



HAL
open science

Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM

José Antonio Morán Meza

► **To cite this version:**

José Antonio Morán Meza. Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI; Université nationale d'ingénierie (Lima), 2013. Français. NNT : 2013PA112241 . tel-00961600

HAL Id: tel-00961600

<https://theses.hal.science/tel-00961600v1>

Submitted on 20 Mar 2014

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.



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : 107

Laboratoire de CEA-Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces

DISCIPLINE Physique

THÈSE DE DOCTORAT

soutenu le 16/10/2013

par

José Antonio MORÁN MEZA

**Propriétés structurales et électroniques du
graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie
combinée STM/AFM**

**Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :**

Jacques COUSTY
Abel GUTARRA

Chercheur (CEA)
Chercheur (Université National d'Ingénierie-Pérou)

Composition du jury :

*Président du jury :
Rapporteurs :*

Gérald DUJARDIN
Pierre MALLET
Benjamin GREVIN
Abdelkarim OUERGHI
Sylvain LATIL

Directeur de Recherche (Université Paris Sud 11)
Directeur de Recherche (CNRS)
Chargé de Recherche (CNRS)
Chargé de Recherche (CNRS)
Chercheur (CEA)

Examineurs :

Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance envers Jacques Cousty, mon directeur de thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il a placée en moi lorsque, pendant son séjour à Lima (Pérou) dans la conférence international SECTRA 2009, il m'a proposé une thèse de doctorat, au centre CEA-Saclay (France). Son soutien, sa patience et son encouragement constant tout au long de ma thèse m'ont toujours stimulé dans mes investigations expérimentales et théoriques. Les nombreuses questions et discussions dans son bureau et en face d'un tableau blanc sont présentes dans les différentes études de ce manuscrit.

Je souhaite également remercier Abel Gutarra pour son accueil et soutien lors de mes démarches/de tous les jours (constant) au sein du Laboratoire de Matériaux Nanostructurés (LMN) de la Faculté de Sciences de l'Université Nationale d'Ingénierie (UNI) de Lima (Pérou). J'ai commencé ma formation professionnelle dans cette université durant mon master de physique, puis je l'ai continué lors de mon doctorat au CEA de Saclay (France). Merci à vous pour m'avoir transmis votre passion pour la recherche.

Je tiens également à remercier Jérôme Polesel-Maris pour son soutien sans faille au cours des expériences réalisées avec le microscope STM/AFM combiné et les discussions concernant la fabrication de pointes. Son expérience et sa méthode de travail efficace ont largement contribué dans ma formation comme expérimentateur.

De même, merci à Jacques et Jérôme pour les corrections et remarques constructives qui m'ont aidé durant mon travail de thèse.

Je tiens aussi à remercier à Christophe Lubin et François Thoyer pour leur soutien constant, leur sens de l'humour lors de l'élaboration de certains systèmes mécaniques et électroniques, impliqués dans le microscope STM/AFM combiné. À Laurent Van Pham pour leur contribution lors de discussions sur la fabrication de pointes et ses explications concernant différentes boucles d'asservissement de l'AFM basé sur un diapason piézoélectrique. Ça a été un grand plaisir de travailler au CEA/DSM/IRAMIS/SPCSI avec toute cette équipe du laboratoire, très efficace et sympathique. Mes remerciements aussi au Triangle de la Physique, à l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et à la Direction de Relations Internationales (DRI) du CEA pour le financement de ce travail de thèse.

J'exprime ma gratitude aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail de thèse, aux rapporteurs de cette thèse Pierre Mallet et Benjamin Grevin et aux examinateurs Gérald Dujardin, Abdelkarim Ouerghi et Sylvain Latil pour la lecture attentive de mon manuscrit de thèse. Je remercie à Mr. Ouerghi (LPN) qui nous a fourni les échantillons de graphène utilisés lors de ma thèse.

Par ailleurs, je remercie à François PiuZZi, actuel président adjoint de l'association Puya Raimondi, qui a permis que la conférence SPECTRA 2009, voie le jour. C'est lors de cette conférence que j'ai eu l'opportunité de connaître Jacques Cousty. C'est lors de cette rencontre que je lui ai montré mon travail effectué au LMN, concernant la réponse mécanique d'un diapason piezo-électrique sous différentes conditions environnementales. Je le remercie pour

toutes les conversations intellectuellement très stimulantes que nous avons eues, notamment lors de tables rondes dédiées au développement de la physique et plus spécifiquement à l'importance de la microscopie de/à sonde locale, au Pérou, pour l'étude de surfaces à l'échelle nanométrique.

Walter Estrada mérite une mention spéciale: il a mis sa confiance en moi dès le début de mon master au Pérou. Walter Estrada et Abel Gutarra n'ont pas hésité à m'aider pour que je puisse participer à plusieurs événements scientifiques de physique et de nanotechnologie, dans diverses universités péruviennes.

Je souhaiterai remercier à Serge Palacin, chef du Service de Physique et de Chimie de Surfaces et d'Interfaces (SPCSI), pour m'avoir accueilli dans le centre CEA-Saclay. Merci au personnel administratif, notamment Catherine Julien et Christine Prigian pour s'occuper aimablement de la gestion de mon séjour en France et de mes différentes missions en France. Merci à Pascal Viel, Bruno Jousset et Frantz Martin pour leur aide dans l'utilisation du microscope électronique à balayage, ce qui a permis d'observer la géométrie des pointes fabriquées et utilisées lors de mes expériences avec le microscope STM/AFM combiné; aux travailleurs du service mécanique Sylvain Foucart et informatique Frédéric Merlet qui n'ont pas hésité à m'aider quand j'en avais besoin. Mes remerciements également à Ludovic Tortech, Bruno Delomez, Yasmina, Yannick Dappe, Ahmed Hamraoui, Bruno Lectard et à mes amis thésards et stagiaires que j'ai eu l'occasion de rencontrer et avec qui j'ai pu partager de bons moments au sein du service SPCSI (Parwana, Amandine, Uros, Jiale, Julien, Vincent, Ali, Jonathan, Marine, Nessima, Noemi, Jean, Marine et Rocio). Merci pour leur amitié et leur bonne humeur que je garde à l'esprit.

Je ne saurais terminer ce avant-propos/ces remerciements sans faire un clin d'œil à tous mes autres amis avec qui j'ai partagé mes moments de joie et de galère: Un grand merci à José, Alex, Xavier, Fernando et Pablo, leur amitié au début de la thèse, pour me faire sentir que pour vous je suis plus qu'un ami et pour tous ces weekends à Paris dont vous nous avez fait profiter. Merci à mes autres amis qui j'ai connu en France: Laure, Cécile, Sabina, Frank, Mario, Hanz, Fredy, Myke, Jesús, Julio, Jhony, Enrique, Jesua, Favio, Álvaro, Igor, Alejandro, Ronald, Nestor, Isabel, Juan Manuel et Nicolas, pour partager de bons moments autour d'un pique-nique à Paris. Mes amis du LMN : Elizabeth, Alejandra, Magaly, David, Alan, Luis, Manuel et Kevin et mes amis de mon quartier au Pérou: Jhon, Oscar, Walter, Victor, Roger, Claudia, Jenny et Zaida. Un remerciement aussi à Marcel et Françoise Lahmani pour m'accueillir très aimablement dans sa maison et pour avoir partagé plusieurs dîners et conversations très agréables.

Pour finir, je tiens à remercier ma sœur Karen, mes parents Fernando et Adelina, mes tantes Marlene et Maria et toute ma famille. Merci de se préoccuper de moi à travers la distance, et pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles.

Abréviations et acronymes

ITO	: Indium Tin Oxide
LCD	: Liquid-Crystal Display
HOPG	: Highly Ordered Pyrolytic Graphite
CVD	: Chemical Vapor Deposition
SiC	: Silicon Carbide
UHV-RT	: Ultra High Vacuum-Room Temperature
STM	: Scanning Tunneling Microscopy
AFM	: Atomic Force Microscopy
STM/AFM	: Combined Scanning Tunneling Microscopy/Atomic Force Microscopy
DFM/STM	: Combined Dynamic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy
VT-AFM	: Variable Temperature-Atomic Force Microscope
NSOM	: Near Scanning Optical Microscopy
EFM	: Electrostatic Force Microscopy
MFM	: Magnetic Force Microscopy
SEM/MEB	: Scanning Electron Microscopy(Microscopie Électronique à Balayage)
TEM/MET	: Transmission Electron Microscopy/Microscopie Électronique à Transmission
XRD	: X-Ray Diffraction
LEED	: Low Energy Electron Diffraction
ARPES	: Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
DLEE au NF	: Densité Locale d'États Électroniques au voisinage du Niveau de Fermi
DET	: Densité d'États Totale
DFT	: Density Functional Theory
CGF	: Contribution Globale de Forces
E_F	: Energie de Fermi
PZT	: Titano-Zirconate de Plomb
EEC	: Émission électronique par Effet de Champ
DSP	: Densité Spectrale de Puissance

Table de matières

1	Introduction	2
2	État de connaissances du graphène et du carbure de silicium (SiC).....	8
2.1	Graphène	8
2.1.1	Structure cristalline	8
2.1.2	Structure électronique	9
2.2	Carbure de silicium (SiC)	10
2.2.1	Structure cristalline (polytypes).....	10
2.2.2	Structure du 6H-SiC(0001).....	11
2.3	Méthode de préparation du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001)	12
2.3.1	Travaux sur la graphitisation à partir du substrat SiC.....	12
2.3.2	Modes de préparation.....	12
2.3.2.1	Préparation contrôlée par recuit sous vide.....	12
2.3.2.2	Préparation par recuit sous argon.....	13
2.3.3	Séquence de croissance du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) par recuit sous vide	14
2.3.3.1	Reconstructions: (1x1), (3x3), ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et ($6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$)R30°	14
2.3.3.2	Croissance de graphène	15
2.3.3.3	Hauteurs de marche mesurées par STM et AFM.....	21
2.4	Modèles théoriques de la reconstruction $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$R30° du SiC(0001) recouverte de graphène.....	21
2.4.1	Modèle théorique de Varchon et al.	22
2.4.2	Modèle théorique de Kim et al.	24
2.5	Intérêt du microscope STM/AFM combiné	26
2.6	Déformation du graphite induite par la pointe	27
3	Techniques et méthodes expérimentales	31
3.1	Microscopie à effet tunnel.....	31
3.1.1	Modèle de barrière de potentiel rectangulaire unidimensionnel sans tension de polarisation appliqué	31
3.1.2	Modèle unidimensionnel avec un potentiel appliqué (Modèle de Simmons)	33
3.1.3	Approximation de Bardeen.....	34
3.1.4	Approximation de Tersoff et Hamann	35
3.1.5	Fonctionnement expérimental du STM.....	37
3.1.6	Importance de la dépendance exponentielle du courant tunnel dans l'obtention des images STM à haute résolution	38
3.2	Microscopie à force atomique	38
3.2.1	Interactions pointe-surface	39
3.2.1.1	Forces de van der Waals	39

3.2.1.2	Force électrostatique due aux charges de surface	42
3.2.1.3	Force chimique de courte portée.....	43
3.2.1.4	Force totale et gradient de force.....	44
3.2.2	Principaux modes d'opération de l'AFM.....	46
3.2.2.1	AFM en mode contact	46
3.2.2.2	AFM par modulation d'amplitude (AM-AFM)	47
3.2.2.3	AFM par modulation de fréquence (FM-AFM).....	48
3.2.3	Fonction instrumentale de la pointe-surface en AFM.....	53
3.2.3.1	Effet du demi-angle θ d'une pointe conique.....	54
3.2.3.2	Effet du rayon de courbure local de la pointe R	54
3.2.4	Importance de l'apex de la pointe en AFM.....	56
3.2.5	Le diapason piézoélectrique comme capteur de force dans un AFM	57
3.2.5.1	Premières applications du diapason piézoélectrique	57
3.2.5.2	Le capteur qPlus	57
3.2.5.3	Avantages du capteur qPlus par rapport au cantilever classique	58
3.3	Le microscope STM/AFM combiné basé sur un capteur qPlus	58
3.3.1	Les premières tentatives et mesures simultanées.....	58
3.3.2	Modes de fonctionnement	59
3.3.2.1	STM statique	59
3.3.2.2	STM dynamique.....	59
3.3.2.3	AFM en mode modulation de fréquence (FM-AFM)	60
3.3.3	Caractéristiques de l'apex de la pointe en STM/FM-AFM.....	62
3.4	Dispositif expérimental	63
3.4.1	La chambre UHV du microscope	63
3.4.2	La tête du microscope	64
3.4.3	Modification du microscope standard UHV-VT AFM d'Omicron	67
3.4.3.1	Adaptation du diapason au trépied Omicron standard	67
3.4.3.2	Deux nouveaux préamplis	67
3.5	Fabrication du capteur qPlus	68
3.5.1	Collage du diapason piézoélectrique sur le trépied Omicron modifié.....	68
3.5.2	Fabrication de pointes: description générale et techniques de fabrication.....	69
3.5.2.1	Pointes en Pt/Ir	69
3.5.2.2	Pointes en fibre de carbone.....	72
3.5.3	Caractérisation de pointes	74
3.5.3.1	Emission électronique par effet de champ et le circuit électronique de mesure.....	74
3.5.4	Longueur de pointes.....	76
3.5.5	Collage de la pointe dans le diapason	77
3.6	Préparation des échantillons de graphène.....	78
3.6.1	Échantillons de graphène obtenus par recuit du SiC sous vide et sous argon.....	78

3.6.1.1	Premiers échantillons de graphène (fin 2010-fin 2012): petites terrasses planes.....	78
3.6.1.2	Seconds échantillons de graphène (fin 2012-début 2013): grandes terrasses planes.....	79
3.6.2	Chambre de préparation des échantillons.....	79
3.7	Expérience avec le microscope STM/AFM combiné sous vide et à température ambiante	81
3.7.1	Approche grossière	81
3.7.2	Mesure de la fréquence de résonance et le facteur de qualité du capteur qPlus..	81
3.7.3	Étalonnage de l'amplitude d'oscillation de la pointe.....	82
3.7.4	Approche fine	83
3.7.4.1	Approche STM statique (ou classique)	83
3.7.4.2	Approche en mode STM dynamique (à pointe oscillante).....	85
3.7.4.3	Approche en mode FM-AFM	85
3.7.5	Conseils pour l'approche de la pointe à la surface	86
3.7.6	Acquisition des images	86
3.7.7	Modification de l'apex de la pointe	87
4	Fabrication et caractérisation de pointes	90
4.1	Pointes en Pt/Ir.....	90
4.1.1	Evolution de l'attaque électrochimique	90
4.1.2	Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	91
4.1.3	Reproductibilité de fabrication	92
4.1.4	Expérience en STM/AFM combinés et explication de la couche isolante dans le cas des pointes en Pt/Ir.....	93
4.1.5	Importance du microscope électronique à transmission (MET).....	94
4.1.6	Justification d'utiliser l'émission électronique par effet champ: Mesure Fowler-Nordheim.....	94
4.1.7	Test des pointes Pt/Ir: Images STM et AFM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001).....	97
4.2	Pointes en fibre de carbone.....	98
4.2.1	Avantages de la fibre de carbone en comparaison au fil de Pt/Ir	98
4.2.2	Evolution de l'attaque électrochimique	99
4.2.3	Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	100
4.2.4	Mesure Fowler-Nordheim	101
4.2.5	Test des pointes en fibre de carbone: Image STM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001).....	102
4.3	Comparaison entre les pointes en Pt/Ir et fibre de carbone et discussion.....	103
4.4	Conclusion	106

5	Surface graphitisée de 6H-SiC(0001) étudiée à l'échelle submicrométrique.....	108
5.1	Petites et grandes terrasses de la surface de 6H-SiC(0001) recouverte de graphène: Images STM et AFM.....	108
5.1.1	Premiers échantillons de graphène préparés par recuit sous vide (petites terrasses).....	108
5.1.2	Seconds échantillons de graphène préparés par recuit sous argon à pression atmosphérique (grandes terrasses).....	110
5.1.3	Discussion.....	111
5.2	Mesure de hauteurs de marche entre terrasses recouvertes de graphène.....	112
5.2.1	Comparaison des hauteurs de marche mesurées par STM et AFM sur une même zone d'étude.....	112
5.2.2	Monocouche et bicouche de graphène	113
5.2.2.1	Image STM	113
5.2.2.2	Image AFM.....	114
5.2.2.3	Discussion.....	115
5.2.3	Marche séparant terrasses lisses et rugueuses: imagerie combinée STM/AFM.....	116
5.2.3.1	Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen.....	116
5.2.3.2	Image STM dynamique et cartographie en gradient de force.....	117
5.2.3.3	Discussion.....	119
5.3	Conclusion	124
6	Analyse par STM/AFM combiné du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001), à l'échelle du nanomètre.....	126
6.1	STM statique	126
6.1.1	Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$	126
6.1.2	Graphène épitaxié sur SiC reconstruit.....	127
6.1.3	Discussion.....	130
6.2	STM/AFM combinés.....	131
6.2.1	Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ à grande échelle	131
6.2.1.1	Image STM dynamique et cartographie en gradient de force.....	131
6.2.1.2	Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen.....	132
6.2.2	Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ à petite échelle	136
6.2.2.1	Image STM dynamique et cartographie en gradient de force.....	136
6.2.2.2	Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen.....	138
6.2.3	Discussion.....	140
6.2.3.1	Inversion de contraste: arguments pour proposer une modèle.....	141
6.2.3.2	Premier modèle	142
6.2.3.3	Second modèle	143
6.2.3.4	Modèle proposé: Justification de l'origine des inversions de contraste	144

6.3	Graphène à haute résolution.....	146
6.3.1	STM dynamique	146
6.3.2	Discussion.....	147
6.3.3	Déformation du graphène induite par la pointe sur l'imagerie STM.....	148
6.3.3.1	Déformation du graphène	149
6.3.3.2	Déformation du graphène et image de la quasi-maille 6x6	150
6.3.3.3	Déformation du graphène et imagerie de la maille de graphène.....	151
6.4	Conclusion	152
7	Conclusion générale	156
	Annexes	160
A	Le facteur de qualité d'un résonateur	160
B	Fonction hypergéométrique conflente de Kummer	161
C	Constante de raideur d'un bras du diapason à quartz	163
	Bibliographie	164
	Résumé.....	170

Chapitre 1

Introduction

1 Introduction

Le graphène qui est un feuillet élémentaire de graphite, consiste en un arrangement périodique et bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique avec une structure en nid d'abeilles. C'est le dernier membre de la famille des allotropes du carbone: diamant, graphite, fullerènes C_{60} , (1985 [1]) et nanotubes (1991 [2]). Pour la première fois en 2004, un feuillet de graphène stable à température ambiante a été obtenu de façon physique par A. Geim et K. Novoselov [3]. Cette expérience a contredit la théorie stipulant qu'un feuillet de graphène était thermodynamiquement instable. Comme ce nouveau matériau élaboré par exfoliation mécanique présente des propriétés remarquables et uniques, ils ont été récompensés par le prix Nobel de physique dès 2010.

Depuis cette découverte, le graphène a été le matériau plus étudié par la communauté scientifique pour ses propriétés physiques nouvelles et uniques. En effet, il possède une haute mobilité électrique supérieure à $2.10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [4,5], un effet Hall quantique anomal [6], une bande interdite modulable (pour le cas d'une bicouche de graphène) [7] et c'est un conducteur transparent [8] puisque, dans la région optique, il absorbe seulement 2.3% de la lumière. Il présente aussi une bonne flexibilité [9] et une excellente tenue mécanique, de plus sa conductivité thermique est dix fois plus élevée que celle du cuivre [10].

En raison de ses propriétés fascinantes, le graphène apparaît comme un matériau très prometteur pour de nombreuses applications technologiques [11]. Sa grande conductivité électrique pourrait être exploitée dans la fabrication de futurs dispositifs nanoélectroniques comme les transistors à effet de champ à haute vitesse [12] qui remplaceraient l'actuelle technologie du silicium qui arrive à ses limites physiques en termes de réduction en taille, de courant de fuite et surtout de dissipation thermique. Le graphène, comme conducteur optiquement quasi-transparent, peut remplacer les oxydes conducteurs transparents (Oxyde d'indium-étain, ITO) des écrans à cristaux liquides (LCD) afin de pallier la pénurie d'indium [13,14] et il apparaît comme un matériau potentiellement très intéressant dans le domaine de cellules solaires [15]. Il existe d'autres applications technologiques du graphène, que nous ne détaillerons pas ici.

L'obtention de graphène de haute qualité sur des grandes surfaces isolantes [16] est une étape importante pour la fabrication de dispositifs électroniques à base de graphène. Jusqu'à présent, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre; la première, développée par l'équipe de Geim [3,17], est basée sur l'exfoliation mécanique à partir d'un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG). Cela permet la fabrication de graphène de façon simple avec une taille typique de plusieurs dizaines de micromètres présentant une faible densité de défauts. Cependant cette technique apparaît mal adaptée à une production industrielle de graphène à grande échelle et de haute qualité. Pour pallier ce problème, plusieurs équipes de

recherche ont développé et utilisé d'autres méthodes de fabrication. Les deux méthodes plus utilisées sont: a) la croissance chimique en phase vapeur (CVD) sur une mince feuille de métal comme Cu(111) [18], Ni(111) [19], Ir(111) [20], Ru(0001) [21], Pt(111) [22] et Rh(111) [23]. Le transfert du feuillet de graphène sur le support utile reste une étape critique. Un procédé voisin consiste à former du graphène sur une couche mince de cuivre qui est préalablement déposé sur un substrat isolant (tel que le quartz, le saphir, des plaquettes de silicium avec 300 nm de SiO₂ et la silice fondue), après l'élimination contrôlée du cuivre, le graphène est déposé directement sur le substrat isolant [24]. b) L'autre technique est la croissance de graphène épitaxié sous vide [25–27] ou sous argon à pression atmosphérique [16,28], via la sublimation des atomes de Si depuis la surface (0001) d'un monocristal de carbure de silicium (SiC). Comme la croissance de graphène par CVD sur des surfaces métalliques nécessite son transfert sur un substrat isolant, l'intérêt de cette voie dépend de la qualité du graphène transféré. Celle-ci s'avère de qualité inférieure au graphène qui s'est développé directement sur SiC (0001) [29]. Pour cette raison la fabrication de graphène par CVD n'apparaît pas comme une alternative séduisante pour des applications orientées vers l'électronique. Par contre le graphène élaboré par décomposition thermique du SiC présente l'intérêt d'être supporté directement sur le substrat en SiC semi-isolant.

La morphologie et les propriétés électroniques du graphène dépendent fortement de la face du substrat de SiC (terminée par Si ou C) sur laquelle le processus de graphitisation est actif. La formation du graphite se produit pour des températures différentes sur les surfaces 6H-SiC(0001) (T=1350°C) et 6H-SiC(000-1) (T=1100°C) [30]. La maille de graphène sur la surstructure $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R 30^\circ$ de la face-Si (0001) apparaît en épitaxie sur SiC(0001) avec une rotation de 30° par rapport à la maille SiC (1x1). Par contre, sur les surstructures (3x3) et (2x2)_C de la face-C (000-1), il existe un désaccord de maille rotationnel dans la croissance de couches de carbone qui conduit à l'observation de différentes figures de Moiré [31,32] dans les images par microscopie à effet tunnel (STM). Donc, notre étude s'est centrée sur la structure et les propriétés électroniques du graphène épitaxié sur la face-Si dont la structure apparaît plus simple que celle du graphène sur la face-C.

Pour étudier à différentes échelles nanométriques la structure du graphène recouvrant la surface reconstruite du 6H-SiC (0001) et ses propriétés électroniques, un microscope à sonde locale, combinant les microscopies à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM) a été mis en œuvre. Cet instrument original permet d'accéder simultanément à la morphologie superficielle et à la répartition spatiale sur la surface des électrons d'énergie voisine du niveau de Fermi. L'analyse des différentes données révèle une structuration morphologique et électronique nouvelle dans le matériau complexe qu'est le graphène épitaxié sur SiC(0001) reconstruit.

Ce manuscrit se divise en 6 chapitres avec une conclusion générale.

Le chapitre 1 est une courte introduction générale du graphène.

Le chapitre 2 est dédié à l'état de l'art des connaissances du graphène. On commencera par présenter la structure cristalline du graphène isolé, ses propriétés électroniques caractéristiques ainsi que ses méthodes de fabrication à partir du 6H-SiC(0001). Les différentes techniques qui permettent d'identifier la présence du graphène, les travaux expérimentaux par microscopie à effet tunnel (STM) et par microscopie à force atomique (AFM) avec des calculs théoriques '*ab initio*' sur la structure atomique et les propriétés électroniques du graphène épitaxié sur SiC(0001) seront exposés. Puis, l'intérêt d'utiliser un microscope STM/AFM combiné est illustré par la présentation d'études récentes d'une surface de graphène élaborée sur Ir(111). Enfin, quelques travaux traitant de la déformation que subit la surface de graphite (composé par au moins trois feuillets de graphène) induite par la force d'interaction se développant entre la pointe et la surface pendant l'imagerie en STM ou en AFM, seront introduits.

Le chapitre 3 traite des techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude. Le principe général des techniques STM et AFM est exposé. Puis, les différentes parties qui composent le microscope, ainsi que l'ajustement des différentes boucles d'asservissements nécessaires à son bon fonctionnement seront présentées. Les modes de fonctionnement du STM/AFM combiné et les informations obtenues seront détaillés. Les processus de fabrication de pointes à partir de fils provenant de deux matériaux différents (platine/iridium (Pt/Ir) et fibre de carbone) seront détaillés. Les techniques de caractérisation utilisées pour obtenir des informations sur le rayon d'apex des pointes fabriquées seront décrites. La préparation des échantillons de graphène utilisés sera ensuite exposée.

Le chapitre 4 présente les résultats de la caractérisation des pointes fabriquées (Pt/Ir et fibre de carbone) par les techniques de microscopies électroniques (Microscopie électronique à balayage (SEM), microscopie électronique à transmission (TEM)) et émission de champ électronique (Fowler-Nordheim). Une comparaison de ces pointes en termes de rayon d'apex, structure et propriété électronique sera présentée et discutée.

Dans le chapitre 5, nous aborderons l'étude à l'échelle sub-micrométrique de la surface du 6H-SiC(0001) recouverte ou non de graphène. Deux types d'échantillons de graphène fabriqués par recuit du SiC(0001) sous vide ou sous argon seront étudiés par STM et AFM, et on comparera les tailles et morphologies des terrasses observées sur chaque type d'échantillon. Des hauteurs de marche, entre terrasses voisines recouvertes d'une couche et/ou d'une bicouche de graphène, seront mesurées par STM et AFM. Ensuite, en utilisant le microscope STM/AFM combiné, la hauteur de marche entre terrasses de différente nature

physico-chimique sera mesurée par STM et AFM. Les différences de hauteur constatées seront discutées.

Le chapitre 6, concerne l'étude à l'échelle nanométrique de la surface de graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) avec le microscope STM/AFM combiné. En travaillant en mode STM statique, l'obtention de la maille du graphène et sa relation d'épitaxie avec la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) permettront de valider l'instrument à haute résolution. On verra qu'en travaillant en mode STM dynamique sur cette reconstruction recouverte de graphène, on obtient une inversion de contraste dans la cartographie en gradient de force. En travaillant en mode AFM, on constatera que la surface de graphène présente des ondulations qui sont décalées par rapport à celles que montre la cartographie en courant tunnel moyen. Ces inversions de contraste seront analysées, ce qui permettra de proposer un nouveau modèle décrivant le graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) reconstruit. Enfin, la possibilité d'une déformation mécanique du graphène induite par la pointe du microscope sera discutée.

Finalement, on présentera une conclusion générale de ce travail et quelques perspectives seront suggérées.

Chapitre 2

État de connaissances du graphène et du carbure de silicium (SiC)

2.1	Graphène	8
2.1.1	Structure cristalline	8
2.1.2	Structure électronique	9
2.2	Carbure de silicium (SiC)	10
2.2.1	Structure cristalline (polytypes).....	10
2.2.2	Structure du 6H-SiC(0001).....	11
2.3	Méthode de préparation du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001)	12
2.3.1	Travaux sur la graphitisation à partir du substrat SiC.....	12
2.3.2	Modes de préparation.....	12
2.3.2.1	Préparation contrôlée par recuit sous vide.....	12
2.3.2.2	Préparation par recuit sous argon.....	13
2.3.3	Séquence de croissance du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) par recuit sous vide	14
2.3.3.1	Reconstructions: (1x1), (3x3), ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et ($6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$)R30°	14
2.3.3.2	Croissance de graphène	15
2.3.3.3	Hauteurs de marche mesurées par STM et AFM.....	21
2.4	Modèles théoriques de la reconstruction $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$R30° du SiC(0001) recouverte de graphène	21
2.4.1	Modèle théorique de Varchon et al.	22
2.4.2	Modèle théorique de Kim et al.	24
2.5	Intérêt du microscope STM/AFM combiné	26
2.6	Déformation du graphite induite par la pointe	27

2 État de connaissances du graphène et du carbure de silicium (SiC)

2.1 Graphène

2.1.1 Structure cristalline

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles (**Figure 2.1a**). Ce matériau bidimensionnel a été isolé pour la première fois en 2004 par Novoselov travaillant avec Geim [3], en utilisant la technique d'exfoliation mécanique en utilisant un ruban adhésif à partir d'un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG).

La structure cristallographique du graphène est constituée d'une cellule unitaire hexagonale avec 2 atomes de carbone. La distance entre atomes de carbone est 1.42 Å et la norme des vecteurs de base (\vec{a}_G et \vec{b}_G) du réseau sont exprimées par: $a_G = b_G = 2.46$ Å [33].

Les positions des atomes de carbone dans la cellule unitaire sont : $\vec{r}_1 = (0,0)$ et $\vec{r}_2 = (1/3)\vec{a}_G + (2/3)\vec{b}_G$. En tenant compte des atomes de carbone dans cette cellule, la densité planaire n_G des atomes de carbone dans une monocouche de graphène est:

$$n_G^C = \frac{2 \text{ atomes}}{\left[\frac{a_G^2 \sqrt{3}}{2} \right]} = 0.382 \text{ atomes/Å}^2$$

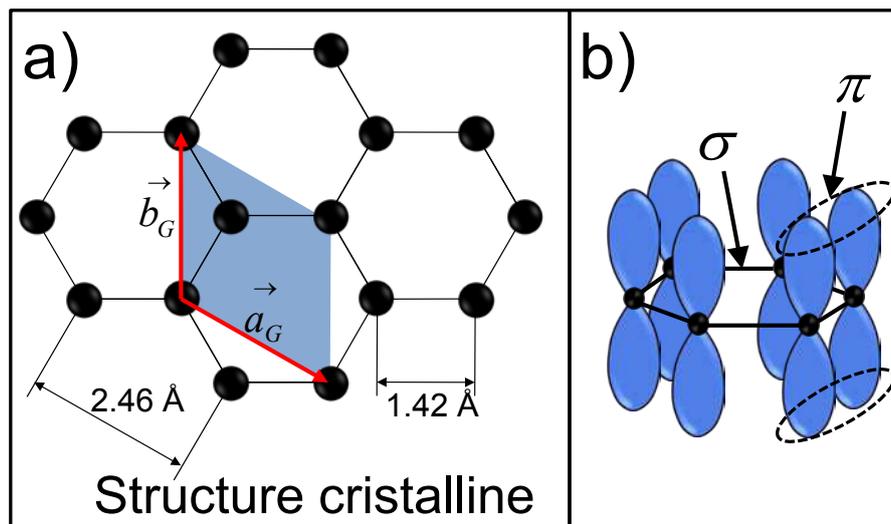


Figure 2.1: a) Structure cristalline du graphène. La cellule unitaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de 120° . Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins. b) Diagramme schématique des liaisons σ dans le plan de graphène et des orbitales π perpendiculaire à ce plan.

Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons σ (chevauchement frontal) d'orbitales hybrides sp^2 (**Figure 2.1b**), ces liaisons sont très fortes. Les orbitales p_z (chevauchement latéral) perpendiculaires au plan du graphène, forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique parallèlement au plan du graphène.

2.1.2 Structure électronique

Le graphène isolé est un matériau idéal qui n'existe pas dans la nature. Les premiers calculs de la structure de bandes d'énergie du graphène ont été développés en 1947 par Wallace [34]. Dans ses calculs, il a négligé l'interaction entre plans de carbone et supposé que la conduction se produit exclusivement dans le plan de carbone. Enfin, il a montré que ce matériau (graphène) possède un comportement semi-métallique. D'autre part, les calculs 'ab initio' développés beaucoup plus tard par Varchon *et al.* [31], ont permis d'obtenir la structure de bandes du monoplan de graphène isolé (**Figure 2.2a**), suivant le parcours Γ -M-K- Γ représenté par le triangle en bleu dans la première zone de Brillouin hexagonale (**Figure 2.2b**). Au point de haute symétrie K de la zone de Brillouin (point de Dirac), les bandes π et π^* se touchent au niveau de Fermi (0eV), (ligne tiret en noir) et la relation de dispersion $E(k)$ est linéaire (E : énergie et k : module du vecteur du réseau réciproque). Une relation de dispersion linéaire est caractéristique du monoplan de graphène. La **figure 2.2c** montre la structure de bandes suivant le parcours M/2-K- Γ /4 pour le cas du graphène (courbe noire), biplan de graphène (en empilement AB, courbe verte) et graphite (courbe bleue). Dans le cas du biplan de graphène et du graphite, la relation de dispersion est parabolique au point K et il existe un écart entre les bandes π et π^* , plus bas pour le biplan de graphène ($\sim 0.33\text{eV}$) que pour le graphite ($\sim 0.70\text{eV}$) [31].

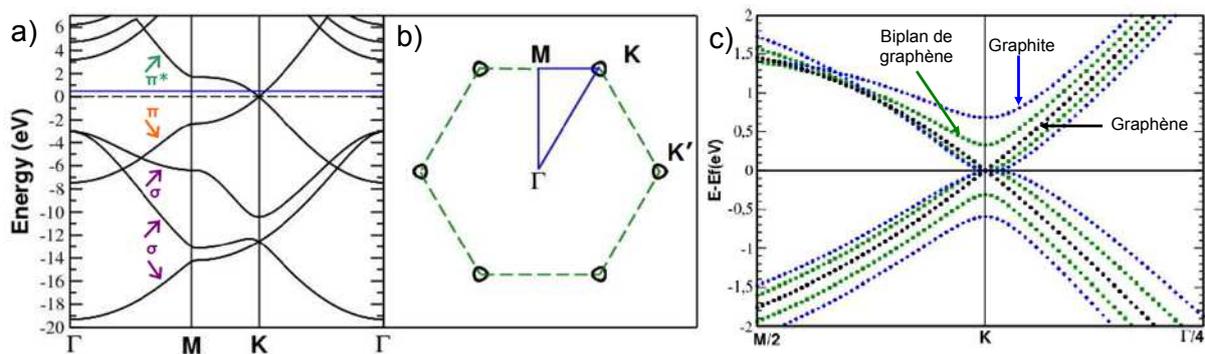


Figure 2.2: a) Calcul *ab initio* de la structure de bandes d'énergie du graphène isolé. Les bandes σ , π et π^* sont indiquées par les flèches violette, orange et verte respectivement. b) Première zone de Brillouin qui montre les points de haute symétrie Γ , M, K et K' . c) Calcul *ab initio* des structures de bande pour le graphène, biplan de graphène et graphite autour du point K et au voisinage du niveau de Fermi. Images issues de [31].

2.2 Carbure de silicium (SiC)

Le carbure de silicium (SiC) a été découvert en 1824 de façon accidentelle par J. J. Berzélius [35] au cours d'une expérience pour produire du diamant. Le SiC est un matériau synthétique qui n'existe pas dans la nature, bien que du SiC ait été découvert en 1905 à l'état naturel par Moissan [36] dans les fragments d'une météorite trouvée au fond du cratère Diablo Canyon (Arizona). D'autre part, le SiC apparaît comme un semi-conducteur avec une grande bande interdite (gap) qui peut varier de 2.4eV pour la structure cubique 3C-SiC à 3.35eV pour la structure hexagonale 2H-SiC, les autres polytypes possèdent des gaps intermédiaires.

2.2.1 Structure cristalline (polytypes)

Un substrat de SiC monocristallin, présente une structure cristallographique qui peut être complexe. Elle peut être décrite comme un empilement alterné de bicouches d'atomes de silicium et de carbone Si-C. Il existe différentes façons d'empiler ces bicouches de façon périodique qui conduisent à différentes structures (polymorphisme) entre elles. Les polytypes les plus étudiés sont: 3C-SiC(111), 4H-SiC(0001) et 6H-SiC(0001) (**Figure 2.3**). La première lettre indique si l'empilement est de type cubique à face centré (C) ou hexagonale compacte (H) et le nombre indique la périodicité de l'empilement: ABC (3), ABCB (4) et ABCACB (6). La surface d'un tel cristal peut se terminer par du silicium (face-Si) ou du carbone (face-C).

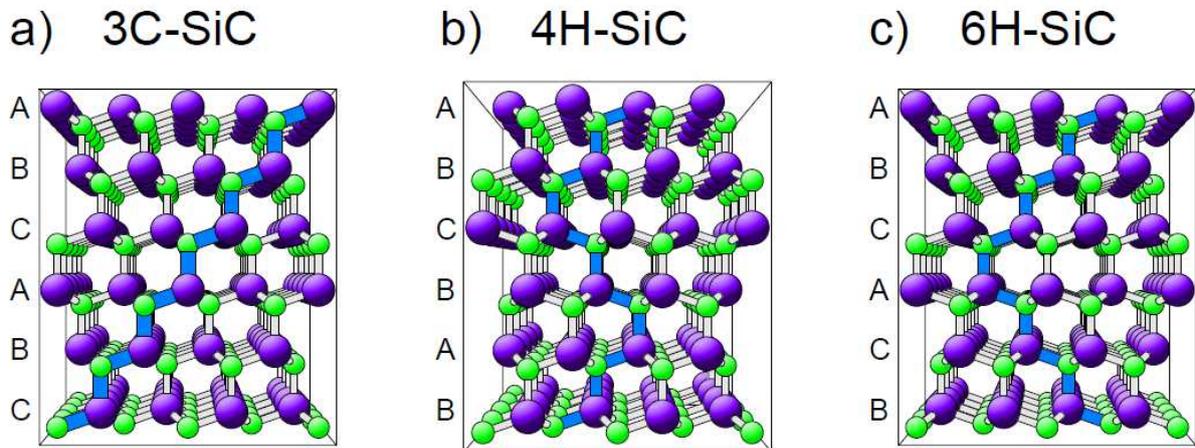


Figure 2.3: Diagramme schématique montrant les structures principales du SiC parallèles au plan cristallin $(11\bar{2}0)$. (a) structure blende de zinc (Cubique 3C-SiC), (b) hexagonal 4H-SiC et (c) hexagonal 6H-SiC. Images issues de [33].

2.2.2 Structure du 6H-SiC(0001)

L'empilement du polytype 6H-SiC(0001) est constitué de six doubles plans mixtes Si-C dans la forme ABCACB et sa structure cristalline consiste en un réseau hexagonal 3D avec 12 atomes de base (6 atomes de silicium 'Si' et 6 atomes de carbone 'C') (**Figure 2.4**), où chaque atome de Si occupe un site tétraédrique entouré par 4 atomes de C et inversement [37]. Les normes du vecteur de base (\vec{a}_{SiC} , \vec{b}_{SiC} et \vec{c}_{SiC}) pour le polytype 6H-SiC(0001) ont été obtenues par diffraction de rayons X (XRD) de haute précision par Bauer *et al.* [38] et les valeurs mesurées sont: $a_{SiC} = b_{SiC} = 3.0813 \text{ \AA}$ y $c_{SiC} = 15.1198 \text{ \AA}$. Chaque double plan mixte Si-C contient un plan d'atomes de C et un plan d'atomes de Si. Les atomes de carbone dans ce double plan mixte forment un réseau hexagonal 2D et la densité planaire n_{SiC} des atomes de carbone présents dans ce double plan mixte Si-C est:

$$n_{SiC}^C = \frac{1 \text{ atome}}{\left[\frac{a_{SiC}^2 \sqrt{3}}{2} \right]} = 0.122 \text{ atomes/\AA}^2.$$

D'autre part, lorsque la surface 6H-SiC(0001) est chauffée à différentes températures, elle développe différentes reconstructions de surface: 1×1 , 3×3 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ et $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$, qui se développent avant la formation du graphène et seront décrites dans la section 2.3.3.1.

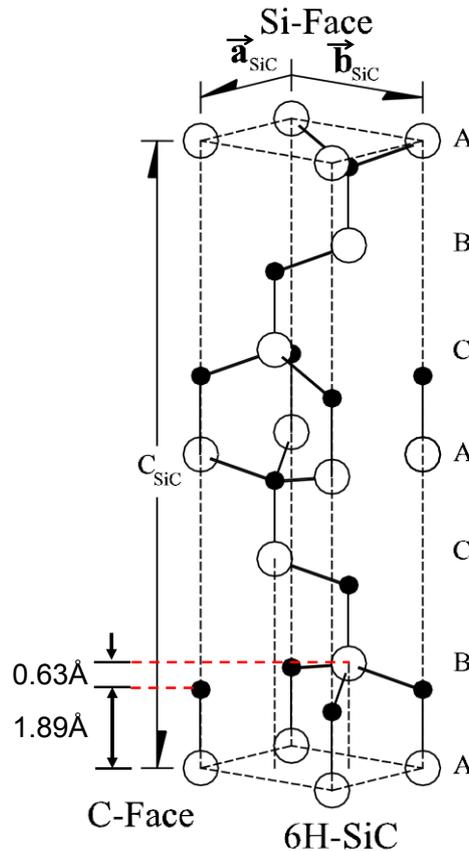


Figure 2.4: Structure cristalline du 6H-SiC. Les cercles pleins (en noir) sont les atomes de carbone et les cercles vides (en blanc) sont les atomes de silicium. Chaque atome de Si ou C occupe une position tétraédrique. Image issue de [37].

2.3 Méthode de préparation du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001)

2.3.1 Travaux sur la graphitisation à partir du substrat SiC

La première observation de la formation de graphite sur des surfaces 6H-SiC(0001) et 6H-SiC(000-1) a été réalisée par Van Bommel *et al.* en 1975 [39]. L'équipe de Bommel a montré qu'en chauffant des substrats du SiC terminés par Si ou C sous vide à une température entre [1000°C-1500°C], le silicium se sublime et laisse une surface riche en carbone. La caractérisation de cette surface par diffraction d'électrons lents (LEED) montre un diagramme de taches caractéristiques du graphite.

Deux décennies plus tard, plusieurs équipes [25,30,40,41] ont montré que pendant le recuit du substrat du SiC-6H(0001) à des températures comprises entre 900°C et 1400°C, la surface du 6H-SiC(0001) développe différentes reconstructions (1×1 , 3×3 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ et graphite), qui ont été observées par diffraction d'électrons lents (LEED).

Après l'obtention du graphène par clivage mécanique [3] et sa limitation en termes de fabrication à grand échelle pour les applications technologiques, la communauté scientifique a trouvé que les études de graphitisation à partir des substrats de 6H-SiC(0001) conduisent à la possibilité de formation de graphène de façon contrôlée par décomposition thermique du SiC.

2.3.2 Modes de préparation

2.3.2.1 Préparation contrôlée par recuit sous vide

La formation de graphène se fait par recuit sous vide d'une surface cristalline du 6H-SiC(0001) à haute température ($T \sim 1200^\circ\text{C}$) et plusieurs équipes ont développé cette technique de façon contrôlée [25–27,42]. Le recuit sous vide du SiC conduit à la sublimation des atomes de silicium qui présentent une haute pression de vapeur par rapport aux atomes de carbone. Puis, les atomes de carbone qui restent dans la surface se réorganisent pour former un premier plan d'atomes de carbone qu'on appelle couche tampon. Si on continue le recuit, une deuxième couche se développe au-dessous de la couche tampon initiale correspondant à la nouvelle couche tampon, ce qui transforme la couche tampon initiale en graphène. Une description de la préparation des échantillons de graphène par cette technique sera montrée dans la **section 2.3.3**. Les techniques de chauffage employées pour la fabrication de graphène comprennent le chauffage par bombardement d'électrons, le chauffage résistif du courant direct et le chauffage par rayonnement dans un tube en quartz. La température est généralement déterminée avec un pyromètre infrarouge dont l'émissivité est calée à 0,9 pour le 6H-SiC(0001) [43,44].

2.3.2.2 Préparation par recuit sous argon

C'est une technique récente basée sur le recuit sous une atmosphère d'argon du substrat cristallin du 6H-SiC(0001). La présence d'argon réduit la vitesse de sublimation du Si (décomposition thermique du SiC plus lente) parce que les atomes de 'Si' évaporés retournent vers la surface à cause des collisions avec les atomes d'argon. Effectivement, la présence de l'atmosphère d'argon, permet la sublimation de 'Si' à des températures~1500°C, alors que sous vide, la désorption de 'Si' commence à 1100°C. Donc, une température de croissance supérieure permet d'augmenter la diffusion superficielle ce qui améliore la restructuration de la surface avant la formation du graphène ce qui conduit à la formation de grandes terrasses de graphène par rapport à la préparation par recuit sous vide. La température de recuit et la pression d'argon jouent un rôle important dans la fabrication de ces grandes surfaces homogènes de graphène. La première fabrication de graphène par ce mode de préparation a été rapportée en 2008 par Virojanadara *et al.* [28]. La température de recuit utilisée est 2000°C à une pression d'argon de 1 atm. Le graphène a été identifié à partir de la structure de bandes près du point de Dirac avec la technique de photoémission résolue en angle (ARPES) qui montre une relation de dispersion linéaire. Une année plus tard, l'équipe de Seyller [16] ont obtenu du graphène à une température plus basse $T=1650^{\circ}\text{C}$ sous une pression d'argon de 900 mbar. Leurs mesures par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont montré que la désorption du Si commence à 1550°C. Ils ont aussi souligné que la température de recuit est un facteur clé pour améliorer la croissance de graphène sur des grandes terrasses. Seyller [16] et Bennewitz [44] ont clairement montré la différence de tailles des terrasses de graphène obtenus par recuit sous vide et sous argon dans les topographies des surfaces par AFM.

2.3.3 Séquence de croissance du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) par recuit sous vide

L'épitaxie est une technique de croissance de couches minces orientées par le substrat cristallin sur lequel elles vont croître. La nature chimique de la couche peut être la même que celle du substrat (homoépitaxie) ou différente (hétéroépitaxie). C'est le cas par exemple d'un substrat cristallin de 6H-SiC(0001) et de la couche épitaxiée de graphène. Dans la suite, une description des différentes étapes qui conduisent à l'obtention du graphène à partir du recuit sous vide du 6H-SiC(0001) est présentée.

2.3.3.1 Reconstructions: (1x1), (3x3), ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° et ($6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$)R30°

Initialement les substrats de carbure de silicium sont soumis à une attaque par hydrogène ultra pur à une température $\sim 1500^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique afin d'éliminer les rayures de surface [45,46]. On obtient ainsi une surface non reconstruite (1x1) étagée avec des terrasses planes.

Après ce traitement, les échantillons de 6H-SiC(0001) présentent des oxydes superficiels et sont chauffés à $\sim 900^\circ\text{C}$ sous ultravide pour éliminer cet oxyde sous la forme de SiO gazeux et en présence d'un flux de Si pour éviter de réduire la concentration d'atomes de Si sur la surface. Après ce traitement, une reconstruction (3x3) se développe [41].

Un chauffage additionnel à une température $\sim 1050^\circ\text{C}$ en absence d'un flux de Si, conduit à la reconstruction ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°. Ensuite, en montant la température à $\sim 1150^\circ\text{C}$, commence le début de l'évaporation des atomes de Si. Il faut savoir que la formation d'une seule couche de graphène nécessite la quantité d'atomes contenus dans 3.14 bicouches de 6H-SiC(0001): $n_G^C / n_{SiC}^C = 2a_{SiC}^2 / a_G^2 = 3.14$. En conséquence, cela nécessite la sublimation des atomes de Si contenus approximativement dans trois doubles plans mixtes Si-C [47]. Puis, les atomes de carbone restants s'organisent sur la surface du SiC et forment la première couche d'atomes de carbone qui présente une reconstruction ($6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$)R30°, qui est aussi appelée couche tampon, « buffer layer » ou « nanomesh ». Cette couche représente le stade précurseur avant la graphitisation [48] et on verra postérieurement, à partir des calculs théoriques sur la structure atomique de cette couche, qu'elle interagit fortement avec la surface du substrat du 6H-SiC(0001). Plusieurs équipes ont obtenus des images STM en travaillant à hautes tensions de polarisation (quelques volts) qui montrent le caractère semi-conducteur de cette reconstruction [43,48–51]. De plus, cette couche présente une ondulation superficielle de l'ordre de l'angström dans les images STM [48,52].

La diffraction d'électrons lents (LEED) sur les différents reconstructions de surface du 6H-SiC(0001) qui se développent avant la formation du graphène, montrent différentes

distributions de taches dans les clichés LEED [41] (**Figure 2.5 (a-c)**). D'autres auteurs ont rapporté des résultats similaires [25,48]. Aussi, des images STM à haute résolution ont été obtenues sur ces reconstructions et sont montrées dans les **figures 2.5 (d-f)**.

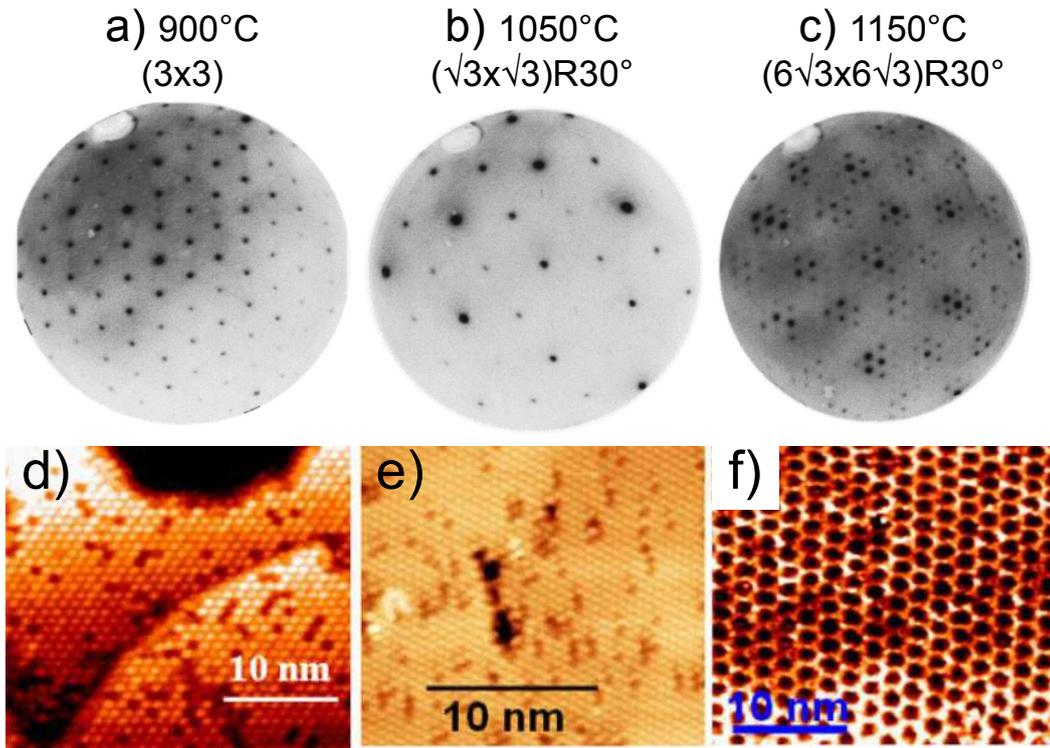


Figure 2.5: Clichés de diffraction LEED (a-c) et images STM à courant tunnel constante (d-f) des reconstructions de surface du 6H-SiC(0001): 3×3 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$, et $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$. (a-c) Images issues de [41]. (d-f) Images issues de [27].

2.3.3.2 Croissance de graphène

2.3.3.2.1 Monocouche de graphène

La reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) (couche tampon) est utilisée comme point de départ pour la croissance épitaxiée de couches successives de carbone. Seule la couche de carbone au-dessus de la couche tampon possède des propriétés électroniques similaires (Relation de dispersion $E(k)$ linéaire) au graphène isolé ou monocouche de graphène. Par contre, la valeur de la mobilité électronique dépend du substrat utilisé pour supporter le graphène.

Le graphène se forme en chauffant la couche tampon à une température comprise entre 1200-1400°C [27,42,53,54]. A cette température, les atomes de Si contenus dans trois doubles plans mixtes Si-C se subliment et la nouvelle couche tampon se forme au-dessus du substrat SiC. L'ancienne couche tampon devient alors la seconde couche d'atomes de carbone qui possède des propriétés voisines du graphène déposé sur un substrat solide.

2.3.3.2.2 Caractérisation LEED, ARPES, Raman, STM et AFM

Il existe différentes techniques expérimentales pour caractériser le graphène telles que:

a) La LEED (Low energy electron diffraction): Cette technique permet d'obtenir des informations sur la symétrie structurale de surfaces cristallines et elle est indispensable pour suivre l'évolution de la croissance de graphène épitaxié sur SiC, mais présente plusieurs limitations. Ainsi, elle est peu sensible à la présence de défauts de surface (adatoms, atome interstitiel, atome substitutionnel et lacunes). La taille du diamètre du faisceau d'électrons est $\sim 1\text{mm}$.

Pour le cas du graphène sur 6H-SiC(0001), la technique LEED prend en compte l'interaction du faisceau d'électrons avec la maille de graphène, la couche tampon et quelques doubles plans mixtes Si-C du substrat 6H-SiC(0001). Les spots de diffraction dans les clichés LEED montrent alors les signatures qui correspondent au graphène, à la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (couche tampon) et au substrat 6H-SiC(0001). Un exemple est montré dans la **figure 2.6**.

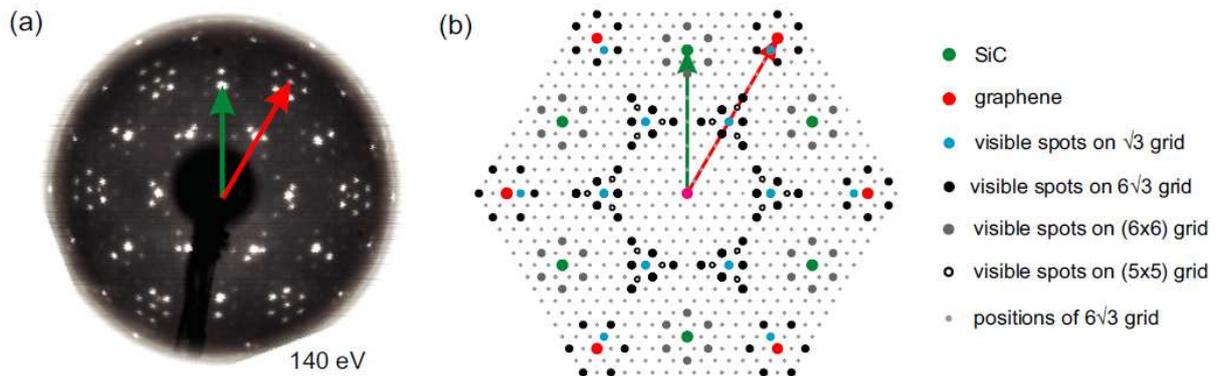


Figure 2.6: a) Cliché de diffraction du graphène à 140 eV avec deux vecteurs unitaires réciproques pour le SiC (flèche verte) et le graphène (flèche rouge). b) Diagramme schématique des spots du cliché de diffraction d'électrons lents du graphène et qui permet d'identifier les autres spots présents. Images issues de [55].

b) L'ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy): Cette technique permet d'obtenir seulement une cartographie moyenne de la structure de bandes d'énergie de surface d'un solide et d'identifier de cette façon la présence de graphène à travers la relation de dispersion $E(k)$ linéaire qui montre un cône de Dirac dans le point de haute symétrie 'K' de la première zone de Brillouin au niveau de Fermi. Cette technique permet de différencier le graphène de la couche tampon et aussi de deux couches de graphène au plus (bicouche, tricouche, etc.), qui ne montrent pas un cône de Dirac et présentent des structures de bandes différentes. La **figure 2.7** montre la différence entre les structures de bandes d'une monocouche et d'une bicouche de graphène [56] obtenues par la technique ARPES.

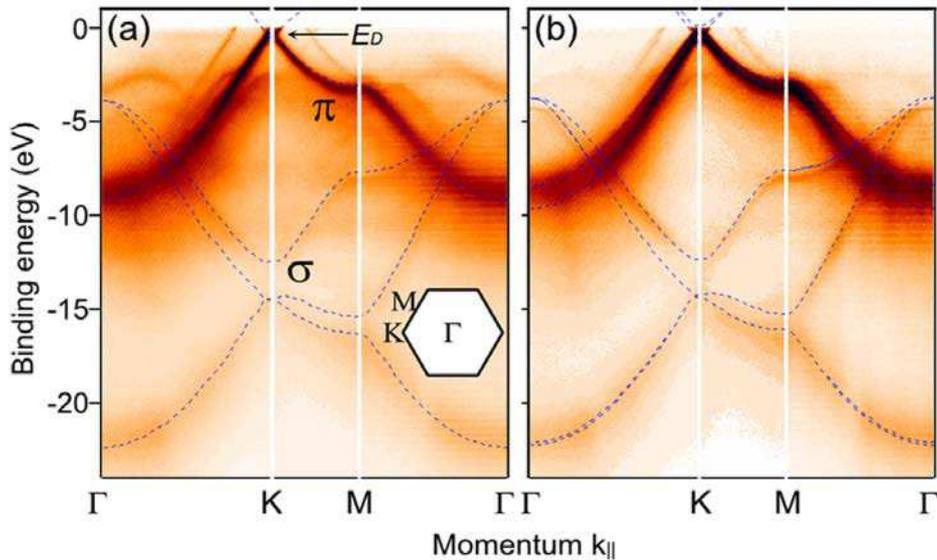


Figure 2.7: Spectres de photoémission ARPES qui montrent la structure de bandes d'une monocouche (a) et bicouche (b) de graphène suivant le parcours Γ -K-M- Γ de la première zone de Brillouin. Images issues de [56].

c) La spectroscopie Raman: après la fabrication du graphène sur des substrats isolants, semi-conducteurs ou conducteurs, la spectroscopie Raman permet d'identifier le nombre de couches de graphène de façon rapide, mais ne permet pas d'accéder aux caractéristiques structurales. La taille du spot Raman est $\sim 1\mu\text{m}$. Il y a une différence notable entre la spectroscopie Raman du HOPG (a) et du graphène (b) comme cela est observé sur la **figure 2.8**. Ce spectre a été mesuré sur du graphène sur SiO_2 [57] et ce type de mesure est applicable au graphène sur $\text{SiC}(0001)$ [58]. Les deux pics les plus intenses sont la bande G à $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ et la bande 2D à $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$. La bande G est due au mouvement relatif dans le plan de graphène des paires d'atomes de carbone liés par liaisons σ le long de la direction de cette liaison et la bande 2D est une harmonique de la bande D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ non montré) attribué aux mouvements radiaux des atomes de carbone dans les anneaux aromatiques [59].

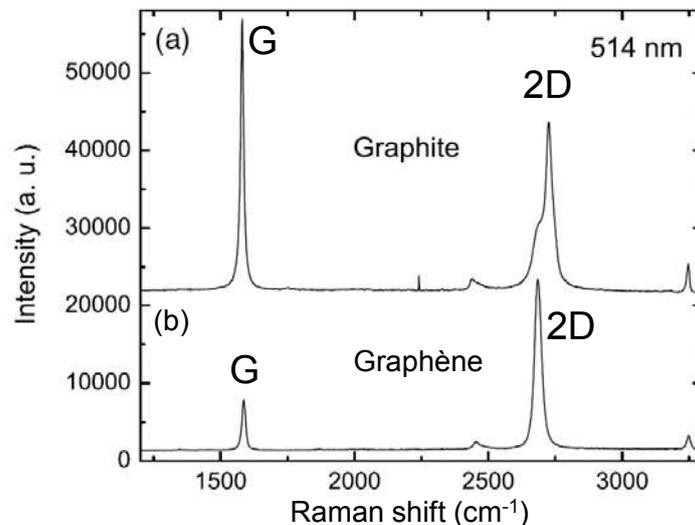


Figure 2.8: Comparaison du spectre Raman à 514 nm pour du graphite et du graphène. Résultat provenant de [57].

d) Les microscopies STM et AFM (Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy): ce sont deux types de microscopes appartenant à la famille des microscopes à sonde locale (ou à champ proche). Le microscope à effet tunnel (STM) et le microscope à force atomique (AFM) donnent des informations locales concernant les propriétés électroniques et structurales des surfaces. Le STM permet d'accéder à la Densité Locale d'États Électroniques (DLEE) au voisinage du Niveau de Fermi (NF) d'une surface conductrice ou semi-conductrice. Par contre, l'AFM donne accès à la topographie réelle de la surface de matériaux de différente nature: isolant, conductrice, semi-conductrice ou même biologique pour une interaction répulsive pointe surface. Une description plus détaillée du principe de fonctionnement du STM et de l'AFM sera présentée dans les **sections 3.1 et 3.2** du **chapitre 3** de ce manuscrit. Ces deux microscopes permettent d'accéder à la structure des surfaces cristallines à l'échelle sub-nanométrique, d'observer dans l'espace réel les différents types de reconstruction que présentent ces surfaces cristallines. Ils permettent aussi l'observation unique des défauts de surface (adatome, atome en substitution, lacune, marche) qui modifient localement les propriétés superficielles. Ainsi, avec ces microscopes, on est capable de faire des mesures quantitatives sur la période du réseau, sur les hauteurs de marche, la distribution locale des défauts et leur taille à l'échelle atomique.

Des images STM ont été obtenues par plusieurs équipes travaillant à basses tensions de polarisation qui constatent le caractère ohmique du monoplan de graphène [26,27,52,54,60]. La **figure 2.9a** montre la maille hexagonale caractéristique du graphène. Des images AFM à haute résolution faites par l'équipe de Bennewitz [61] révèlent la quasi-maille $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001). Deux années plus tard, le même équipe arrive à obtenir localement la maille du graphène en AFM révélée par une maille en nid d'abeille (**Figure 2.9b**) [62].

