comparerons images topographiques STM et cartes de densité d'états intégrée afin de vérifier si notre modèle de défauts décrit correctement les défauts typiques observés en STM. Cette étude nous permettra de plus de discuter la passivation par intercalation d'hydrogène de l'interface pour la face C du SiC, en relation avec les résultats

obtenus sur la face Si que nous avons présentés chapitre 1, partie 1.3.2.3.

5.2 Interaction graphène/substrat du point de vue des états du graphène

5.2.1 LDOS au niveau de Fermi

5.2.1.1 Comparaison au cas du graphène sur (3×3)

Dans le cas du $G/3 \times 3$, pour des énergies proches du niveau de Fermi, on détecte le contraste en nids d'abeille attendu pour du graphène, avec le même poids en LDOS pour les deux types d'atomes A et B de la maille élémentaire. Ce résultat témoigne d'une faible interaction graphène/substrat pour cette structure d'interface. Or nous avons vu au chapitre 3 que les îlots de graphène sur la reconstruction (3×3) coexistent avec les îlots sur la reconstruction (2×2). Ces deux interfaces n'ont pas nécessairement le même impact sur la topographie et les propriétés électroniques du plan de graphène. Nous commençons donc l'étude du graphène sur la reconstruction (2×2) par une comparaison de sa LDOS au niveau de Fermi à celle observée pour du graphène sur la reconstruction (3×3).

La figure 5.1 présente une étude d'une jonction entre deux îlots $G/3 \times 3$ (gauche) et $G/2 \times 2$ (droite), la zone étudiée est présentée figure 5.1(a). Dans ces conditions, les deux surfaces sont sondées avec la même pointe et les données acquises sur chaque îlot peuvent donc directement être comparées. La figure 5.1 (b) montre ensuite un zoom sur les zones encadrées dans la figure 5.1 (a). Ces zooms proviennent d'une image acquise à haute tension tunnel et permettent donc de bien identifier l'interface à travers le plan de graphène. Remarquons ici que l'interface reconstruite en (2×2) présente des défauts ponctuels en nombre assez important alors que l'interface reconstruite en (3×3) présente une structure plus régulière. Cette tendance est générale et les défauts de l'interface (2×2) sont si nombreux qu'il feront l'objet d'une étude plus loin dans ce chapitre, partie 5.4.

Pour procéder à l'étude de l'interaction graphène-substrat, nous nous basons ensuite sur les images à basse tension tunnel de la figure 5.1 (c) obtenues aux mêmes endroits des îlots que celles de la figure 5.1 (b). A gauche, on retrouve l'aspect typique du $G/3 \times 3$ avec un moiré de périodicité $P = 4,1$ nm, le contraste atomique en nids d'abeille (voir zoom) et la surstructure en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ due à la diffusion des électrons par le bord d'îlot (bien visibles à l'intérieur du rectangle pointillé) que nous avons présentée chapitre précédent, partie 4.3.2. Dans le cas du $G/2 \times 2$ à droite, il apparaît des perturbations en LDOS que l'on peut décrire comme des atomes "éteints". La maille en noir reportée en haut de l'image coïncide à la fois avec les perturbations de la LDOS du graphène figure 5.1 (c) et avec le réseau atomique de la reconstruction figure 5.1 (b). Les perturbations de la LDOS du graphène sont donc arrangées sur un réseau de périodicité comparable à celle de la (2×2) sous-jacente. Il existe néanmoins des zones étendues qui ne présentent pas ces perturbations, un zoom sur l'une de ces zones est donné en bas de l'image. Comme nous le verrons au cours de la partie suivante, l'alternance des zones non perturbées et perturbées s'arrange sur un réseau de périodicité de l'ordre du nm (ici $P = 3,5$ nm) qui correspond à une figure de moiré (vérifié au chapitre 3 partie 3.3.2). Signalons que cette figure de moiré est aussi visible sur les images à haute tension (voir figure 5.1(b)), cet aspect sera étudié plus loin dans la partie 5.3. Enfin,

remarquons qu'un défaut en haut à droite sur la figure 5.1 (b) (cercle pointillé) perturbe de façon bien visible la LDOS du graphène sur la figure 5.1 (c). L'effet de ces défauts sur la structure électronique du graphène sera étudié en fin de chapitre, dans la partie 5.4. On remarque aussi la présence en bord d'îlot de la surstructure en $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ (encadré en bas à gauche), que nous avons présentée chapitre précédent, partie 4.3.2 pour les îlots $G/3 \times 3$. Ainsi, malgré l'existence de perturbations dans la LDOS du graphène au niveau de Fermi, de la même façon que pour les îlots $G/3 \times 3$, la présence de cette surstructure associée à la diffusion intervallée des électrons par le bord d'îlot atteste de la présence d'électrons de type graphène à basse énergie dans les îlots $G/2 \times 2$.

D'après ce qui précède, il est clair que l'interaction graphène/substrat change en fonction de la structure de l'interface. Plus précisément, l'interaction entre le graphène et le substrat semble augmenter lorsque la reconstruction de l'interface change de (3×3) à (2×2) . Signalons toutefois que ces perturbations restent faibles par rapport à celles observées sur le premier plan riche en C obtenu sur la face Si. En effet, dans le cas du plan tampon, l'interaction forte détruit le caractère métallique de la couche [1]. Etudions maintenant comment les perturbations engendrées par l'interaction graphène/ (2×2) s'organisent pour former la figure de moiré sur les images STM à basse tension des îlots $G/2 \times 2$.

5.2. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DU GRAPHÈNE

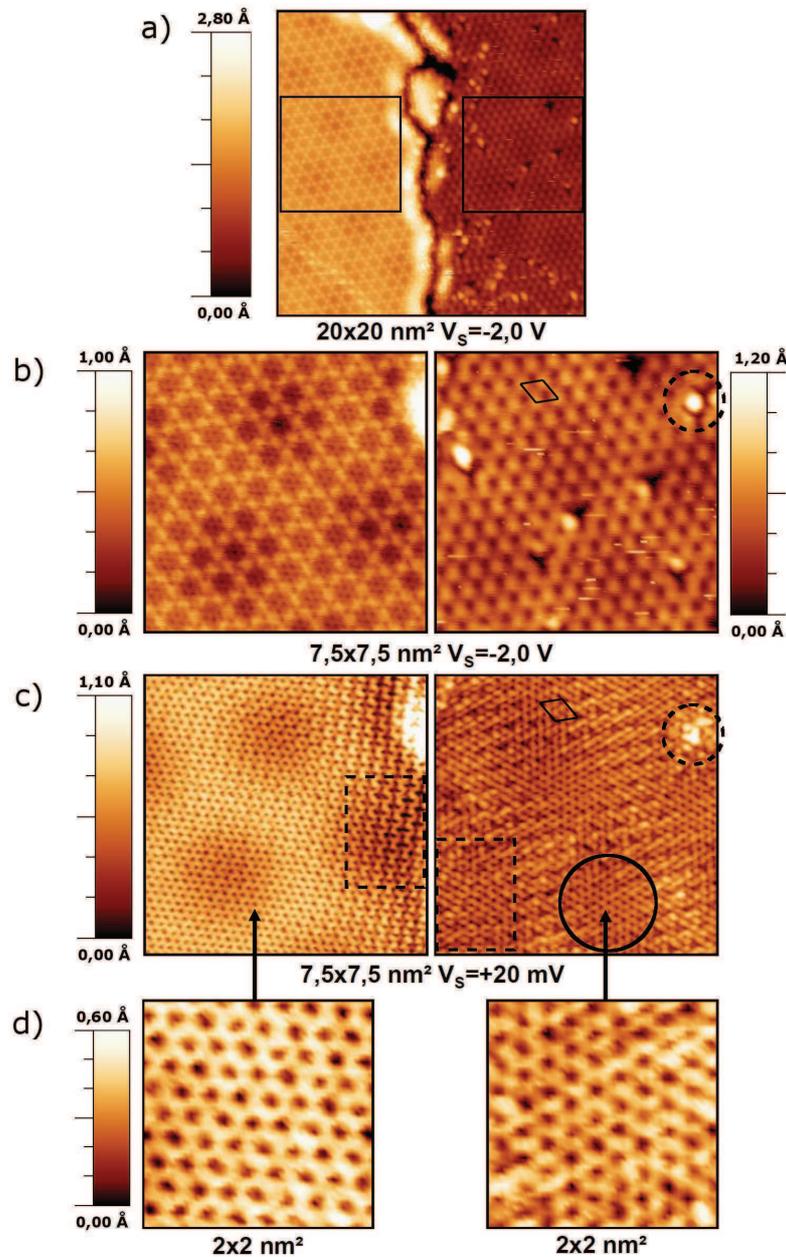


FIGURE 5.1: Etude comparée de la densité d'états locale des îlots $G/3 \times 3$ et $G/2 \times 2$. (a) Image STM de la zone étudiée, une jonction entre un îlot $G/3 \times 3$ (gauche) et un îlot $G/2 \times 2$ (droite). Les images suivantes sont prises à l'intérieur des zones encadrées. (b) Images STM à haute tension tunnel (V_S) faisant apparaître la structure à l'interface. (c) Images STM à basse tension tunnel montrant la résolution atomique en LDOS du graphène. (d) Zooms montrant le contraste atomique du graphène sur chaque îlot. Il apparaît en nids d'abeille uniformément sur l'îlot $G/3 \times 3$ et seulement localement (zone entourée) pour l'îlot $G/2 \times 2$. Les zones non perturbées se répartissent selon la figure de moiré visible aussi sur (b). Entre ces zones, les "atomes éteints" se répartissent sur un réseau de même périodicité que la (2×2) (maille en noir). En (b) et (c) on repère un défaut d'interface dans la (2×2) (cercle pointillé). En bord de chaque type d'îlot, on observe la surstructure en $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ (encadrés).

5.2.1.2 Perturbations de LDOS et moirés

Les moirés ont été présentés de façon générale dans la partie 3.3.2 du chapitre 3. Nous avons vu qu'ils proviennent d'une composition non linéaire de deux réseaux périodiques qui présentent une rotation l'un par rapport à l'autre. Ici, les réseaux qui entrent en jeu sont ceux du graphène et de la reconstruction sous-jacente. Dans le cas des îlots $G/3 \times 3$, les moirés observés correspondent vraisemblablement à une modulation topographique du plan de graphène. Cette modulation provient d'une interaction résiduelle faible entre les états du graphène et ceux de la reconstruction (3×3). Le fait que cette modulation soit associée au moiré montre que l'interaction dépend de l'empilement graphène/reconstruction.

Dans le cas des îlots $G/2 \times 2$, nous avons vu précédemment que l'interaction entre les états du graphène et ceux de la reconstruction (2×2) est plus forte que dans le cas des îlots $G/3 \times 3$. Le moiré formé entre les réseaux du graphène et de la (2×2) prend la forme d'atomes de graphène éteints sur les images basse tension tunnel. L'apparence des moirés est donc différente de celle observée sur les îlots $G/3 \times 3$. La figure 5.2 montre plus précisément le contraste typique du moiré sur la couche de graphène. La figure 5.2 (a) présente deux images prises au même endroit d'un îlot $G/2 \times 2$ avec un moiré de périodicité $P = 3,6 \pm 0,4$ nm et un empilement avec un angle mesuré $\alpha = 18 \pm 1^\circ$. A gauche, l'image à haute tension tunnel $V_S > 0$ (états vides) montre les adatoms de Si de l'interface (le modèle de structure de la reconstruction (2×2) a été présenté chapitre 3 partie 3.2.3). Le moiré est bien visible à cette tension (pseudo maille élémentaire en tirets). A droite, l'image à basse tension V_S fait apparaître la couche de graphène. On retrouve une figure de moiré de même périodicité que sur le réseau d'adatoms, formée par l'arrangement des atomes de graphène éteints.

La figure 5.2 (b) montre un zoom dans la zone encadrée de la figure 5.2 (a), c'est-à-dire sur une période du moiré, à basse tension V_S . La zone *véritablement* non perturbée (au centre) est petite et contient environ huit mailles de graphène. L'image de droite montre une version lissée et annotée de l'image de gauche. Les perturbations apparaissent comme des triangles sombres sur les images STM (repérées par des triangles noirs). Le schéma à droite montre que ces triangles correspondent à un atome éteint, l'orientation du triangle est inversée selon le type (A ou B) d'atome de graphène perturbé. On remarque que l'orientation de ces triangles présente une symétrie d'ordre 3 autour de la zone non perturbée. Il apparaît que les atomes éteints sont distribués en proportions équivalentes sur les sous-réseaux A et B. Malgré les perturbations, la LDOS des sous-réseaux d'atomes A et B reste donc apparemment identique en moyenne sur la (pseudo) maille du moiré et la symétrie A/B est globalement préservée à cette échelle.

En résumé, les perturbations de la LDOS du graphène s'organisent selon une figure de moiré, construite à partir du réseau de graphène et de celui de la reconstruction (2×2). La distance minimale entre deux atomes de graphène éteints est de l'ordre de la périodicité de la reconstruction (2×2) du substrat. Les perturbations proviennent donc d'une interaction graphène/substrat. Il reste à identifier quels états de l'interface sont à l'origine de ces perturbations. Or nous connaissons la structure atomique de la reconstruction, elle est constituée d'adatoms de Si et de restatomes de C (voir chapitre 3, partie 3.2.3). A priori, les états susceptibles de se coupler à ceux du graphène sont ceux provenant des adatoms de Si, localisés au plus près du plan de graphène. Dans la suite, nous allons vérifier cette hypothèse à partir de données STM ainsi que par la simulation numérique *ab initio* du système $G/2 \times 2$.

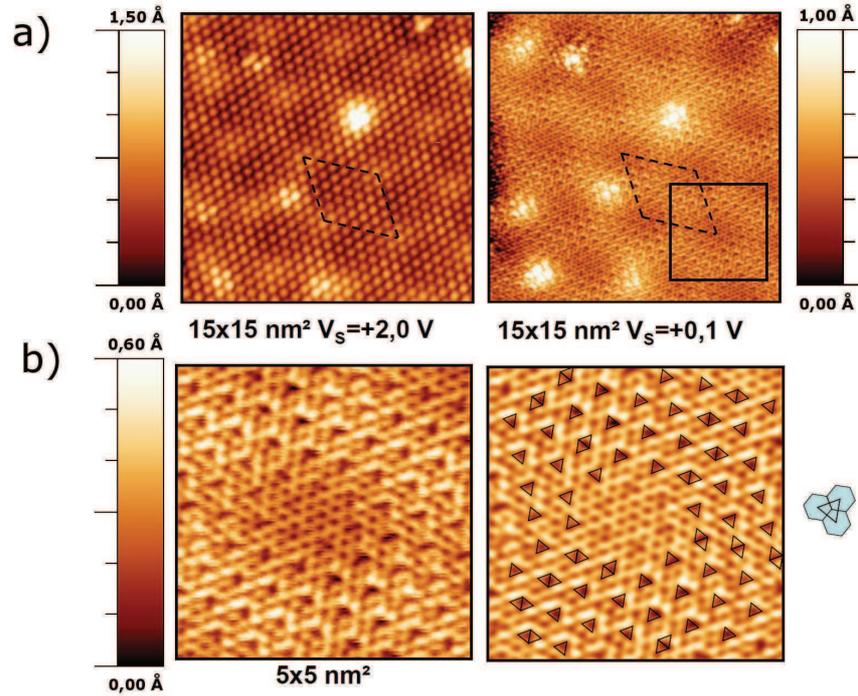


FIGURE 5.2: *Etude du contraste atomique du graphène en relation avec le moiré. (a) Images STM d'un îlot de $G/2 \times 2$ présentant un moiré de périodicité $P = 3,6 \pm 0,4$ nm, soit un angle d'empilement $\alpha = 18 \pm 1^\circ$. Gauche : image à haute tension tunnel $V_S > 0$ (états vides) montrant les adatoms. Droite : image à basse tension V_S montrant le signal du graphène. Le moiré est visible sur chaque image (pseudo maille élémentaire en tirets). (b) Gauche : Zoom sur la zone encadrée de (a) (basse tension) montrant une maille du moiré. Droite : La même image lissée et annotée. Au centre de chaque triangle noir se trouve un atome "éteint" de graphène, comme illustré par le schéma à droite de l'image. L'orientation du triangle est inversée selon le type (A ou B) d'atome de graphène. Remarquons que les atomes éteints de type A/B apparaissent en proportions équivalentes en moyenne sur la (pseudo) cellule du moiré.*

5.2.2 Interaction graphène/substrat et empilement local

5.2.2.1 mesures STM

Afin de connaître le type d'empilement qui correspond aux zones perturbées et non perturbées, nous utilisons le fait que les images à basse tension tunnel montrent le contraste atomique du graphène alors que les images à haute tension d'échantillon positive (états vides) montrent les adatoms de la reconstruction sous-jacente. En utilisant le mode d'imagerie simultanée à ces deux tensions, il est donc en principe possible de faire le lien entre les positions atomiques du graphène et de la reconstruction.

La figure 5.3 montre deux images STM simultanées d'un îlot de $G/2 \times 2$ présentant un moiré de périodicité $P = 3 \pm 0,3$ nm avec $\alpha = 16 \pm 1^\circ$. L'image de gauche a été acquise à haute tension d'échantillon $V_S > 0$ et montre le réseau d'adatoms de Si de la reconstruction. L'image de droite, acquise à basse tension V_S montre le réseau atomique du graphène. Dans la zone de graphène perturbé, on trouve une très bonne coïncidence entre les positions relatives des atomes éteints (droite) et le centre des taches correspondant aux adatoms

(gauche) (voir zooms en bas de figure). Cette configuration correspond à un empilement local top graphène/adatome. Dans la zone de graphène non perturbé, le centre de la tache de l'adatome correspond à un centre d'hexagone de graphène. Cette configuration correspond à un empilement local hollow graphène/adatome. Ainsi, la perturbation provient très vraisemblablement d'une interaction entre les états électroniques d'adatomes de la reconstruction et les états électroniques du graphène, d'intensité variable selon l'empilement. Cette interaction est la plus forte dans le cas d'un empilement top et la plus faible dans le cas d'un empilement hollow. On retrouve ainsi la même correspondance entre la force de l'interaction et l'empilement que dans le cas $G/3 \times 3$ (chapitre précédent, partie 4.4.2.1).

Remarquons que comme les positions des états de restatomes sont nettement décalées par rapport aux positions des états d'adatomes (voir figure 3.8), les atomes de graphène éteints ne coïncident pas avec les positions des restatomes. L'imagerie simultanée basse tension/haute tension $V_S < 0$ (états pleins) non représentée ici permet d'éliminer clairement toute coïncidence entre les états de restatomes et les perturbations dans le plan de graphène.

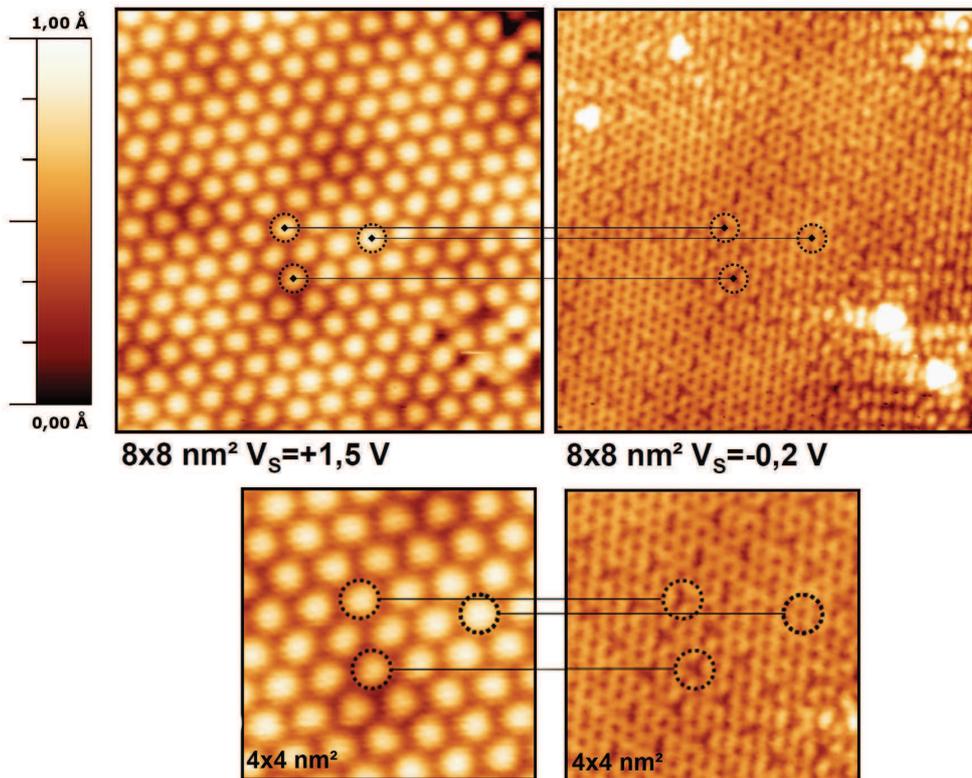


FIGURE 5.3: Etude de la correspondance entre les adatomes de la reconstruction (2×2) et les perturbations de LDOS dans le plan de graphène, pour un îlot de $G/2 \times 2$ avec $P = 3 \pm 0,3$ nm et $\alpha = 16 \pm 1$ °. Images STM simultanées à haute tension tunnel $V_S > 0$ (états vides) montrant les adatomes (gauche) et à basse tension V_S montrant le réseau atomique perturbé du graphène (droite). Les positions des centres des adatomes sont reportées sur l'image à basse tension en 3 points. Les deux images du bas sont des zooms sur les images du haut. Les atomes de graphène éteints coïncident avec des centres d'adatomes. Dans la zone de graphène non perturbé (cercle le plus à droite), le centre de l'adatome correspond au centre d'un hexagone de graphène.

5.2. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DU GRAPHÈNE

Les données de la figure 5.3 sont sans équivoque quant à l'empilement graphène/adatome dans les zones perturbées/non perturbées et correspondent au résultat intuitivement attendu, à savoir une interaction entre le graphène et les états de la reconstruction qui lui sont les plus proches spatialement. Cependant, un tel accord d'empilement n'est de loin pas toujours observé. La figure 5.4 montre un couple d'images simultanées du même type que celui de la figure 5.3 avec à gauche l'image STM à haute tension d'échantillon $V_S > 0$ montrant les adatoms et à droite l'image basse tension de la zone, montrant le réseau de graphène perturbé. Il s'agit ici d'un îlot de $G/2 \times 2$ empilé avec un angle $\alpha = 0^\circ$. Dans cette configuration, le moiré correspond à une supercellule quasi commensurable en 5×5 par rapport au graphène ou 2×2 par rapport à la reconstruction (2×2). Si l'on procède de la même manière que pour la figure précédente, en reportant les centres des taches d'adatoms sur l'image basse tension V_S , la correspondance avec les atomes éteints du graphène est alors très mauvaise. Même les lignes bien visibles d'hexagones de graphène non perturbé (voir lignes en tirets), que l'on s'attend à être situées entre les rangées d'adatoms, sont décalées par rapport à leur position supposée. Cependant, on remarque que le décalage entre les positions attendues et observées est constant sur toute l'image. Ce décalage est indiqué sur l'image par les flèches bleues. On vérifie alors que le décalage n'est pas non plus compatible avec une éventuelle coïncidence avec les centres des taches de restatomes. Signalons en plus que ce décalage varie selon les îlots et la pointe utilisée et qu'il apparait sur des îlots présentant différents angles d'empilement.

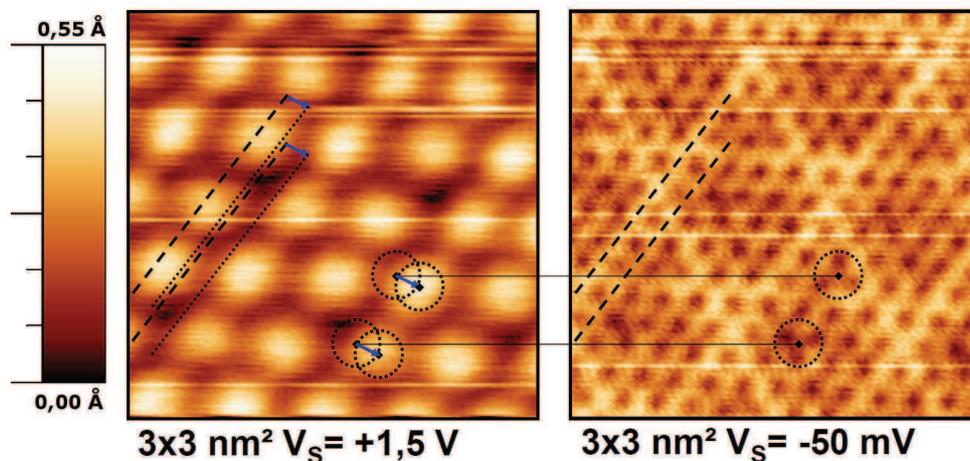


FIGURE 5.4: Images STM simultanées d'un îlot de $G/2 \times 2$ avec $\alpha = 0^\circ$. Dans ce cas le moiré correspond à une supercellule quasi-commensurable 5×5 par rapport au graphène et 2×2 par rapport à la reconstruction (2×2). Gauche : image à haute tension d'échantillon $V_S > 0$ montrant les adatoms de la reconstruction. Droite : image à basse tension V_S montrant le réseau perturbé du graphène. Cette fois, la coïncidence adatome/perturbations du graphène attendue n'est pas respectée. Les lignes d'hexagones de graphène non perturbé (tirets) ne correspondent pas non plus avec les zones sans états d'adatome. Le décalage par rapport au cas idéal est donné par les flèches bleues, il est uniforme sur toute l'image.

Une interprétation de ce décalage est possible si l'on considère que dans ce système, les conditions d'imagerie sont très différentes selon que la tension d'échantillon est faible ou élevée. En effet, des mesures de déplacement vertical de la pointe en fonction de la tension à

courant constant montrent que lorsqu'on passe d'une tension $+2,5 \text{ V}$ à $+0,10 \text{ V}$, la pointe se rapproche typiquement de 4 \AA vers la surface. Nous avons aussi constaté que l'imagerie basse tension des îlots de $G/2 \times 2$ est beaucoup plus difficile que celle des îlots de $G/3 \times 3$, avec un contraste très variable selon la pointe. Ainsi, on peut imaginer que l'injection du courant tunnel, dans certains cas, ne se fait pas exactement au même endroit de la pointe selon la tension d'échantillon, ce qui expliquerait les décalages de position sur les images simultanées à haute/basse tension tunnel.

Comme nous disposons dans ce cas d'un modèle de structure atomique pour l'interface et qu'il existe une supercellule quasi commensurable de taille raisonnable pour $\alpha = 0^\circ$ (contenant 5×5 mailles de graphène ou 2×2 mailles de la reconstruction (2×2)), il est possible de simuler la structure atomique et électronique du système $G/2 \times 2$ dans cette configuration. Dans la suite, nous allons donc utiliser les calculs *ab initio* afin de compléter les mesures STM précédentes. Elles permettront tout d'abord de déterminer avec plus de certitude si l'interaction a lieu avec les états d'adatoms ou de restatoms de la reconstruction, en apportant notamment des informations supplémentaires non accessibles par STM comme la structure de bande électronique du graphène dans cet environnement. Nous étudierons ensuite de plus près la variabilité de l'interaction selon l'empilement graphène/reconstruction.

5.2.2.2 calculs DFT

Supercellule de calcul et structure atomique relaxée S'il est vrai que les îlots $G/2 \times 2$ observés sur nos échantillons présentent des angles d'empilement α très variés, les calculs DFT nécessitent de choisir un système avec un empilement graphène/substrat qui permette de définir une supercellule contenant un nombre raisonnable d'atomes. Nous avons choisi l'empilement avec $\alpha = 0^\circ$, qui conduit à une supercellule quasi-commensurable avec un désaccord paramétrique inférieur à $0,2 \%$. Elle contient 5×5 mailles de graphène et 2×2 mailles élémentaires de la reconstruction (2×2) . En prenant quatre biplans de SiC afin de simuler un substrat en volume et 16 atomes d'H pour saturer les liaisons de la face inactive du substrat, on obtient une supercellule de calcul comportant 198 atomes (voir figure 5.5).