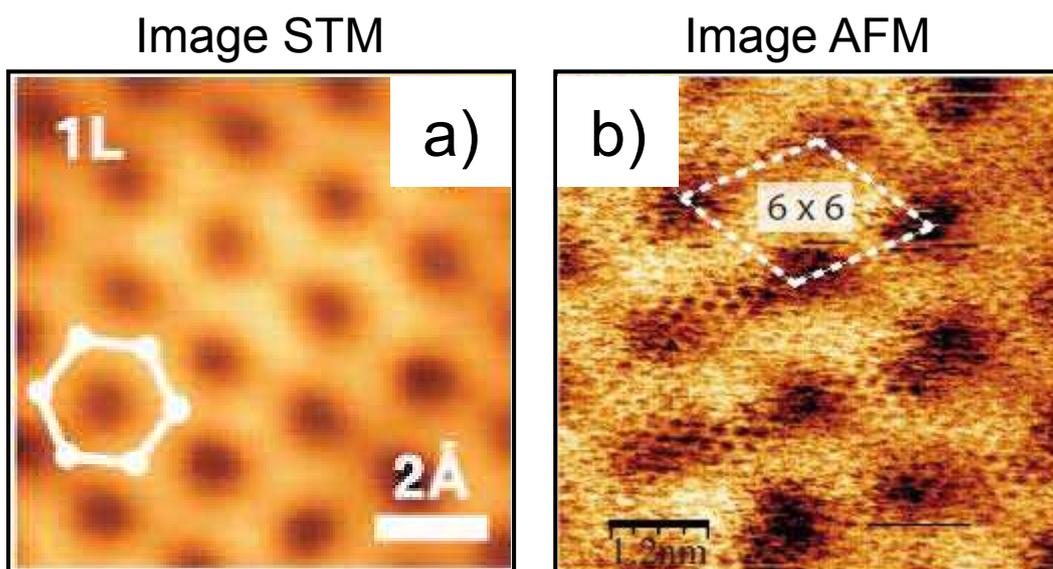


Figure 2.9: a) Image STM à courant tunnel constante du graphène. $I_T=10$ pA, $V_T=-20$ mV (états pleins) obtenu avec une pointe en W [60]. b) Image AFM du graphène obtenu avec une sonde cantilever équipée d'une pointe en Si [62].

Donc, pour résumer cette partie, les techniques de caractérisation LEED, ARPES et Raman permettent d'identifier rapidement le graphène sur SiC par mesures moyennées, mais ne permettent pas d'élucider le mode de croissance du graphène sur SiC. C'est la combinaison de ces résultats et de ceux d'études détaillées par AFM (et STM) qui a permis d'élucider ce mécanisme avec des informations sur la topographie et sur la densité locale d'états électronique (DLEE) au niveau de Fermi (NF).

D'autre part, plusieurs équipes [63,64] ont montré à travers des courbes spectroscopiques $I(V)$ par STM qu'il existe une différence au niveau de propriétés électroniques entre la couche tampon et la monocouche de graphène. La monocouche de graphène possède un comportement ohmique par rapport à la couche tampon qui possède un « gap » et donc exhibe un comportement semi-conducteur (**Figure 2.10**).

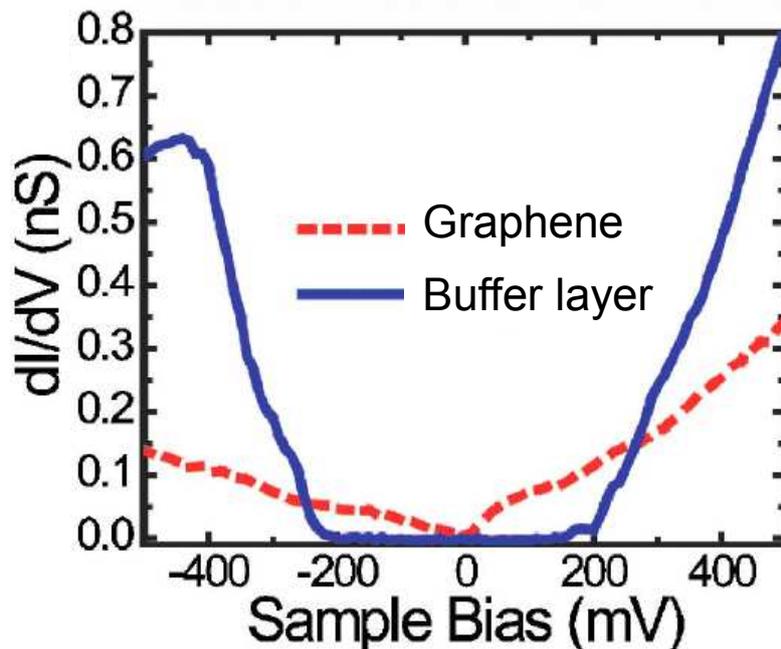


Figure 2.10: a) Spectroscopie STM courant-tension $I(V)$ et conductance différentielle $dI/dV(V)$ extraites de la couche tampon (courbes bleues) et de la couche de graphène (courbes rouges) [63]. Ces résultats montrent que la couche tampon ('buffer layer') possède un gap de ~ 0.4 eV.

2.3.3.2.3 Bicouche et tricouche de graphène

La formation d'une bicouche ou une tricouche de graphène nécessite des températures de recuit plus élevées: $T=1200^{\circ}\text{C}$ (monocouche de graphène), $T=1250^{\circ}\text{C}$ (bicouche de graphène) et $T=1300^{\circ}\text{C}$ (tricouche de graphène), utilisant un substrat 6H-SiC(0001) [47]. Des études sur une monocouche et sur une bicouche de graphène en mode STM à courant tunnel constant ont été faites par Brar *et al.* [60] et trouvent une différence entre les images STM d'une monocouche et d'une bicouche de graphène qui ne présente pas une maille en nid d'abeilles comme observé dans la monocouche, mais elle ressemble à la surface de HOPG avec une maille hexagonale centrée (**Figure 2.11a-c**). De plus, les spectroscopies $I(V)$ faites sur la monocouche et la bicouche de graphène montrent une légère différence (**Figure 2.11d**). D'autre part, Lauffer *et al.* [54] confirment que l'amplitude de l'ondulation superficielle due à la reconstruction du substrat diminue avec le nombre de couches de graphène recouvrant la surface SiC(0001).

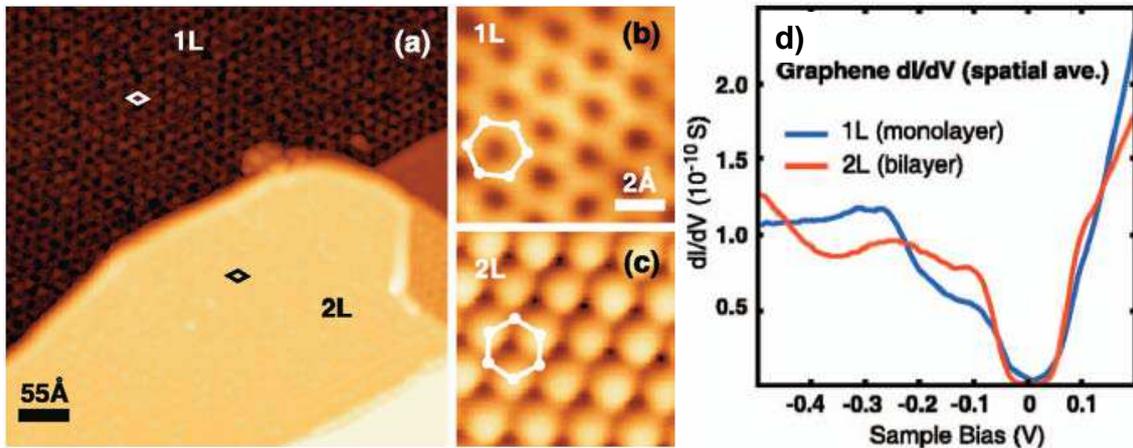


Figure 2.11: a) Image STM à courant tunnel constant qui montre une monocouche et une bicouche de graphène sur deux terrasses différentes ($I_T=0.3 \text{ nA}$, $V_T=-0.1 \text{ V}$). (b-c) Images STM à haute résolution de la monocouche et la bicouche de graphène ($I_T=10 \text{ pA}$, $V_T=-20 \text{ mV}$). d) Spectroscopie $dI/dV(V)$ de la monocouche et bicouche de graphène. Résultats issus de [60].

2.3.3 Hauteurs de marche mesurées par STM et AFM

Des mesures de hauteurs de marche ont été faites par AFM et STM sur des échantillons de graphène préparés par recuits d'un substrat du SiC(0001) sous vide ou sous argon. On trouve dans la littérature que pour les échantillons de graphène préparés par recuit du SiC(0001) sous vide, les mesures de hauteurs de marche entre terrasses équivalentes, en mode AFM [65] et en mode STM [43,66], sont inférieures à 1 nm. Par contre, pour les échantillons de graphène préparés par recuit du SiC(0001) sous une atmosphère d'argon, des hauteurs de marche inférieures à 1 nm [67] et supérieures à 10 nm [16,68] ont été rapportées.

2.4 Modèles théoriques de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC(0001) recouverte de graphène

De nombreuses études en mode STM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC(0001) montrent une image STM à courant tunnel constant qui présente des modulations spatiales de la DLEE au NF. La maille de reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ coïncide approximativement avec 13×13 mailles de graphène. Ces résultats expérimentaux ont conduit la communauté scientifique à se poser les questions suivantes: Quelle est l'origine des modulations trouvées dans les images STM conventionnel? Est-ce qu'il y a un impact du substrat SiC sur les propriétés cristallographiques et électroniques du graphène?

Pour répondre à ces questions, Varchon *et al.* [69], Mattausch *et al.* [70] et Kim *et al.* [71] ont conduit des travaux théoriques basés sur les calculs '*ab initio*' (effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité 'DFT', en anglais) qui ont permis d'étudier la structure atomique et électronique du graphène et de la couche tampon sur SiC(0001). Un résumé des résultats de ces modèles est présenté dans le paragraphe suivant.

2.4.1 Modèle théorique de Varchon *et al.*

Varchon *et al.* [69] ont utilisé l'approche ondes planes-pseudopotentiels dans leurs calculs.

Couche tampon: Pour l'étude de la couche tampon, une supercellule composée d'un couche d'atomes de carbone (couche tampon) au-dessus de 4 doubles plans mixtes Si-C du SiC(0001) (1310 atomes au total) est utilisée. La structure de bandes pour une couche de carbone sur SiC montre une grande bande interdite de 2 eV et la structure électronique (structure de bandes d'énergie) autour du niveau de Fermi ne présente pas un cône de Dirac (**Figure 2.12a**). Par contre, à partir du calcul de la densité de charge totale dans la cellule unitaire $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (**Figure 2.12b**), une coupe transversale, définie par la ligne blanche en tiret, montre que la couche tampon apparaît localement liée de façon covalente au substrat du SiC. Il existe des liaisons covalentes entre quelques atomes de carbone de la couche tampon et des atomes de Si de la surface du SiC(0001) (**Figure 2.12c**) et donc, la couche tampon interagit fortement avec le substrat. En plus, la position d'équilibre de la couche tampon est plus proche du substrat SiC avec une distance de séparation de 0.20 nm et présente une ondulation superficielle de 0.12 nm (**Figure 2.12d**).

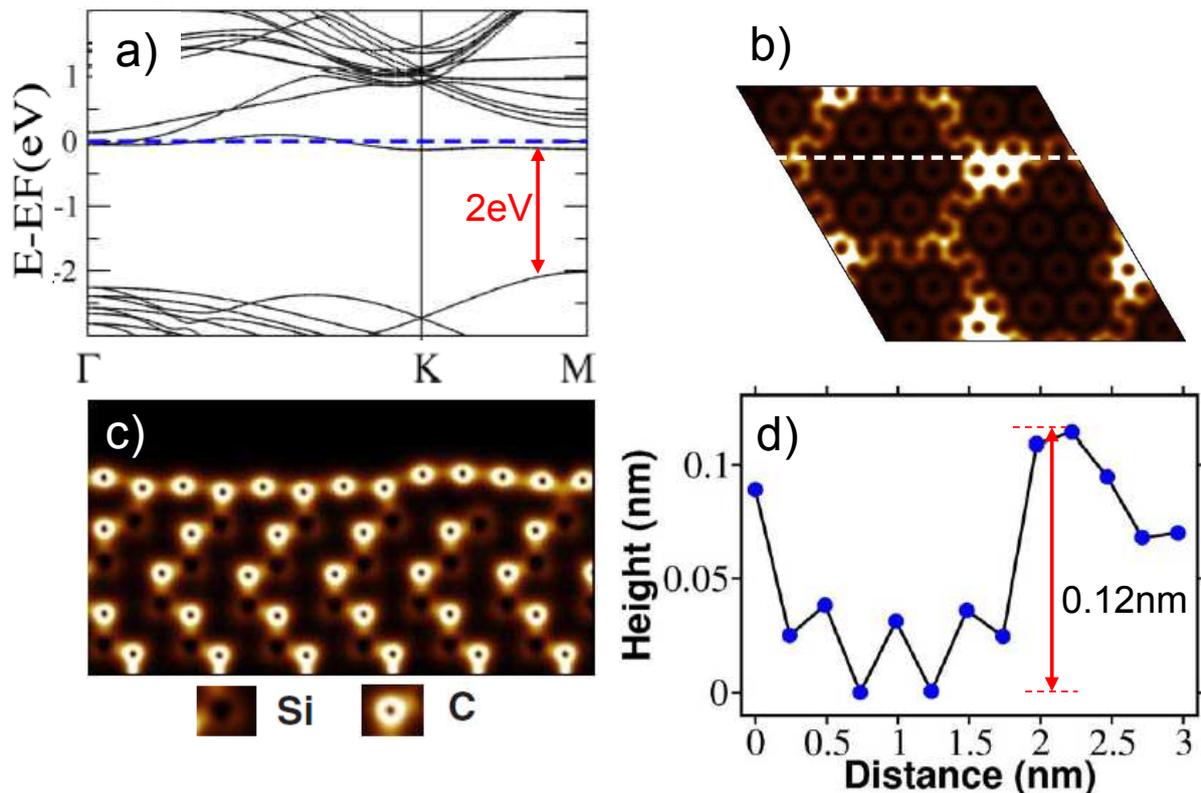


Figure 2.12: a) Structure de bande calculée pour la couche tampon. b) Densité de charge totale dans la cellule unitaire $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$. c) Coupe transversale de la densité de charge totale le long de la ligne tiret en blanche défini en (b). d) Profil de hauteurs des atomes de la couche tampon tracé sur la même ligne blanche en tiret. Résultat provenant de [69,72].

Monocouche de graphène: Pour l'étude du graphène, la supercellule est composée du plan de graphène en empilement AB au-dessus de la couche tampon sur 2 doubles plans mixtes SiC du SiC(0001) (1216 atomes au total). La structure de bandes pour deux couches d'atomes de carbone sur SiC, montre un cône de Dirac sans « gap » au point K de la première zone de Brillouin (cercle rouge), qui représente la signature caractéristique du graphène (**Figure 2.13a**). À partir du calcul de la densité de charge totale dans la cellule unitaire $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (**Figure 2.13b**), une coupe transversale, définie par la ligne blanche en tiret, montre que cette seconde couche de carbone (monocouche de graphène) ne présente pas des liaisons covalentes avec la couche tampon. Cette monocouche de graphène qui suit la morphologie de la couche tampon (**Figure 2.13c**) interagit via des forces de van der Waals avec la couche tampon et elle est découplée électroniquement du substrat du SiC(0001). En plus, les calculs de Varchon *et al.* montrent que les positions d'équilibre de la monocouche de graphène et de la couche tampon sont séparées par une distance de 0.38 nm et cette seconde couche de carbone (monocouche de graphène) présente une ondulation superficielle de 0.04 nm (un tiers de l'ondulation de la couche tampon qui est 0.12 nm) (**Figure 2.13c**).

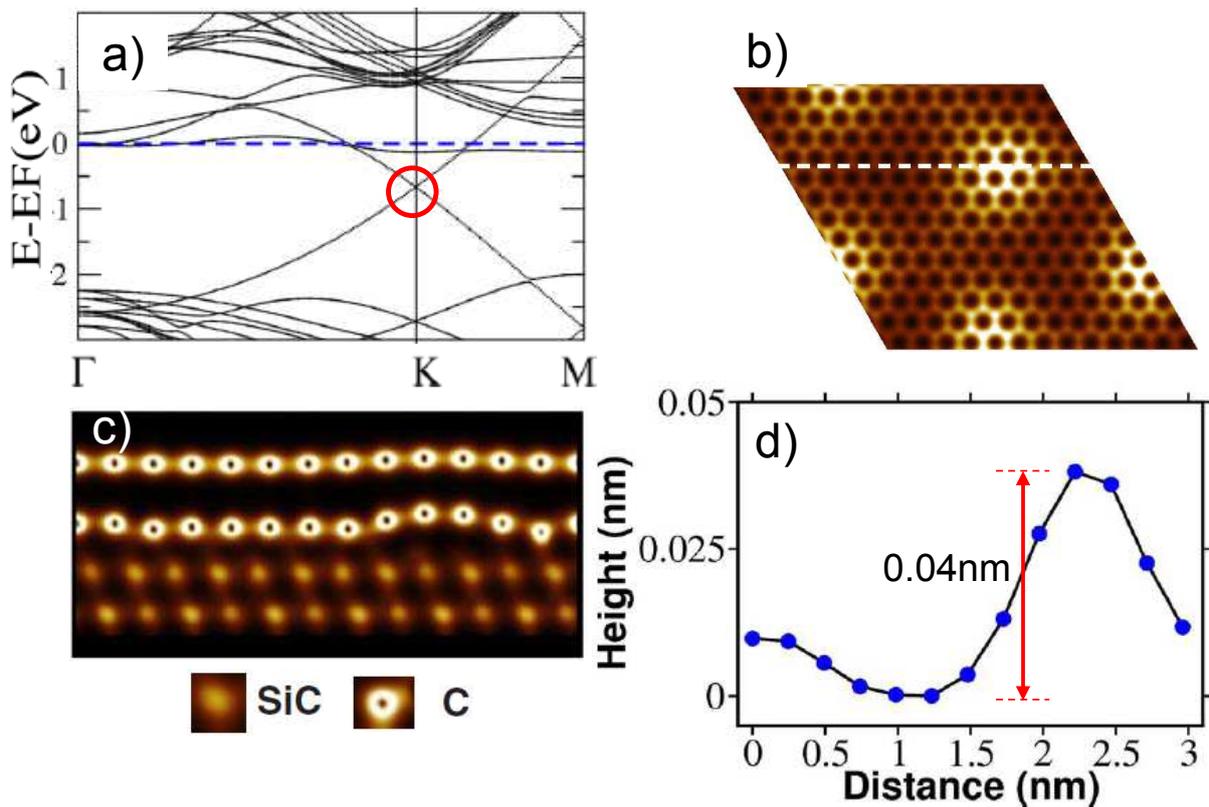


Figure 2.13: a) Structure de bande calculée pour la monocouche de graphène. b) Densité de charge totale dans la cellule unitaire $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$. c) Coupe transversale de la densité de charge totale sur le long de la ligne tiret en blanche. d) Profil de hauteurs des atomes de la monocouche de graphène tracé sur la même ligne blanche tiret. Résultat provenant de [69,72].

2.4.2 Modèle théorique de Kim *et al.*

D'autre part, Kim *et al.* [71] ont utilisé l'approximation de densité locale dans leurs calculs. Ils ont considéré une supercellule composée de 4 doubles plans mixtes Si-C du SiC(0001) et une ou deux couches d'atomes de carbone au-dessus du substrat SiC (face-Si).

Couche tampon: Kim *et al.* obtiennent des résultats similaires à ceux de Varchon *et al.*, ils trouvent aussi que quelques atomes de carbone de la couche tampon présentent des liaisons covalentes avec les atomes du Si du substrat SiC(0001) (**Figure 2.14a**). Une image STM simulée de la couche tampon montre qu'il existe deux contrastes différents sur chaque moitié triangulaire de la quasi-maille 6×6 (losange rouge) définie par les vecteurs unitaires en flèches rouges (**Figure 2.14b**). L'origine de ces contrastes différents devient du désaccord de réseaux entre les atomes de Si du dernier plan du substrat et les atomes de C de la couche tampon, qui conduit aussi à une asymétrie de liaisons covalentes silicium-carbone présentes dans la quasi-maille 6×6 . Les flèches bleues représentent les vecteurs unitaires de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ du SiC(0001). De plus, les spectres ARPES simulés ont montré que la première couche d'atomes de carbone (couche tampon) ne présente pas un cône de Dirac, les bandes π ne se touchent pas et il existe un grand gap ~ 2 eV (**Figure 2.14c**).

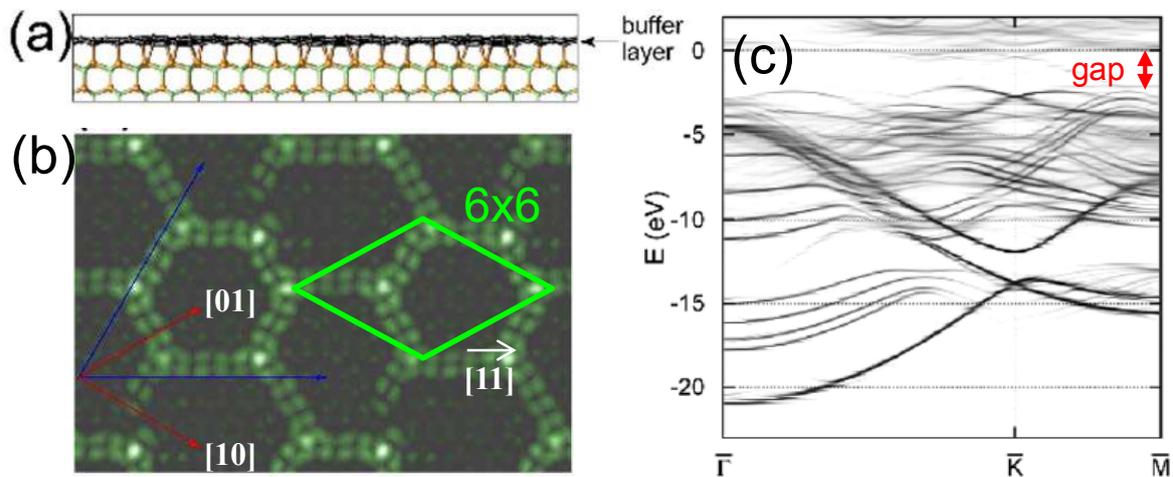


Figure 2.14: a) Vue de côté de la structure atomique de la couche tampon sur le substrat SiC. b) Image STM simulé de la couche tampon. c) Structure de bandes de la couche tampon simulé par ARPES. Résultats issus de [71].

Monocouche de graphène: les calculs de Kim *et al.* montrent que la deuxième couche d'atomes de carbone (monocouche de graphène) ne présente aucune liaison covalente avec la couche tampon au-dessous (**Figure 2.15a**). Leurs calculs de DLEE au NF révèlent que les bosses de l'image STM simulée sont étirées, protubérances allongées sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 (losange rouge) et cette quasi-maille possède aussi un contraste asymétrique sur chaque triangle qui la compose (**Figure 2.15b**). La structure de bandes montre le point de Dirac (cercle rouge) caractéristique de la présence du graphène. D'autre part, la structure atomique de cette monocouche de graphène montre une ondulation superficielle de 0.034 nm et une séparation de 0.335 nm avec la couche tampon.

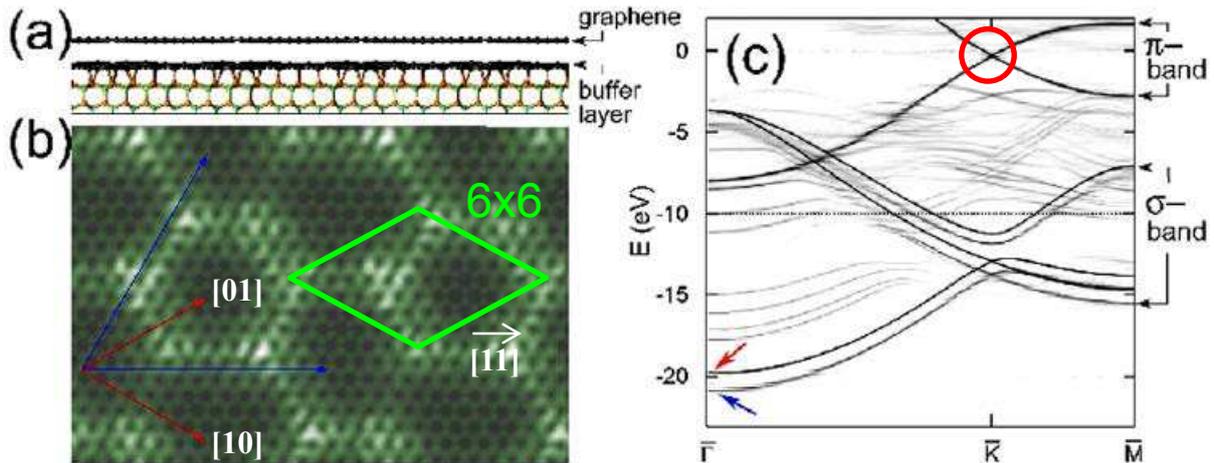


Figure 2.15: a) Vue de côté de la structure atomique de la monocouche de graphène. b) Image STM simulée du graphène sur la surface reconstruite du SiC(0001). c) Structure de bandes de la monocouche de graphène simulée par ARPES. Résultats issus de [71].

Pour résumer, les modèles présentés par Varchon *et al.* ainsi que par Kim *et al.* indiquent que la couche tampon interagit fortement avec le substrat du SiC(0001) à travers quelques liaisons covalentes Si-C au contraire de la monocouche de graphène qui interagit par des forces de van der Waals avec la couche tampon. La distance couche tampon-SiC est inférieure à la distance couche tampon-graphène et l'ondulation superficielle de la monocouche de graphène est inférieure à celle de la couche tampon. D'autre part, Varchon ne donne pas une image STM simulée mais celle de la densité de charge totale du graphène sur la surface reconstruite du SiC(0001) qui est représentative de la topographie de la surface. Cette topographie calculée présente la même périodicité que les images STM du graphène sur SiC(0001) obtenues expérimentalement. Kim *et al.* présentent une image STM simulée mais ne donnent pas la topographie AFM simulée de cette surface. En plus, il faut remarquer que ce calcul ne prend pas en compte l'interaction de la pointe STM avec la surface.

2.5 Intérêt du microscope STM/AFM combiné

Dans ce contexte, il serait avantageux d'intégrer le STM et l'AFM dans un microscope appelé microscope STM/AFM combiné, qui sera expliqué en détail dans la **section 3.3** du troisième chapitre de ce manuscrit. Dans le cas de surfaces qui présentent des structures superficielles et des propriétés électroniques différentes, il faut faire attention à l'interprétation des images STM et AFM. Les techniques STM et AFM utilisées de façon indépendante, présentent certaines limitations: Le STM n'est pas capable dans certains cas de donner la topographie de la surface et l'AFM ne permettra pas de détecter la différence en termes de propriétés électroniques. Il y a des cas exceptionnels comme l'étude par STM de la surface (110) du semi-conducteur GaAs, où l'atome de surface 'As' est observé avec une tension de polarisation négative appliquée à la surface, tandis que l'atome 'Ga' est observé avec une tension de polarisation positive [73]. Par contre, dans la plupart des métaux, tous les atomes de la surface développent un maximum de densité de charge locale au voisinage du niveau de Fermi et donc tous les atomes de la surface sont observés par STM. Un autre cas très connu est la surface (0001) du graphite (HOPG) [74] qui présente deux types d'atomes de carbone ' α ' et ' β ' inéquivalents où chaque atome a des atomes voisins de carbone qui occupent des positions différentes. Seulement un atome de carbone ' β ' est observé par STM, quelle que soit la polarité de la tension de polarisation, tandis que l'autre atome ' α ' n'est pas observé par STM. Par contre, tous les atomes de la surface sont observés par AFM via les électrons de cœur par répulsion de Pauli avec les électrons de la pointe.

Donc, l'intérêt de ce microscope STM/AFM combiné est de permettre l'obtention à la fois de la structure atomique de la surface par AFM et de la nappe d'iso-densité local d'états électroniques (DLEE) au voisinage du niveau de Fermi (NF) par STM, avec des informations complémentaires sur le courant tunnel moyen et la cartographie en gradient de force respectivement. Dans ces conditions, nous espérons une meilleure compréhension des propriétés physiques des surfaces et des interactions pointe-surface qui peuvent se développer lorsque la pointe balaie la surface soit en mode STM ou en mode AFM.

Jusqu'à présent, il existe des études récentes du graphène sur des surfaces métalliques exploré à l'aide d'un microscope STM/AFM combiné qui sont présentées dans les paragraphes suivantes:

- a) Imagerie en AFM (à gradient de force constante) et STM (à courant tunnel constant)

En 2011, Sun *et al.* [75] ont étudié la surface de graphène sur Ir(111) avec un microscope STM/AFM combiné, sous vide à basse température ($T=4.7$ K) et basé sur un capteur piézoélectrique qPlus [76] équipé d'une pointe en Pt/Ir. Des images en mode AFM obtenues dans le régime de forces attractives ($\Delta f=-45$ Hz) avec une amplitude d'oscillation de la sonde

de 0.5 nm montrent que la surface de graphène présente une ondulation superficielle de 35 ± 10 pm. En simultanément, une cartographie en courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ est enregistrée et se trouve en phase avec la topographie AFM et donc, ne présente pas une inversion de contraste. ($\langle I_T \rangle$ varie entre 2 et 6 pA pour une tension de polarisation V_T appliquée à l'échantillon de 10 mV).

Très récemment, en janvier 2013, Voloshina *et al.* [77] ont rapporté une étude sur la surface de graphène sur Ir(111) avec un microscope STM/AFM combiné, sous vide à température ambiante et basé sur un capteur piézoélectrique Kolibri [78] équipé d'une pointe en tungstène. Ces travaux montrent un résultat intéressant: il existe une inversion de contraste entre la topographie AFM (régime répulsif) et l'image STM, pour les conditions suivantes $V_T=0.461$ V et $I_T=7.6$ nA (en STM) et $\Delta f=-0.675$ Hz pour des amplitudes d'oscillation entre 0.1 et 0.3 nm (en AFM). C'est-à-dire que la nappe d'iso-DLEE au NF (Image STM) est décalée de l'image AFM et donc, l'image STM ne reflète pas la topographie réelle de la surface. Ce résultat conforte notre démarche d'explorer le système graphène épitaxié sur SiC(0001) avec un microscope STM/AFM combiné.

b) Imagerie en mode hauteur constante ($Z=\text{constante}$)

En travaillant en mode hauteur constante en différents régimes des forces de surfaces (attractif et répulsif) sur la surface de graphène sur Ir(111), des inversions de contraste ont été observées par Boneschanscher *et al.* [79] et Voloshina *et al.* [77] à partir de cartographies en gradient de force. Une explication sur l'origine de ces inversions de contraste observées est donnée par Castanié *et al.* [80]. Ils montrent que ces inversions dépendent du mode d'imagerie (hauteur constante ou décalage Δf constante), du régime d'interaction (attractif ou répulsif) et de la nature d'interaction (van der Waals, électrostatique ou forces chimiques).

2.6 Déformation du graphite induite par la pointe

Par ailleurs, la surface du graphite (un allotrope de carbone comme le graphène) a été beaucoup étudié depuis les années 80 après l'invention du STM. Sur ce matériau, il est assez facile d'obtenir une résolution atomique par STM. Il y a presque trente ans, des études en mode STM à l'air sur une surface de graphite ont été faites par l'équipe de Soler *et al.* [81]. Ces études montrent que la pointe STM déforme élastiquement la surface de HOPG et que cette déformation provoque une amplification de l'ondulation superficielle observée dans les images STM qui varient entre 1 Å et 8 Å. L'amplitude de ces ondulations dépend de la tension polarisation et du courant tunnel de consigne qu'affectent les forces d'interaction attractives ou répulsives entre la pointe et la surface.

Deux décennies plus tard, en 2009, Kawai et Kawakatsu [82] ont conduit une étude du graphite à l'aide avec un microscope à force dynamique capable de mesurer le courant tunnel

entre la pointe et surface et qui opère sous ultravide et à température ambiante DFM/STM (UHV-RT). Cet instrument, basé sur une sonde cantilever avec une pointe en silicium, a permis de montrer que l'ondulation superficielle mesurée par AFM varie avec la valeur de consigne du décalage en fréquence Δf (négatif ou positif). Ce comportement ne suit pas une tendance particulière et les ondulations superficielles sont inférieures à celles obtenues par Soler *et al.* [81] avec des ondulations comprises entre 0.5 Å et 1.1 Å pour des valeurs Δf entre -10 Hz à +55 Hz en utilisant une même amplitude d'oscillation constante pour la pointe. Dans ces expériences, soulignons que le courant tunnel n'était détecté que pour une pointe en interaction répulsive avec la surface.

Donc, le couplage mécano-électronique entre la pointe et la surface à étudier joue un rôle crucial dans l'obtention des images AFM et STM. Pour le cas du graphite, la force d'interaction entre la pointe et la surface provoque une déformation locale élastique de la surface qui peut conduire à une variation de la DLEE au NF par rapport à la DLEE au NF lorsque la surface n'est pas déformée.

A ce point-là, en considérant les études STM et AFM relatives au graphite, mentionnées précédemment, la question suivante se pose: En travaillant en mode STM ou AFM dans le régime répulsif, **est-ce que la pointe induit une déformation sur la surface de graphène épitaxié sur SiC(0001)?** Si oui, une autre question apparaît: **comment cette déformation modifie-t-elle les images STM et AFM du graphène?**

Ce travail de thèse s'est focalisé sur l'étude de la structure et propriétés électroniques d'une surface de graphène épitaxiée sur SiC(0001) au moyen d'un microscope STM/AFM combiné. Le **chapitre 5** est dédié à l'étude au niveau de l'échelle de la centaine de nanomètres d'une surface reconstruite du SiC(0001) recouverte partiellement de graphène, laquelle présente différentes structures superficielles et propriétés électroniques. Dans le **chapitre 6**, nos efforts seront concentrés sur l'étude en mode STM/AFM combiné à l'échelle nanométrique sur une surface de graphène épitaxié sur SiC(0001).

Chapitre 3

Techniques et méthodes expérimentales

3.1	Microscopie à effet tunnel.....	31
3.1.1	Modèle de barrière de potentiel rectangulaire unidimensionnel sans tension de polarisation appliqué	31
3.1.2	Modèle unidimensionnel avec un potentiel appliqué (Modèle de Simmons)	33
3.1.3	Approximation de Bardeen.....	34
3.1.4	Approximation de Tersoff et Hamann	35
3.1.5	Fonctionnement expérimental du STM.....	37
3.1.6	Importance de la dépendance exponentielle du courant tunnel dans l'obtention des images STM à haute résolution	38
3.2	Microscopie à force atomique.....	38
3.2.1	Interactions pointe-surface	39
3.2.1.1	Forces de van der Waals	39
3.2.1.2	Force électrostatique due aux charges de surface	42
3.2.1.3	Force chimique de courte portée.....	43
3.2.1.4	Force totale et gradient de force.....	44
3.2.2	Principaux modes d'opération de l'AFM.....	46
3.2.2.1	AFM en mode contact	46
3.2.2.2	AFM par modulation d'amplitude (AM-AFM)	47
3.2.2.3	AFM par modulation de fréquence (FM-AFM).....	48
3.2.3	Fonction instrumentale de la pointe-surface en AFM.....	53
3.2.3.1	Effet du demi-angle θ d'une pointe conique.....	54
3.2.3.2	Effet du rayon de courbure local de la pointe R	54
3.2.4	Importance de l'apex de la pointe en AFM.....	56
3.2.5	Le diapason piézoélectrique comme capteur de force dans un AFM.....	57
3.2.5.1	Premières applications du diapason piézoélectrique	57
3.2.5.2	Le capteur qPlus	57
3.2.5.3	Avantages du capteur qPlus par rapport au cantilever classique	58
3.3	Le microscope STM/AFM combiné basé sur un capteur qPlus	58
3.3.1	Les premières tentatives et mesures simultanées.....	58
3.3.2	Modes de fonctionnement	59
3.3.2.1	STM statique.....	59

3.3.2.2	STM dynamique.....	59
3.3.2.3	AFM en mode modulation de fréquence (FM-AFM)	60
3.3.3	Caractéristiques de l'apex de la pointe en STM/FM-AFM.....	62
3.4	Dispositif expérimental	63
3.4.1	La chambre UHV du microscope	63
3.4.2	La tête du microscope	64
3.4.3	Modification du microscope standard UHV-VT AFM d'Omicron	67
3.4.3.1	Adaptation du diapason au trépied Omicron standard	67
3.4.3.2	Deux nouveaux préamplis	67
3.5	Fabrication du capteur qPlus	68
3.5.1	Collage du diapason piézoélectrique sur le trépied Omicron modifié.....	68
3.5.2	Fabrication de pointes: description générale et techniques de fabrication.....	69
3.5.2.1	Pointes en Pt/Ir	69
3.5.2.2	Pointes en fibre de carbone.....	72
3.5.3	Caractérisation de pointes	74
3.5.3.1	Emission électronique par effet de champ et le circuit électronique de mesure.....	74
3.5.4	Longueur de pointes.....	76
3.5.5	Collage de la pointe dans le diapason	77
3.6	Préparation des échantillons de graphène.....	78
3.6.1	Échantillons de graphène obtenus par recuit du SiC sous vide et sous argon.....	78
3.6.1.1	Premiers échantillons de graphène (fin 2010-fin 2012): petites terrasses planes.....	78
3.6.1.2	Seconds échantillons de graphène (fin 2012-début 2013): grandes terrasses planes.....	79
3.6.2	Chambre de préparation des échantillons.....	79
3.7	Expérience avec le microscope STM/AFM combiné sous vide et à température ambiante	81
3.7.1	Approche grossière	81
3.7.2	Mesure de la fréquence de résonance et le facteur de qualité du capteur qPlus..	81
3.7.3	Étalonnage de l'amplitude d'oscillation de la pointe.....	82
3.7.4	Approche fine	83
3.7.4.1	Approche STM statique (ou classique)	83
3.7.4.2	Approche en mode STM dynamique (à pointe oscillante).....	85
3.7.4.3	Approche en mode FM-AFM	85
3.7.5	Conseils pour l'approche de la pointe à la surface	86
3.7.6	Acquisition des images	86
3.7.7	Modification de l'apex de la pointe	87

3 Techniques et méthodes expérimentales

3.1 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel est une technique de microscopie à champ proche unique qui permet de sonder la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi (DLEE au NF), d'une surface conductrice ou semi-conductrice dans l'espace réel avec une résolution spatiale qui atteint l'atome.

Le microscope à effet tunnel (STM) a ouvert un nouveau champ dans le monde de la physique pour étudier la matière à l'échelle atomique et son invention a permis à la communauté scientifique de développer d'autres familles de microscopes à sonde locale: AFM, NSOM, EFM, MFM, etc. Le premier STM a été développé au début des années 1980, par Gerd Binnig, Heinrich Rohrer *et al.* [83,84] dans le laboratoire de recherche d'IBM à Zurich (Suisse). Pour cette invention, G. Binnig et H. Rohrer ont partagé le prix Nobel de physique en 1986 avec E. Ruska qui a travaillé sur l'optique électronique conduisant au premier microscope électronique [85].

Cette technique est basée sur un phénomène physique d'origine quantique: l'effet tunnel, où un électron possède une probabilité non nulle de franchir une barrière de potentiel, au contraire de la mécanique classique qui interdit le franchissement. Nous décrivons ensuite différents modèles et approximations qui permettent de calculer le courant tunnel qui se développe entre la pointe et la surface quand une tension tunnel est appliquée entre elles.

3.1.1 Modèle de barrière de potentiel rectangulaire unidimensionnel sans tension de polarisation appliqué

L'équation de Schrödinger pour une particule de masse 'm' soumise à un potentiel dépendant du temps $V(x,t)$ est définie dans le cas unidimensionnel (1D) par:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (3.1)$$

Où $\Psi = \Psi(x,t)$ représente la fonction d'onde associée à la particule et H l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie totale de la particule.

L'échange de particules entre électrodes est décrit comme le bilan de leur probabilité de présence:

$$J(x,t) = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right] \quad (3.2)$$

Si la particule correspond à un électron d'énergie totale E et de masse ' m_e ' soumis à un potentiel indépendant du temps $V(x,t)=V(x)$, l'équation de Schrödinger (3.1) se réduit à:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (3.3)$$

Où $\Psi(x,t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$

Pour une modèle de barrière de potentiel rectangulaire de hauteur V_0 et de largeur ' d ' avec $0 < E < V_0$ (**Figure 3.1**) et en supposant que les électrons conservent leur énergie (effet tunnel élastique), pour un seul état électronique, les solutions de l'équation de Schrödinger (3.3) que donnent les fonctions d'onde dans chaque région (I,II,III), sont:

$$\varphi_I(x) = Ae^{i\kappa_1 x} + Be^{-i\kappa_1 x} \quad (x < 0) \quad \kappa_1 = \sqrt{2m_e E} / \hbar \quad (3.4)$$

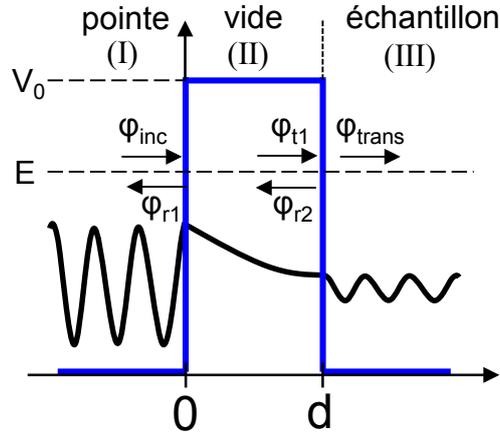


Figure 3.1: Modélisation de la jonction tunnel par une barrière de potentiel quantique carré où un électron incident de gauche (pointe) à droite (échantillon) et d'énergie E passe à travers de la barrière par effet tunnel. La fonction d'onde incidente φ_{inc} se décompose en plusieurs ondes réfléchies φ_{r1} , φ_{r2} et transmises φ_{t1} et φ_{trans} dans les trois régions.

$$\varphi_{II}(x) = Ce^{\kappa_2 x} + De^{-\kappa_2 x} \quad (0 \leq x \leq a) \quad \kappa_2 = \sqrt{2m_e(V_0 - E)} / \hbar \quad (3.5)$$

$$\varphi_{III}(x) = Ee^{i\kappa_1 x} + Fe^{-i\kappa_1 x} \quad (a < x) \quad (3.6)$$

Considérons un électron incident se déplaçant de gauche à droite dans une barrière de potentiel rectangulaire, le coefficient F est zéro ($F=0$) parce que dans la région III il existe seulement une onde transmise.

D'autre part, les fonctions d'onde incidente et transmise sont données par:

$$\varphi_{inc}(x) = Ae^{i\kappa_1 x} \text{ et } \varphi_{trans}(x) = Ee^{i\kappa_1 x} \quad (3.7)$$

Et le coefficient de transmission de la barrière tunnel est donnée par: $T = \frac{j_{trans}(x)}{j_{inc}(x)}$ (3.8)

Où, $j_{inc}(x) = \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2$ et $j_{trans}(x) = \frac{\hbar k_1}{m} |E|^2$ représentent les courants incident et transmis.

Ce coefficient donne la probabilité de passage d'un électron au travers la barrière tunnel [86]:

$$T = \left[1 + \frac{\text{Sinh}^2(k_2 d)}{4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right)} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

Dans la limite, où la largeur de la barrière provoque une forte atténuation de l'onde évanescente $k_2 d \gg 1$ (Exemple pour $d=1$ nm), le coefficient de transmission devient:

$$T \cong 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) e^{-2k_2 d} \quad (3.10)$$

Ce modèle simple montre que le coefficient de transmission présente une dépendance exponentielle décroissante avec la distance pointe-surface. Dans la section suivante la même dépendance exponentielle sera établie pour le courant tunnel et pour une barrière plus réaliste.

3.1.2 Modèle unidimensionnel avec un potentiel appliqué (Modèle de Simmons)

En 1963, Simmons [87,88] développe un modèle similaire avec une barrière tunnel qui devient dissymétrique sous l'effet de la tension tunnel V_T appliquée. Cette tension génère un décalage énergétique des niveaux de Fermi entre la pointe ($E_{F\text{-pointe}}$) et la surface ($E_{F\text{-échantillon}}$) (Figure 3.2). Ce modèle permet d'étudier l'influence de V_T sur la valeur du courant tunnel.

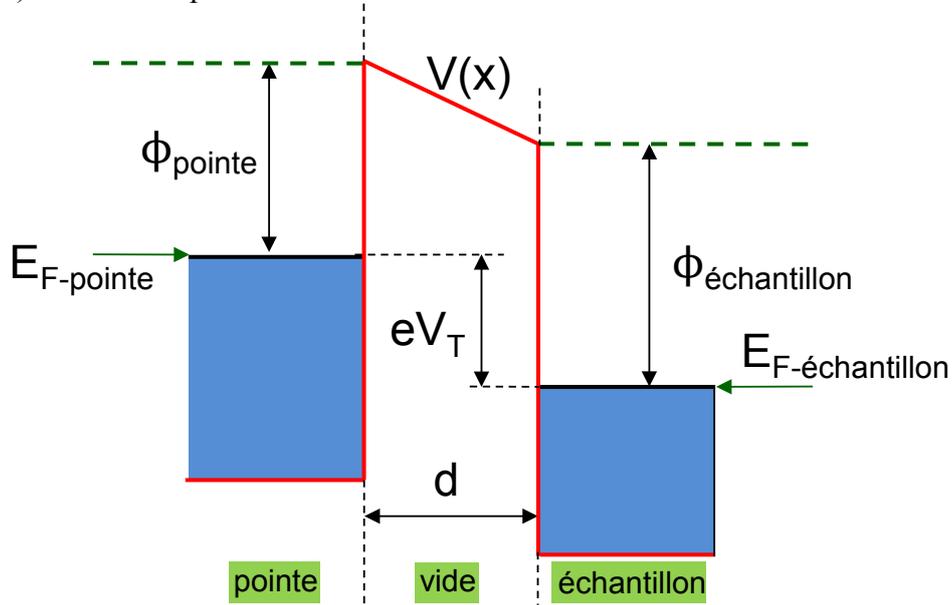


Figure 3.2: Barrière de tunnel déformée à cause de la tension tunnel appliquée à l'échantillon qui décale les niveaux de Fermi. ϕ_{pointe} et $\phi_{\text{échantillon}}$ sont les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon.

Dans ses calculs, Simmons utilise l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) et considère une barrière trapézoïdale entre deux électrodes (pointe et échantillon) caractérisées par des fonctions de travail de sortie différentes. Avec $k_T = \sqrt{2m_e\phi} / \hbar$ et $\phi = (\phi_{\text{pointe}} + \phi_{\text{échantillon}}) / 2$, une faible tension de polarisation $e|V_T| \ll \phi_{\text{pointe}}, \phi_{\text{échantillon}}$ et $k_T d \gg 1$, la densité de courant tunnel J s'exprime par:

$$J = \frac{V_T}{R_C} \cdot \frac{k_T}{4\pi d} \exp(-2k_T d) \quad (3.11)$$

Où $R_C = \frac{h}{2e^2}$ (quantum de résistance)

Ce résultat montre une dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon et ce courant est proportionnel à V_T . Ce comportement est observable expérimentalement pour des surfaces métalliques mais pas pour des surfaces de matériaux semi-conducteurs.

Jusqu'au présent, on a présenté deux modèles unidimensionnels qui décrivent de façon très simple l'influence de la tension et de la distance pointe/surface sur le courant tunnel. Cependant, ils ne permettent pas d'interpréter fidèlement les images STM à haute résolution. Pour cela, il est nécessaire d'aborder des modèles plus complexes qui vont au-delà d'un modèle unidimensionnel et seront présentés dans la section suivante.

3.1.3 Approximation de Bardeen

Le formalisme de Bardeen, aussi connu comme le formalisme du Hamiltonien de transfert, est présenté en 1961 [89]. Il donne une expression pour le courant tunnel circulant entre deux métaux (électrodes) séparés: pointe et échantillon, quand une tension tunnel V_T est appliquée entre eux (**Figure 3.2**). Si $V_T=0$, les niveaux de Fermi de la pointe et de la surface sont alignés et le flux d'électrons qui transite par effet tunnel de la pointe à la surface est la même que dans la direction opposée (de la surface à la pointe), de sorte qu'aucun courant ne peut pas être mesuré. Mais, si $V_T \neq 0$, cette tension permet de décaler les niveaux de Fermi des deux électrodes à une énergie ' eV_T ' (où ' e ' est la charge élémentaire) ce qui déforme la barrière tunnel. Pour le cas d'un échantillon polarisé et d'une pointe connectée à la masse, si $V_T > 0$, les électrons transitent des états occupés de la pointe aux états inoccupés de l'échantillon. Par contre, si $V_T < 0$, les électrons transitent des états occupés de la surface aux états inoccupés de la pointe. Dans les deux cas il existe un flux d'électrons global. Le formalisme de Bardeen est basé sur plusieurs hypothèses (Bardeen [89] a proposé sa théorie de l'effet tunnel vingt ans avant l'invention du STM). Deux de ces hypothèses sont héritées de la théorie de perturbation d'Oppenheimer (O=Oppenheimer; B=Bardeen) [90]:

- (O1) Application de la théorie de perturbation dépendant du temps au premier ordre.
- (O2) Les états de la pointe et de l'échantillon sont presque orthogonaux.

Quelques hypothèses supplémentaires appartiennent à Bardeen lui-même:

(B1) L'interaction électron-électron peut être ignorée et les électrons conservent leur énergie (courant tunnel élastique).

(B2) L'approximation de Bardeen est valable pour un processus tunnel à travers une barrière large (longues distances pointe-échantillon, $k_2 d \gg 1$, exemple pour $d=1$ nm) et devient invalide pour des barrières petites (distance très petite pointe-échantillon).

(B3) Les probabilités d'occupation d'états pour la pointe et l'échantillon sont indépendantes les unes des autres, et ne changent pas, malgré l'effet tunnel.

(B4) L'énergie potentielle de l'échantillon doit être nulle dans la région de l'espace de la pointe et l'énergie potentielle de la pointe doit être nulle dans la région de l'échantillon.

L'expression de ce courant tunnel, expriment la somme de toutes les transitions possibles, est donnée par:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{t,s} f_{E_F}(E_t) [1 - f_{E_F - eV_T}(E_s)] |M_{ts}|^2 \delta(E_t - E_s) \quad (3.12)$$

Avec la matrice de transition des états Ψ :

$$M_{ts} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} (\Psi_s \nabla \Psi_t^* - \Psi_t^* \nabla \Psi_s) \cdot d\vec{S} \quad (3.13)$$

('t' tip and 's' sample, en anglais)

Où, $f_\mu(E) = 1/(1 + e^{\frac{E-\mu}{k_B T}})$ la fonction de distribution de Fermi-Dirac donnant la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E par un électron en fonction de la température absolue T du système, V_T la tension de polarisation appliquée entre la pointe et l'échantillon, E_t et E_s sont les énergies des fonctions d'onde des états de la pointe Ψ_t (en l'absence de l'échantillon) et de l'échantillon Ψ_s (en l'absence de la pointe), la fonction delta assure la conservation de l'énergie, M_{ts} l'élément de matrice pour la transition de l'état Ψ_t dans la pointe à l'état Ψ_s dans l'échantillon et m_e la masse effective de l'électron. Dans l'expression (3.13), l'intégrale est évaluée sur toute surface S_0 qui se trouve entièrement dans la zone entre les deux électrodes.

3.1.4 Approximation de Tersoff et Hamann

Pour calculer l'élément de matrice M_{ts} , il faut connaître de façon explicite les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon. A cause de la difficulté d'évaluer M_{ts} , en 1983, Tersoff et Hamann [91,92] ont été les premiers à appliquer le Hamiltonien de transfert de Bardeen dans le cas du STM et ont développé un modèle plus réaliste d'une jonction tunnel basée sur plusieurs approximations (TH=Tersoff et Hamann):

(TH1) La pointe est modélisée par une sphère de rayon de courbure 'R', de centre \vec{r}_{tip} (**Figure 3.3**) et les fonctions d'onde des états électroniques de la pointe sont de type 's' (symétrie sphérique et moment angulaire $l=0$).

(TH2) La surface est considérée comme une électrode plane située à une distance ‘d’ de l’apex de la pointe.

(TH3) Une faible tension de polarisation est appliquée ($e|V_T| \ll \phi$) à très basse température ($T=0K$).

A partir de ces hypothèses, Tersoff et Hamann obtiennent l’expression suivante pour le courant tunnel:

$$I_T = a V_T \rho_{Sample}(\vec{r}_{tip}, E_F) \quad (3.14)$$

Avec: $\rho_{sample}(\vec{r}_{tip}, E_F) \propto e^{-2k_T(R+d)}$ (3.15)

et $a = \frac{8\pi^3 \hbar^3 q_e^2}{m_e^2} R^2 e^{2kR} \rho_{tip}(E_F); k_T = \frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar}$ (3.16)

Où: $\rho_{sample}(\vec{r}_{tip}, E_F)$ est la densité locale d’états électroniques (DLEE) de la surface au voisinage du niveau de Fermi (NF) au centre de courbure de la pointe \vec{r}_{tip} . $\rho_{tip}(E_F)$ est la DLEE de la pointe au voisinage du niveau de Fermi (Dans l’approximation à température nulle, elle est assumée indépendante de l’énergie de Fermi), k est la longueur de décroissance de la fonction d’onde dans le vide, ϕ est la fonction de travail de sortie moyen de la pointe et de la surface (hauteur de la barrière tunnel), ‘d’ est la distance de séparation entre l’extrémité de la pointe et la surface, et R est le rayon de courbure locale de la pointe.

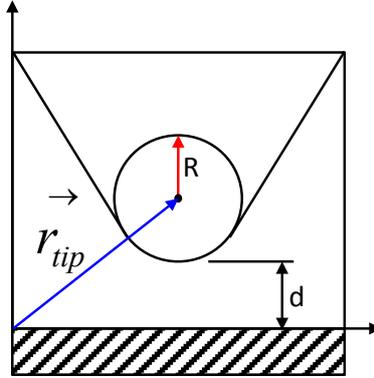


Figure 3.3: La pointe a une forme globale arbitraire mais elle est localement sphérique dans son extrémité avec un rayon de courbure ‘R’ et ‘d’ est la distance qui sépare la pointe de la surface.

L’équation (3.14) montre que le courant tunnel est proportionnel à la DLEE de la surface au voisinage du niveau de Fermi ‘ $\rho_{sample}(\vec{r}_{tip}, E_F)$ ’ sondée au centre de la pointe \vec{r}_{tip} . Si on travaille à courant tunnel constant, la pointe suit, lors de son balayage le long de la surface, des courbes d’iso-DLEE au NF qui forment une image STM. Cette image, une nappe d’iso-densité au voisinage du NF, représente généralement la topographie de la surface.

D’autres modèles existent, notamment applicables pour des tensions plus élevées et des surfaces semi-conductrices, mais nous ne détaillerons pas ces modèles dans ce manuscrit.

3.1.5 Fonctionnement expérimental du STM

Le microscope à effet tunnel est composé d'une pointe conductrice au voisinage immédiat de la surface à étudier (échantillon) (**Figure 3.4**). Le milieu qui sépare la pointe de la surface peut être le vide, de l'air ou du liquide. La surface est polarisée par une tension de polarisation V_T (de l'ordre de $\sim \pm 1$ mV à ± 3 V) appliquée à l'échantillon et qui génère un décalage énergétique des niveaux de Fermi entre la pointe et la surface de l'échantillon. Lorsque la distance pointe-surface 'd' est de l'ordre de quelques angströms, les électrons ont une probabilité non nulle de passer de la pointe à la surface (ou vice-versa) et un flux d'électrons se développe (courant tunnel de l'ordre du pA à quelques nA). Un préamplificateur transforme de façon proportionnelle ce courant en une tension. La pointe est fixée sur l'extrémité libre d'une céramique piézoélectrique et lorsque la pointe balaie la surface, le système de contrôle automatique en distance (boucle de rétroaction) envoie un signal à l'amplificateur de haute tension. Le signal amplifié est appliqué à l'électrode Z de la céramique piézoélectrique (PZT: Titano-zirconate de plomb) pour ajuster son extension, afin que le courant tunnel I_T soit constamment égal à une consigne I_C . Dans ces conditions, la distance pointe-surface 'd' reste constante et la trajectoire de la pointe reflète la topographie de la surface. En enregistrant les déplacements verticaux (Z) de la pointe en fonction de (XY), $Z = f(XY)$ génère l'image STM de la surface qui est affichée sur l'écran de l'ordinateur.

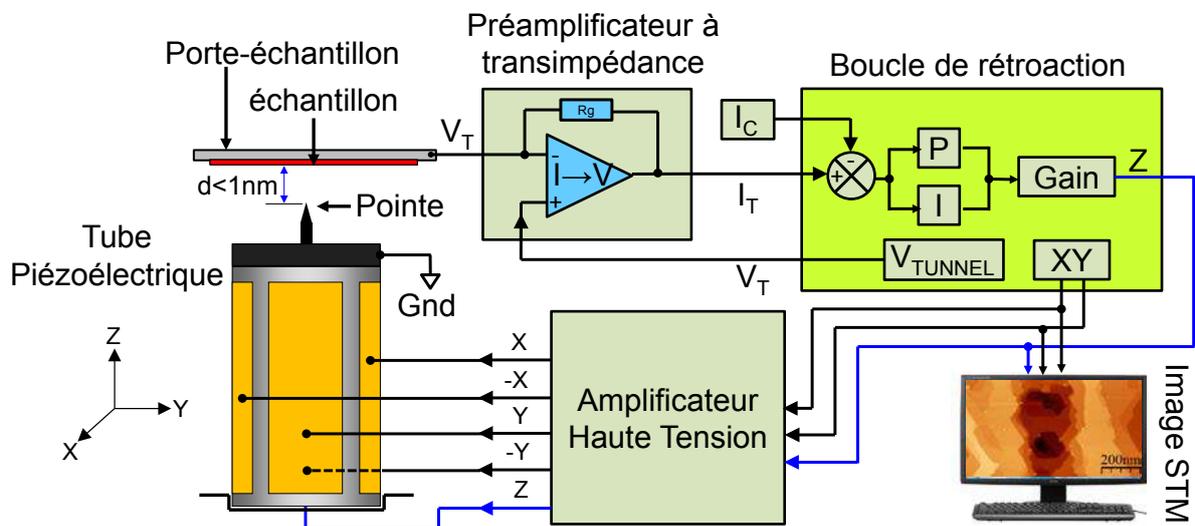


Figure 3.4: Représentation schématique du microscope à effet tunnel.

3.1.6 Importance de la dépendance exponentielle du courant tunnel dans l'obtention des images STM à haute résolution

Il faut souligner que l'origine de l'excellente résolution spatiale du STM est due à la décroissance exponentielle du courant tunnel. A partir de (3.14) et (3.15), le courant tunnel présente une dépendance exponentielle décroissante avec la distance de séparation 'd': $I_T \propto V_T e^{-2k_T d}$. Cette dépendance exponentielle est la clé de l'excellente résolution spatiale du STM avec une sensibilité élevée. En effet la majeure partie du courant tunnel transite par l'atome le plus proche de la surface de l'échantillon. Si cette surface est très plate, même des pointes relativement rugueuses donnent assez facilement la haute résolution. Si la distance 'd' est augmentée d'un seul angström, le courant tunnel diminue à environ un ordre de grandeur. En effet, considérons pour les métaux avec $\phi \sim 4\text{eV}$, $k_T = \sqrt{2m_e\phi} / \hbar = 1.025(\text{\AA})^{-1}$ et $(I_1 / I_2) = e^{-2k_T(d_1-d_2)}$. Si $d_2-d_1=1 \text{ \AA}$, on obtient $I_1/I_2=7.76$.
Donc, la géométrie de l'apex de la pointe ne joue pas un rôle important dans l'imagerie STM à haute résolution d'une surface atomiquement plane.

3.2 Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) dérive du microscope à effet tunnel, et met aussi en œuvre une pointe au voisinage d'une surface. Cependant, tandis que le STM repose sur l'utilisation du courant tunnel, l'AFM utilise les forces (ou leur gradient) entre la pointe et la surface. Dans certaines conditions cette microscopie permet d'accéder à la topographie réelle de la surface à étudier et a l'avantage de pouvoir explorer des échantillons de différente nature (isolant, semi-conducteur ou conducteur).

Le premier AFM a été développé en 1986, par G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber [93]. Cet AFM utilisait comme sonde une pointe de diamant collée à l'extrémité d'un cantilever fait d'une feuille d'aluminium dorée avec, en face arrière du levier, un STM pour en détecter la déviation.

Avant de présenter en détail les différentes modes d'opération de l'AFM, nous décrirons les différentes forces d'interaction pointe-surface (forces électrostatiques, van der Waals et chimiques sous vide) dans le cas de nos investigations expérimentales.

3.2.1 Interactions pointe-surface

3.2.1.1 Forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont dues à l'interaction entre dipôles permanents ou induits des atomes ou molécules. Sous l'hypothèse que les atomes ou les molécules sont isolés dans le vide ou dans une phase gazeuse et que l'interaction avec la phase continue n'existe pas ou est minimale, les trois interactions qui contribuent aux forces de van der Waals sont décrites comme suit [94]:

a) Interaction de Keesom (1912): elle décrit l'interaction entre deux dipôles permanents d'orientation aléatoire. Elle est faible à haute température.

$$U_{Keesom} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{(p_1 p_2)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (3.17)$$

b) Interaction de Debye (1920): elle décrit l'interaction entre un dipôle permanent d'orientation aléatoire et un dipôle induit.

$$U_{Debye} = -\frac{p_1^2 \alpha_{02} + p_2^2 \alpha_{01}}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (3.18)$$

c) Interaction de London ou potentiel de dispersion (1937): elle décrit l'interaction entre deux dipôles induits et permet d'expliquer les interactions entre atomes des gaz rares.

$$U_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_{01} \alpha_{02} h \nu}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (3.19)$$

Où 'hν' est l'énergie d'ionisation et 'ν' la fréquence d'absorption du système couplé atome (molécule) 1-atome (molécule) 2, définie à partir des fréquences d'absorption ν₁ et ν₂ des atomes (molécules) 1 et 2 et $\nu = \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$.

Pour les relations précédentes, on définit:

p_i : Moment dipolaire (C.m)

α_{0i} : Polarisabilité électronique (C².m².J⁻¹)

ε₀ : Permittivité diélectrique du vide (8,8541878176.10⁻¹² C².J⁻¹.m⁻¹)

k_B : Constante de Boltzmann (1,3806503.10⁻²³ J.K⁻¹)

h : Constante de Planck (6,626.10⁻³⁴ J.s)

r : Distance moyenne entre les molécules (m)

Donc, pour une interaction entre deux atomes ou molécules identiques ou non qui présentent des dipôles permanents ou induits, l'énergie de potentiel de van der Waals est la somme des trois contributions:

$$U_{vdW} = U_{Keesom} + U_{Debye} + U_{London} \quad (3.20)$$

$$U_{vdW} = -\frac{C_{vdW}}{r^6} = -\frac{(C_{Keesom} + C_{Debye} + C_{London})}{r^6} \quad (3.21)$$

La plupart du temps le terme de dispersion de London est dominant par rapport aux interactions de Keesom et Debye (voir **tableau 3.1**) [94,95].

Tableau 3.1 Contributions des termes de Keesom, Debye et London à l'interaction de van der Waals ($10^{-79} J.m^6$) pour molécules (polaires ou apolaires) identiques et différentes [94,95].