Une seule supercellule du type de celle donnée dans la figure 5.5 (a) ne permet pas de rendre compte de toute la variété d'empilements graphène/adatome observée expérimentalement. Notamment, le type d'empilement que nous avons appelé hollow plus haut n'est pas représenté dans cette configuration. C'est pourquoi trois configurations différentes par translation du plan de graphène ont été utilisées pour les simulations. Dans la configuration *A* donnée figure 5.5 (a), l'adatome *A4* est positionné exactement en dessous d'un atome de graphène. Cet empilement local particulier est appelé top. Les autres adatoms sont en empilement local top légèrement décalé. Dans la configuration *B* donnée figure 5.5 (b), l'adatome *B4* est positionné exactement sous le centre d'un hexagone de graphène. Cet empilement local particulier est appelé hollow. Les autres adatoms sont positionnés sous une liaison C-C du graphène, ce type d'empilement local est appelé bridge. Remarquons que dans cette configuration, on a aussi un des atomes du plan de graphène situé directement au dessus d'un restatome. Enfin, la troisième configuration, non représentée ici, est telle qu'un des atomes du plan de graphène se situe au dessus d'un atome de C premier voisin d'adatome. Elle contient ainsi des empilements graphène/adatome hybrides par rapport aux positions top et hollow. On arrive ainsi à reproduire une assez grande variété d'empilements locaux graphène/adatome et graphène/restatome.

5.2. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DU GRAPHÈNE

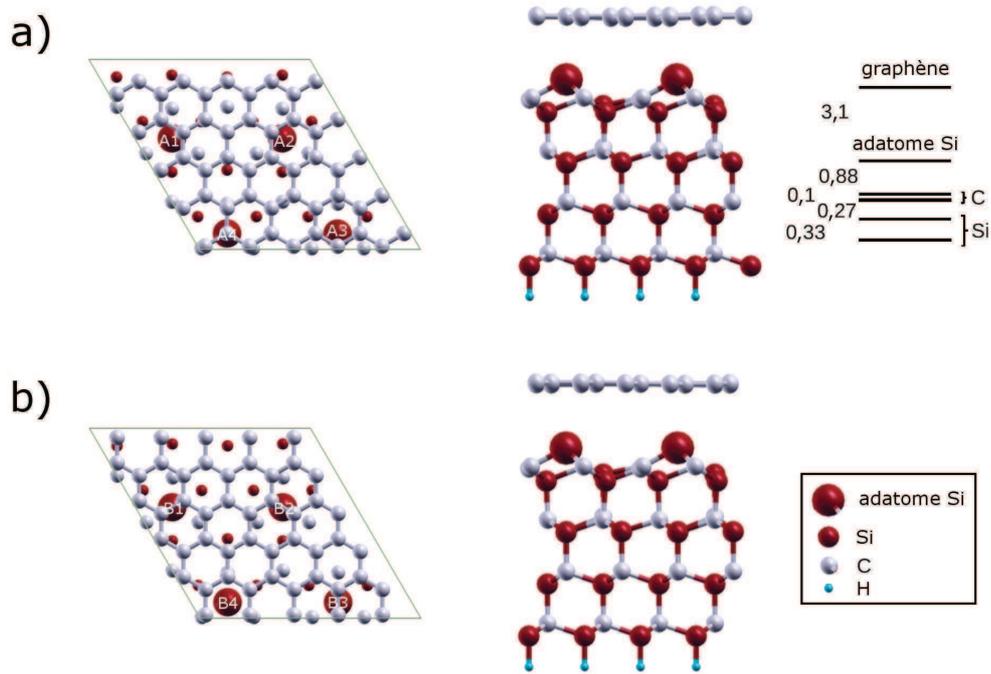


FIGURE 5.5: Supercellules relaxées pour les configurations A (a) et B (b) en vue de dessus et vue de côté accompagnées d'un schéma récapitulant les distances entre plans atomiques du graphène jusqu'au premier biplan de SiC.

Pour chacune des trois configurations, les différences d'énergie totale après relaxation sont inférieures à 15 meV par supercellule, la configuration A étant la plus stable. Indépendamment de la configuration étudiée, les vues de côté présentées figures 5.5 (a) et (b) montrent que la structure du substrat est faiblement modifiée par la présence du plan de graphène. Celui-ci se situe à 3,1 Å du centre des adatoms en moyenne. Il présente une faible corrugation de 0,15 Å pic à pic. La distance graphène/adatome est plus faible dans les zones d'empilement top ou bridge avec les adatoms que dans le cas d'un empilement hollow avec l'adatome. Si les données STM ont montré que l'interaction graphène/reconstruction est plus importante pour la reconstruction (2 × 2) que pour la reconstruction (3 × 3), la grande distance graphène/adatome et la faible corrugation du plan calculée *ab initio* indiquent que celle-ci reste néanmoins modérée. Rappelons qu'un calcul *ab initio* du comportement d'un plan de graphène sur la surface tronquée SiC(000 $\bar{1}$) (en géométrie $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$) a montré une forte distorsion du plan, et la formation de liaisons covalentes graphène/substrat qui résulte en l'absence d'états π au niveau de Fermi [1]. En accord avec les données STM, la surface du SiC(000 $\bar{1}$) est passivée par la reconstruction (2 × 2) et l'interaction graphène/substrat est réduite par sa présence. Les mesures STM ont néanmoins fait état de perturbations locales de la structure électronique du graphène sur (2 × 2) qui semblent provenir d'une hybridation électronique graphène/adatome. Pour approfondir cette question, nous allons maintenant nous pencher sur la structure électronique calculée du système $G/2 \times 2$.

Structure de bande L'étude de la structure de bandes des configurations A et B permet ensuite d'obtenir des informations sur le couplage entre les états de la reconstruction du SiC

et les bandes π et π^* du graphène.

La figure 5.6 donne les structures de bandes accompagnées des DOS totales pour les configurations A et B. On y distingue clairement les bandes du graphène, qui se rencontrent au point de Dirac. Ce dernier se situe au niveau de Fermi, ce qui signifie qu'il n'y a pas de transfert de charge du substrat vers la couche de graphène dans ce système, pour ces conditions de calcul.

- De 0 eV à $-0,3$ eV on trouve quatre bandes non dispersives attribuées aux états électroniques des restatomes de la reconstruction (indiquées RA sur la figure). Elles traversent le point de Dirac mais ne conduisent qu'à une très faible hybridation avec les bandes π du graphène.

- Entre 0,75 eV et 1,0 eV, on trouve quatre autres bandes non dispersives attribuées aux états électroniques des adatoms de la reconstruction (indiquées AA sur la figure). Ces dernières présentent une hybridation avec la bande π^* du graphène, qui apparaît sous la forme d'un anticroisement de la bande π^* du graphène avec les bandes d'adatoms, avec un évitement de $\Delta E = 0,325$ eV pour la configuration A et $\Delta E = 0,305$ eV pour la configuration B (voir flèches). L'hybridation a donc lieu pour les deux ensembles d'empilements. Remarquons cependant que de façon importante, en comparaison avec la structure de bande du graphène isolé en rouge, la bande π^* n'est perturbée que relativement loin en énergie du point de Dirac (E_D), à partir d'environ $E_D + 0,5$ eV.

En résumé, les restatomes, situés loin du plan de graphène, ne semblent effectivement provoquer que très peu de perturbations dans la structure électronique du graphène. Au contraire, les adatoms, qui sont plus proches du plan de graphène, provoquent une modification de la structure de bande du graphène, sans toutefois la dénaturer puisque les cônes de Dirac sont préservés à basse énergie par rapport à E_D . Ce résultat est en accord avec l'observation en STM d'états π du graphène pour des énergies proches du niveau de Fermi. Du point de vue des perturbations de la structure électronique du graphène, l'hypothèse d'une hybridation avec les états d'adatoms plutôt qu'avec les états de restatomes que nous avons proposée à l'aide des études d'images STM simultanées haute/basse tension semble effectivement la plus probable. Pour terminer cette étude, nous allons maintenant nous pencher sur la répartition spatiale de la densité d'états électroniques intégrée sur les plages d'énergie correspondant aux hybridations entre la bande π^* du graphène et les bandes d'adatoms et entre la bande π et les bandes de restatomes. Au cours de cette étude, nous comparerons différents types d'empilements graphène/adatome et graphène/restatome.

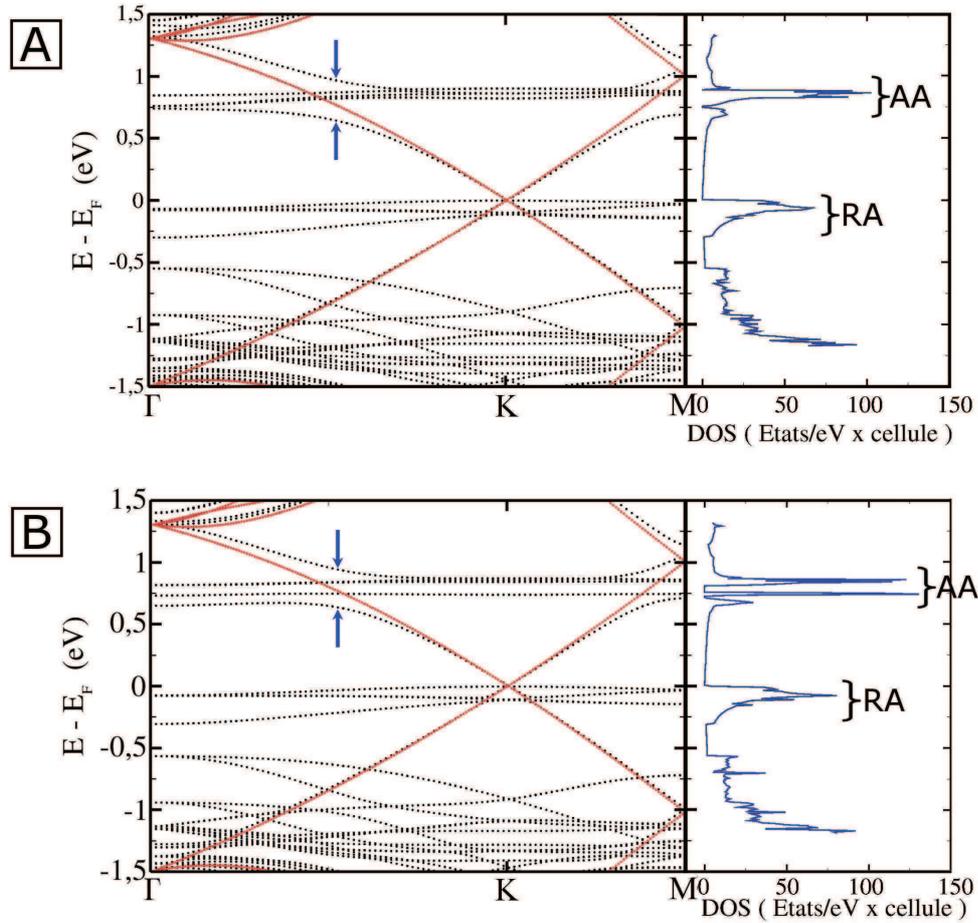


FIGURE 5.6: Structures de bande calculées pour les configurations *A* et *B* sur les directions ΓKM de la zone de Brillouin de la supercellule. Dans chaque cas, la structure de bande du graphène idéal - calculée dans une supercellule contenant 5×5 mailles - est donnée en rouge. Remarquons que pour cette supercellule, le point *K* du graphène coïncide avec le point *K* de la supercellule. On repère l'anticroisement des bandes π^* et des bandes d'adatomes (flèches) qui traduit l'hybridation de ces états électroniques. Droite : DOS totale pour chaque configuration, calculée sur une grille de $12 \times 12 \times 1$ points *k*. Les bandes de restatomes sont repérées par *RA*, les bandes d'adatomes sont repérées par *AA*.

Répartition spatiale de la densité électronique et hybridation des états du graphène et de la reconstruction La figure 5.7 regroupe des coupes perpendiculaires à la surface de la supercellule, en vue d'étudier la répartition spatiale de la DOS intégrée en fonction de l'empilement graphène/adatome et graphène/restatome. On y représente donc la DOS ($|\Psi(r)|^2$) intégrée sur une gamme d'énergie adaptée, que l'on choisit à l'aide des structures de bandes de la figure 5.6 que nous venons de présenter. Dans le cas des adatomes, on choisit d'intégrer de 0,0 à +0,75 eV. Cette fenêtre d'énergie contient la bande π^* du graphène jusqu'à sa portion hybridée avec l'état d'adatome. Dans le cas des restatomes, on intègre de 0,0 à -0,75 eV. Cette fenêtre d'énergie comprend une part de la bande π du graphène, les états de restatomes ainsi que la zone d'hybridation, très faible ici. Les figures 5.7 (a) et 5.7 (e) montrent à nouveau les configurations de calcul *A* et *B* que nous avons

utilisées. Sur chacune de ces deux figures, on a reporté les positions des coupes de DOS intégrées représentées figures 5.7 (b)-(d) et (f)-(g), qui vont nous permettre d'étudier les différents types d'empilements.

Dans le cas des empilements graphène/adatome top, top décalé et bridge (adatomes *A4* figure 5.7 (b), *A3* figure 5.7 (c) et *B3* figure 5.7 (f) respectivement), on observe un renforcement de la densité d'états intégrée entre l'adatome et le ou les atomes de graphène plus proches voisins, indiquant la présence d'une liaison électronique. Du côté de la surface, on observe une diminution de la densité d'états intégrée sur le ou les atomes de graphène plus proches voisins (indiqués par des flèches) par rapport aux autres atomes de graphène. Ces observations indiquent un couplage local entre les états du graphène et ceux de l'adatome. Cependant, l'interaction graphène/adatome est certes locale mais ne requiert pas un empilement top exact. Ce résultat permet de compléter l'interprétation des images STM. Il explique la grande quantité d'atomes éteints, avec une périodicité proche de celle en (2×2) des adatomes de la reconstruction –dans les zones perturbées du moiré (figures 5.1 à 5.3)– alors que l'empilement top exact ne peut être satisfait sur des sites éteints voisins. Dans le cas de l'empilement bridge, deux atomes de graphène voisins sont affectés de façon similaire par la présence de l'adatome, cet empilement correspondrait donc aux losanges sombres matérialisés sur la figure 5.2 (b).

Dans le cas de l'empilement graphène/adatome hollow (adatome *B4* figure 5.7 (f)), on observe une densité d'états intégrée très faible entre l'adatome et le plan de graphène. Du côté de la surface, les orbitales des atomes de graphène les plus proches de l'adatome ne semblent pas affectées. Cet empilement mène donc à une très faible interaction graphène/adatome. C'est en effet cette configuration qui optimise l'empilement pour avoir la plus grande distance entre les atomes de graphène et l'adatome. De plus, nous verrons plus loin que la symétrie de cet empilement a des conséquences importantes sur le couplage des états du graphène aux états d'adatomes. Sur les images STM d'ilots $G/2 \times 2$, ce résultat permet d'interpréter les zones de graphène peu perturbé situées au centre de la pseudo-cellule du moiré figures 5.1 à 5.3.

Dans le cas des empilements graphène/restatome hollow (figure 5.7 (d)) et top (figure 5.7 (f)), on n'observe pas (ou très peu dans le cas top) d'intensité entre le restatome et le graphène. Côté surface, on n'observe pas non plus de modification évidente de la densité d'états intégrée sur l'atome de graphène. L'interaction graphène-restatome est donc bien plus faible que celle qui apparaît entre le graphène et les adatomes. En effet, le restatome est situé suffisamment loin spatialement du plan de graphène et provoque donc une perturbation bien moindre (et moins localisée) que les adatomes. Ces constatations corroborent donc l'hypothèse que nous avons proposée à partir des mesures STM. A savoir une interaction graphène/substrat qui a lieu essentiellement à travers les états d'adatomes, qui provoque un déficit local en densité d'états en surface du graphène et qui dépend de l'empilement local graphène-adatome. Les empilements proches du type top mènent à une interaction graphène/adatome forte alors que les empilements de type hollow mènent à une interaction graphène/adatome très faible.

5.2. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DU GRAPHÈNE

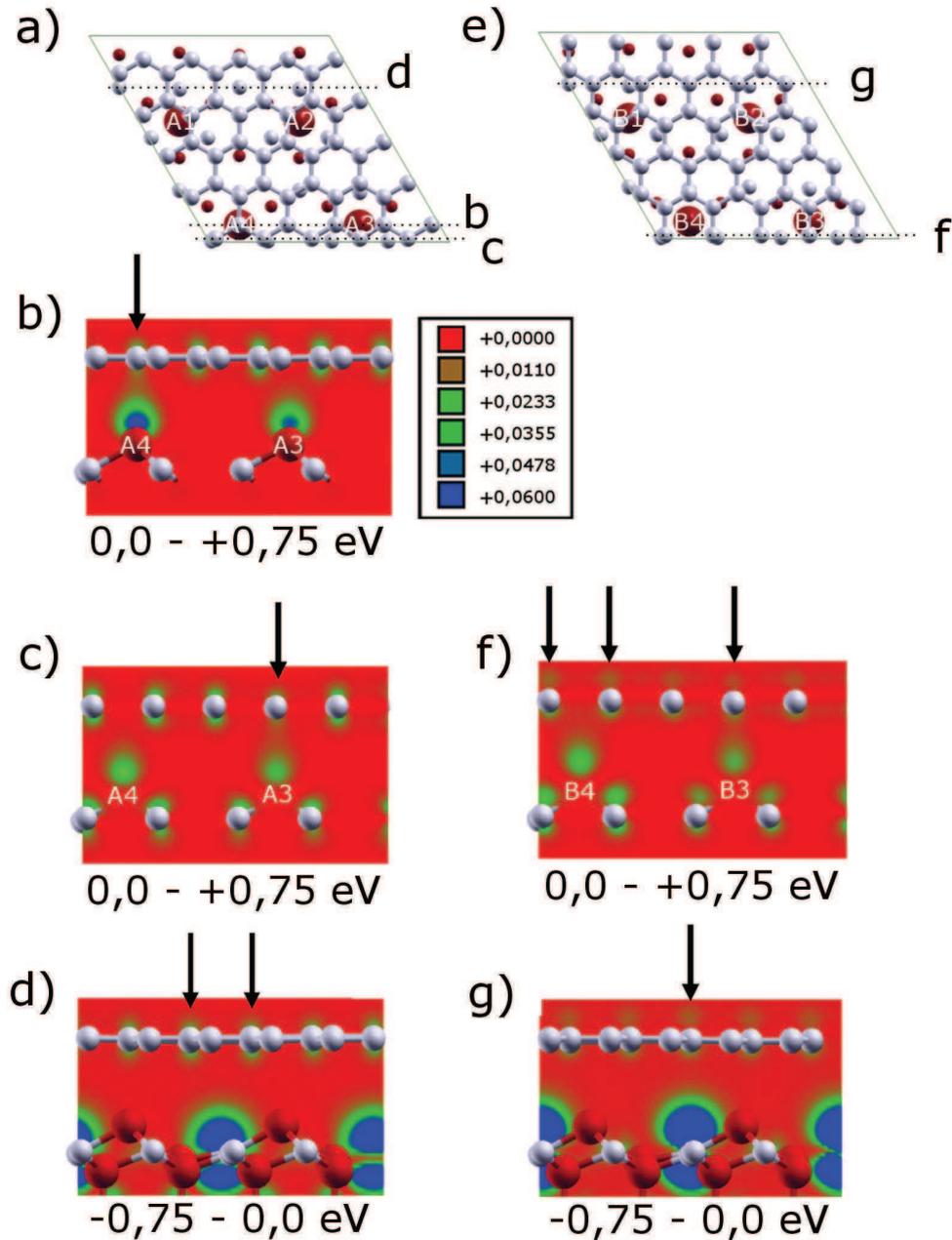


FIGURE 5.7: Etude de la répartition spatiale de la densité de charge intégrée en états vides pour différents empilements graphène/adatome et en états pleins pour différents empilements graphène/restatome. (a) configuration A comportant les empilements graphène/adatome : top (adatome A4, coupe (b)), top décalé (adatome A3, coupe (c)) et l'empilement graphène/restatome hollow (coupe (d)). (e) Configuration B comportant les empilements graphène/adatome : hollow (adatome B4, coupe (f)) et bridge (adatome B3, coupe (f)) et l'empilement graphène/restatome top (coupe (g)). Les flèches pointent sur les atomes de graphène de l'empilement considéré. Les intervalles d'intégration en énergie sont indiqués pour chaque figure.

Discussion des résultats de calculs *ab initio* Pour commencer, une mesure en spectroscopie tunnel de la surface $G/2 \times 2$ permet de sonder expérimentalement la position des états associés aux adatoms et aux restatomes sous le plan de graphène. Cette étude est motivée par le fait qu'il est connu que les structures de bandes calculées à partir des états de Kohn-Sham obtenus par DFT doivent être interprétées avec précautions [2] (voir discussion chapitre 2, partie 2.3.2.2). Des écarts importants entre théorie et expérience sont ainsi attendus pour les structures semiconductrices. En effet, dans ces cas le gap est systématiquement (largement) sous-estimé. La mesure expérimentale des positions des états de la reconstruction permet donc de préciser la description du système $G/2 \times 2$.

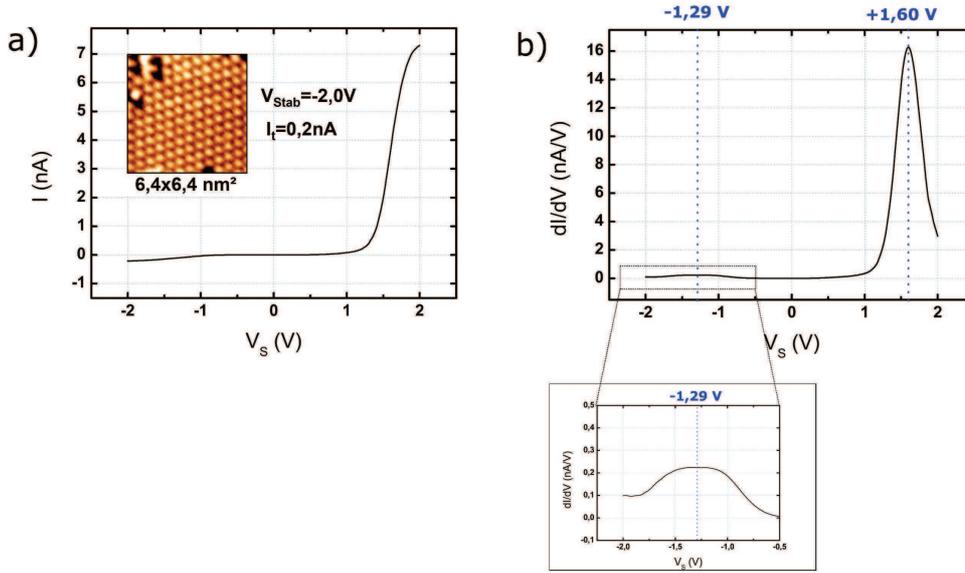


FIGURE 5.8: Etude spectroscopique en mode CITS des états de la reconstruction (2×2) sur un îlot de $G/2 \times 2$ avec un angle d'empilement $\alpha \approx 0^\circ$. (a) Courbe $I(V)$ moyennée sur 1620 points au centre de l'image en insert. (b) Spectre $\frac{dI}{dV}$ correspondant, avec un zoom sur la structure en états pleins.

La figure 5.8 montre une étude en mode CITS d'un îlot $G/2 \times 2$ avec un angle d'empilement $\alpha \approx 0^\circ$ (voir insert), pour une stabilisation à $V_{stab} = -2,0$ V (états pleins) et $I_t = 0,2$ nA. La figure 5.8 (a) présente une courbe $I(V)$ moyennée sur 1620 points au centre de l'image, la figure 5.8 (b) présente le spectre $\frac{dI}{dV}$ correspondant.

En premier lieu, on remarque que les courbes $I(V)$ figure 5.8 (a) sont très asymétriques, avec un courant jusqu'à presque 40 fois plus grand en états vides qu'en états pleins (à stabilisation). Ceci est cohérent avec le modèle de structure pour la reconstruction, comportant une bande d'états pleins associée aux restatomes dans le dernier plan du volume tronqué et une bande d'états vides associée aux adatoms, qui sont les atomes du substrat les plus proches du plan de graphène.

Les spectres $\frac{dI}{dV}$ figure 5.8 (b) révèlent deux pics, l'un en états pleins à $V_S = -1,29$ V et l'autre en états vides à $V_S = +1,61$ V. L'amplitude du pic d'états vides est environ 70 fois plus grande que le pic en états pleins. Si l'on considère différents types d'îlots, à différentes conditions de stabilisation et différentes pointes, le pic d'états pleins se trouve à $V_S = -1,26$ V en moyenne et varie entre $[-1,09$ V; $-1,67$ V]. Le pic d'états vides se trouve

à $V_S = +1,61$ V en moyenne et varie entre $[+1,49$ V; $+1,93$ V]. La différence d'amplitude des pics se retrouve toujours, avec un rapport d'amplitude EP/EV allant de 10 à presque 100.

En comparaison à la structure électronique calculée en DFT, on remarque que la mesure indique un gap de surface pour la reconstruction bien plus grand que celui calculé. En effet, les mesures indiquent en moyenne deux structures à $V_S = -1,29$ V et à $V_S = +1,61$ V alors que les calculs de DOS totale figure 5.6 donnent des pics autour de $E_{RA} = -0,15 \pm 0,15$ eV et $E_{AA} = 0,86 \pm 0,04$ eV ($E_{AA} = 0,78 \pm 0,12$ eV pour la configuration B).

Cependant, il faut noter que les mesures expérimentales comportent elles aussi leurs artéfacts. Tout d'abord, nous avons exclu les problèmes de conduction dans le substrat en vérifiant que la position des structures dans les spectres ne varie pas en fonction du courant de stabilisation.

Ensuite, rappelons que pour des hautes tensions tunnels, on s'écarte de la validité de l'approximation qui dit que la conductance dynamique $\frac{dI}{dV}$ est proportionnelle à la densité d'états locale en surface de l'échantillon. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, partie 2.2.1.5, cet écart est dû à la dépendance en énergie de la transmissivité de la barrière tunnel qui ne peut plus être considérée comme constante. Sur les spectres, ce phénomène se traduit par un éloignement des structures par rapport au niveau de Fermi. Dans le chapitre 2, partie 2.2.1.5, nous avons discuté la méthode de Feenstra, Stroscio et Fein [3] consistant à normaliser la conductance par I/V pour réduire cet effet. Rappelons que pour la spectroscopie de surfaces à grand gap, I/V n'est plus une estimation valide de la dépendance en énergie de la transmissivité car I décroît rapidement vers 0 en bord de bande. Un tel comportement est en effet observé dans le cas de la reconstruction (2×2) sous le plan de graphène (voir figure 5.8 (a)). Nous n'avons donc pas utilisé cette méthode d'analyse ici car elle aboutirait à une surcorrection des positions des structures vers les basses énergies.

Par ailleurs, dans le cas de surfaces semiconductrices, Feenstra et Stroscio ont fait remarquer que le champ électrique produit par la pointe STM peut pénétrer la surface de l'échantillon et ainsi provoquer une courbure de bande en surface [4]. Plus précisément, en l'absence d'effet de champ dû à la pointe, on a la relation $E - E_F = eV_S$ en spectroscopie tunnel. S'il y a interaction électrostatique entre la pointe et la surface, on a alors $E - E_F = eV - e\phi_0$ avec $e\phi_0$ la courbure de bande induite par la pointe. Cet effet peut donc expliquer des décalages en énergie des structures, avec notamment un gap de surface surestimé. S'il est vrai que la surface $G/2 \times 2$ n'est pas semiconductrice, le graphène qui recouvre la reconstruction possède une LDOS faible et va se charger par effet de champ en présence du potentiel électrostatique de la pointe. Il en résulte un décalage plus ou moins conséquent des structures associées au graphène et à la reconstruction sous-jacente. Dans le supplément de l'article [5], cet effet est étudié à l'aide d'un modèle de condensateur plan, pour du graphène, avec une distance pointe surface de 9 Å et un travail de sortie de 5,2 eV pour la pointe et 4,6 eV pour le graphène. Ce calcul prédit un décalage des structures $e\phi_0$ de $-0,15$ eV pour $V_S = -1,0$ V et $+0,35$ eV pour $V_S = +1,0$ V. Ce mécanisme peut donc introduire une surestimation de 0,5 eV du gap de surface de la reconstruction (2×2). Remarquons que plus la distance pointe surface est diminuée, plus on attend un effet important sur l'échantillon. Parallèlement, l'importance de l'effet dépend du travail de sortie de la pointe, qui est relié à sa géométrie. On s'attend donc à un effet dépendant de la pointe utilisée. Cet effet permettrait donc d'expliquer en partie la dispersion des mesures.

Enfin, rappelons que les mesures de transport [6, 7] et de photoémission résolue en

angle [8] parues dans la littérature montrent un dopage en électrons à l'interface pour le graphène sur SiC face C tel que $E_F = E_D + 0,2/0,3$ eV. S'il est vrai que dans le cas des mesures de transport, la géométrie de l'interface n'est pas formellement identifiée et que dans le cas des mesures de photoémission, les deux interfaces (3×3) et (2×2) sont sondées simultanément, il est possible que notre calcul DFT, qui donne un plan de graphène neutre à l'interface, ne décrive pas bien la réalité.

Remarquons à ce propos qu'un calcul récemment publié dans la littérature [9], qui considère un système identique au notre mais à l'aide d'une autre fonctionnelle d'échange et corrélation, prédit un dopage de la couche de graphène tel que $E_F = E_D + 0,35$ eV. Les auteurs comparent les structures électroniques du système obtenues grâce aux fonctionnelles LDA, GGA* et GGA(D). Cette dernière inclut les interaction à longue portée de type van der Waals grâce à un potentiel empirique de la forme C_6R^{-6} [10]. Cette fonctionnelle a été implémentée récemment [11] dans le code quantum-ESPRESSO qu'utilisent les auteurs.

Dans le calcul utilisant la fonctionnelle GGA, les auteurs retrouvent une structure convergée équivalente à la notre, avec une distance graphène/adatome de $3,29$ Å et un transfert de charge nul entre le graphène et le substrat. En revanche, les calculs utilisant les fonctionnelles LDA et GGA(D) prédisent une distance graphène/adatome réduite ($2,64$ Å et $2,61$ Å respectivement) et un transfert d'électrons du substrat vers le plan de graphène. Concernant la structure atomique calculée, remarquons ici qu'en STM nous mesurons une hauteur d'îlot $G/2 \times 2$ de $2,6 \pm 0,2$ Å (voir chapitre 3, partie 3.1.2), résultat en meilleur accord avec les calculs LDA et GGA(D) qu'avec nos calculs en GGA. Il faut néanmoins remarquer que notre référence de hauteur est la reconstruction (3×3) non recouverte. Ainsi, il existe une incertitude difficile à estimer dans la mesure STM de hauteur d'îlot $G/2 \times 2$ qui peut provenir d'effets électroniques, de par la différence de structure électronique du graphène et de la (3×3) , et topographiques, de par la différence de structure atomique des reconstructions (2×2) et (3×3) sur laquelle nous n'avons pas d'information. Concernant la structure électronique calculée de la couche de graphène, et d'après la référence [9], il semble que la réduction de la distance graphène/reconstruction augmenterait l'interaction graphène/restatome, ces derniers cédant de la charge au graphène. Remarquons enfin la similarité des résultats de calculs en LDA et GGA(D). Il est connu que la fonctionnelle LDA aboutit de façon fortuite (par compensation d'erreurs dont nous avons parlé chapitre 2, partie 2.3.2.3) à une distance interplan correcte dans le graphite [12]. Les auteurs signalent que leurs résultats montrent que cette compensation a lieu aussi dans le système $G/2 \times 2$.

En conclusion de leurs observations, les auteurs de [9] insistent sur le fait que la prise en compte des forces de van der Waals, mal décrites par les fonctionnelles d'échange et corrélation de type locales ou semi-locales, est nécessaire à la bonne description de la structure électronique du plan de graphène dans ce système en faible interaction. Remarquons cependant que les auteurs ont eu recours à une description empirique des forces de Van der Waals, implémentée très récemment. Elle nécessitera d'être testée sur différents systèmes. Enfin, nos calculs sans prise en compte de l'interaction van der Waals n'avaient pas montré l'apparition d'un transfert de charge, y compris pour une série de translations rapprochant le plan de graphène de la reconstruction. Toutefois, cette étude a montré qu'à l'avenir, il faudra considérer la question des interactions Van der Waals avec attention pour des systèmes peu interagissants. Cependant, cette démarche demandera une évolution des techniques dont

*. GGA : pseudopotentiels employés pour C, H et Si : C.pbe-rrkjus.UPF, H.pbe-rrkjus.UPF et Si.pbe-nvan.UPF. LDA : pseudopotentiels employés pour C, H et Si : C.pz-vbc.UPF, H.pz-vbc.UPF et Si.pz-vbc.UPF

nous disposons dans le groupe. Il faudra en effet obtenir une nouvelle version du code VASP contenant une telle fonctionnelle puis une étude approfondie de la littérature quand aux performances de cette nouvelle fonctionnelle.

Pour conclure, insistons sur le fait que ces résultats ne remettent pas en cause les observations qualitatives que nous avons effectuées sur l'interaction graphène/adatome. A savoir que celle-ci est dominante par rapport à l'interaction graphène/restatome et que sa force dépend du type d'empilement graphène/adatome. Pour finir, nous verrons dans la partie 5.4 à travers un calcul (toujours avec la fonctionnelle GGA) intégrant les défauts typiques observés en assez grand nombre dans le plan de la reconstruction (2×2), que ces derniers constituent une autre source possible de dopage en électrons de la couche de graphène par le substrat.

5.3 Interaction graphène/substrat du point de vue des états de la reconstruction (2×2)

5.3.1 Etude expérimentale

Dans la partie précédente, nous avons décrit l'apparence du moiré sur les images STM à basse tension tunnel. Le moiré apparaît dans le plan de graphène comme une alternance de zones avec un déficit de LDOS sur les atomes de graphène en empilement top (et quasi top) et bridge par rapport à un adatome à l'interface, et de zones montrant un contraste en nid d'abeille typique du graphène pour un empilement hollow graphène/adatome. Le moiré traduit ainsi les perturbations électroniques du graphène dues à l'interaction graphène/adatome dont l'intensité varie avec l'empilement local. Nous allons maintenant nous pencher sur les effets de l'interaction graphène/substrat du point de vue des états de la reconstruction (2×2). Pour ce faire, nous allons étudier les variations spatiales du contraste des images STM en mode topographique associées au moiré sur la reconstruction sous-jacente, lorsque l'on image à suffisamment haute tension d'échantillon V_S pour que la couche de graphène apparaisse transparente. Ces résultats seront mis en relation avec l'empilement local graphène/reconstruction. Nous utiliserons ensuite des données de spectroscopie tunnel résolue en sites pour évaluer les modulations de structure électronique des adatomes en fonction de leur position par rapport au plan de graphène.

5.3.1.1 Evolution du contraste des images STM en mode topographique en fonction de la tension tunnel

Pour commencer, la figure 5.9 montre une série d'images prises à différentes tensions avec la même pointe, sur un îlot de $G/2 \times 2$ présentant un angle d'empilement $\alpha = 17 \pm 1^\circ$ qui correspond à un moiré de périodicité $P = 3,3 \pm 0,3$ nm. Un repère visuel a été placé au même endroit sur chaque image afin de faciliter l'observation des positions des maxima et minima du moiré. Nous allons comparer ici les positions spatiales précises des structures du moiré en fonction de la tension tunnel. Ce travail est rendu possible par l'acquisition pour chaque tension de deux images simultanées, l'une à tension de référence $V_S = +1,5$ V et l'autre à la tension V_S d'étude. L'image à tension de référence permet aussi de vérifier que l'état de la pointe reste le même tout au long de l'étude. Les défauts en bord d'image

permettent de rectifier à chaque mesure la dérive dans le temps du positionnement due aux piézoélectriques. Comme nous allons le voir, l'apparence des images STM dépend fortement de la tension tunnel de mesure.

Pour $V_S = -1,5$ V et $V_S = -1,0$ V, seuls les restatomes sont visibles, il n'y a pas de contraste atomique sur le graphène. On observe un moiré, les zones les plus basses (entourées de pointillés) correspondent aux zones de graphène non perturbé (voir images à basse tension tunnel). Ce moiré présente une symétrie d'ordre 3.

Pour $V_S = -0,5$ V, on voit une superposition des réseaux de restatomes et de graphène perturbé. Remarquons que les restatomes apparaissent le mieux au bord des zones entourées, c'est à dire dans les zones de graphène perturbé et que leur intensité présente une symétrie 3.

Pour $V_S = -0,25$ V, on observe surtout le graphène perturbé, avec aussi des adatoms, surtout à proximité des défauts.

Pour $V_S = -10$ mV et $V_S = +0,1$ V, il n'apparaît que le réseau de graphène, avec des zones de graphène non perturbé (à l'intérieur des cercles pointillés) et des zones des perturbations en atomes éteints dont le type (A/B) varie avec la rotation.

Pour $V_S = +0,25$ V, les deux réseaux du graphène et des adatoms sont visibles, mais pas simultanément sur toute l'image. Le contraste atomique sur le graphène est obtenu à l'intérieur des cercles pointillés, avec très peu de signal de l'interface. A l'extérieur des cercles, les adatoms sont visibles, la résolution atomique sur le graphène ne se distingue que très légèrement.

Pour $V_S = +0,5$ V, le contraste atomique sur le réseau de graphène disparaît, le moiré sur les adatoms se maintient, les zones les plus basses sont toujours à l'intérieur des cercles pointillés.

Pour $V_S = +1,0$ V et $V_S = +1,5$ V, le moiré sur les adatoms s'est inversé par rapport aux images à tension tunnel plus basse. Les maxima du moiré sont maintenant à l'intérieur des cercles pointillés, correspondant aux zones de graphène faiblement perturbé. Comme dans le cas des restatomes, le moiré présente une symétrie d'ordre 3. Pour des plus hautes tensions tunnel, $V_S = +2,0$ V et $V_S = +2,2$ V, le contraste du moiré s'inverse à nouveau et devient très faible.

5.3. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DE LA RECONSTRUCTION (2×2)

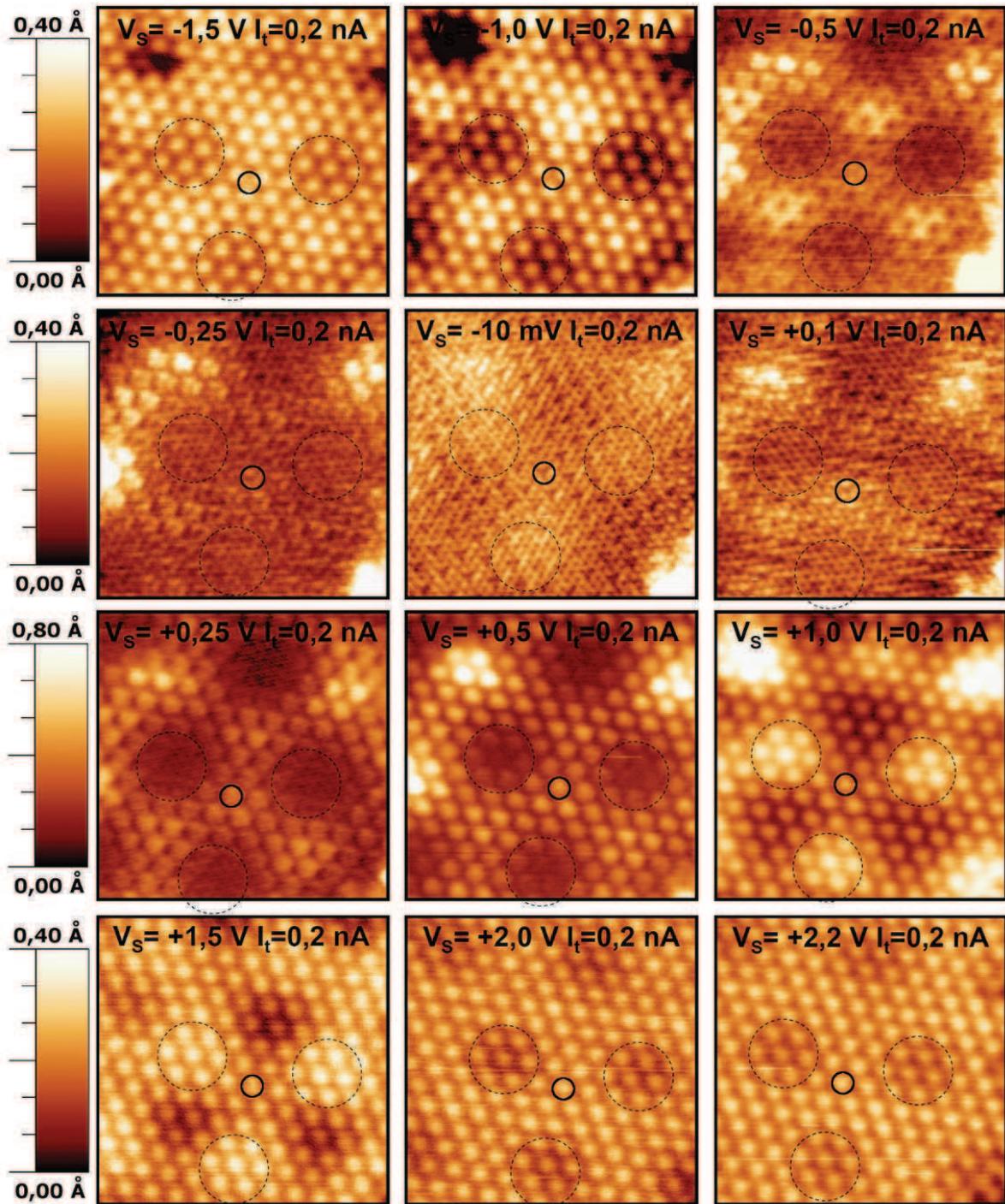


FIGURE 5.9: Images topographiques à différentes tensions d'un ilot de $G/2 \times 2$ présentant un moiré de périodicité $P = 3,3 \pm 0,3$ nm et un angle d'empilement $\alpha = 17 \pm 1^\circ$. La tension d'échantillon V_S et le courant tunnel de consigne I_t sont indiqués sur chaque image. Un cercle au centre de chaque image accompagné de trois cercles pointillés délimitant les zones de graphène peu perturbé (déterminées à basse tension tunnel) servent de repères pour l'observation de l'évolution des positions des maxima du moiré.

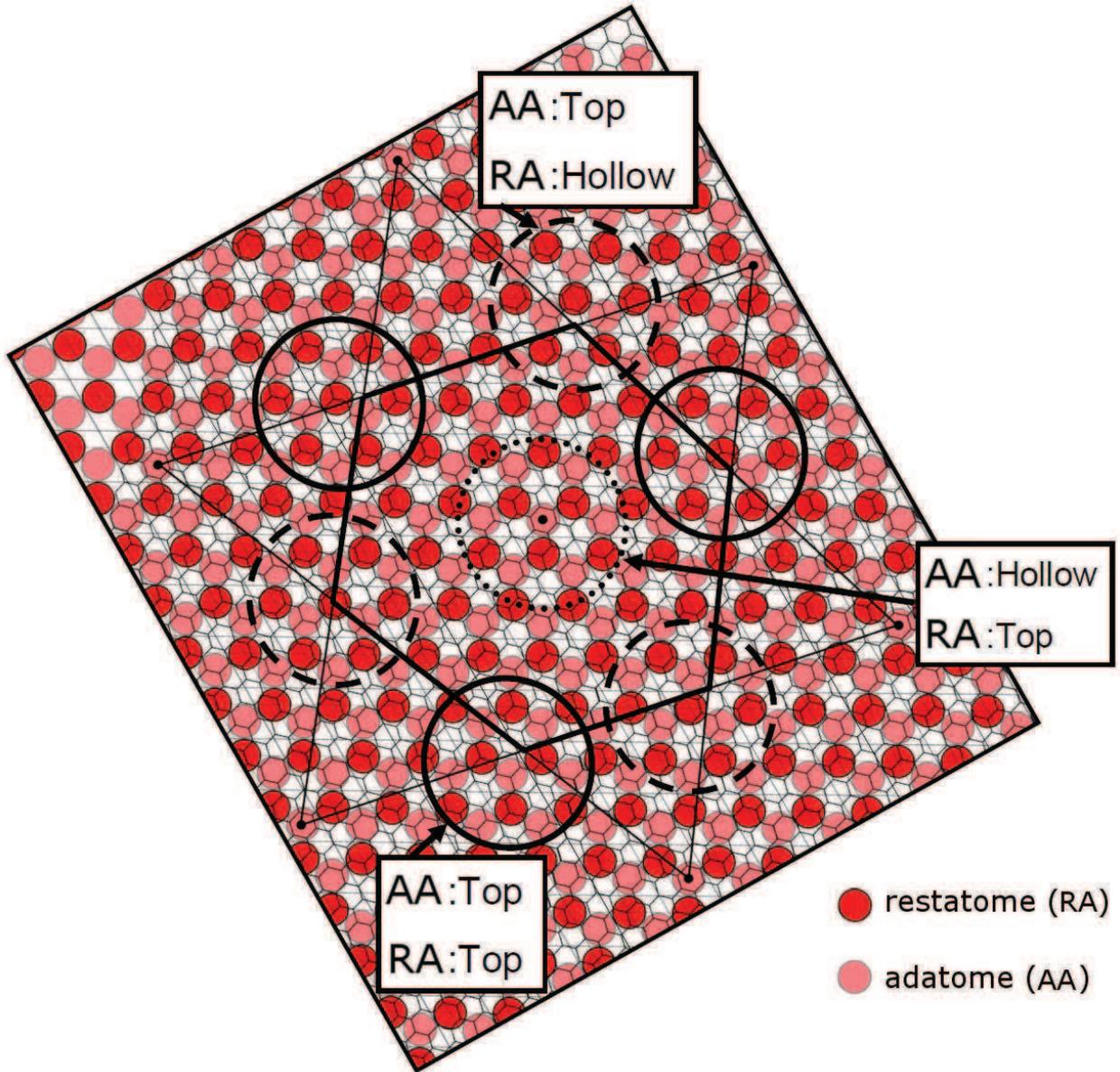


FIGURE 5.10: Représentation schématique de l'empilement graphène/ (2×2) dans le cas $\alpha = 17^\circ$ pour comparaison avec la figure 5.9. La pseudo-cellule de Wigner-Seitz est donnée en noir (hexagone intérieur de l'étoile). Sur les bords de la cellule, on trouve des zones d'empilement top graphène/adatome (AA) et hollow graphène/restatome (RA) (tirets) et des zones d'empilement top graphène/adatome et top graphène/restatome (trait plein) qui correspondent aux zones de graphène perturbé sur les images basse tension. Au centre de la maille, on trouve une zone d'empilement hollow graphène/adatome et top graphène/restatome (pointillés).

5.3. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DE LA RECONSTRUCTION (2×2)

Nous allons maintenant relier ces résultats aux différents empilements graphène/reconstruction, à l'aide d'un schéma représentant l'empilement des réseaux de la reconstruction (2×2) et du graphène donné figure 5.10. Sur cette figure, la pseudo-cellule élémentaire du moiré pour $\alpha = 17^\circ$ est donnée par l'hexagone intérieur en traits pleins. Le centre de cette cellule correspond à une zone entourée en pointillés sur la série d'images STM figure 5.9.

Lorsque l'on sonde les restatomes, c'est-à-dire pour les images à tension $V_S < 0$ (états pleins), on observe un moiré (sans inversion de contraste ici) de symétrie d'ordre 3. Remarquons que la présence d'un moiré sur les restatomes est inattendue étant donné les observations de la partie précédente, qui indiquaient un très faible couplage graphène/restatome. Pour relier toutes les différentes intensités mesurées sur les restatomes associées par le moiré de symétrie d'ordre 3 à un certain type d'empilement graphène/reconstruction, il est en fait nécessaire de prendre en compte les deux empilements, graphène/restatome et graphène/adatome combinés. Ainsi, hors des cercles pointillés (zone de fortes perturbations du graphène à basse tension), les zones les plus hautes du moiré correspondent à celles qui combinent l'empilement top graphène/adatome et graphène/restatome. Les zones un peu plus basses correspondent à celles qui combinent l'empilement hollow graphène/restatome et top graphène/adatome. À l'intérieur des cercles pointillés (zone sans perturbation du graphène à basse tension), on trouve les zones les plus basses du moiré. Ces zones correspondent à l'empilement top graphène/restatome combiné à l'empilement hollow graphène/adatome. La présence d'un moiré sur les restatomes montre qu'il existe une perturbation de ces derniers par la présence du plan de graphène. Cette perturbation dépend aussi de la position des adatomes voisins par rapport au graphène. Cependant, dans la partie 5.2 qui traite des perturbations du graphène par le substrat, nous avons vu que l'interaction graphène/substrat s'opère surtout à travers les états d'adatomes. Nous nous limiterons donc ici à ces constatations concernant les restatomes et leur interaction avec le graphène, afin de nous concentrer sur l'interaction graphène/adatomes qui est la plus importante.

Dans le cas des adatomes, à $V_S = +1,0$ V et $V_S = +1,5$ V, le moiré présente aussi une symétrie 3, observation surprenante car comme précédemment, cela signifie qu'il faudra prendre en compte l'empilement local graphène/restatome en plus de l'empilement local graphène/adatome pour l'interpréter. À l'inverse du moiré observé sur les restatomes, les zones hautes se trouvent à l'intérieur des cercles pointillés, c'est-à-dire les zones de graphène faiblement perturbé à basse tension et à l'empilement hollow graphène/adatome et top graphène/restatome. Ailleurs, on distingue deux contrastes différents du moiré. Les zones moyennement basses correspondent à l'empilement top graphène/adatome et hollow graphène/restatome. Les zones les plus basses correspondent à l'empilement top graphène/adatome et top graphène/restatome. Par ailleurs, on observe deux inversions de contraste du moiré sur les adatomes, entre $V_S = +0,5$ V et $V_S = +1,0$ V et entre $V_S = +1,5$ V et $V_S = +2,0$ V. Les inversions de moiré se retrouvent systématiquement sur les mesures de grands moirés pour des tension tunnel similaires. Notons enfin que la symétrie 3 du moiré est peu marquée à $V_S = +0,25$ V / $+0,5$ V et $V_S = +2,0$ V / $+2,5$ V et les extrema du moiré correspondent toujours aux différentes zones en empilement top graphène/adatome (graphène perturbé à basse tension) et en empilement hollow graphène/adatome (graphène non perturbé à basse tension).

Les observations à tension positive (états vides) pourraient s'interpréter comme un décalage en énergie des états d'adatomes dûs à l'interaction graphène/reconstruction variant avec l'empilement local. Remarquons par ailleurs que dans le cas du graphène sur *Ru(0001)*,

présenté en discussion de fin du chapitre 4, le moiré lié à la superposition du plan de graphène et du substrat présente aussi une symétrie d'ordre 3 [13]. De la même façon qu'ici, dans la référence [13], ce contraste est interprété en termes d'interaction graphène/substrat dépendante de l'empilement local, en prenant en compte les atomes à la surface du substrat mais aussi ceux du deuxième plan par rapport à l'interface. Pour en savoir plus au sujet de l'effet de l'interaction avec le graphène sur les états d'adatomes en fonction de l'empilement local graphène/reconstruction, nous allons procéder à une étude comparative en spectroscopie tunnel résolue en sites de la structure électronique de la surface en fonction de la position par rapport à la figure de moiré.

5.3.1.2 Spectroscopie tunnel résolue en sites sur les états d'adatomes

La figure 5.11 présente des données de spectroscopie tunnel acquises en mode CITS sur l'îlot présenté figure 5.9. Les conditions de stabilisation (+2,2 V/1,0 nA) sont choisies de façon à réduire au maximum la corrugation associée au moiré sur la topographie de stabilisation (voir images haute tension tunnel figure 5.9) tout en gardant une dynamique de courant suffisante. Une contrainte supplémentaire vient du fait qu'au-delà d'un certain couple tension/courant tunnel, on observe des instabilités de position sur les adatoms, dues à des interactions pointe/adatome. L'image en topographie correspondant à ces paramètres de stabilisation est donnée en haut de la figure. Le premier graphique représente les courbes $I(V)$ prises dans une zone d'empilement hollow graphène/adatome et top graphène/restatome (rouge), une zone d'empilement top graphène/adatome et hollow graphène/restatome (bleu) et une zone d'empilement top graphène/adatome et top graphène/restatome (noir). Rappelons que ces zones correspondent respectivement aux zones peu perturbée et perturbées du graphène sur les images à basse tension. Chacune des courbes correspond à une moyenne sur 20 points. Les courbes présentent une différence notable pour les tensions $V_S > 0$, c'est-à-dire en états vides.

Le deuxième graphique montre les spectres $\frac{dI}{dV}$ correspondants. Clairement, on observe une structure pour $V_S > 0$ (états vides), décalée selon l'endroit sondé par rapport au moiré. Son maximum se situe à $V_S = +1,35$ V, $V_S = +1,52$ V et $V_S = +1,61$ V respectivement. À côté du graphique, une cartographie $\frac{dI}{dV}$ pour $V_S = +1,0$ V montre les variations spatiales de conductance (les positions des spectres y sont reportées). Elles correspondent effectivement aux modulations de moiré observées en topographie pour cette tension tunnel. Ce comportement se retrouve systématiquement pour les îlots avec moiré de périodicité suffisamment grande pour une mesure claire (c'est dans le cas des grands moirés que l'empilement est le mieux défini). La séparation maximale moyenne entre les pics vaut $0,26 \pm 0,08$ eV. Signalons pour finir que le décalage de l'état d'adatome évolue quasi continument en fonction de l'empilement graphène/adatome pour les positions intermédiaires entre les empilements graphène/adatome top (combiné avec l'empilement top graphène/restatome) et hollow.