Molécules identiques	$\frac{C_{Keesom}}{\frac{p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T}}$	$\frac{C_{Debye}}{\frac{2p^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0)^2}}$	$\frac{C_{London}}{\frac{3\alpha_0^2 h\nu_l}{4(4\pi\epsilon_0)^2}}$	Contribution (%) du terme de dispersion
Ne – Ne	0	0	4	100
CH ₄ – CH ₄	0	0	102	100
HCl – HCl	11	6	106	86
CH ₃ Cl – CH ₃ Cl	101	32	282	68
NH ₃ – NH ₃	38	10	63	57
H ₂ O – H ₂ O	96	10	33	24
Molécules différentes	$\frac{(p_1 p_2)^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T}$	$\frac{p_1^2 \alpha_{0_2} + p_2^2 \alpha_{0_1}}{(4\pi\epsilon_0)^2}$	$\frac{3 \alpha_{0_1} \alpha_{0_2} h\nu}{2 (4\pi\epsilon_0)^2}$	
Ne – CH ₄	0	0	19	100
H ₂ O – Ne	0	1	11	92
H ₂ O – CH ₄	0	9	58	87

En 1963, McLachlan a présenté une théorie généralisée des forces de van der Waals, considérant l'interaction entre atomes ou molécules dans un milieu continu. Cette théorie a été décrite en détail dans la référence [94].

Dans le cas de l'interaction entre une pointe et une surface qui présentent des géométries différentes, la force de van der Waals est déterminée de la manière suivante: on définit la pointe et la surface comme deux corps 1 et 2 de volumes respectifs V_1 et V_2 , ayant un nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume n_1 et n_2 . Le potentiel d'interaction de van der Waals est donné par:

$$U_{1-2} = -\iiint_{V_1} \iiint_{V_2} \frac{C_{vdW} n_1 n_2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|^6} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.22)$$

Ce calcul est fait quel que soit la géométrie de corps et on utilisera la constante de Hamaker 'H' non retardée [96] de l'interface 1-2, définie comme:

$$H = \pi^2 C_{vdW} n_1 n_2 \quad (3.23)$$

Dans le cadre de la théorie de Hamaker (1937) [96], on considère que les corps 1 et 2 interagissent dans le vide (il n'y a pas d'influence du milieu continu) et ces interactions sont additives et non retardées. L'approche de Lifshitz (1956) [97] plus réaliste, considère que la force entre atomes ou molécules est affectée par la présence des molécules voisines et calcule

la force entre deux corps macroscopiques, en termes de constantes diélectriques entre eux et le milieu dans lesquels ils interagissent, et en termes de ses indices de réfraction. Cependant, la structure atomique de chaque corps n'est pas prise en compte car ils sont traités comme un milieu continu. Des valeurs typiques de constantes de Hamaker entre corps identiques en interaction sous vide, ont été calculées dans le cadre de la théorie de Hamaker ou dans celui de la théorie de Lifshitz et sont données dans le **tableau 3.2**.

Tableau 3.2: Constantes de Hamaker de quelques milieux en interaction sous vide [94,95].

Milieu	C_{VdW} ($10^{-79} J.m^6$)	ρ ($10^{28} m^{-3}$)	H ($10^{-20} J$)	
			Hamaker	Lifshitz
Hydrocarbure	50	3,3	5	7,1
CCl_4	1500	0,6	5	—
H_2O	140	3,3	15	3,7
Acétone				4,1
Polystyrène				6,5
Mica				10
Carbure de Silicium				44
Métaux (Au, Ag, Cu)				25 – 40

Pour obtenir une expression très simple de la force de van der Waals utilisant l'approche de Hamaker, on considère une pointe sphérique et un échantillon plan semi-infini.

Forces de van der Waals macroscopique pour une interaction sphère-plane

a) Pour le cas $z \ll R$ et sous l'hypothèse de la théorie de Hamaker, le potentiel d'interaction entre une sphère de rayon R , située à une distance de séparation ' z ' d'une surface plane semi-infini, est donné par l'expression suivante:

$$U_{vdW}^{sp}(z) = -\frac{H}{6} \cdot \left(\frac{R}{z}\right) \quad (3.24)$$

Avec la force: $F_{vdW}^{sp}(z) = -\frac{dU_{vdW}^{sp}(z)}{dz} = -\frac{HR}{6z^2}$ et le gradient de cette force $\frac{dF_{vdW}^{sp}}{dz}(z) = \frac{HR}{3z^3}$

Si nous supposons un rayon de courbure $R=5$ nm, $z=0.3$ nm et l'ordre de grandeur de la constante de Hamaker $H=1 \times 10^{-19} J$, la force de van der Waals a une valeur de: $F_{vdW}^{sp} = -0.93 nN$.

b) Pour le cas $z \gg R$, on a:

$$U_{vdW}^{sp}(z) = -\frac{2H}{9} \cdot \left(\frac{R}{z}\right)^3 \quad (3.25)$$

Avec la force: $F_{vdW}^{sp}(z) = -\frac{dU_{vdW}^{sp}(z)}{dz} = -\frac{2HR^3}{27z^4}$ (3.26)

et le gradient de cette force:
$$\frac{dF_{vdW}^{sp}}{dz}(z) = \frac{8HR}{27z^5} \quad (3.27)$$

On remarque que ces forces ne peuvent pas être compensées de façon expérimentale. Les détails de ces calculs sont donnés dans la référence [94].

3.2.1.2 Force électrostatique due aux charges de surface

On l'appelle aussi force capacitive et l'origine de cette force est due aux charges statiques de surface sur l'échantillon et/ou sur la pointe conductrice. Les charges de surface sont liées aussi à l'histoire de l'échantillon via différents événements avant ou durant son étude (fabrication, transferts, bombardements, recuits, etc.).

S'il existe une différence de potentiel effectif V_{eff} entre la pointe et la surface de l'échantillon, l'énergie d'interaction électrostatique U_{Elec} , est donnée par:

$$U_{Elec} = \frac{1}{2} \cdot C_{ps} V_{eff}^2 \quad (3.28)$$

Où C_{ps} représente la capacité du système pointe-surface. Cette capacité dépend du milieu diélectrique et elle est liée à la géométrie du système.

A partir du gradient de l'énergie électrostatique, on peut calculer la force électrostatique entre la pointe et la surface:

$$F_{Elec} = -\nabla U_{Elec} = -\frac{1}{2} \cdot V_{eff}^2 \cdot \nabla C_{ps} \quad (3.29)$$

D'autre part, si la pointe et l'échantillon présentent des fonctions de travail de sortie différentes et si une tension de polarisation zéro est appliquée entre eux, les niveaux de Fermi s'alignent et il apparaît une différence de potentiel de contact $V_{CPD} = \Delta\phi/e$, où $\Delta\phi = \phi_{échantillon} - \phi_{po\grave{int}e}$ en raison du transfert d'électrons responsable de cet alignement. Donc, si on applique une tension de polarisation V_T entre la pointe et la surface, le potentiel effectif est donnée par:

$$V_{eff} = V_T - V_{CPD} \quad (3.30)$$

Dans la partie suivante, nous présentons une géométrie très simple pour le système pointe-surface qui conduit à déterminer facilement la force électrostatique.

Force électrostatique macroscopique pour une interaction sphère-plane

Dans le cas où la pointe et l'échantillon sont conducteurs, il existe plusieurs modèles pour calculer la force électrostatique entre la pointe et la surface de l'échantillon, ces modèles analytiques sont décrits par Belaidi *et al.* [98]. Le modèle sphère-plan est valide pour des petites distances pointe-surface et il est adapté au cas de l'AFM. Avec un potentiel de contact égal à zéro, une pointe considérée comme une sphère de rayon R , une surface plane de l'échantillon, un milieu vide et une distance de séparation ' z ' très petite par rapport au rayon R ($z \ll R$), la capacité est donnée par l'expression:

$$C_{\text{sphère-plan}} = 4\pi\epsilon_0 R \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sinh(n\alpha)} \quad \text{avec} \quad \cosh(\alpha) = z/R$$

$$\text{Et la force:} \quad F_{\text{Elec}}^{\text{sp}} = -\frac{1}{2} \cdot V_{\text{eff}}^2 (4\pi\epsilon_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\coth(\alpha) - n \coth(n\alpha)}{\sinh(\alpha)} \quad (3.31)$$

$$\text{Pour } z \ll R, \text{ la force est:} \quad F_{\text{Elec}}^{\text{sp}} = -\pi\epsilon_0 V_{\text{eff}}^2 \cdot \frac{R}{z} \quad (3.32)$$

$$\text{et le gradient de la force:} \quad \frac{dF_{\text{Elec}}^{\text{sp}}}{dZ} = \pi\epsilon_0 V_{\text{eff}}^2 \cdot \frac{R}{z^2} \quad (3.33)$$

Pour le cas d'un rayon de courbure $R=5$ nm, $z=0.3$ nm et $V_{\text{eff}}=V_T-V_{\text{CPD}}=+/-1$ V, la force électrostatique est: $F_{\text{Elec}}^{\text{sp}} = -0.46$ nN .

3.2.1.3 Force chimique de courte portée

La force chimique microscopique est une force d'interaction entre les atomes de l'apex de la pointe et la surface de l'échantillon. Deux modèles de potentiel (Lennard-Jones [99] et Morse [100]) sont souvent utilisés pour décrire de façon qualitative l'interaction de courte portée entre la pointe et l'échantillon. Dans le cas du modèle de Lennard-Jones pour l'interaction entre deux atomes ou molécules:

$$U_{\text{Lennard-Jones}}(z) = U_{\text{Liaison}} \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (3.34)$$

Où U_{Liaison} l'énergie de liaison chimique entre l'atome de la pointe et l'atome de la surface, σ la distance d'équilibre, le terme z^{-12} décrit la répulsion de Pauli à courte portée empêchant le chevauchement des orbitales électroniques et le terme z^{-6} décrit l'attraction à longue portée due à l'interaction van der Waals. Dans le cas de l'AFM, pour l'interaction pointe-échantillon, le potentiel de Lennard-Jones doit inclure au moins l'interaction entre l'atome de la pointe le plus proche de la surface avec les atomes voisins de la surface les plus proches.

$$\text{Le calcul de la force donne:} \quad F_{\text{Lennard-Jones}}(z) = 12 \frac{U_{\text{Liaison}}}{\sigma} \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 \right] \quad (3.35)$$

$$\text{et son gradient:} \quad \frac{dF_{\text{Lennard-Jones}}(z)}{dz} = 12 \frac{U_{\text{Liaison}}}{\sigma^2} \cdot \left[7 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^8 - 13 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{14} \right] \quad (3.36)$$

La haute résolution en AFM est obtenue grâce à ces forces et la pointe doit être dans un régime où ces forces sont très grandes en magnitude par rapport aux forces de van der Waals et forces électrostatiques [101], par exemple lorsque la pointe est très proche de la surface (à quelques angströms).

3.2.1.4 Force totale et gradient de force

La force totale est la contribution des trois forces: la force de van der Waals macroscopique, la force électrostatique macroscopique et la force chimique microscopique de courte portée [101]. Pour le cas $z \ll R$ et considérant le modèle sphère-plane, la force totale est donnée par:

$$F_{Totale}(z) = F_{VdW}^{sp}(z) + F_{Elec}^{sp}(z) + F_{Lennard-Jones}(z) \quad (3.37)$$

$$F_{Totale}(z) = -\frac{HR}{6z^2} - \pi\epsilon_0 V_{eff}^2 \cdot \frac{R}{z} + 12 \frac{U_{Liaison}}{\sigma} \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^7 \right] \quad (3.38)$$

et le gradient de force:

$$\frac{dF_{Totale}}{dz}(z) = \frac{HR}{3z^3} + \pi\epsilon_0 V_{eff}^2 \cdot \frac{R}{z^2} + 12 \frac{U_{Liaison}}{\sigma^2} \cdot \left[7 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^8 - 13 \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{14} \right] \quad (3.39)$$

Pour illustrer la variation du gradient de force avec la distance, nous avons fait ce calcul en utilisant les valeurs suivantes pour les paramètres: $H=1 \times 10^{-19} \text{ J}$, $R_{pointe}=5 \text{ nm}$, $V_{eff}=\pm 1 \text{ V}$, $\sigma=0.2357 \text{ nm}$, $U_{Liaison}=2.273 \text{ eV}$. Les paramètres σ et $U_{Liaison}$ sont ceux utilisés par Pérez *et al.* [102], pour l'interaction entre un adatome de la reconstruction 5×5 de Si(111) et une pointe de 10 atomes de Si avec des liaisons pendantes et saturées par des atomes d'hydrogène. La **figure 3.5** montre les courbes des différentes contributions du gradient de force d'interaction entre une pointe et une surface (signe opposé).

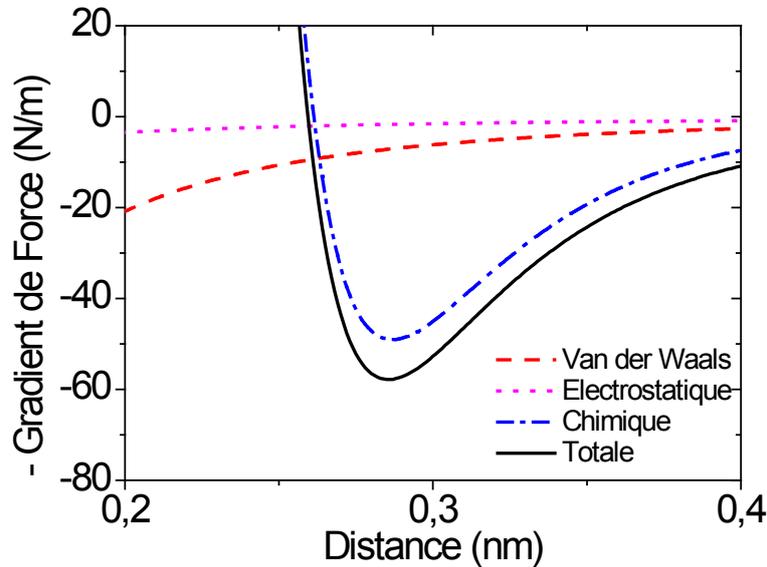


Figure 3.5: Différentes contributions du gradient de force d'interaction entre la pointe et la surface (courbes en couleur) et le gradient de force totale (courbe en noir). La contribution électrostatique est très faible par rapport aux contributions de la force van der Waals et de la force chimique de courte portée.

Si, à partir de la courbe de force totale, on calcule le négatif du gradient de force, il existe différentes positions caractéristiques (a,b,c) dans les courbes ‘Force totale vs Distance’ et ‘- Gradient de Force vs distance’ (**Figure 3.6**). Pour $z > c$, la contribution globale des forces pointe-surface est nettement attractive. Si la pointe continue son approche vers la surface, à partir de la position ‘c’, la force répulsive commence à apparaître à l’apex de la pointe et induit un point d’inflexion dans la courbe de force totale, puis le négatif du gradient de force prend une valeur minimum locale dans cette position. Pour $z < c$ on entre dans le régime répulsif de forces. Dans l’intervalle $a < z < c$ il y a un bilan de forces attractives et répulsives qui reste globalement attractif. À la position ‘b’, la force totale prend une valeur minimum correspondant à un gradient de force égal à zéro et dans la position ‘a’, il existe un équilibre de forces ce qui correspond à une Contribution Globale de Forces (CGF) (attractive et répulsive) égale à zéro. Pour $z < a$, la CGF est nettement répulsive mais il est importante de remarquer qu’il existe des forces attractives de faible magnitude par rapport aux forces répulsives.

En contraste avec la dépendance exponentielle avec la distance du courant tunnel dans le STM qui est monotone, la courbe de force totale pointe-surface n’est pas monotone et en AFM il faut travailler dans les zones où ce comportement est vraiment monotone pour que la régulation en distance pointe-surface soit stable.

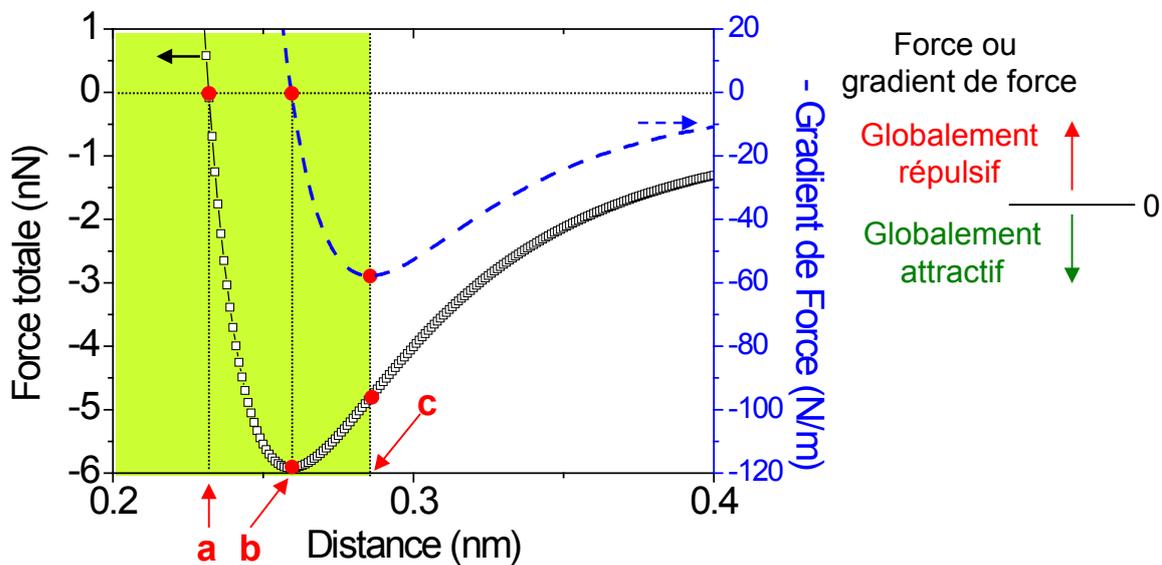


Figure 3.6: Courbes de force totale et gradient de force (signe opposé) dans l’intervalle [0.2-0.4] nm. La force totale est de l’ordre de quelques nN et le gradient de force est de l’ordre de quelques dizaines de N/m.

3.2.2 Principaux modes d'opération de l'AFM

Dans le premier AFM (1986), la déflexion du cantilever était mesurée par détection du courant tunnel avec un STM associé à l'AFM en face arrière du cantilever métallique [93]. La modulation de ce courant tunnel est utilisée pour contrôler le circuit d'asservissement de l'AFM et maintenir la force pointe-surface à niveau constant; un an plus tard, Martin *et al.* [103] ont utilisé un interféromètre laser pour mesurer l'amplitude d'oscillation du cantilever. En 1988, Meyer *et al.* [104] ont développé un système de détection optique par laser pour mesurer la déflexion du cantilever, ce système est maintenant très utilisé dans les microscopes AFM à sonde cantilever (**Figure 3.7**).

Actuellement, les principaux modes de fonctionnement de l'AFM pour contrôler la distance entre la pointe et la surface sont:

Mode statique

a) AFM en mode contact

Mode dynamique

b) AFM par modulation d'amplitude (AM-AFM) ou mode 'Tapping'

c) AFM par modulation de fréquence (FM-AFM) ou mode 'Non contact' (NC-AFM)

3.2.2.1 AFM en mode contact

Aussi appelé « mode contact », dans ce mode on utilise une sonde cantilever constituée d'une micro-poutre ayant une raideur plutôt faible (quelques N/m) et d'une pointe. Quand la pointe s'approche de la surface, il apparaît d'abord une déflexion négative ($\Delta z < 0$) du cantilever indiquant une force attractive due à la surface (Force de van der Waals). En continuant l'approche, le cantilever subit un saut au contact puis une déflexion positive ($\Delta z > 0$) qui indique une force répulsive due au contact mécanique de la pointe avec la surface. Pour une détection optique, les déplacements verticaux du cantilever sont visualisés par la déviation d'un faisceau laser qui se réfléchit sur la surface arrière du cantilever qui est recouverte d'une couche métallique. On peut régler l'interaction pointe-surface sur une consigne de déflexion du cantilever constante, laquelle est proportionnelle à la force $F = k_c \Delta z$ (k_c = Constante élastique du cantilever). En ajustant la longueur d'une céramique piézoélectrique (support de l'échantillon ou du cantilever) à l'aide d'une régulation, cette déflexion est maintenue constante. En balayant la pointe sur la surface à déviation constante (force constante) on peut obtenir la topographie de la surface (**Figure 3.7**). Les premiers AFMs fonctionnaient en mode contact, mais ce mode de fonctionnement présente comme désavantage une destruction fréquente de la pointe et/ou une modification de la surface.

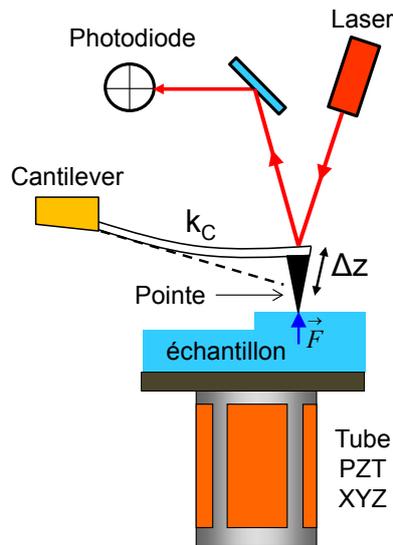


Figure 3.7: Système de détection optique pour mesurer la déflexion du cantilever. La déflexion Δz du cantilever, qui est mesurée à l'aide du faisceau laser réfléchi sur la face arrière du cantilever et de la photodiode est transformée en un signal électrique utilisé pour la boucle de régulation. Ici, cette déflexion est due à la force répulsive ' F ' sur la pointe. Le tube piézoélectrique permet de déplacer de façon tridimensionnelle l'échantillon et en particulier d'ajuster sa longueur pour maintenir la force $F = k_C \Delta z$ constante.

3.2.2.2 AFM par modulation d'amplitude (AM-AFM)

Il existe dans la littérature plusieurs appellations: Contact intermittent ou mode 'Tapping' (appellation déposée par Digital Instruments). Le premier AFM basé sur ce principe est développé en 1987 par l'équipe de Martin *et al.* [103]. Dans ce mode, une excitation mécanique d'amplitude constante ' A_{exc} ' et fréquence fixe ' f_{exc} ' est appliquée à la sonde cantilever, où ' f_{exc} ' est très voisine de la fréquence de résonance du cantilever ' f_r '. Quand la pointe s'approche à la surface, l'interaction avec la surface due aux forces attractives ou répulsives, modifie l'amplitude d'oscillation de la pointe. Ce changement en amplitude est utilisé pour réguler la distance moyenne pointe-surface sur une consigne d'amplitude et on obtient ainsi une image topographique de la surface à étudier.

Dans ce mode, pour chaque variation de l'amplitude d'oscillation, il faut attendre un temps $\tau_{AM} = Q/(\pi f_r)$ [105] pour que l'amplitude se stabilise avec ' Q ' le facteur de qualité du cantilever oscillant. Donc, ce mode de fonctionnement présente une limitation quand on travaille sous ultra vide, où la valeur de ' Q ' peut atteindre 100 000. Dans ce cas, le temps de stabilisation pour une fréquence de résonance du cantilever $f_r = 100$ kHz atteint $\tau = 318$ ms. Si l'image AFM est composée de 256x256 pixels, il faudrait attendre ~ 6 heures pour obtenir une image! Par contre ce mode fonctionne bien si on travaille à l'air ou à l'interface liquide-solide, où le facteur de qualité est de l'ordre de quelques centaines, voire moins.

3.2.2.3 AFM par modulation de fréquence (FM-AFM)

Il est aussi appelé AFM non contact (NC-AFM). Pour supprimer la limitation que présente l'AM-AFM sous vide, Albrecht *et al.* [105] ont introduit en 1991 le mode modulation de fréquence. Dans ce mode, avec la pointe loin de la surface, une excitation mécanique externe est appliquée au support de la sonde cantilever et la pointe oscille à la fréquence de résonance propre f_0 de la sonde cantilever avec une amplitude d'oscillation constante A_0 . Pendant l'approche à la surface, les forces d'interactions attractives, van der Waals, électrostatiques et répulsives modifient la fréquence de résonance de la sonde cantilever couplée à la surface, ce qui conduit à un décalage en fréquence Δf qui est utilisé pour réguler la distance pointe-surface sur une consigne de décalage en fréquence Δf_C . Ce changement de fréquence de résonance se produit de façon plus rapide par rapport au temps de stabilisation de l'amplitude ' τ_{AM} ' dans le mode 'Tapping'. Ce nouveau temps de stabilisation τ_{FM} ne dépend pas du facteur de qualité et possède la valeur suivante $\tau_{FM}=1/f_r$.

Pour comprendre la dynamique d'un cantilever soumis à une excitation mécanique externe et à une force externe due à l'interaction entre la pointe et la surface, on montre dans les paragraphes suivants, les équations du mouvement du cantilever, qui sera considéré comme un oscillateur harmonique amorti.

3.2.2.3.1 Equations de mouvement d'un oscillateur harmonique amorti soumis à une excitation mécanique et à une force externe

Dans le cantilever (**Figure 3.8a**) une extrémité est fixée à un excitateur piézoélectrique (à gauche dans l'image) et l'autre extrémité (à droite), sur laquelle une pointe est collée, est libre d'osciller. Ce cantilever, mis en excitation mécanique, peut être décrit comme un oscillateur harmonique amorti avec un seul degré de liberté selon son axe d'oscillation (z) (**Figure 3.8b**).

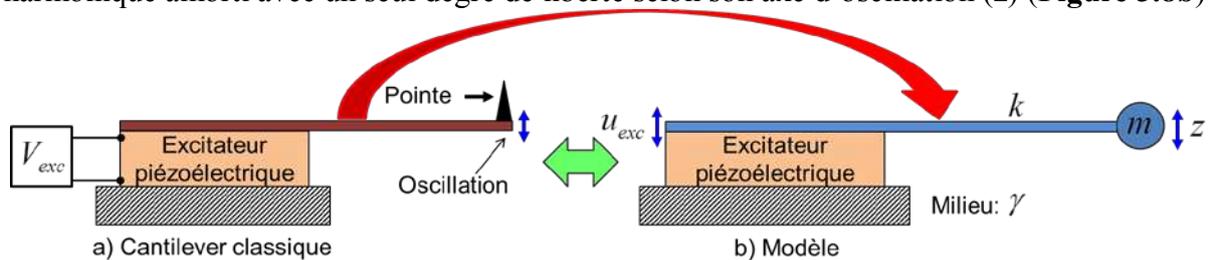


Figure 3.8: Le cantilever classique (a) modélisé comme un oscillateur harmonique amorti (b). a) Une tension externe V_{exc} appliquée à l'excitateur piézoélectrique permet de faire vibrer le cantilever et la pointe commence à osciller. b) ' γ ' représente le coefficient d'amortissement du milieu (air, liquide ou vide), ' k ' la constante élastique du cantilever et ' m ' la masse effectif du système (cantilever et pointe).

Sans excitation mécanique ($u_{exc}=0$), la présence d'une force externe sur la pointe conduit à une déformation élastique du cantilever qui induit une force de rappel élastique opposée à cette force externe. Lorsque ces deux forces ont la même intensité, le système se trouve au repos dans une position particulière appelée position d'équilibre ' z_{eq} '. Dans notre étude, la force externe F_{ext} représente la force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon $F_{ext}=F_{ps}$.

Avec le système mécanique soumis à une excitation mécanique externe $u_{exc}(t)$ (**Figure 3.9**), la force totale sur ce système a trois contributions:

$$F_{Totale} = F_{amorti} + F_{élastique} + \Delta F_{ps} \quad (3.40)$$

où F_{amorti} représente la force d'amortissement due au milieu, $F_{élastique}$ la force de rappel élastique due à la raideur du cantilever et ΔF_{ps} le changement de la force d'interaction pointe-surface par rapport à sa position d'équilibre.

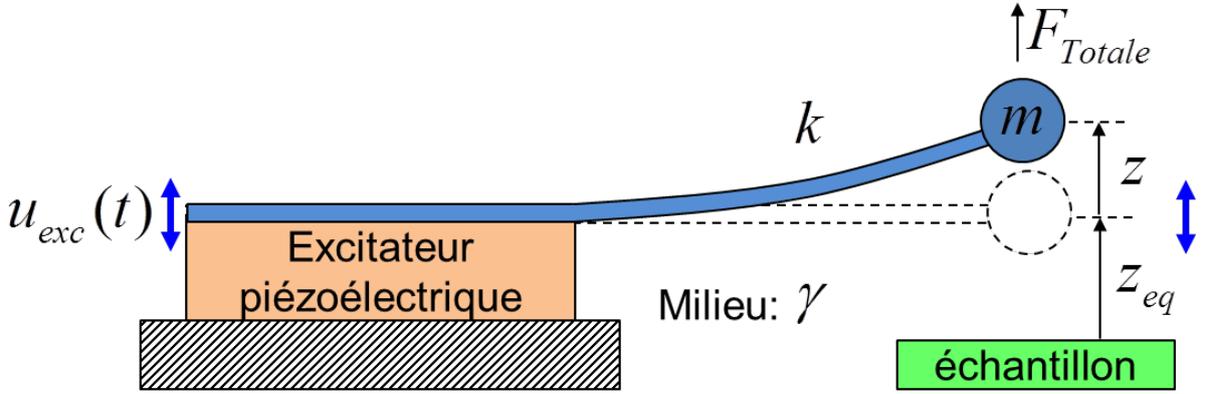


Figure 3.9: Oscillateur soumis à une excitation mécanique externe $u_{exc}(t)$ et à une force externe ' F_{ps} ' qui, sommée à la force d'amortissement F_{amorti} et à la force élastique $F_{élastique}$ conduit à une force totale F_{Totale} .

Avec:
$$F_{Totale} = m \ddot{z}, \quad F_{amorti} = -m\gamma \dot{z}, \quad F_{élastique} = -k(z - u_{exc}) \quad (3.41)$$

et
$$\Delta F_{ps} = F_{ps}(z + z_{eq}) - F_{ps}(z_{eq}) \quad (3.42)$$

Pour le cas de petites amplitudes d'oscillation $|z| \ll |z_{eq}|$, on obtient:

$$\Delta F_{ps} = F_{ps}(z + z_{eq}) - F_{ps}(z_{eq}) \cong \frac{dF_{ps}}{dz}(z_{eq}) \quad (3.43)$$

Donc, l'équation du mouvement du système en termes du déplacement ' z ' de l'oscillateur par rapport à sa position d'équilibre ' z_{eq} ' est donnée par:

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \omega_{eff}^2 z = \omega_0^2 u_{exc} \quad (3.44)$$

avec:
$$\omega_{eff}^2 = \frac{k_{eff}}{m}, \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m} \quad \text{et} \quad k_{eff} = k - \frac{dF_{ps}}{dz}(z_{eq}) \quad (3.45)$$

Sous une excitation mécanique sinusoïdale $u_{exc}(t) = u_0 \sin(\omega t)$, l'équation (3.44), présente une solution transitoire ' z_T ' et une solution stationnaire ' z_S ':

$$z(t) = z_T(t) + z_S(t) \quad (3.46)$$

i) La solution transitoire est identique à celle d'un oscillateur amorti non forcé
 Pour le cas d'un faible amortissement ($\gamma/2 < \omega_0$):

$$z_T(t) = B \exp(-\gamma \cdot t/2) \sin(\omega' t + \alpha) \text{ avec } \omega' = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2} \quad (3.47)$$

B et α dépendent des conditions initiales du mouvement. La solution transitoire tombe à zéro après un temps supérieur à $\tau = 2/\gamma$ à cause de la décroissance exponentielle. Donc, la solution de l'équation de mouvement est donnée par la solution stationnaire $z(t) = z_S(t)$.

ii) La solution stationnaire présente la forme: $z_S(t) = A(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega))$ (3.48)

où $\omega = 2\pi f$, $\omega_0 = 2\pi f_0$, $A_0 = Qu_0$ et le facteur de qualité $Q = \frac{\omega_0}{\gamma}$ (**Annexe A**)

$$A(\omega) = \frac{A_0}{\sqrt{Q^2 \left[\left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 - \left(\frac{\omega_{eff}}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}} \quad \delta(\omega) = \arctan \left[\frac{\omega \omega_0}{Q(\omega^2 - \omega_{eff}^2)} \right] \quad (3.49)$$

avec $\omega_{eff} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz}}$ et $\omega_{res} = \sqrt{\omega_{eff}^2 - \frac{\gamma^2}{2}}$ la fréquence de résonance du système.

$$A_{res} = A(\omega_{res}) = \frac{A_0}{\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz} - \frac{1}{4Q^2}}} \quad (3.50)$$

Si $\omega_{eff} \gg \frac{\gamma}{2}$ alors $\omega_{res} \cong \omega_{eff}$ et $A_{res} = \frac{A_0}{\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz}}} \quad (3.51)$

Ces expressions précédentes sont valables en présence d'une interaction pointe-surface faible.

Si la pointe se trouve loin de la surface, il n'y a pas d'interaction entre la pointe et la surface, donc $\frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz} = 0$ et $\omega_{res} \cong \omega_{eff} = \omega_0$ (3.52)

Finalement, la solution de l'équation de mouvement est donnée pour la solution stationnaire:

$$z(t) = z_S(t) = A(\omega) \sin(\omega t + \delta(\omega)) \quad (3.53)$$

Dans le FM-AFM, il y a trois paramètres importants qui sont déterminés par le type de cantilever utilisé: la constante de raideur 'k', la fréquence de résonance propre du cantilever 'f₀' et le facteur de qualité 'Q' (**Annexe A**). La constante de raideur dépend des dimensions géométriques du cantilever et de son module d'Young. f₀ et Q sont déterminés de façon expérimentale à partir des courbes A(ω) et δ(ω) avec un balayage en fréquence lorsque la pointe est loin de la surface.

3.2.2.3.2 Décalage de la fréquence de résonance à cause d'une force d'interaction pointe-surface F_{ps}

i) Pour le cas de petites amplitudes d'oscillation: $A_{res} \ll z_{eq}$

Le changement de la fréquence de résonance par rapport à la fréquence naturelle du système

est donnée par: $\Delta\omega = \omega_{res} - \omega_0$, et si $\left| \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz} \right| \ll k$ puis

$\sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz}} \cong 1 - \frac{1}{2k} \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz}$ on arrive à une relation proportionnelle entre le changement de fréquence de résonance et le gradient de force d'interaction pointe-surface, considéré comme constant sur un cycle d'oscillation.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \cong -\frac{1}{2k} \frac{dF_{ps}(z_{eq})}{dz} \quad (3.54)$$

ii) Pour de grandes amplitudes d'oscillation: $A_{res} \gg z_{eq}$

Le gradient de force n'est pas constant sur un cycle d'oscillation. De plus, la pointe est moins sensible aux interactions de courte portée et le décalage dépend de l'amplitude d'oscillation 'A'. Giessibl [106] propose de calculer ce décalage en intégrant la force sur un cycle d'oscillation, à condition que $(|\Delta f|/f_0) \ll 1$:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{1}{2\pi k A} \int_0^{2\pi} F_{ps}[z_{min} + A(1 + \sin\theta)] \sin\theta d\theta \quad (3.55)$$

où 'k' est la constante de raideur du cantilever, F_{ps} la force d'interaction pointe-surface, f_0 la fréquence de résonance propre du cantilever (pas perturbé) et z_{min} la distance minimum entre la pointe et la surface de l'échantillon.

3.2.2.3.3 Calcul de la force d'interaction pointe-surface

Sader et Jarvis [107] ont présenté une méthode analytique pour inverser l'équation (3.55) et déterminer de façon directe la force d'interaction pointe-surface à partir d'une courbe ' Δf ' vs distance ' ρ ', valable pour tout type d'amplitude. Ils obtiennent l'expression suivante pour la force:

$$F_{ps}(z_{min}) = 2k \int_{z_{min}}^{\infty} \left[1 + \frac{A^{1/2}}{8\sqrt{(\rho - z_{min})}} \frac{\Delta f(\rho)}{f_0} - \frac{A^{3/2}}{\sqrt{2(\rho - z_{min})}} \frac{d}{d\rho} \left(\frac{\Delta f(\rho)}{f_0} \right) \right] d\rho \quad (3.56)$$

où $z_{min} = z_{eq} - A_0$

Dans l'expérience, on peut intégrer cette expression jusqu'à des valeurs de z où $\Delta f(z)=0$, c'est-à-dire, où l'interaction pointe-surface est faible.

D'autre part, pour le cas de grandes amplitudes d'oscillation ($2 \text{ nm} \leq A \leq 50 \text{ nm}$), par rapport à la distance minimum pointe-surface, Giessibl introduit un paramètre normalisé γ_G de décalage de fréquence [106] et définit par:

$$\gamma_G(z, A) = \frac{kA^{3/2}}{f_0} \Delta f(z, A) \quad (3.57)$$

Ce paramètre aide à caractériser les expériences AFM pour différentes conditions expérimentales (différentes amplitudes d'oscillation et forces de longue portée, etc.). On déterminera ce paramètre pour les images AFM dans le **chapitre 5** de ce manuscrit.

Pour résumer, pour de petites amplitudes d'oscillation, le décalage en fréquence de résonance Δf est très sensible aux forces de courte portée parce qu'elles présentent un gradient de force très grand, par contre, pour des grandes amplitudes, les forces de longue portée (van der Waals, électrostatique, etc.) contribuent grandement à ce changement de fréquence de résonance [108].

3.2.2.3.4 Boucles d'asservissement dans le mode FM-AFM

Dans ce mode, une tension d'excitation 'Vexc' est appliquée à une céramique piézoélectrique pour exciter mécaniquement le système cantilever-pointe. Lorsque la pointe s'approche à la surface, les forces d'interaction pointe-surface (électrostatiques, attractives de van der Waals et répulsives) modifient la fréquence de résonance et l'amplitude d'oscillation. Ce décalage Δf est la différence entre cette nouvelle fréquence f_r et la fréquence de résonance propre f_0 du système quand il est loin de la surface ($\Delta f = f_r - f_0$). Après réflexion du faisceau laser sur le cantilever, ses oscillations sont détectées par la photodiode. Les trois boucles d'asservissement mises en œuvre pour ce mode en particulier sont présentées dans la **figure 3.10** et sont décrites dans la suite:

i) La PLL (Phase Locked Loop): c'est une boucle à verrouillage de phase qui reçoit le signal $z(t) = A(t) \sin(\omega t + \delta(t))$ et ajuste sa phase ' δ ' pour la maintenir à $\pi/2$ (condition de résonance $f = f_r$). Cette boucle met en oscillation le cantilever couplé à sa fréquence de résonance ' f_r ' via une céramique piézoélectrique. Puis, la PLL transmet aussi l'écart en fréquence $\Delta f(t) = f_r(t) - f_0$ du signal à l'ADC (Automatic Distance Control).

ii) L'AGC (Automatic Gain Control): c'est un contrôle automatique de gain qui permet de maintenir constante l'amplitude d'oscillation de la pointe égale à une valeur de consigne A_C . Il reçoit le signal $z(t)$ extrait de la photodiode et son amplitude $A(t)$ est comparée avec une consigne A_C . Puis, le signal d'erreur de la boucle de régulation proportionnel-intégral (PI) produit le signal de dissipation 'w' qui permet de maintenir $A(t) = A_C$.

iii) L'ADC (Automatic Distance Control): c'est la troisième boucle d'asservissement. Lorsque la pointe balaie la surface, la régulation en distance pointe-surface est effectuée en comparant l'écart à la résonance ' $\Delta f(t)$ ' à une consigne ' Δf_C '. Quand l'interaction est globalement attractive (répulsive), le décalage ' $\Delta f(t)$ ' est négatif (positif). Puis, la boucle PI ajuste cette distance tout en maintenant ce décalage constant et égal à la consigne ' $\Delta f(t)=\Delta f_C$ '. Donc, on obtient une topographie d'iso-décalage en fréquence de résonance qui permettra d'accéder à la topographie réelle de la surface (topographie géométrique).

Donc, ce mode nécessite trois boucles d'asservissement et deux valeurs de consignes A_C et Δf_C . On obtient quatre signaux différents: a) la topographie ' D ', b) la dissipation ' w ', c) l'écart en fréquence ' Δf ' et d) l'amplitude d'oscillation ' A '.

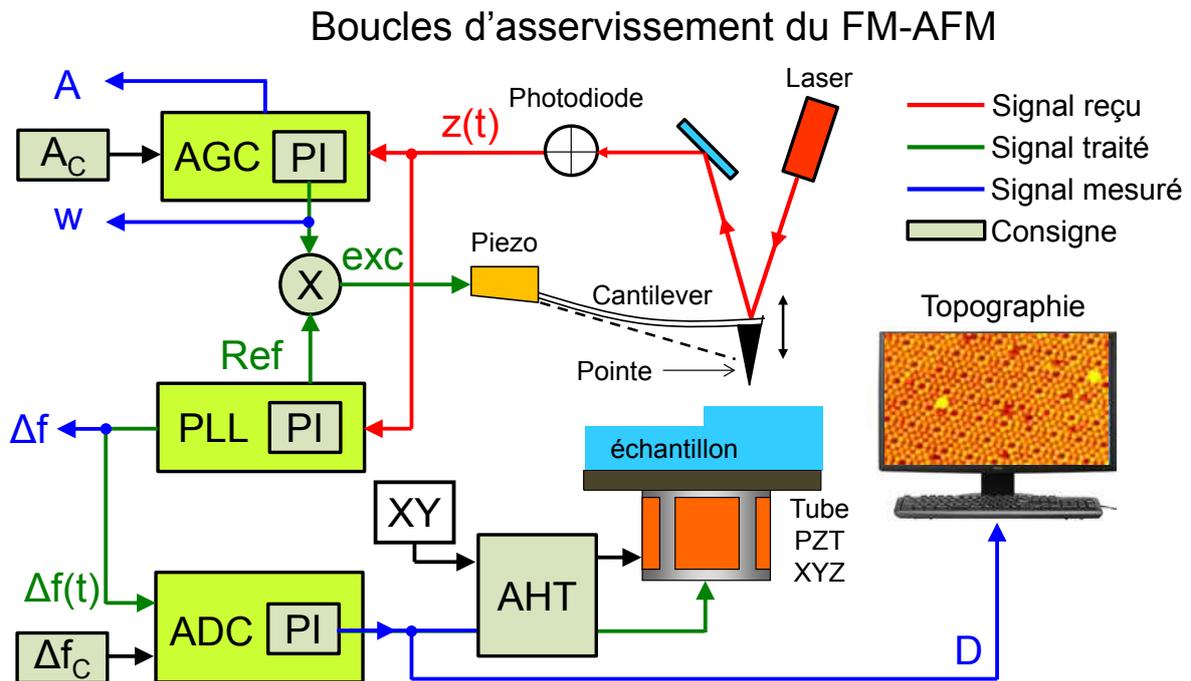


Figure 3.10: Diagramme schématique du FM-AFM avec les trois boucles d'asservissement: PLL, AGC et ADC. Le signal provenant de l'ADC sera amplifié par l'AHT (Amplificateur à haute tension) et il sera appliqué à l'électrode Z de la céramique piézoélectrique pour ajuster la distance pointe-surface.

3.2.3 Fonction instrumentale de la pointe-surface en AFM

Dans cette partie, on considérera la 'fonction instrumentale de la pointe-surface', examinée lors d'une interaction répulsive et sous l'hypothèse que la surface est homogène et la pointe est indéformable et ne provoque pas une déformation élastique ou plastique sur la surface. Avec ces hypothèses, la microscopie à force atomique permet d'accéder à la topographie de la surface de l'échantillon. Mais il y a deux artefacts qui peuvent apparaître pendant le balayage de la pointe sur la surface: a) l'élargissement du profil dû à la forme de la pointe (fonction instrumentale) et b) la réduction de l'amplitude de l'ondulation superficielle

due au rayon de courbure locale de la pointe [109,110]. Ces deux effets peuvent générer une distorsion de l'image par rapport à la vraie topographie. Pour une pointe qui présente une géométrie conique avec un rayon de courbure locale défini par R et θ le demi-angle du cône, nous considérons trois cas différents:

3.2.3.1 Effet du demi-angle θ d'une pointe conique

L'échantillon consiste en un objet sphérique de rayon ' r ' déposé sur une surface plane, sous la condition $R \ll r$ (**Figure 3.11**). ' h ' et ' w ' représentent la hauteur et la largeur de l'objet vues par AFM respectivement avec:

$$h = 2r \text{ et } w = 2r \cot(45 - \theta/2) \quad (3.58)$$

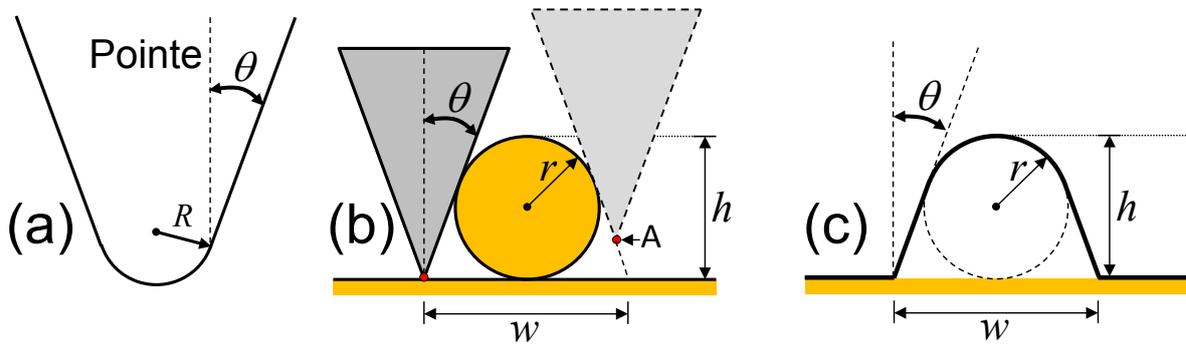


Figure 3.11: a) Représentation géométrique de la pointe conique avec un rayon de courbure R à son extrémité. b) Diagramme schématique d'une pointe conique qui balaie un objet sphérique de rayon r . c) Le profil en ligne solide noire montre la trajectoire que suit l'extrémité de la pointe (le plus proche de la surface, point A) dans l'AFM. La largeur w est supérieure au diamètre de l'objet à cause de l'angle θ .

3.2.3.2 Effet du rayon de courbure local de la pointe R

L'échantillon consiste en plusieurs objets sphériques de rayon ' r ' arrangés de façon périodique sur une surface plane et séparées par une distance ' d ' (**Figure 3.12**), sous la condition $R > r$ et $\theta \leq \arcsin\left(\frac{R-r}{R+r}\right)$.

On peut considérer deux cas:

a) $\sqrt{4rR} \leq d$ (**Figure 3.12a**)

La trajectoire que suit le point A (le plus proche à la surface) de l'apex de la pointe est représenté par:

$$z(x) = (r - R) + \sqrt{(r + R)^2 - x^2}, \text{ pour } (-2\sqrt{Rr} \leq x \leq 2\sqrt{Rr}) \quad (3.59)$$

Dans ce cas, ' h ' et ' w ' donnent la hauteur et la largeur de l'objet exploré par AFM, avec:

$$h = 2r \text{ et } w = 4\sqrt{Rr} \quad (3.60)$$

b) $2r \leq d < \sqrt{4rR}$ (Figure 3.12b)

L'ondulation 'h' de la structure périodique vue par AFM est:

$$h = (r + R) \left[1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{4(r + R)^2}} \right] \quad (3.61)$$

A partir de la condition $2r \leq d \leq \sqrt{4rR}$ on déduit un intervalle de limitation pour h:

$$(r + R) - \sqrt{R^2 + 2Rr} \leq h \leq 2r \quad (3.62)$$

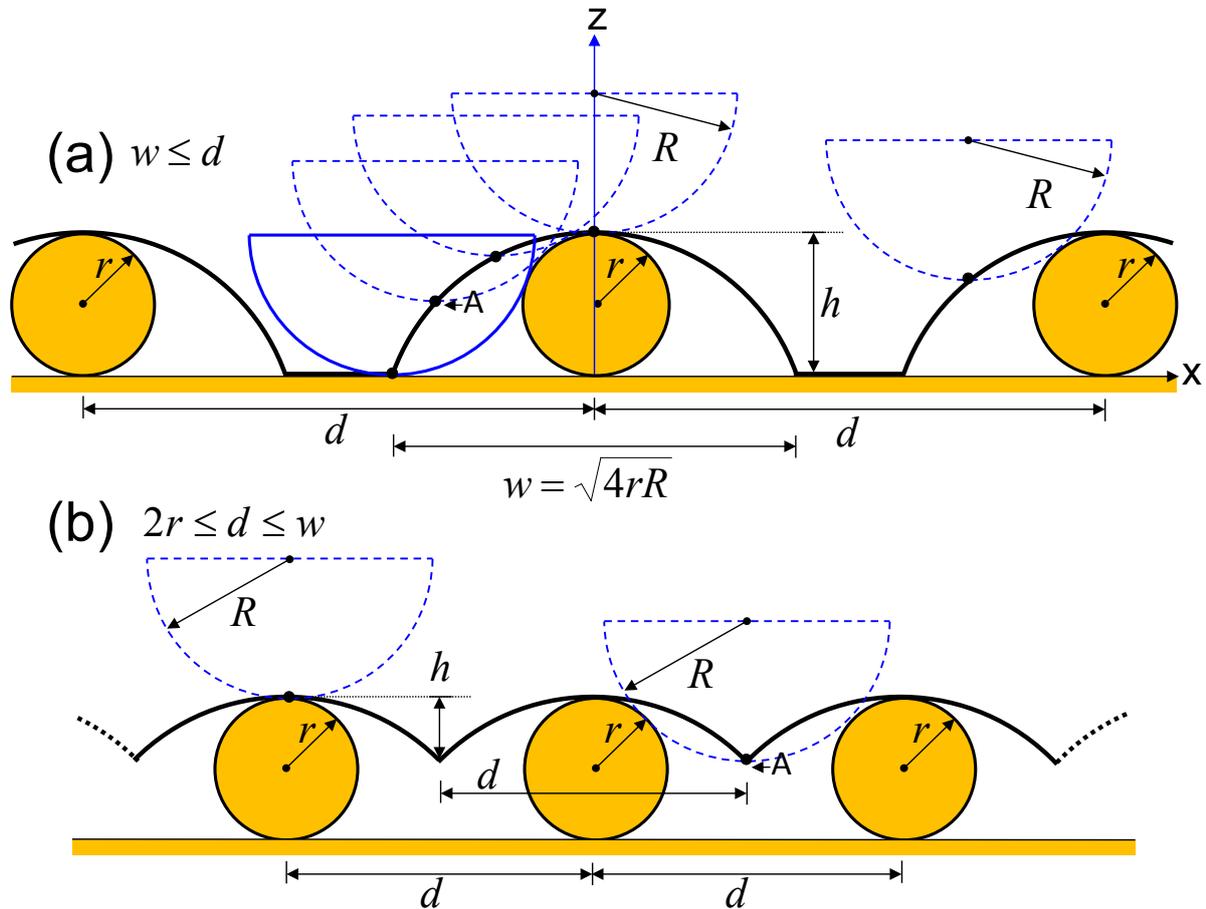


Figure 3.12: Schéma de plusieurs objets sphériques de rayons 'r' déposés sur une surface plane avec une périodicité 'd'. La ligne solide noire représente la trajectoire du pointe A (le plus proche de la surface) dans l'AFM et selon la distance de séparation 'd' des objets, l'ondulation h vue par AFM est différent pour chaque cas: a) $w \leq d$ et b) $2r \leq d \leq w$.

Exemple: Pour le cas d'une structure périodique où $d=1.9$ nm et $h=0.16$ nm, on peut estimer le rayon de courbure 'R' de l'apex de la pointe pour chaque cas. On obtient les résultats suivants:

a) A partir de l'expression (3.60): $r=h/2=0,08$ nm, $r < R \leq d^2/(4r)$ et $0,08$ nm $< R \leq 11,3$ nm

b) A partir de l'expression (3.61): $R + r = 2,90$ nm avec $h \leq 2r \leq d < \sqrt{4rR}$

On obtient: $0,35$ nm $< r \leq 0,95$ nm et $1,95$ nm $\leq R < 2,55$ nm.

3.2.4 Importance de l'apex de la pointe en AFM

En AFM l'interaction pointe-surface résulte d'une combinaison de forces à longue portée (van der Waals, électrostatique, etc.) et de forces de courte portée qui se développent entre un grand nombre d'atomes de la pointe et les atomes de la surface. Dans le cas où la surface de l'échantillon est homogène et considérant que la pointe et la surface sont rigides (indéformables), on peut dire que les images obtenues par AFM correspondent à une nappe d'iso-densité totale à cause du principe de Pauli en mode répulsif. D'autre part, sur la qualité des images AFM à haute résolution, il existe un effet associé aux forces d'interaction pointe-surface et un autre effet associé à la géométrie de l'apex de la pointe. Ces deux effets seront décrits dans le paragraphe suivant:

a) En raison de la variation de la force d'interaction pointe-surface avec l'amplitude d'oscillation de la pointe (expression 3.56), on a intérêt à travailler pour des petites amplitudes d'oscillation pour que l'interaction entre la pointe et la surface soit locale et dans le régime où le changement de fréquence de résonance dû aux forces d'interaction pointe-surface est le plus sensible. Donc, dans le cours de nos expériences FM-AFM on travaillera toujours dans le régime répulsif. Dans ce régime, la pointe est très proche de la surface (quelques angströms), si l'échantillon est conducteur ou semi-conducteur, un courant tunnel peut se développer en appliquant une tension de polarisation entre la pointe et la surface l'échantillon. Cette astuce permettra d'obtenir une information supplémentaire sur les propriétés électroniques de la surface pendant le balayage en AFM de la pointe et elle sera expliquée en détail dans la **section 3.3** de ce chapitre.

b) Dans la section précédent (**section 3.2.3**), on a vu deux cas de "convolution de pointe", qui permettent de justifier l'effet du rayon de courbure locale de la pointe sur la résolution latérale lorsque la pointe balaie la surface. On a vérifié que selon le rayon d'apex 'R', l'ondulation de la surface obtenue par AFM est différente de la vraie ondulation de la surface. Donc, la haute résolution qu'on attend dans l'AFM dépend des caractéristiques suivantes de la pointe: son rayon d'apex 'R', sa forme géométrique (conique, pyramidale, etc.) et même de sa propriété (oxyde, contamination) et pas du seul l'atome le plus proche de la surface comme pour le STM.

3.2.5 Le diapason piézoélectrique comme capteur de force dans un AFM

3.2.5.1 Premières applications du diapason piézoélectrique

Le diapason piézoélectrique est un résonateur à quartz qui est utilisé commercialement par l'industrie horlogère, mais la première application de ce résonateur comme capteur de force a été développée en 1989, par l'équipe de Günther *et al.* [111] pour la microscopie acoustique en champ proche. Puis, cet oscillateur a été utilisé en 1995, par Karrai et Grober [112] pour contrôler la distance entre une fibre optique et la surface d'un réseau pour interférométrie laser dans un microscope en champ proche optique. Dans les deux applications précédentes, le diapason est extrait de son enveloppe protectrice. En fonctionnement dans un microscope, la base du diapason est fixée et les deux branches oscillent en opposition. L'une des branches supporte la pointe qui interagit avec la surface à étudier. Cette interaction pointe/surface modifie l'amplitude et la fréquence de résonance du diapason.

3.2.5.2 Le capteur qPlus

En 1998, F. Giessibl a utilisé pour la première fois ce résonateur comme détecteur de force en microscopie à force atomique par modulation de fréquence (FM-AFM) [76] avec une configuration (qPlus) différente de celles utilisées dans les applications précédentes (**Figure 3.13**). Il justifie les avantages de ce capteur par rapport aux cantilevers classiques utilisés dans les AFMs conventionnels. Dans la configuration qPlus, un bras du diapason est lié à un support (la qualité de cette fixation est cruciale pour obtenir un facteur de qualité très haut $Q \sim 1000$), alors que sur l'autre bras est placée une pointe conductrice, formée à partir d'un fil de Pt/Ir ou d'une fibre de carbone dans les travaux expérimentaux de ce manuscrit, de sorte que le capteur de force ressemble à un cantilever rigide. Ensuite, le mouvement oscillatoire du bras libre est possible par excitation mécanique externe de la base sur laquelle l'autre bras est fixé.

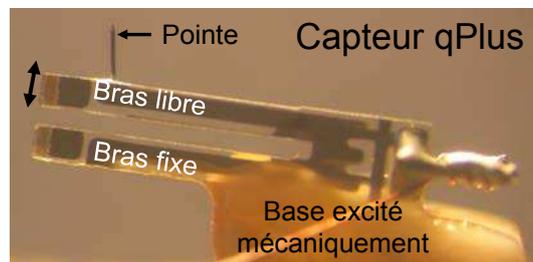


Figure 3.13: Capteur qPlus utilisé durant nos expériences, il consiste en une pointe conductrice collée sur le bras libre d'un diapason piézoélectrique.

3.2.5.3 Avantages du capteur qPlus par rapport au cantilever classique

D'une part, ce résonateur a une raideur ' k ' élevée ($0.6 < k < 12$) kN/m. Cela présente deux avantages: a) travailler avec des amplitudes d'oscillations d'une fraction de nanomètre (quelques angströms) en évitant le saut au contact avec la surface, b) contrairement aux cantilevers classiques qui oscillent avec des amplitudes entre 2 et 50 nm [108], la faible amplitude d'oscillation des capteurs qPlus permet à la pointe d'être constamment en interaction locale avec la surface. D'autres avantages sont: c) les propriétés piézoélectriques du quartz permettent une détection électrique sensible aux déplacements du bras libre du diapason, évitant l'utilisation de méthodes optiques où les alignements et correction de dérive thermique sont complexes et souvent fastidieux quand on travaille sous vide.

3.3 Le microscope STM/AFM combiné basé sur un capteur qPlus

3.3.1 Les premières tentatives et mesures simultanées

En 1986, peu de temps après l'invention de l'AFM, Dürig *et al.* [113] ont effectué la première tentative de combiner un AFM statique et un STM pour mesurer les forces entre une pointe de tungstène et une surface d'argent polycristallin pendant le balayage par STM. Cinq années plus tard, Anselmetti *et al.* [114] développent un microscope à balayage de force et à effet tunnel combiné et basé sur un cantilever de silicium recouvert d'or ou de platine pour éviter l'oxydation de la pointe. Ils montrent la capacité de leur microscope à obtenir des images STM à haute résolution de la surface du HOPG avec une cartographie de force enregistré de façon simultanée. En 2000, Giessibl [115] obtient en mode NC-AFM le réseau de la reconstruction 7×7 du Si(111) avec une nouvelle sonde, le capteur qPlus, et montre que si on fait un contact électrique entre la pointe et l'électrode du bras libre du diapason, ce capteur permet de mesurer simultanément les forces d'interaction et le courant tunnel entre la pointe et la surface (conductrice ou semi-conductrice) avec des petites amplitudes d'oscillation. Il s'agit donc d'un nouveau microscope combiné qui donne des informations sur la structure de la surface et ses propriétés électroniques de façon simultanée.

Plus récemment une autre sonde basée sur un résonateur longitudinal extensionnel (LER) constitué de deux barreaux de quartz travaillant en extension et en antiphase est proposé commercialement: le capteur 'Kolibri' [78]. Cette sonde présente une fréquence de résonance de 1 MHz et une constante de raideur très élevée (1080 kN/m) [116].

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons de graphène sont étudiés sous ultra vide à température ambiante. On a utilisé un microscope à sonde locale qui combine un STM et un FM-AFM basée sur un capteur qPlus (**Figure 3.14**). Cela permet étudier de façon simultanée la topographie et les propriétés électroniques et mécaniques de la matière à l'échelle sub-

nanométrique. Il est adapté pour un fonctionnement sous vide (UHV, $P < 5.10^{-10}$ mbar) à température ambiante (Room Temperature: RT) [117] et utilise deux préamplificateurs courant-tension pour traiter les signaux provenant du courant tunnel et du capteur qPlus. Cette combinaison STM/AFM rend possible trois modes de fonctionnement:

3.3.2 Modes de fonctionnement

3.3.2.1 STM statique

Le courant tunnel est proportionnel à la densité locale d'états électroniques (DLEE) au voisinage du niveau de Fermi (NF). Dans ce mode, l'échantillon (conducteur ou semi-conducteur) est polarisé par une tension tunnel V_T qui décale les niveaux de Fermi de la pointe et de l'échantillon. Pendant le balayage de la pointe sur la surface de l'échantillon, la boucle d'asservissement en distance maintient ce courant tunnel constant et égal à la valeur de consigne I_C . Donc, la pointe suit une trajectoire d'iso-densité locale d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi. On obtient deux informations différentes: a) L'image STM et b) l'écart en courant par rapport à la consigne.

3.3.2.2 STM dynamique

Dans ce mode (aussi appelé mode STM oscillant), la pointe oscille à la fréquence de résonance du capteur qPlus avec une amplitude d'oscillation constante 'A' de quelques angströms. Pour une tension de polarisation V_T appliquée à l'échantillon (conducteur ou semi-conducteur) et une valeur de consigne pour le courant tunnel $\langle I_C \rangle$, la régulation en distance pointe-surface maintient constante le courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$, donné par l'expression $\langle I_t(z, A) \rangle = I_t(z, 0) M(1/2, 1, -4k_t A)$ [108, 118] où $k_t = \sqrt{2m_e \phi} / \hbar$ et $M(a, b, \xi) = M_b^a(\xi)$ est la fonction de Kummer [119] (Pag. 504, 505) (**Annexe B**). Pour une amplitude de $A = 1 \text{ \AA}$ et $k_t = 1 \text{ \AA}^{-1}$, le courant tunnel moyen est $\sim 1/3$ de la valeur lorsque la pointe n'oscille pas. Dans le mode STM dynamique, on obtient cinq informations différentes: a) l'image STM en mode dynamique, b) la cartographie du décalage en fréquence de résonance ' Δf ' (laquelle est proportionnelle au gradient de force ∇F_{ts} associée à l'interaction pointe-surface) durant la régulation STM, c) la cartographie de la tension d'excitation de l'oscillateur 'w' associée à la dissipation en énergie, d) l'écart en courant tunnel moyen ' $\langle \Delta I_C \rangle$ ' par rapport à la consigne et e) l'écart en amplitude d'oscillation ' ΔA '.

3.3.2.3 AFM en mode modulation de fréquence (FM-AFM)

De la façon similaire au FM-AFM avec sonde cantilever, le mode FM-AFM basée sur un capteur qPlus utilise trois boucles d'asservissement: la PLL, l'AGC et l'ADC (**Figure 3.14**). Pour rappel, la PLL reçoit le signal de réponse du capteur qPlus $z(t)=A(t)\sin(\omega t+\delta(t))$ et ajuste sa phase ' δ ' pour la maintenir à $\pi/2$ (condition de résonance) et la pointe oscille à la fréquence de résonance du capteur qPlus, l'AGC a la fonction de maintenir constante l'amplitude d'oscillation ' A ' de la pointe, cette amplitude est de l'ordre de 1 à quelques angströms, et l'ADC permet de régler la distance pointe-surface pour maintenir constante le décalage en fréquence de résonance ' Δf ' lorsque la pointe entre en interaction avec la surface (Δf est proportionnelle au gradient de force).

L'unique différence, par rapport au FM-AFM basé sur un cantilever, réside dans la façon de détecter les oscillations provenant de la sonde: pour le capteur qPlus la détection est nettement électrique et non optique qui est caractéristique de la sonde cantilever. Dans le cas du microscope utilisé, le capteur qPlus est excité mécaniquement via une tension d'excitation appliquée à l'électrode en forme d'anneau sur la céramique piézoélectrique (**Figure 3.18**). Seul le bras supportant la pointe entre en résonance. Grâce à l'effet piézoélectrique du quartz, cette excitation mécanique génère un courant circulant dans les électrodes du diapason qui est proportionnel à l'amplitude d'oscillation du bras libre. Puis, le préamplificateur proche du qPlus transforme ce courant ' I_{qPlus} ' en tension. Donc, l'amplitude d'oscillation de la pointe est détectée électriquement.

Pour le cas d'un échantillon conducteur ou semi-conducteur, on peut appliquer une tension de polarisation à cet échantillon et il est possible d'obtenir deux informations simultanées: la topographie réelle de la surface et une cartographie de la variation du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ associée à l'image AFM. Cette cartographie, représente la variation de la densité locale des états électroniques de la surface au voisinage du niveau de Fermi pour les conditions de régulations AFM. Donc, on obtient cinq informations différentes: a) l'image AFM, b) la cartographie en courant tunnel moyen ' $\langle I_T \rangle$ ', c) la tension d'excitation de l'oscillateur ' w ' associée à la dissipation en énergie, d) l'écart du décalage en fréquence par rapport à la consigne et e) l'écart en amplitude d'oscillation ' ΔA '.

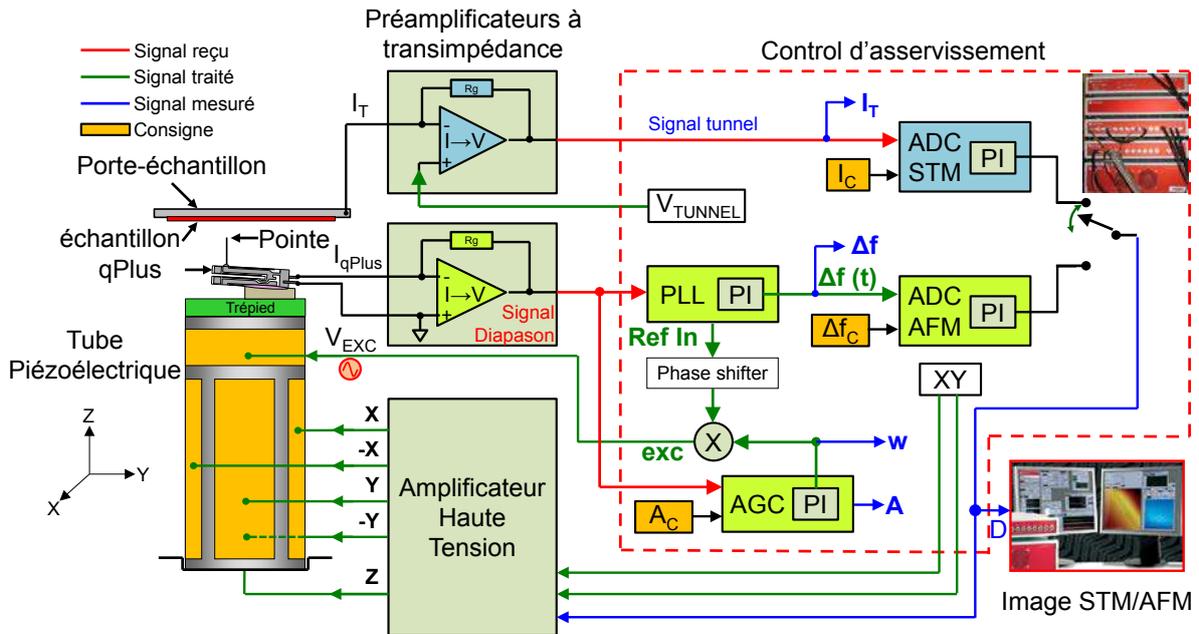


Figure 3.14: Diagramme schématique du microscope STM/FM-AFM combiné, basée sur un capteur qPlus. La partie STM utilise une seule boucle de régulation (ADC-STM), par contre le FM-AFM utilise trois boucles (PLL, AGC et ADC-AFM).

Pour montrer l'avantage du microscope STM/FM-AFM combiné de façon simplifiée, les trois modes de fonctionnement sont résumés dans la **figure 3.15**.

Resumé

- STM** → Nappe d'isodensité **locale** d'états électroniques (DLEE) au voisinage du niveau de Fermi.
- FM-AFM** → Nappe d'isodensité **totale** (intervient tous les états électroniques). Vraie topographie géométrique via le gradient de force entre la pointe et la surface.

Modes de fonctionnement du microscope combiné STM/FM-AFM

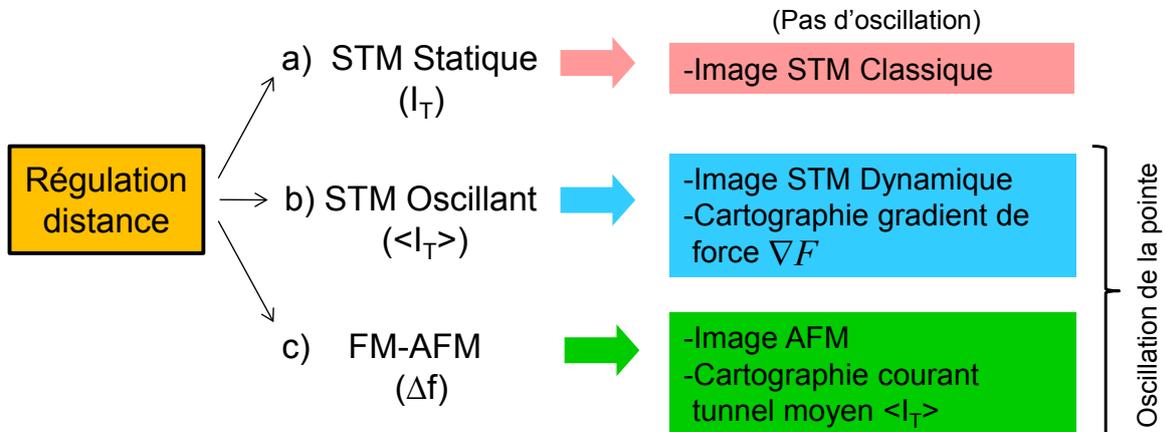


Figure 3.15: Schéma simplifié des trois modes de fonctionnement du microscope STM/FM-AFM combiné.

3.3.3 Caractéristiques de l'apex de la pointe en STM/FM-AFM

L'apex de la pointe joue un rôle très important dans le microscope STM/FM-AFM combiné. La pointe doit être de nature conductrice et résistante à l'oxydation pour travailler en mode STM et aussi doit être mécaniquement rigide (module de Young élevé) pour éviter quelques instabilités mécaniques pendant le balayage de la pointe sur la surface. Pour l'AFM, nous avons besoin d'un apex très fin pour la pointe avec un rayon de courbure locale inférieur à 10 nm. Soulignons que la présence d'une couche d'oxyde ou isolante sur l'apex de la pointe, peut conduire à une pointe STM et une pointe AFM différentes (**Figure 3.16a,c**). Il faut que le courant tunnel et les forces d'interaction se développent sur le même apex (**Figure 3.16b,d**), afin d'obtenir des images STM et AFM à haute résolution avec des informations du couplage mécanique-électrique entre la pointe et la surface.

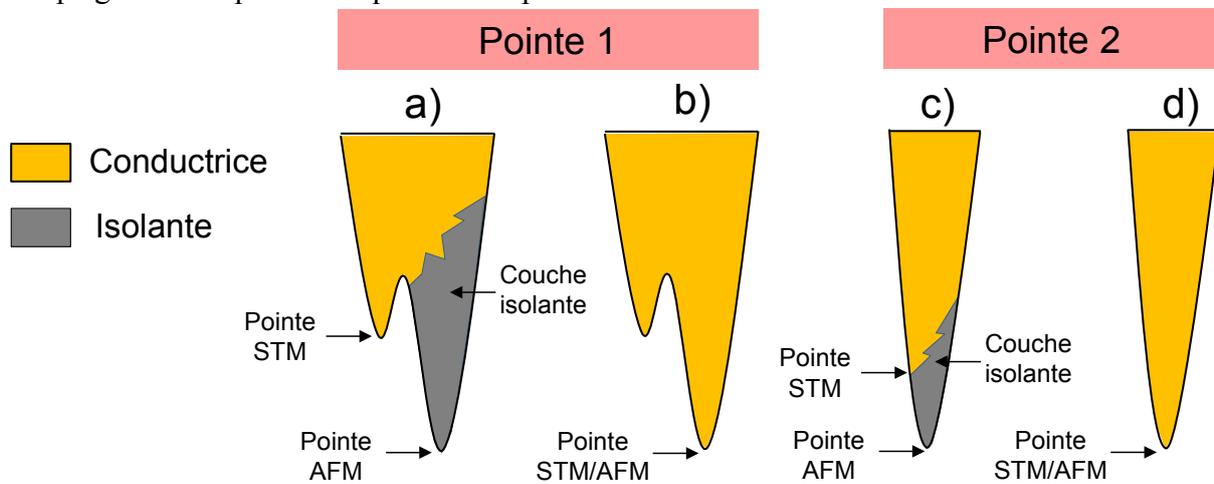


Figure 3.16: Pointes de différentes géométries revêtues (a,c) ou non (b,d) par une couche isolante à l'apex. Les images 'a' et 'c' montrent une différence entre la pointe STM et la pointe AFM, par contre si cette couche isolante est éliminée, les images 'b' et 'd' montrent que la pointe STM et AFM sont les mêmes.

3.4 Dispositif expérimental

3.4.1 La chambre UHV du microscope

Le bâti expérimental (**Figure 3.17**) est composé de deux chambres. Dans la première (1) se trouve la tête du microscope (A) avec les outils de transfert (manipulateurs, carrousel de stockage des échantillons). La seconde chambre (2) permet la préparation des échantillons (B). Ces chambres sont reliées par une canalisation sous ultravide équipée d'une vanne tiroir ultravide. Chaque chambre est équipée d'une pompe ionique et d'un sublimateur de titane (C) aidée d'une pompe turbomoléculaire (D) et d'une pompe primaire (E), connectées en série pour les pre-vidages et les recuits. La pression de base P est $<5.10^{-10}$ mbar). Un sas d'introduction (F) sur la chambre 1 facilite la mise en place de nouvelles pointes et d'échantillons sans rompre l'ultravide des deux chambres.

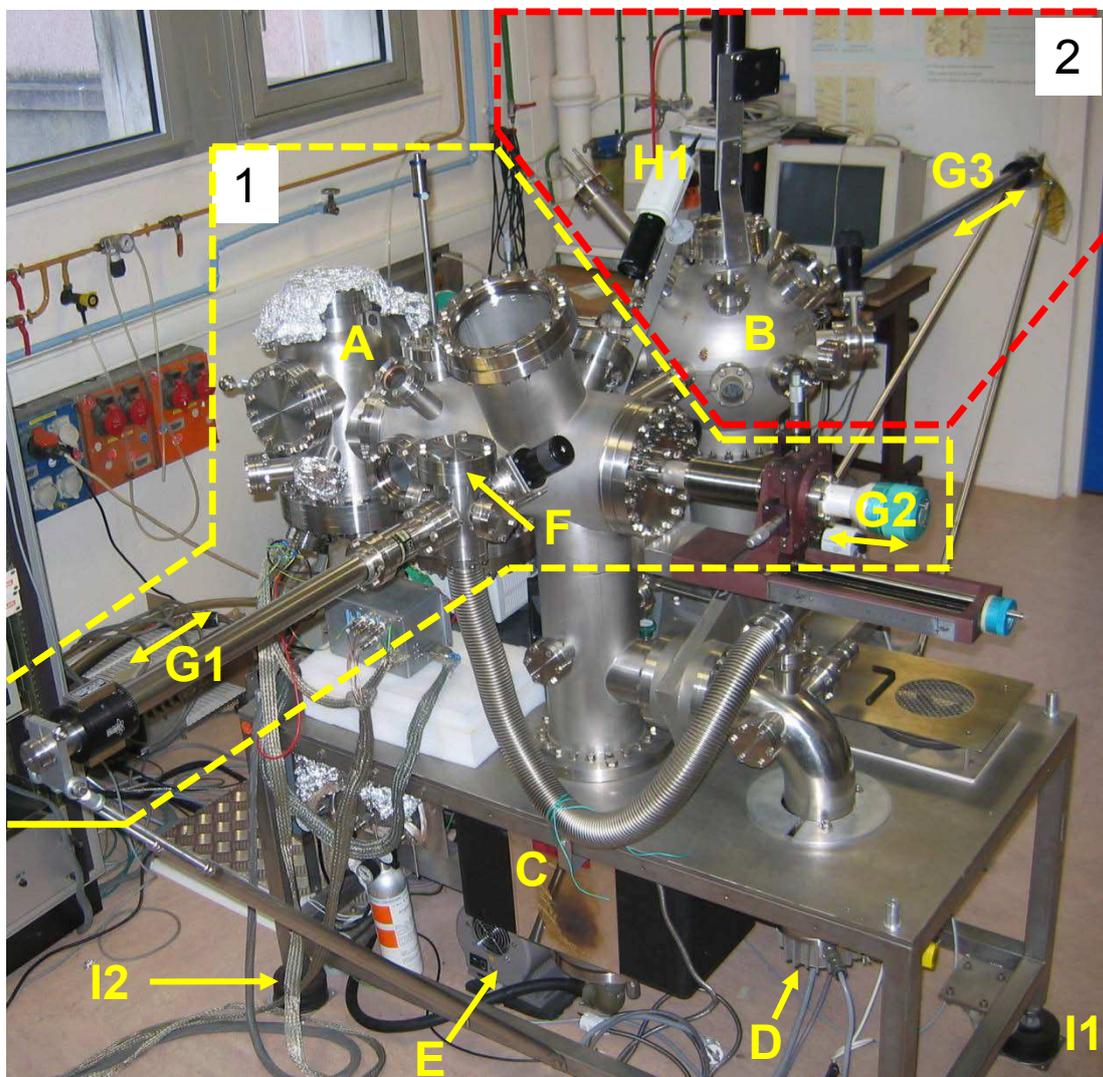


Figure 3.17: Bâti expérimental du microscope UHV-RT STM/FM-AFM.

Toutes les pièces de la structure mécanique du microscope sont faites en acier inox qui présente une grande résistance mécanique et dégaze peu. Cette structure métallique constitue aussi une cage de Faraday ce qui diminue le bruit électronique induit par les champs électromagnétiques externes.

Le microscope possède trois manipulateurs qui, connectés aux cannes de transfert (G1, G2, G3), permettent de déplacer sous vide le capteur qPlus dans sa cage et les échantillons, avec des mouvements de translation et de rotation, jusqu'au la tête du microscope ou à la chambre de préparation. Il y a deux cameras H1 et H2 (non montrée) à fort grandissement qui sont installées à l'extérieur du microscope et montrent en temps réel les deux parties intérieures de la première chambre, à travers un hublot. La première (H1) est utilisée pendant le transfert de l'échantillon dans la chambre de préparation. La deuxième (H2) se trouve à côté de la colonne STM/AFM (cachée dans la figure) pour voir la réflexion de la pointe sur la surface de l'échantillon, pendant l'approche grossière de la pointe vers la surface. Il y a des indicateurs de pression: jauges Pirani et Bayar-Alpert qui sont installées dans chaque chambre. D'autre part, le bâti expérimental repose sur six pieds pneumatiques (I1→I6) antivibratoires qui filtrent les vibrations mécaniques de haute fréquence. Il est installé sur une dalle en béton à l'étage inférieur du bâtiment.

3.4.2 La tête du microscope

Installée à l'intérieur de la colonne STM/AFM (**Figure 3.17A**) dans la première chambre du microscope, cette tête du microscope dérive d'une tête standard du microscope UHV-VT AFM Omicron qui a été modifiée par l'équipe de J. Cousty (CEA-DSM/IRAMIS/SPCSI/LISO) (**Figure 3.18**). Elle utilise des sondes qPlus montées sur un trépied Omicron. Ce trépied est fixé magnétiquement à l'extrémité du tube piézoélectrique (A) et assure 3 contacts électriques avec son support (masse et fils du diapason). Fixé mécaniquement sur une plaquette d'inox ou de tantale par de fin rubans de tantale soudés par point, l'échantillon est placé vers le bas (en face de la pointe). D'autre part, pour déplacer la sonde qPlus de 10 millimètres par rapport à la surface, le tube piézoélectrique est solidaire de trois moteurs piézoélectriques inertiels (non montrés dans la figure) qui permettent un déplacement de la sonde suivant trois directions (X,Y,Z) avec une précision de l'ordre de la centaine de nanomètres.

CEA	: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DSM	: Direction des Sciences de la Matière
IRAMIS	: Institut Rayonnement Matière de Saclay
SPCSI	: Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces
LISO	: Laboratoire des Interfaces et Surfaces d'Oxydes

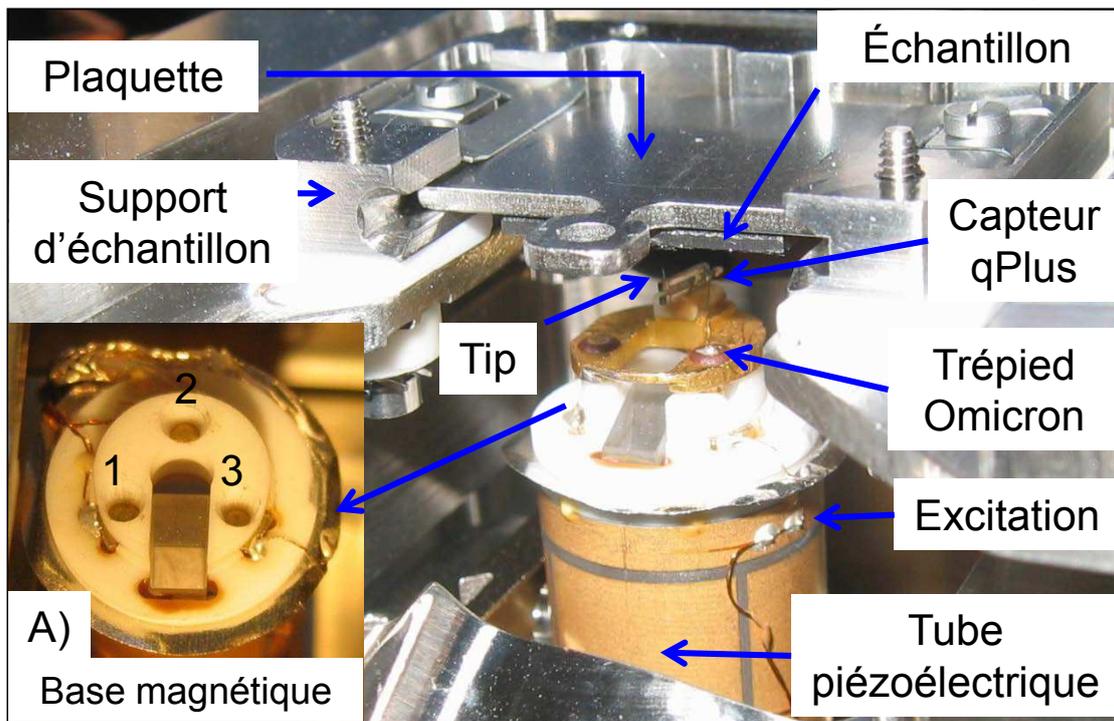


Figure 3.18: Tête principale du microscope STM/FM-AFM. Le tube piézoélectrique permet de déplacer de façon tridimensionnelle le capteur qPlus (et donc la pointe) sur la surface de l'échantillon qui est placée vers le bas. Une tension d'excitation appliquée à l'électrode du tube piézoélectrique en forme d'anneau permet exciter mécaniquement le capteur qPlus.

La tête du microscope STM/AFM est solidaire de la plateforme circulaire (A) qui est suspendue par quatre ressorts verticaux (B1→B4) fixés dans la partie supérieure des colonnes de façon à filtrer les vibrations verticales externes (**Figure 3.19**). Cette plateforme est équipée d'ailettes de cuivre dans sa périphérie qui sont intercalées avec une couronne d'aimants permanents solidaires du bâti. S'il y a un mouvement de la tête, un courant de Foucault apparaît dans les ailettes de cuivre à cause du champ magnétique des aimants et la force résultante est opposée au mouvement des ailettes. Le mouvement de la plateforme est ainsi amorti sans contact.

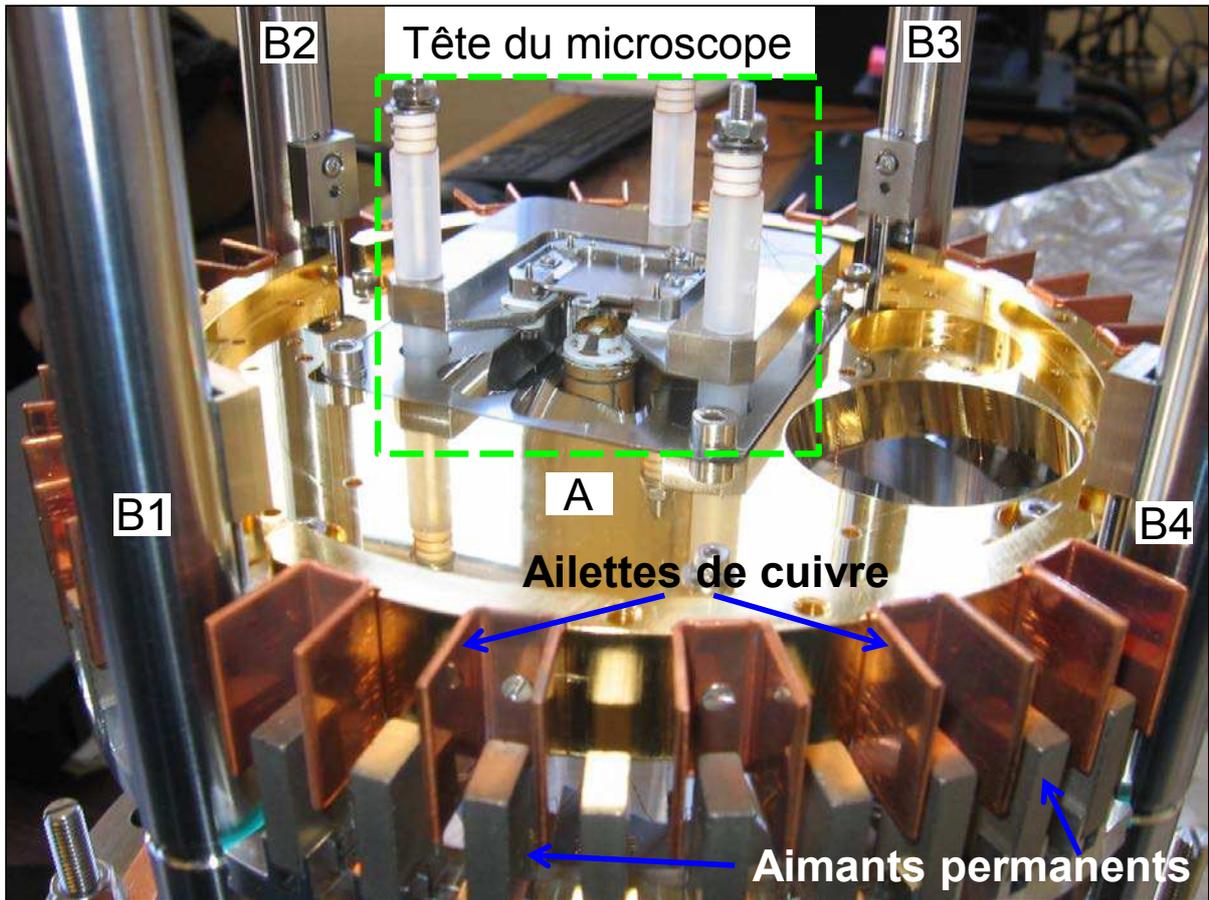


Figure 3.19: Tête du microscope fixée à la plateforme circulaire suspendue par quatre ressorts. Ces ressorts associés aux ailettes de cuivre et les aimants, amortissent les mouvements verticaux et horizontaux dus aux vibrations mécaniques externes.

3.4.3 Modification du microscope standard UHV-VT AFM d'Omicron

3.4.3.1 Adaptation du diapason au trépied Omicron standard

Initialement le microscope VT-AFM UHV utilisait un système de détection optique passant par l'intérieur du tube piézoélectrique et comme capteur un cantilever classique. En raison des avantages du capteur qPlus (Section 3.2.5.3) par rapport au cantilever classique et les premières expériences réalisées par l'équipe de Giessibl [115] avec ce nouveau capteur en mode NC-AFM, qui donnent le réseau de la reconstruction (7x7) du Si(111), l'équipe de J. Cousty (CEA-DSM/IRAMIS/SPCSI/LISO) a modifié le trépied Omicron (Figure 3.20a) qui supporte un cantilever (Figure 3.20b) pour adapter un diapason piézoélectrique dans la configuration qPlus (Figure 3.20c, d) (Projet ANR Ondiemo2007) et il est détaillé dans la référence [117].

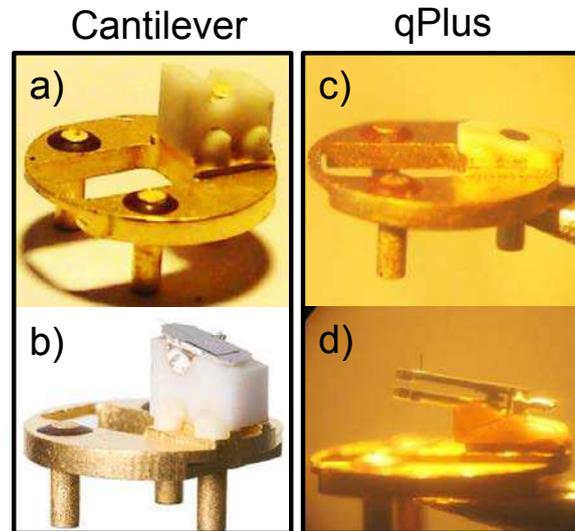


Figure 3.20: a) Trépied Omicron pour supporter un cantilever. b) Sonde cantilever. c) Trépied Omicron modifié. d) Capteur qPlus.

3.4.3.2 Deux nouveaux préamplis

Deux préamplificateurs courant-tension ont été développés au sein du laboratoire du groupe LISO pour traiter les deux signaux électriques issus de la sonde qPlus: le courant tunnel et le courant provenant du diapason piézoélectrique qui est lié de façon proportionnelle à son amplitude d'oscillation. Les premiers étages du double préamplificateur ont été réalisés sur une pièce céramique de 'Macor' avec des pistes d'or évaporé. Ces circuits se trouvent à l'intérieur de la colonne STM/AFM près du capteur qPlus pour minimiser la capacité parasite due aux fils électriques et réduire le bruit électronique. Ils sont compatibles ultravide, la bande passante est 100 kHz et la sensibilité en courant est de l'ordre du picoampère. Le deuxième étage des préamplificateurs conçu par J. Polesel est externe à la chambre ultravide. Il comprend les différentes alimentations, plusieurs filtres et gains sélectionnés grâce à des

interrupteurs. Finalement, les signaux mesurés sont envoyés à l'électronique de pilotage du système qui est basée sur un contrôleur de microscope à sonde locale SPECS-Nanonis [120].

3.5 Fabrication du capteur qPlus

3.5.1 Collage du diapason piézoélectrique sur le trépied Omicron modifié

Nous utilisons des diapasons en quartz de 32'768 Hz (CITIZEN AMERICA CFS206 32.768KDZF-UB) [121] et d'une constante de raideur estimée de $k=8333$ N/m (Annexe C). Ils sont disponibles commercialement et encapsulés (Figure 3.21a). Après décapsulation (Figure 3.21b), un bras du diapason est fixé sur la partie en Macor du trépied Omicron (Figure 3.21c) en utilisant de la colle époxy non conductrice (H77 Epotek, Epoxy Technology). Les contacts électriques sont été faits avec des fils de cuivre et de la colle époxy conductrice contenant de l'argent (H21D Epotek, Epoxy Technology). Les deux colles (H77 et H21D) sont compatibles sous ultravide (certifications NASA) et leurs conditions de durcissement sont: 120°C pendant une heure.

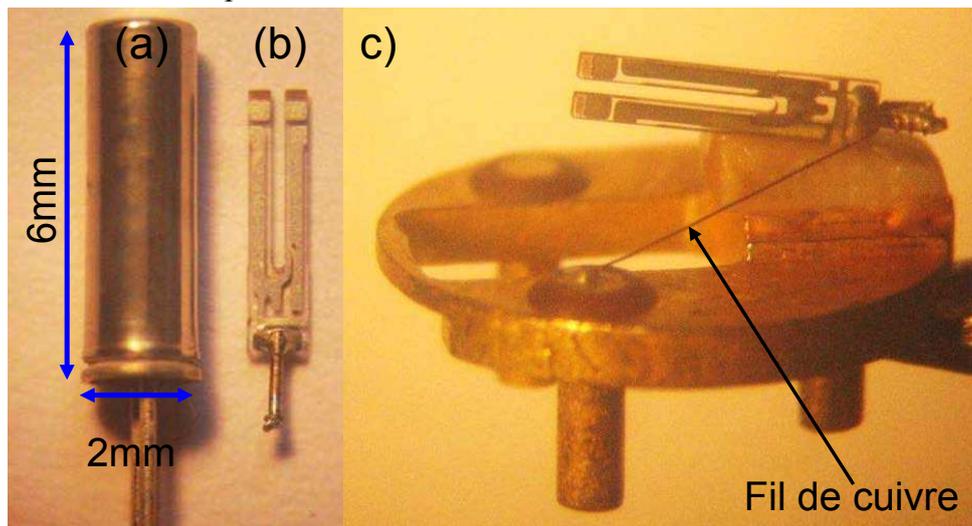


Figure 3.21: Diapason encapsulé (a), décapsulé (b) et avec un bras collé sur le trépied Omicron (c).

Après de cette étape, avant de coller la pointe conductrice, un dispositif électronique externe permet d'exciter électriquement le diapason qui est monté sur le trépied Omicron pour mesurer le facteur de qualité à l'air ' Q_{air} '. Les montages qPlus avec des facteurs de qualité d'au moins 1000 avec une fréquence de résonance ~ 32 kHz sont sélectionnés. Une valeur élevée du facteur de qualité est nécessaire pour obtenir une bonne sensibilité de détection par AFM.

3.5.2 Fabrication de pointes: description générale et techniques de fabrication

Description générale: Une étape très importante pour la microscopie à champ proche concerne la fabrication des pointes. Dans le cas de l'AFM, la géométrie de la pointe et son rayon d'apex sont critiques pour la qualité de la topographie obtenue. Idéalement l'extrémité doit être constituée d'un seul atome. Dans le cas du microscope STM/AFM combiné, la pointe doit de plus être conductrice et très fine pour être utilisée dans tous les modes. Il existe différentes méthodes de fabrication de pointes, les plus courantes comprennent le cisaillement mécanique et l'attaque électrochimique. Seule l'attaque électrochimique permet obtenir des pointes de géométrie reproductible.

Techniques de fabrication: Dans ce travail, nous décrivons la méthode de fabrication de pointes conductrices à l'aide de méthodes électrochimiques. Deux matériaux différents ont été utilisés: un fil d'alliage Pt/Ir et des fibres de carbone qui sont chimiquement inertes et moins sujettes au problème de la couche d'oxyde que pour le tungstène. La formation d'une pointe acérée est fortement dépendante des conditions de concentration molaire de la solution électrochimique et de la forme d'onde du signal électrique appliquée (tension d'attaque), de sa fréquence et de l'amplitude. D'autre part, comme les vibrations mécaniques externes du système peuvent influencer la reproductibilité de pointes, tout le système (cellule, vis micrométrique et manipulateurs X,Y,Z) repose sur une table anti-vibrations.

3.5.2.1 Pointes en Pt/Ir

Configuration: Le dispositif d'attaque électrochimique est montré dans la **figure 3.22a** et comprend la cellule électrochimique, une vis micrométrique de précision en Z, une base de déplacement XY, un manipulateur en Z, une caméra, une table antivibratoire et le système électronique: générateur, amplificateur à transimpédance, circuit d'arrêt (**Figure 3.22b**). Pour la fabrication des pointes en platine/iridium (Pt/Ir), nous avons conçu une cellule électrochimique avec une géométrie d'attaque inversée inspirée des travaux de Fotino [122], et présentée dans la **figure 3.22c**. L'avantage de cette géométrie inversée est que les bulles s'échappent du fil attaqué et peuvent induire des forces de cisaillement bénéfiques vers l'apex de la pointe améliorant sa finesse. En fait, avec une géométrie d'attaque normale, certaines bulles restent coincées sur un relief de la surface de la pointe et la vitesse d'attaque est hétérogène. Par contre, avec une géométrie d'attaque inversée, les bulles formées sont poussés par flottabilité dans un flux très directionnel vers le haut rendant l'attaque homogène sur la surface métallique immergée. Ce flux de bulles enlève aussi le matériel attaqué qui se forme à la surface de la pointe.

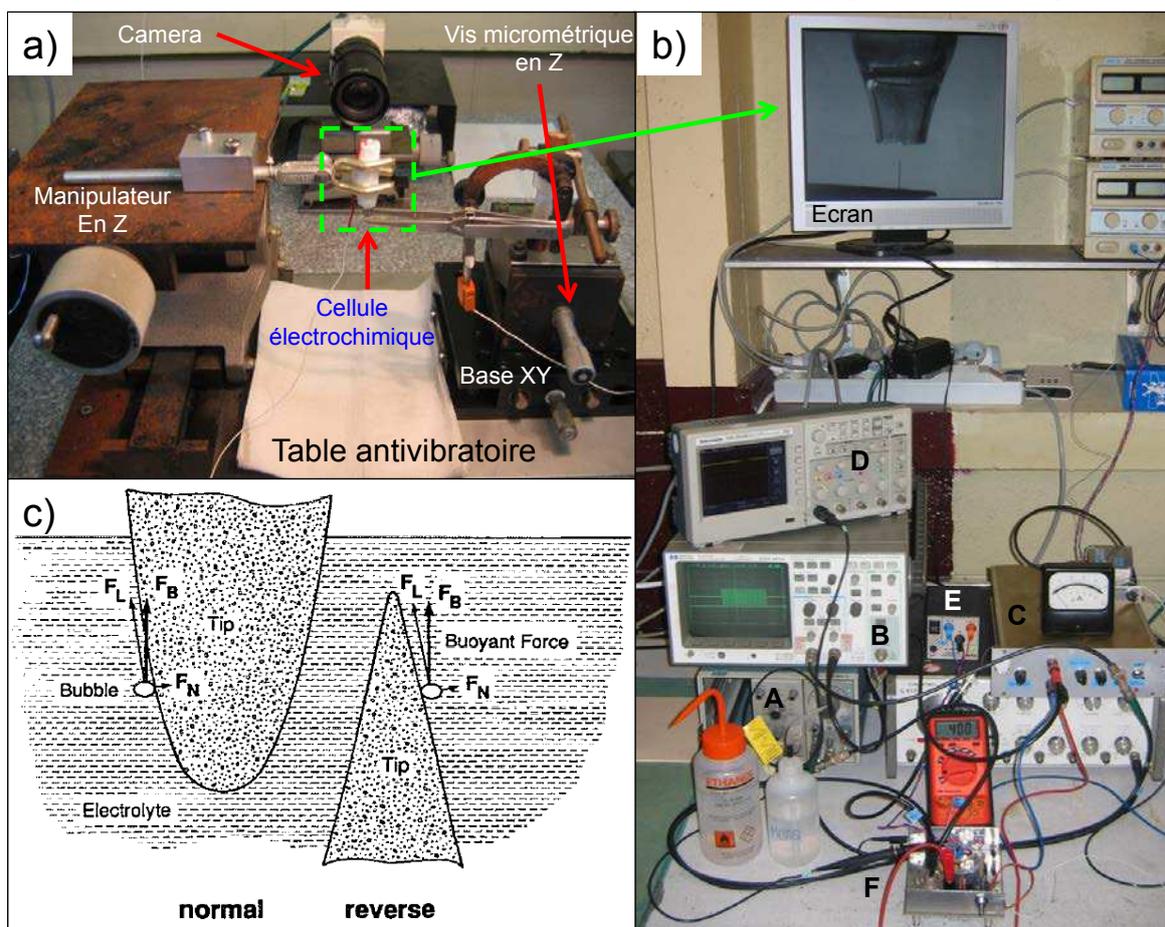


Figure 3.22: a) Configuration d'attaque électrochimique pour la fabrication des pointes en Pt/Ir. b) Système électronique utilisé. Le signal provenant du générateur (A) de fonctions et déclenché avec un signal pulsé et le signal résultant est montré dans l'oscilloscope (B) et il sera appliqué à la cellule électrochimique. L'amplificateur à transimpédance (C) permet de convertir le courant d'attaque en voltage et de détecter l'amplitude de cette tension, laquelle est mesurée par l'oscilloscope (D) qui permet aussi d'enregistrer son évolution. Le circuit d'arrêt automatique (F(alimentation +/-15V (E))) permet de définir le courant de coupure de l'attaque électrochimique. L'écran visualise les bulles dues à l'attaque électrochimique. c) Pointes de géométries différentes obtenues pour deux immersions différentes dans la cellule [122].

Cellule électrochimique: Elle se compose d'une solution aqueuse de CaCl_2 (1M) (*) (5 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30 ml de H_2O et 2 ml d'acétone) [123], un fil de Pt/Ir de diamètre 50 μm (Pt90/Ir10, Goodfellow, Cambridge Ltd - Huntingdon) et une contre-électrode de platine (anneau de Pt de diamètre 2 mm et diamètre du fil de 250 μm) (Figure 3.24A).

(*) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mw = 147,02 g/mol) a été acheté chez NORMAPUR™ AR VWR ProLabo international (Louvain, Belgique).

Attaque électrochimique

Première étape: Initialement le fil de Pt/Ir est nettoyé dans un bain ultrasonique en éthanol, puis il est immergé de 0.5 mm dans la cellule (**Figure 3.23B**) avec l'aide d'une vis mécanique de précision micrométrique. Le signal optimisé d'attaque est basé sur une forme d'onde sinusoïdale d'une fréquence porteuse de 400 Hz en salves de 100 ms, et déclenchées par un signal pulsé d'une période de 1 seconde, comme est indiqué sur la **figure 3.23C**. Puis, cette tension modulée génère le courant d'attaque 'I' entre le fil de Pt/Ir immergé et la contre-électrode de platine. La **figure 3.23D** représente un schéma de l'électronique développée pour contrôler ces paramètres. L'intensité de ce courant est convertie en tension par l'amplificateur à transimpédance et l'amplitude de cette tension 'V' est comparée avec un signal de référence ('V_{REF}', point de consigne défini par l'utilisateur) grâce à un comparateur de tension. Ensuite, la sortie du comparateur commande la commutation d'un relais électromécanique qui ouvre le circuit et arrête l'attaque lorsque l'amplitude 'V' (proportionnelle au courant) est inférieure à la consigne 'V_{ref}'. Ce système d'arrêt automatique permet la reproductibilité de la forme de la pointe. Dans cette étape, l'immersion du fil de Pt/Ir dans la solution électrochimique et la tension de référence (consigne) ont été choisis de façon optimale pour fabriquer des pointes de géométrie reproductible.

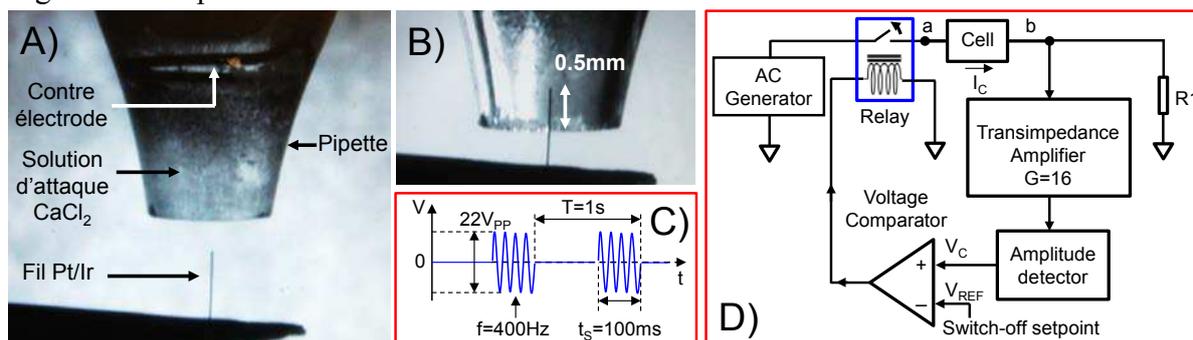


Figure 3.23: a) Cellule électrochimique avec un fil de Pt/Ir non immergé dans la configuration inverse proposé par Fotino [122]. b) Fil de Pt/Ir immergé une longueur 0.5 mm. c) Forme d'onde appliquée entre la pointe et la contre-électrode. d) Schématique du circuit d'arrêt automatique.

Deuxième étape: La pointe est immergée de 0.25 mm dans une solution neuve de CaCl₂ et un pulse de tension d'attaque est appliqué manuellement afin d'éliminer la présence éventuelle d'une couche de contamination sur la surface de la pointe (**Chapitre 4, Figure 4.2**) comme cela a été observé dans des études antérieures [124]. Ensuite, la pointe est soigneusement lavée sous ultrason avec de l'eau Milli-Q et éthanol, puis séchée dans un four à 120°C pendant 5 minutes.

3.5.2.2 Pointes en fibre de carbone

Configuration: Elle est illustrée dans la **figure 3.24a** et comprend la cellule électrochimique, une vis micrométrique de précision en Z, un manipulateur micrométrique XYZ, une caméra, une table antivibratoire et un circuit électronique qui contrôle l'arrêt de l'attaque (non montré dans la figure).

Cellule électrochimique: Inspiré des travaux de Mousa [125] et Castellanos et al [126], la cellule électrochimique se compose d'une solution aqueuse 0.5 M de NaOH, une fibre de carbone de 6.7 μm de diamètre et une contre-électrode de platine en forme d'anneau et diamètre 4 mm (diamètre du fil de 250 μm , **Figure 3.24b**). Une image de la fibre par microscopie électronique à balayage (MEB) est montrée dans la **figure 3.24c**, la fibre a une forme cylindrique avec des rayures superficielles le long de son axe.

Attaque électrochimique

La fibre de carbone est placée au centre de l'anneau de platine puis, est immergée dans la solution électrochimique en forme de goutte qui est supportée par la contre-électrode (**Figure 3.24b**). Une tension DC est appliquée entre la fibre et la contre-électrode.

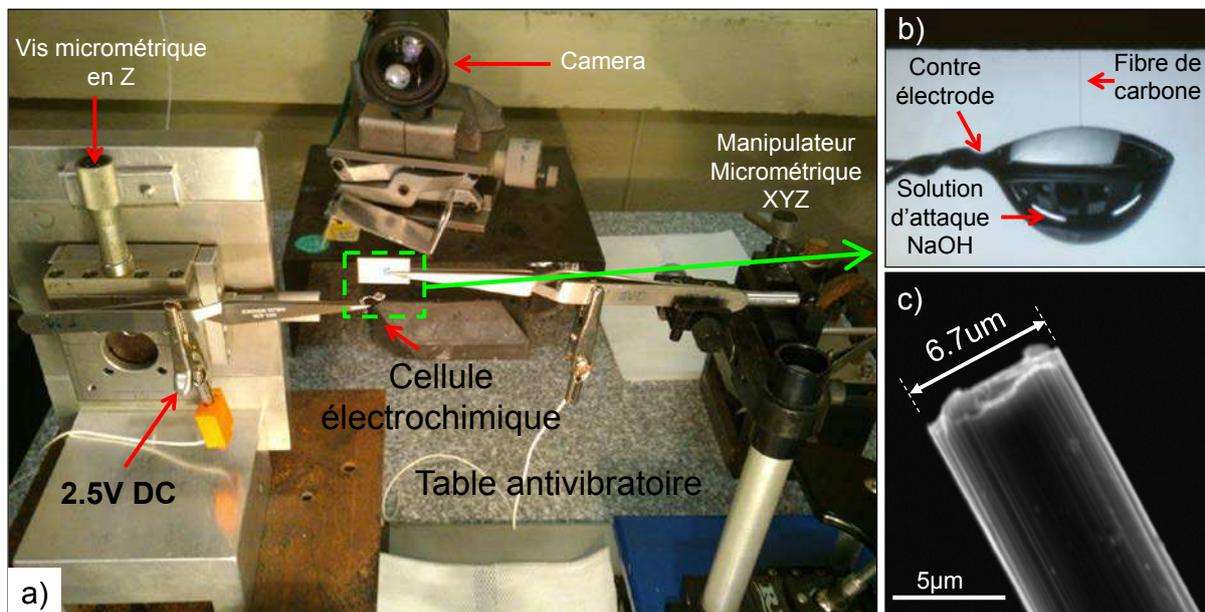


Figure 3.24: a) Configuration de l'attaque électrochimique pour les pointes en fibre de carbone. b) Fibre de carbone immergée dans la cellule électrochimique de NaOH. c) Micrographie obtenue par MEB de la fibre de carbone utilisée.

Deux essais différents ont été réalisés pour la fabrication de pointes en fibre de carbone (**Figure 3.25**) et pour chaque essai on a travaillé avec des valeurs optimales de la longueur de fibre immergée, tension appliquée et courant de coupure de l'attaque électrochimique.

Premier essai: La fibre de carbone est immergée de 2 mm dans la solution et l'anneau de platine est connecté en série avec une résistance de $100\text{ k}\Omega$ qui limite l'intensité du courant dans la cellule pendant le processus d'attaque (**CE1**). Une tension de 5 V est appliquée entre la fibre et l'extrémité de la résistance. Dans ces conditions, le courant est mesuré sous la forme de tension aux bornes de la résistance de $100\text{ k}\Omega$. Ce courant est typiquement $25\text{ }\mu\text{A}$ au début du processus d'attaque et diminue lentement jusqu'à $20\text{ }\mu\text{A}$ au bout de 2 minutes, au moment où la partie de la fibre immergée dans la solution tombe en raison de son propre poids et le courant tombe à zéro rapidement. Les meilleures pointes présentent un rayon d'apex typique de 40 nm.

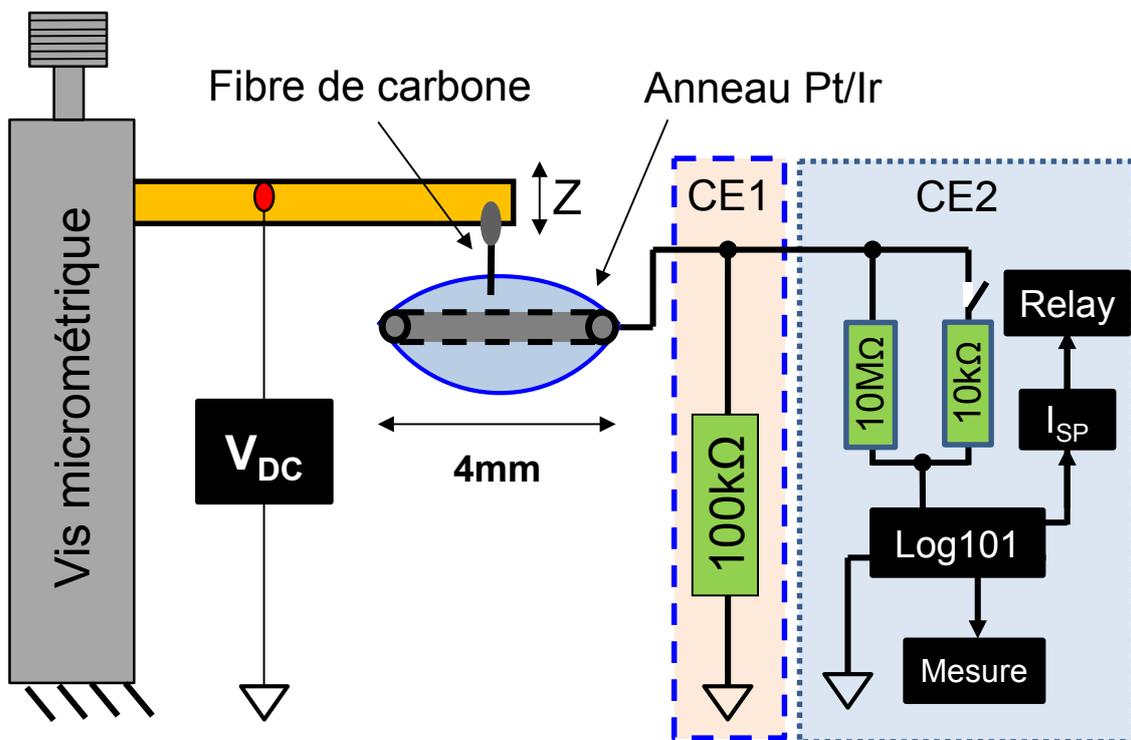


Figure 3.25: Vue schématique de la cellule électrochimique et les deux circuits électroniques utilisés pour mesurer le courant d'attaque électrochimique de façon continue (EC1) et de façon contrôlée (EC2).

Deuxième essai: La fibre de carbone est immergée de 0.5 mm dans la solution, l'anneau de platine est connecté à un autre circuit (**CE2**) et une tension de 2.5 V est appliquée entre la fibre et l'impédance d'entrée du circuit. Ce circuit est basé sur un amplificateur logarithmique (TI Log101) et il a trois fonctions: a) limiter considérablement la vitesse d'attaque dans la dernière étape correspondant à la formation de l'apex de la pointe par une forte réduction de l'intensité du courant. b) permettre de mesurer l'intensité du courant sur une large gamme (2 nA à $100\text{ }\mu\text{A}$) et c) commander un relais (fréquence de commutation 500 Hz, PRMA 2A05)

qui ajoute une résistance de 10 MΩ dans le circuit lorsque l'intensité du courant est égale à une consigne donnée ($I_C=1 \mu\text{A}$). Avec la résistance ajoutée, l'intensité du courant d'attaque descend à $\sim 50 \text{ nA}$. Ce courant réduit ralentit le processus d'attaque jusqu'à ce que la petite partie de la fibre de carbone immergée dans la solution tombe après typiquement 3 minutes depuis le début du processus. La pointe est ensuite immergée complètement dans l'eau Milli-Q chaude ($T\sim 80^\circ\text{C}$), nettoyée dans un bain ultrasonique et finalement séchée dans un four à 120°C pendant 5 minutes.

La **figure 3.25** décrit de façon schématique les circuits électroniques utilisés (CE1, CE2) dans chaque essai pour la fabrication de pointes en fibre de carbone.

3.5.3 Caractérisation de pointes

Les pointes fabriquées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) et par émission électronique par effet de champ (EEC). Les résultats sont montrés dans le **chapitre 4** de cette thèse. Comme la caractérisation de pointes par émission électronique par effet de champ a été particulièrement développée au cours de cette thèse et cette technique est décrite dans le paragraphe suivant.

3.5.3.1 Emission électronique par effet de champ et le circuit électronique de mesure

L'émission électronique par effet de champ résulte d'un phénomène quantique qui se produit quand il y a une émission d'électrons à partir d'une surface métallique sous vide et sous l'influence d'un champ électrique intense. Elle a été décrite la première fois par Ralph H. Fowler et Lothar Nordheim en 1928 [127]. Cette caractérisation permet obtenir une mesure moyenne du rayon de courbure locale de l'apex de la pointe. La technique consiste à mesurer le courant électrique résultant d'un fort champ électrique appliqué à l'apex de la pointe.

Nous avons construit une petite chambre UHV relié à une pompe turbomoléculaire (Turbo-V pompe 70LP, Varian) et une pompe à membrane (MDP12, Varian) qui assurent une pression de base inférieure à 10^{-7} mbar dans une heure. Une traversée haute tension montée sur un mouvement linéaire, supporte une contre-électrode en forme de disque recouvert d'or en face de la pointe. La distance typique entre l'extrémité de la pointe et la contre-électrode est ajustée à 0.5 mm. L'alimentation à haute tension (Bertan Series 225) génère une tension jusqu'à 3 kV. Un préamplificateur (conçu et fabriqué au laboratoire) basé sur un amplificateur opérationnel logarithmique (TI Log101) est utilisé pour mesurer le courant électronique dans une large gamme [1 nA à 100 μA]. Le schéma du système construit est montré dans la **figure 3.26**.

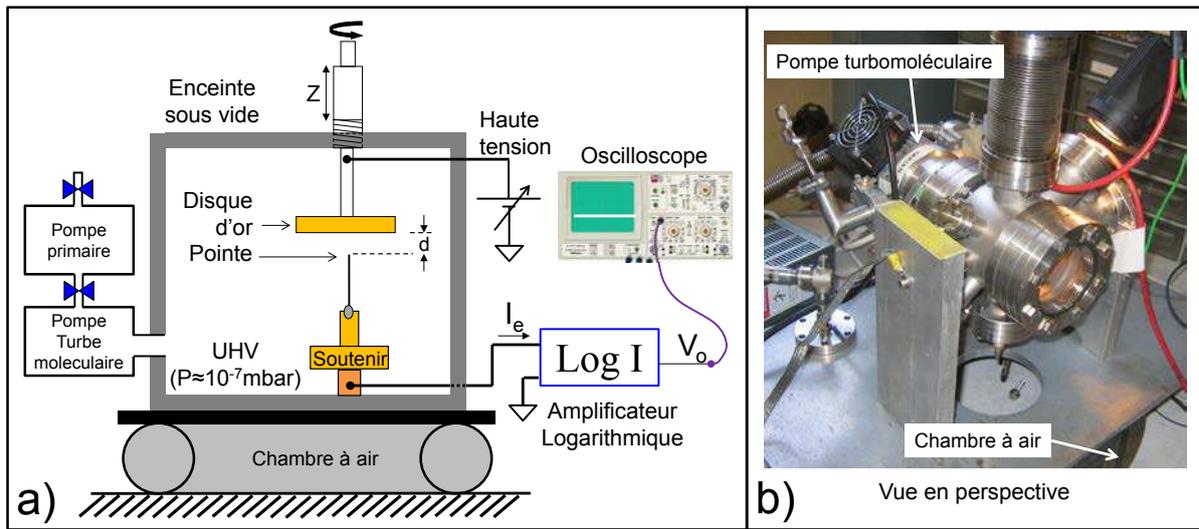


Figure 3.26: a) Schéma du système mécanique et électronique de caractérisation de pointes par émission électronique par effet de champ. b) Système mécanique du bâti Fowler-Nordheim.

Typiquement, l'apparition d'un courant électrique dû à l'émission de champ à partir de l'apex de la pointe est détectée pour une tension appliquée entre 150-300 V. En fait, une telle valeur de tension associée avec le début de l'émission fournit une première information grossière sur la finesse de la pointe. Pour une caractérisation plus précise du rayon de courbure de la pointe, on a mesuré le courant d'émission en fonction de la tension appliquée. Pour toutes les pointes étudiées, on constate que $\ln(I/V^2)$ varie linéairement en fonction de $1/V$. Cette variation montre que l'émission suit le régime de Fowler-Nordheim décrit par l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left[\frac{Aa}{\phi(kR)^2}\right] - \nu b(kR) \cdot \phi^{3/2}\left(\frac{1}{V}\right) \quad (3.63)$$

Cette expression est dérivée à partir de l'équation type Fowler-Nordheim élémentaire, décrit par Forbes [128] avec $I=JA$ et $F=V/(kR)$ [129] avec 'I' l'intensité du courant, 'J' la densité de courant d'émission locale, 'A' la zone d'émission efficace en cm², 'F' le champ de barrière local, 'V' la tension appliquée, ' ϕ ' la fonction de travail de sortie du matériau de la pointe en 'eV', ' ν ' le terme de correction de forme de barrière et proche de l'unité ($\nu=1$), 'R' le rayon de courbure locale de l'apex de la pointe en 'nm', 'k' dépend de la géométrie exacte de la pointe [130] et il peut atteindre des valeurs entre 3 et 35 pour le cas de pointes en tungstène [131]. ' $a=e^3/(8\pi h)$ ' et ' $b=(8\pi/3)(2m_e)^{1/2}/(eh)$ ' sont les constantes universelles Fowler-Nordheim égales à 1.54 $\mu A \cdot eV \cdot V^{-2}$ and 6.83 $eV^{-3/2} \cdot V \cdot nm^{-1}$ respectivement. De l'équation (60), le produit 'kR' est déduit à partir de la pente de la courbe $\ln(I/V^2)$ vs. $(1/V)$. Considérant que $\phi_{Pt/Ir}=5.65$ eV et $\phi_{Carbon}=5.0$ eV, alors que ϕ_W (W: tungstène) varie entre 4.3

eV et 6.0 eV selon le plan cristallographique du tungstène [132], nous prendrons $k \sim 5$ comme une valeur raisonnable pour plusieurs géométries trouvées dans la pratique [130].

Au-delà de ces incertitudes sur la valeur de k , cette technique présente des limitations. Ainsi, la théorie Fowler-Nordheim de l'émission de champ est basée sur l'hypothèse que la largeur de la barrière de potentiel ' L_b ' doit être faible par rapport au rayon de courbure ' R ' de l'apex de la pointe: $L_b \ll R$ [133].

Le largeur de la barrière est:
$$L_b = \frac{\phi}{eF} = \frac{\phi(kR)}{eV} \quad (3.64)$$

Dans le **chapitre 4** on verra que nos résultats expérimentaux pour les pointes en Pt/Ir et fibre de carbone vérifient cette condition.

3.5.4 Longueur de pointes

Un fil fixé sur le bras oscillant d'un capteur qPlus ressemble à une poutre cylindrique encastrée. L'extrémité libre (la pointe) de ce fil peut entrer en résonance avec des oscillations qui dégradent la résolution pendant le processus d'imagerie STM ou AFM. La fréquence de résonance de cette poutre cylindrique dépend de sa géométrie et de ses propriétés mécaniques. Pour le cas d'un fil cylindrique de rayon ' R ' et longueur ' l ', sa fréquence de résonance f (en Hz) est donnée par l'équation suivante:

$$f = \frac{R}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{\pi E}{\rho}} \quad (3.65)$$

Pour le fil Pt/Ir et la fibre de carbone, les valeurs de E , ρ , R et f sont rassemblées dans le tableau suivant:

Table 3.3 Propriétés mécaniques et dimensions des fils Pt/Ir et fibre de carbone

	Pt/Ir(90:10)	Fibre de carbone
E (GPa)	165 [134]	500
ρ (kg/m ³)	21500	2000
R (μ m)	25.0	3.35
f (kHz.mm ²)	19.5370/L ²	14.9420/L ²

Avec une longueur de pointe de 0.5 mm, les fréquences de résonance pour chaque fil de matériau différent sont: $f_{\text{Pt/Ir}}=78.148$ kHz et $f_{\text{Fibre de carbone}}=59.768$ kHz. Ces fréquences sont éloignées de la fréquence de résonance de nos capteurs qPlus qui est comprise entre 30.0 kHz et 32.7 kHz.

Pour cette raison, dans nos expériences STM/AFM, on utilise une longueur de pointe de 0,5mm pour éviter une résonance couplée de la pointe avec le capteur qPlus. En effet cela dégraderait la résolution du microscope à cause de l'oscillation latérale de la pointe sur la surface.

3.5.5 Collage de la pointe dans le diapason

Après l'estimation du rayon de courbure de la pointe par émission électronique par effet de champ, nous procédons au collage de la pointe sur le bras libre du diapason. On utilise des pinces très fines pour retenir mécaniquement les pointes. Il faut utiliser la quantité minimum de colle pour éviter une réduction trop forte du facteur de qualité de la sonde qPlus. L'époxy conductrice H21D permet un collage des pointes sur l'électrode du diapason par polymérisation de la colle à 120°C pendant une heure.

Collage d'une pointe en Pt/Ir

On ajoute une goutte d'époxy conducteur 'un peu visqueuse' pour retenir la pointe quand elle est déposée sur l'électrode du bras libre du diapason (**Figure 3.28**). La longueur de la pointe est 0.5 mm. Cette opération est délicate, parce qu'il existe un risque d'abimer la pointe pendant la coupure et le collage ou qu'elle tombe à cause d'une petite ouverture accidentelle des pinces.

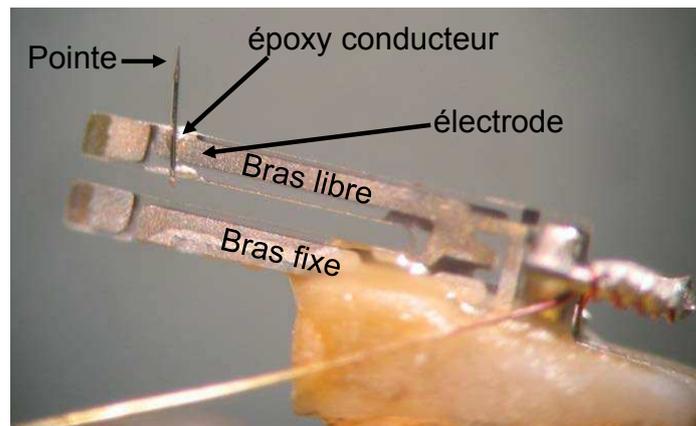


Figure 3.27: Pointe en Pt/Ir collée sur l'extrémité du bras du diapason et sur l'électrode métallique.

Collage d'une pointe en fibre de carbone

Nous ajoutons deux petites gouttes d'époxy conducteur dans les électrodes du bras libre du diapason (**Figure 3.28a,b**). La première goutte permet la connexion électrique entre l'électrode 'A' et l'électrode isolée 'B' où la pointe sera placée (**Figure 3.28b**). La deuxième goutte permet la fixation de la pointe en fibre de carbone (**Figure 3.28c**). On ajuste la longueur de la pointe à 0.5mm et après du séchage de la colle, la partie restante de la fibre est courbée jusqu'à la rupture (**Figure 3.28d**).

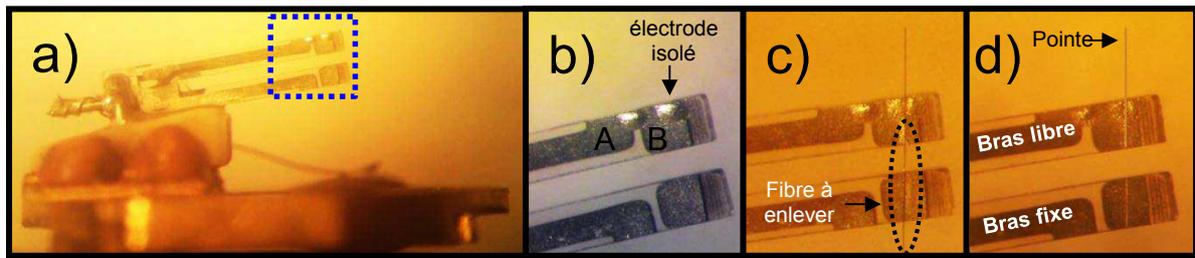


Figure 3.28: a) Capteur qPlus sans pointe. b) Deux petites gouttes de colle conductrice qui sont ajoutées aux électrodes séparées du bras libre du diapason. c) Pointe en fibre de carbone collée avec une partie restante de la fibre qui sera enlevée postérieurement. d) Pointe en fibre de carbone avec la fibre restante enlevée.

Après cette étape, on mesure à l'air le facteur de qualité du capteur qPlus en appliquant une excitation électrique; nous rejetons les sondes qui présentent un facteur de qualité $Q < 1000$. Une pointe de longueur 0.5 mm en Pt/Ir (diamètre: 50 μm) ou en fibre de carbone (diamètre 7 μm) collée sur le bras du diapason provoque des changements dans son comportement oscillant et abaisse la fréquence de résonance de typiquement 1 kHz pour le Pt/Ir et 100 Hz pour la fibre de carbone, par rapport à un qPlus oscillant dans l'air sans pointe.