Remarquons enfin que la série d'images de la figure 5.9 montrait deux inversions de contraste du moiré sur les adatoms. Le décalage des pics évoqué ci-dessus engendre en effet une inversion de contraste sur les images topographiques pour une tension proche du point de croisement des spectres (+1,43 V ici).* L'inversion de contraste entre $V_S = +0,5$ V et

*. L'inversion de contraste du moiré n'apparaît pas exactement à la même tension dans les images topographiques mais pour une tension supérieure. En effet, les images topographiques correspondent à une intégration de la DOS entre E_F et eV_S , pondérée par la transmissivité de la barrière tunnel alors que la

5.3. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DE LA RECONSTRUCTION (2×2)

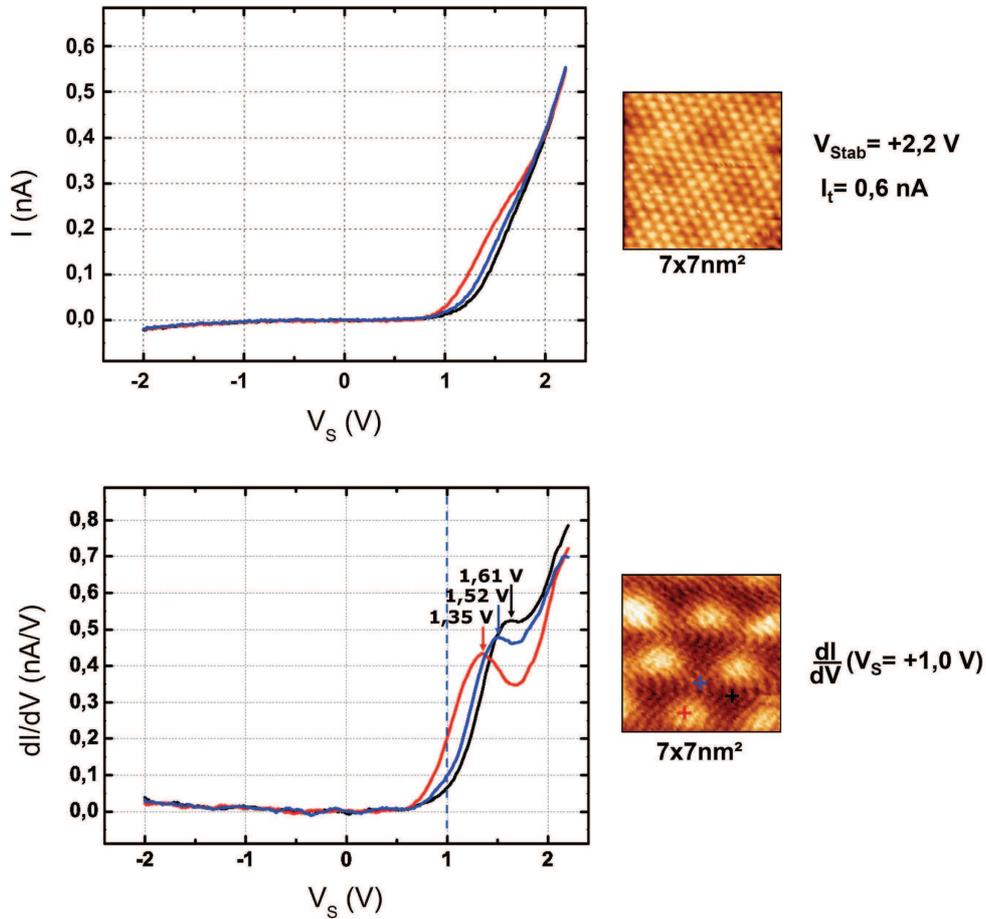


FIGURE 5.11: *Etude spectroscopique en mode CITS de l'îlot $G/2 \times 2$ de la figure 5.9. Haut : courbes $I(V)$ acquises sur une zone d'empilement hollow graphène/adatome et top graphène/restatome (rouge), une zone d'empilement top graphène/adatome et hollow graphène/restatome (bleu) et une zone d'empilement top graphène/adatome et top graphène/restatome (noir). Chaque mesure correspond à une moyenne spatiale sur 20 spectres soit environ $2,5 \text{ nm}^2$. L'image topographique correspondante est représentée à droite. Bas : Courbes $\frac{dI}{dV}$ correspondantes. A droite : image de conductance pour une tension d'échantillon $V_S = +1,0 \text{ V}$. Les positions des spectres y sont indiquées par des croix de couleurs correspondantes.*

$V_S = +1,0 \text{ V}$ correspond elle aussi à un croisement des spectres, à plus basse tension. Ce croisement ne s'observe pas aisément sur les données de la figure 5.11, en raison de la rapide décroissance du courant tunnel avec la tension, pour une distance pointe/surface constante (voir courbes $I(V)$ de la figure 5.11). Cependant, ce croisement entre $V_S = +0,5 \text{ V}$ et $V_S = +1,0 \text{ V}$ a bien été observé lors d'autres mesures de même type mais pour des conditions de stabilisation conduisant à une distance pointe surface plus petite, afin d'augmenter l'intensité du courant tunnel aux basses tensions. Rappelons en effet que nous avons mesuré un déplacement vertical typique de la pointe vers la surface de 4 \AA lorsque l'on passe de

conductance tunnel $\frac{dI}{dV}$ des spectres est proportionnelle à la DOS multipliée par la transmissivité de la barrière tunnel.

$V_S = +2,5$ V à $V_S = +0,10$ V en mode courant constant. De ces mesures, on conclut que dans les zones de forte interaction (où la LDOS du graphène est perturbée à basse tension), les états d'adatoms se situent plus loin du niveau de Fermi que dans les zones de faible interaction (où la LDOS du graphène est peu perturbée). En plus du décalage en énergie des états d'adatoms variable avec l'empilement, le premier croisement des spectres en énergie (ou de façon équivalente la première inversion de contraste sur les images topographiques entre $V_S = +0,5$ V et $V_S = +1,0$ V de la figure 5.9) traduit un effet supplémentaire de l'interaction. Cette caractéristique peut s'expliquer par un élargissement du pic d'états d'adatoms plus important dans les zones de forte interaction avec les états du graphène que dans les zones d'interaction faible. La densité d'états associée aux adatoms en forte interaction avec le graphène s'atténue donc plus lentement avec l'énergie (par rapport au maximum) que celle associée aux adatoms en faible interaction avec le graphène.

Dans la suite, nous allons chercher à interpréter de façon théorique les deux effets de l'interaction graphène/adatome sur les états d'adatoms, à savoir le décalage et l'étalement en énergie des niveaux d'adatoms en fonction de leur position par rapport au plan de graphène. Cette discussion s'appliquera au cas des grands moirés, pour lesquels l'empilement est lentement variable et qui présentent donc des zones d'empilement local bien défini.

5.3.2 Interprétation théorique

5.3.2.1 Modèle d'Anderson pour les grands moirés

Dans cette étude, nous allons tenter d'expliquer qualitativement avec un modèle analytique simple les décalages et élargissements en énergie des états d'adatoms, variables en fonction de l'empilement graphène-adatome, que nous avons observés expérimentalement sur les grands moirés sur $G/2 \times 2$. Pour ce faire, nous utiliserons le modèle d'impureté d'Anderson [14], qui considère l'hybridation entre un continuum d'états et un état localisé. Autrement dit, ce modèle considère le saut des électrons du continuum vers un site d'énergie bien déterminée, extérieur au réseau cristallin. La valeur de l'intégrale de saut représente la force du couplage impureté/continuum.

Nous allons donc appliquer le modèle d'impureté d'Anderson au graphène, d'après une procédure publiée dans la littérature [15, 16], pour la description de son interaction avec les adatoms de Si de la reconstruction (2×2) . Le modèle comprend un adatome isolé, positionné soit en empilement top, soit en empilement hollow sous le plan de graphène (voir figure 5.12). Le système réel $G/2 \times 2$ que nous avons mesuré contient certes un réseau d'états d'adatoms, mais l'approximation de l'adatome isolé se justifie par le grand espacement entre les adatoms ($6,14$ Å) qui implique un faible couplage direct entre adatoms ainsi que par la faiblesse du couplage graphène/adatome qui implique un faible couplage indirect entre adatoms à travers les états du graphène. Dans le cadre de ces approximations, l'Hamiltonien du système s'exprime alors ainsi (le spin des électrons sera négligé dans cette étude) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{int} \quad (5.1)$$

\mathcal{H}_g est l'Hamiltonien en liaisons fortes du graphène isolé, qui ne prend en compte que le saut entre premiers voisins :

$$\mathcal{H}_g = -t \sum_{\langle i,j \rangle} a^\dagger(\mathbf{R}_i)b(\mathbf{R}_j) + H.c. \quad (5.2)$$

5.3. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DE LA RECONSTRUCTION (2×2)

a, b sont les opérateurs fermioniques des sous réseaux A et B du graphène. $\mathbf{R}_{i,j}$ sont les positions des atomes dans l'espace réel, on somme sur les paires d'atomes i, j premiers voisins. $t \approx 2,8$ eV est l'énergie de saut entre deux premiers voisins.

Dans l'espace réciproque, on obtient :

$$\mathcal{H}_g = -t \sum_{\mathbf{k}} [\phi(\mathbf{k})a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} + \phi(\mathbf{k})^* b_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] \quad (5.3)$$

avec $\phi(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{i\mathbf{k}\delta_i}$. $\delta_1 = \hat{x}$, $\delta_2 = -\frac{\hat{x}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}$ et $\delta_3 = -\frac{\hat{x}}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{y}$ sont les vecteurs de réseau du graphène qui relient un atome de graphène de type B à ses trois voisins (voir schéma figure 5.12).

\mathcal{H}_{AA} est l'Hamiltonien de l'orbitale de l'adotome non perturbée, d'opérateur fermionique c et d'énergie ϵ_{AA} :

$$\mathcal{H}_{AA} = \epsilon_{AA}c^\dagger c \quad (5.4)$$

\mathcal{H}_{int} est l'Hamiltonien de couplage entre les états du graphène et l'orbitale de l'adotome. Il diffère selon les configurations. Le tableau suivant regroupe les expressions que nous avons considérées. Dans chaque cas, le potentiel d'interaction V est décrit comme indépendant du vecteur d'onde.

- Dans le cas d'un empilement hollow ($\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_H$), on autorise le saut d'un électron des six atomes de graphène voisins vers l'adotome et inversement.

- Dans le cas d'un empilement top ($\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_T$), on autorise le saut d'un électron de l'atome de graphène au dessus de l'adotome vers ce dernier et inversement.

\mathcal{H}_H	$+V \sum_{\mathbf{k}} [\phi(\mathbf{k})b_{\mathbf{k}}^\dagger + \phi(\mathbf{k})^* a_{\mathbf{k}}^\dagger]c + H.c.$
\mathcal{H}_T	$+V \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger c + H.c.$

Le but de ce travail étant d'étudier l'effet de l'hybridation avec les états du continuum du graphène sur l'état localisé de l'adotome, nous allons calculer la fonction de Green retardée de l'orbitale de l'adotome $G_{cc}(\tau) = -\langle T[c(\tau)c(0)^\dagger] \rangle$ (avec T l'opérateur d'ordre chronologique), qui s'exprime ainsi :

$$G_{cc}^R(\omega) = [\omega - \epsilon_{AA} - \Sigma_{cc}(\omega)]^{-1} \quad (5.5)$$

avec $\Sigma_{cc}(\omega)$ la self-énergie des électrons localisés provenant de l'hybridation avec les électrons du graphène.

Le calcul de $G_{cc}^R(\omega)$ et donc de $\Sigma_{cc}(\omega)$ sera effectué pour les configurations top et hollow (voir tableau suivant) en résolvant l'équation matricielle suivante :

$$[\omega - \mathcal{H} + i\eta]G^R(\omega) = \mathbb{1} \quad (5.6)$$

où $G^R(\omega)$ est la fonction de Green matricielle du système, ses éléments sont les $G_{xy}^R(\omega)$ avec les opérateurs fermioniques $x, y = a, b, c$. En particulier, les éléments $G_{xy}^R(\omega)$ avec $x, y = a, b$ sont les éléments de la fonction de Green du graphène non perturbé $G_{xy,\mathbf{k}}^{0R}(\omega)$. En effet, dans ce modèle, le continuum d'états du graphène est supposé non perturbé par l'impureté isolée.

Le calcul explicite est fait dans le cadre de l'approximation linéaire pour le graphène (troisième colonne du tableau). Autour des points K (K'), l'énergie des états électroniques du graphène $\epsilon_{\pm}(k)$ est linéaire avec le vecteur d'onde et on a $\epsilon_{\pm}(k) = \pm v_F k$. Dans cette approximation, il est nécessaire d'introduire une énergie de cutoff D . On choisit $D = 7$ eV,

valeur qui permet de respecter le nombre d'états dans la zone de Brillouin après linéarisation. On définit le paramètre d'hybridation $\Delta = \pi(\frac{V}{D})^2$ (sans dimension).

	Formule générale	Dans l'approximation linéaire
$G_{xy,\mathbf{k}}^{0R}(\omega)$ avec $x, y = a, b$	$\frac{\omega\sigma_{xy}^0 - t\sigma_{xy}^1 Re\phi(\mathbf{k}) + t\sigma_{xy}^2 Im\phi(\mathbf{k})}{\omega^2 - t^2 \phi(\mathbf{k}) ^2 + i0^+ sign(\omega)}$ avec σ^0 la matrice identité et σ^j ($j = 1, 2$) les matrices de Pauli non diagonales ($\sigma_{ba}^2 = \sigma_{ab}^{2*} = i$)	$G_{xx,\mathbf{k}}^{0R}(\omega) = \frac{\omega}{\omega^2 - v_F^2 \mathbf{k} ^2 + i0^+ sign(\omega)}$ $G_{ab,\mathbf{k}}^{0R}(\omega) = G_{ba,\mathbf{k}}^{0R}(\omega)^* = \frac{k_x + ik_y}{\omega^2 - v_F^2 \mathbf{k} ^2 + i0^+ sign(\omega)}$
$\Sigma_{cc}^H(\omega)$	$V^2 \sum_{\mathbf{k}} [\phi(\mathbf{k})\theta_{a,\mathbf{k}}(\omega) + \phi(\mathbf{k})^*\theta_{b,\mathbf{k}}(\omega)]$ avec $\theta_{x,\mathbf{k}}(\omega) = \phi(\mathbf{k})G_{xb,\mathbf{k}}^{0R}(\omega) + \phi(\mathbf{k})^*G_{xa,\mathbf{k}}^{0R}(\omega)$	$-\omega[Z^{-1}(\omega) - 1] - 2i\Delta\frac{ \omega ^3}{t^2}\theta(D - \omega)$ avec $Z^{-1}(\omega) = 1 + \frac{2\Delta}{\pi t^2}[D^2 + \omega^2 \ln(\frac{ D^2 - \omega^2 }{\omega^2})]$
$\Sigma_{cc}^T(\omega)$	$V^2 \sum_{\mathbf{k}} G_{bb,\mathbf{k}}^{0R}(\omega)$	$-(\frac{\omega\Delta}{\pi} \ln(1 - \frac{D^2}{\omega^2}) - i\Delta \omega \theta(D - \omega))$

La densité d'états locale sur le site de l'adatome se calcule finalement ainsi :

$$\rho_{cc}(E) \propto -\frac{1}{\pi} Im[G_{cc}(\omega)] \quad (5.7)$$

La figure 5.12 en donne une représentation graphique en fonction de l'énergie pour les configurations hollow et top, avec $t \approx 2,8$ eV, $D = 7$ eV, $V = 0,3$ eV et $\epsilon_{AA} = 1$ eV. On y observe que selon l'empilement, la position en énergie et l'élargissement de l'état diffèrent. L'état d'adatome en position hollow est plus décalé vers le niveau de Fermi que dans le cas de l'empilement top, par rapport à l'énergie de l'état sans interaction $\epsilon_{AA} = +1,0$ eV. On remarque aussi que l'état d'adatome hollow subit un élargissement beaucoup plus faible que dans l'empilement top. Ceci provient de la symétrie de l'empilement des atomes de l'hexagone de graphène par rapport à l'adatome. Cette géométrie fait apparaître un effet d'interférence destructrice entre les différents chemins de saut entre les états du graphène et de l'adatome, ce qui aboutit à un élargissement de l'état d'adatome anormalement réduit et donc une interaction beaucoup plus faible entre le graphène et l'adatome que dans le cas top [16]. En bas de figure 5.12, un zoom montre que cette différence d'élargissement en énergie des états implique que la LDOS est plus importante à basse énergie sur l'adatome en position top, puis la LDOS de l'adatome en position hollow devient prépondérante et enfin, la tendance s'inverse à nouveau en fonction de l'énergie. Au final, ce modèle, en prédisant un décalage en énergie et un élargissement de l'état d'adatome dépendant de l'empilement local graphène/adatome reproduit qualitativement les caractéristiques observées en spectroscopie tunnel et en imagerie topographique sur les îlots $G/2 \times 2$ à grand moiré. Sur les images topographiques, elles se traduisent par deux inversions de contraste du moiré successives pour $0 < V_S < +2,5$ V, avec les adatomes en empilement top apparaissant en premier pour des tensions croissantes. En spectroscopie tunnel, elles se traduisent par une position variable du pic d'états d'adatome entre les adatomes en empilement top et hollow (le pic de l'adatome en empilement hollow étant le plus proche de E_F) avec deux croisements successifs des spectres.

Le modèle utilisé est cependant trop rudimentaire pour procéder à des comparaisons quantitatives avec les mesures. Rappelons que nous considérons dans ce modèle un seul

5.3. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DE LA RECONSTRUCTION (2×2)

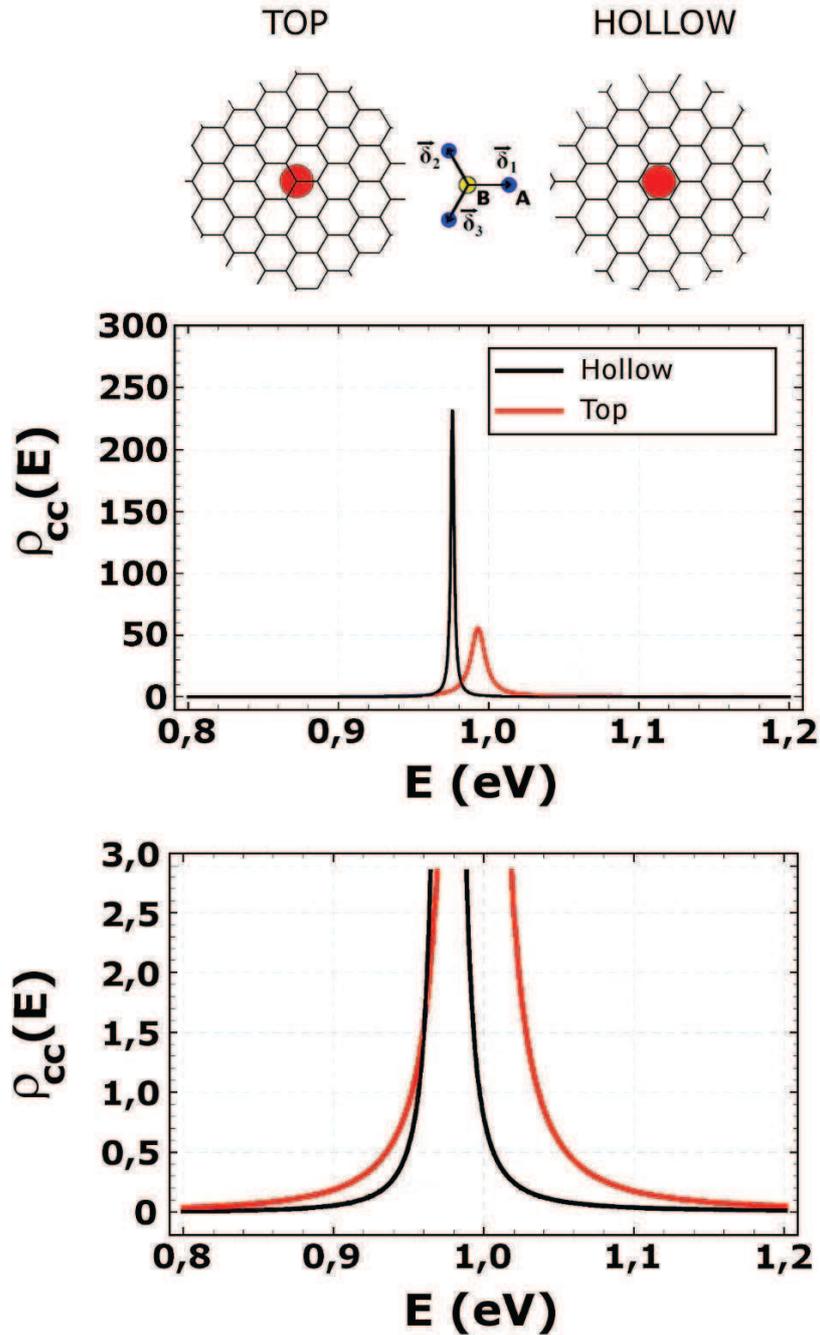


FIGURE 5.12: *Modèle d'Anderson appliqué au couplage d'un état d'adotome d'énergie $\epsilon_{cc} = +1,0$ V au continuum d'états du graphène. Schéma des deux configurations étudiées top et hollow. Graphiques représentant la densité d'états locale sur le site de l'adotome $\rho_{cc}(E)$ pour chaque configuration. Le deuxième graphique montre un zoom sur le premier graphique.*

adotome isolé, et que l'effet des restatomes est négligé. Sans prendre en compte ces derniers, il est impossible de rendre compte de la symétrie 3 du moiré que nous avons observée expérimentalement. Par ailleurs, il est vrai qu'en considérant le couplage avec un état d'adotome

d'énergie $\epsilon_{cc} = +1,0$ V, on arrive aux limites de l'approximation de linéarisation des bandes du graphène.

Dans la suite, nous nous pencherons sur l'effet de l'interaction graphène/reconstruction sur les états d'adatoms à l'aide des calculs *ab initio*. Grâce à cette technique, nous pourrions étudier une situation plus complexe et plus proche de la réalité, à savoir un réseau d'adatoms et de restatomes en interaction avec du graphène. Cependant, dans ce cas nous serons limités à l'étude de moirés à faible périodicité en raison du coût numérique associé au nombre d'atomes contenus dans la supercellule de calcul. Pour cette étude, nous utiliserons à nouveau la simulation numérique DFT du système $G/2 \times 2$ avec un angle d'empilement $\alpha = 0^\circ$, c'est-à-dire les configurations que nous avons appelées *A* et *B*.

5.3.2.2 Calculs DFT pour les petits moirés

On retrouve les configurations de supercellules *A* et *B* dans la figure 5.13. L'adatome *A4* est en empilement top par rapport au graphène et les adatoms *A1*, *A2*, et *A3* sont en empilement top décalé équivalents par rapport au graphène. Dans la configuration *B*, l'adatome *B4* est en empilement hollow par rapport au graphène et les adatoms *B1*, *B2*, et *B3* sont en empilement bridge équivalents par rapport au graphène. La figure représente des zooms de la structure de bande du système $G/2 \times 2$ sur la gamme d'énergie des états d'adatoms (gauche) accompagnés de LDOS calculée sur les positions des adatoms *A/B3* et *A/B4*. Les LDOS calculées sur les adatoms *A/B1* et *A/B2* ne sont pas représentées car elles sont identiques à celle calculée sur l'adatome *A/B3*. Les densités d'états locales sont calculées par projection des ondes planes obtenues après relaxation de la structure sur des orbitales atomiques de rayon $r_{Si} = 1,65$ Å centrées sur le site de l'adatome considéré. Le choix du rayon de calcul se fait par optimisation du remplissage en volume de la supercellule, en respectant le rapport des rayons covalents Si(1,11 Å) et C(0,73 Å en moyenne sur les différentes hybridations possibles). Un test avec $r_{Si} = 1,20$ Å donne des résultats similaires.

Les densités d'états locales ont ici une forme plus complexe que dans la partie 5.3.2.1 (modèle d'Anderson) car on considère maintenant un réseau d'adatoms qui peuvent interagir et non plus un adatome isolé, et chaque adatome interagit avec les états du graphène perturbé par les autres adatoms. Cependant, il est possible d'extraire des tendances qui se rapprochent des observations STM et des résultats obtenus par le calcul simple dans le modèle d'Anderson que nous avons présenté dans la partie précédente. Dans le cas de la configuration *A*, la LDOS diffère peu entre l'adatome en empilement top (adatome *A4*) et top décalé (adatome *A3*). Ces configurations sont effectivement très similaires (voir paragraphe 5.2.2.2). En revanche, dans la configuration *B*, les empilement bridge (adatome *B3*) et hollow (adatome *B4*) sont bien distincts. En effet, l'empilement bridge est considéré comme proche de l'empilement top d'après la perturbation engendrée sur le graphène sur les images STM basse tension. Cette différence se traduit effectivement par une LDOS différente pour chaque type d'adatome. Plus précisément, on remarque que la région de LDOS maximum pour les adatoms se rapproche du niveau de Fermi quand on passe de l'empilement top *A4* (quasi-top *A3*) à l'empilement bridge *B3* et enfin à l'empilement hollow *B4*. En parallèle, pour ces mêmes empilements, la répartition spectrale des états d'adatome devient quant à elle de plus en plus étroite. Remarquons tout particulièrement que la LDOS de l'adatome en empilement hollow *B4* présente un pic étroit autour de 0,74 eV, rappelant le résultat obtenu analytiquement pour un adatome isolé en empilement hollow. On retrouve

5.3. INTERACTION GRAPHÈNE/SUBSTRAT DU POINT DE VUE DES ÉTATS DE LA RECONSTRUCTION (2×2)

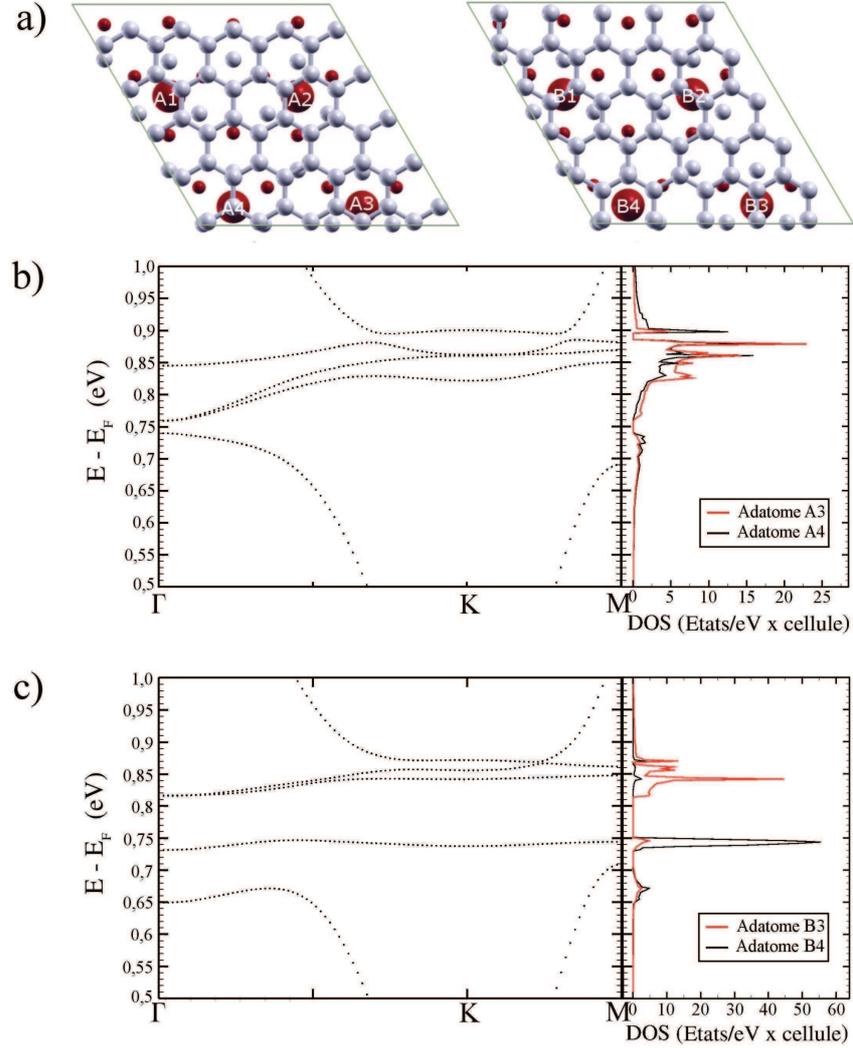


FIGURE 5.13: Calcul DFT de la LDOS associée aux adatoms pour différents empilements. (a) et (b) Supercellules utilisées pour le calcul, configurations A et B respectivement. Dans chaque cas, des considérations de symétrie montrent que seuls les adatoms 3 et 4 sont inéquivalents. (c) et (d) Structure de bande du système $G/2 \times 2$ et LDOS au niveau des adatoms 3 et 4, pour les deux configurations. On utilise une grille de $12 \times 12 \times 1$ points k pour l'intégration sur la zone de Brillouin de la supercellule. Le rayon de Wigner-Seitz des orbitales sur lesquelles on projette les états d'ondes planes pour les adatoms de Si vaut $r_{Si} = 1,65 \text{ \AA}$.

ainsi les deux effets de l'interaction graphène/adatome sur ces derniers, à savoir le décalage en énergie et l'élargissement variable en fonction de l'empilement graphène/adatome que nous avons observé expérimentalement et retrouvé à l'aide du modèle analytique simple d'Anderson pour un adatome isolé.

Pour conclure l'étude du système $G/2 \times 2$, nous avons pu étudier à la fois l'interaction graphène/reconstruction du point de vue du graphène et du point de vue des états de la reconstruction, de façon théorique et expérimentale. Cela a été possible grâce à la particularité exceptionnelle du graphène d'apparaître transparent pour les hautes tensions tunnel.

Concernant le graphène, pour des énergies proches du niveau de Fermi, les perturbations dues à la présence de la reconstruction sont surtout électroniques et proviennent majoritairement de l'hybridation des états du graphène avec ceux des adatoms de Si. La perturbation en LDOS du graphène dépend de l'empilement graphène/adatome, celle-ci est la plus importante pour l'empilement top et indétectable pour l'empilement hollow. Sur les ilots, le plan de graphène étant empilé en rotation par rapport à la reconstruction, différents empilements graphène/adatome se retrouvent à l'intérieur de la pseudocellule du moiré, faisant spatialement apparaître les variations d'intensité de la perturbation du graphène en fonction de l'empilement local graphène/adatome. Remarquons que ces perturbations sont néanmoins suffisamment faibles pour autoriser la présence d'états π du graphène pour des énergies proches du niveau de Fermi. Du point de vue des états d'adatoms, nous avons pu observer expérimentalement et retrouver analytiquement à l'aide du modèle simple d'Anderson puis par des calculs *ab initio* pour les petits moirés l'effet de l'interaction graphène/adatome sur ces derniers. À savoir, un décalage et un élargissement en énergie des états d'adatoms dépendant de l'empilement graphène/adatome. L'empilement hollow graphène/adatome aboutissant à une distribution d'états avec un maximum plus proche du niveau de Fermi mais plus étroite en énergie que pour l'empilement top. Là encore, la variation de l'interaction graphène/adatome suivant leur empilement local s'observe spatialement sur les ilots à travers les figures de moiré sur les images à haute tension tunnel. Nous avons donc pu étudier expérimentalement les effets de l'interaction entre le graphène et des états localisés à la fois sur le graphène et sur ces états localisés en fonction de l'empilement sur un système unique. La cohérence des résultats expérimentaux et théoriques est globalement très bonne. Rappelons toutefois que d'autres groupes ont mesuré un dopage en électrons du plan de graphène par transfert de charge du substrat alors que notre calcul prédit un plan de graphène neutre. Nous avons déjà discuté ce point et signalé qu'un calcul prenant en compte les interactions van der Waals par un potentiel empirique prédit effectivement un transfert d'électrons du substrat vers le plan de graphène. Dans la partie qui suit, nous allons étudier de plus près l'effet des défauts typiques que l'on observe en STM à l'interface des ilots $G/2 \times 2$. Nous verrons que leur présence peut aussi jouer un rôle dans le dopage en électrons du plan de graphène.

5.4 Influence des défauts d'interface sur la structure électronique du graphène

La figure 5.14 représente une image STM à haute tension $V_S < 0$ (états pleins) d'un ilot $G/2 \times 2$ faisant apparaître le réseau de restatomes de la reconstruction (2×2) . Elle montre que les défauts ponctuels sont nombreux au sein de la reconstruction. D'après nos mesures STM, leur concentration est de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} . On remarque qu'une grande majorité de ces défauts présente des caractéristiques communes au niveau atomique en états pleins, à savoir un restatome "éteint" entouré de taches plus ou moins brillantes. En analysant précisément ces caractéristiques, nous allons proposer un modèle de structure atomique pour les reproduire par le calcul et ainsi étudier leur influence sur la structure électronique du graphène.

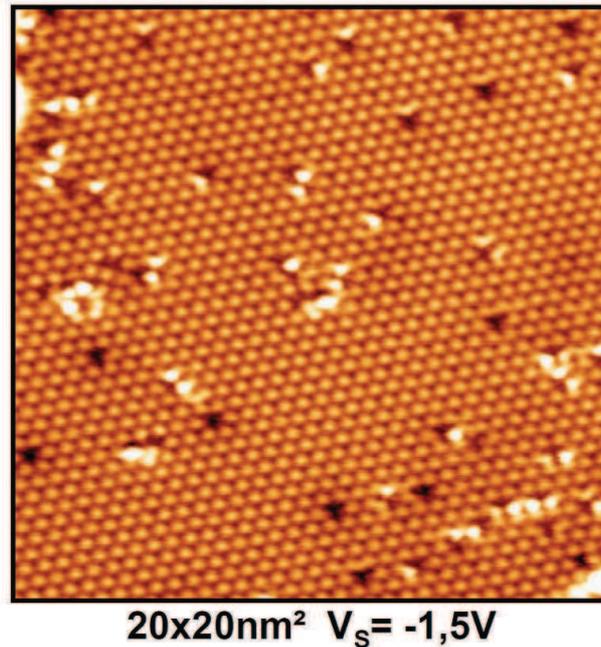


FIGURE 5.14: Image STM en mode courant constant et haute tension d'échantillon $V_S < 0$ d'un îlot de $G/2 \times 2$ montrant le réseau de restatomes de l'interface et ses défauts ponctuels typiques.

5.4.1 Modélisation du système $G/2 \times 2$ avec défauts à l'interface

5.4.1.1 Construction d'un modèle de structure atomique pour les défauts

La figure 5.15 montre deux images STM simultanées à haute tension tunnel $V_S < 0$ (états pleins) et $V_S > 0$ (états vides) d'un îlot de $G/2 \times 2$. La maille élémentaire de la reconstruction (2×2) sans défauts est indiquée par des tirets. On rappelle que ses coins correspondent aux positions des adatoms de Si, visibles en états vides. En états pleins, la tache à l'intérieur de la maille correspond au restatome de C. La maille élémentaire en traits pleins contient un défaut dans la reconstruction. A nouveau, les coins de la maille coïncident avec les positions des adatoms de Si. En états pleins, le défaut apparaît comme un restatome "éteint" dans la maille, dont deux des trois adatoms voisins deviennent visibles aux deux polarités. En états vides, le défaut se manifeste uniquement par un renforcement de LDOS sur les trois adatoms voisins du restatome "éteint", sans changement de position.

Dans le cas de la reconstruction sans défaut, le schéma du haut, figure 5.15, rappelle qu'un transfert de charge a lieu des adatoms vers les restatomes (schématisé par les flèches bleues). Un restatome ayant trois plus proches voisins adatoms occupant des positions équivalentes, il reçoit une charge équivalente de chacun, dont la somme vaut la charge d'un électron. C'est ce mécanisme de transfert de charge qui est à l'origine du changement de contraste STM avec la polarité. Compte tenu de cela, l'aspect des défauts sur les images STM en états pleins/vides peut s'expliquer par la présence d'une impureté qui saturerait la liaison pendante du restatome et l'empêcherait ainsi de recevoir la charge de ses trois voisins adatoms. De façon naïve, on s'attend alors à ce que les états d'adatoms voisins du défaut restent partiellement occupés et soient donc visibles sur les images STM à la fois en états vides et pleins. En parallèle, les états électroniques liants et anti-liants du défaut formé par

le restatome lié à une impureté sont très éloignés de E_F , et disparaissent ainsi de la fenêtre tunnel, ce qui explique l'absence de signal sur le restatome.

La façon la plus simple de modéliser un tel défaut est d'introduire un adatome d'hydrogène au dessus d'un restatome (schéma du bas figure 5.15). Ce choix est appuyé par un résultat expérimental sur la surface $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$, qui possède une structure analogue à celle de la (2×2) car elle est composée de restatomes/adatomes avec transfert de charge. Après exposition à l'hydrogène, une étude STM [17] montre que cette surface présente des défauts d'aspect similaire à ceux que nous observons dans la reconstruction (2×2) , dont le contraste traduit la destruction locale du mécanisme de transfert de charge adatome/restatome par l'adsorption d'hydrogène sur le restatome. Enfin, un argument supplémentaire en faveur de ce choix réside dans l'intérêt de l'étude de l'effet de l'introduction d'hydrogène à l'interface. La littérature montre que dans le cas du graphène sur SiC face Si, l'intercalation d'hydrogène à l'interface a pour conséquence de découpler le plan tampon de la surface du SiC, en rompant les liaisons préexistantes et en saturant les liaisons pendantes du substrat. Cette procédure permet (expérimentalement) d'obtenir un plan de graphène quasi-libre (voir chapitre 1, partie 1.3.2.3 pour une présentation du système). La modélisation des défauts que nous présentons dans la suite, basée sur une saturation partielle des restatomes par de l'hydrogène, permet donc aussi de modéliser les premiers stades de ce processus pour un substrat SiC face C.

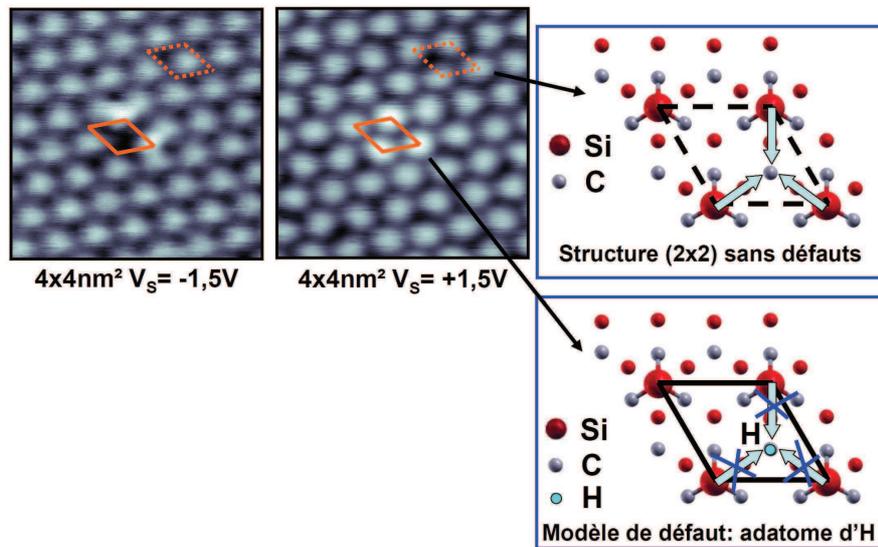


FIGURE 5.15: Images STM simultanées à courant constant et haute tension tunnel $V_S < 0$ (états pleins) et $V_S > 0$ (états vides) d'un îlot de $G/2 \times 2$. Au sein d'une maille élémentaire de la reconstruction sans défaut (tirets), les états pleins sont localisés sur les sites des restatomes et les états vides sur les sites des adatoms. Dans la maille comportant un défaut (trait plein), on observe un restatome éteint et deux de ses trois voisins adatoms sont visibles aux deux polarités. A droite, un schéma décrit les structures atomiques correspondant aux mailles sans et avec défaut. Sans défaut, un transfert de charge des adatoms vers le restatome a lieu (flèches) et vaut la charge d'un électron au total. Dans le cas de la maille défectueuse, on modélise le défaut par un adatome d'H saturant la liaison pendante d'un restatome. La présence de l'atome d'hydrogène rend le transfert de charge des adatoms vers ce restatome impossible.

5.4.1.2 Supercellule de départ pour les calculs DFT

Grâce au modèle de défauts d'interface que nous avons construit ci-dessus, nous allons pouvoir étudier leurs effets sur la structure électronique de l'interface et du graphène par calcul numérique *ab initio*. Remarquons qu'en raison de contraintes techniques limitant la taille de la supercellule que nous pouvons étudier en un temps raisonnable, notre système utilisé pour les calculs montrera une densité de défauts plus élevée que dans le système réel représenté figure 5.14. Nous définissons la supercellule de calcul à partir de la structure convergée en 5×5 du graphène et 2×2 de la reconstruction (2×2) que nous avons présentée plus haut au cours de ce chapitre (configuration A). On ajoute un atome d'H à cette structure, au dessus du restatome à saturer, à équidistance (2 \AA) entre la couche de graphène et le restatome. Etant donné que la supercellule contient 4 cellules élémentaires de la reconstruction (2×2), il y a quatre positions possibles pour le défaut. Ces quatre positions sont indiquées par C1, C2, C3 et C4 sur la figure 5.16. Remarquons que pour les configurations C1, C3 et C4 le défaut est situé sous une liaison C-C du graphène alors que pour la configuration C2, le défaut est situé au centre d'un hexagone de graphène. Toutes les configurations ont été calculés et ont finalement abouti à des structures électroniques similaires. Dans la suite, nous présenterons les structures atomique et électronique convergées pour la configuration C1. Des données supplémentaires sur les autres configurations sont néanmoins données en annexe.

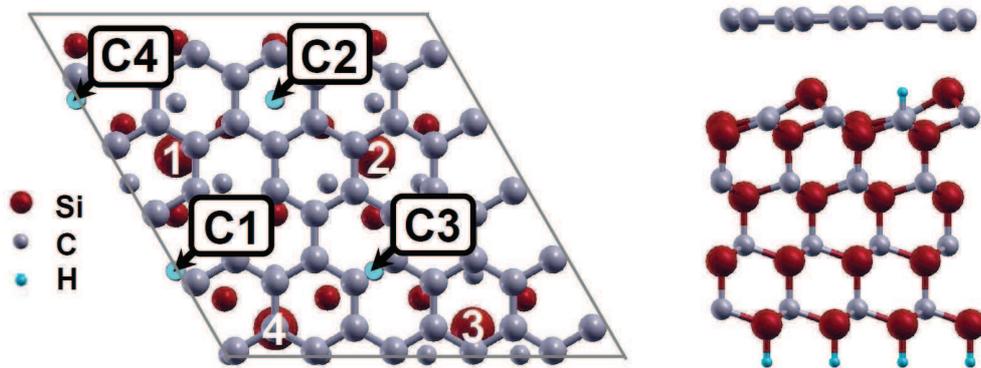


FIGURE 5.16: Gauche : Vue du dessus de la supercellule de calcul de la structure $G/2 \times 2$ avec défaut à l'interface. La structure de base correspond à la configuration A que nous avons déjà utilisée dans ce chapitre. Les quatre positions possibles pour l'adatome d'H sont indiquées par C1, C2, C3 et C4. Droite : Vue de côté de la configuration C1 convergée.

5.4.2 Structure atomique et électronique convergées

5.4.2.1 Structure atomique relaxée

La figure 5.16 (droite) montre qu'après relaxation, l'atome d'hydrogène a effectivement formé une liaison avec le restatome le plus proche. Il se trouve alors à une distance de $1,10 \text{ \AA}$ de ce dernier. La distance graphène/adatome, initialement de $3,10 \text{ \AA}$, diminue de $0,15 \text{ \AA}$. La corrugation du plan de graphène passe de $0,15 \text{ \AA}$ pour la structure sans défaut à $0,19 \text{ \AA}$. En somme, les déplacements des atomes du plan de graphène restent faibles, entre $0,05 \text{ \AA}$

et 0,13 Å, avec des déplacements maximum pour les atomes proches des adatoms de Si. Les adatoms de la reconstruction subissent aussi des déplacements, en direction du plan de graphène. Les trois adatoms voisins du défaut présentent un déplacement maximal de 0,11 Å (pour la configuration $C1$, il s'agit des adatoms 1, 3 et 4). Le quatrième adatome subit un déplacement de 0,06 Å à 0,08 Å, selon la position du défaut.

Concernant la stabilité des structures, la position du défaut semble n'avoir qu'une très faible importance. Les énergies totales par supercellule des configurations $C1$, $C3$ et $C4$ diffèrent de 2 meV seulement et celle de la configuration $C2$ de 9 meV maximum par rapport aux trois autres. La configuration la moins stable est la configuration $C2$.

En résumé, la présence de défauts implique quelques modifications de structure. La tendance générale est à la réduction de la distance graphène/adatome. Ces modifications de structure s'accompagnent très probablement de modifications dans la structure électronique du système. En particulier, on s'attend à un renforcement de l'interaction graphène/substrat, à l'inverse du cas du graphène sur SiC face Si. Nous allons maintenant nous pencher sur ce point en comparant les structures électroniques calculées pour les structures avec et sans défaut.

5.4.2.2 Structure électronique

La figure 5.17 présente les structures de bandes et DOS totales pour les configurations A sans défaut (haut) et $C1$ (bas). La différence majeure entre les deux structures électroniques consiste en un déplacement des bandes d'environ 0,5 eV vers les états pleins, aussi bien pour celles liées à l'interface (états associés aux restatomes, notés RA, et états associés aux adatoms, notés AA) qu'au graphène. Le croisement des deux bandes π/π^* (point de Dirac d'énergie E_D) qui se situait au niveau de Fermi (E_F) se trouve maintenant à environ 0,48 eV sous E_F . On assiste donc à un décalage quasi rigide des bandes du graphène et de la reconstruction. Ainsi, la présence du défaut à l'interface aboutit à un transfert de charge en électrons de l'interface vers le plan de graphène. Un décalage du point de Dirac d'environ 0,5 eV correspond, pour du graphène idéal, à un dopage en électrons de $n \approx 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Ce dopage est de l'ordre de la densité électronique créée par les défauts, à savoir $n \approx 7,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, avec un électron par défaut.

Observons maintenant plus en détails les manifestations de l'interaction électronique graphène/reconstruction. Sur chaque graphique de la figure 5.17, la structure de bande du système $G/2 \times 2$ (noir) est comparée à celle du graphène libre en géométrie 5×5 (rouge). Dans le cas de la configuration comportant un défaut, la linéarité des bandes du graphène est conservée pour des énergies entre $-0,5 \text{ eV}$ et $+0,1 \text{ eV}$ par rapport à E_D . Pour de plus hautes énergies par rapport à E_D , on observe un anticroisement de bandes entre les états d'adatoms et la bande π^* du graphène, qui a pour effet de déformer la bande π^* autour de E_F . Comme nous l'avons vu plus haut dans ce chapitre, cet anticroisement de bandes est aussi présent pour la structure sans défaut. Elle indique une hybridation entre les états du graphène et ceux des adatoms. Cependant on remarque que la largeur d'évitement des bandes augmente légèrement (de $\Delta E = 0,35 \text{ eV}$ à $\Delta E = 0,45 \text{ eV}$, indiqué par des flèches) de par la présence du défaut. Ceci signifie qu'il y a bien une légère augmentation de l'interaction électronique graphène/adatome, associée à la réduction de la distance entre le plan de graphène et celui des adatoms (la réduction maximale de distance vaut 0,2 Å). Concernant l'hybridation entre les états de la bande π du graphène et ceux des restatomes

5.4. INFLUENCE DES DÉFAUTS D'INTERFACE SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU GRAPHÈNE

(vers $-0,7$ eV), on constate sur l'insert de la figure 5.17 (b) qu'elle reste très faible, les restatomes étant toujours spatialement situés loin du plan de graphène. Pour finir, comme le montre l'insert de la figure 5.17 (b), de très petits gaps autour de E_D ont été observés dans le cas des structures avec défaut. La configuration C1 montre un gap d'états d'environ 15 meV et le gap maximal observé, pour la configuration C2, vaut 30 meV.

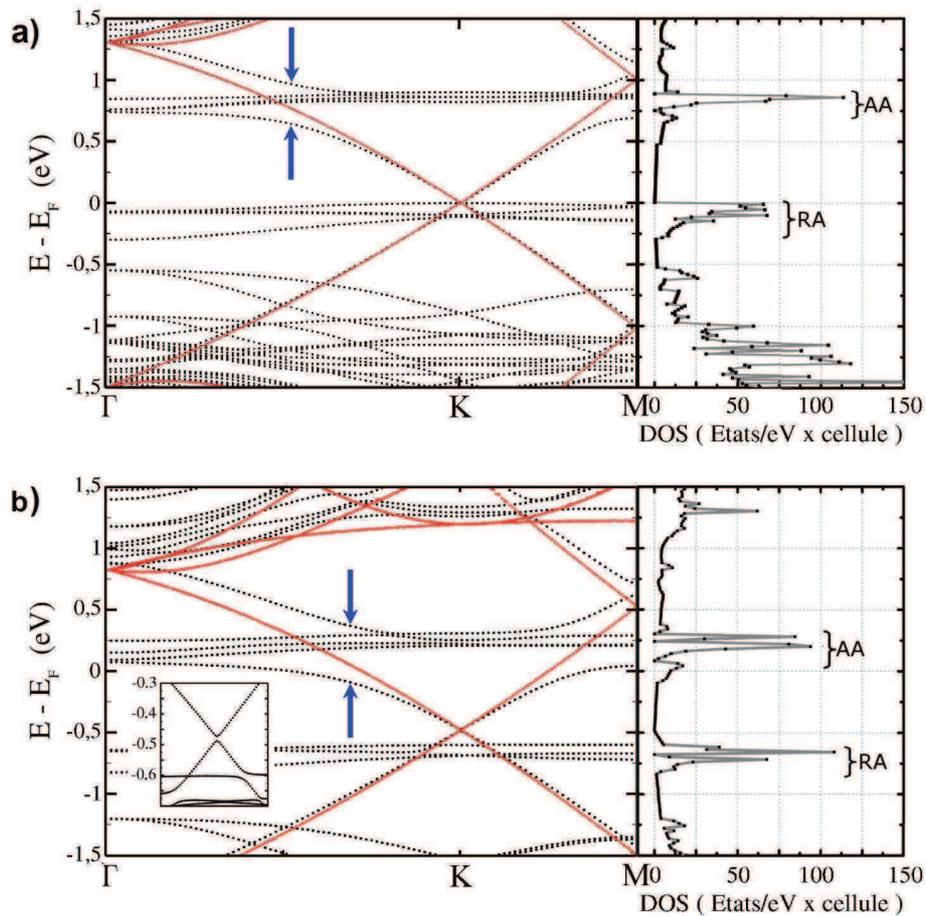


FIGURE 5.17: Structures de bandes et DOS intégrées pour la configuration A sans défaut (haut) et la configuration C1 (bas). Les structures de bandes des systèmes $G/2 \times 2$ (noir) sont accompagnées de la structure de bandes du graphène isolé calculée dans supercellule en 5×5 du graphène (rouge). On repère l'anticroisement des bandes π^* et des bandes d'adatomes (flèches) qui traduit l'hybridation de ces états électroniques. Les densités d'états intégrées sont calculés avec une grille en $6 \times 6 \times 5$ de points k . Les états associés aux adatomes (restatomes) sont repérés par AA (RA).

5.4.3 Comparaison entre résultats numériques et expérimentaux

Afin de vérifier si notre modèle de défaut décrit bien les résultats observés expérimentalement, il est intéressant de comparer les cartes de densité d'états électroniques intégrée en énergie aux données STM. Rappelons toutefois ici que ce genre de comparaison doit se limiter à des considérations qualitatives pour plusieurs raisons. Premièrement, le dopage induit par les défauts obtenu par les calculs est certainement bien supérieur à celui du système réel, car dans le système calculé, la densité de défauts est plus élevée (de l'ordre de 10^{14} cm^{-2}) que dans le système réel (de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} , voir figure 5.14), en raison des restrictions techniques de taille de supercellule. C'est pourquoi les positions relatives de E_D et E_F ne sont pas quantitativement significatives. De plus, comme développé dans la partie 2.3.2.2 du chapitre 2, il est connu que la DFT sous-estime systématiquement les énergies de gap. Les positions relatives des bandes de graphène et d'interface sont donc aussi à évaluer qualitativement. Nous avons aussi fait remarquer, dans une discussion sur la comparaison des cartes de densité d'états intégrée en énergie aux images STM en conclusion du chapitre 2, que la DFT a tendance à sous-estimer l'extension dans le vide de la partie évanescence des fonctions d'onde numériques en surface. Les cartes de densité d'états intégrée seront donc prises juste au-dessus des adatoms lorsque nous étudierons les états d'interface (visibles à travers le graphène dans les images STM à haute tension tunnel), ou juste au-dessus du plan de graphène lorsque nous nous intéressons à ce dernier (visible sur les images STM à basse tension tunnel). Pour finir, de par la taille limitée de la supercellule de calcul, les données présentées ici ne sont valables que près des défauts. Pour des défauts isolés, d'après la figure 5.15 montrant des images STM à forte tension tunnel, la perturbation des états de la reconstruction provoquée par le défaut semble surtout limitée aux sites de restatomes/adatoms premiers voisins du défaut. La figure 5.18 montre deux images STM simultanées à haute tension $V_S < 0$ (états pleins) et basse tension tunnel. Ces images comportant deux défauts d'interface en haut à gauche nous permettent d'estimer la portée de la perturbation du graphène par le défaut. On observe une forte perturbation qui apparaît sous la forme d'un renforcement de LDOS (triangle) sur les atomes de graphène au dessus de l'adatom visible sur l'image à haute tension tunnel en états pleins. L'image du bas représente une version filtrée en TF de l'image à basse tension tunnel pour ne laisser apparaître que les contributions aux basses fréquences dans l'image. Elle montre que l'essentiel de la perturbation du graphène par le défaut est concentré sur une zone de surface équivalente à une maille de la reconstruction (2×2) (cercle). En conséquence, on estime qu'au-delà de cette distance par rapport au défaut, les images sont décrites par le modèle du système sans défaut présenté précédemment dans ce chapitre et que les calculs du système avec défauts reproduisent relativement bien la situation près du défaut.

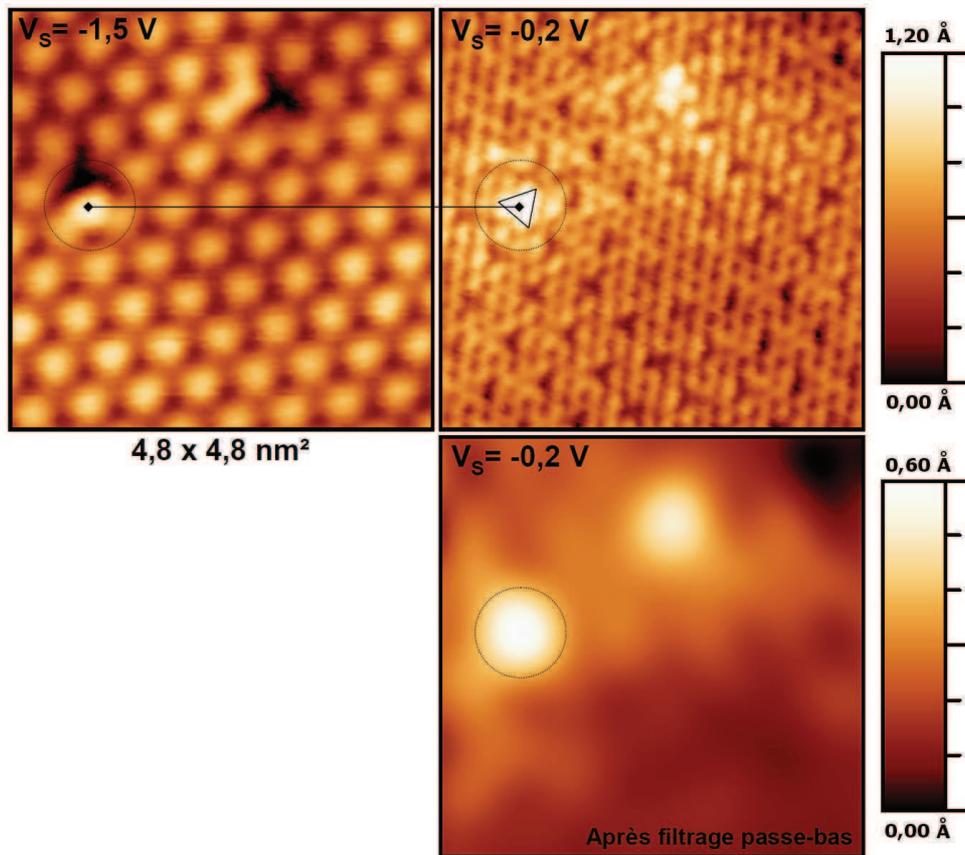


FIGURE 5.18: Images STM simultanées en mode courant constant à haute tension $V_S < 0$ (états pleins) et basse tension V_S d'un îlot $G/2 \times 2$ comportant deux défauts d'interface (en haut). Sur l'image à basse tension, la perturbation en LDOS du graphène apparaît juste au dessus de l'adatome visible à $V_S < 0$, de façon très localisée (triangle). L'image du bas représente l'image basse tension traitée à l'aide d'un filtre passe-bas. Elle montre que l'essentiel de la perturbation du plan de graphène associée au défaut est concentrée sur une petite surface (cercle).

5.4.3.1 Etude des états d'interface

Dans un premier temps, à l'aide de la figure 5.19, nous allons étudier les états de l'interface, qui sont visibles sur les images STM à haute tension tunnel. La figure 5.19 (a) présente à nouveau une vue du dessus de la structure calculée $C1$, après translation par rapport aux figures précédentes afin de faire apparaître le défaut en milieu de cellule (indiqué par une flèche). On rappelle que les trois voisins adatoms du défaut sont ceux dénommés 1, 3 et 4. A droite, on représente la position des coupes de densité d'états intégrée en énergie dans la maille, c'est-à-dire juste au dessus des adatoms puisque nous nous intéressons aux états d'interface.

La figure 5.19 (b) montre une coupe de $|\Psi|^2$ intégrée de $-1,0$ eV à 0 eV (en contraste inversé par rapport aux images STM, les zones sombres (claires) correspondent à un maximum (minimum) de signal). Elle est donc à comparer aux images STM à haute tension $V_S < 0$ (états pleins). De la même façon que pour la reconstruction (2×2) sans défaut, on trouve des états localisés sur les restatomes. Cependant, à la différence du cas sans défaut, un des

quatre restatomes de la supercellule apparaît “éteint” (indiqué par une flèche). Il s’agit de restatome qui a formé une liaison avec l’adatome d’hydrogène. Ce premier point est donc conforme aux images STM en états pleins (voir figure 5.15). Par ailleurs, on observe une $|\Psi|^2$ intégrée finie sur les sites des adatoms, qui pour la structure sans défaut n’apparaissent qu’en états vides. La plus grande intensité est observée sur les trois adatoms voisins du défaut, numérotés 1, 3 et 4. On retrouve ainsi toutes les caractéristiques typiques des défauts observées sur les images STM en états pleins.