Finalement, la sonde qPlus est mise sous vide dans le microscope et elle est prête pour commencer les expériences STM/AFM.

3.6 Préparation des échantillons de graphène

Les échantillons de graphène ont été préparés par A. Ouerghi au Laboratoire de Photonique et Nanostructures (CNRS-LPN, Marcoussis, France). Nous avons travaillé avec deux types d'échantillons de graphène obtenus avec différentes méthodes de préparation:

3.6.1 Échantillons de graphène obtenus par recuit du SiC sous vide et sous argon

3.6.1.1 Premiers échantillons de graphène (fin 2010-fin 2012): petites terrasses planes

Pour ces échantillons, un nettoyage ultrasonique au trichloréthylène, acétone et méthanol du substrat monocristallin hexagonale 6H-SiC(0001) est réalisé avant la croissance du graphène. La technique utilisée pour cette croissance est la décomposition thermique du substrat 6H-SiC(0001) sous vide. La formation de graphène à partir de cette technique est détaillée dans le **chapitre 2 (section 2.3)** de cette thèse. Brièvement, le protocole de cette préparation [42] est le suivant: après la préparation du substrat SiC, l'échantillon est introduit immédiatement dans une chambre sous vide UHV et traité in situ par chauffage résistif. Après un dégazage pendant 8 h à 600°C, l'échantillon est recuit pendant 5 min à différentes

températures entre 800°C et 1300°C par pas de 50°C à 10^{-9} mbar. Une image STM de notre premier échantillon de graphène est montrée dans la **figure 3.29a**.

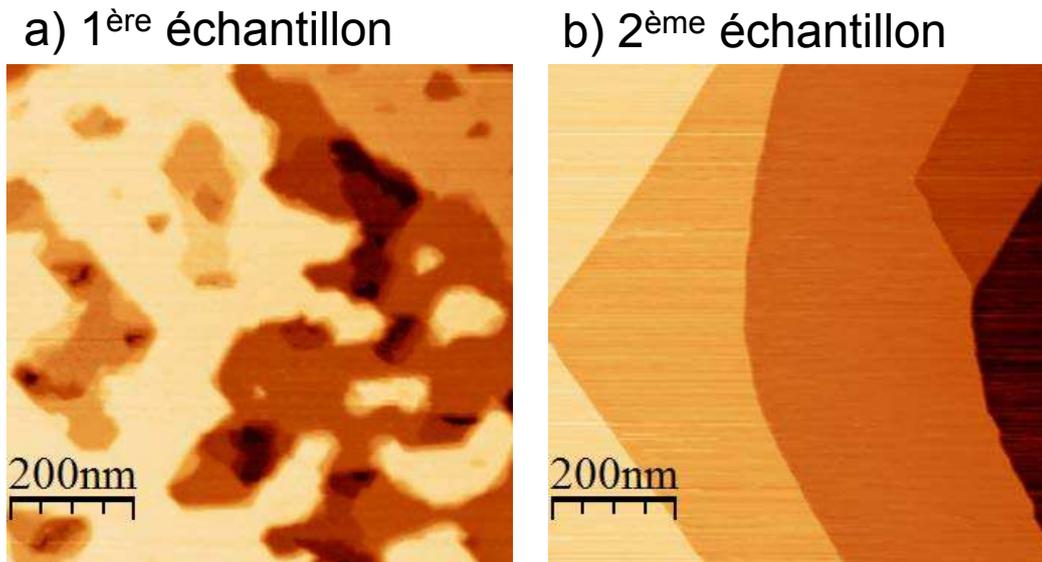


Figure 3.29: Images STM de nos échantillons de graphène obtenus par chauffage du substrat 6H-SiC(0001) sous vide (a) et sous argon (b). Conditions expérimentales: a) $V_T = -300$ mV, $I_T = 50$ pA. b) $V_T = -1$ V, $I_T = 100$ pA. Dynamique en Z pour les deux images: 3.20 nm. Taille des deux images: 800 nm x 800 nm.

3.6.1.2 Seconds échantillons de graphène (fin 2012-début 2013): grandes terrasses planes

A. Ouerghi a préparé l'échantillon de graphène suivant le protocole de préparation de l'équipe de Thomas Seyller *et al.* [16]. Cette technique a l'avantage de produire du graphène ayant de grandes terrasses par rapport à la technique utilisée pour nos premiers échantillons. Les **figures 3.29a,b** montrent une image STM à la même échelle d'échantillon recuit sous vide et sous argon. La différence de morphologie apparaît clairement.

3.6.2 Chambre de préparation des échantillons

Les échantillons de graphène sont montés sur un support transférable Omicron. La fixation est assurée par des bandelettes en tantale soudées par points (**Figure 3.30a**). Avant de commencer notre expérience avec le microscope STM/AFM, les échantillons sont chauffés dans la chambre de préparation (**Figure 3.30b**) sous ultra vide ($P = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar), à une température comprise entre 400°C et 600°C pendant une heure, pour désorber la contamination superficielle du graphène due à l'exposition à l'air (dégazage). Le chauffage peut être réalisé par simple rayonnement à partir d'un filament 'W' ($T_{\max} \sim 400^\circ\text{C}$) ou par bombardement électronique du support jusqu'à 600°C. La température est mesurée avec un pyromètre infrarouge (***) et un thermocouple (Type K) connecté dans un point de contact qui soutient le support des échantillons. On utilise deux types de support ceux en acier inoxydable (Température de fusion: 1450°C) ou ceux en tantale (Température de fusion: 3020°C). Après

un refroidissement de 2 heures jusqu'à la température ambiante, l'échantillon est transféré dans la tête du microscope (première chambre) par des cannes de transfert, manipulateurs et avec l'aide du 'wobblestick'.

(**) Infrared Thermometer Raytek MA2SB, Nominal Spectre Réponse 1.6 μm , gamme de température: 300-1400°C, émissivité [0.1 et 1.0] [135]. On a utilisé une émissivité pour le SiC~0.9 [43,44,136].

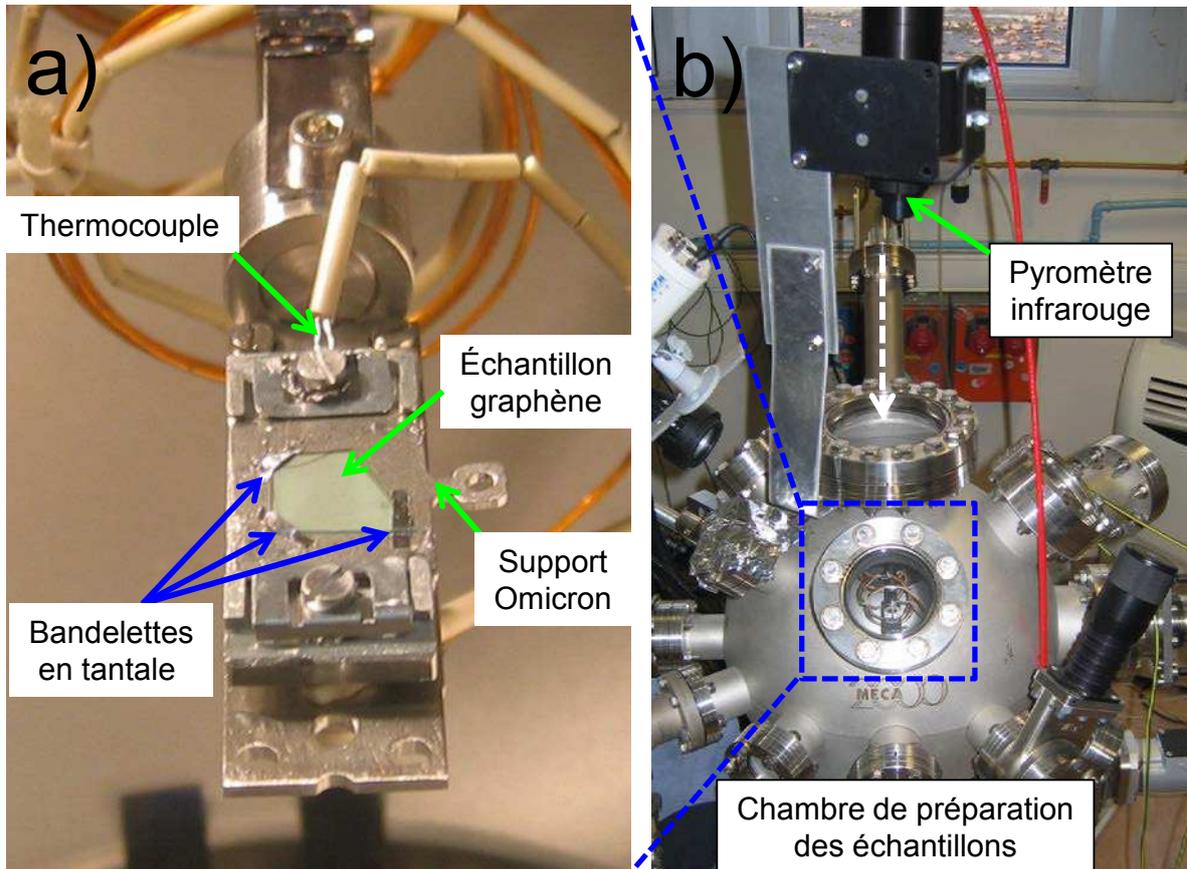


Figure 3.30: a) Échantillon de graphène est fixé par des bandelettes de tantale sur un support Omicron en INOX et prêt pour son chauffage. b) Enceinte de préparation des échantillons, le pyromètre infrarouge fait la mesure.

3.7 Expérience avec le microscope STM/AFM combiné sous vide et à température ambiante

Une fois que le capteur qPlus et l'échantillon sont placés dans la tête du microscope, la procédure suivante de réglage est suivie.

3.7.1 Approche grossière

La pointe est approchée à quelques dizaines de micromètres par rapport à la surface de l'échantillon, avec l'aide du moteur piézoélectrique inertiel qui déplace verticalement le tube piézoélectrique, sur lequel repose le capteur qPlus. Cette approche est surveillée à l'aide d'une caméra vidéo qui fournit une image agrandie de la pointe et de la surface.

3.7.2 Mesure de la fréquence de résonance et le facteur de qualité du capteur qPlus

Dans cette partie on applique une tension d'excitation sinusoïdale ' V_{exc} ' d'amplitude 10 mV ou 20 mV à l'électrode supérieure en forme d'anneau (**Figure 3.18**) de la céramique piézoélectrique pour exciter mécaniquement le capteur qPlus où la pointe se trouve loin de la surface. Puis, on fait un balayage en fréquence pour obtenir deux courbes correspondant à l'amplitude et à la phase en fonction du décalage en fréquence Δf par rapport à la fréquence de résonance (**Figure 3.31a**). L'amplitude est maximale à la fréquence de résonance ' f_{res} ' et le facteur de qualité ' Q ' est déterminé à partir de cette courbe. Le logiciel de contrôle 'Nanonis' [120] détermine Q à partir de la pente de variation de phase évaluée à la fréquence de résonance $\frac{d\varphi}{df}(f_{res}) = -\frac{2Q}{f_{res}}$.

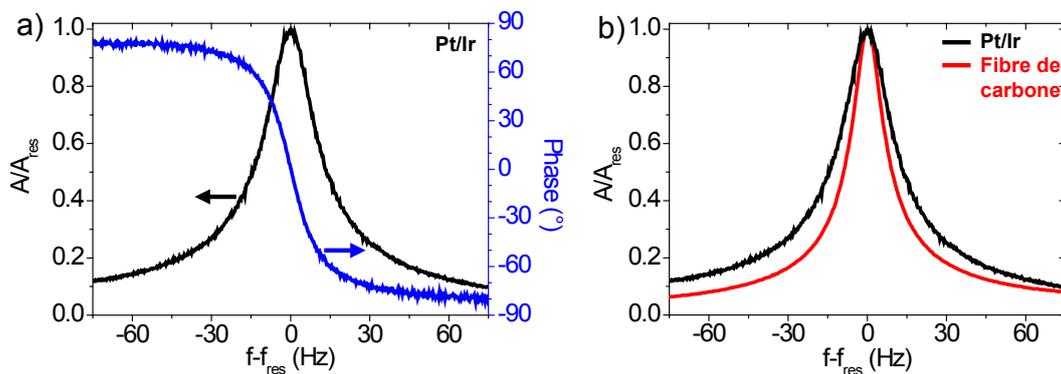


Figure 3.31: a) Courbes de réponse en fréquence (amplitude normalisée et phase) pour un capteur qPlus qui utilise une pointe en Pt/Ir. Capteur qPlus-Pt/Ir: $f_{res}=31012.5$ Hz, $Q=1851$. b) Comparaison entre une sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir (noire) et une autre en fibre de carbone (rouge) pour une longueur de pointe $l=500$ μm . Capteur qPlus-fibre de carbone: $f_{res}=32332.6$ Hz, $Q=2876$, ces valeurs sont mesurées sous vide et à température ambiante.

Remarque: Si le facteur de qualité mesuré est inférieur à 1000, il faut bouger le trépied Omicron dans son logement ce qui modifie le couplage mécanique-magnétique entre le trépied et son support dans la céramique piézoélectrique. Tester une nouvelle fois, si cela améliore le facteur Q. S'il n'y a pas d'amélioration, il faut changer la sonde qPlus.

3.7.3 Étalonnage de l'amplitude d'oscillation de la pointe

À partir de l'analyse du bruit d'un circuit d'excitation électrique d'un diapason, Grober *et al.* [137] ont montré que la densité spectrale de puissance (DSP) du bruit de tension total ' $\sigma_{\text{Total}}(f)$ ' a deux contributions:

- Le bruit thermomécanique de la sonde ' $\sigma_{\text{Sonde}}(f)$ ', lié à la dissipation mécanique du bras du diapason.
- Le bruit de Johnson ' σ_{Johnson} ' de la résistance de rétroaction dans le préamplificateur courant-tension. C'est un bruit généralement liée à l'électronique (amplification, filtre, etc.), qui apparaît comme un bruit blanc.

Les unités de ces deux bruits sont V/ $\sqrt{\text{Hz}}$ et la relation entre $\sigma_{\text{Total}}(f)$, $\sigma_{\text{Sonde}}(f)$ et σ_{Johnson} est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_{\text{Total}}^2(f) = \sigma_{\text{Sonde}}^2(f) + \sigma_{\text{Johnson}}^2 \quad (3.66)$$

où le bruit d'amplitude thermomécanique de la sonde dépend de la fréquence:

$$\sigma_{\text{Sonde}}(f) = \sigma_{\text{Sonde}}(f_0) \left(\frac{f_0}{Q} f \right) / \sqrt{(f_0^2 - f^2)^2 + \left(\frac{f_0}{Q} f \right)^2} \quad (3.67)$$

D'autre part, l'étalonnage d'amplitude, pour le cas d'un capteur qPlus, a été décrit par J. Polesel *et al.* dans l'annexe de la référence [117]. Dans ce travail, le facteur de conversion d'amplitude ' α ' (en m/V) est déterminé de deux façons différentes avec une différence de 6.6%. Ce facteur, multiplié par l'amplitude de la tension d'excitation ' V_{exc} ' appliqué à l'anneau circulaire de la céramique piézoélectrique, donne l'amplitude d'oscillation ' A ' de la pointe: $A = \alpha V_{\text{exc}}$. Dans cette référence [117], le bruit de la sonde évalué à la fréquence de résonance ' f_0 ' résulte:

$$\sigma_{\text{Sonde}}(f_0) = \frac{1}{\alpha} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T Q}{\pi f_0 k}} \quad (3.68)$$

A partir de (3.66):

$$\sigma_{\text{Sonde}}(f_0) = \sqrt{\sigma_{\text{Total}}^2(f_0) - \sigma_{\text{Johnson}}^2} \quad (3.69)$$

De (3.68) et (3.69):

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T Q}{\pi \cdot f_0 \cdot k}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sigma_{\text{Total}}^2(f_0) - \sigma_{\text{Johnson}}^2}} \quad (\text{m/V}) \quad (3.70)$$

Pour le cas de notre capteur qPlus avec une pointe en Pt/Ir, on procédera de la même façon pour calculer le facteur de conversion d'amplitude ' α ', f_0 et Q sont déterminés à partir de la courbe de réponse en fréquence de la **figure 3.31a**: $f_0 = 31012.5$ Hz et $Q = 1851$. Puis, la densité spectrale de puissance de la sonde (mesurée sans excitation externe), donne: $\sigma_{\text{Total}}(f_0) = 35.8$

$\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ et $\sigma_{\text{Johnson}}=10.0 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ (**Figure 3.32**). Avec une constante de raideur $k=8333 \text{ N/m}$ et à température ambiante $T=300 \text{ K}$, on obtient $\alpha=4.0 \text{ pm/mV}$. Donc, pour une tension d'excitation d'amplitude 30 mV , l'amplitude d'oscillation est 1.2 \AA .

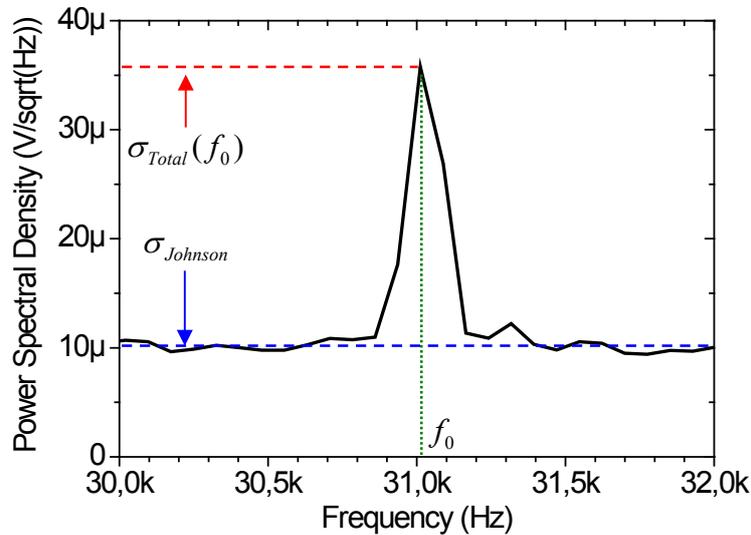


Figure 3.32: Densité spectrale de puissance pour un capteur *qPlus* avec une pointe en *Pt/Ir*.

Après les mesures de f_{res} , Q et l'étalonnage de l'amplitude d'oscillation de la pointe, nous sommes prêts pour commencer l'approche fine de la pointe vers la surface pour chacun des trois modes de fonctionnement du microscope combiné UHV-RT STM/AFM.

3.7.4 Approche fine

3.7.4.1 Approche STM statique (ou classique)

Dans ce mode de fonctionnement, la pointe (connectée à la masse) n'oscille pas et une tension de polarisation V_T est appliquée à l'échantillon. La boucle d'asservissement suivant Z est basée sur la consigne du courant tunnel I_T .

Approche et régulation en distance:

Une tension de $V_T=-1 \text{ V}$ et une valeur de consigne pour le courant tunnel $I_C=50 \text{ pA}$ sont fixées et on lance l'approche automatique suivant Z . L'approche consiste en une séquence de mouvements de contraction et d'expansion du tube piézoélectrique combinée avec des déplacements verticaux du tube par un moteur piézoélectrique inertiel. Ce moteur inertiel est connecté mécaniquement avec le tube piézoélectrique et permet un déplacement vertical (260 nm) typiquement 10 fois plus petit que la dynamique en Z ($2.6 \mu\text{m}$) du tube piézoélectrique. Les paramètres proportionnel 'P' et intégral 'I' de la boucle d'asservissement sont ajustés pour que le temps entre la contraction et l'élongation du tube piézoélectrique soit $T_{\text{cycle}}\sim 4 \text{ s}$.

Lors d'une approche fine, le tube s'allonge. Quand la pointe ne détecte pas un courant à la fin de l'extension du tube, il se contracte puis le moteur inertielle rapproche le tube de ~ 260 nm. Lorsque le courant tunnel I_T est égal à la consigne I_C , la procédure d'approche automatique s'arrête et la boucle d'asservissement Z ajuste la longueur du tube. On est prêt pour commencer l'imagerie. Deux types d'images peuvent être enregistrés: la topographie en mode STM et l'écart à la consigne ΔI_C qui informe sur la qualité de la régulation.

La procédure d'approche pour une sonde oscillante est plus complexe:

Les autres modes de fonctionnement: STM dynamique et FM-AFM, ont besoin de trois boucles d'asservissement intriquées (l'AGC, la PLL et l'ADC) qu'il faut régler. Avec la pointe loin de la surface, on commence par exciter le capteur qPlus à sa fréquence de résonance. Les réglages pour l'amplitude et la phase sont les mêmes pour chaque mode et ils sont décrits dans la suite.

Régulation sur l'amplitude: une valeur de consigne de l'amplitude A_C est d'abord sélectionnée, puis l'asservissement de la régulation est optimisé. Cela est effectué en ajustant les paramètres proportionnel 'P' et intégral 'I' pour que la boucle d'asservissement réagisse de façon rapide mais sans dépassements (overshoots, en anglais) quand il y a un changement dans l'amplitude, où la réponse transitoire de l'amplitude est visualisée sur l'oscilloscope du contrôleur NANONIS. Lors de nos mesures, l'amplitude d'oscillation de la pointe est constante et sa valeur est comprise entre 1 Å et 5 Å.

Régulation sur la phase (PLL): avec la régulation d'amplitude opérationnelle, la valeur de consigne de la phase prend une valeur par défaut et dans ce cas il faut changer la phase et jouer avec les paramètres 'P' et 'I' de la même façon que pour l'amplitude, mais en regardant la réponse transitoire du décalage en fréquence de résonance sur l'oscilloscope du contrôleur NANONIS.

Une fois ces réglages effectués, on maintient fixe la tension d'excitation du qPlus (régulation sur l'amplitude éteinte afin de regarder l'évolution de l'amplitude d'oscillation lorsque la pointe entre en interaction avec la surface et éviter des instabilités dans la boucle d'asservissement si la pointe arrive à toucher la surface) et la régulation sur la phase fonctionnelle pendant l'approche en STM dynamique ou en FM-AFM.

3.7.4.2 Approche en mode STM dynamique (à pointe oscillante)

Approche et régulation en distance:

Dans cette étape, on définit une valeur de consigne pour le courant tunnel moyen par exemple $\langle I_C \rangle = 20$ pA et on fixe la tension de polarisation à $V_T = -1$ V. Puis, la boucle d'asservissement en distance est activée et l'approche de la pointe démarre. Les paramètres 'P' et 'I' sont ajustés de la même façon que pour le cas du mode STM statique ($T_{\text{cycle}} \sim 4$ s). La régulation en z est activée et lorsque le courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ est égal à la consigne $\langle I_C \rangle$, on active la régulation sur l'amplitude et on est prêt pour commencer l'imagerie. La relation entre ce courant tunnel moyenne $\langle I_T \rangle$ et le courant tunnel en mode statique I_T a été calculée par Giessibl dans les références [108,118].

3.7.4.3 Approche en mode FM-AFM

Les forces d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon provoquent un changement dans la fréquence de résonance 'f' du capteur qPlus. Si 'f₀' est la fréquence de résonance lorsque la pointe est loin de la surface (pas d'interaction avec la surface), ce décalage en fréquence de résonance est donné par: $\Delta f = f - f_0$.

Approche et régulation en distance:

Dans cette étape, on définit une valeur absolue de consigne pour le décalage en fréquence $|\Delta f_C|$ et Δf_C peut atteindre être négatif (régime attractif) ou positif (régime répulsif). Puis, la boucle d'asservissement en distance est activée et l'approche de la pointe démarre. Les paramètres 'P' et 'I' sont ajustés de la même façon que pour le cas du mode STM statique ($T_{\text{cycle}} \sim 4$ s). Lorsque le signal mesuré Δf est égal à la consigne Δf_C choisie, la procédure d'approche s'arrête automatiquement et la régulation en Z s'active simultanément. Une fois à la distance de travail, la régulation en amplitude est alors activée. Après ces opérations, l'acquisition d'images peut commencer.

Sur un matériau isolant, quatre types d'images peuvent être acquises: la topographie 'Z' en mode FM-AFM, l'écart à la consigne 'Δf', la cartographie de la tension d'excitation 'w' de l'oscillateur et la cartographie d'amplitude d'oscillation 'A'. Sur un matériau conducteur ou semi-conducteur avec une pointe conductrice, on peut obtenir une cartographie supplémentaire: la cartographie du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ circulant entre pointe et surface si l'échantillon est polarisé.

3.7.5 Conseils pour l'approche de la pointe à la surface

Il ne faut pas faire l'approche de la pointe à la surface trop vite pour éviter a) le crash de la pointe, b) la dépolarisation du tube piézoélectrique à cause du champ électrique appliqué à haute fréquence et c) la dérive thermique à cause d'un échauffement de la céramique.

Pendant l'approche de la pointe à la surface, la pointe arrive à la consigne à une position Z très loin de $Z=0$ (position d'équilibre de la céramique piézoélectrique, quand il n'y a pas une tension appliquée). Dans ce cas, il faut bouger sa position Z avec plusieurs pas de déplacement du moteur piezo-inertiel pour l'utilisation optimale de toute la dynamique du piezoscaner en Z ($2.6 \mu\text{m}$) pour la topographie.

3.7.6 Acquisition des images

Après l'approche de la pointe, on débute l'imagerie soit en mode STM statique, STM dynamique ou FM-AFM. Au début, il faut balayer très lentement pour réajuster les paramètres de la boucle de régulation en distance: P et I à ses valeurs optimales, de façon que l'écart à la consigne du courant tunnel statique I_T , courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ ou décalage en fréquence Δf , soit le plus petit possible. Dans le cas d'images sur de grandes zones de l'ordre de plusieurs μm^2 , il faut baisser la vitesse de balayage en particulier si la surface présente des marches. En effet, si le balayage est trop rapide, la pointe peut toucher un bord de marche et l'apex de la pointe sera modifié ou même détruit. On peut augmenter la vitesse quand on réduit la taille de l'image pour une surface plane. Il ne faut pas oublier que l'apex de la pointe influe sur la qualité des images (résolution, contraste). Cela est très critique pour le mode FM-AFM.

Pour nos observations, nous avons travaillé avec les valeurs typiques suivantes:

- Courant tunnel en mode STM statique sont comprises entre 50 pA et 300 pA.
- Courant tunnel moyen en mode STM dynamique sont comprises entre 10 pA et 200 pA.
- Décalage en fréquence de résonance en mode FM-AFM sont comprises entre +2 Hz et +100 Hz.

Toutes les images (aller et retour) sont acquises avec l'électronique de pilotage Nanonis. Les images sont traitées avec le logiciel WSxM 5.0 Develop 5.1 de Nanotec [138] et certaines avec Gwyddion 2.30 [139] pour corriger les images déformées à cause de la dérive thermique.

3.7.7 Modification de l'apex de la pointe

Dans le cas où on ne peut pas obtenir des bonnes images STM ou AFM, on peut modifier l'apex de la pointe en appliquant des pulses de tension (en mode STM statique). Toutefois, cette technique reste un processus aléatoire de modification de l'apex de la pointe. Parfois, il est possible d'obtenir un apex plus petit et donc d'améliorer la résolution dans les images. On a utilisé des pulses de +/- 4 V d'amplitude avec une durée comprise entre 1 ms et 10 ms.

Conseils:

En présence d'une couche isolante sur l'apex de la pointe, on peut faire deux expériences:

- a) Appliquer des pulses de tension sur une terrasse plane de l'échantillon de graphène (loin de la zone d'étude) pour enlever cette couche. Cela peut conduire à une pointe conductrice où la géométrie de l'apex est aussi modifiée.
- b) Positionner la pointe sur la bandelette de tantale qui soutient l'échantillon et appliquer des pulses de tension dans la jonction tunnel pour déposer la couche isolante ou pour récupérer quelques atomes de tantale sur l'apex de la pointe.

Chapitre 4

Fabrication et caractérisation de pointes

4.1	Pointes en Pt/Ir.....	90
4.1.1	Evolution de l'attaque électrochimique	90
4.1.2	Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	91
4.1.3	Reproductibilité de fabrication	92
4.1.4	Expérience en STM/AFM combinés et explication de la couche isolante dans le cas des pointes en Pt/Ir.....	93
4.1.5	Importance du microscope électronique à transmission (MET).....	94
4.1.6	Justification d'utiliser l'émission électronique par effet champ: Mesure Fowler-Nordheim.....	94
4.1.7	Test des pointes Pt/Ir: Images STM et AFM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001).....	97
4.2	Pointes en fibre de carbone.....	98
4.2.1	Avantages de la fibre de carbone en comparaison au fil de Pt/Ir	98
4.2.2	Evolution de l'attaque électrochimique	99
4.2.3	Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	100
4.2.4	Mesure Fowler-Nordheim	101
4.2.5	Test des pointes en fibre de carbone: Image STM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001).....	102
4.3	Comparaison entre les pointes en Pt/Ir et fibre de carbone et discussion.....	103
4.4	Conclusion	106

4 Fabrication et caractérisation de pointes

L'importance de l'apex de la pointe dans le microscope STM/AFM combiné a été soulignée dans le **Chapitre 3 (Section 3.3.3)**. Quelques exemples y illustrent de façon qualitative le rôle clé du rayon de courbure local sur la qualité des images à haute résolution en AFM. De plus pour obtenir une information simultanée à partir du courant tunnel, l'apex de la pointe doit être conducteur. Il est donc important d'avoir des pointes mécaniquement rigides et très acérées avec un apex conducteur.

4.1 Pointes en Pt/Ir

Les fils en platine (Pt) sont plus résistants à l'oxydation par rapport aux fils de tungstène (W) et permettent de fabriquer des pointes stables à l'air. L'alliage du platine avec l'iridium (Ir) améliore les propriétés mécaniques du platine. Pour cette raison, on a utilisé un fil de Pt/Ir (90% Pt, 10% Ir).

4.1.1 Evolution de l'attaque électrochimique

A l'aide du montage décrit dans le **chapitre 3 (Section 3.5.2.1)**, des pointes très fines ont été obtenues avec un seuil de coupure à ~ 20 mA dans le montage présenté de la **figure 3.23**. Une variation temporelle de l'amplitude du courant d'attaque illustrée sur la **figure 4.1**, montre une décroissance rapide du courant à la fin de l'attaque. Ce processus d'attaque électrochimique prend environ 3 minutes pour une solution aqueuse de CaCl_2 (1 M) et un fil de $50 \mu\text{m}$ de diamètre.

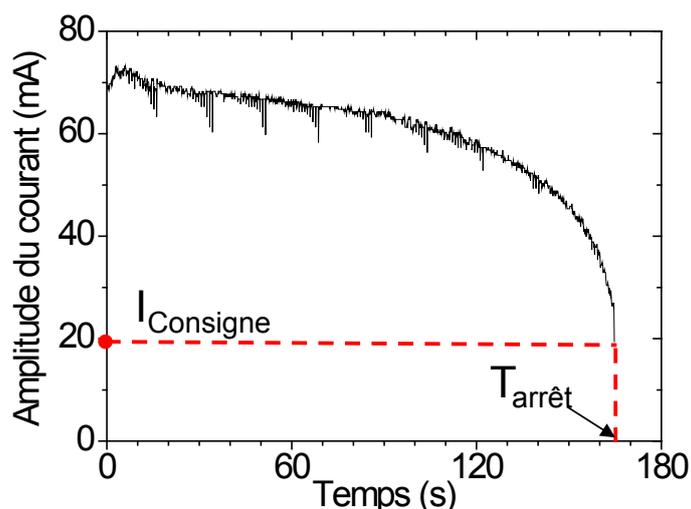


Figure 4.1: Evolution de l'intensité du courant d'attaque électrochimique pour un fil de Pt/Ir de $50 \mu\text{m}$ de diamètre et immergé de 0.5mm dans une solution aqueuse de CaCl_2 (1M).

4.1.2 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans un premier temps, nous avons utilisé un microscope (SEM JEOL JSM 5510 LV) pour observer la géométrie de nos pointes. La résolution de ce microscope est limitée à ~ 40 nm. Les **figures 4.2a,b** montrent une géométrie conique d'une pointe en Pt/Ir après la première étape de l'attaque électrochimique (**Chapitre 3, section 3.5.2.1**). Cette pointe présente une surface rugueuse avec de petites cristallites sur la surface dont la taille est comprise entre 1 et 2 μm . Ces cristallites dont la nature reste inconnue faute d'analyse chimique, pourraient être constitués de sels complexes de platine (Pt(II)Cl_4^{2-} et Pt(IV)Cl_6^{2-} [124]) et/ou de CaCl_2 à cause d'un rinçage insuffisant. Les **figures 4.2c,d** illustrent l'efficacité du nettoyage de la surface de la pointe résultant du dernier pulse d'attaque dans une solution aqueuse de CaCl_2 (1 M) neuve. Avec l'application de ce pulse de nettoyage, les cristallites sont éliminés de la pointe qui présente alors une surface moins rugueuse. La mesure des demi-angles de deux cônes différents donne: $\theta_1 = 14^\circ$ pour l'apex et $\theta_2 = 21^\circ$ pour la géométrie macroscopique.

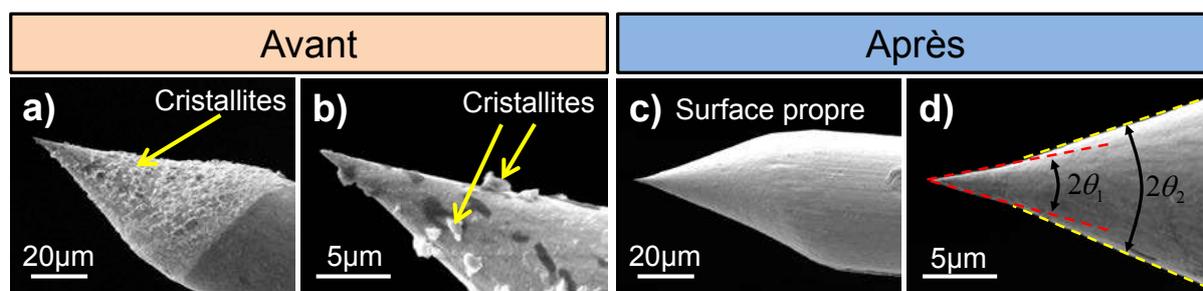


Figure 4.2: Géométrie de la pointe en Pt/Ir avant (a,b) et après (c,d) le dernier pulse d'attaque électrochimique avec deux grossissements différents. (a,b) Cristallites adsorbés sur la surface de la pointe. c) Surface propre sans cristallite. d) La pointe présente deux demi-angles du cône dans l'apex $\theta_1 = 14^\circ$ et hors de l'apex $\theta_2 = 21^\circ$.

4.1.3 Reproductibilité de fabrication

Les images MEB de trois pointes fabriquées sous les mêmes conditions (**Figure 4.3**), valident la méthode d'attaque électrochimique pour obtenir des pointes de géométrie conique de façon reproductible. Les rayons de courbure locale de nos pointes mesurés sur ces images MEB sont compris entre 40 nm et 60 nm. L'apex de chaque pointe montre un demi-angle de cône compris entre 14° et 18°.

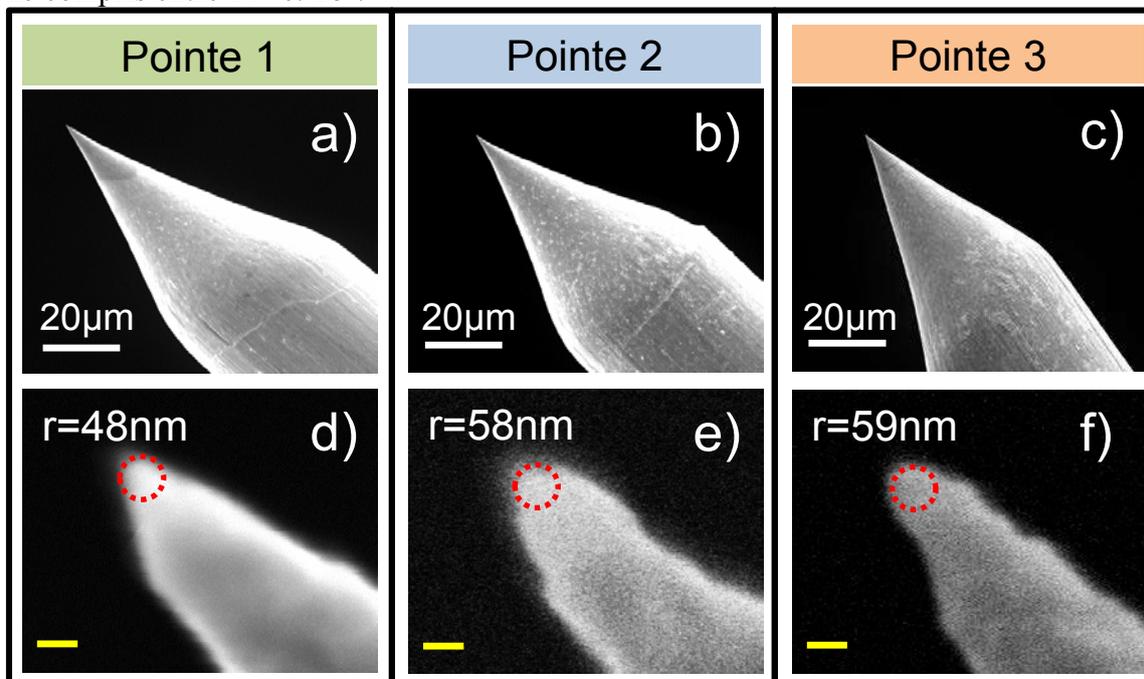


Figure 4.3: Micrographies MEB de 3 pointes en Pt/Ir obtenues avec les mêmes conditions de fabrication. La géométrie conique de nos pointes fabriquées est montrée dans les images a, b et c avec une surface propre et sans cristallites. Ces images ont été obtenues à fort grossissement et l'angle du cône de chaque apex mesuré sur les images à faible grossissement est: a) $\theta_1 = 14.5^\circ$, b) $\theta_1 = 14.5^\circ$ et c) $\theta_1 = 17.5^\circ$. Avec un fort grossissement, les rayons de courbure local de chaque apex sont déterminés dans les images d ($r=48$ nm), e ($r=58$ nm), f ($r=59$ nm) en cercles rouges (barre d'échelle jaune: 100 nm).

4.1.4 Expérience en STM/AFM combinés et explication de la couche isolante dans le cas des pointes en Pt/Ir

Il existe quelques problèmes fréquemment rencontrés durant les expériences en STM/AFM combinées:

a) Dans l'imagerie FM-AFM avec un décalage en fréquence de résonance positif (régime répulsif) et une tension de polarisation appliquée à la surface étudiée, on constate parfois une absence de courant tunnel pour certaines pointes fabriquées.

b) En travaillant en mode STM dynamique, on observe que, lors de l'approche de la pointe jusqu'à la valeur de consigne du courant tunnel moyen, l'amplitude d'oscillation tombe brutalement au niveau minimum. Cela correspond à une absence d'oscillation de la pointe qui résulte d'un contact mécanique continu entre la pointe et la surface.

Ces résultats suggèrent que l'apex de la pointe présente un caractère hautement résistif qui résulte d'une couche isolante provenant de l'électrochimie de fabrication et/ou de l'évolution de la surface de la pointe quand elle est exposée à l'air quelques jours ou quelques semaines avant qu'elle soit mise sous vide. Cette couche isolante peut être une couche d'oxyde qui recouvre la pointe comme a été décrite par Lindahl *et al.* [140] ou elle est composée des sels complexes de platine recouvrant la surface de la pointe comme rapporté par Sorensen *et al.* [124]. Ces deux possibilités peuvent évidemment influencer à la fois la résolution et le contraste des images obtenues par STM statique ou dynamique.

En résumé, une explication raisonnable pour les deux cas précédents, est que certaines pointes en Pt/Ir présentent un apex recouvert d'une couche isolante empêchant le passage du courant tunnel. Dans ce cas, en travaillant en mode STM dynamique, l'oscillation de la pointe est bloquée car la boucle de régulation en Z, qui approche la pointe pour obtenir un courant tunnel égal à la consigne, conduit à un contact continu pointe/surface. Dans cette situation, la pointe se déforme et perturbe la surface. Bien sur ce même effet de contact mécanique pointe/surface peut se développer dans le cas du STM normal sans que l'opérateur le sache. Cela peut conduire à des résultats singuliers à cause de la pointe élargie.

Il est difficile de déterminer à l'aide du MEB la présence d'un film isolant mince et continu sur l'apex de la pointe. Pour résoudre cette limitation et obtenir une information précise sur l'apex de la pointe, on a utilisé un microscope électronique à transmission (MET).

4.1.5 Importance du microscope électronique à transmission (MET)

De nouvelles pointes en Pt/Ir ont été fabriquées puis observées à l'aide d'un MET (Phillips CM12 Transmission Electron Microscope). Ainsi, l'apex de la pointe est étudié avec une résolution plus élevée que celle du MEB et la présence éventuelle d'un film isolant sur l'apex de la pointe peut être détectée et son épaisseur mesurée. La **figure 4.4** présente des micrographies MET de l'apex de la pointe révélant deux caractéristiques intéressantes: i) La première est que, en terme de contraste sur l'image MET, la présence d'un film en recouvrant l'apex de la pointe n'a été pas observée, en contraste avec les observations rapportées par Lindahl *et al.* [140] sur la présence d'un film d'oxyde d'épaisseur compris entre 1 nm et 6 nm. ii) L'autre caractéristique est liée à la géométrie complexe de l'extrémité de la pointe qui consiste en une forme globale ronde avec un rayon $R_G=64$ nm présentant plusieurs protubérances avec une taille au-dessous de 10 nm. Une telle forme de pointe peut expliquer la différence entre les rayons mesurés de l'apex de la pointe à partir d'observations MEB et celles extraites des courbes Fowler-Nordheim qui seront montrées dans le paragraphe suivant.

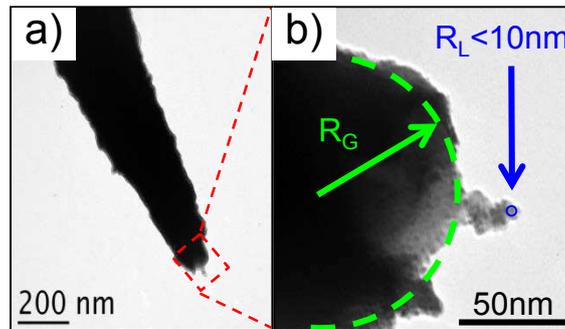


Figure 4.4: Micrographies MET de l'extrémité de la pointe en Pt/Ir obtenues à différents grossissements. L'extrémité de la pointe présente une surface rugueuse (a) et son apex (b) présente des protubérances très pointus avec des rayons de courbure globale ($R_G=64$ nm) et locale $R_L < 10$ nm.

4.1.6 Justification d'utiliser l'émission électronique par effet champ: Mesure Fowler-Nordheim

Pendant la fabrication de pointes, se présente parfois le problème d'un film isolant recouvrant des pointes en Pt/Ir. Pour déterminer si l'apex de la pointe est recouvert par ce film, la caractérisation par MEB n'est pas suffisante, donc il faut aller plus loin en utilisant un autre type de caractérisation qui donne des informations sur la présence de ce film isolant et qui permet de déterminer le rayon de courbure locale de nos pointes. Nous avons utilisé l'émission électronique par effet de champ qui est un outil de caractérisation de pointes plus performant que le MEB et s'adapte mieux à nos besoins.

Courbes Fowler-Nordheim

Comme mentionné dans le **chapitre 3**, les courbes $\ln(I/V^2)$ en fonction de $(1/V)$ montrent un comportement linéaire avec différentes pentes ‘ m ’. Pour chaque pointe, le courant d’émission démarre à tensions différentes ‘ HV_0 ’. Cette tension associée avec le début de l’émission fournit une première information grossière sur la finesse de la pointe. La **figure 4.5** montre les courbes Fowler-Nordheim pour six pointes en Pt/Ir fabriquées avec les mêmes conditions d’attaque électrochimique.

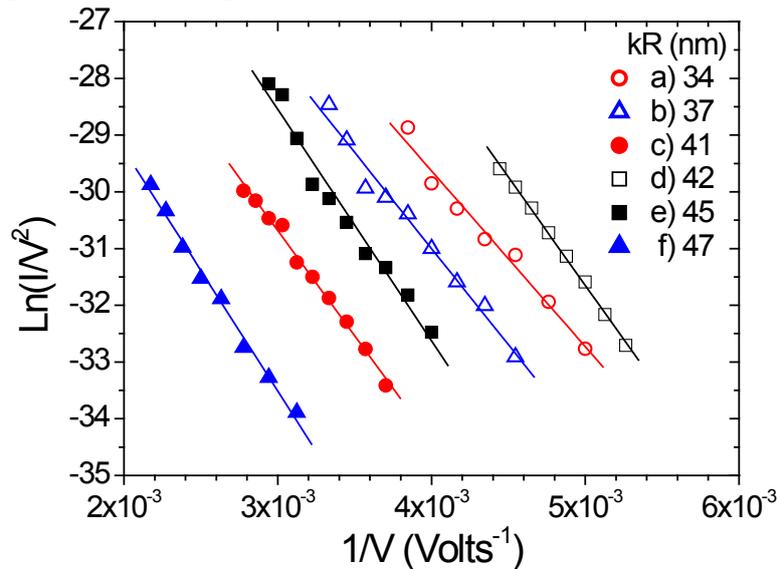


Figure 4.5: Courbes Fowler-Nordheim pour six pointes en Pt/Ir. Les valeurs de tension de démarrage ‘ HV_0 ’, pente ‘ m ’ et kR sont: a) $HV_0=200V$, $m=-3100$, $kR=34$ nm. b) $HV_0=220V$, $m=-3390$, $kR=37$ nm. c) $HV_0=241V$, $m=-3712$, $kR=41$ nm. d) $HV_0=190V$, $m=-3818$, $kR=42$ nm. e) $HV_0=250V$, $m=-4085$, $kR=45$ nm. f) $HV_0=305V$, $m=-4250$, $kR=47$ nm.

Qualitativement, nous constatons que les pointes qui présentent un courant d’émission à basse tension, sont les pointes qui possèdent une valeur du produit ‘ kR ’ petite. Par exemple, pour une émission électronique commençant à une tension de $HV_0=200$ V, nous obtenons $kR=34$ nm; par contre, une émission démarrant à $HV_0=305$ V donne un kR égal à 47 nm.

Pour obtenir une valeur du rayon de courbure locale, il faut définir une valeur pour ‘ k ’. Comme discuté dans la **section 3.5.3 du chapitre 3**, la valeur de k dépend de la géométrie de la pointe et il est très fréquent d’utiliser une valeur $k\sim 5$ pour plusieurs géométries de pointes trouvées dans la pratique [130]. Avec cette valeur, on obtient les rayons de courbure suivantes: a) $R=6.8$ nm, b) $R=7.4$ nm, c) $R=8.2$ nm, d) $R=8.4$ nm, e) $R=9.0$ nm et f) $R=9.4$ nm. Ces valeurs, satisfont la limitation de la technique Fowler-Nordheim ($L_b < R$), avec un largeur de barrière inférieure $L_b=1.25$ nm. Ces rayons estimés sont en bon accord avec les observations TEM et les résultats expérimentaux. Ils sont cohérents avec le rayon de courbure de la mini-pointe R_L vu dans la micrographie MET de la **figure 4.4**, lequel est inférieur à 10 nm. Ces rayons de courbure sont du même ordre de grandeur par rapport au rayon R estimé à

partir de nos résultats expérimentaux (**Figure 4.6**) sur la topographie AFM de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) recouverte de graphène qui présente un dynamique en Z de 0.16 nm avec une périodicité de 1.9nm pour la quasi-maille 6x6 (l'estimation du rayon de courbure 'R' a été détaillée dans la **section 3.2.3.2** du **chapitre 3**). Après cette caractérisation, les pointes qui présentent une valeur de kR inférieure à 50 nm sont choisies. Puis, ces pointes sont collées sur le bras libre du diapason et la sonde qPlus est mise sous vide dans le microscope pour commencer les expériences STM/AFM.

Remarques sur la mesure de courants d'émission stable lors de caractérisation Fowler-Nordheim

On a observé que certaines pointes en Pt/Ir présentent un début de courant d'émission à une tension élevée entre 500 V et 800 V avec un courant d'émission instable. Pour pallier ce problème, on a augmenté la tension appliquée afin d'obtenir un courant d'émission à ~ 100 nA qui permet de chauffer l'apex de la pointe. Dans ces conditions, on laisse évoluer l'apex de la pointe pendant une demi-heure sous vide. Ce traitement modifie en effet la pointe car un nouveau balayage en tension montre que l'émission débute à une tension plus basse (entre 190 V et 300 V) et le courant d'émission est devenu plus stable.

4.1.7 Test des pointes Pt/Ir: Images STM et AFM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001)

La **figure 4.6** montre deux images STM (a) et AFM (b) d'un échantillon de graphène, obtenues avec une pointe en Pt/Ir. Cet échantillon a été fabriqué par décomposition thermique du 6H-SiC(0001) sous vide. Dans l'image STM (a), on observe la coexistence de deux réseaux: le réseau avec un petit paramètre de maille correspond au graphène (maille hexagonale en noir) et la maille en bleu correspond à la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) de périodicité 3.3 nm. Dans l'image AFM (b), on observe seulement la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ et pas la maille du graphène. La maille verte dans les deux images représente une quasi-maille 6x6 de périodicité 1.9 nm qui a déjà été décrite dans la **section 2.4.2** du **chapitre 2**.

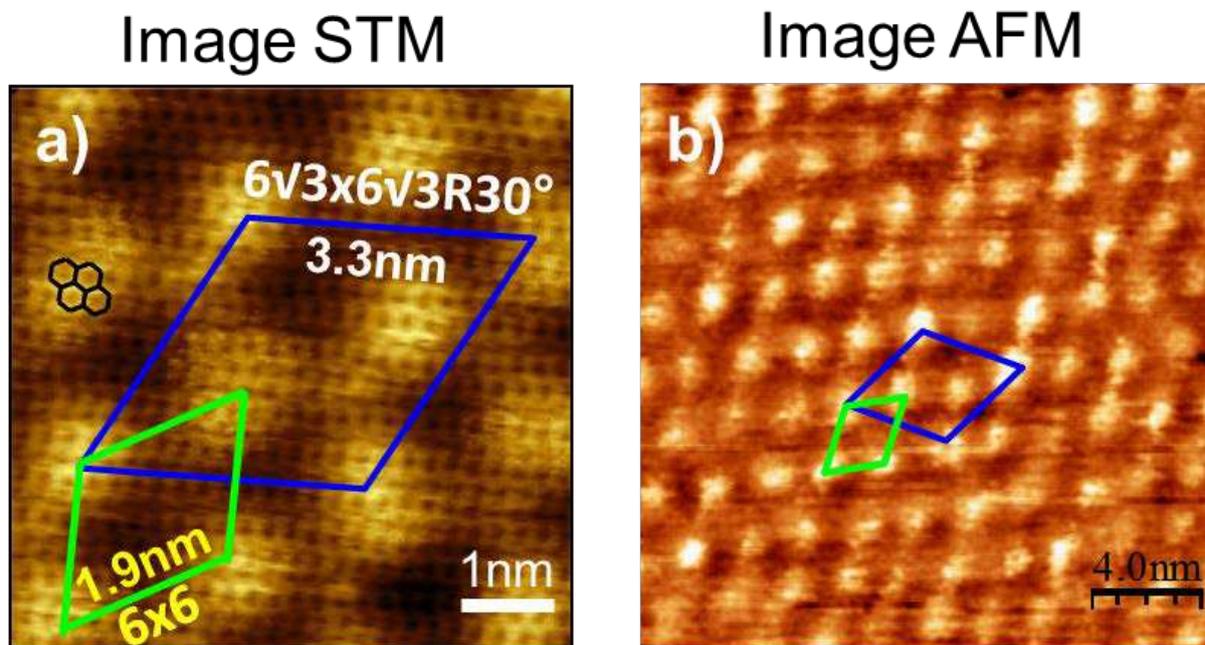


Figure 4.6: a) Maille du graphène imagée par STM à courant tunnel constant et représentée par la petite maille hexagonale. La maille plus grande en vert correspond à la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001). $I_T=300$ pA, $V_T=-50$ mV, dynamique en hauteur 0.62 Å. b) Vraie topographie de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ vue par FM-AFM ($\Delta f=+20$ Hz, amplitude= 1.2 Å, dynamique en hauteur 1.6 Å).

Le réseau périodique qu'on voit par AFM montre la qualité de l'apex de la pointe utilisée. La quasi-maille 6x6 (en bleu) montre aussi une périodicité de 1.9 nm avec une amplitude d'ondulation superficielle de ~ 0.4 Å. A partir de ces données on peut estimer le rayon de courbure de la pointe qui permet d'obtenir cette image AFM. En considérant le cas (a) présenté dans la **section 3.2.3.2** du **chapitre 3** de ce manuscrit, avec $d=1.9$ nm et $h=1.6$ Å, on obtient une gamme de valeurs pour R: $R \leq 11.3$ nm. Donc, ce calcul géométrique est cohérent avec les rayons de courbure des pointes en Pt/Ir estimés par la technique Fowler Nordheim qui sont inférieurs à 10 nm.

4.2 Pointes en fibre de carbone

4.2.1 Avantages de la fibre de carbone en comparaison au fil de Pt/Ir

Initialement, les premiers essais au laboratoire du STM/AFM combiné ont été validés avec des pointes en Pt/Ir [75,117]. Cependant, notre expérience en STM dynamique et en FM-AFM (avec détection du courant tunnel) sur le graphène épitaxié, montre qu'il existe parfois quelques problèmes associés à la possible présence d'un film isolant recouvrant l'apex de la pointe (**section 4.1.1d**). Comme la caractérisation de pointes en Pt/Ir par émission électronique par effet de champ révélait que certaines pointes ne présentent pas d'émission pour des tensions élevées que 500 V à 800 V, cette absence d'émission a été attribuée à la présence d'un film isolant recouvrant l'apex de la pointe en Pt/Ir. Plusieurs essais dans le bâti Fowler-Nordheim apporte des informations intéressantes. Ainsi, pour mesurer un courant d'émission sur certaines pointes, il faut appliquer une tension très élevée supérieure à 800 V conduisant parfois à un claquage et une fusion locale de l'apex de la pointe comme illustré dans la **figure 4.7**.

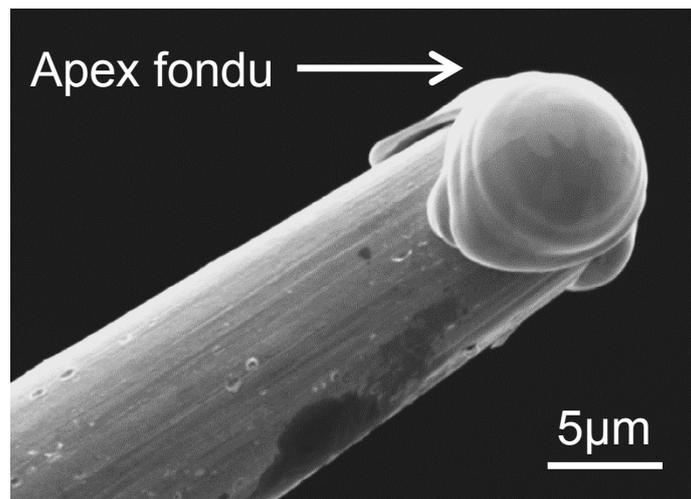


Figure 4.7: Apex fondu d'une pointe en Pt/Ir à cause d'un fort courant d'émission provoqué par un claquage induit par la haute tension appliquée durant les mesures Fowler-Nordheim.

Pour cette raison, on a choisi de travailler avec un autre matériau: la fibre de carbone. Ce matériau a été utilisé par plusieurs équipes [126,141] et il présente plusieurs avantages par rapport au Pt/Ir. Dans l'attaque électrochimique des pointes en fibre de carbone avec une solution de NaOH, il y a la formation d'oxyde de carbone ' CO_x ' qui est évacué sous forme de gaz. En conséquence, l'apex de la pointe qui ne peut pas être recouvert par un film isolant ou d'oxyde et il reste vraiment conducteur. Le diamètre de la fibre carbone est $6.7 \mu\text{m}$ (~ 7 fois plus petit par rapport au diamètre du fil de Pt/Ir: $50 \mu\text{m}$) et sa densité est 2.0 g/cm^3 (~ 10 fois plus petite que celle du Pt/Ir $\sim 21.5 \text{ g/cm}^3$). Donc, pour une même longueur de pointe, la masse de la pointe en fibre de carbone est ~ 500 fois plus petite que celle d'une pointe en Pt/Ir. En conséquence, la diminution du facteur de qualité d'une sonde qPlus équipée d'une pointe en fibre de carbone doit être inférieure à celle induite par une pointe en Pt/Ir. De plus, sa

fréquence de résonance sera très peu affectée (quelques centaines de Hz, **Figure 3.31**, **Chapitre 3**). Un autre avantage des pointes en fibre de carbone est apparu à l'usage. On ne peut pas réutiliser une sonde qPlus avec une pointe abîmée en Pt/Ir, car il est difficile de décoller ou de casser le fil de Pt/Ir. Par contre, dans le cas de la fibre de carbone, il est facile de la casser par cisaillement sans détruire le diapason. Dans ces conditions, on peut coller une nouvelle pointe en fibre de carbone et donc réutiliser la sonde qPlus. Notons que le collage des fibres de carbone est plus difficile à cause de leur très faible diamètre ($6.7 \mu\text{m}$).

4.2.2 Evolution de l'attaque électrochimique

Nous avons utilisé le circuit CE2 (décrit dans la partie expérimentale du **Chapitre 3**, **section 3.5.2.2**, **Figure 3.25**) qui réduit considérablement l'intensité de courant lorsque elle est inférieure à une valeur de consigne. La **figure 4.8a** montre la variation de l'intensité du courant d'attaque électrochimique en fonction du temps. Au début de l'attaque (**Figure 4.8b**), le courant diminue de façon exponentielle depuis $21 \mu\text{A}$ jusqu'à $\sim 8 \mu\text{A}$. Par la suite, le courant diminue doucement jusqu'à la valeur de consigne ($I_C = 1 \mu\text{A}$). A ce moment, l'appareil ajoute automatiquement une résistance de $10 \text{M}\Omega$ dans le circuit pour diminuer ce courant à $\sim 50 \text{nA}$ et ralentir l'attaque de la pointe (**Figure 4.8c**). Le courant d'attaque reste alors à peu près constant pendant quelques secondes avant de chuter quand la petite partie de la fibre de carbone immergée tombe dans la solution et que la pointe « démouille » de la solution.

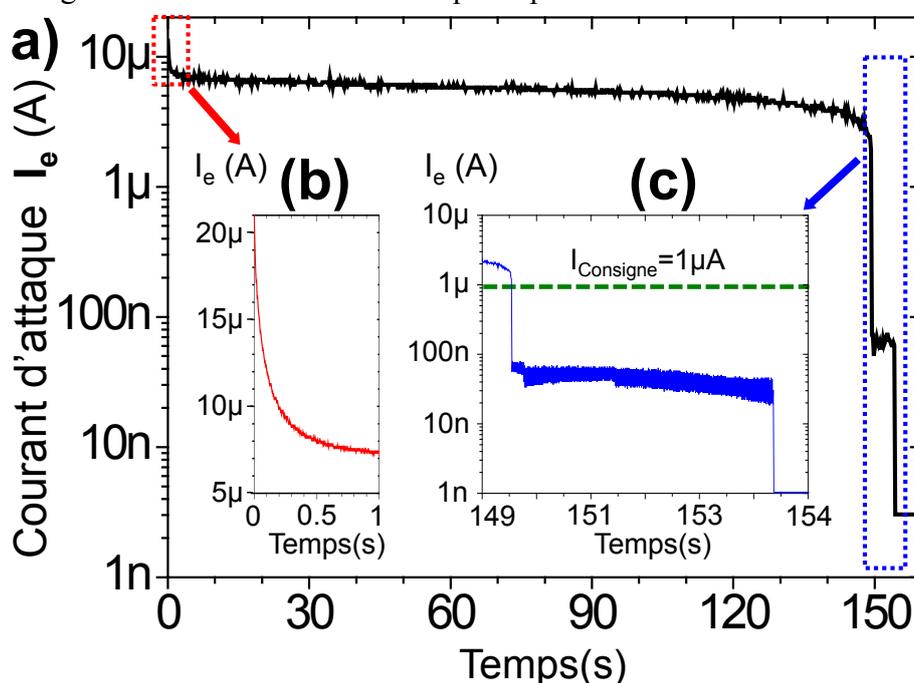


Figure 4.8: a) Evolution de l'intensité du courant d'attaque électrochimique pour une pointe en fibre de carbone en fonction du temps. La fibre de carbone de $6.7 \mu\text{m}$ de diamètre est immergée 0.5 mm dans une solution aqueuse de NaOH (0.5 M). Evolution au début (b) et à la fin (c) de l'attaque électrochimique. La valeur de consigne du courant d'attaque est fixé à $1 \mu\text{A}$, après l'attaque se développe à une courant plus bas ($\sim 50 \text{nA}$) jusqu'à la chute de la fibre immergée.

4.2.3 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure 4.9** montre la géométrie des pointes en fibre de carbone obtenues avec les deux circuits d'attaque CE1 et CE2 (**Figure 3.25, chapitre 3**). Dans le premier circuit (CE1), il n'y a pas un contrôle automatique sur le courant d'attaque et les pointes obtenues ne présentent pas une géométrie reproductible, à cause du poids de la partie immergée de la fibre ($L=2$ mm) qui conduit à sa rupture dans l'interface air/solution électrochimique. Les images MEB (a-c) et (d-f) montrent deux géométries différentes pour les pointes (1 et 2) en fibre de carbone obtenues avec ce premier circuit. La forme de l'apex est illustrée dans les images 'c' et 'f'. On a choisi les deux meilleures à partir de plusieurs pointes fabriquées qui montrent des rayons de courbure ~ 48 nm (c) et ~ 20 nm (f). Par contre le deuxième circuit (CE2) qui possède un contrôle automatique du courant d'attaque (décrit en 'a'), donne des pointes de géométrie reproductible. La géométrie particulière de ces pointes (3 et 4) est illustrée dans les images MEB (g-i) et (j-k). On peut observer que ces pointes présentent deux cônes: un cône dans l'apex de la pointe et une autre plus externe, aussi la terminaison de l'apex ('g' et 'j') présente la même forme (ellipse pointillée en rouge en 'g').

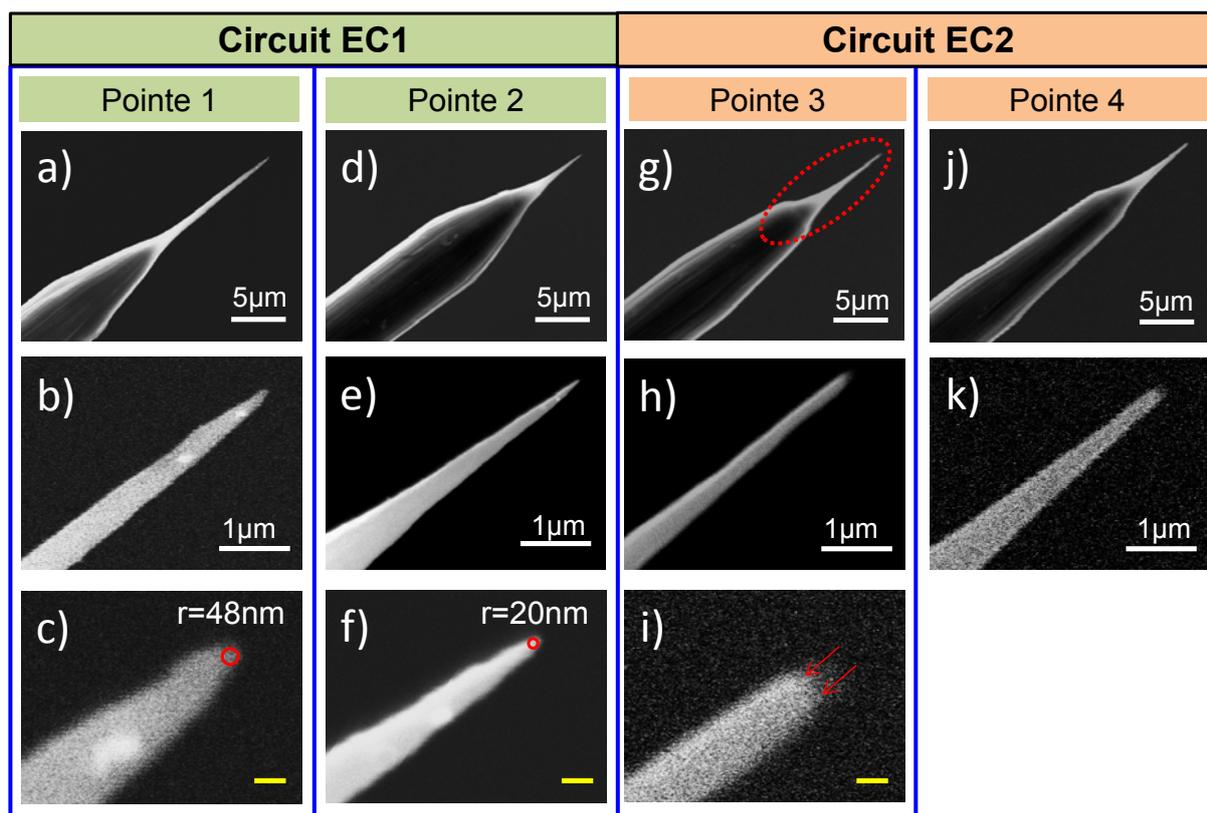


Figure 4.9: Micrographies MEB à différents grossissements de quatre pointes en fibre de carbone obtenu par différentes circuits d'attaque électrochimique CE1 et CE2: pointes 1 (a-c), 2 (d-f), 3 (g-i) et 4 (j-k). Il y a une dispersion dans la géométrie des pointes fabriquées avec le circuit CE1. L'angle du cône de chaque apex mesuré sur les images à moyen grossissement (échelle= $1 \mu\text{m}$) est: 2.5° (pointe 1), 3.5° (pointe 2), 4.5° (pointe 3) et 3.0° (pointe 4). Barre d'échelle jaune: 100 nm .

L'image 'i' illustre en détail la géométrie de l'apex de la pointe en fibre de carbone mais elle n'est pas bien résolue à cause de la vibration latérale de la fibre de carbone qui a été fixée dans le support du MEB avec une longueur supérieure à 1 mm. Ces effets de vibration sont supprimés en utilisant une longueur plus courte et l'image MEB de l'apex de la pointe est bien définie. Toutes les pointes en fibre de carbone présentent une surface lisse et propre (sans contamination externe) et un demi-angle conique inférieur par rapport aux pointes en Pt/Ir.

Pour observer en détail la surface et l'apex de pointes, on a utilisé un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à électron à émission de champ (Field Emission Gun: FEG, en anglais)*. La pointe présente une surface rugueuse (**Figure 4.10a**) et un apex très fin (**Figure 4.10b**) avec un rayon de courbure de 12 nm.

(*) ZEISS Ultra-55 Scanning Electron Microscope.

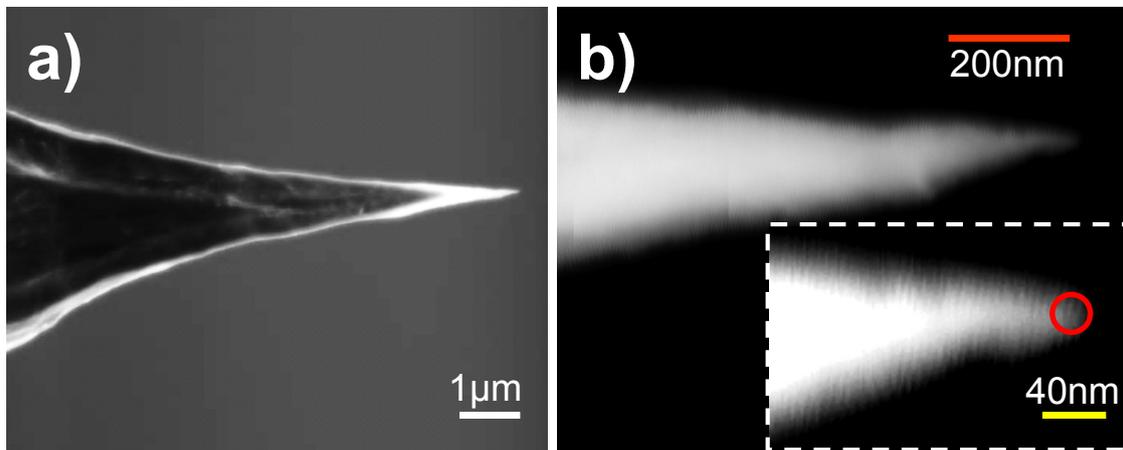


Figure 4.10: a) Micrographie SEM de la pointe en fibre de carbone utilisant le circuit EC2. b) Apex de la pointe avec une image agrandie en insert qui permet de mesurer le rayon de courbure à partir du cercle en rouge où $r=12$ nm.

4.2.4 Mesure Fowler-Nordheim

Les pointes en fibre de carbone ont été fabriquées avec le circuit CE2 et sous les mêmes conditions d'attaque électrochimique. On observe que les courbes Fowler-Nordheim présentent un comportement vraiment linéaire et que la dispersion des valeurs kR est plus grande que celle des pointes en Pt/Ir. En effet, nous avons mesuré, $37 \text{ nm} \leq kR \leq 47 \text{ nm}$ pour les pointes en Pt/Ir et $47 \text{ nm} \leq kR \leq 92 \text{ nm}$ pour les pointes en fibre de carbone (**Figure 4.11**). On constate aussi que les pointes en fibre de carbone possèdent une valeur de kR supérieure à celles mesurées avec les pointes en Pt/Ir. Comme pour les pointes en Pt/Ir, les pointes qui présentent un courant d'émission à basse tension, sont les pointes qui possèdent une valeur de 'kR' petite. Ainsi, une pointe qui émet à partir d'une tension $HV_0=151\text{V}$ correspond à un $kR=47$ nm tandis qu'une autre dont l'émission commence à une tension $HV_0=222\text{V}$ présente

un $kR=80$ nm. Pour un facteur $k=5$, on obtient les rayons de courbure suivantes: a) $R=9.4$ nm, b) $R=11.8$ nm, c) $R=14$ nm, d) $R=16$ nm. Les valeurs de ces rayons sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour autres pointes à partir des micrographies SEM dans la **figure 4.9** et **figure 4.10**. Les pointes qui présentent une valeur de kR inférieure à 60 nm sont choisies et après collage sur le bras du diapason, la sonde qPlus est mise sous vide dans le microscope pour commencer les expériences STM/AFM.

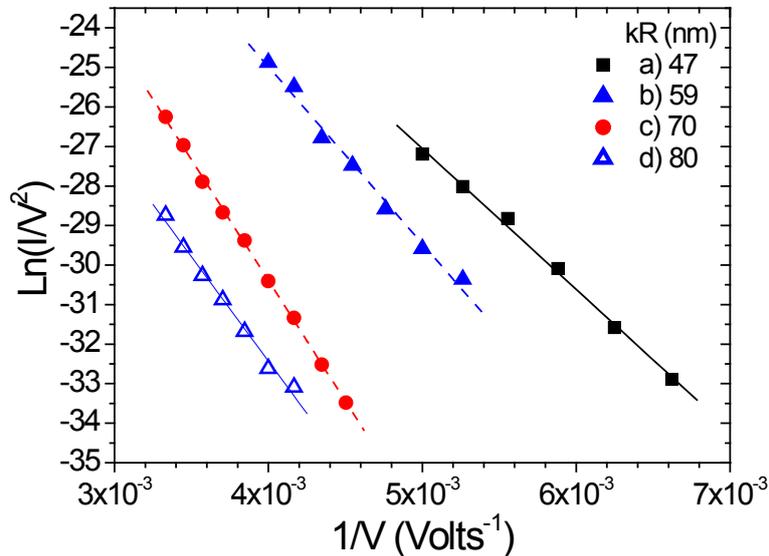


Figure 4.11: Courbes Fowler-Nordheim pour cinq pointes en fibre de carbone. Les valeurs de tension de démarrage ' HV_0 ', pente ' m ' et kR sont: a) $HV_0=151V$, $m=-3564$, $kR=47$ nm. b) $HV_0=178V$, $m=-4479$, $kR=59$ nm. c) $HV_0=230V$, $m=-5281$, $kR=70$ nm. d) $HV_0=222V$, $m=-6104$, $kR=80$ nm.

4.2.5 Test des pointes en fibre de carbone: Image STM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001)

La **figure 4.12** montre deux images STM à haute résolution du graphène obtenues par décomposition thermique du substrat 6H-SiC(0001) sous vide et utilisant une pointe en fibre de carbone. Dans la figure (a), on constate la coexistence de deux réseaux: le réseau avec un petit paramètre (maille de graphène en noir) et la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) (maille en bleu) de périodicité 3.3 nm. La maille en verte représente la quasi-maille 6×6 de périodicité 1.9 nm. Par contre, jusqu'au présent on a obtenu une image AFM du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) utilisant une pointe en Pt/Ir, mais pour le cas d'une pointe en fibre de carbone, l'image AFM a été difficile à obtenir. Une explication sera présentée dans la comparaison de pointes (Pt/Ir et fibre de carbone) dans le paragraphe suivante.

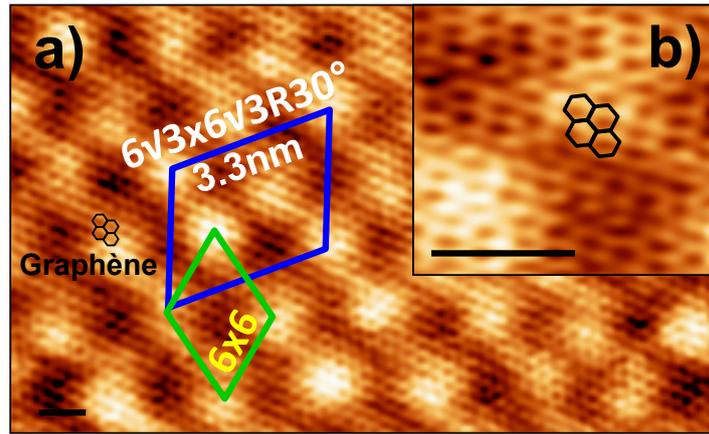


Figure 4.12: a) Image STM à courant tunnel constant de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (cellule bleu) du 6H-SiC(0001) recouverte d'une couche de graphène épitaxié; $I_T=300$ pA, $V_T=-50$ mV, dynamique en hauteur: 0.1 nm. Dans le détail (b), la haute résolution est obtenue et la maille de graphène est représentée par l'hexagone noir qui apparaît déformé dû à la dérive thermique; $I_T=600$ pA, $V_T=-50$ mV, dynamique en hauteur: 0.08 nm. Barre d'échelle noire dans les deux images: 1 nm.

4.3 Comparaison entre les pointes en Pt/Ir et fibre de carbone et discussion

Dans le **chapitre 3 (section 3.3.5)**, on a souligné l'importance de l'apex de la pointe lorsqu'on travaille à haute résolution avec un microscope STM/AFM combiné. En effet, la pointe doit satisfaire certains critères fondamentaux tels que la géométrie (petit rayon d'apex) et les propriétés chimiques (résistance à l'oxydation), électroniques (haute densité local e d'états électroniques au NF) et physiques (mécaniquement rigide). De plus le facteur de qualité de la sonde qPlus doit être élevé pour exalter la sensibilité de détection des interactions entre la pointe et la surface.

Cette discussion prend en compte deux types de résultats: le premier concerne le processus de fabrication de pointes et les résultats obtenus à partir de la caractérisation des pointes par différentes techniques et le second, concerne les images STM et AFM obtenues en utilisant deux types de matériaux pour les pointes: Pt/Ir et fibre de carbone.

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les questions suivantes: a) Pourquoi il a été possible mais difficile d'obtenir la maille du graphène sur SiC en mode STM statique avec une pointe en fibre de carbone? b) Pourquoi on n'a pas obtenu des images STM dynamique et AFM à haute résolution avec une pointe en fibre de carbone?

a) En travaillant en mode STM statique, les pointes en fibre de carbone permettent obtenir la maille du graphène sur SiC comme pour les pointes en platine/iridium. En effet, Chen *et al.* [142] montrent que, la DLEE au NF de l'atome de l'apex d'une pointe métallique, provient

principalement de la contribution des orbitales ' d_z^2 ' (pour le Pt/Ir) ou ' p_z ' (pour la fibre de carbone) qui sont très localisées donnant accès à la haute résolution en STM. Par contre, notre expérience montre aussi que l'obtention de la maille du graphène en mode STM statique a été plus difficile pour les pointes en fibre de carbone que pour les pointes en Pt/Ir. Effectivement, la DLEE au NF est plus forte pour le platine/iridium que pour la fibre de carbone. En fait l'élément de matrice tunnel 'M' pour un état de la pointe d_z^2 , est supérieur par rapport à un état de pointe p_z et le courant tunnel est proportionnel au carré de 'M' (Figure 5 de la référence [142]). Ce résultat conduit à obtenir une haute DLEE au NF du type d_z^2 par rapport à un état du type p_z et cela améliore la résolution spatiale. Une explication plus détaillée se trouve dans la référence de Chen *et al.* [142]. De plus, l'orbitale d_z^2 du Pt/Ir par rapport à l'axe 'z' est plus localisée que celle d'une orbitale p_z du carbone. Donc, la forte DLEE au NF du platine/iridium a permis d'obtenir plus facilement (en mode STM statique) la maille du graphène sur SiC par rapport aux pointes en fibre de carbone.

b) Selon les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation de pointes, les mesures d'émission de champ à partir de l'équation Fowler-Nordheim montrent que les meilleures pointes en Pt/Ir possèdent une valeur de kR plus petite que celle mesurée sur les meilleures pointes en fibre de carbone. En prenant comme valeur $k \sim 5$ pour plusieurs géométries de pointes trouvées dans la pratique, l'apex des pointes en Pt/Ir possèdent un rayon de courbure un peu plus petit que celui des pointes en fibre de carbone. Pour obtenir une image AFM de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R 30^\circ$ du 6H-SiC(0001) recouverte de graphène, on a calculé une estimation du rayon d'apex qui doit être inférieur à 11.3 nm (**section 3.2.3**) et les pointes fabriquées en Pt/Ir et quelques pointes en fibre de carbone satisfont cette condition. En fait, le principal problème est très probablement la tenue mécanique. Dans nos expériences en mode STM dynamique ou FM-AFM, nous travaillons toujours dans le régime répulsif. Lorsque la pointe est très proche de la surface, elle est soumise à des pressions importantes sur l'apex. Selon le matériau utilisé, la pointe présente une tenue mécanique capable ou non de supporter des forces normale et latérale qui se développent lorsque la pointe est proche de la surface ou lorsqu'elle balaie la surface et franchit un bord de marche qui peut aussi provoquer un contact avec la surface. Une preuve de cette différence en tenue mécanique consiste à observer la géométrie de deux pointes en Pt/Ir et en fibre de carbone après qu'elles ont balayé la surface de graphène en mode STM dynamique et AFM. La **figure 4.13** montre des images MEB de pointes utilisées dans le microscope. La **figure 4.13a** montre une légère déformation de la pointe en Pt/Ir, par contre, la **figure 4.13b**, montre que l'apex de la pointe en fibre carbone a été cassé (cercle jaune). Donc, les pointes en fibre de carbone apparaissent plus fragiles (basse tenue mécanique) que les pointes en Pt/Ir et supportent moins bien ces contraintes. De plus, la structure interne de la fibre qui est mal cristallisée, voire amorphe augmente encore la fragilité de l'apex de la pointe. Finalement remarquons que cette dégradation de l'apex de la pointe est favorisée lorsqu'elle balaie une surface rugueuse avec des objets de quelques nanomètres de hauteur, qui présentent une faible densité locale d'états électroniques (DLEE) au NF par

rapport à la DLEE au NF sur les terrasses lisses (décrite dans le **chapitre 5.2.3**). En conséquence, la pointe doit s'approcher de la surface à une distance plus courte et si la pointe balaie rapidement cette surface rugueuse, les forces de friction conduisent à déformer l'apex ou pour le cas d'une grande fragilité, à casser l'apex. Des essais à basse vitesse de balayage seraient à faire pour éviter de casser l'apex.

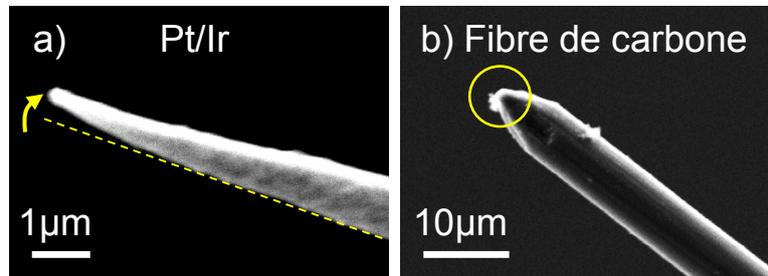


Figure 4.13: Pointes en Pt/Ir et en fibre de carbone après avoir balayé la surface du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) en mode STM dynamique et AFM. a) Pointe en Pt/Ir tordue dans le sens de la flèche jaune et b) pointe en fibre de carbone avec son apex cassé (intérieur du cercle jaune).

Le **Tableau 4.1** résume les avantages et inconvénients trouvés pour chaque type de pointe.

Tableau 4.1: Avantages et inconvénients présentés pour les pointes fabriquées à partir de deux matériaux (Pt/Ir et fibre de carbone) de diamètre ' ϕ ' et de module d'Young ' Y ' différents. La longueur de la pointe pour chaque matériau est $L=0.5$ mm.

	Pt/Ir ($\phi=50$ μm)	Fibre de carbone ($\phi=6.7$ μm)	
Avantages	Forte densité d'états de surface de la pointe en Pt/Ir du type $5d_z^2$	Faible densité d'états de surface de la pointe en fibre de carbone du type p_z	Inconvénients
	Rayon d'apex petit $kR_{\min}=34$ nm	Rayon d'apex grand $kR_{\min}=47$ nm	
	Forte tenue mécanique (moins fragile)	Faible tenue mécanique (très fragile)	
Inconvénients	Possible formation d'un film isolant sur l'apex.	Pas de film isolant sur l'apex.	Avantages
	Facteur de qualité moyen du qPlus	Facteur de qualité élevé du qPlus	
	On ne peut pas réutiliser une sonde qPlus ancienne pour coller une nouvelle pointe.	On peut réutiliser une sonde qPlus ancienne pour coller une nouvelle pointe sans beaucoup dégrader le facteur de qualité.	

4.4 Conclusion

Ce chapitre présente les protocoles utilisés pour fabriquer par des méthodes d'attaque électrochimique des pointes à partir de deux matériaux très différents, les résultats de leurs caractérisations par différentes techniques et les images obtenues. En effet, ces pointes seront postérieurement utilisées comme sondes par le microscope STM/AFM combiné dans nos études de graphène sur la surface reconstruite du SiC(0001). On a constaté lors des premières observations que l'apex de la pointe constitue un élément important et critique dans la microscopie STM/AFM combinée. L'objectif est donc la fabrication reproductible de pointes conductrices et ayant un petit rayon d'apex pour atteindre la haute résolution.

Des protocoles d'attaque électrochimique ont été optimisés (solutions électrochimiques, tensions appliquées, durées des cycles d'usinage, longueur d'immersion du fil, intensité du courant électrochimique de coupure) pour fabriquer de telles pointes à partir de fils en Pt/Ir et de fibre de carbone. Leur caractérisation à l'aide de plusieurs techniques: SEM, TEM, émission par effet de champ via l'équation Fowler-Nordheim et finalement l'imagerie STM a permis d'estimer ou de mesurer le rayon d'apex des pointes et de tester la conductivité électrique de l'apex.

Nous avons obtenu des pointes qui présentent un apex conducteur et possèdent un rayon de courbure de quelques 'nm': $R < 10$ nm pour les pointes en Pt/Ir et $R < 15$ nm pour les pointes en fibre de carbone. Toutefois, la reproductibilité de fabrication de pointes capables d'imager à haute résolution par STM ou, plus difficile par AFM, n'est pas parfaite.

Nos résultats expérimentaux montrent que les pointes en Pt/Ir conduisent, en général, à de meilleures images STM et/ou AFM à haute résolution que les pointes fabriquées à partir de la fibre de carbone. Ces pointes en Pt/Ir présentent de meilleures propriétés structurales et électroniques par rapport à celles fabriquées à partir d'une fibre de carbone qui se révèlent fragiles.

Chapitre 5

Surface graphitisée de 6H-SiC(0001) étudiée à l'échelle submicrométrique

5.1	Petites et grandes terrasses de la surface de 6H-SiC(0001) recouverte de graphène: Images STM et AFM.....	108
5.1.1	Premiers échantillons de graphène préparés par recuit sous vide (petites terrasses).....	108
5.1.2	Seconds échantillons de graphène préparés par recuit sous argon à pression atmosphérique (grandes terrasses).....	110
5.1.3	Discussion.....	111
5.2	Mesure de hauteurs de marche entre terrasses recouvertes de graphène.....	112
5.2.1	Comparaison des hauteurs de marche mesurées par STM et AFM sur une même zone d'étude.....	112
5.2.2	Monocouche et bicouche de graphène	113
5.2.2.1	Image STM	113
5.2.2.2	Image AFM.....	114
5.2.2.3	Discussion.....	115
5.2.3	Marche séparant terrasses lisses et rugueuses: imagerie combinée STM/AFM.....	116
5.2.3.1	Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen.....	116
5.2.3.2	Image STM dynamique et cartographie en gradient de force.....	117
5.2.3.3	Discussion.....	119
5.3	Conclusion	124

5 Surface graphitisée de 6H-SiC(0001) étudiée à l'échelle submicrométrique

5.1 Petites et grandes terrasses de la surface de 6H-SiC(0001) recouverte de graphène: Images STM et AFM

Au cours ce travail de thèse, on a utilisé deux types d'échantillons de graphène, préparés par sublimation des atomes du silicium (Si) à partir d'un substrat monocristallin 6H-SiC(0001). Le traitement thermique a été fait sous vide pour les premiers échantillons, et sous une atmosphère d'argon pour les seconds. Une description de la préparation de ces échantillons se trouve dans le **chapitre 3, section 3.6.1**. Avant de commencer l'imagerie en mode STM et AFM, tous les échantillons sont soumis à un recuit dans la chambre de préparation du microscope, la description de cette étape est déjà mentionnée dans la **section 3.6.2 du chapitre 3**.

5.1.1 Premiers échantillons de graphène préparés par recuit sous vide (petites terrasses)

Pour les premiers échantillons de graphène reçus fin 2010 et fin 2012 et préparés par recuit sous vide, la surface apparaît très accidentée. Ces premiers échantillons présentent de petites terrasses lisses (L) et des terrasses rugueuses (R) comme illustré dans les images STM et AFM (**Figure 5.1**) obtenues avec une pointe en Pt/Ir sur différents endroits de l'échantillon. Dans les deux images, les terrasses lisses présentent une petite aire dont la largeur typique est de plusieurs dizaines de nanomètres.

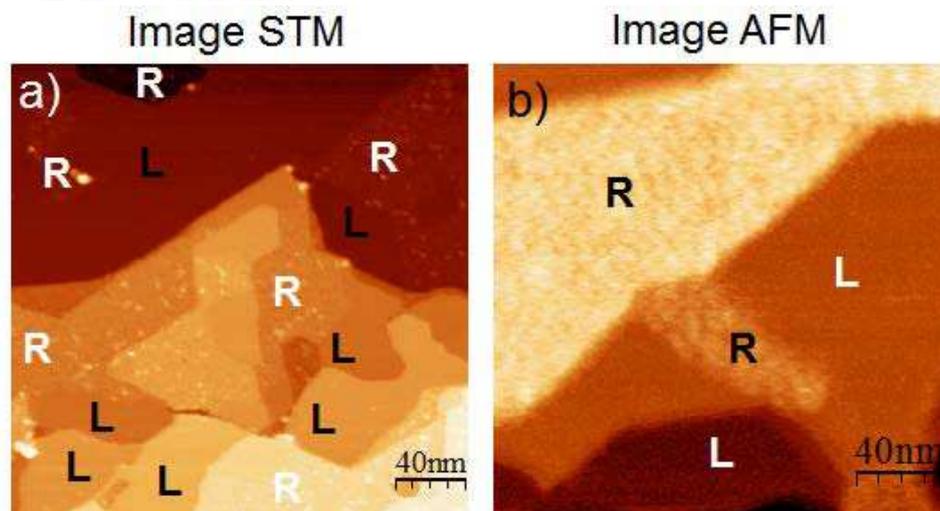


Figure 5.1: Images STM à courant tunnel constant et FM-AFM sur le premier type d'échantillon de graphène qui montre des petites terrasses lisses 'L' et rugueuses 'R'. Conditions expérimentales: a) $I_T=100$ pA, $V_T=-0.5$ V (états pleins), taille: 250 nm x 250 nm. b) $\Delta f=+7$ Hz (interaction pointe-surface répulsive), amplitude d'oscillation=0.8 Å, taille: 200 nm x 200 nm.

On a aussi constaté la présence de quelques reliefs locaux de nature inconnue sur la surface des terrasses lisses. A une échelle d'observation plus petite, un réseau de taches claires est observé (il sera identifié plus loin). Certaines de ces taches qui présentent une hauteur plus grande apparaissent comme des défauts électroniques à l'échelle nanométrique dans ce réseau (Figure 5.2).

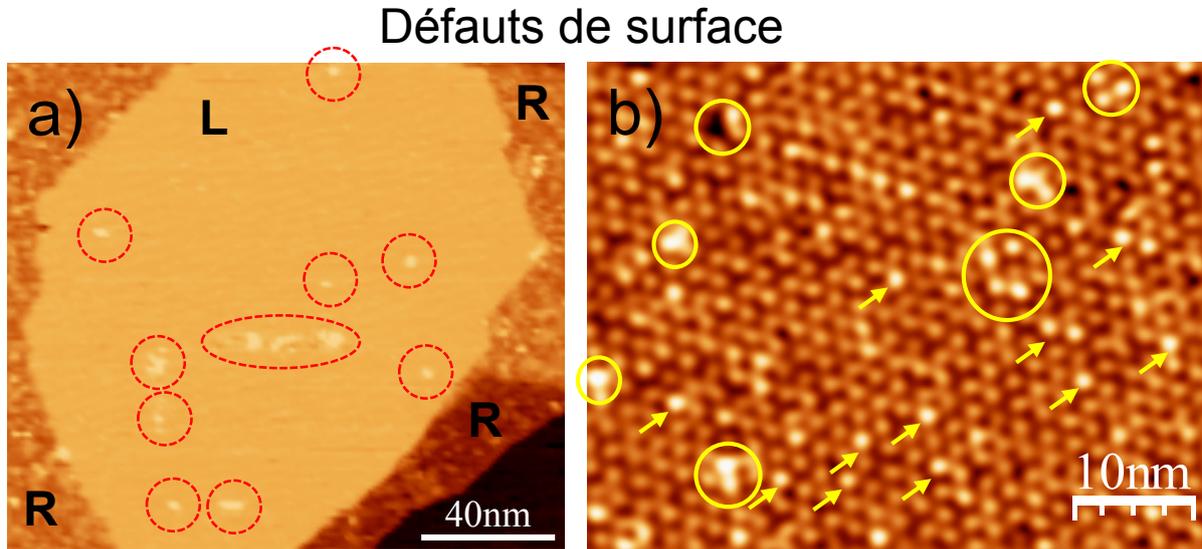


Figure 5.2: Images STM à courant tunnel constant. a) Reliefs locaux sur la terrasse lisse 'L', $I_T=100$ pA, $V_T=-2.0$ V. b) Défauts à l'échelle nanométrique sur le réseau périodique dans la terrasse lisse, $I_T=1$ nA, $V_T=-0.5$ V.

5.1.2 Seconds échantillons de graphène préparés par recuit sous argon à pression atmosphérique (grandes terrasses)

À partir de novembre 2012, on a utilisé le second type d'échantillons de graphène qui ont été préparés par recuit du 6H-SiC(0001) sous haute pression d'argon. La topographie de la surface est différente de celle résultant du recuit sous vide.

La **figure 5.3** montre deux images enregistrées en mode STM statique à courant tunnel constant et en mode FM-AFM en différents endroits de l'échantillon. Ces images sont obtenues avec une pointe en Pt/Ir. Ces nouveaux échantillons présentent seulement des grandes terrasses lisses. Les terrasses lisses apparaissent propres sans aucun défaut à l'échelle nanométrique avec une aire dont la largeur typique est de plusieurs centaines de nanomètres. Dans l'image STM montrée dans la **figure 5.3a**, on note la présence de lignes protubérantes qui sont interprétées comme des plis du graphène ou des rides sur les grandes terrasses. Ces protubérances possèdent une hauteur ~ 1.4 nm (profil non montré). Certaines sont formées au bord d'une marche (signalés par flèches jaunes) ou sur une terrasse lisse (signalés par flèches noires). La **figure 5.3b** montre la topographie FM-AFM qui présente aussi des grandes terrasses lisses. Cette image a été obtenue pour une valeur de consigne $\Delta f = -4$ Hz qui correspond à une interaction pointe-surface attractive.

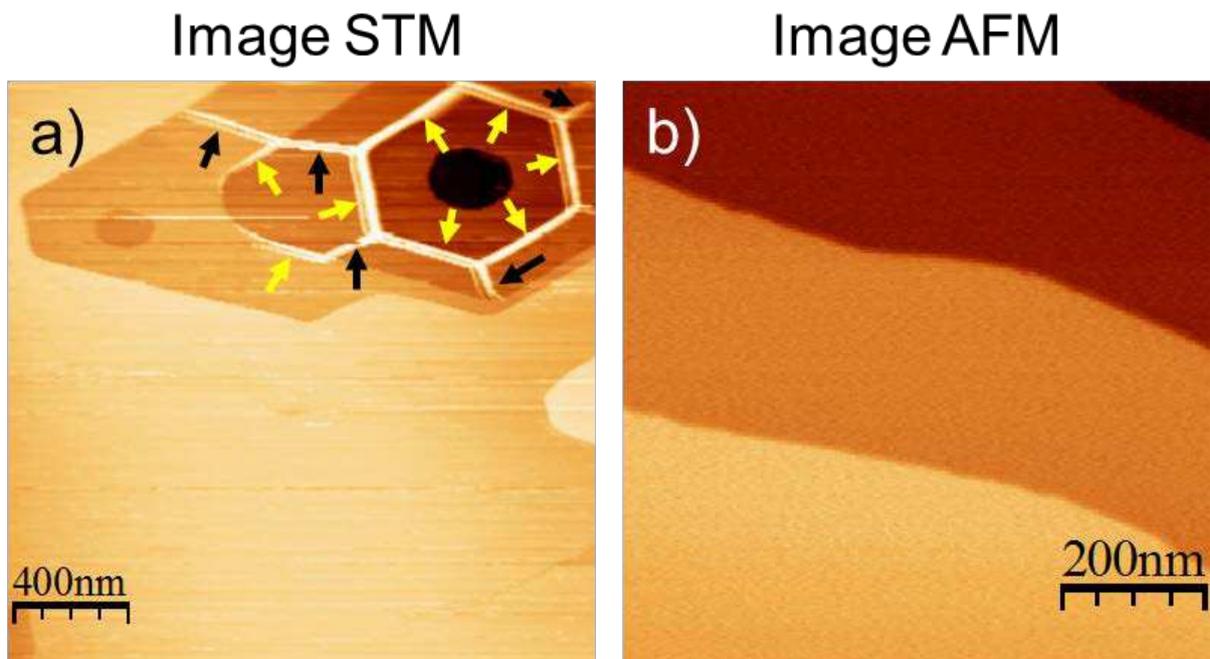


Figure 5.3: Images STM (à courant tunnel constant) et FM-AFM sur le second type d'échantillon de graphène qui montrent des grandes terrasses lisses sans aucunes terrasses rugueuses. a) Image STM montrant certaines protubérances dans le bord de marche et sur une terrasse lisse signalées par les flèches jaunes et noires, $I_T=100$ pA, $V_T=+1.0$ V (états vides), taille: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. b) Topographie FM-AFM du second type d'échantillon de graphène. ($\Delta f = -4$ Hz, amplitude d'oscillation = 2.0 \AA , taille: $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$).

5.1.3 Discussion

a) Les échantillons de graphène obtenus par recuit du substrat 6H-SiC(0001) sous argon, et imagés par STM statique et FM-AFM, présentent des terrasses lisses (largeur comprise entre 200 nm et 1 μ m) plus grandes par rapport aux petites terrasses lisses des échantillons de graphène préparés par recuit sous vide (largeur compris entre 10 nm et 100 nm). Ces observations sont en accord avec les résultats publiés par Seyller [16] et Bennewitz [44], qui, à partir de leurs observations en mode AFM sur chaque échantillon de graphène préparé de façon différente, donnent la même différence en taille des terrasses lisses.

b) Les échantillons de graphène préparés par recuit sous vide, présentent aussi de petites terrasses rugueuses en accord avec les observations de Filleter *et al.* [62]. Il y a deux possibilités sur l'origine de ces terrasses rugueuses: la première étant que les atomes de carbone au-dessus de la reconstruction (plan tampon) qui s'auto-organisent pour former le graphène, n'ont pas été en nombre suffisant pour compléter la couche de graphène ce qui conduit à une mauvaise cristallisation. La deuxième possibilité est la réactivité que présente la couche tampon [50], différente à celle du graphène, en conséquence, le plan tampon peut interagir avec quelques contaminants présents dans l'atmosphère. Mais on écarte cette possibilité, parce qu'avant de commencer l'imagerie en mode STM ou AFM, nos échantillons sont soumis à un recuit sous vide à 600°C pour éliminer toute contamination due à la physisorption de l'atmosphère.

c) Nos échantillons de graphène obtenus par recuit sous vide, présentent quelques défauts de surface sur les terrasses lisses. Des défauts similaires ont été observés par Mallet *et al.* [26], Guisinger *et al.* [143] et Choi *et al.* [43] sur d'autres échantillons. Par contre, les échantillons de graphène obtenus par recuit sous argon montrent une très faible densité de défauts de surface. L'intérêt du recuit sous argon est qu'on peut chauffer le substrat du SiC à une température plus élevée, ce qui améliore la cristallinité de la couche tampon et du graphène qui le recouvre. Ces derniers échantillons présentent aussi certaines protubérances sur un bord de marche ou sur une terrasse lisse comme montré par Feenstra *et al.* [144] et Vesapuisto *et al.* [67] dans leurs images AFM. Il existe trois explications possibles sur l'origine de ces lignes protubérantes ou rides. La première est la formation de nanotubes de carbone sur la surface [145]. La deuxième est la condensation des atomes mobiles de carbone du plan tampon pendant le recuit sous vide [146]. La troisième est due à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le graphène et le substrat du 6H-SiC(0001) lorsque l'échantillon est refroidi rapidement après la graphitisation [37,147]. A cause de la mobilité observée de quelques lignes protubérantes pendant l'imagerie en mode STM, on pense que ces lignes correspondent à des nanotubes de carbone au-dessus de la terrasse lisse.

5.2 Mesure de hauteurs de marche entre terrasses recouvertes de graphène

5.2.1 Comparaison des hauteurs de marche mesurées par STM et AFM sur une même zone d'étude

En utilisant le second type d'échantillon de graphène, des images en mode STM statique et FM-AFM enregistrées sur une même zone sont montrées dans la **figure 5.4**. On observe trois terrasses lisses différentes (A,B,C) de grande taille dans les deux images. La mesure des hauteurs de marche est effectuée à partir des histogrammes en hauteur sur chaque image ce qui améliore notablement la précision par rapport à celles effectuées sur un profil (**Figure 5.4c,d**). Les histogrammes relatifs à ces deux images concernent les trois terrasses lisses. La comparaison entre les hauteurs de marche obtenues en mode STM statique (5.0 Å, 3.2 Å) et en mode AFM (4.9 Å, 3.3 Å) révèle que ces hauteurs de marche sont équivalentes et en excellent accord dans la limite des incertitudes de mesure estimées à ± 0.03 nm. Donc, les hauteurs de marche entre terrasses équivalentes, mesurées séparément par STM et AFM, donnent la même valeur.

Un cas particulier, où deux terrasses voisines ne sont pas équivalentes en termes de structure de surface et propriétés électroniques, sera présenté dans le paragraphe suivant.

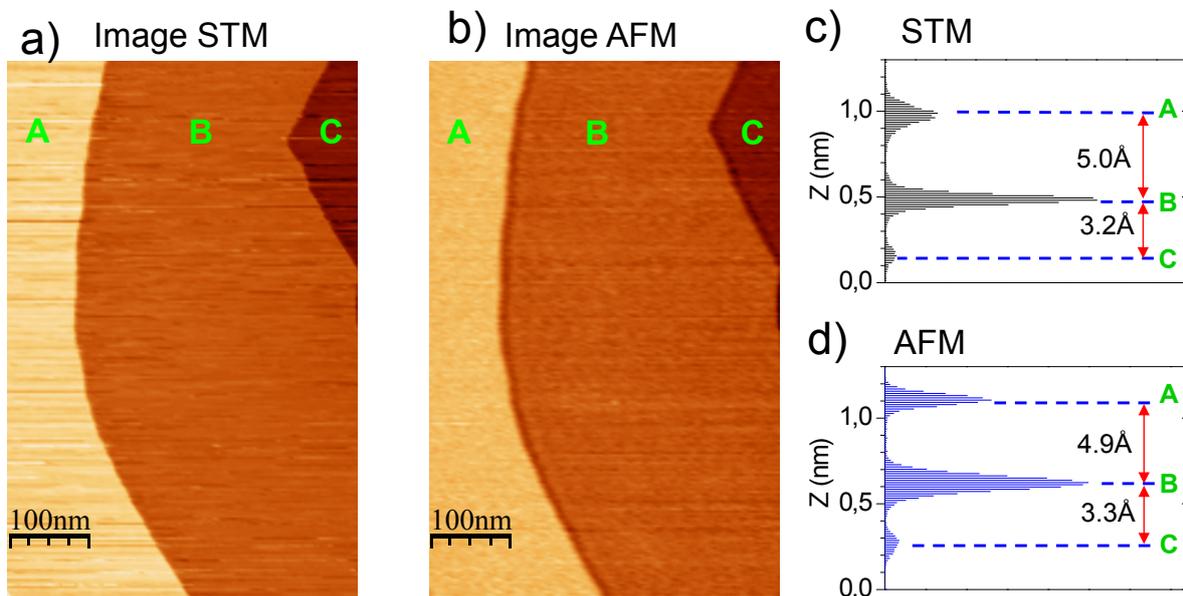


Figure 5.4: Images STM et AFM sur la surface de l'échantillon de graphène préparé par recuit sous argon et obtenus avec une pointe en Pt/Ir. a) Image en mode STM statique à courant tunnel constant. $I_T=100$ pA, $V_T=-1$ V (états pleins). b) Image AFM obtenu avec une consigne en décalage en fréquence de résonance de $\Delta f=+4$ Hz (interaction répulsive) et une amplitude d'oscillation=3 Å. Histogrammes de hauteurs de marche obtenues à partir des images STM (c) et AFM (d).

5.2.2 Monocouche et bicouche de graphène

Ce chapitre présente des résultats sur une structure superficielle plus complexe. Ces résultats obtenus par STM et AFM conduisent à l'identification d'une mono et d'une bicouche de graphène et à la mesure des hauteurs des marches correspondantes.

5.2.2.1 Image STM

La **figure 5.5a** montre une image STM statique à courant tunnel constant lorsqu'une pointe en Pt/Ir balaie plusieurs terrasses lisses voisines d'un échantillon du deuxième type. Un agrandissement sur la zone 1 marquée par le carré en noir, permet d'observer en détail la différence entre deux terrasses voisines (**Figure 5.5b**). À partir d'un histogramme de hauteurs sur cette image (**Figure 5.5c**), on peut constater que les deux terrasses sont séparées par une hauteur de marche égale à 0.6 Å. Pour mesurer cette hauteur, on a pris la distance entre les deux maxima locaux de l'historgramme qui sont déduits de la dérivée de l'historgramme. Dans un second temps en imageant en mode STM à haute résolution chaque terrasse présentée dans la **figure 5.5b**, on a identifié deux structures différentes: La terrasse à gauche présente un réseau hexagonal avec une maille en nid d'abeille qui correspond au graphène comme montré dans la **figure 5.5d**. Par contre, la terrasse à droite possède un réseau hexagonal centré qui diffère de celui de graphène. Ce réseau peut être attribué à celui d'une bicouche de graphène car il ressemble à celui du graphite (**Figure 5.5e**).

Donc, on a constaté en mode STM, la présence d'une monocouche (ML, monolayer) et une bicouche (BL, bilayer) de graphène entre deux terrasses voisines. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres équipes en mode STM [26,27,43,47,54,60,148].

D'autre part, le modèle cristallographique pour le cas d'une marche due à une bicouche de graphène au-dessus d'une monocouche de graphène donne une hauteur de 3.35 Å, ce qui est bien plus grand que la hauteur de marche mesurée ~0.6 Å. Comme une image STM peut différer de la vraie topographie de la surface, il faut obtenir une image AFM pour mesurer la hauteur de marche réelle.

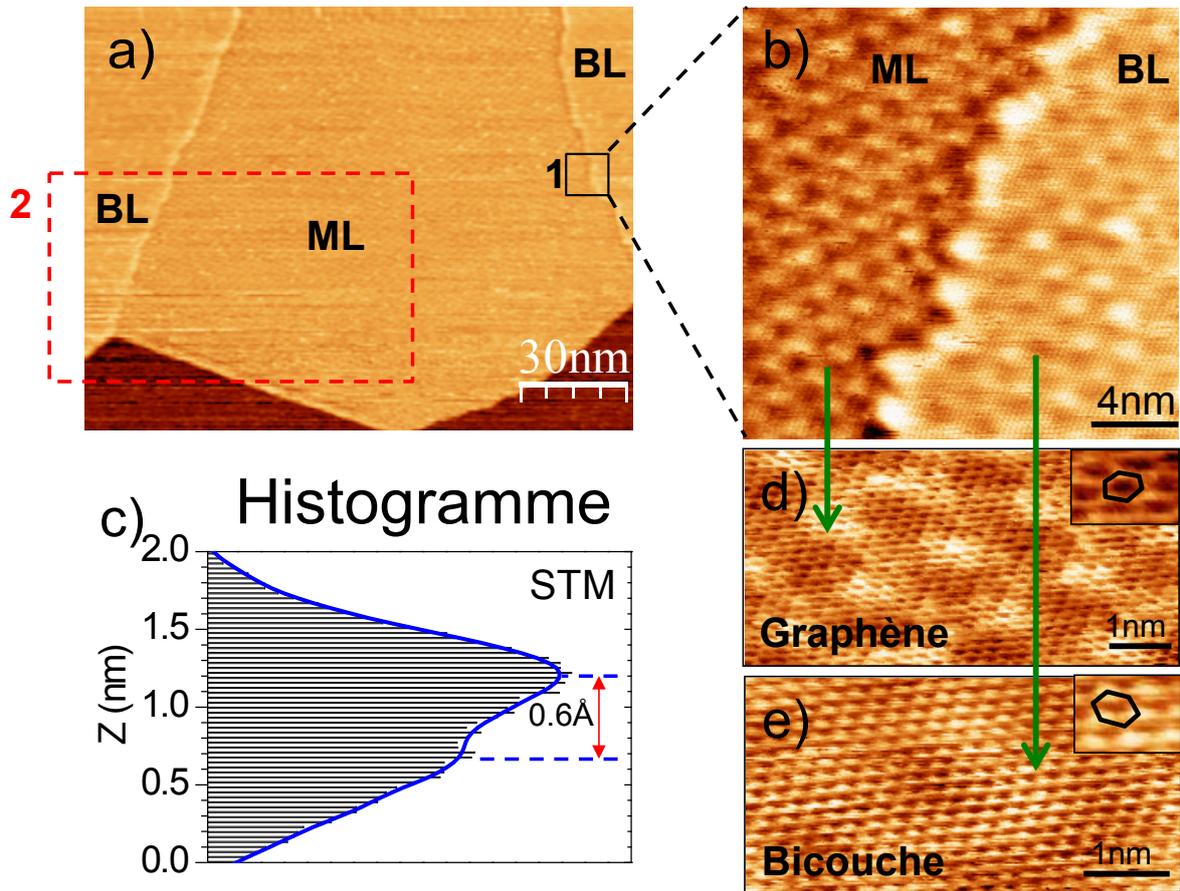


Figure 5.5: a) Image STM en mode statique à courant constant sur quatre terrasses lisses, $I_T=50$ pA, $V_T=-1.0$ V (états pleins), dynamique en hauteur 0.48 nm. b) $I_T=50$ pA, $V_T=-1.0$ V (états pleins), dynamique en hauteur 0.32 nm. c) Histogramme de hauteurs de l'image 'b' qui présente deux terrasses voisines. d) $I_T=50$ pA, $V_T=-300$ mV (états pleins), dynamique en hauteur 0.24 nm. e) $I_T=50$ pA, $V_T=-1.0$ V (états pleins), dynamique en hauteur 0.24 nm.

5.2.2.2 Image AFM

On a travaillé en mode FM-AFM avec la même sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir, afin de mesurer la hauteur de marche en AFM dans la zone 2 de la **figure 5.5a** (rectangle en rouge). La **figure 5.6a** donne une illustration de la topographie FM-AFM mal résolue de ces deux terrasses voisines. A partir de l'histogramme de hauteurs présenté dans la **figure 5.6b**, la distance entre les deux maxima locaux représente la hauteur de la marche séparant la monocouche et la bicouche de graphène. On a mesuré une hauteur de marche de ~ 0.6 Å similaire à celle mesurée par STM.

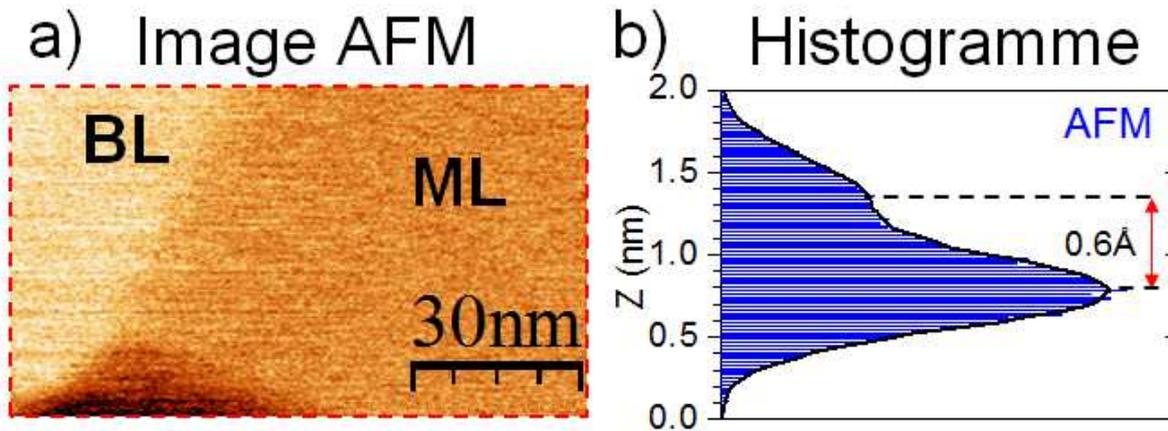


Figure 5.6: a) Image AFM obtenue sur la zone rectangulaire rouge dans la figure 5.5a, avec une consigne en décalage en fréquence de résonance de $\Delta f = +20$ Hz (interaction répulsif) et une amplitude d'oscillation = 2 \AA , dynamique en hauteur 0.23 nm . b) Histogramme de hauteurs sur l'image AFM, qui permet de mesurer la hauteur de marche entre deux terrasses: ML et BL.

5.2.2.3 Discussion

Le décalage de hauteur entre la monocouche (ML) et la bicouche (BL) de graphène mesuré par les deux microscopies STM et par AFM a, de façon étonnante, une valeur inférieure à l'angström. En effet, une hauteur de marche de 0.335 nm est attendue correspondant à la distance entre feuillet de graphite.

Dans cette partie, nous nous focalisons sur l'origine de cette marche qui présente une petite hauteur $\sim 0.6 \text{ \AA}$. Pour rendre compte d'une hauteur de marche aussi petite, nous proposons le modèle exposé dans la **figure 5.7**. Il présente une coupe schématique prenant en compte, l'existence d'une monocouche (ML) et d'une bicouche (BL) de graphène ainsi que d'une marche dans la surface de 6H-SiC(0001). Dans ce modèle, une monocouche de graphène se forme dans la terrasse du SiC supérieure (A) et une bicouche de graphène se forme sur la terrasse inférieure (B). A partir des informations sur la hauteur de marche du SiC entre deux terrasses voisines (2.52 \AA) et la distance de séparation entre ML et BL sur une même terrasse du SiC (3.35 \AA), la distance entre la monocouche de graphène formé sur la terrasse SiC-A et la bicouche de graphène sur la terrasse SiC-B est 0.83 \AA . Cette valeur est en excellent accord avec la mesure de hauteurs par STM et AFM dans la limite des incertitudes de mesure estimées à $\pm 0.03 \text{ nm} = 0.3 \text{ \AA}$.

Un décalage de hauteur comparable dans des images STM est rapporté par Huang [47] et Filletter [61]. Ces deux équipes proposent un modèle impliquant une marche à la surface de SiC(0001). Notre analyse combinant AFM et STM qui conduit au même résultat, est basée sur des mesures AFM. Elle apparaît plus rigoureuse car on accède à la topographie réelle de la

surface. Par ailleurs, comme les hauteurs de cette marche mesurées par STM et AFM sont similaires, on peut conclure qu'il existe une faible différence de la DLEE au NF entre la monocouche et la bicouche de graphène. Ce résultat est en accord avec les courbes spectroscopiques $I(V)$ obtenues Brar *et al.* [60] sur une monocouche et une bicouche de graphène qui présentent des DLEE au NF légèrement différentes.

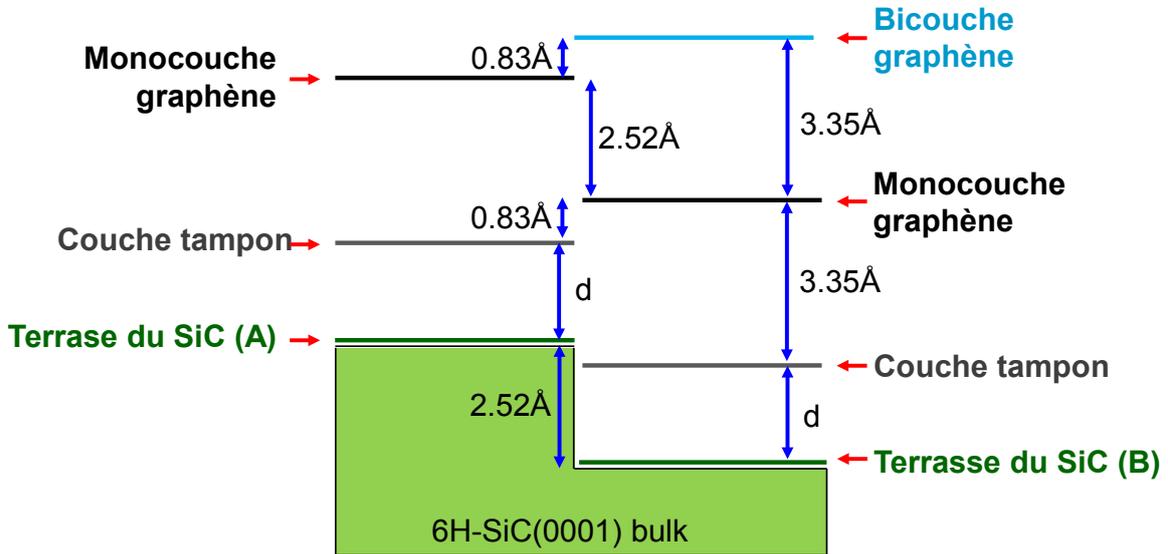


Figure 5.7: Représentation schématique du décalage en hauteur observé entre une monocouche et une bicouche de graphène, qui sont formés sur deux terrasses du SiC voisines et décalées par une hauteur de marche de 2.52 \AA .

5.2.3 Marche séparant terrasses lisses et rugueuses: imagerie combinée STM/AFM

Dans cette partie, nous avons étudié les premiers échantillons de 6H-SiC(0001) partiellement recouverts de graphène, qui présentent des petites terrasses lisses et rugueuses dont nous avons cherché à mesurer les hauteurs de marches. Dans cette étude on exploitera toutes les potentialités du microscope STM/AFM combiné.

5.2.3.1 Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen

La topographie obtenue par AFM (**Figure 5.8a**) montre la présence de deux terrasses qui apparaissent lisses. Par contre, la cartographie en courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ (**Figure 5.8c**) obtenue en régulation AFM présente un contraste singulier. Celui démontre qu'il y a une différence au niveau de courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ dans la terrasse supérieure. Ces variations signifient que, pour les conditions expérimentales utilisées pour la régulation en Z de l'AFM, une zone (R) de la terrasse supérieure est moins conductrice que la zone L1 de cette terrasse.

Le courant tunnel circulant entre la pointe et la zone L1 est plus intense que celui existant entre pointe et la zone R (**Figure 5.8d**). Ce courant circule aussi sur la terrasse inférieure

qu'on appelle L2. Donc, la zone R correspond à une surface hétérogène par rapport aux zones L1 et L2. Le courant tunnel moyen sur les terrasses L1 et L2 a été détecté seulement lorsque la pointe balaie la surface dans le régime répulsif dans l'AFM et non dans le régime préférentiellement attractif. La hauteur de marche qui sépare les terrasses L1 et L2 mesurée à $\sim 7.5 \text{ \AA}$ est montrée dans le profil extrait de la topographie AFM (**Figure 5.8b**).

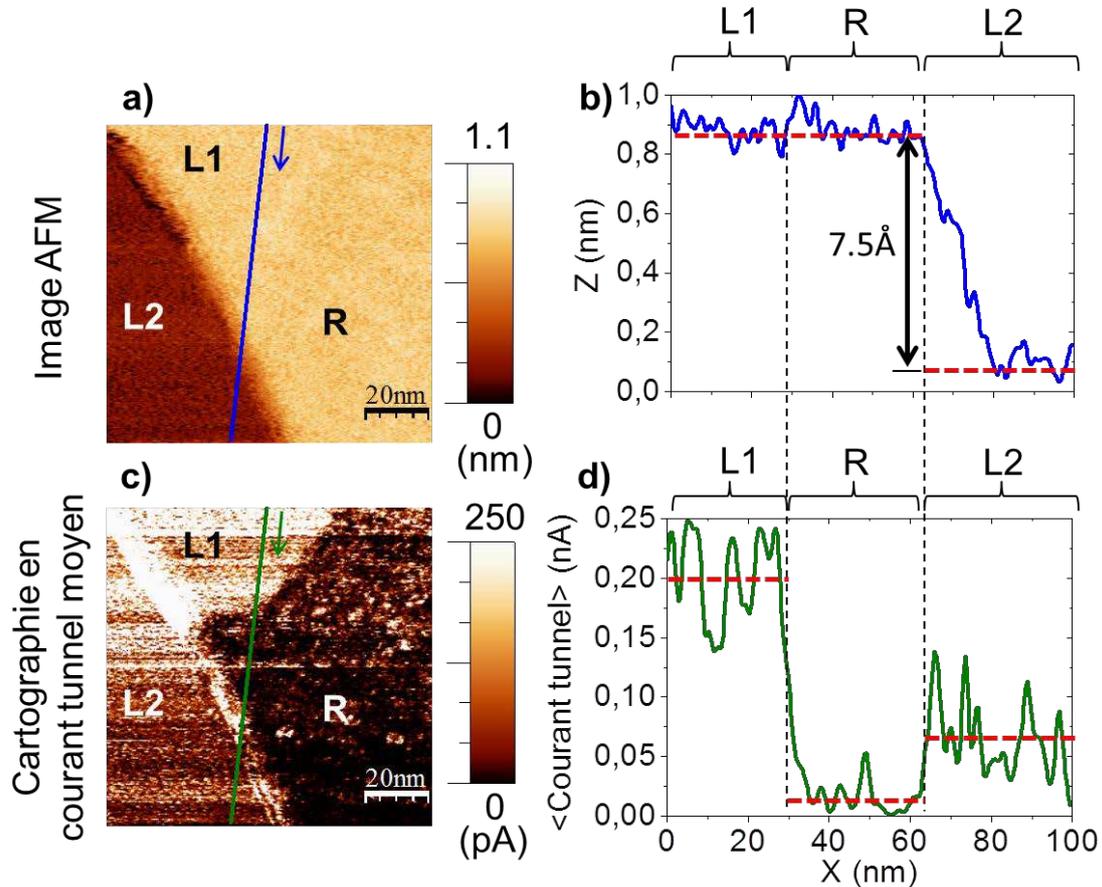


Figure 5.8: Inversion de contraste: Image AFM (régulation en distance sur Δf) et cartographie en courant tunnel moyen obtenues de façon simultanée en utilisant la même sonde qPlus équipée d'une pointe en fibre de carbone. a) Topographie AFM qui montre la présence de deux terrasses. b) Profil sur l'image AFM qui passe à travers des différentes terrasses. c) Cartographie en courant tunnel moyen qui montre une différence en courant sur la terrasse supérieure de la topographie par AFM. d) Profil en courant tunnel moyen tracé de façon simultanée avec le profil sur l'image AFM. $\Delta f = +18 \text{ Hz}$ (gradient de force = 9.29 N/m), $V_T = -1 \text{ V}$, Amplitude d'oscillation de la pointe = 0.4 \AA .

5.2.3.2 Image STM dynamique et cartographie en gradient de force

L'image STM dynamique (**Figure 5.9a**) obtenue sur la même zone de la surface que celle correspondant à la topographie AFM (**Figure 5.8a**), montre la présence de deux terrasses lisses identifiées comme L1 et L2 et d'une terrasse rugueuse identifiée par R qui présente un relief apparent en STM de 4.7 \AA . Le profil (**Figure 5.9b**) qui traverse les trois terrasses montre différents niveaux de hauteur pour chaque terrasse $h_{L1} > h_R > h_{L2}$. A partir de ce profil,

la distance mesurée entre les deux terrasses lisses L1 et L2 est $\sim 7.5 \text{ \AA}$, une valeur similaire à celle mesurée dans la topographie AFM (**Figure 5.8b**). Par contre, la distance de séparation entre L1 et la terrasse rugueuse R (niveau moyen) est $\sim 2.3 \text{ \AA}$ et cette distance n'a pas été détectée en AFM. D'autre part, la cartographie en gradient de force 'GF' montre que l'interaction pointe-surface est toujours globalement répulsive. La comparaison de l'image STM dynamique (**Figure 5.9a**) avec la cartographie du gradient de force (**Figure 5.9c**) révèle une inversion de contraste sur les terrasses rugueuses. Les deux profils (**Figure 5.9b,d**) tracés de façon simultanée dans l'image STM dynamique et sur la cartographie du gradient de force montrent que, sur la terrasse rugueuse (R), le gradient de force d'interaction est plus élevé que sur les deux terrasses lisses (L1 et L2). Aussi, malgré la différence de hauteurs entre les deux terrasses lisses L1 et L2, le profil du gradient de force est au même niveau sur chaque terrasse parce que la valeur du gradient de force est donnée par la distance pointe-surface déterminée par le STM dynamique.

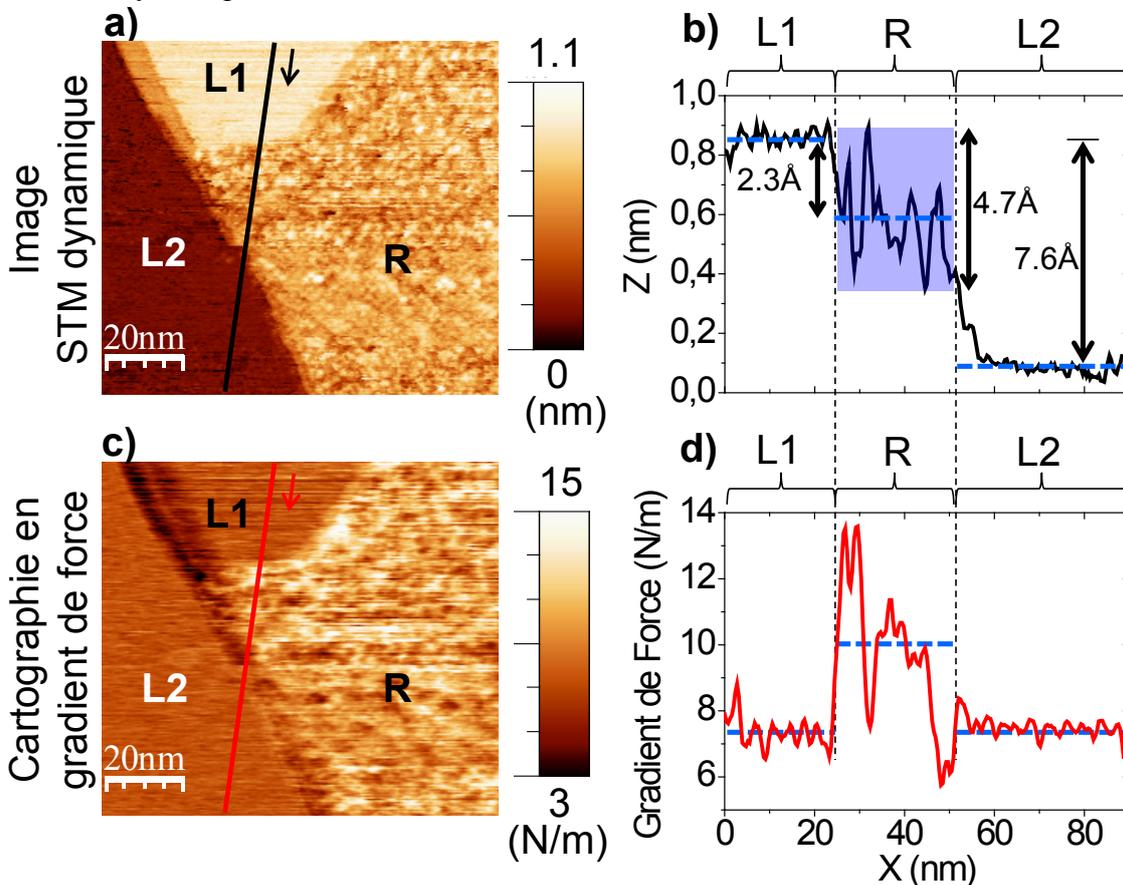


Figure 5.9: Inversion de contraste: Image STM dynamique et cartographie en gradient de force obtenues en utilisant une sonde qPlus équipée d'une pointe en fibre de carbone. a) Image STM dynamique qui montre la présence de terrasses lisses et rugueuses. b) Profil sur l'image STM dynamique qui passe à travers de trois terrasses différentes: deux terrasses lisses (L1,L2) et une terrasse rugueuse (R). c) Cartographie en gradient de force qui montre une inversion de contraste sur la terrasse rugueuse. d) Profil en gradient de force tracé de façon simultanée avec le profil sur l'image STM dynamique. $\langle I_T \rangle = 10 \text{ pA}$, $V_T = -500 \text{ mV}$, Amplitude d'oscillation de la pointe = 0.4 \AA .