La figure 5.19 (c) montre cette fois une coupe de $|\Psi|^2$ intégrée de 0,0 eV à +0,5 eV (toujours située juste au dessus des adatoms). Ces résultats sont donc à comparer aux images STM à haute tension $V_S > 0$ (états vides). Cette fois, on trouve des états localisés uniquement sur les sites d’adatoms. Ceci correspond aux données STM, à ceci près que l’image en états vides de la figure 5.15 montrait une densité d’états augmentée sur les trois adatoms voisins du défaut. En réalité, ce contraste dépend de la tension d’échantillon V_S et donc de la fenêtre d’intégration (expérimentale) en énergie. Nous avons ainsi observé que plus V_S augmente, plus les perturbations des états d’adatoms dues aux défauts sont difficiles à percevoir sur les images STM.

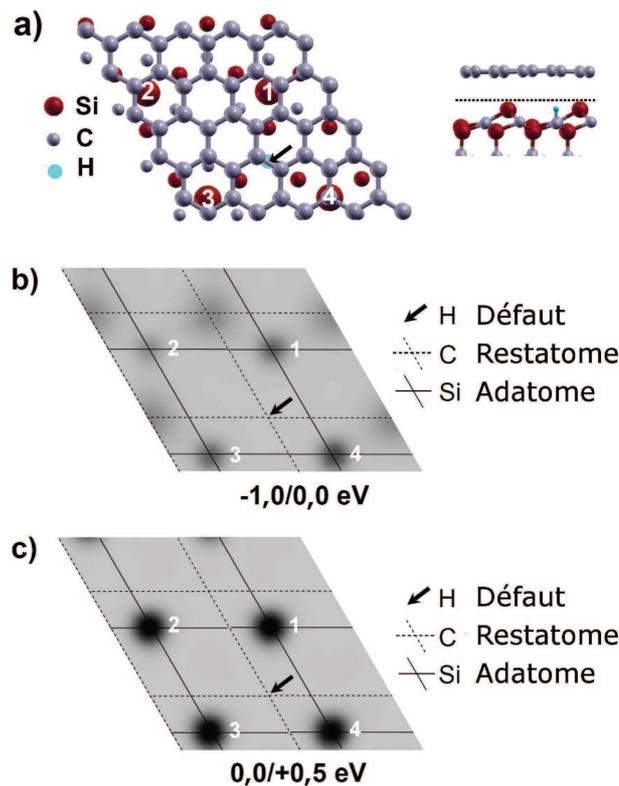


FIGURE 5.19: Cartes de densité d’états électroniques $|\Psi|^2$ intégrée pour la configuration C1 montrant les états d’interface (le contraste est inversé par rapport aux images STM, une densité plus importante apparaît plus sombre). (a) Gauche : vue du dessus de la structure C1, translattée par rapport à la figure 5.16 afin de faire apparaître le défaut en milieu de cellule. Les adatoms de Si sont numérotés de 1 à 4, les adatoms 1, 3 et 4 étant les premiers voisins du défaut (indiqué par une flèche). Droite : vue de côté indiquant la position dans la cellule des cartes de $|\Psi|^2$ intégrée. (b) et (c) Cartes de $|\Psi|^2$ intégrée sur les plages d’énergie indiquées.

Penchons nous pour finir sur la symétrie des défauts observée en états pleins. Les résultats de calculs présentés figure 5.19 (b) montrent une densité d'états intégrée quasi équivalente sur les trois adatoms voisins du défaut (elle est légèrement renforcée sur l'adatome 4) alors que ce n'est en général pas le cas sur les images STM. En effet, on détecte la plupart du temps un signal fort sur seulement un ou deux adatoms voisins du défaut (voir figures 5.14, 5.15 et 5.18). Le fait que l'interaction graphène/adatome dépende de leur empilement –comme discuté dans la partie 5.3 ci-dessus– est un phénomène susceptible de briser l'équivalence des trois adatoms premiers voisins des défauts. Les résultats présentés figure 5.19 ont été obtenus pour la configuration *A*. Or nous avons vu au cours de ce chapitre que les adatoms de cette configuration occupent des positions très similaires par rapport au graphène. Pour vérifier l'influence de l'empilement graphène/adatome sur la symétrie du défaut, nous avons considéré ensuite une supercellule de configuration *B* avec défaut (voir figure 5.20). Dans cette configuration, l'adatome 4 est en empilement hollow avec le graphène et les autres adatoms sont en empilement bridge. Nous avons vu grâce à la figure 5.13 que l'adatome 4 se distinguait nettement en LDOS (calculée en états vides) des autres adatoms dans cette configuration. Pour en observer les conséquences sur l'aspect du défaut, nous avons placé ce dernier de façon à ce que l'adatome 4 fasse partie de ses premiers voisins. La figure 5.20 (c) montre la structure de bandes calculée pour cette configuration. Elle présente le même type de modifications de structure électronique que pour les configurations obtenues à partir de la géométrie *A*, à savoir un dopage en électrons du plan de graphène et une interaction graphène/adatome légèrement augmentée. Enfin, la figure 5.20 (b) montre une coupe de $|\Psi|^2$ intégrée de $-1,0$ eV à 0 eV (prise juste au dessus des adatoms) pour cette configuration. Cette fois, on remarque une nette différenciation en états pleins de l'adatome en empilement hollow (adatome 4) par rapport aux deux autres adatoms voisins du défaut en empilement bridge. Les variations d'empilement graphène/adatome (auxquelles correspondent des variations dans l'interaction graphène/adatome) introduisent donc effectivement une asymétrie dans la densité d'états occupés des adatoms voisins du défaut. Remarquons toutefois que d'autres explications peuvent s'ajouter à celle-ci. En effet, nous avons considéré le modèle de défaut le plus simple en introduisant un adatome d'hydrogène. Dans le système réel, d'autres espèces pourraient entrer en jeu et introduire une asymétrie dans le contraste du défaut sur les images STM. Enfin, la contrainte de taille de supercellule implique que nous avons du considérer un système avec une grande concentration de défauts. Même si d'après les données expérimentales, l'extension de la perturbation due au défaut est faible, notre système contient une maille de (2×2) défectueuse sur quatre. Il est possible qu'une interaction entre défauts non représentative de la réalité apparaisse. A cela s'ajoute le fait que la configuration de calcul comporte des symétries artificielles par rapport au système réel.

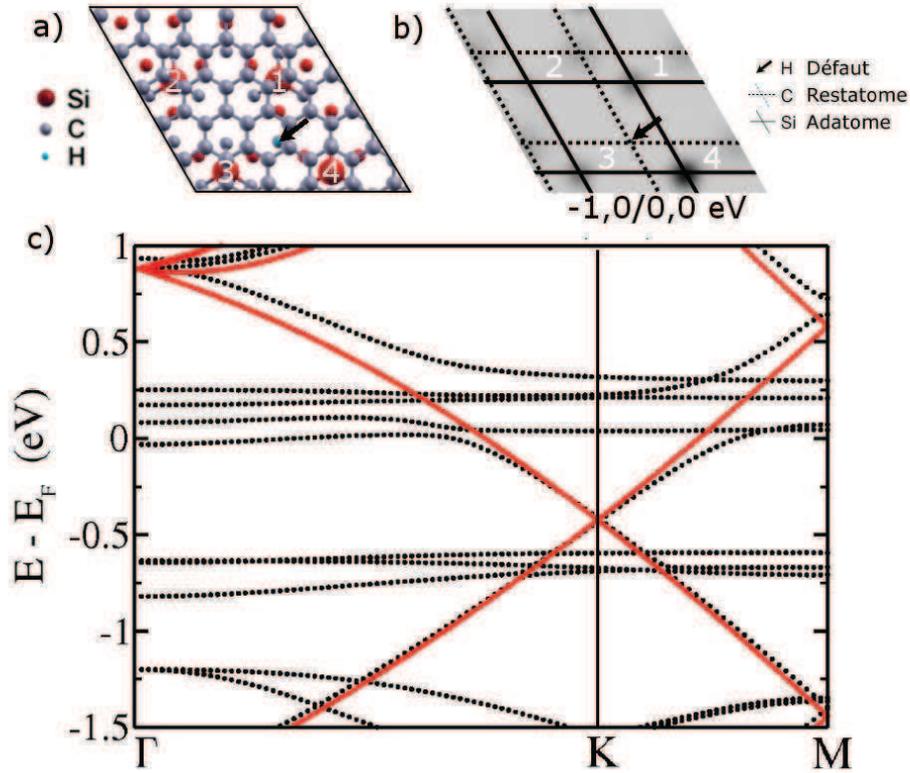


FIGURE 5.20: *Etude de la structure électronique du système $G/2 \times 2$ avec défaut dans la configuration d'empilement B. (a) Vue du dessus de la supercellule de calcul. Les trois adatoms voisins du défaut (flèche) sont les adatoms 1, 3 et 4 en empilement bridge et hollow avec le graphène. (b) Carte de densité d'états électroniques intégrée de $-1,0$ eV à $0,0$ eV, prise juste au dessus des adatoms (contraste inversé par rapport aux images STM). (c) Structure de bandes calculée pour cette configuration (noir) superposée à la structure de bande du graphène isolé calculé dans une supercellule de 5×5 mailles (rouge).*

5.4.3.2 Etude des états du graphène

Intéressons nous maintenant aux états électroniques du plan de graphène, à l'aide des données présentées dans la figure 5.21. Nous allons voir comment les caractéristiques de la surface $G/2 \times 2$ sont renforcées par l'augmentation de l'interaction graphène/adatoms provoquée par la présence du défaut, à savoir la corrugation topographique du plan de graphène et le déficit en LDOS sur les atomes voisins des adatoms. Comme illustré figure 5.21 (a), les coupes de $|\Psi|^2$ intégrée seront maintenant prises juste au dessus du plan de graphène (figures 5.21 (b) et (c)), et aussi juste au dessus des adatoms (figure 5.21 (d)) dans le cas où l'on considère l'hybridation entre les états du graphène et des adatoms.

La figure 5.21 (b) montre une coupe de $|\Psi|^2$ intégrée entre $-0,55$ eV et $-0,2$ eV c'est-à-dire sur la plage d'énergies où les bandes du graphène restent relativement linéaires (voir figure 5.17). Sur cette figure, à la différence des figures précédentes, quatre supercellules ont été représentées (une supercellule est délimitée en noir sur l'image). La figure comporte une représentation schématique des données (droite), sur laquelle on a ajouté les positions des adatoms et de l'atome d'H. Comme attendu pour cette fenêtre d'énergie où l'hybridation

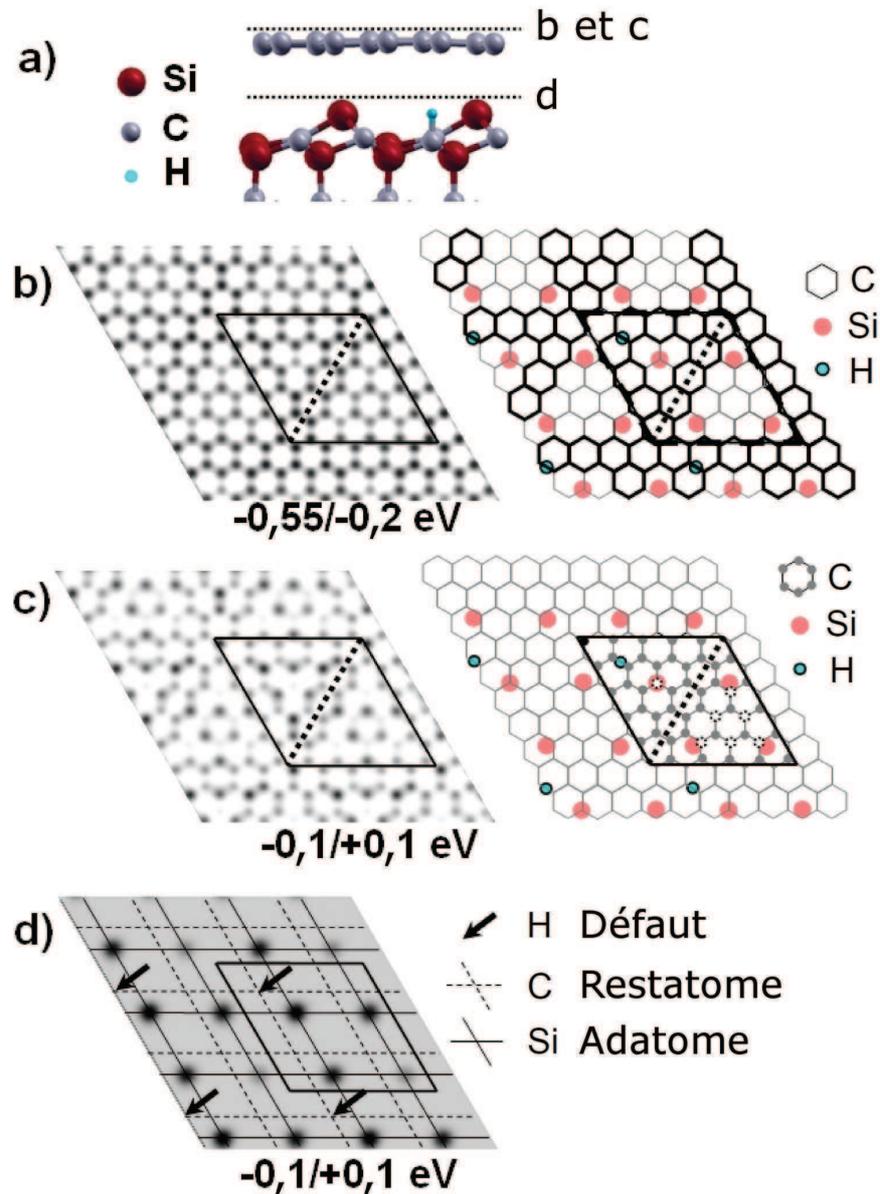


FIGURE 5.21: Cartes de densité d'états électroniques $|\Psi|^2$ intégrée pour la configuration C1 montrant les états électroniques du plan de graphène (le contraste est inversé par rapport aux images STM). (a) Vue de côté de la supercellule montrant les positions des cartes présentées. (b) Gauche : carte de $|\Psi|^2$ intégrée entre $-0,55$ eV et $-0,2$ eV (faible hybridation graphène/adatomes d'après la structure de bandes calculée figure 5.17). L'image comporte quatre supercellules (une d'elles est indiquée en noir). Droite : représentation schématique correspondante. Les adatomes de Si et l'atome d'H sont représentés. (c) et (d) : Cartes de $|\Psi|^2$ intégrée entre $-0,1$ eV et $+0,1$ eV (forte hybridation graphène/adatomes d'après la structure de bandes calculée figure 5.17). (c) est complétée par une représentation schématique. A l'intérieur de la cellule en noir, les atomes de graphène sont figurés par des points gris. Ceux qui présentent une densité d'états intégrée fortement réduite sont figurés par des cercles pointillés.

avec les états d'interface est faible, on observe essentiellement une densité d'états intégrée

équivalente sur les deux types d'atomes A et B. A l'intérieur de la maille délimitée sur l'image, on distingue deux moitiés (délimitées par des tirets), celle du haut apparaissant plus haute (plus sombre avec cette échelle de couleurs) que celle du bas. Ce contraste provient essentiellement de la modulation topographique du plan de graphène ($0, 19 \text{ \AA}$) évoquée plus haut (partie 5.4.2.1). Dans la demi-cellule haute, l'atome de graphène situé en position top par rapport à un des adatoms apparaît plus bas. Là encore, ce contraste provient d'une modulation topographique, l'atome de graphène interagissant avec l'adatome, ses orbitales tendent à acquérir un caractère sp^3 tridimensionnel expliquant son déplacement vers l'adatome. Si l'on considère le contraste formé par plusieurs cellules, ces modulations topographiques forment une figure de moiré de symétrie d'ordre 3, composée de lignes d'hexagones de graphène qui s'entrecroisent (voir représentation schématique). Cette apparence du moiré ressemble beaucoup à celle observée sur les images STM à basse tension d'ilots avec $\alpha = 0^\circ$ (voir figure 5.4).

Les figures 5.21 (c) et (d) représentent des coupes de $|\Psi|^2$ intégrée entre $-0,1 \text{ eV}$ et $+0,1 \text{ eV}$, c'est-à-dire sur la plage d'énergies où l'hybridation entre les états de la bande π^* et les états d'adatoms est forte. La figure 5.21 (c) montre une coupe juste au dessus des atomes du plan de graphène (gauche), accompagnée de sa représentation schématique (droite). La supercellule est délimitée en noir. Les adatoms et l'atome d'hydrogène y sont aussi représentés. A l'intérieur de la supercellule, les atomes de graphène sont figurés par des points gris. Ceux qui présentent une densité d'états intégrée fortement réduite sont figurés par des cercles pointillés. Dans la moitié basse de la cellule, on distingue clairement une asymétrie en densité d'états intégrée des deux types d'atomes du graphène. Il est probable que cela provienne de la symétrie locale de l'empilement. En effet, dans cette demi-cellule, trois atomes de graphène du même type se trouvent en empilement quasi-top avec un adatome et sont donc perturbés. Dans la demi-cellule du haut, un seul atome de graphène (de l'autre type que les trois précédents) se situe au dessus d'un adatome, c'est le seul à présenter une densité d'états intégrée fortement réduite. Rappelons que cette réduction de densité d'états est accompagnée d'un rapprochement topographique de l'atome du graphène vers l'adatome de la reconstruction. Ainsi, comme dans le cas de l'interface sans défaut, l'hybridation des états du graphène et des adatoms se traduit par un déficit de LDOS sur les atomes de graphène voisins des adatoms.

Pour finir, la figure 5.21 (d) montre la carte de $|\Psi|^2$ intégrée sur la même gamme d'énergie, prise juste au dessus des adatoms. On détecte une densité d'états intégrée finie sur les sites des adatoms, avec une plus forte intensité sur les sites des trois adatoms voisins du défaut. Ainsi, l'hybridation des états de la bande π^* du graphène avec les états associés aux trois adatoms voisins du défaut est renforcée par la présence du défaut. Remarquons ici que les images STM haute tension $V_S > 0$ comme celle figure 5.15 correspondent en fait à une combinaison (dépendante de la fenêtre d'intégration expérimentale) des images figure 5.19(c) et 5.21(d), avec du signal sur les sites des adatoms, renforcé sur les trois adatoms voisins du défaut.

5.4.4 Résumé et discussion

Nous avons modélisé les défauts typiques observés en STM à l'interface d'ilots $G/2 \times 2$ –avec une concentration de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} – par un adatome d'hydrogène, ayant pour effet de saturer la liaison pendante d'un restatome de la reconstruction. Ceci a pour

conséquence d'empêcher le mécanisme de transfert de charge des trois voisins adatoms vers le restatome saturé, laissant un électron délocalisé sur ces trois adatoms. Le calcul *ab initio* de la structure atomique et électronique du système $G/2 \times 2$ dans la configuration *A* avec un défaut (quel que soit le restatome saturé dans la supercellule) nous renseigne sur les conséquences de la présence des défauts sur le graphène. On trouve ainsi une diminution de la distance graphène/adatome (de 0,2 Å au maximum) et un renforcement de la corrugation du plan de graphène (elle prend la valeur de 0,19 Å pic à pic). Ces modifications de structure atomique s'accompagnent d'un léger renforcement de l'interaction graphène/adatome, la structure en cône de Dirac étant toutefois conservée entre $-0,5$ eV et $+0,1$ eV par rapport à E_D . De plus, on observe un décalage quasi rigide des bandes du graphène et du substrat vers les états pleins, montrant un dopage en électrons du graphène par le substrat tel que $E_F \approx E_D + 0,5$ eV. Ceci correspond, pour du graphène idéal à un dopage en électrons d'environ 2×10^{13} cm $^{-2}$ (sous-estimé par rapport à la réalité car la bande π^* est modifiée par l'hybridation avec les adatoms) qui est de l'ordre de grandeur de la densité électronique générée par le défaut ($7,6 \times 10^{13}$ cm $^{-2}$).

La comparaison entre les cartes de densité d'états intégrée sur les états de la reconstruction et les images STM à haute tension tunnel montre que le modèle décrit bien les défauts observés expérimentalement, à l'exception du fait que l'expérience montre une différenciation des adatoms voisins du défaut qui n'apparaît pas dans les calculs en configuration *A* où tous les adatoms sont en empilement top ou quasi-top. Un calcul en configuration *B* (contenant les empilements graphène/adatome bridge et hollow) montre que les variations d'interaction graphène/adatome reliées aux variations d'empilement local (que nous avons étudiées dans la partie 5.3) peuvent introduire une différenciation des adatoms voisins du défaut sur les images STM en états pleins ($V_S < 0$). Remarquons que dans cette configuration, la structure de bande calculée présente des caractéristiques similaires à celle obtenue pour la configuration *A* avec défaut, à savoir un renforcement de l'interaction graphène/adatome et un dopage en électrons du graphène par le substrat. Notons que d'autres sources de différenciation des adatoms voisins du défaut peuvent être envisagées. Dans le système réel, d'autres espèces que de l'hydrogène pourraient saturer le restatome et introduire une asymétrie dans le contraste du défaut sur les images STM. Enfin, il est possible qu'une interaction entre défauts non représentative de la réalité apparaisse dans les calculs, car ils sont présents en grande densité dans la structure calculée, et sont de plus disposés sur un réseau régulier, ce qui n'est pas le cas dans le système réel.

Enfin, l'étude des cartes de densité d'états intégrée en énergie sur les états du graphène loin de la zone d'hybridation montre la modulation topographique du plan de graphène (renforcée par rapport au système sans défaut), qui prend la même forme que celle observée expérimentalement sur les images à basse tension tunnel. Sur la plage d'énergie où il y a hybridation entre les états du graphène et des adatoms, on observe un déficit en LDOS sur les atomes de graphène voisins des adatoms, cet effet est aussi renforcé par rapport au cas sans défaut. Une carte de densité d'états intégrée sur cette même plage d'énergies, prise juste au dessus des adatoms montre que l'hybridation a lieu préférentiellement avec les états d'adatoms voisins du défaut. Les résultats sur la structure $G/2 \times 2$ avec défauts à l'interface présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication dans Phys. Rev. B [18].

Nous avons vu chapitre 1, partie 1.3.2.4, que d'autres techniques de caractérisation faisaient état d'un dopage en électrons du plan de graphène, tel que $E_F \approx E_D + 0,2$ eV. Notre

calcul DFT pour le système $G/2 \times 2$ sans défaut présenté précédemment dans ce chapitre ne montrait pas de dopage du plan de graphène par le substrat. Néanmoins, un calcul publié dans la littérature utilisant une fonctionnelle GGA(D) prenant en compte l'interaction Van der Waals a montré qu'il était possible d'obtenir un dopage en électrons par le substrat dans ce même système, tel que $E_F \approx E_D + 0,35$ eV. Nous avons montré ici que les défauts à l'interface des îlots $G/2 \times 2$ observés expérimentalement peuvent constituer une autre source de dopage en électrons du graphène, en détruisant le mécanisme de transfert de charge qui passive la surface idéale. Evaluons ce mécanisme plus en détail, en négligeant toutefois l'hybridation des états du graphène avec ceux des adatoms. Les adatoms voisins du défaut présentent une énergie de site réduite par rapport aux adatoms de la reconstruction idéale (AA) en raison de la modification locale du potentiel électrostatique produite par le défaut. En effet, les adatoms voisins du défaut apparaissent plus brillants que les autres pour $0 V < V_S \leq +1,0$ V sur les images STM de la figure 5.9. Par ailleurs, ils constituent une bande d'états partiellement remplie, avec la charge $\frac{1}{3}e$ par adatome soit e par défaut, représentant une charge disponible pour le transfert vers le plan de graphène (on néglige ici la différenciation en énergie de site des trois adatoms voisins du défaut). Le calcul DFT montre que pour une grande densité de défauts (un défaut sur quatre mailles soit une densité de $7,6 \times 10^{13}$ cm⁻²), les bandes du graphène et de la reconstruction subissent quasiment le même décalage en énergie, le point de Dirac restant approximativement en coïncidence avec les états de restatomes. On peut donc estimer la densité de défauts minimale N_C correspondant à un certain dopage du graphène dans un modèle de bandes rigides. En considérant que chaque défaut transfère toute sa charge au plan de graphène, la charge du graphène vaut donc $N_C \times e$. Ainsi, le dopage tel que $E_F \approx E_D + 0,5$ eV que nous avons obtenu par calcul *ab initio* pour une densité de défauts de $7,6 \times 10^{13}$ cm⁻² correspond à $N_C = 2 \times 10^{13}$ cm². En négligeant l'hybridation de la bande π^* du graphène avec celles des adatoms, il y a donc transfert d'environ 1/4 de la charge d'un défaut au graphène. D'après ce qui précède, pour obtenir un dopage du graphène tel que $E_F \approx E_D + 0,2$ eV observé dans la littérature, $N_C = 3,2 \times 10^{12}$ cm⁻² et $4N_C$ est de l'ordre de la densité de défauts observée sur nos images STM soit 10^{13} cm⁻². Ce mécanisme apparaît donc plausible pour expliquer le dopage du graphène mesuré dans la littérature. Remarquons enfin que sur les images STM, le fait que les adatoms apparaissent autour du niveau de Fermi (par exemple sur les images à $V_S = -10$ mV et $V_S = +0,1$ V de la figure 5.9) est une conséquence du décalage de leur énergie de site vers le niveau de Fermi ainsi que de l'hybridation plus forte entre les états d'adatoms voisins du défaut et ceux du graphène, liée à la réduction de la distance graphène/adatome. Celle-ci augmente en effet l'étalement en énergie des états de l'adatome.

Considérons pour finir la technique de passivation par hydrogène qui a fait ses preuves dans le cas du graphène sur SiC face Si (voir chapitre 1, partie 1.3.2.3). A travers notre calcul, nous observons que l'intercalation d'hydrogène dans le système $G/2 \times 2$ avec une concentration d'un atome d'hydrogène pour quatre mailles de la reconstruction aboutit au contraire à l'augmentation de l'interaction graphène/substrat. La référence [9] a aussi considéré l'intercalation d'hydrogène à l'interface, pour différentes concentrations, toujours en utilisant la fonctionnelle GGA(D). Les auteurs considèrent la passivation de tous les restatomes de la reconstruction par des adatoms d'hydrogène, de façon équivalente à la saturation que nous avons considérée pour simuler les défauts. Pour cette concentration d'hydrogène, il apparaît une forte liaison entre les adatoms de Si et le graphène, ayant pour

5.4. INFLUENCE DES DÉFAUTS D'INTERFACE SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU GRAPHÈNE

conséquence la destruction de la structure électronique en cône de Dirac dans le plan de C. En revanche, la saturation de tous les restatomes et tous les adatomes par un atome d'hydrogène aboutit effectivement au découplage du plan de graphène, qui retrouve sa structure en cône de Dirac non dopé. Ainsi, pour obtenir le même mécanisme de passivation que sur la face Si, il faut saturer la totalité des liaisons pendantes de la reconstruction. Dans le cas contraire, on observe à l'inverse un renforcement de l'interaction graphène/substrat. En effet, contrairement au cas de la face Si, le substrat SiC face C est déjà en partie passivé par la reconstruction (2×2) et la présence d'hydrogène en proportion insuffisante détruit le mécanisme de passivation que constitue le transfert de charge entre l'adatome de Si et le restatome de C.