5.2.3.3 Discussion

Dans ce chapitre, on discutera de l'origine des inversions des contrastes obtenus lors les observations en modes STM/AFM combinés. On en déduira une description de la surface étudiée.

a) Hauteurs de marche

Concernant les hauteurs de marche entre terrasses lisses L1 et L2, leur mesure par STM dynamique et par FM-AFM (7.56 Å) conduit à des valeurs très voisines presque équivalentes à 3 hauteurs de marche du SiC(0001) (3×2.52 Å). Comme montré dans la **section 5.2.1**, on peut en déduire que ces terrasses sont de la même nature chimique et possèdent les mêmes propriétés physiques.

Par contre, la hauteur de marche entre les terrasses lisse (L1) et rugueuse (R) mesurée par STM dynamique est ~ 2.3 Å tandis que l'AFM ne distingue pas de différence et montre que ces deux terrasses (L1 et R) sont au même niveau (**Figure 5.9b**). A partir de ce point-là, on se pose la question sur l'origine de cette différence en hauteur observée par STM et AFM. Ce résultat suggère a priori que chaque terrasse possède des propriétés de conductivité électronique différentes.

b) Interaction pointe-surface sur différentes terrasses

Les images obtenues en mode STM dynamique (**Figure 5.9a**) révèlent que les terrasses lisses L1 et L2 développent le même gradient de force 'GF' (interaction pointe-surface constante), bien que ces terrasses soient décalées de 3 hauteurs de marche élémentaire de SiC(0001). L'explication à cette interaction constante, entre pointe et les terrasses L1 et L2 est que ces terrasses sont recouvertes de graphène et possèdent donc les mêmes propriétés électroniques. Par contre, le fait que le GF soit plus élevé sur les terrasses rugueuses R indique que l'interaction pointe-surface sur la zone rugueuse est plus forte que celle de la pointe sur les terrasses lisses. Ici, se pose la question de l'origine de cette augmentation du gradient de force.

c) Propriétés électroniques de chaque terrasse

Des propriétés électroniques équivalentes ont été constatées sur les terrasses lisses L1 et L2 dans la cartographie en courant tunnel moyen qui montre que ces terrasses sont conductrices. Pour montrer la différence de propriétés électroniques entre terrasses lisses et rugueuses, on a effectué des spectroscopies courant-tension I(V) en mode STM dynamique.

La **figure 5.10a** montre la moyenne de 20 courbes $\frac{d\langle I \rangle}{dV}(V)$ acquises sur une terrasse lisse (courbe noire) et sur les zones qui présentent un creux dans la terrasse rugueuse (courbe bleue). Ces mesures faites en différentes positions sur chaque terrasse mettent en évidence une différence dans les courbes spectroscopiques. Pour la terrasse rugueuse apparaît un gap d'environ 0.8 eV. L'agrandissement des courbes spectroscopiques pour les faibles valeurs de V (**Figure 5.10b**) permet de constater que la surface de graphène (terrasse lisse) possède un comportement ohmique. Par contre, la spectroscopie $\frac{d\langle I \rangle}{dV}(V)$ sur les creux de la terrasse rugueuse possède un gap de ~ 0.8 eV et donc les creux présentent un comportement semi-conducteur. En plus, la spectroscopie sur le creux de terrasses rugueuses ressemblent à celle de la couche tampon comme observé par d'autres auteurs avec des valeurs de gap différents: 0.6 eV [63] et 1.0 eV [64]. Donc, ces mesures spectroscopiques locales établissent que les terrasses lisses et rugueuses possèdent une DLEE au NF clairement différente.

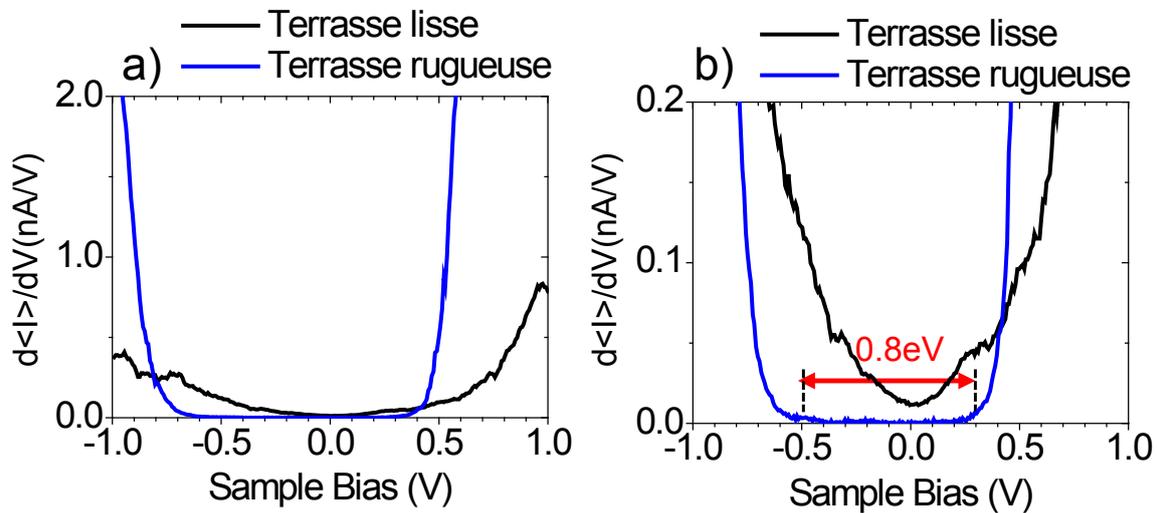


Figure 5.10: a) Spectroscopie $d\langle I \rangle/dV(V)$, obtenue en mode STM dynamique, sur la surface de graphène (terrasse lisse) et sur le creux d'une terrasse rugueuse. b) Agrandissement de la spectroscopie $d\langle I \rangle/dV(V)$ qui permet de visualiser le caractère ohmique de la surface de graphène et le comportement semi-conducteur du creux dans la terrasse rugueuse. Les conditions de consigne pour chaque spectre est $\langle I_T \rangle = 100$ pA, $V_T = -1.0$ V, Amplitude d'oscillation = 2 Å.

d) Modèle proposé pour les inversions de contraste

Ces différences de DLEE au voisinage du NF permettent d'expliquer les inversions de contraste observées sur la **figure 5.8**. En considérant que la cartographie $\langle I_T \rangle$ est proportionnelle à la DLEE de la surface au voisinage du niveau de Fermi (NF), pour une distance pointe-surface fixée par les conditions de régulation AFM, la variation du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ mesurée dans la cartographie en courant lorsque la pointe AFM passe de

la terrasse lisse L à la terrasse rugueuse R est liée à la faible DLEE au NF sur les terrasses rugueuses R. Symétriquement, lors de l'imagerie STM (**Figure 5.9**), la pointe STM parcourt la terrasse lisse recouverte de graphène à une certaine distance fixée par les conditions opératoires. Quand elle rencontre la terrasse rugueuse, la pointe est obligée de se rapprocher de la surface pour maintenir le courant constant. Dans ces conditions le gradient de force en AFM répulsif augmente conduisant à l'inversion de contraste observée entre l'image STM et la cartographie en gradient de force.

Le schéma qualitatif présenté dans la **figure 5.11** résume les différentes situations rencontrées par la pointe du microscope STM/AFM combiné. Les profils permettent de comprendre les inversions de contraste constatées dans la **figure 5.8** et **figure 5.9**.

À partir du diagramme schématique de la **figure 5.11**, se pose la question sur la nature des terrasses apparaissant rugueuses dans les images STM. Normalement, la topographie AFM en mode répulsif devrait apporter une réponse claire car cette technique sensible à la densité d'états totale renseigne sur la morphologie de la surface. Cependant, la fonction instrumentale associée à la géométrie de l'apex de la pointe peut réduire la résolution du microscope lors de ces mesures.

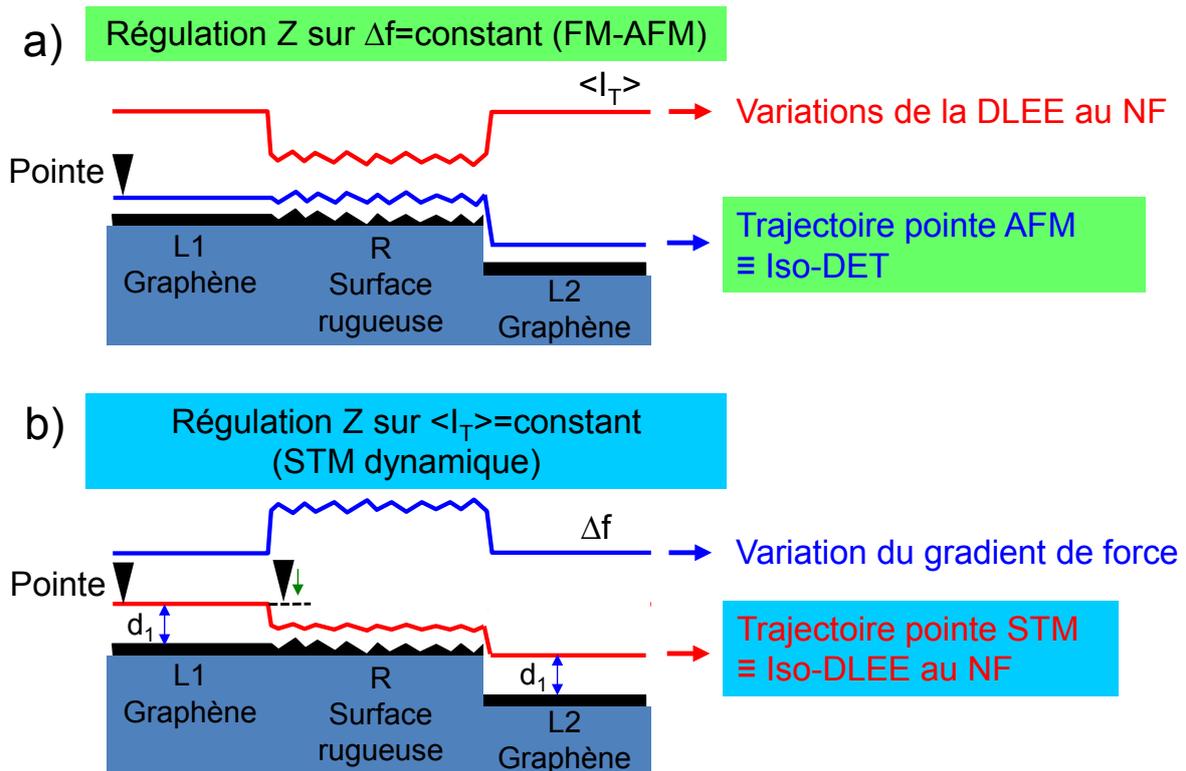


Figure 5.11: Représentation schématique de différents profils obtenus avec l'aide d'un microscope STM/AFM combiné, lorsqu'une pointe balaie des terrasses lisses et rugueuses. a) Profils tracés sur l'image AFM (bleu) et sur la cartographie en courant tunnel moyen (rouge). b) Profils tracés sur l'image STM dynamique (rouge) et sur la cartographie en gradient de force (bleu).

Pour répondre à cette question, on a balayé en mode AFM une autre zone de l'échantillon avec une autre sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir. Les terrasses lisses (L) et rugueuses (R) sont clairement distinguées (**Figure 5.12b**) ce qui n'était pas le cas dans la **figure 5.8a** reprise dans la **figure 5.12a**. Cette différence est liée au rayon de courbure (R_C) de l'apex de la pointe, qui est inférieur pour cette pointe qui identifie la terrasse rugueuse en AFM. Pour confirmer cette hypothèse, on a tracé deux profils (**Figure 5.12c**) de la même longueur qui passent sur un bord de marche séparant deux terrasses voisines (terrasses lisses et rugueuses). On a choisi deux terrasses qui sont décalées par une même hauteur de marche correspondant à 3 couches de SiC(0001) (7.52 Å). La comparaison des deux profils associés au franchissement d'une marche (**Figure 5.12c**), révèle une différence marquée: la pointe de Pt/Ir qui identifie la terrasse rugueuse, trace un bord de marche qui est plus raide que le profil obtenu avec l'autre pointe (en fibre de carbone) qui donne l'image AFM de la **figure 5.12a**.

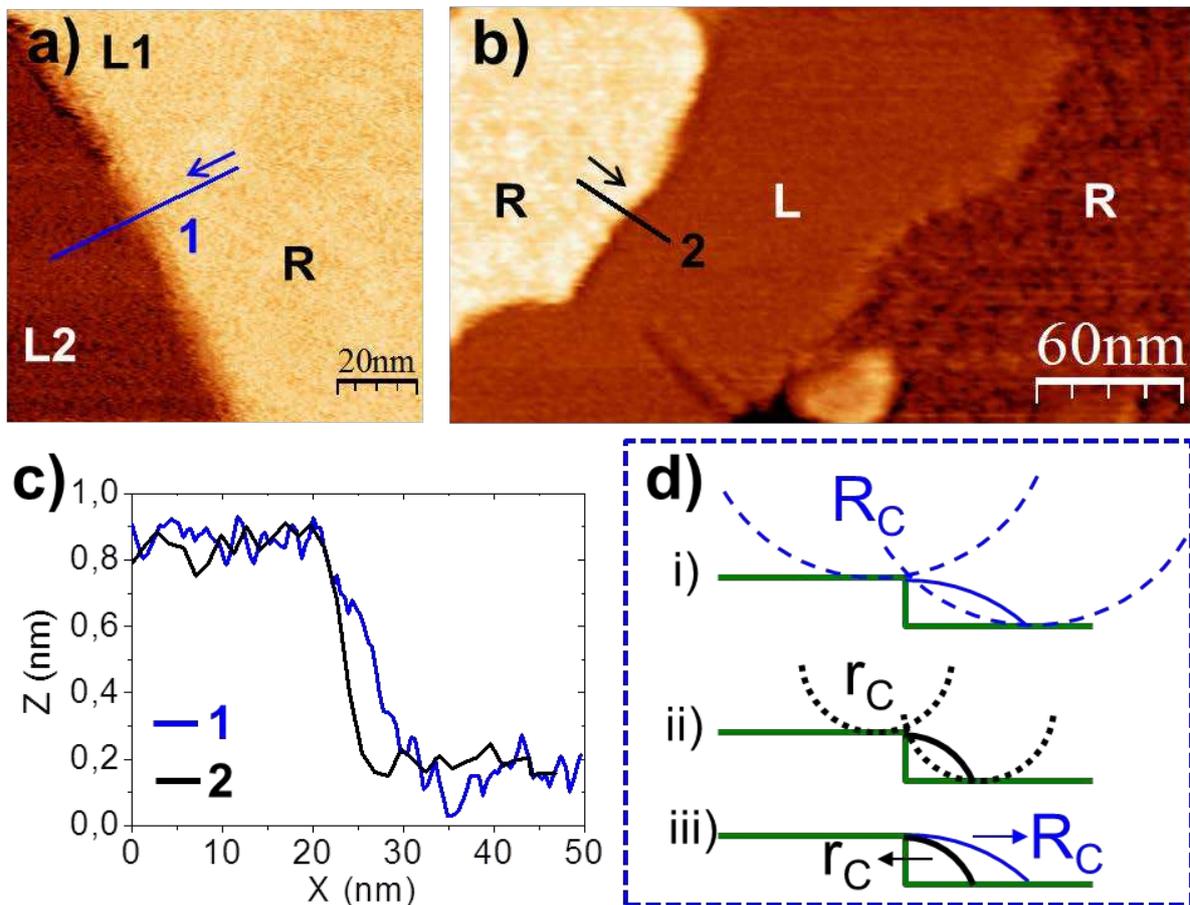


Figure 5.12: a) Image AFM avec une pointe en fibre de carbone. $\Delta f=+18$ Hz, amplitude=0.4 Å. b) Image AFM avec une pointe en Pt/Ir. $\Delta f=+5$ Hz, amplitude=0.8 Å. c) Profils tracés sur un bord de marche qui présente la même hauteur et qui sépare une terrasse lisse d'une rugueuses. d) Représentation schématique de la trajectoire suivie par la pointe en fonction de son apex lorsqu'elle présente des rayons de courbure différent.

Donc, cette différence dans l'image du bord de marche prouve que l'apex de la pointe en Pt/Ir est plus acéré que celui en fibre de carbone. Cela explique aussi que la topographie des terrasses rugueuses est effectivement accidentée et ne résulte pas uniquement de variations locales de la DLEE au NF. L'absence de relief dans la topographie AFM montrée dans la **figure 5.12a** résulte d'une pointe émoussée comme illustré dans le schéma de la **figure 5.12d**, où deux pointes avec des rayons d'apex différents (r_C et R_C) balayent un tel bord de marche (de hauteur plus faible par rapport au rayon d'apex de chaque pointe) et les courbes continues noire (i) et rouge (ii) représentent la trajectoire que suit chaque apex. En (iii) la différence est soulignée dans la **figure 5.12d**.

Dans cette dernière partie, on s'intéresse à l'origine de ces terrasses rugueuses. Rappelons tout d'abord les résultats acquis:

- Les terrasses lisses L1 et L2 présentent les mêmes propriétés physiques et la hauteur de marche les séparant est $\sim 7.5 \text{ \AA}$ mesurée à la fois par STM et AFM.
- Les terrasses lisses L1 et rugueuse R sont au même niveau dans les images topographiques AFM mais présentent de fortes variations locales de la DLEE au NF.
- Les courbes spectroscopiques $I=f(V)$ réalisées dans les creux des images STM des terrasses rugueuses présentent un gap comparable à celui mesuré sur une couche tampon nue.

On propose le modèle de la **figure 5.13** pour décrire la morphologie de l'échantillon étudié dans la **figure 5.8** et **figure 5.9**. La marche de 7.5 \AA entre terrasses lisses, ce qui est équivalent à 3 marches de SiC(0001), est observée dans nos mesures STM et AFM. La terrasse rugueuse recouvre de façon incomplète et irrégulière (îlots de graphène ou de carbone cristallisé) la couche tampon sur SiC(0001). Entre ces îlots, la résolution limitée des topographies AFM ne nous permet pas de discriminer entre une absence de matériau ou un matériau très peu conducteur comme du carbone amorphe. Ces couches rugueuses pourraient être la signature d'une croissance incomplète d'un feuillet de graphène.

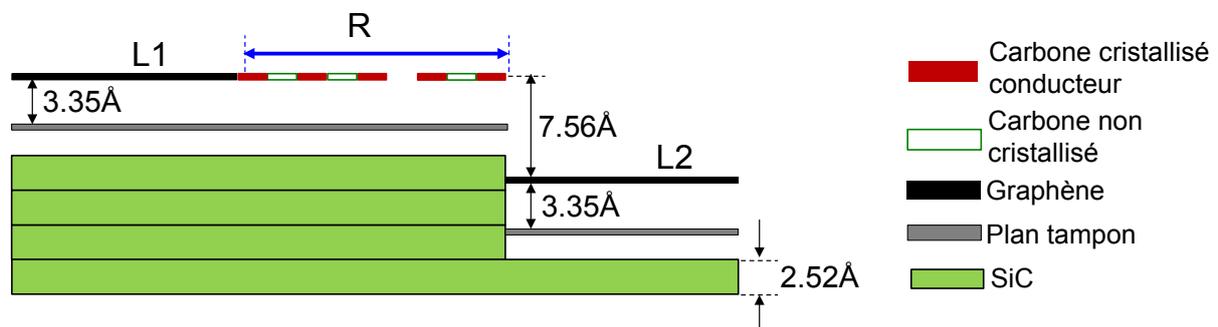


Figure 5.13: Diagramme représentatif d'une surface qui est constituée de terrasses lisses et rugueuses où une terrasse lisse se trouve au même niveau d'une terrasse rugueuse.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié, à l'échelle de la dizaine de nanomètres, la structure et les propriétés électroniques de la surface reconstruite du SiC(0001) recouverte partiellement de graphène épitaxié avec un microscope STM/AFM combiné. Dans cette étude, on a utilisé deux types d'échantillons de graphène obtenus par recuit sous vide et sous argon du substrat du SiC(0001) et des pointes en Pt/Ir et en fibre de carbone.

Au début, nos études par STM et AFM ont permis de confirmer qu'il existe une différence notable entre la structure superficielle des deux types d'échantillons. On a constaté que les échantillons préparés par recuit sous vide présentent de petites terrasses lisses et rugueuses avec des défauts de surface sur les terrasses lisses. Par contre, les échantillons de graphène obtenus par recuit sous haute pression d'argon, montrent de grandes terrasses lisses sans aucune terrasse rugueuse et sans défauts de surface. Ces résultats sont conformes à ceux déjà publiés dans la littérature.

Nos études sur des surfaces qui présentent des marches séparant des terrasses lisses ou des terrasses recouvertes d'une couche et d'une bicouche de graphène confirment que les images STM reflètent bien la topographie de la surface comme celle donnée par l'AFM. Par contre, dans le cas de terrasses de différente nature physico-chimique, nos mesures par STM des hauteurs de marche qui séparent une terrasse lisse d'une terrasse rugueuse sont différentes par rapport à celles obtenues par l'AFM. Cette différence est liée au fait qu'une image STM correspond à une nappe d'iso-DLEE au NF tandis que la pointe de l'AFM en mode répulsif reproduit une nappe d'iso-DET (Densité d'états totale). En effet, quand les deux terrasses présentent une différence de DLEE au NF, l'image STM mélange l'information géométrique et celle des DLEE au NF. Des mesures spectroscopiques $I=f(V)$ confirment le caractère ohmique de la terrasse lisse recouverte de graphène et le caractère semi-conducteur avec un gap de 0.8V des creux dans la terrasse rugueuse.

L'analyse de toutes les informations extraites des différentes images obtenues à l'aide du microscope STM/AFM combiné ainsi que celles des courbes de spectroscopies nous a conduits à proposer un modèle pour les terrasses qui apparaissent rugueuses dans l'image STM. Dans ce modèle, les terrasses rugueuses sont constituées de fragments disjoints de carbone cristallisé (vraisemblablement graphène) entourés ou non de carbone mal cristallisé qui se forment au-dessus de la couche tampon.

Ces résultats obtenus sur différentes terrasses bordant des marches sur des surfaces de SiC(0001) partiellement recouvertes de graphène démontrent l'intérêt d'observations STM/AFM combinées pour mieux en comprendre les propriétés physico-chimiques.

Chapitre 6

Analyse par STM/AFM combiné du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001), à l'échelle du nanomètre

6.1	STM statique	126
6.1.1	Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$	126
6.1.2	Graphène épitaxié sur SiC reconstruit.....	127
6.1.3	Discussion.....	130
6.2	STM/AFM combinés	131
6.2.1	Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ à grande échelle	131
6.2.1.1	Image STM dynamique et cartographie en gradient de force.....	131
6.2.1.2	Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen.....	132
6.2.2	Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ à petite échelle	136
6.2.2.1	Image STM dynamique et cartographie en gradient de force.....	136
6.2.2.2	Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen.....	138
6.2.3	Discussion.....	140
6.2.3.1	Inversion de contraste: arguments pour proposer une modèle.....	141
6.2.3.2	Premier modèle	142
6.2.3.3	Second modèle	143
6.2.3.4	Modèle proposé: Justification de l'origine des inversions de contraste	144
6.3	Graphène à haute résolution	146
6.3.1	STM dynamique	146
6.3.2	Discussion.....	147
6.3.3	Déformation du graphène induite par la pointe sur l'imagerie STM.....	148
6.3.3.1	Déformation du graphène	149
6.3.3.2	Déformation du graphène et image de la quasi-maille 6×6	150
6.3.3.3	Déformation du graphène et imagerie de la maille de graphène.....	151
6.4	Conclusion	152

6 Analyse par STM/AFM combiné du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001), à l'échelle du nanomètre

Dans ce chapitre les résultats obtenus en mode STM statique et en mode STM/AFM combiné, sur le graphène couvrant la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) sont présentés et discutés.

6.1 STM statique

6.1.1 Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$

La **figure 6.1** présente deux images STM à courant tunnel constant obtenues avec deux pointes de différente nature (Pt/Ir et fibre de carbone) en travaillant à tensions de polarisation élevées ($|V_t| > 0.4$ V) et pour différentes conditions tunnel. Les images obtenues sont très semblables malgré la nature différente des pointes. Il existe un réseau périodique hexagonal dans chaque image avec un paramètre de réseau de 1.9 nm. La cellule unitaire sur chaque réseau est identifiée comme la quasi-maille 6x6 du 6H-SiC(0001) (losange en vert). La reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) recouverte de graphène qui est représentée par la maille plus grande (losange en bleu). L'amplitude moyenne de l'ondulation superficielle est du même ordre de grandeur: 41 ± 8 pm (**Figure 6.1a**) et 26 ± 5 pm (**Figure 6.1b**).

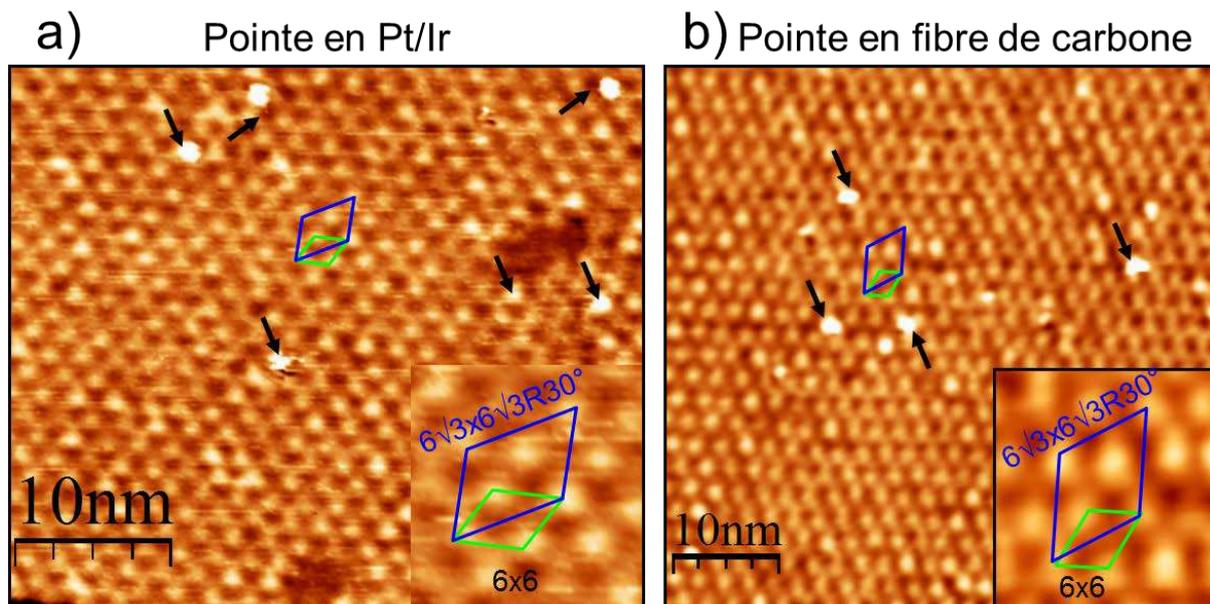


Figure 6.1: Images STM à courant tunnel constant de la quasi-maille 6x6 (losange en vert) et la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) recouverte de graphène (losange en bleu), obtenues avec des pointes en Pt/Ir (a) et en fibre de carbone (b). a) $I_T=50$ pA, $V_T=-1.0$ V (états pleins). b) $I_T=200$ pA, $V_T=-0.5$ V (états pleins). La dynamique en Z dans les deux images est de 0.08 nm.

Un agrandissement du réseau sur chaque image permet de mieux visualiser la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ et la quasi-maille 6×6 . Notons aussi que ces deux images présentent des protubérances (taches blanches signalées par des flèches en noir) apparemment réparties de façon aléatoire sur le réseau périodique. Il est possible que l'origine de ces protubérances soit liée aux défauts de surface présentés sur les substrats du 6H-SiC(0001) sous le graphène cela a déjà été mis en évidence par les observations d'autres équipes [26,43,143].

6.1.2 Graphène épitaxié sur SiC reconstruit

On a obtenu la maille du graphène en mode STM conventionnel (pas d'oscillation de la pointe STM) à courant tunnel constant en travaillant à basse tension de polarisation ($V_T = -50$ mV), ce qui indique un comportement ohmique pour le graphène. Ces images STM ont été obtenues avec deux pointes de nature chimique différente: Pt/Ir (**Figure 6.2a**) et fibre de carbone (**Figure 6.2b**). On constate que les deux images STM sont très voisines.

Dans les **figure 6.2a,c** on observe la coexistence de deux réseaux: un réseau hexagonal avec une périodicité de 1.9 nm identifié comme la quasi-maille 6×6 (maille en vert) et l'autre réseau qui correspond au graphène représenté en détail par la maille hexagonale en noir dans les **figures 6.2b,d** avec une distance mesurée entre centres des hexagones voisins de 0.24 nm. On a défini aussi une maille bleue qui correspond à la reconstruction superficielle $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC (0001) avec un paramètre de réseau de 3.3 nm. Cette maille constitue la vraie cellule élémentaire du système graphène/surface reconstruite de SiC (0001). Ces images STM démontrent que le graphène possède une relation d'épitaxie avec la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001). En effet un coté de la maille de cette reconstruction montrée dans la **figure 6.2a** correspond à 13 cellules hexagonales de graphène. Cette maille contient donc 13×13 mailles de graphène. Les amplitudes en Z des ondulations superficielles mesurées sur les images STM sont: 41 ± 3 pm (**Figure 6.2a**) et 49 ± 7 pm (**Figure 6.2c**). Ces résultats sont en excellent accord avec ceux présentés dans la littérature [26,27,43,47,54,60,148]. Il faut enfin remarquer que c'est la première fois qu'on obtient la maille du graphène avec une pointe en fibre de carbone.

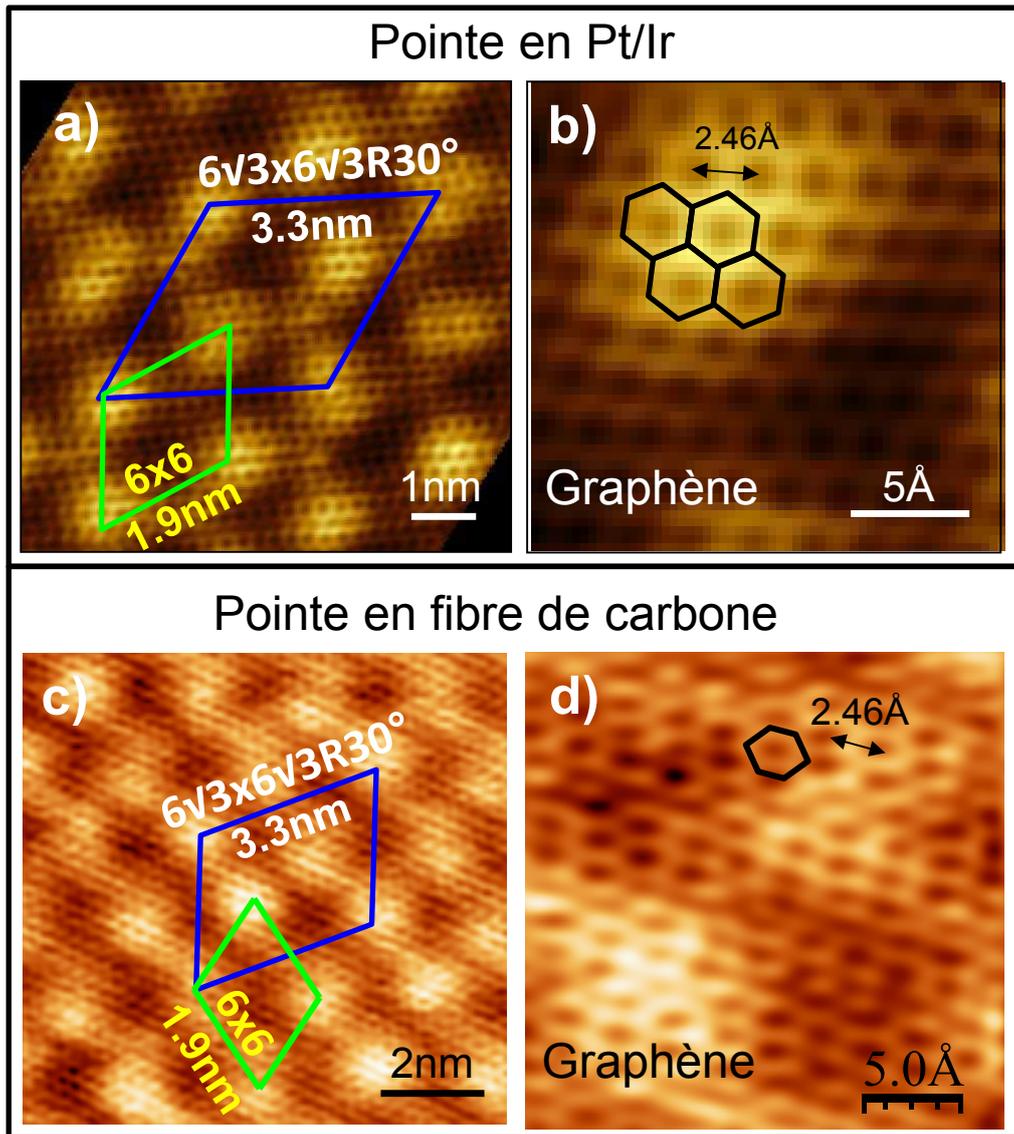


Figure 6.2: Images STM à courant tunnel constant. (a,c) Coexistence de deux réseaux dus à la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) (maille en bleu) et au graphène (petite maille hexagonale en noir), obtenus avec des pointes en Pt/Ir et fibre de carbone; la quasi-maille 6×6 est montré en couleur verte. (b,d) Images à petite échelle qui montrent bien la maille hexagonale du graphène (en noir). (a,b) $I_T=300$ pA, $V_T=-50$ mV (états pleins). (c) $I_T=300$ pA, $V_T=-50$ mV (états pleins). (d) $I_T=600$ pA, $V_T=-50$ mV (états pleins). Dynamique en Z en (a): 0.062 nm, et en (c): 0.08 nm.

Asymétrie dans la quasi-maille 6x6

Des profils tracés sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 montrent un comportement asymétrique (**Figures 6.3**). Ces profils ont été extraits des deux images STM (**Figures 6.2a** et **c**). Les creux sont marqués par des cercles noirs et les bosses par des cercles jaunes, aussi les zones marqués par des cercles bleus se trouvent à une hauteur moyenne entre un creux et une bosse. Les grandes ondulations superficielles correspondent à la quasi-maille 6x6 tandis que les petites ondulations correspondant à la périodicité du graphène qui présente une ondulation superficielle qui varie entre 2 pm et 17 pm. Cette asymétrie est donc indépendante de la pointe et apparaît intrinsèque au graphène épitaxié sur SiC(0001) reconstruite.

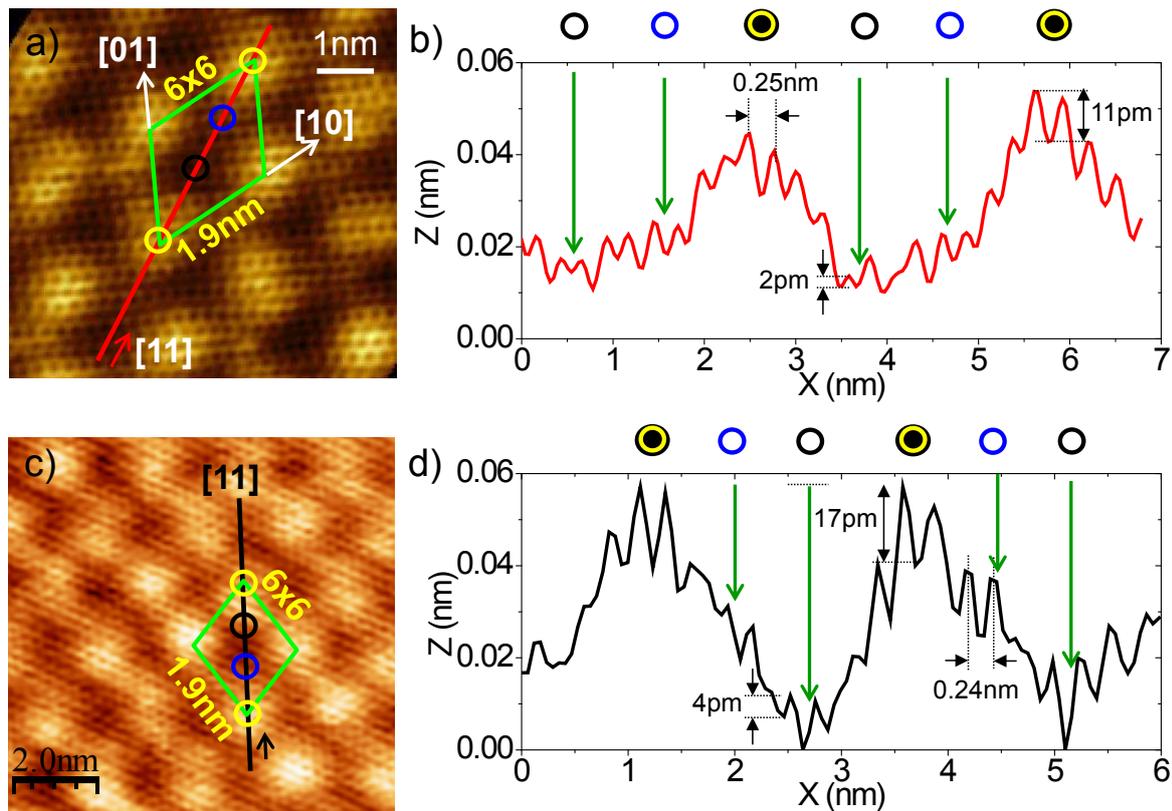


Figure 6.3: Images STM à courant tunnel constant obtenues avec une pointe en Pt/Ir (a) et en fibre de carbone (c). (b,d) Profils tracés sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 dans les deux images STM qui montrent un comportement asymétrique.

6.1.3 Discussion

La mesure de l'ondulation superficielle du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) en mode STM est en accord avec la mesure de cette ondulation obtenue expérimentalement par Varchon [31] et celle obtenue à partir des calculs *ab initio* de Kim *et al.* [71]. Pour la mesure d'ondulation, Varchon obtient une valeur qui varie entre 20 pm et 40 pm (pour une tension de polarisation de 0.5 V) et Kim *et al.* obtiennent une valeur de 34 pm à partir d'une image STM simulée du graphène au-dessus de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 4H-SiC(0001).

Le contraste asymétrique observé dans l'image STM statique du graphène sur SiC, sur chaque région triangulaire qui compose la quasi-maille 6x6, est similaire à celui observé dans les images STM de Varchon [72], Hass *et al.* [37] et dans l'image STM simulée par Kim *et al.* [71]. Plus précisément le profil tracé le long de la diagonale de la quasi-maille 6x6 met en évidence cette asymétrie et il est en bon accord avec le profil montré par Virojanadara *et al.* [149].

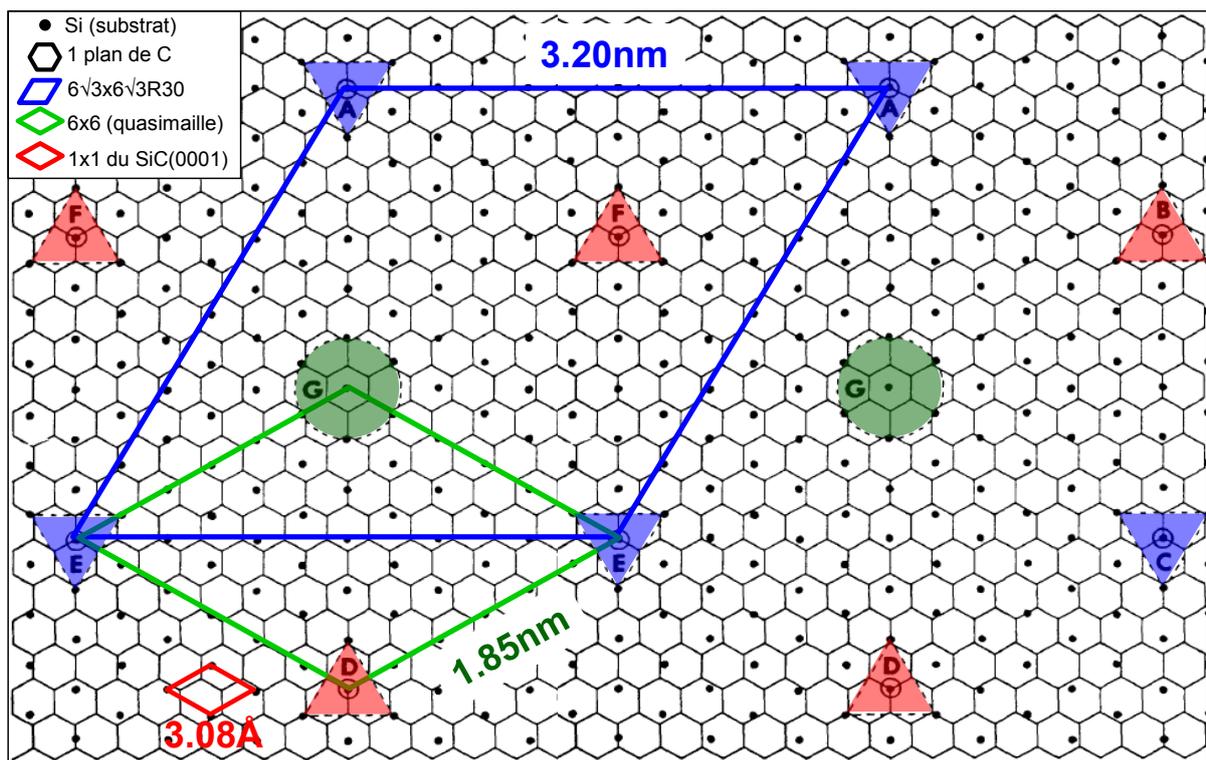


Figure 6.4: Maille de reconstruction ($6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$) $R30^\circ$ (maille bleue) entre un plan d'atomes de carbone et la surface du 6H-SiC(0001) non reconstruite. Un type de quasi-maille 6x6 est représenté par la maille verte. Les atomes de silicium sont représentés par les points noirs et la petite maille en rouge correspond à la maille (1x1) du 6H-SiC(0001). Ce modèle issu de [150] a été modifié pour une meilleure représentation de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$.

La **figure 6.4** issue de Tsai *et al.* [150] montre la relation d'épitaxié du graphène avec la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (maille bleue) qui contient 13×13 mailles hexagonales de graphène comme cela a été vérifié par d'autres auteurs [71,72]. Le réseau 6×6 correspond bien à une quasi-maille (maille vert) car les sommets ne sont pas équivalents par rapport au réseau de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$.

6.2 STM/AFM combinés

Dans cette partie, une monocouche de graphène épitaxié sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) est étudiée avec un microscope STM/AFM combiné, qui nous donnera des informations sur la topographie (AFM), la nappe d'iso-densité locale d'états électroniques au niveau de Fermi (STM) en simultanément avec la cartographie du courant tunnel moyen et du gradient de force.

6.2.1 Reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ à grande échelle

6.2.1.1 Image STM dynamique et cartographie en gradient de force

En travaillant avec une sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir et une régulation en Z basée sur un courant tunnel moyen constant $\langle I_T \rangle = 80$ pA, une image STM dynamique (**Figure 6.5a**) de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) recouverte de graphène et une cartographie du gradient de force (**Figure 6.5b**) ont été enregistrées de façon simultanée sous une tension de polarisation élevée $V_T = -0.5$ V.

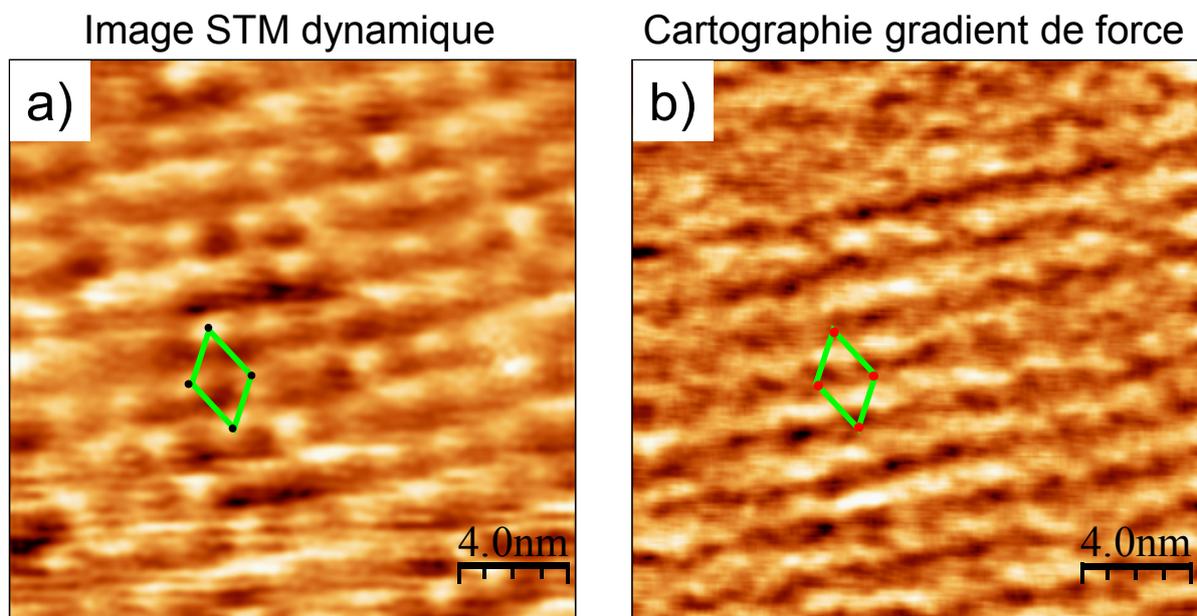


Figure 6.5: Image STM dynamique à courant tunnel moyen constant (a) et cartographie du gradient de force pointe-surface (b) du graphène épitaxié sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001). $\langle I_T \rangle = 80$ pA, $V_T = -0.5$ V, Amplitude d'oscillation = 0.15 nm, dynamique en hauteur Z: 0.17 nm, dynamique ne gradient de force $|\nabla F|$: [15.5-16.2] N/m.

L'image STM dynamique montre un réseau périodique hexagonal, représenté par la quasi-maille 6x6 du 6H-SiC(0001) (maille verte) avec un paramètre de réseau de 1.9 nm. Cette image qui est analogue aux images STM statique de la **figure 6.1** présente une ondulation superficielle de 66 ± 11 pm. De plus, la **figure 6.5b** montre une cartographie de la variation du gradient de force associée à l'interaction pointe-surface qui a été enregistrée de façon simultanée pendant le balayage de la pointe sur la surface en mode STM dynamique.

Cette cartographie du décalage en fréquence de résonance Δf toujours positif, indique une interaction globale répulsive entre la pointe et la surface. La dynamique de cette cartographie a été convertie en gradient de force. Comme l'amplitude d'oscillation est petite, la magnitude du gradient de force $|\nabla F_{ts}|$ a été calculée à partir de l'expression: $|\nabla F_{ts}| = 2k|\Delta f|/f_0$ (**équation 3.54, chapitre 3**) [108], où la raideur du bras libre du diapason est $k=8333$ N/m et la fréquence de résonance de la sonde loin de la surface est $f=31031$ Hz.

Cette cartographie montre aussi un réseau avec une période de 1.9 nm décrit par la quasi-maille 6x6 représentée par le losange vert. Le gradient de force varie entre 15.5 et 16.2 N/m, soit une dynamique associée à la maille 6x6 de 0.7 N/m. Cette cartographie révèle qu'une pointe STM développe un gradient de force de l'ordre de 15 N/m quand elle explore une surface de graphène épitaxié. De plus, ce gradient de force est modulé par la périodicité de la quasi-maille. Ainsi la pointe STM exerce sur la surface de graphène un gradient de force modulé qui probablement la déforme. En traçant une maille 6x6 au même endroit dans les deux images, nous remarquons que cette maille dans l'image STM dynamique, présente quatre bosses (points noirs), qui correspondent dans la cartographie du gradient de force, à des creux (points rouges). Ainsi les maxima dans l'image obtenue par STM dynamique ne correspondent pas aux maxima de la cartographie du gradient de force pour les conditions de régulation STM considérées.

6.2.1.2 Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen

Pour bien comprendre le décalage observé entre l'image STM dynamique et la cartographie du gradient de force, on a travaillé avec une sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir et une régulation en Z basée sur un décalage constant en fréquence de résonance (FM-AFM). On a ainsi obtenu la première topographie de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ du 6H-SiC (0001) recouverte de graphène (**Figure 6.6a**) qui montre bien l'ondulation superficielle de 87 ± 10 pm que présente la monocouche de graphène. Pendant l'acquisition de l'image AFM, une cartographie du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ a été enregistrée de façon simultanée sous -5 mV (**Figure 6.6c**). On a appliqué une tension de polarisation aussi faible à cause de la forte intensité du courant tunnel moyen mesurée et comprise entre 20 nA et 34 nA, qui est détectée pour un point de consigne de $\Delta f = +20$ Hz. Dans le mode AFM, l'observation d'un courant tunnel moyen n'a été possible qu'en travaillant dans le régime répulsif. La

topographie AFM montre aussi un réseau périodique de bosses associé à la quasi-maille 6x6 du 6H-SiC(0001) (losange vert) avec un paramètre de réseau égal à 1.9 nm. Les profils de hauteur et du courant tunnel moyen tracés sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 (maille vert) dans les images AFM et cartographie $\langle I_T \rangle$, montrent qu'il existe des variations différentes de contraste. Pour les valeurs maximales signalées par les nombres 1 à 5 dans le profil de hauteur (**Figure 6.6b**), il existe des valeurs minimales dans le profil de la cartographie $\langle I_T \rangle$ (**Figure 6.6d**). Une caractéristique particulière est la différence entre une partie du profil qui passe au milieu de deux protubérances de la topographie AFM et le profil simultané en $\langle I_T \rangle$. Le profil AFM peut être décrit comme une vallée (6) plane entre deux bosses (1 et 2) et le profil du courant tunnel moyen associé présente une forme asymétrique avec un contour contrasté qui présente deux saillies.

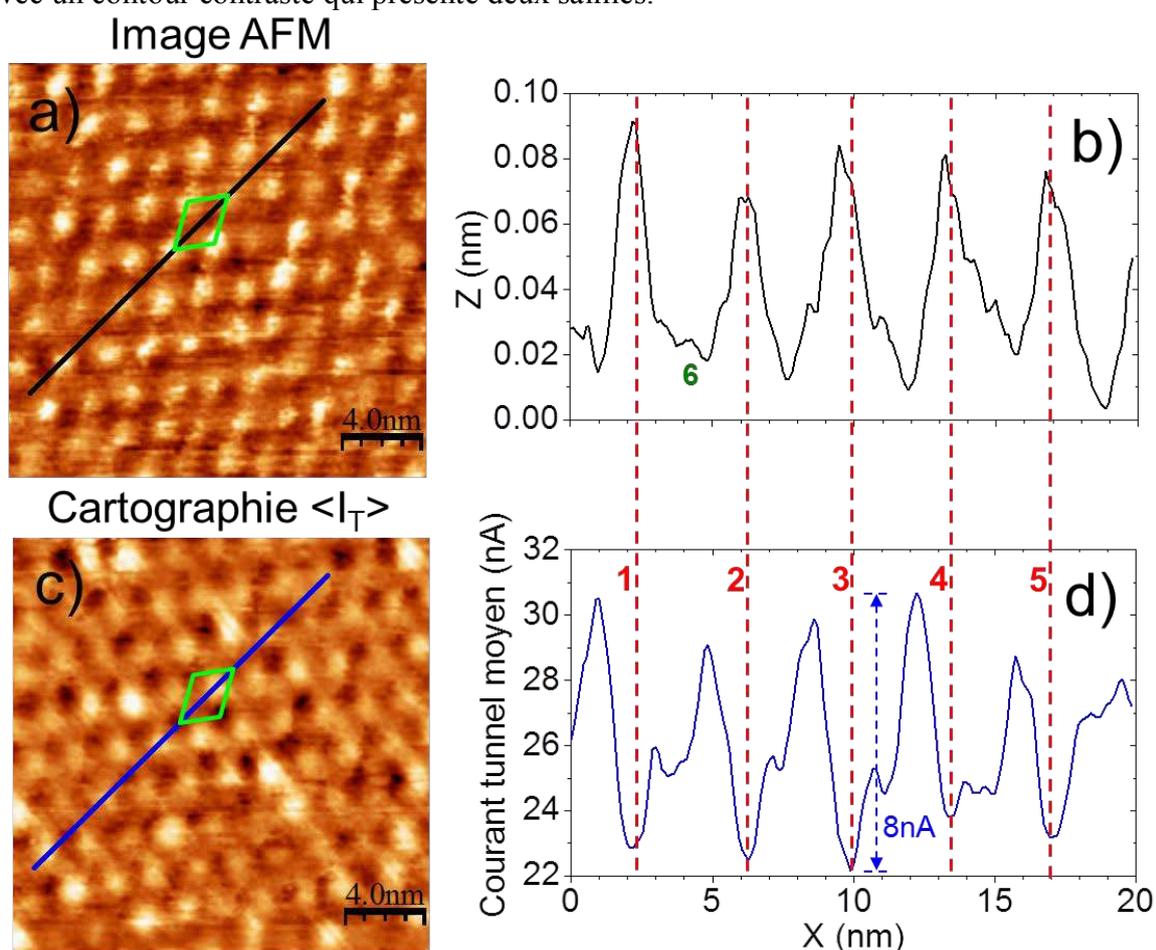


Figure 6.6: Image AFM de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ du 6H-SiC (0001) recouverte de graphène (a) et cartographie du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ (b). La maille en vert indique la quasi-maille 6x6. Profils (c et d) tracés de façon simultanée sur le long de la diagonale de la quasi-maille 6x6 du 6H-SiC(0001) dans l'image AFM et dans la cartographie en courant tunnel moyen. $\Delta f = +20$ Hz ($|\nabla F| = 10.75$ N/m), $\gamma = +7.33$ fN/ μ m, amplitude d'oscillation = 0.12 nm, $V_T = -5$ mV, dynamique en hauteur Z: 0.16 nm, $\langle I_T \rangle$: [20-34] nA, l'interaction est toujours majoritairement répulsive.

D'autre part, on a aussi obtenu la topographie AFM (**Figure 6.7a**) et la cartographie en courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ (**Figure 6.7c**) en changeant seulement la consigne du décalage en fréquence de résonance Δf . Avec la même tension de polarisation ($V_T = -5$ mV) et pour un point de consigne plus bas ($\Delta f = +15$ Hz), le courant tunnel moyen diminue et varie entre 16.2 nA et 26.2 nA. L'ondulation superficielle mesurée est 56 ± 6 pm. Les profils (P1) 'b' et 'd' montrés dans la **figure 6.7**, présentent le même comportement par rapport aux profils 'b' et 'd' de la **figure 6.6**; une bosse dans la topographie AFM correspond à un creux dans la cartographie $\langle I_T \rangle$ (positions 1 à 4) et cette cartographie $\langle I_T \rangle$ présente aussi un comportement asymétrique entre deux bosses voisines en AFM (position 5). On observe aussi une notable différence dans la dynamique du courant tunnel moyen des profils de la **figure 6.6d** et **figure 6.7d**.

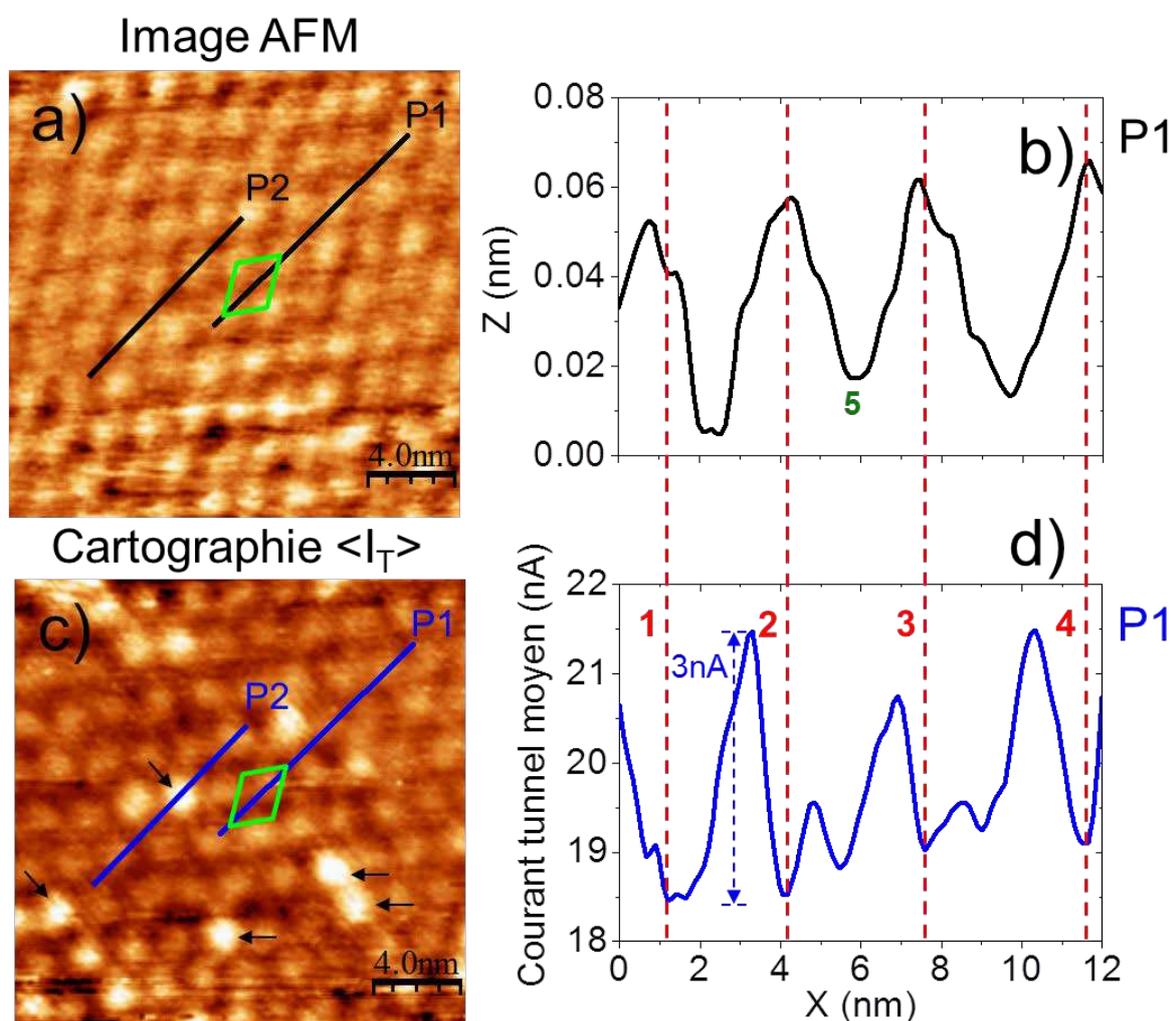


Figure 6.7: Image AFM (a) et cartographie du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ (b) de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ du 6H-SiC (0001) recouverte de graphène. La maille en vert indique la quasi-maille 6×6 . (c et d) Profils tracés de façon simultanée dans l'image AFM et dans la cartographie en courant tunnel moyen, sur le long de la diagonale de la quasi-maille 6×6 du 6H-SiC(0001). $\Delta f = +15$ Hz ($|\nabla F| = 8.06$ N/m), $\gamma = +5.50$ fN/ \sqrt{m} , amplitude d'oscillation = 0.12 nm, $V_T = -5$ mV, dynamique en hauteur Z: 0.16 nm, $\langle I_T \rangle$: [16.2-26.2] nA, l'interaction est toujours globalement répulsive.

Pour le point de consigne $\Delta f = +20$ Hz, la dynamique de $\langle I_T \rangle$ est ~ 8 nA avec une valeur moyenne de $\langle I_T \rangle_M = 26.2$ nA tandis que pour $\Delta f = +15$ Hz, la dynamique de $\langle I_T \rangle$ est ~ 3 nA avec une valeur moyenne de $\langle I_T \rangle_M = 19.9$ nA. Ce comportement est attendu dans le régime nettement répulsif ($z < a$, **Figure 3.6, chapitre 3**) parce que si on diminue la consigne du décalage en fréquence Δf positif, la régulation en Z éloigne la pointe de la surface avec comme conséquence que le gradient de force et le courant tunnel moyen diminuent. D'autre part, la topographie AFM (**Figure 6.7a**) montre une régularité dans la hauteur de bosses comme constaté dans les profils **6.7b** et **6.8a** qui montrent une ondulation superficielle similaire. Par contre il existe des bosses notables dans la cartographie $\langle I_T \rangle$, signalées par des flèches noires (**Figure 6.7c**), qui indiquent une forte DLEE au NF. Un profil (P2) du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$, (**Figure 6.8b**) tracé simultanément avec le profil topographique (P2, **Figure 6.8a**), montre une bosse en $\langle I_T \rangle$ supérieure de 6 nA par rapport au niveau moyen du $\langle I_T \rangle_M = 19.9$ nA (ligne rouge en tiret).

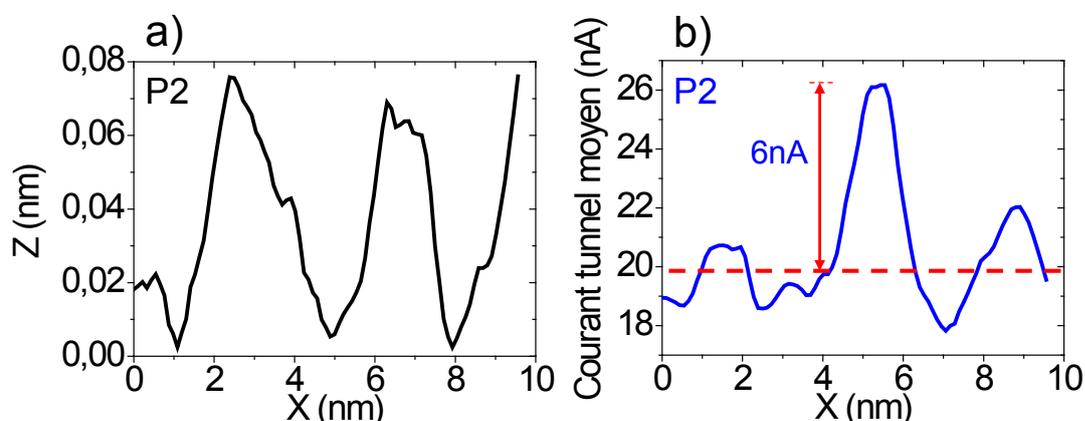


Figure 6.8: Profils topographique (a) et du courant tunnel moyen (b) sur le long la direction $[11]$ de la quasi-maille 6×6 (2).