Bibliographie

- [1] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veillen, and L. Magaud. Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated $\text{SiC}(0001)$ surface. *Phys. Rev. B*, 77(23) :235412, 2008.
- [2] L. J. Sham and W. Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Phys. Rev.*, 145 :561, 1966.
- [3] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein. Electronic structure of the $\text{Si}(111)(2 \times 1)$ surface by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2579, 1986.
- [4] R. M. Feenstra and J. A. Stroscio. Tunneling spectroscopy of the $\text{GaAs}(110)$ surface. *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 5 :923, 1987.
- [5] V. W. Brar, R. Decker, H.-M. Solowan, Y. Wang, L. Maserati, K. T. Chan, H. Lee, Ç. O. Girit, A. Zettl, S. G. Louie, M. L. Cohen, and M. F. Crommie. Gate-controlled ionization and screening of cobalt adatoms on a graphene surface. *Nat. Phys.*, 7 :43, 2011.
- [6] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777) :1191, 2006.
- [7] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, M. Sprinkle, Y. Hu, M. Ruan, J. A. Stroscio, P. N. First, R. Haddon, B. Piot, C. Faugeras, M. Potemski, and J.-S. Moon. Epitaxial graphene electronic structure and transport. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43(37) :374007, 2010.
- [8] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on $\text{SiC}\{0001\}$ surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155303, 2008.
- [9] T. Jayasekera, S. Xu, K. W. Kim, and M. B. Nardelli. Electronic properties of the graphene/ $6\text{H-SiC}(000\bar{1})$ interface : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 84 :035442, 2011.
- [10] S. Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, 25(12) :1463, 2004.
- [11] V. Barone, M. Casarin, D. Forrer, M. Pavone, M. Sambri, and A. Vittadini. Role and effective treatment of dispersive forces in materials : Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of Computational Chemistry*, 30(6) :934, 2009.
- [12] M. Hasegawa and K. Nishidate. Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Phys. Rev. B*, 70(20) :205431, 2004.
- [13] B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin. Chemical origin of a graphene moiré overlayer on $\text{Ru}(0001)$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :3530, 2008.
- [14] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124(1) :41, 1961.
- [15] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Localized magnetic states in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101(2) :026805, 2008.

- [16] B. Uchoa, L. Yang, S.-W. Tsai, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto. Theory of scanning tunneling spectroscopy of magnetic adatoms in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 103(20) :206804, 2009.
- [17] G. Dujardin, F. Rose, and A. J. Mayne. Toggling the local surface work function by pinning individual promoter atoms. *Phys. Rev. B*, 63 :235414, 2001.
- [18] F. Hiebel, P. Mallet, J.-Y. Veillen, and L. Magaud. Graphene on the carbon face of SiC : Electronic structure modification by hydrogen intercalation. *Phys. Rev. B*, 83 :075438, 2011.

Conclusion générale

Nous avons vu dans le chapitre d'introduction à la thématique du graphène que la croissance de ce matériau sur SiC est une solution envisagée pour l'utilisation de ses propriétés dans l'industrie, en particulier pour des dispositifs électroniques. L'atout de cette méthode réside dans le nombre réduit d'étapes de fabrication pour obtenir des films de graphène de taille macroscopique directement sur substrat isolant. Ce substrat présente deux faces aux propriétés de graphitisation différentes. Sur la face Si, le graphène croît en épitaxie et sa croissance est relativement aisée à contrôler de façon à obtenir un seul plan de graphène en surface. L'interaction de ce plan de graphène avec le substrat est réduite par la présence d'un plan de carbone en forte interaction avec le SiC, qu'on appelle le plan tampon. Malgré cela, ces échantillons n'ont pas montré des mobilités de porteurs de charge aussi élevées que l'on espérait, notamment par rapport au graphène exfolié. Le traitement post-croissance de l'interface par intercalation d'hydrogène, montre une structure électronique dans le plan similaire à celle du graphène isolé. De façon étonnante, ces améliorations ne se traduisent pas par une augmentation importante de la mobilité dans les expériences de transport. En revanche, elle a permis l'utilisation d'une grille arrière pour moduler le dopage du graphène par effet de champ en saturant les liaisons pendantes présentes à l'interface du système natif.

Les échantillons de graphène obtenus sur la face C du SiC montrent eux une croissance beaucoup plus difficile à maîtriser. On obtient rapidement une collection de plans, présentant un fort désordre rotationnel (d'axe perpendiculaire à la surface). Ce désordre se retrouve à la fois entre les plans empilés et entre les grains. Étonnamment, ces échantillons multiplans ont montré des mobilités de porteurs supérieures d'un ordre de grandeur à celles mesurées sur les échantillons sur face Si et certaines caractéristiques en transport qui sont propres au graphène. La littérature montre que le désordre rotationnel interplan aboutit à un certain découplage électronique des plans, de sorte que leur structure électronique se rapproche plus de celle du graphène isolé que du graphite. Ce résultat explique en partie les mesures de transport sur les échantillons face C. Nous avons aussi exposé comment l'argument de transfert de charge venant du substrat, qui implique que deux à trois plans proches de l'interface sont dopés en électrons, permet de postuler que seuls ces quelques plans participent au transport. Pour les raisons de difficultés de maîtrise de la croissance de ces échantillons pour accéder à la structure d'interface, la question de l'influence du substrat sur la structure électronique de ces plans était restée en suspens. Ce travail a eu pour objectif d'éclaircir ce point.

Pour ce faire, nous avons fait croître nos échantillons de graphène sous ultra-vide et nous avons ainsi pu étudier in situ les premiers stades de la croissance de graphène sur SiC face carbone par microscopie à effet tunnel. Ceci nous a permis d'accéder à l'interface graphène/SiC, à sa géométrie ainsi qu'à l'impact de l'interaction graphène/substrat sur les états du graphène et du substrat. En relation avec les observations expérimentales, la simu-

lation numérique *ab initio* du système, dans les cas où nous avons pu l'appliquer, a permis de confirmer la structure atomique de l'interface et de comprendre sa structure électronique. Elle a aussi permis de mieux comprendre les mécanismes d'interaction graphène/substrat et d'en identifier les conséquences.

Pour commencer, nous avons identifié deux géométries d'interface sur nos échantillons. Il s'agit des reconstructions natives du SiC(000 $\bar{1}$), la reconstruction $(2 \times 2)_C$ et la reconstruction (3×3) reportées dans la littérature. Le premier plan de graphène sur ces interfaces présente des états électroniques de type graphène au niveau de Fermi. Nous en concluons que dans ce système, nous n'observons pas de structure similaire au plan tampon, l'interaction graphène/SiC étant réduite par la présence de reconstructions natives du substrat. Dans le cas de la reconstruction (2×2) , nous avons conclu à l'aide de calculs *ab initio* et de mesures STM que le mécanisme de passivation de la surface réside dans un transfert de charge entre l'adotome de Si et le restatome de C de la reconstruction. Pour la reconstruction (3×3) , nous n'avons pas pour l'instant de modèle de structure atomique fiable pour cette surface complexe. Néanmoins, les mesures de spectroscopie tunnel montrent un large gap de surface indiquant l'efficacité de la passivation du substrat par cette reconstruction. Cependant, nous avons identifié la présence d'états dans le gap susceptibles d'entraver l'utilisation d'une grille arrière pour doper en trous le système graphène sur (3×3) . Enfin, nous avons constaté la transformation lente, à relativement basse température, de la reconstruction (3×3) en (2×2) sous le plan de graphène. Concernant la structure de la couche de graphène, nous observons que le désordre rotationnel entre grains existe dès le premier plan de graphène. Ce désordre est important mais nous observons certaines orientations préférentielles. L'origine de ces dernières n'est pas clairement identifiée. Nous interprétons ce désordre comme une conséquence de la faible interaction graphène/substrat, qui à l'inverse du cas de la face Si ne permet pas de fixer l'orientation des îlots lors de leur croissance. Le désordre rotationnel a pour conséquence l'observation en STM d'une grande variété de figures de moiré construites à partir des réseaux du graphène et de la reconstruction du SiC sous-jacente.

Nous avons ensuite étudié plus en détails l'interaction graphène/reconstruction dans le cas de l'interface (3×3) , de façon exclusivement expérimentale. L'étude de la densité d'états locale au niveau de Fermi a montré un contraste typique du graphène, indiquant une très faible interaction graphène/ (3×3) . Cette constatation est valable pour une grande variété d'orientations du graphène par rapport à la reconstruction, y compris pour l'orientation à 30° , statistiquement légèrement favorisée sur nos échantillons, pour laquelle on trouve une supercellule de graphène quasi-commensurable avec la reconstruction et la surface idéale. En apparence contradiction avec cette constatation de faible interaction graphène/substrat, des mesures de spectroscopie Raman, entre autres sur nos échantillons, ont montré une contrainte compressive dans les échantillons de films minces de graphène. Nous expliquons cela par la formation de liaisons entre le substrat et les bords de grains lors de leur croissance. La différence entre les coefficients de dilatation thermique dans le plan pour la surface du substrat et pour le plan de graphène explique alors la contrainte compressive dans la couche de graphène, qui apparaît lors du refroidissement de l'échantillon. L'étude des figures d'interférences quantiques associées à la diffusion intervallée par le bord d'îlot montre un dopage en électrons du plan de graphène par le substrat, en accord avec la plupart des études par d'autres techniques de caractérisation (photoémission résolue en angle, transport) présentées dans la littérature. Enfin, grâce à la transparence électronique du plan de graphène, nous avons pu mesurer la structure électronique de la reconstruction (3×3) couverte et

non recouverte de graphène et ainsi constater que l'interaction graphène/reconstruction est suffisamment faible pour ne pas modifier de façon importante les états de la reconstruction. Du point de vue du plan de graphène, l'effet de la présence de la reconstruction sous-jacente se traduit par la présence de figures de moiré. Nos mesures indiquent que ce moiré représente une ondulation topographique du plan de graphène (de l'ordre de $0,25\text{\AA}$), due à une interaction de type van der Waals entre le graphène et la reconstruction, dépendant de l'empilement. Nous n'observons pas de modulations de structure électronique associée à cette ondulation.

Nous avons montré ensuite que le graphène sur la reconstruction (2×2) constitue un système en interaction plus forte que dans le cas $G/(3 \times 3)$, sans toutefois détruire les états de type graphène au niveau de Fermi. Comme dans le cas des îlots $G/3 \times 3$, nous avons pu visualiser les états de la reconstruction à travers le graphène à haute tension tunnel et les états du graphène à basse tension tunnel. Cette particularité de l'imagerie du graphène nous a permis l'étude de l'impact de l'interaction graphène/reconstruction successivement du point de vue des états du graphène et du point de vue des états de la reconstruction. Connaissant la structure atomique de la reconstruction (2×2) nous avons pu enrichir l'étude expérimentale par la simulation *ab initio* du système à l'état fondamental. L'utilisation combinée de ces deux techniques a permis de montrer que l'interaction graphène/reconstruction prend la forme d'une hybridation entre la bande π^* du graphène et les états d'adatoms de Si de la (2×2) . En dépit de cette interaction, la structure en cône de Dirac du graphène est conservée dans ce système. Un calcul en *ab initio* publié dans la littérature complète nos observations en considérant les effets des interactions de type van der Waals dans ce système à l'aide d'une fonctionnelle d'échange et corrélations incluant un potentiel empirique. Leur étude montre qu'en plus de l'hybridation des états électroniques graphène/adatoms, il apparaît un transfert de charge de l'interface au graphène, qui a pour effet de doper le graphène en électrons. Plus précisément, nous avons pu observer les effets de l'interaction graphène/reconstruction à l'échelle atomique. Le système que nous étudions présentant une grande variété d'empilements graphène/reconstruction, nous avons pu observer la dépendance de l'interaction graphène/adatome en fonction de leur empilement local. Du point de vue du graphène, la perturbation maximale dans le cas d'un empilement top et l'orbitale de l'atome de graphène concerné prend un caractère sp^3 partiel. Dans le cas d'un empilement hollow, la perturbation du graphène par l'état d'adatome est indétectable. Du point de vue des états d'adatoms, nous avons pu observer expérimentalement les modifications de l'état d'adatome, en fonction de sa position par rapport au plan de graphène. En particulier, nous observons un élargissement en énergie des états d'adatome plus faible dans le cas d'un empilement hollow que top. Ces résultats confortent les prédictions de B. Uchoa et coll., obtenues en appliquant le modèle simple d'Anderson, traitant l'interaction entre un état localisé et un continuum d'états, le graphène. Nous retrouvons enfin cette tendance par des calculs en *ab initio* de la structure complète comportant les adatoms et les restatomes de la reconstruction. Pour finir, nous avons étudié l'influence des défauts d'interface sur la structure électronique du graphène par simulation *ab initio*. Pour les modéliser, nous nous sommes inspirés des défauts que nous observons expérimentalement. Ces défauts ont pour effet d'empêcher localement le transfert de charge entre l'adatome et le restatome de la reconstruction. Leur présence implique donc une augmentation de l'interaction graphène/substrat. De plus, nos calculs montrent qu'ils présentent une source plausible de dopage en électrons du plan de graphène. A travers cette étude, nous avons aussi pu considérer les premiers stades de

l'intercalation d'hydrogène à l'interface entre le graphène et le SiC face C, par analogie avec les expériences sur la face Si de la littérature. A ce sujet, nous concluons que comme la reconstruction de surface joue le rôle de passivation du substrat, son hydrogénation partielle conduit plutôt à l'augmentation de l'interaction graphène/substrat. Pour obtenir le même effet que sur la face Si, c'est-à-dire une passivation efficace du substrat, il faudra donc saturer toutes les liaisons pendantes de la reconstruction. Les calculs en *ab initio* de T. Jayasekera et coll. confirment ce raisonnement.

Cette étude a montré que le mécanisme de passivation du substrat était différent dans le cas de la face C de celui dans le cas de la face Si. Nous avons pu identifier deux structures d'interface bien définies. Cependant, il faut noter qu'à la différence de la croissance sur la face Si, la structure des échantillons face C semble dépendre fortement des conditions de préparation. Il n'est donc pas exclu que la structure de l'interface dépende aussi de ces paramètres. En particulier, pour les échantillons fabriqués en four, l'étude de C. Mathieu et coll. montre que la structure de l'interface est complexe et difficile à identifier. Ces échantillons présentent de larges îlots de graphène alors que notre étude porte sur des échantillons présentant des îlots de graphène de taille inférieure à la centaine de nanomètres. Nous pensons que la difficulté à évacuer les produits de croissance ou encore de la transformation de la reconstruction (3×3) pourrait expliquer cette différence. D'autre-part, les auteurs rappellent que la croissance en four se produit à plus haute température que sous ultra-vide et questionnent la stabilité des reconstructions à cette température. La question de la structure d'interface reste donc à approfondir, notre étude fournissant un point de départ à l'analyse, et possiblement à l'amélioration, de ces interfaces plus désordonnées.

Nous avons ensuite montré que la reconstruction (3×3) passivait efficacement la face C du SiC. Nous avons alors fait le parallèle entre le graphène sur ce substrat et le graphène exfolié déposé sur h-BN. Ce dernier système a connu un fort succès car des expériences de transport ont montré des mobilités supérieures à celles obtenues pour un substrat SiO_2 de quasiment un ordre de grandeur et une grande homogénéité spatiale de charge. Dans ce contexte, nous pensons que le graphène sur (3×3) est un système compétitif, qui ne nécessite pas d'étape de transfert. Son utilisation en transport demanderait un travail d'optimisation de croissance afin d'obtenir des îlots de grande taille, tout en conservant la qualité structurale de l'interface. De plus, nous avons identifié la présence d'états de défauts au sein de la reconstruction, qui devront être traités avec attention. En effet, de la même façon que le graphène sur la face Si dans le système natif, ils pourraient entraver l'utilisation d'une grille arrière pour moduler la densité de porteurs dans le graphène par effet de champ.

Nous avons par ailleurs étudié le graphène sur la reconstruction (2×2), système en interaction faible mais non négligeable. L'intérêt de ce système réside dans le fait qu'il autorise la visualisation directe de la dépendance de l'interaction graphène/adatome en fonction de l'empilement. De plus, la possibilité de l'étude de cette interaction du point de vue du graphène et du point de vue des adatoms de façon séparée est exceptionnelle et provient de la particularité du graphène d'apparaître transparent en STM à haute tension tunnel. Les conclusions de l'ensemble cohérent de cette étude traitée de façon expérimentale, en liaisons fortes et par simulations *ab initio* pourront être étendues aux considérations d'interaction entre d'autres espèces adsorbées et le plan de graphène.

Enfin, cette étude comporte un ensemble riche d'informations sur la structure électronique du graphène sur la (3×3) et sur la (2×2), et l'étude comparée de ces systèmes en photoémission résolue en angle en constituerait un complément intéressant. Elle permet-

CONCLUSION GÉNÉRALE

trait de mesurer expérimentalement la structure de bande du graphène dans chacun des cas. Ainsi, nous aurions accès aux positions des états d'interface, à l'hybridation de ces derniers avec le graphène et à une valeur plus précise du niveau de dopage de ce dernier.

Annexe A

Compléments sur la transparence du graphène en STM à haute tension tunnel

Nous avons vu au cours du chapitre 3, à travers l'imagerie topographique STM ainsi qu'en spectroscopie tunnel, que le graphène apparaissait transparent à haute tension tunnel, permettant ainsi d'accéder aux états de l'interface sous le plan de graphène. Pour expliquer en partie ce phénomène, nous avons évoqué le fait qu'hors de son gap de surface, le substrat présente une densité d'états bien plus forte que le graphène. La référence [1] invoque en effet cet argument pour expliquer la transparence du graphène sur le substrat SiC(0001) (face Si). De plus, nous avons aussi rappelé la structure électronique particulière du graphène, à savoir des états situés uniquement en bord de zone de Brillouin pour des énergies proches du niveau de Fermi. Cela a pour conséquence d'abaisser la transmissivité de barrière tunnel par rapport à celle associée à des états situés en centre de zone. Les processus de tunnel avec les états du graphène sont donc défavorisés par rapport aux états de centre de zone provenant de la surface du substrat [2]. Nous présentons ici une analyse quantitative de la transparence du graphène, dans le système $G/3 \times 3$. Pour ce faire, nous avons comparé expérimentalement l'atténuation des états de la reconstruction (3×3) dans les cas où elle est couverte ou non recouverte de graphène. Nous proposons ensuite un modèle simple d'interprétation du phénomène de transparence basé sur la modification du potentiel à la surface de la reconstruction causée par la présence du graphène. Les résultats présentés dans cette annexe sont en cours de publication dans la revue J. Phys. D.

A.1 Mesures expérimentales

Nous considérons une jonction (figure A.1 (a)) entre un îlot $G/3 \times 3$ (droite) et la surface reconstruite en (3×3) non recouverte de graphène (gauche). A $V_S = -2,5$ V, on mesure une hauteur d'îlot $h = 2,7$ Å. Des zooms sur la surface non graphitisée et graphitisée sont donnés figure A.1 (b). Nous comparons alors la corrugation associée à la reconstruction dans chacun de ces cas à l'aide de profils (figure A.1 (c)) acquis sur les images de la figure A.1 (b). On remarque que sur l'îlot (courbe rouge), la corrugation associée à la reconstruction est atténuée environ de moitié par rapport à celle mesurée sur la reconstruction non recouverte (courbe noire) *. Pour étendre l'étude à une plus large gamme d'énergies, la figure A.1 (d)

*. Les variations de corrugation sont dues à l'existence de sites C^+ et C^- présentés chapitre 3.

présente des données de spectroscopie, acquises sur la même zone que la figure A.1 (a). On constate que les structures à $V_S \approx +1,0$ V et $V_S \approx -2,5$ V qui proviennent de la reconstruction présentent une amplitude réduite d'un facteur ≈ 2 seulement lorsque l'on sonde la surface $G/3 \times 3$.

Considérons maintenant l'atténuation dans le vide des états de la reconstruction (3×3) non recouverte de graphène. Une mesure du courant en fonction de la distance pointe/surface ($I(Z)$) montre que dans le vide, le courant tunnel est atténué d'un facteur 6 pour une distance pointe/surface augmentée d'1 Å et suit une évolution exponentielle. D'après la mesure de hauteur d'îlot effectuée sur la figure A.1 (a), la pointe subit un déplacement vertical de $h = 2,7$ Å en passant de la surface non graphitisée à l'îlot $G/3 \times 3$. On s'attend donc à une atténuation du courant provenant de la reconstruction d'un facteur $6^{2,7} = 126$ sur l'îlot. Ainsi, à atténuation constante, la contribution des états de la reconstruction devrait représenter moins de 1% du signal mesuré sur l'îlot $G/3 \times 3$ et les structures correspondantes seraient difficilement identifiables à travers l'îlot de graphène. Les mesures présentées ci-dessus impliquent donc que l'atténuation des états du substrat est en réalité beaucoup moins forte à travers le graphène que dans le vide. Signalons qu'une atténuation du même ordre de grandeur a été mesurée sur différents échantillons en utilisant différentes pointes. Nous en concluons que le graphène n'est pas uniquement transparent aux états de la reconstruction mais qu'il doit aussi jouer un rôle d'amplification de la partie évanescente des fonctions d'ondes décrivant les états de la reconstruction (rappelons que c'est cette partie évanescente, dans le vide, qui est sondée par STM).

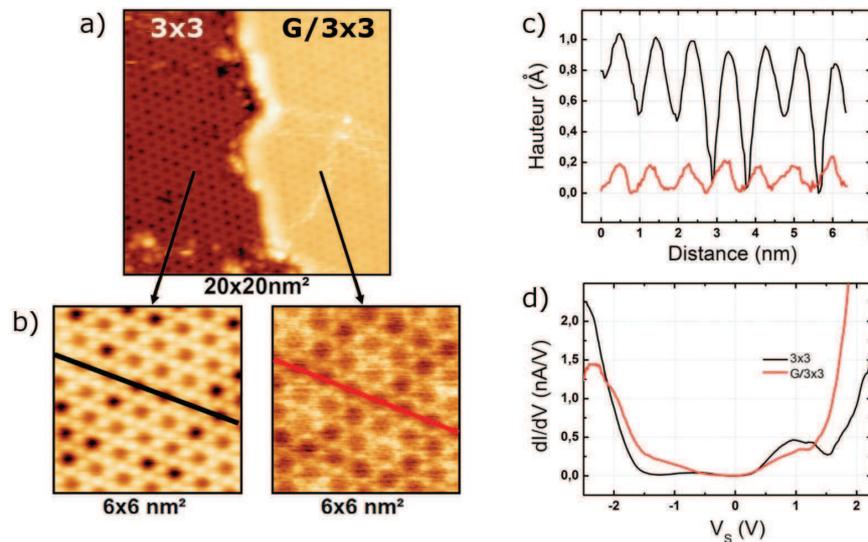


FIGURE A.1: *Étude expérimentale de la transparence du graphène dans le cas d'un îlot $G/3 \times 3$. (a) Image STM d'une jonction entre un îlot $G/3 \times 3$ (droite) et la reconstruction (3×3) non recouverte de graphène (gauche). Paramètres d'imagerie : $V_S = -2,5$ V, $I_t = 1,0$ nA. (b) zooms sur l'image (a) montrant le contraste sur la surface (3×3) et $G/3 \times 3$. (c) profils mesurés sur les figures (b), le long des lignes indiquées (noir : (3×3), rouge : $G/3 \times 3$). (d) Spectres de conductance tunnel acquis sur la zone de la figure (a). Paramètres de stabilisation : $V_{stab} = -2,5$ V, $I_t = 1,0$ nA. On compare les deux surfaces (3×3) (noir) et $G/3 \times 3$ (rouge) (spectres moyennés spatialement sur 190 points).*

A.2 Interprétation des résultats expérimentaux

La possibilité de sonder des états sous la surface d'un échantillon par STM est rare mais a été observée sur d'autres systèmes que le graphène sur substrat, dans le cas de couches isolantes déposées sur des surfaces métalliques. Par exemple, un monoplan de Xe (ou un biplan de NaCl [3]) sur la surface Cu(111) est électroniquement transparent à basse tension, il est alors possible de sonder l'état de Shockley de la surface Cu(111). Il a de plus été mesuré que la décroissance de la partie évanescence de la fonction d'onde de l'état de Shockley du Cu est plus lente à travers la couche de Xe que dans le vide [4].

De la même manière que dans les systèmes d'isolants sur métaux [5], l'atténuation plus lente du module de la fonction d'onde des états de la reconstruction peut s'expliquer comme la conséquence de la modification du potentiel électrostatique à l'extérieur du substrat par la présence du graphène. Nous allons décrire cet effet pour le système $G/3 \times 3$ à l'aide d'un modèle simple. Pour commencer, comme nous avons montré au chapitre 4 que l'interaction graphène/ (3×3) est très faible, nous considérons que seule la partie évanescence de la fonction d'onde des états de la reconstruction est affectée par cette modification. Le graphène est représenté comme un puits de potentiel de largeur $d = 3,3 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire la distance interplan dans le graphite) et de profondeur déterminée par V_b ($V_b = 0 \text{ eV}$ correspond à l'absence de graphène). Une représentation schématique du potentiel vu par un électron de la reconstruction est donnée en insert de la figure A.2. La figure A.2 montre le résultat de la résolution de l'équation de Schrödinger pour un électron d'énergie $E = 6 \text{ eV}$ par rapport au niveau du vide (c'est-à-dire à $1,5 \text{ eV}$ - 2 eV du niveau de Fermi, valeurs proches de la situation expérimentale). On considère les électrons avec $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$, c'est-à-dire les états de plus grande extension perpendiculaire à la surface. En fixant l'amplitude de l'onde à l'interface graphène/reconstruction (en $x = 0$), on compare le cas avec et sans graphène, en considérant le décalage en distance Δx , du point en lequel le module de la fonction d'onde prend une certaine valeur, choisie comme référence. Ainsi, plus la barrière de potentiel est abaissée par le graphène (pour V_b croissant), plus l'extension de la fonction d'onde en x est grande et Δx est donc une fonction de fond continu croissant, positif. Remarquons qu'il apparaît une résonance en $V \approx 8 \text{ eV}$. Cette résonance provient de l'apparition d'états liés dans le puits de potentiel. En raison de la simplicité de notre modèle, sa prise en compte n'est pas pertinente et nous nous concentrons sur l'allure générale du fond continu de la courbe. On obtient ainsi que Δx est de l'ordre de quelques \AA . En termes d'ordre de grandeur, ce modèle permet donc d'expliquer l'amplification du signal de la reconstruction par le graphène que nous avons mesurée expérimentalement. Nous nous limitons à des considérations d'ordre de grandeur en raison des approximations de ce modèle. nous négligeons notamment le terme de potentiel image du potentiel extérieur ainsi que la structure de bande électronique du graphène qui présente un gap d'états pour $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ entre -3 eV et $+3 \text{ eV}$ pour du graphène non dopé (voir chapitre 1, figure 1.3).

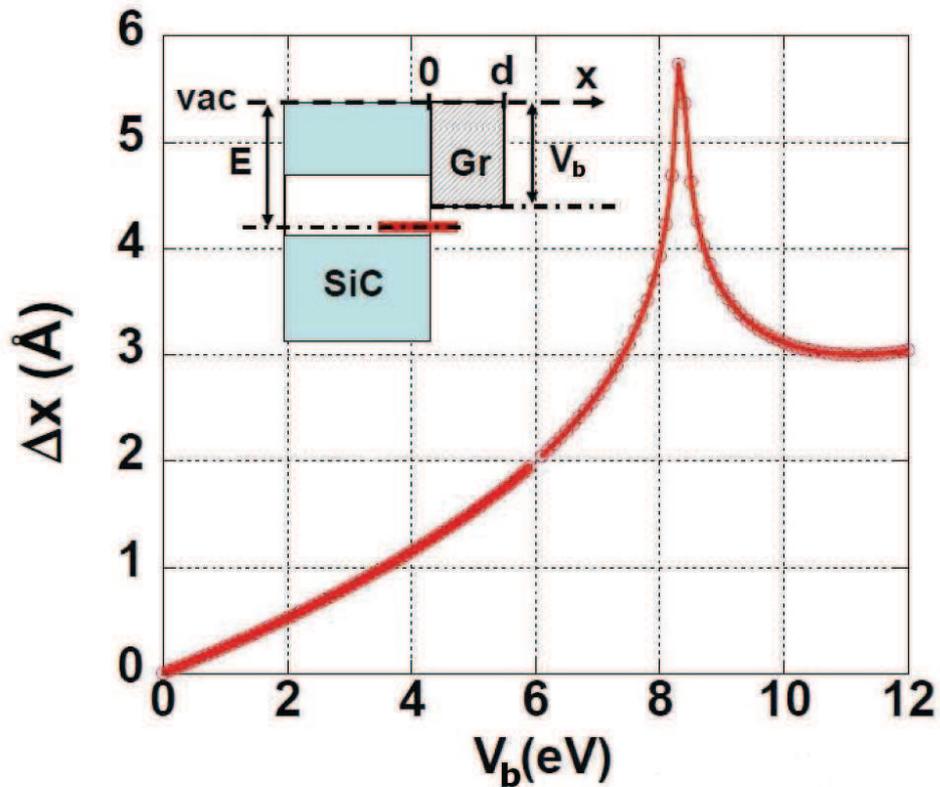


FIGURE A.2: *Modèle d'interprétation du phénomène de transparence du graphène sur SiC à haute tension tunnel basé sur la modification du potentiel à la surface de la reconstruction par la présence du graphène. Insert : Représentation schématique du profil de potentiel à la surface (en considérant des interfaces abruptes) vu par un électron d'énergie E de la reconstruction du SiC. Le plan d'interface graphène/reconstruction est situé à $x = 0$. La présence du graphène est modélisée par un puits de potentiel de largeur $d = 3,3 \text{ \AA}$ et de profondeur décrite par V_b , modifiant ainsi le potentiel à la surface du SiC. Graphique : représentation du décalage Δx , par rapport au cas sans graphène ($V_b = 0$), du point en lequel le module de la fonction d'onde de l'état de surface provenant de la reconstruction (3×3) prend une valeur choisie comme référence, en fonction de V_b .*

Bibliographie

- [1] G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, E. A. A. Jarvis, M. D. Stiles, T. Li, P. N. First, and J. A. Stroscio. Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(23) :235416, 2007.
- [2] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J.-Y. Veillen. Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76(4) :041403(R), 2007.
- [3] J. Repp, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Snell's law for surface electrons : Refraction of an electron gas imaged in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :036803, 2004.
- [4] J.-Y. Park, U. D. Ham, S.-J. Kahng, Y. Kuk, K. Miyake, K. Hata, and H. Shigekawa. Modification of surface-state dispersion upon Xe adsorption : A scanning tunneling microscope study. *Phys. Rev. B*, 62 :R16341, 2000.
- [5] M. I. Sumetskii and H. U. Baranger. Studying the insulator-conductor interface with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 66(11) :1352, 1995.

Annexe B

Tentatives de détermination de la structure atomique de la reconstruction $6\text{H-SiC}(000\bar{1})(3 \times 3)$ par calculs *ab initio*

Cette annexe a pour but de présenter les essais de détermination par l'intermédiaire de calculs *ab initio* de la structure atomique de la reconstruction $6\text{H-SiC}(000\bar{1})(3 \times 3)$ observée en STM sur nos échantillons dans les zones non graphitisées et à l'interface des îlots $G/3 \times 3$. Nous avons tout d'abord testé le modèle de structure proposé par Hoster et coll. [1] dans leur article présentant les premières images STM de cette surface. Nous verrons ensuite un test de relaxation de la structure idéale (volume tronqué). Enfin, nous avons considéré une structure inspirée du modèle DAS (pour dimer-adatom stacking fault). Ce modèle décrit la célèbre reconstruction (7×7) de la surface $\text{Si}(111)$ [2]. Il peut être étendu à des reconstructions de taille $(2n + 1 \times 2n + 1)$ et nous l'avons donc adapté pour obtenir une périodicité en (3×3) du $\text{SiC}(000\bar{1})$. Nous présenterons un test de relaxation de cette géométrie. Les résultats contenus dans cette annexe sont en cours de publication dans la revue J. Phys. D.

B.1 Structure inspirée du modèle de Hoster et coll.

La figure B.1 (a) montre un rappel de la caractérisation en STM de la reconstruction (3×3) . Les deux images sont acquises simultanément, en états pleins/vides. Les différents sites A, B et C définis par Hoster et coll. [1] ont été reportés sur l'image. La reconstruction présente trois taches autour du site A en états pleins et une tache en états vides sur le site A. Le modèle que Hoster et coll. [1] ont proposé à partir des images STM est présenté figure B.1 (b). Il consiste en un biplan partiel de SiC, composé de 10 atomes par cellule, qui saturent 7 liaisons pendantes sur les 9 de la surface idéale (volume tronqué). Au final, il subsiste 5 liaisons pendantes demi-pleines par cellule (cercles rouges pointillés figure B.1 (b)). On remarque que ce modèle n'est pas très performant en matière de réduction du nombre de liaisons pendantes. De plus, un nombre impair de liaisons pendantes mène a priori à une surface métallique, ce qui n'est pas le cas de la surface observée en STM (et en photoémission [3]).

Hoster et coll. [1] interprètent les images STM comme la contribution de trois liaisons pendantes des atomes 8, 9 et 10 (figure B.1 (b)). Les trois orbitales vides correspondantes

seraient rassemblées pour former la tache sur le site A. Les trois orbitales remplies seraient spatialement séparées pour donner les trois taches visibles en STM autour du site A (voir représentation schématique figure B.1 (c)). L'absence de signal fort sur les sites B et C en STM, alors que le modèle y attribue des liaisons pendantes demi-pleines, est expliquée par la profondeur des sites considérés. De plus, une redistribution possible de la charge est invoquée par les auteurs.

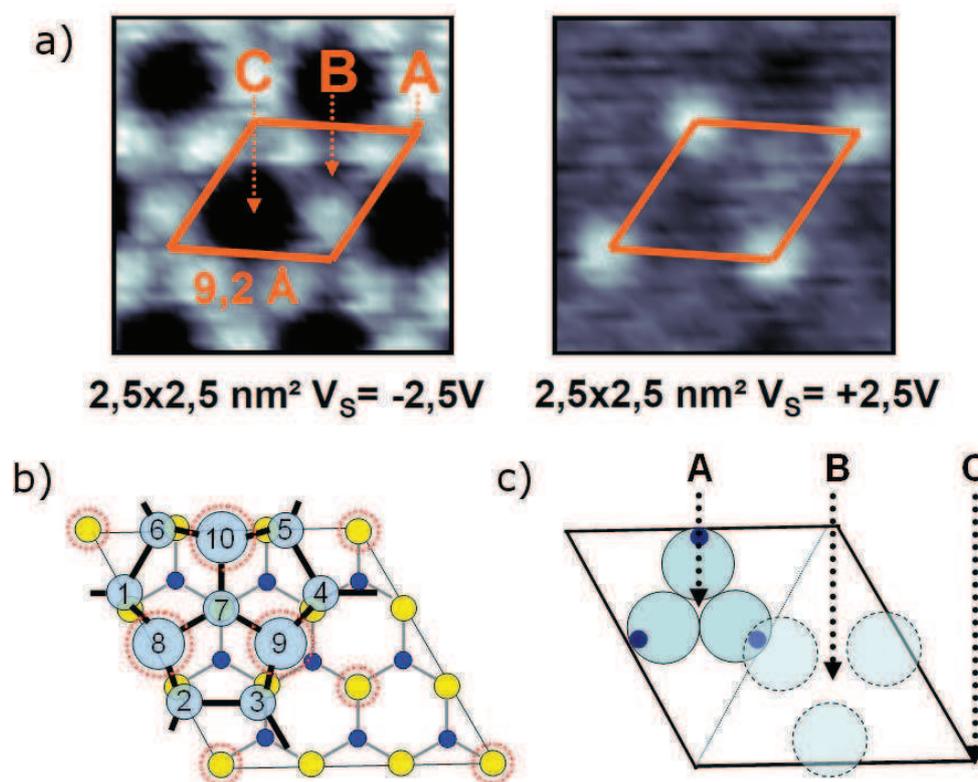


FIGURE B.1: Le modèle de structure de Hoster et coll. [1] (a) Images STM simultanées états pleins/vides de la reconstruction (3×3). La maille élémentaire est reportée sur l'image. On identifie les trois sites A, B et C définis par Hoster et coll. [1] (b) Modèle de structure de Hoster et coll. [1] La taille des atomes correspond à leur hauteur, les plus gros sont situés les plus près de la surface. Le dernier biplan Si-C du volume est représenté (bleu : Si, jaune : C). Les atomes du biplan partiel correspondant à la reconstruction sont représentés en bleu clair et numérotés. Les sites présentant une liaison pendante demi-pleine sont repérés par des cercles pointillés rouge (c) Interprétation des images STM selon Hoster et coll. [1], basée sur la répartition spatiale des orbitales des atomes 8, 9, 10 (matérialisés par 3 points bleus). En états vides, ces orbitales (cercles pleins) sont rassemblées autour du site A pour ne former qu'une tache. En états pleins, les trois orbitales (cercles pointillés) se séparent pour former les trois taches autour du site B.

Dans leur article, Hoster et coll. [1] ne discutent pas la nature des atomes de la reconstruction. Dans notre étude, nous avons choisi de construire la reconstruction à partir d'un biplan de SiC. Ainsi, les atomes numérotés 8, 9 et 10 sont des atomes de C, les autres sont des atomes de Si. Dans la supercellule de calcul, ce biplan partiel repose sur 4 biplans de SiC. Les liaisons pendantes de la face inactive de la cellule sont passivées par de l'hydrogène.

Cette structure a montré d'importants problèmes de convergence et nous n'avons pas

réussi à obtenir de structure qui satisfasse les critères de convergence en forces résiduelles et en énergie totale. Néanmoins, il est intéressant d'analyser les tendances générales dans les mouvements des atomes, et comment ceux-ci autorisent ou non la formation de liaisons entre les atomes. Ainsi, après des centaines de pas de relaxation, des liaisons se forment en effet entre les atomes (1,8, 2), (3, 9, 4) et (6, 10, 5) (définis dans la figure B.1 (b)). L'atome 7 forme des liaisons avec les atomes 8, 9 et 10. La reconstruction est reliée à la surface du volume tronqué à travers les atomes 1 et 6. Cependant, à la différence du modèle, l'atome 7 ne forme pas de liaison avec son voisin C du volume. Un point important est que les liaisons autour des sites C et B attendues par Hoster et coll. ne se forment pas (entre les atomes (3, 6), (1, 4) et (5, 2)). Cela suggère que cet arrangement géométrique est incompatible avec les rayons covalents du Si et du C. En effet, la liaison entre les atomes 1 et 6 était présente dans la configuration initiale mais a dû être brisée pour former les liaisons entre les couples d'atomes (1, 8) et (6, 10).

B.2 Structure relaxée de la surface correspondant au volume tronqué

Nos calculs en supercellule (1×1) de la surface idéale (volume tronqué) sont en accord avec ceux obtenus par Sabisch et coll. [4] Au cours de la relaxation, la corrugation du dernier biplan Si-C diminue fortement (de $0,61 \text{ \AA}$ à $0,35 \text{ \AA}$). Ce biplan s'éloigne légèrement du biplan Si-C sous-jacent (la distance entre biplans passe de $1,91 \text{ \AA}$ à 2 \AA). Concernant la structure électronique, les liaisons pendantes des atomes de C en surface donnent naissance à une bande peu dispersive située au niveau de Fermi.

Pour un calcul de cette surface dans une supercellule en (3×3) par rapport à la maille en surface du SiC (bulk tronqué), une distorsion de la surface apparaît, avec une corrugation de $0,2 \text{ \AA}$. Cette corrugation s'accompagne de modifications de la structure électronique, notamment le dédoublement de la bande associée aux liaisons pendantes des atomes de C en surface, sans toutefois aboutir à une surface semiconductrice. Signalons que cette structure présentait quelques difficultés de convergence, concernant la minimisation des forces dans le plan de Si. En conclusion, la surface idéale relaxée ne décrit pas la géométrie de la reconstruction observée expérimentalement.

Nous avons aussi testé des configurations comportant trois adatoms de Si par supercellule en (3×3) du SiC. Leur position préférentielle correspond au site $H3$ (énergies totales par supercellule : $H3 = -577,19917 \text{ eV}$, $T4 = -576,84598 \text{ eV}$, Top : instable). Remarquons que ce comportement est différent de celui d'autres semiconducteurs tétraédriques (Si, Ge) pour lesquels les adatoms sur la surface (111) occupent préférentiellement les sites $T4$ de coordination supérieure [5]. Ce résultat surprenant est néanmoins cohérent avec nos résultats concernant la reconstruction (2×2) (voir chapitre 5). Ces structures ne permettent pas de décrire les résultats expérimentaux, la structure réelle est donc vraisemblablement plus complexe.

B.3 Structure inspirée du modèle dimer-adatom stacking fault (DAS)

Dans le modèle DAS en (3×3) par rapport au volume tronqué, la géométrie de la reconstruction (figure B.2 (a)) consiste en deux biplans et deux adatoms. La moitié de la cellule présente un empilement fauté. En s'inspirant de la structure atomique et électronique de la reconstruction (2×2) , nous avons choisi un adatome de Si et un adatome de C, afin d'induire un transfert de charge entre eux. Ceci permettrait d'obtenir une asymétrie états pleins/vides des deux moitiés de la cellule unité. De plus, d'après les résultats sur la surface Si(111), la demi-cellule en empilement fauté est la plus chargée [5], on choisit donc d'y placer l'adatome de C. Pour cette configuration, il a été possible d'atteindre les critères de convergence en énergie et en forces résiduelles ($< 0,01$ eV/Å). Nous avons ainsi pu voir que la structure électronique qui en résulte (figure B.2 (b)) ne correspond pas aux résultats obtenus en STM. La DOS totale présente des pics, dont on représente la répartition spatiale, sous forme de cartes de densité d'états intégrée sur la largeur en énergie du pic considéré. Les cartes obtenues comportent une unique tache pour l'adatome de C en états pleins et une unique tache pour l'adatome de Si en états vides. Elles ne reproduisent donc pas l'aspect des images STM et ce modèle peut être éliminé.

Il apparaît donc, comme indiqué dans le texte principal, qu'il n'existe pas à ce jour de modèle concluant pour la structure de la surface $6\text{H-SiC}(000\bar{1})(3 \times 3)$.

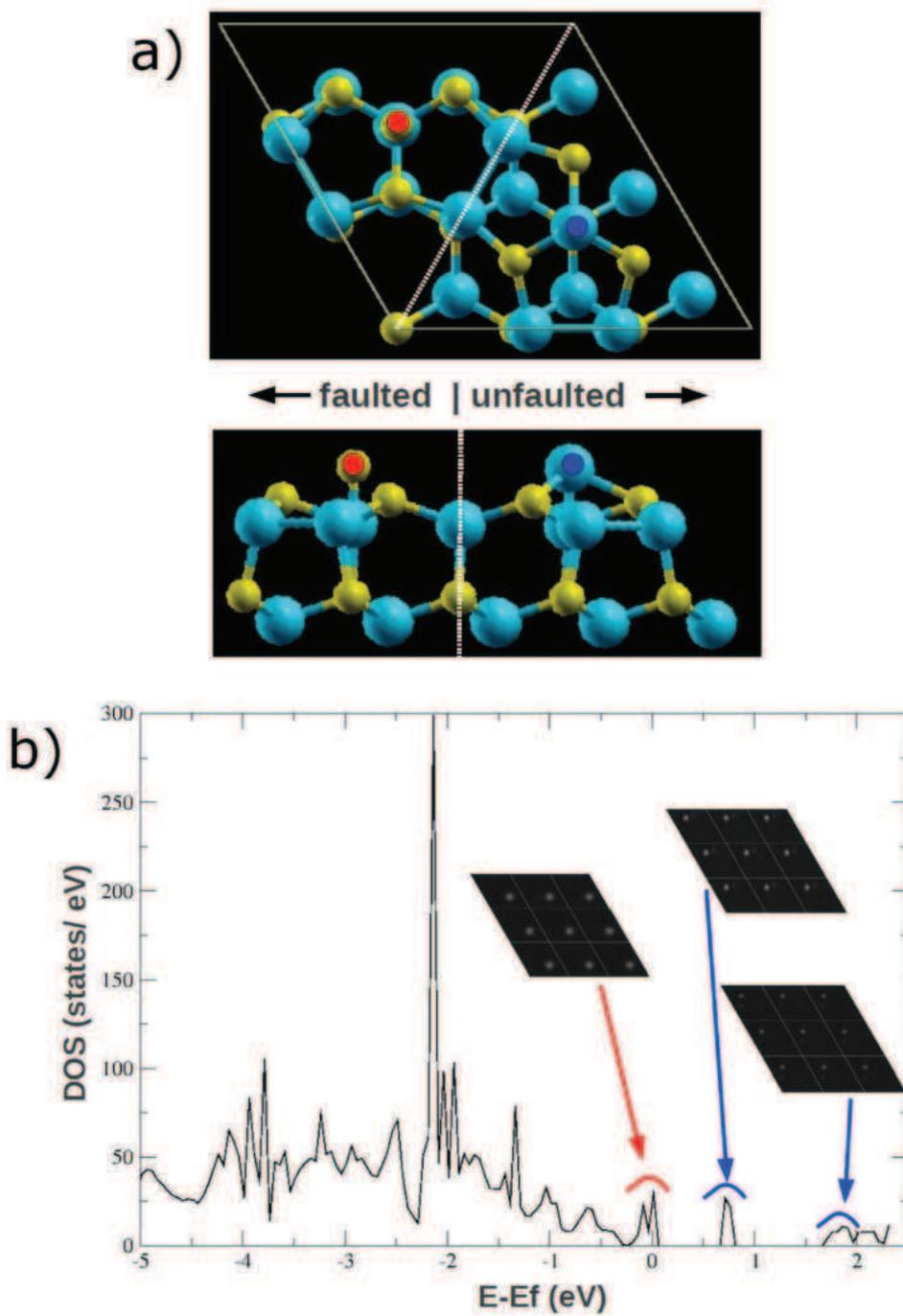


FIGURE B.2: Le modèle DAS adapté à la surface $\text{SiC}(000\bar{1})(3 \times 3)$. (a) Structure relaxée en vue de dessus et de côté (la supercellule de calcul contient 3 biplans Si-C supplémentaires pour simuler le volume, la face inactive est passivée à l'hydrogène). Les atomes de C sont repérés en jaune, les atomes de Si en bleu. (b) Densité d'états totale calculée pour ce système (grille de points $k 3 \times 3 \times 2$). Insert : cartes de densité d'états $|\Psi|^2$ intégrée sur les plages d'énergie indiquées par les flèches. Les couleurs rouge et bleu correspondent à l'adatome de C et de Si respectivement.

Bibliographie

- [1] H. E. Hoster, M. A. Kulakov, and B. Bullemer. Morphology and atomic structure of the 6H-SiC(000 $\bar{1}$) 3×3 surface reconstruction. *Surf. Sci. Lett.*, 382 :658, 1997.
- [2] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. *Surf. Sci.*, 164(367), 1985.
- [3] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77(15) :155303, 2008.
- [4] M. Sabisch, P. Krüger, and J. Pollmann. Ab initio calculations of structural and electronic properties of 6H-SiC(0001) surfaces. *Phys. Rev. B*, 55 :10561, 1997.
- [5] I. Štich, K. Terakura, and B. E. Larson. First-principles finite-temperature characterization of dynamics of the Si(111)- 7×7 . *Phys. Rev. Lett.*, 74 :4491, 1995.

Annexe C

Données complémentaires concernant les calculs *ab initio* du graphène sur $SiC(000\bar{1})(2 \times 2)$ avec défauts à l'interface

La supercellule utilisée pour les calculs de la structure $G/2 \times 2$ avec défaut à l'interface contient quatre restatomes et permet donc quatre positions différentes pour le défaut que constitue l'adatome d'hydrogène. Nous avons appelé ces quatre configurations C1, C2, C3 et C4 (voir figure 5.16). En considérant la position du défaut par rapport au réseau du graphène, la configuration C2 se distingue des trois autres configurations. Cependant, la figure C.1 montre que cela n'a pas de conséquence importante sur la densité d'états totale calculée, les densités d'états obtenues étant très similaires pour les quatre configurations.

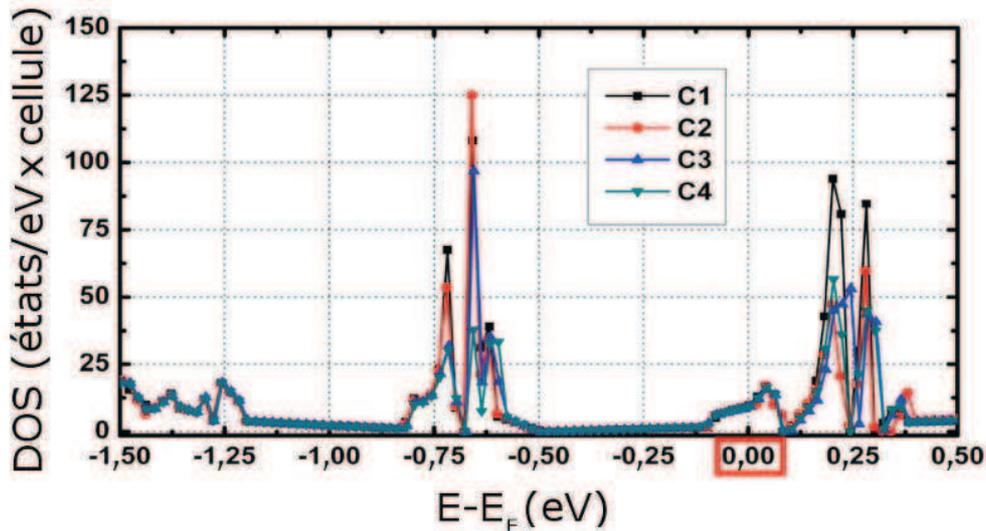


FIGURE C.1: Densité d'états totale pour les quatre configurations de défauts présentées dans la figure 5.16 du chapitre 5. L'intégration en k sur la première zone de Brillouin est faite sur une grille de $6 \times 6 \times 5$ points.

La figure C.2 présente la comparaison des structures de bandes calculées pour les configurations C1 (figure C.2 (a)) et C2 (figure C.2 (b)). En cohérence avec le calcul de DOS

totale, la différence de structure électronique entre les deux configurations est très faible, on remarque sur les zooms au point K de la zone de Brillouin (insert) qu'un gap plus grand apparaît dans la configuration C2 ($\approx 30 \text{ meV}$ au lieu de $\approx 15 \text{ meV}$). Ce gap reste néanmoins très faible.

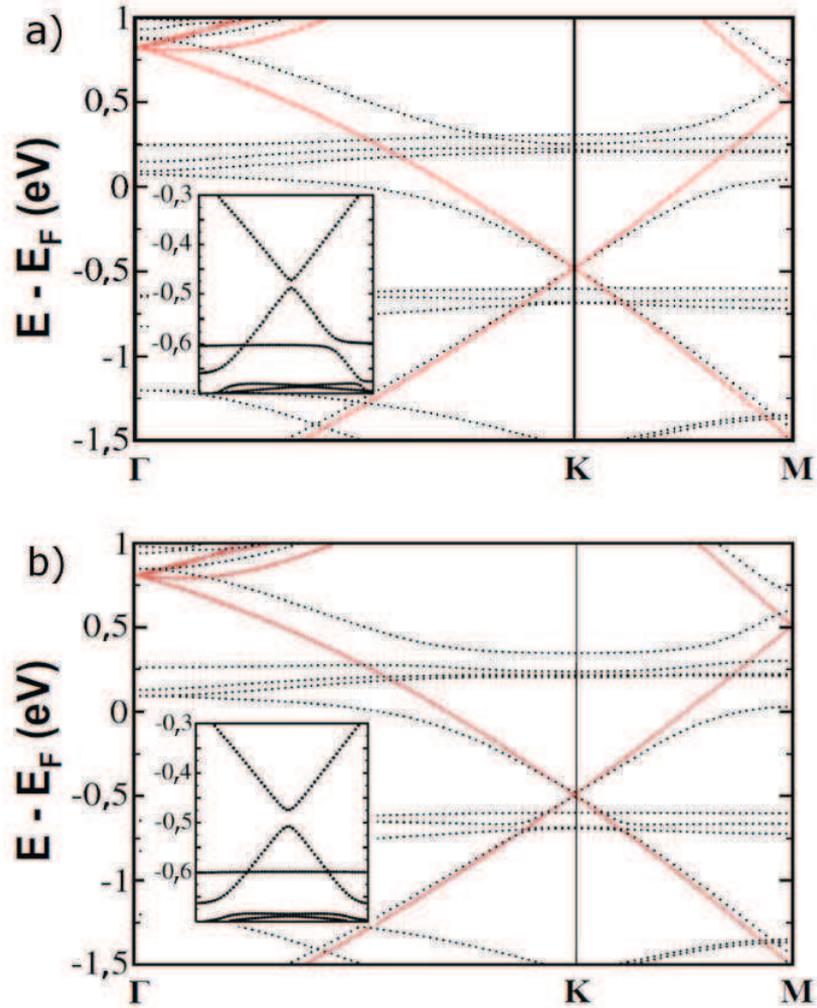


FIGURE C.2: Comparaison des structures de bandes calculées pour les configurations C1 (a) et C2 (b). Dans chaque cas, la structure de bande du graphène idéal, calculée dans la supercellule 5×5 , est reportée en rouge et un zoom au point K est donné en insert.

Etude de l'interface graphène – SiC(000-1) (face carbone) par microscopie à effet tunnel et simulations numériques ab initio

Le graphène est un cristal bidimensionnel composé d'atomes de carbone arrangés sur un réseau en nids d'abeille. Ce matériau présente des propriétés électroniques intéressantes tant au niveau fondamental qu'en vue d'applications avec notamment une structure de bande exotique en « cône de Dirac » et de grandes mobilités de porteurs. Sa fabrication par graphitisation du SiC est particulièrement adaptée aux applications électroniques. Nous avons étudié ce système par microscopie à effet tunnel (STM) et simulations numériques ab initio avec comme objectif la caractérisation au niveau atomique de l'interface graphène - SiC(000-1) (face carbone) et l'étude de l'impact du substrat sur la structure électronique du graphène. Après un chapitre introductif à la thématique du graphène, suivi d'un chapitre présentant les deux techniques utilisées au cours de ce travail, nous présentons nos échantillons faiblement graphitisés obtenus sous ultra-vide. Nous avons identifié deux types d'interfaces, les reconstructions natives de la surface du SiC(000-1) appelées $(2 \times 2)_C$ et (3×3) , sur lesquelles reposent les îlots monoplan de graphène, avec un fort désordre rotationnel donnant lieu à des figures de moiré sur les images STM. Nous montrons par imagerie STM et spectroscopie tunnel que l'interaction graphène/ (3×3) est très faible. Nous étudions ensuite le cas d'interaction plus forte graphène/ (2×2) successivement du point de vue des états du graphène et des états de la reconstruction, dans l'espace direct et réciproque, de façon expérimentale et théorique. Enfin, nous considérons l'effet de défauts observés par STM à l'interface des îlots sur (2×2) , modélisés par des adatoms d'hydrogène, sur le dopage et la structure de bande électronique du graphène.

Mots clés : graphène, calculs ab initio, microscopie à effet tunnel, carbure de silicium, physique des surfaces, structure de bande, interface, défauts

Investigation of the graphene - SiC(000-1) (carbon face) interface using scanning tunneling microscopy and ab initio numerical simulations

Graphene refers to a two-dimensional crystal made of carbon atoms arranged on a honeycomb lattice. This material presents interesting electronic properties regarding fundamental physics as well as industrial applications, such as an exotic low-energy band structure and high charge carrier mobility. Its fabrication through the graphitization of SiC is a promising method for electronics. We studied this system using scanning tunnelling microscopy (STM) and ab initio numerical simulations with the aim of characterizing the graphene - SiC(000-1) (carbon face) interface and studying the impact of the substrate on graphene's electronic structure.

After an introduction to the graphene topic and a description of our investigation techniques, we present our lightly graphitized samples obtained under ultra-high vacuum. We identify two interface structures, the native SiC(000-1) surface reconstructions named $(2 \times 2)_C$ and (3×3) , on top of which lie graphene monolayer islands with a high rotational disorder leading to various moiré patterns on STM images. Using STM, we show that the graphene/ (3×3) interaction is very weak. We then study the stronger graphene/ (2×2) interaction successively from the point of view of the graphene and the reconstruction states, in the direct and reciprocal space, using both our experimental and theoretical methods. Finally, we consider the impact of interfacial defects observed by STM through graphene/ (2×2) islands and modelled with hydrogen adatoms on the electronic band structure and doping of graphene.

Keywords: graphene, ab initio calculations, scanning tunnelling microscopy, silicon carbide, surface physics, band structure, interface, defects