Donc, en accord avec les profils topographiques similaires, on peut conclure que les défauts (bosses) observés dans la cartographie $\langle I_T \rangle$ ne sont pas liés à la topographie réelle de la surface. Ces défauts sont de nature purement électronique, comme le montre la cartographie $\langle I_T \rangle$ liée à la variation de la DLEE au NF. Le graphène qui recouvre la couche tampon présente localement une forte DLEE au NF qui est donc due à des défauts dans la couche tampon et/ou à l'interface couche tampon/SiC(0001). Ce sont ces modifications locales des propriétés électroniques du graphène qui sont détectées par STM.

Par ailleurs, les valeurs de l'ondulation superficielle topographique et la moyenne du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle_M$ pour différents points de consigne Δf (décalage en fréquence de résonance), sont rassemblées dans le **Tableau 6.1**:

Tableau 6.1

Δf (Hz)	Ondulation (pm)	$\langle I_T \rangle_M$ (nA)
+15	56 ± 6	19.9 ± 1.5
+20	87 ± 10	26.2 ± 4.0

Les valeurs de ce tableau sont représentées dans la **figure 6.9** et on peut constater que l'imagerie AFM obtenue avec des valeurs de Δf plus élevées, conduit à une amplitude d'ondulation superficielle et un courant tunnel moyen plus importants. Cette variation est due à la diminution de la distance pointe/surface provoquée par l'augmentation du gradient de force d'interaction entre la pointe et la surface.

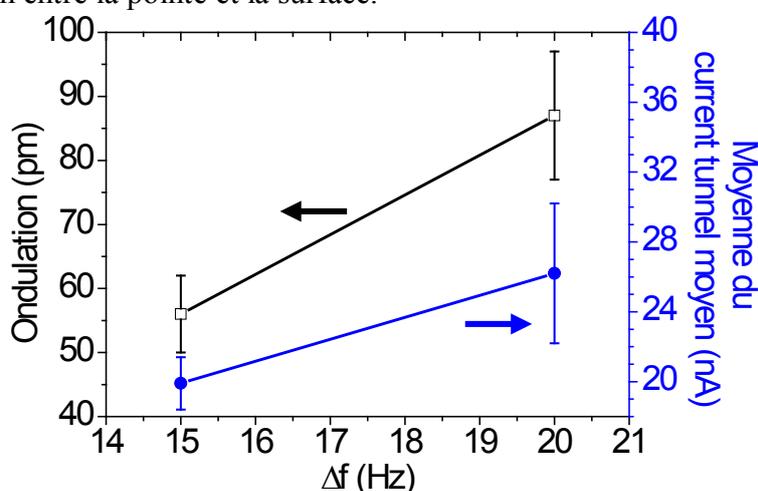


Figure 6.9: Ondulation superficielle et courant tunnel moyen pour différentes conditions d'imagerie en AFM ($\Delta f = +15$ Hz et $+20$ Hz).

En résumé, ces images AFM en mode globalement répulsif et STM à l'échelle nanométrique montrent que:

- La pointe d'un STM exerce un gradient de force modulé par la période de la quasi-maille sur la surface de graphène épitaxié. L'amplitude mesurée de l'ondulation superficielle du graphène épitaxié dépend du gradient de force d'interaction entre la pointe et la surface.
- Les topographies STM dynamique et AFM et leurs cartographies associées (en gradient de force et en courant tunnel moyen respectivement) présentent des contrastes inversés.
- Les défauts observés dans la cartographie en courant tunnel moyen ne sont pas d'origine topographique, mais purement électronique.

6.2.2 Reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R 30^\circ$ à petite échelle

6.2.2.1 Image STM dynamique et cartographie en gradient de force

Pour étudier en détail ce phénomène d'inversion de contraste, on a travaillé à une échelle plus petite avec la sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir. En travaillant à une tension de polarisation $V_T = -0.2$ V, l'image STM dynamique (à courant tunnel moyen constant) du

graphène épitaxié sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) est présentée dans la **figure 6.10a** avec une ondulation superficielle de 76 ± 7 pm. Dans cette image, on observe la coexistence de deux réseaux: a) La quasi-maille 6×6 du 6H-SiC(0001) (losange en vert), qui est positionné sur les bosses de l'image STM dynamique avec un paramètre de réseau de 1.9 nm. b) Le réseau plus petit est identifié à celui du graphène épitaxié et illustré par les petits hexagones noirs dont la périodicité entre centres des hexagones voisins est égale à 0.24 nm. Donc, l'image STM dynamique montre bien la maille du graphène acquise à basse tension tunnel, en accord avec nos résultats obtenus en mode STM statique. D'autre part, il faut remarquer que c'est la première fois qu'on obtient la maille du graphène sur 6H-SiC(0001) en mode STM dynamique sous vide et à température ambiante avec une sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir.

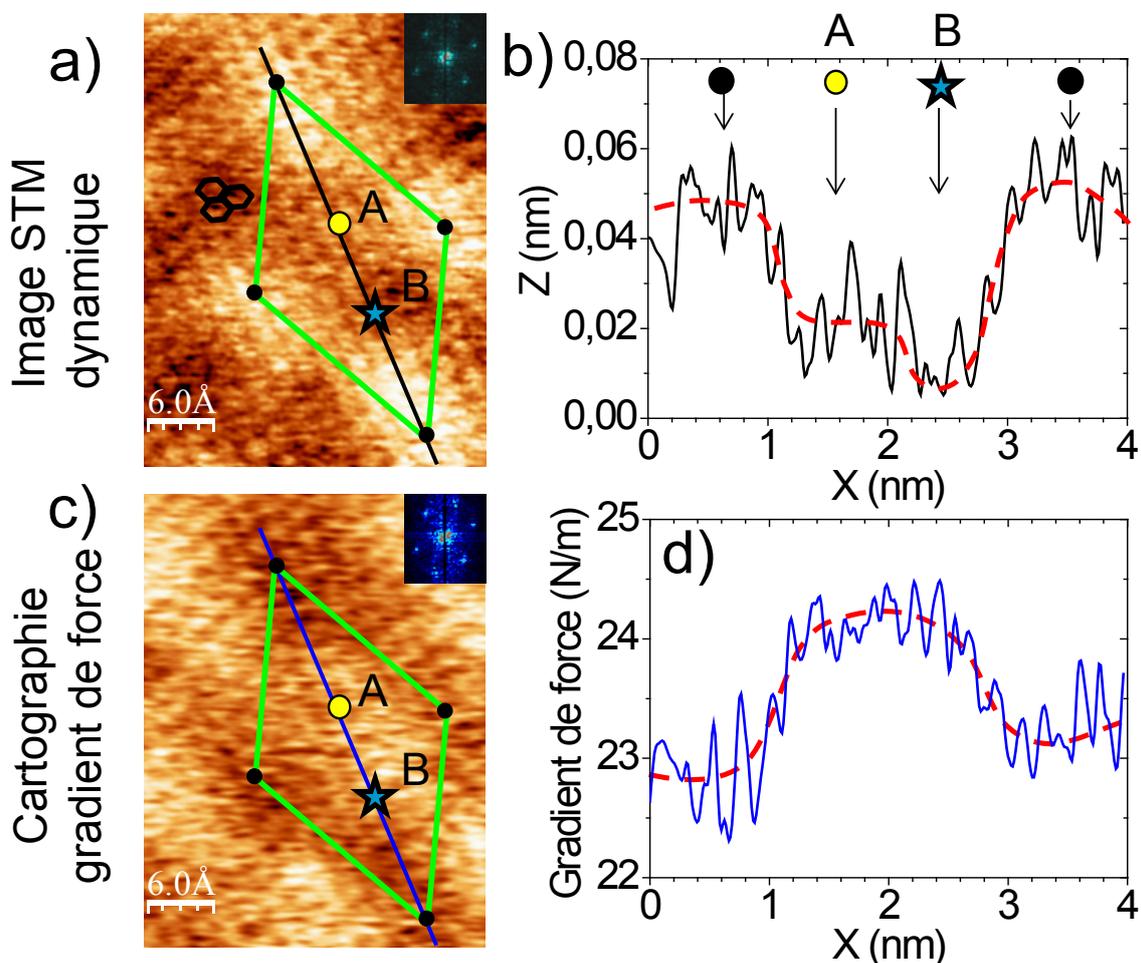


Figure 6.10: Image STM dynamique à courant tunnel moyen constant (a) et cartographie du gradient de force pointe-surface (c) du graphène épitaxié sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001). Le motif de points brillants arrangés de façon hexagonale présenté dans le détail de l'image STM dynamique et de la cartographie en gradient de force, représente la transformée de Fourier appliquée sur chaque image. Deux profils sont tracés de façon simultanée sur le long de la diagonale de la quasi-maille 6×6 du 6H-SiC(0001) dans l'image STM dynamique (b) et dans la cartographie du gradient de force (d). $\langle I_T \rangle = 40$ pA, $V_T = -0.2$ V (états pleins), amplitude d'oscillation = 0.16 nm, dynamique en hauteur Z: 0.1 nm, dynamique du gradient de force $|\nabla F|$: [22.0-25.5] N/m.

Quant à la cartographie de l'intensité du gradient de force (**Figure 6.10c**), on peut aussi différencier deux réseaux: le petit réseau dû au graphène mal défini dans cette cartographie et un autre réseau avec une période de 1.9 nm correspondant à la quasi-maille 6x6. La quasi-maille 6x6 représentée par le losange vert et tracé dans l'image STM dynamique, associe ses sommets à quatre bosses du réseau. En traçant ce losange au même endroit dans la cartographie du gradient de force, ses sommets correspondent à des creux et de cette façon on constate ici aussi une inversion de contraste. Avec l'application de la transformée du Fourier à ces deux images (détails dans les **figures 6.10 a et c**), on obtient un motif de points clairs arrangés de façon hexagonale déformé à cause de la dérive thermique et qui démontre la présence du graphène. Ces transformées de Fourier démontrent que le réseau de graphène apparaît aussi dans la cartographie de gradient de force. D'autre part, pour vérifier ce phénomène d'inversion de contraste en détail, on a tracé des profils sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 dans les deux images (**Figures 6.10 a et c**). La **figure 6.10b** sur l'image STM dynamique montre une forme asymétrique. Ce profil présente une bosse dans les sommets de la quasi-maille (pointe noires), une hauteur intermédiaire en 'A' et un creux en 'B'. Ces résultats sont compatibles avec les profils tracés dans les images STM statique (**Figures 6.3 b et d**) et aussi avec les profils extraits d'images par STM statique obtenues par Virojanadara [149].

6.2.2.2 Image AFM et cartographie en courant tunnel moyen

Afin d'étudier en détail le phénomène d'inversion entre les bosses présentées dans la topographie AFM et les creux observés dans la cartographie en courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$, on travaille à une échelle plus petite avec la même sonde qPlus équipée d'une pointe en Pt/Ir. La **figure 6.11a** montre une autre topographie FM-AFM enregistrée avec la cartographie $\langle I_T \rangle$ (**Figure 6.11b**) pour un point de consigne de $\Delta f = +20$ Hz (interaction pointe-surface répulsive) et la même tension de polarisation $V_T = -5$ mV. Alors que les deux images présentent la quasi-maille 6x6 de la couche tampon sous-jacente sur 6H-SiC(0001) (losange vert), la signature du graphène est observée seulement dans la cartographie $\langle I_T \rangle$ et non dans la topographie AFM. Cette topographie en AFM présente une amplitude d'ondulation superficielle de 72 ± 8 pm. On observe aussi dans la **figure 6.11a**, que les bosses de la topographie FM-AFM correspondent à des creux dans la cartographie $\langle I_T \rangle$ (**Figure 6.11b**). Remarquable est l'emplacement des maxima du courant tunnel moyen (équivalent au maxima DLEE au NF) dans la cartographie $\langle I_T \rangle$ (illustré par les étoiles bleues, **Figure 6.11b**): ils sont positionnés dans une moitié spécifique triangulaire de la quasi-maille 6x6.

On a tracé de façon simultanée les profils de l'image AFM (**Figure 6.11c**) et de la cartographie du courant tunnel moyen (**Figure 6.11d**) sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 du 6H-SiC(0001). Ces profils permettent d'observer en détail l'inversion entre une bosse dans la topographie AFM et un creux dans la cartographie $\langle I_T \rangle$.

D'autre part, le profil 'd' du courant tunnel moyen montre bien le comportement asymétrique du $\langle I_T \rangle$ entre deux bosses topographiques. Nous obtenons que les bosses topographiques en AFM sont décalées de ~ 1 nm sur le long de la direction [11] de la quasi-maille 6×6 , par rapport au maxima DLEE au NF dans la cartographie en courant tunnel moyen.

En résumé les principaux résultats obtenus sur le graphène épitaxié sur la surface reconstruite de 6H-SiC(0001) avec le microscope STM/AFM combiné à l'échelle du nanomètre confirment ceux obtenus à une échelle plus grande:

- La pointe d'un STM développe un gradient de force modulé lors de l'acquisition d'images topographiques même à faible courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle \sim 40$ pA.
- Il existe une inversion de contraste entre:
 - 1) L'image STM dynamique et la cartographie du gradient de force
 - 2) L'iso-densité d'état total (image AFM en mode répulsif) et la cartographie en courant tunnel moyen.

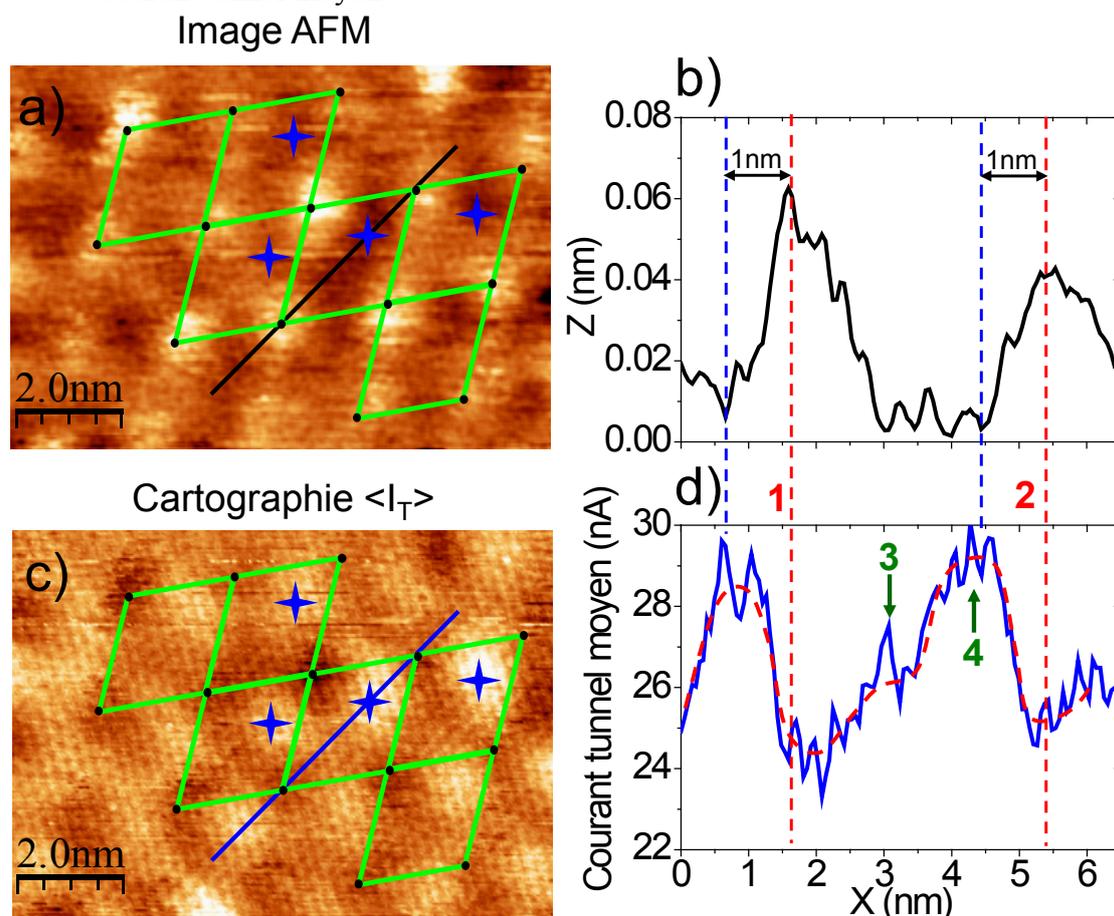


Figure 6.11: a) Image AFM de la reconstruction $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30^\circ$ du 6H-SiC (0001). b) Cartographie du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$. (c et d) Profils topographique et de courant tunnel moyen. $\Delta f = +20$ Hz ($|\nabla F| = 10.75$ N/m, $\gamma = +7.33$ fN/nm, amplitude d'oscillation = 0.12 nm, $V_T = -5$ mV, dynamique en hauteur Z: 0.12 nm, $\langle I_T \rangle$: [20-32] nA, l'interaction est toujours répulsive.

6.2.3 Discussion

Dans un premier temps, la topographie FM-AFM obtenue pour un décalage en fréquence de +20 Hz (régime répulsif), soit un gradient de force de 10.75 N/m, a permis de confirmer que la surface de graphène épitaxié sur la surface reconstruite de 6H-SiC(0001) n'est pas plane, mais présente des ondulations périodiques dont l'amplitude mesurée est de 87 ± 10 pm. Ce réseau qui possède un paramètre de 1.9nm est identifié avec celui de la quasi-maille 6x6. Filleter & Bennewitz [62] ont observé à l'aide d'un AFM conventionnel cette quasi-maille sur la même surface sans que le type d'interaction (attractif ou répulsif) soit précisé.

Dans nos mesures, on a constaté que l'interaction pointe-surface est globalement répulsive dans les deux modes STM dynamique et AFM pour obtenir un courant tunnel. En supposant que la pointe et la surface sont rigides et que la contribution des forces attractives pointe-surface est constante pendant un cycle d'oscillation (petite amplitude d'oscillation ~ 0.1 nm), pendant l'imagerie, la pointe de l'AFM en mode répulsif suit des profils d'iso-densité d'états totale (DET). Donc, l'image AFM obtenue est équivalente à la topographie réelle de la surface car la distance moyenne pointe/surface est maintenue constante pendant le balayage. Toutefois, l'approximation d'une surface de graphène rigide est discutable comme on le verra plus loin.

Pour de petites amplitudes d'oscillation de la pointe comprises entre 0.12 nm et 0.16 nm, on enregistre des gradients de force qui possèdent une valeur moyenne de 15.8 N/m et 23.8 N/m pendant l'imagerie en mode STM dynamique pour les conditions tunnel suivantes ($\langle I_T \rangle = 80$ pA, $V_T = -0.5$ V et $\langle I_T \rangle = 40$ pA, $V_T = -0.2$ V) respectivement. Dans le cas de l'imagerie en AFM, des gradients de force de 8.06 N/m et 10.75 N/m ont été utilisés comme valeurs de consigne. Ces gradients de force sont importants par rapport à ceux mesurés par Voloshina *et al.* [77] qui ont travaillé en mode hauteur constante sur une surface de graphène sur Ir(111). Leur cartographie en gradient de force montre une valeur typique de 2.21 N/m qui apparaît dans le régime nettement répulsif ($\Delta f = +1.02$ Hz). Les mesures de Dedkov ont été faites à température ambiante, $V_T = +50$ mV et pour des amplitudes d'oscillations de la pointe de: 0.1 nm et 0.3 nm avec une sonde très raide $k \sim 10^6$ N/m.

Le décalage entre les maxima DLEE au NF et ceux de la DET sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 (**Figures 6.11 c et d**), ne peut pas être induit par un effet de pointe (pointe asymétrique ou la présence d'un matériau isolant recouvrant partialement l'apex de la pointe) pour plusieurs raisons:

- 1) Ce décalage a été observé en utilisant une pointe en Pt/Ir. Pour les pointes en fibre de carbone on a observé un décalage entre les maxima DLEE au NF et ceux de la cartographie en gradient de force (**Figure 6.10**).

- 2) En changeant la direction de balayage, la position de maxima d'image STM par rapport au maxima de DET reste la même.
- 3) Le courant tunnel détecté est très fort dans le régime répulsif, ce qui indique que l'apex de la pointe est vraiment conducteur.
- 4) La symétrie des maxima de courant tunnel moyen correspond à celle attendue pour la quasi-maille 6x6.

6.2.3.1 Inversion de contraste: arguments pour proposer une modèle

Dans la suite, on présentera un modèle qui permettra de mieux comprendre l'origine des inversions de contraste observées entre les différentes images STM, AFM, cartographie en gradient de force et en courant tunnel moyen. Les profils schématiques donnés dans la **figure 6.12** montrent les variations de contraste obtenues expérimentalement. Les maxima des profils AFM et STM sont décalés par rapport aux profils de variations de $\langle I_T \rangle$ et gradient de force.

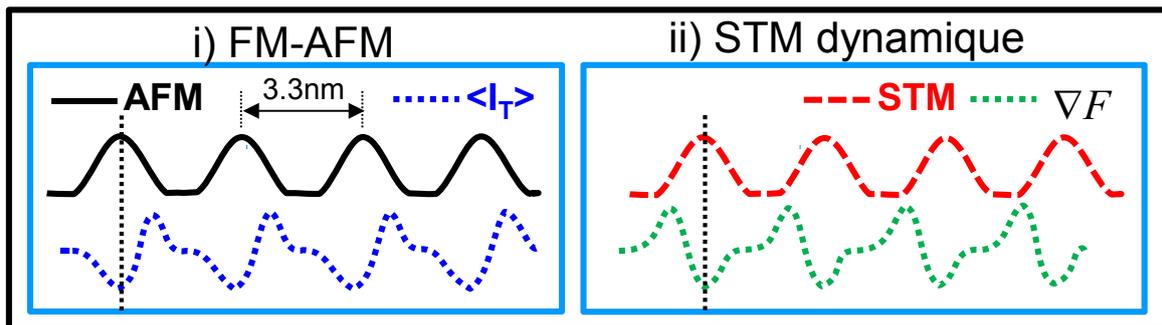


Figure 6.12: Diagrammes schématiques des profils extraits à partir des images AFM (courbe continue en noir) et STM dynamique (courbe tiret en rouge) avec les cartographies courant tunnel moyen (courbe pointillé bleue) et gradient de force (courbe pointillé verte) associées, qui permettent comprendre le décalage entre les profils STM dynamique et AFM.

Nous avons considéré deux modèles qualitatifs qui diffèrent par la position relative des maxima de la DET et de la DLEE au NF pour expliquer ces inversions de contraste.

6.2.3.2 Premier modèle

Dans ce modèle les maxima de la DLEE au NF et de la DET sont en phase. La trajectoire de la pointe en mode AFM, suit une nappe d'iso-densité d'états totale (DET) qui est représentée par la courbe continue en noir dans la **figure 6.13**. La courbe rouge en tiret représente l'iso-densité locale d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi (DLEE au NF). Pour le cas particulier où le relief de la DLEE au NF coïncide avec le relief de la DET (en phase) et en considérant des différences dans ses amplitudes ($A_{DLEE(NF)}=A_{DET}$, $A_{DLEE(NF)}<A_{DET}$, $A_{DLEE(NF)}>A_{DET}$), les profils pour le courant tunnel moyen présentent différents résultats:

B-i) Pour $A_{DLEE(NF)}=A_{DET}$, il n'y a pas de variation du courant tunnel moyen car la distance pointe-surface moyenne est maintenue constante par la régulation AFM. En conséquence, un profil du courant tunnel moyen plat (courbe bleue) doit être enregistré comme illustré par la ligne en pointillés bleus (**Figure 6.13-i**). Cependant, le profil du courant tunnel moyen extrait de nos résultats et représenté par la courbe en pointillés bleus dans la **figure 6.12-i**, qui révèle des variations du $\langle I_T \rangle$. Ces ondulations en $\langle I_T \rangle$ indiquent qu'il existe un écart entre la DLEE au NF (Image STM) et la DET (Image AFM). Dans ce modèle il existe deux possibilités: $A_{DLEE(NF)}<A_{DET}$ ou $A_{DLEE(NF)}>A_{DET}$.

B-ii) Pour $A_{DLEE(NF)}<A_{DET}$ (**Figure 6.13-ii**), dans le bosse topographique en AFM (courbe noire), la pointe se trouve à une distance loin de la courbe d'iso-DLEE au NF (courbe rouge) et en conséquence elle va détecter un bas courant tunnel par rapport à celle dans un creux topographique.

B-iii) Pour $A_{DLEE(NF)}>A_{DET}$ (**Figure 6.13-iii**), la courbe d'iso-DLEE au NF (courbe rouge) indique que elle se maintient constante à une distance plus loin d'un bosse topographique en AFM (courbe noire) et en conséquence la DLEE au NF sera forte dans ce bosse topographique, lequel se manifeste dans un incrément du courant tunnel moyen (courbe bleue).

Cependant, pour les deux cas précédents, le profil du courant tunnel est en phase avec le profil topographique et présente une forme symétrique. Comme nos mesures montrent un profil du courant tunnel asymétrique décalé par rapport à la topographie, nous déduisons que ce premier modèle n'est pas correct.

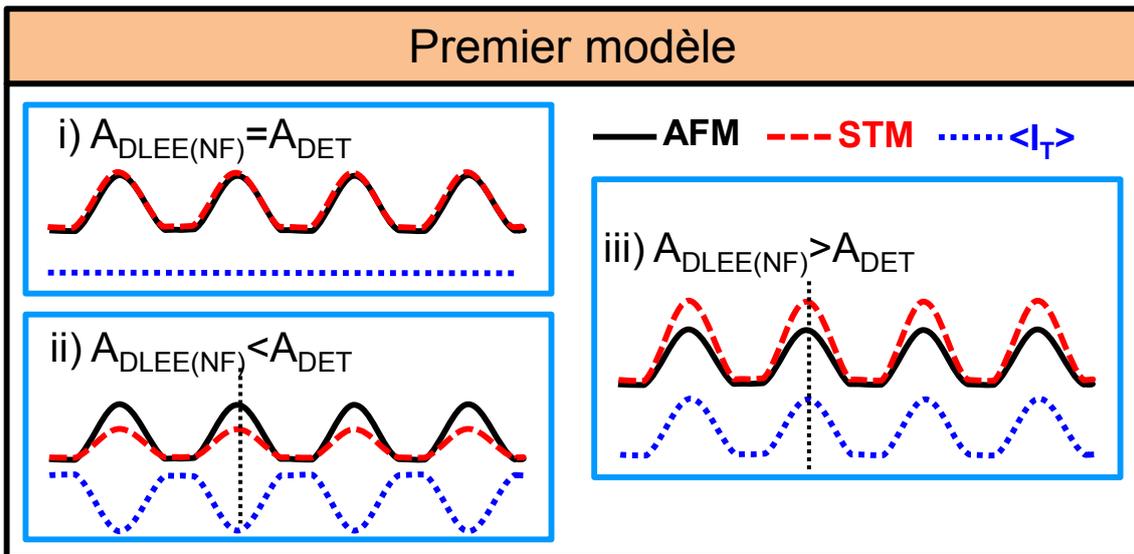


Figure 6.13: Cas d'un échantillon qui présente une surface où les modulations de la DET (courbe continue noire) et la DLEE au NF (courbe pointillée rouge) sont en phase avec des amplitudes de modulations différents.

6.2.3.3 Second modèle

Dans cet autre modèle, les maxima de DLEE au NF et DET sont décalés le long de la direction [11] de la quasi-maille 6x6. Les bosses topographiques en AFM sont décalées par rapport aux bosses dans l'image STM dynamique par la distance « s » entre les profils STM dynamique et AFM (Figure 6.14). En mode AFM (Figure 6.12-i) le profil topographique suit la courbe noire, la forme du profil $\langle I_T \rangle$ (courbe bleue) est liée au décalage des maxima. Pour la configuration montrée dans la figure 6.14, les bosses dans le profil $\langle I_T \rangle$ apparaissent décalées par rapport aux bosses du relief.

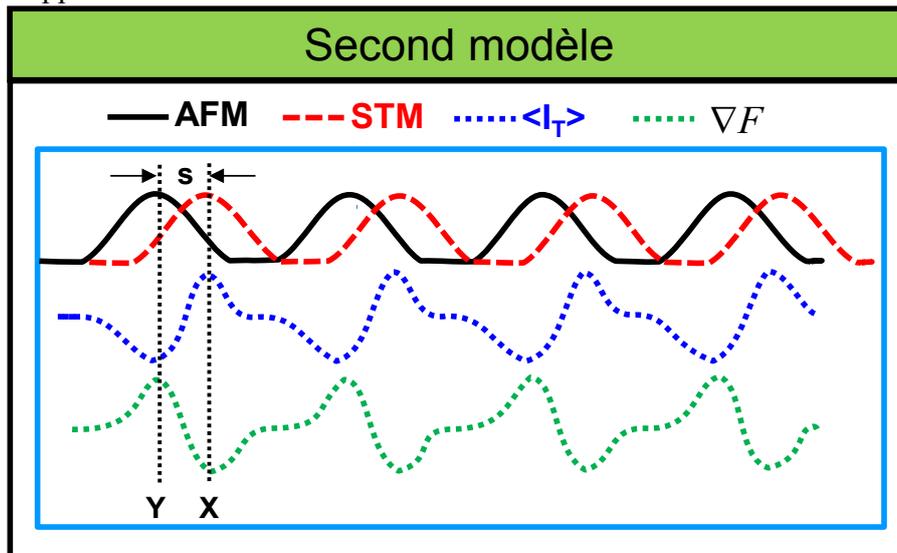


Figure 6.14: Profils AFM et STM dynamique décalés d'une distance 's'. Modulation du courant tunnel moyen $\langle I_T \rangle$ et du gradient de force $|\nabla F|$ lorsque la pointe suit les profils topographique AFM et STM dynamique respectivement. 'X' et 'Y' sont les positions de maxima DLEE au NF et DET.

Plus précisément, avec une distance pointe-surface 'd' et une DLEE au NF définies, le gradient de force en mode STM dynamique est minimum sur une bosse du profil STM dynamique (position X) indiquant que la pointe est loin de la surface. Ce résultat peut s'expliquer en supposant que, pour la même distance 'd', il existe une DLEE au NF élevée à la position 'X' de cette bosse STM, ce qui oblige la pointe à s'éloigner de la surface afin de trouver la DLEE au NF initiale. Cependant, lorsque la pointe se trouve à la position 'Y' du profil STM dynamique, le gradient de force est maximum. En effet, si la DLEE au NF, à la même distance pointe-surface 'd' en 'Y' est faible par rapport à sa valeur initiale, la pointe doit s'approcher de la surface jusqu'à trouver la valeur de la DLEE initiale ce qui a pour conséquence, d'augmenter le gradient de force.

Donc, la DLEE au NF est faible (forte) sur les bosses (entre deux bosses voisines) de la topographie AFM et la pointe se trouve loin de la surface au-dessus des bosses de l'image STM dynamique à cause de la forte DLEE au NF présente dans ces bosses.

6.2.3.4 Modèle proposé: Justification de l'origine des inversions de contraste

La **figure 6.15a** montre de façon qualitative, les propriétés du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) le long de la direction [11] d'une quasi-maille 6x6, qui ont été déduites de cette étude avec le microscope STM/AFM combiné. La courbe continue noire représente la surface de graphène épitaxié sur SiC(0001), la courbe bleue représente la couche tampon et les zones signalées en rouge sur la couche tampon possèdent les maxima de la DLEE au NF, qui sont responsables des inversions de contraste observées dans les images STM, AFM, et cartographies de courant tunnel moyen et de gradient de force du graphène épitaxié. Ce sont ces zones avec une forte DLEE au NF de la couche tampon qui influencent les propriétés du graphène épitaxié que sonde la pointe STM.

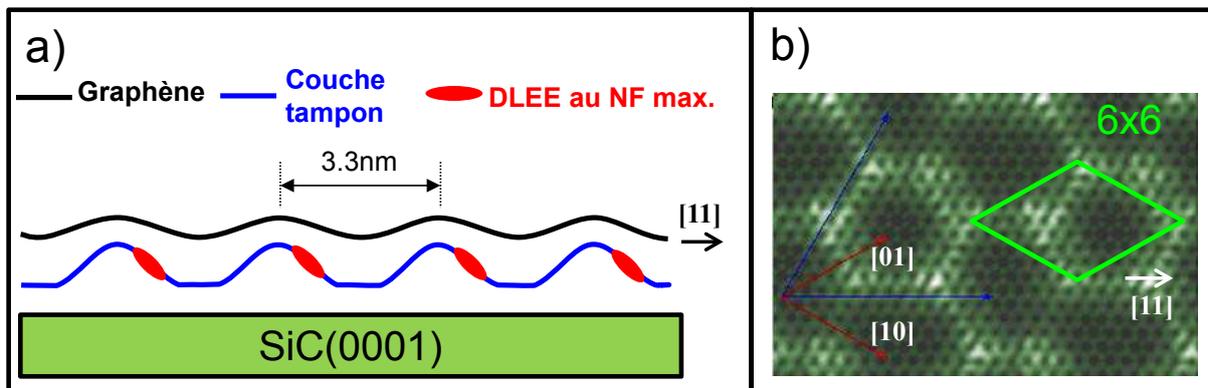


Figure 6.15: a) Modèle d'une surface de graphène (courbe noire), couche tampon (courbe bleue) et zones de maxima DLEE au NF sur la couche tampon (en rouge). b) La maille 6x6 (losange vert) relie les maxima de la DET dans l'image STM calculé par Kim et al. [71].

Ce sont donc les cartographies en gradient de force d'interaction et en courant tunnel moyen obtenues lors des enregistrements des images STM dynamique et FM-AFM respectivement, qui ont permis d'élucider l'origine de ces inversions de contraste. Cette analyse de toutes les données enregistrées durant ces études démontre qu'il **existe un décalage entre la topographie AFM (DET) et l'image STM (DLEE au NF) de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ recouverte de graphène**. Cette analyse illustre que le STM permet d'accéder seulement à la DLEE au NF et non à la topographie réelle de la surface, qui est donnée par l'AFM en mode répulsif. Giessibl *et al.* [74] ont fait le même constat dans leur étude des surfaces de HOPG à l'aide d'un STM/AFM combiné.

Ce modèle apparaît donc cohérent avec la simulation d'image STM proposée par Kim *et al.* [71] dans laquelle des portions de direction [11] présentent une forte DLEE (**Figure 6.15b**). En travaillant en mode STM dynamique ou statique, l'amplitude des ondulations superficielles mesurées du graphène sur la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001), sont légèrement supérieures à celles déduites des calculs *ab initio* effectuées par Kim *et al.* qui simulent une image STM [71]. De plus, l'amplitude du relief de la quasi-maille dans la topographie AFM est légèrement supérieure à celle de la densité de charge totale calculée par Varchon *et al.* [72].

Par ailleurs, des inversions de contraste observées sur le graphène épitaxié sur Si (0001) ont aussi été observées récemment par Voloshina *et al.* [77], entre les images STM à courant constant et la topographie AFM à décalage en fréquence constant acquises sur du graphène épitaxié sur Ir(111). Ils proposent que cette inversion de contraste soit due au substrat d'Ir(111) qui modifie localement les propriétés électroniques du graphène via la figure de moiré. La DLEE au NF du graphène périodiquement perturbée par le métal sous-jacent module la trajectoire de la pointe STM. Celle-ci s'avère plus sensible que celle de l'AFM à ces perturbations conduisant à l'inversion de contraste constatée par ces auteurs.

Toutefois, les mesures expérimentales du relief dans la quasi-maille dans les **figures 6.6 et 6.7** intègre une probable déformation du graphène pendant l'imagerie de la surface car la pointe appuie sur le graphène. En effet, nous avons noté la présence de gradients de force répulsive modulés (22.0-25.5 N/m) durant l'acquisition d'images STM dynamique (**Figure 6.10**) qui doivent induire une déformation locale et périodique du graphène. Les conséquences de cette déformation seront présentées dans le **chapitre 6.3.3**.

6.3 Graphène à haute résolution

Dans cette partie on va présenter des résultats concernant à la modulation superficielle du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) observée à l'échelle atomique en mode STM dynamique, qui montre une inversion de contraste avec la cartographie du gradient de force. A la fin on présentera une discussion sur l'origine de ces inversions de contraste et leurs conséquences sur les observations STM.

6.3.1 STM dynamique

La **figure 6.16a** représente une image STM dynamique avec deux types de structure. L'arrangement de larges protubérances associées à la reconstruction de la surface de 6H-SiC(0001) apparaît ici irrégulier (des losanges verts correspondant à la quasi-maille 6x6 sont reportés). Le réseau hexagonal avec une périodicité entre creux de 0.24nm montre bien la maille du graphène. Soulignons que la cartographie en gradient de force (**Figure 6.16d**) montre aussi un réseau hexagonal avec la même périodicité. Cette cartographie en gradient de force ($\Delta f > 0$) permet de vérifier que, pendant l'imagerie STM dynamique, l'interaction pointe-surface reste répulsive. Des profils ont été tracés de façon simultanée sur les directions $[\bar{1}2]$ (profil 1) et $[11]$ (profil 2) dans les images STM dynamique et cartographie en gradient de force (**Figure 6.16b,c,e,f**).

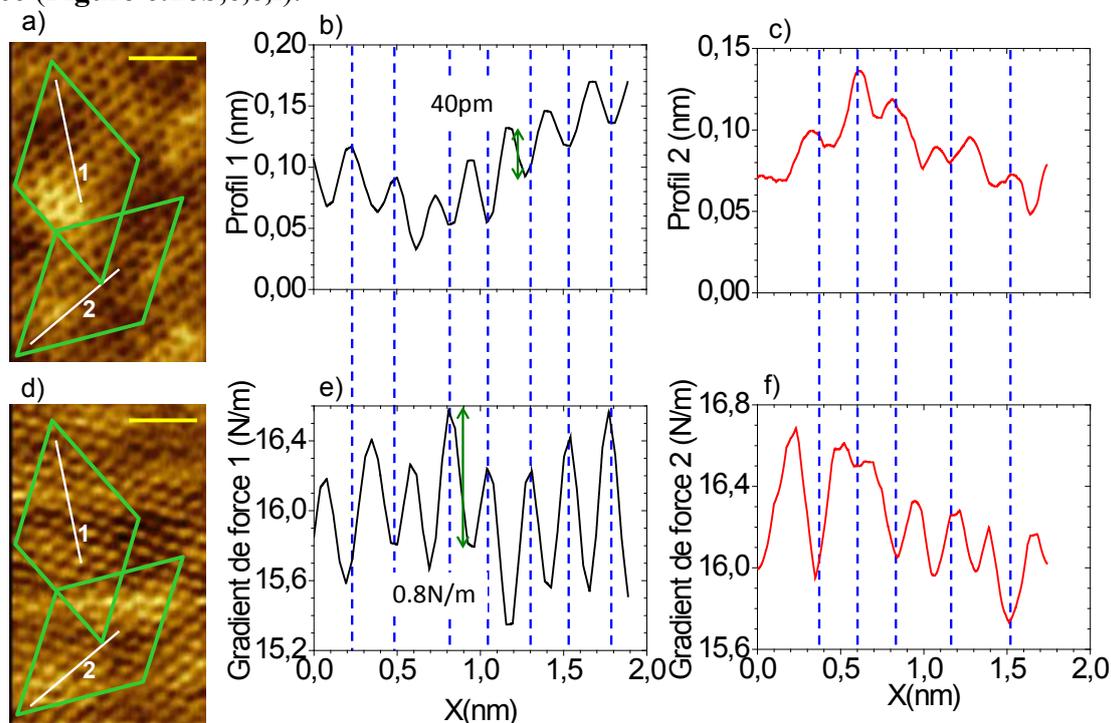


Figure 6.16: Image STM dynamique (a) et cartographie en gradient de force (d). Profils de hauteurs (b,c) et de gradient de force proportionnel au décalage en fréquence (e,f) tracés sur les adresse '1' et '2'. $\langle I_T \rangle = 50$ pA, $V_T = -0.3$ V (états pleins), amplitude d'oscillation = 0.13 nm. Dynamique en hauteur Z: 0.2 nm, dynamique du gradient de force $|\nabla F|$: [15.0-16.9] N/m (barre d'échelle jaune: 1 nm).

L'amplitude de l'ondulation superficielle du profil STM dynamique liée à la maille du graphène est 40 pm et pour le cas du profil gradient de force est de 0.8 N/m. Ces profils montrent une inversion de contraste, puisqu'une bosse (creux) du profil STM dynamique correspond à un creux (bosse) dans le profil cartographie gradient de force. Une explication de ces inversions sera proposée dans la section suivante.

6.3.2 Discussion

Pour simplifier notre analyse qualitative des résultats, dans les profils d'iso-DLEE au NF (courbe rouge) et du gradient de force (courbe verte) (**Figure 6.17**), on néglige les grandes ondulations du graphène qui sont liées à l'interaction avec la couche tampon. Ces profils ont été obtenus sur une trajectoire qui passe entre les centres des hexagones du réseau de graphène (ligne tiret en bleue). Dans une image STM du graphène sur un substrat isolant, le maxima de la DLEE au NF se superpose aux atomes de carbone [151]. Donc, pour expliquer l'inversion de contraste observée expérimentalement nous considérons un modèle où la DLEE et la DET sont en phase. Dans la **figure 6.17**, l'amplitude de l'ondulation suivie par la pointe en STM doit être supérieure à celle de l'ondulation suivie par la pointe en mode AFM pour reproduire nos observations. L'explication de l'inversion de contraste observée est donc, la suivante: lorsque la pointe se trouve dans un creux dans le profil STM, elle est plus près de la surface par rapport à une bosse du profil STM ($d_1 < d_2$) et elle subit, en conséquence, un gradient de force élevé. Par contre, si la pointe se trouve dans une bosse du profil STM, la pointe est loin de la surface et subit un gradient de force réduit.

Pour soutenir ce modèle, il faudrait obtenir la topographie AFM à haute résolution du graphène sur la surface reconstruite du 6H-SiC(0001) ce qui est difficile. Une autre façon plus accessible serait de varier les conditions tunnel en STM dynamique et de mesurer le gradient de force (proportionnel au décalage en fréquence Δf).

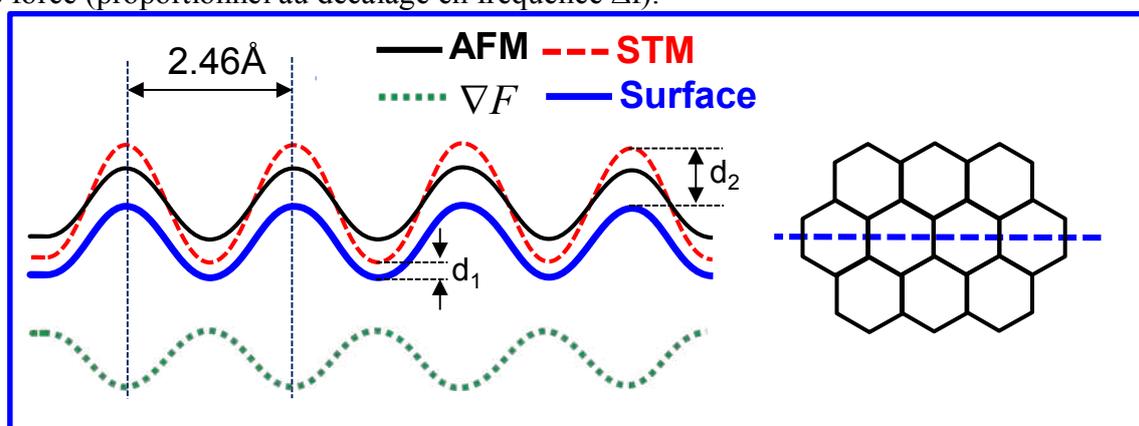


Figure 6.17: Profils d'iso-DLEE au NF (rouge) et du variation du gradient de force (verte) obtenus lorsque la pointe balaie la surface en mode STM dynamique, sur une direction qui passe entre les centres des hexagones du réseau de graphène (ligne tiret en bleue). Aussi les profils d'iso-DET (noir) et relief de la surface (bleue) sont représentés.

6.3.3 Déformation du graphène induite par la pointe sur l'imagerie STM

En considérant les travaux théoriques et expérimentaux (**Tableau 6.2**) relatifs au graphène sur la surface reconstruite du 6H-SiC(0001), on observe différentes amplitudes d'ondulation superficielle associée à la quasi-maille 6x6. Celles-ci sont plus fortes pour la couche tampon que pour le graphène épitaxié et ces différences peuvent influencer les données obtenues à l'aide du microscope à champ proche.

Tableau 6.2: Ondulations superficielles de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ (6R3-SiC) et du graphène sur la surface reconstruite du 6H-SiC(0001), mesurés par STM et AFM. T: Calcul théorique. E: Travaux expérimentaux. C_{p-p} : Ondulation crête à crête. C_{rms} : Ondulation moyenne quadratique. ($C_{p-p}=2\sqrt{2}C_{rms}$).

	6R3-SiC		6R3-SiC+graphène	
	STM (pm)	AFM (pm)	STM (pm)	AFM (pm)
(T)Varchon [72]		$C_{p-p}=120$		$C_{p-p}=40$
(T)Kim [71]			$C_{p-p}=34$	
(E)Chen [48] ^(a)	$C_{p-p}=150$			
(E)Brar [60] ^(b)			$C_{rms}=20$	
(E)Lauffer [54] ^(c)	$C_{rms}=30\pm 10$		$C_{rms}=12\pm 4$	
(E)Choi [43] ^(d)	$C_{rms}=26$		$C_{rms}=15$	
(E)José Morán (S)			$C_{p-p}=41\pm 3$ ⁽¹⁾	
(E)José Morán (D)			$C_{p-p}=76\pm 7$ ⁽²⁾	$C_{p-p}=87\pm 10$ ⁽³⁾

^(a) $V_T=2.5$ V, $I_T=0.2$ nA, RT-STM.

^(b) $V_T=1.0$ V, pointe 'W', LT-STM (4.8 K).

^(c) (6R3-SiC: $V_T=-0.54$ V, $I_T=8$ pA), (6R3-SiC+graphène: $V_T=-0.114$ V, $I_T=7$ pA), pointe 'PtIr', LT-STM (80 K).

^(d) $V_T=-2.0$ V, pointe 'W', RT-STM.

⁽¹⁾ STM Statique (S), $V_T=-50$ mV, $I_T=0.3$ nA, **Figure 6.2a**.

⁽²⁾ STM Dynamique (D), $V_T=-0.2$ V, $\langle I_T \rangle = 40$ pA, **Figure 6.8a**.

⁽³⁾ AFM, $\Delta f = +20$ Hz, amplitude d'oscillation = 0.12 nm, $V_T = -5$ mV, **Figure 6.6a**.

En considérant le calcul théorique de Varchon *et al.* [72] concernant à l'amplitude des ondulations pour la couche tampon et la monocouche de graphène et aussi le modèle présenté dans la **figure 6.15**, le profil tracé sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6 (**Figure 6.18**) montre qu'il existe une variation de la distance de séparation 'd' entre la couche tampon et la monocouche de graphène. Cela conduit à un couplage modulé entre la surface de graphène et la couche tampon. On observe que les distances entre bosses (d_1) et creux (d_2) diffèrent de 0.08 nm (~24% de la distance entre plans d'atomes de carbone dans le graphite (0.335 nm)). Dans ces conditions, la pointe STM balayant les zones de la couche tampon qui présentent un

6 Analyse par STM/AFM combiné du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001), à l'échelle du nanomètre maxima DLEE au NF (zones rouges) pourrait générer des images présentant des ondulations amplifiées dans le graphène épitaxié à cause de cette variation en distance.

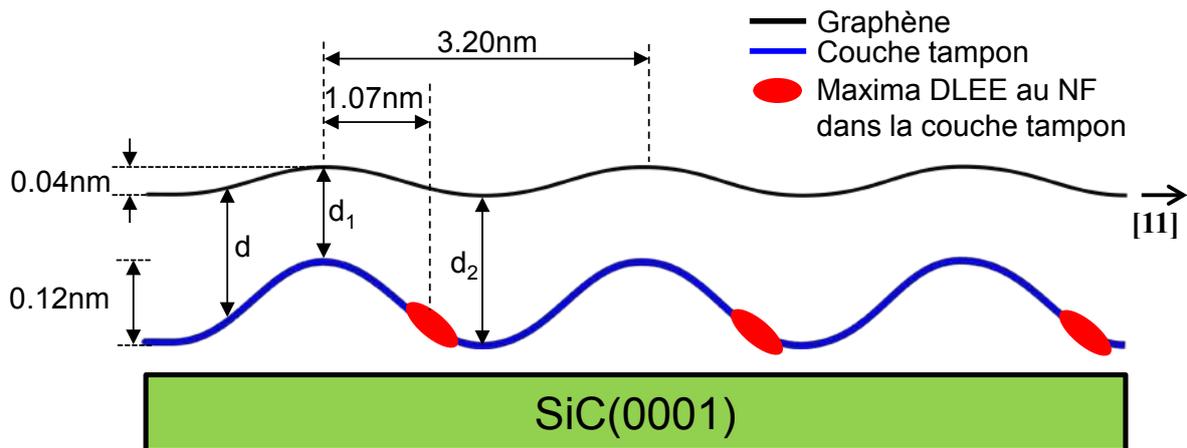


Figure 6.18: Représentation schématique du couplage de la surface de graphène au-dessus de la couche tampon. Les deux surfaces présentent différentes ondulations superficielles. Les zones de maxima de la DLEE au NF sont localisées dans la couche tampon (ellipses rouges) à une distance de 1.07 nm d'une bosse de cette couche.

6.3.3.1 Déformation du graphène

La couche tampon qui interagit fortement avec le substrat du SiC (à travers des liaisons covalentes Si-C localisées) peut être considérée, dans une première approximation, comme rigide tandis que le graphène interagissant avec la couche tampon par des forces de van der Waals peut se déformer.

En travaillant en mode AFM avec deux valeurs de consigne différents (+15 Hz et +20 Hz), on a mesuré deux amplitudes d'ondulation superficielles (56 et 87 pm respectivement voir **tableau 6.1**). Pour une pointe considérée comme rigide, ces résultats confortent la déformation de la surface de graphène induite par la pointe. Cette déformation du graphène peut affecter les images STM et AFM à deux niveaux. Le premier concerne l'apparence et le relief de la quasi-maille 6x6. L'autre niveau a trait au « relief » de la maille du graphène dans l'image STM.

6.3.3.2 Déformation du graphène et image de la quasi-maille 6x6

La **figure 6.19** montre un schéma de la déformation locale du graphène induite par la pointe AFM dans le régime répulsif avec une valeur de consigne Δf définie. Les courbes bleue et noire correspondent à la couche tampon et au graphène non déformé. La courbe verte montre la déformation locale du graphène et la courbe rouge représente la trajectoire suivie par l'apex de la pointe. La déformation, plus grande sur un creux du graphène que sur une bosse ($D_2 \gg D_1$), conduit à une amplitude d'ondulation superficielle plus grande (C_{p-p}) que celle du graphène non déformé (C_G) avec $C_{CT} > C_{GD} > C_G$ où $C_G = 0.04\text{nm}$ et $C_{CT} = 0.12\text{nm}$ [69].

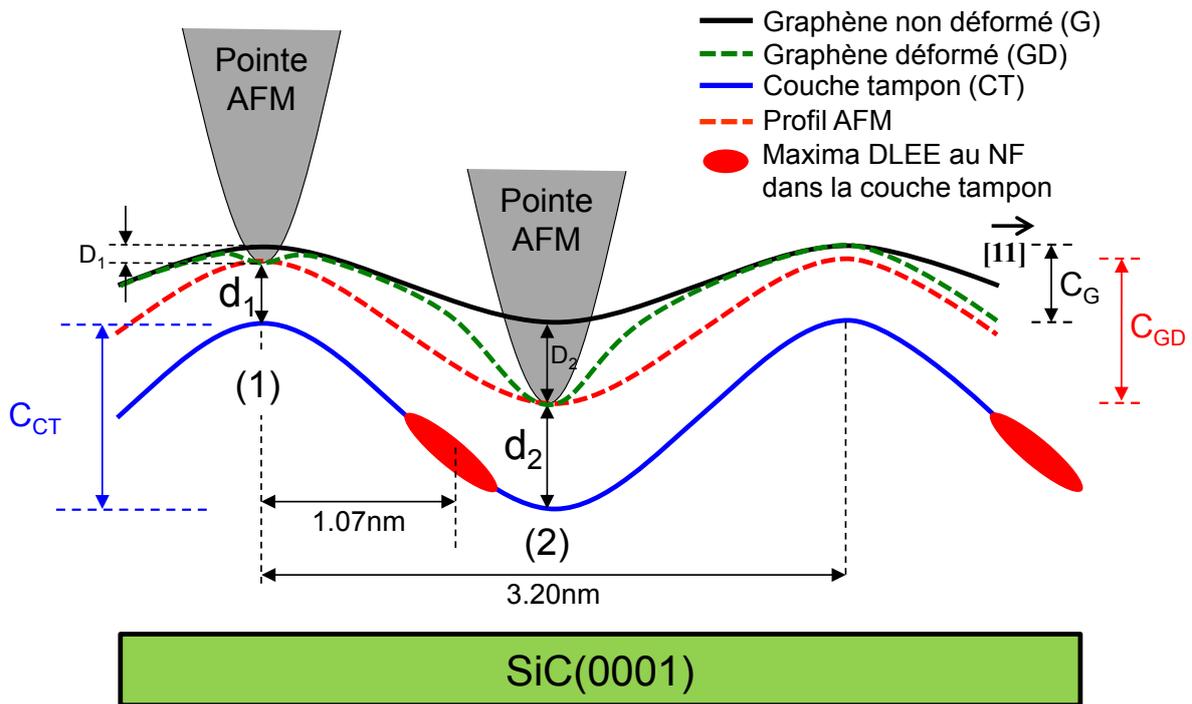


Figure 6.19: Représentation schématique de la déformation de la surface de graphène (au-dessus de la couche tampon) induit par la pointe AFM.

Cette déformation du graphène est amplifiée si la pointe AFM balaie la surface avec un gradient de force (valeur de consigne) plus élevé comme montré dans la **Figure 6.9**. En conséquence, la distance entre la couche tampon et le graphène déformé par la pointe varie avec le gradient de force appliqué. Dans ces conditions, la pointe STM sonde une DLEE au NF du graphène modifiée car le couplage électronique entre ces deux couches est localement augmenté.

Dans notre étude du graphène sur la surface reconstruite du 6H-SiC(0001), on a constaté que la pointe STM est toujours en interaction répulsive avec la surface de graphène même pour des courants tunnel de 10 pA. Nous avons aussi remarqué que, dans l'imagerie AFM du graphène/6H-SiC(0001), un courant tunnel apparaît lorsque la pointe entre en interaction répulsive avec la surface de graphène. Cette nécessité d'une interaction répulsive pour établir

un courant tunnel a été constatée pour les pointes en Pt/Ir et en fibre de carbone. Pendant l'imagerie en mode AFM avec des consignes de décalage en fréquence ' Δf ' de +20 Hz et +15 Hz, le courant tunnel moyen détecté varie entre 20-34 nA et 16.2-26.2 nA; ce comportement était attendu dans le régime nettement répulsif ($z < a$, **Figure 3.6, chapitre 3**). Ces forts courants détectés indiquent que la pointe se trouve très proche de la surface de graphène et donc, ce gradient de force d'interaction très fort (10.75 N/m et 8.06 N/m) peut provoquer une déformation locale élastique de la surface de graphène/6H-SiC(0001).

6.3.3.3 Déformation du graphène et imagerie de la maille de graphène

Cette déformation de la surface de graphène pourrait aussi expliquer les différentes modulations atomiques mesurées dans une image STM statique du graphène sur la surface reconstruite du 6H-SiC(0001) (**Figure 6.20a**). Une étude en détail de deux profils (1 et 2) tracés sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6, montrent une variation locale des petites ondulations atomiques du graphène. Il y a des maxima d'ondulation de ~ 10 pm au voisinage d'une bosse par rapport à un creux (ondulation ~ 2 pm) sur chaque profil comme cela est illustré sur la **figure 6.20b**. Pour le profil obtenu à partir d'une image en mode STM dynamique, ces résultats ne sont pas clairs, car le profil est un peu bruyant (**Figure 6.10b**).

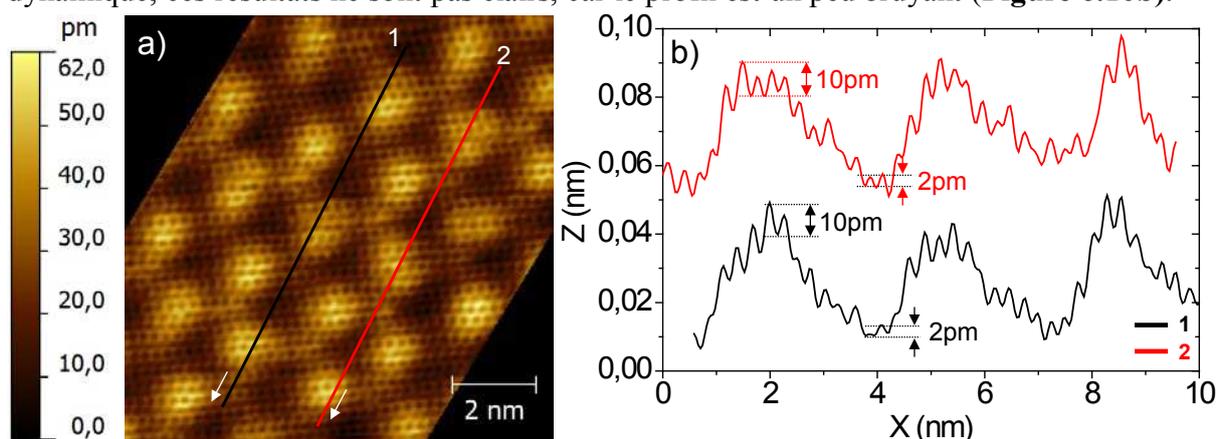


Figure 6.20: a) Image STM à courant tunnel constant. b) Profils tracés sur la direction [11] de la quasi-maille 6x6. c) Représentation de la surface de graphène au-dessus de la couche tampon sur SiC, les zones rouges présentent un maxima DLEE au NF. $I_T=300$ pA, $V_T=-50$ mV, dynamique en Z: 0.062 nm.

Ces maxima d'ondulation peuvent être liés à une déformation locale de la surface de graphène sur les zones de forte DLEE au NF (zones rouges, **Figure 6.18a**). Dans cette zone la pointe peut facilement déformer la couche de graphène car la distance entre le graphène et la couche tampon est supérieure à celle qu'on trouve dans le graphite. Dans cette hypothèse, la déformation du graphène amplifie l'ondulation de la DLEE au NF comme Soler *et al.* [81] l'ont décrit. Cette amplification de l'ondulation mesurée par STM est cohérente avec la faible ondulation mesurée dans les zones où la DLEE au NF est faible. Des mesures systématiques en fonction du courant tunnel devraient confirmer cet effet.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié à l'échelle nanométrique la surface de graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) avec le microscope STM/AFM combiné. Cette surface présente une reconstruction $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ et une quasi-maille 6×6 qui ont été identifiées sur des images obtenues pour différents modes d'opération du microscope: STM statique, STM dynamique et FM-AFM.

Au début de ce travail, la maille du graphène est imagée en mode STM statique en utilisant deux pointes de nature différente: Pt/Ir et fibre de carbone et nous avons vérifié la relation d'épitaxie avec la surface reconstruite du 6H-SiC(0001). Ces résultats ont permis de valider le bon fonctionnement du microscope à haute résolution et la préparation des échantillons.

En travaillant en mode STM dynamique, la quasi-maille 6×6 observée est similaire à celle identifiée en mode STM statique. Les images STM et AFM ainsi que les cartographies associées révèlent qu'un courant tunnel n'a pu être mesuré que pour une interaction globalement répulsive entre la pointe et la surface de graphène. Cela implique que le graphène subit localement un gradient de force de l'ordre de 10 N/m. On constate dans la cartographie en courant tunnel des zones présentant un maximum tandis que la topographie est régulière. De plus, on a trouvé des inversions de contraste entre les images STM dynamique et la cartographie associée en gradient de force. De façon similaire, une inversion de contraste entre la topographie AFM et la cartographie en courant tunnel a été constatée. L'analyse rigoureuse de ces profils tracés sur la direction $[11]$ de la quasi-maille dans les deux images STM et AFM avec leurs cartographies respectives, a permis d'expliquer l'origine de ses inversions de contraste. Le modèle proposé montre un décalage de 1 nm entre les maxima de la DLEE au NF et les bosses topographiques le long de la direction $[11]$ de la quasi-maille 6×6 due à la reconstruction de surface du 6H-SiC(0001).

On a constaté à partir des images STM statique et STM dynamique, une différence de contraste sur chaque triangle qui compose la quasi-maille 6×6 . Cette observation est cohérente avec les images STM expérimentales de Varchon [31] (aussi pour d'autres [37,52]) et avec les images STM simulées par Kim *et al.* [71] qui montrent que les deux triangles formant la quasi-maille 6×6 ne sont pas équivalents. De plus, l'analyse de nos images STM révèle que l'amplitude du relief mesurée de la maille du graphène varie le long de la direction $[11]$ de la quasi-maille 6×6 . Cette variation est probablement liée à la déformation du graphène induite par la pointe qui est en interaction répulsive lors de mesures. En conséquence, l'amplitude de cette déformation du graphène induite par la pointe varie le long de la direction $[11]$ en liaison avec la distance entre le graphène et la couche tampon. Cette amplitude apparaît plus importante dans les zones de forte DLEE au NF. Ces déformations du graphène à l'échelle de

6 Analyse par STM/AFM combiné du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001), à l'échelle du nanomètre

la quasi-maille 6x6 induites par la pointe STM ou AFM ne sont pas, pour l'instant, prise en compte dans les calculs théoriques du système complexe qu'est le graphène épitaxié sur la surface reconstruite de SiC(0001) ce qui rend délicate la comparaison de ces données.

Chapitre 7

Conclusion générale

7 Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur la structure et les propriétés électroniques du graphène épitaxié sur la surface reconstruite de 6H-SiC(0001) au moyen d'un microscope à sonde locale original combinant STM/AFM et fonctionnant sous UHV à température ambiante. Ce microscope basé sur un diapason en quartz en montage « qPlus » fonctionne suivant différents régimes. Le premier correspond au mode STM classique. Le second régime met en œuvre une pointe oscillante et, dans ce cas, le microscope fonctionne soit en mode STM dynamique avec une mesure simultanée des variations du gradient de force, soit en mode FM-AFM avec une mesure concomitante du courant tunnel moyen circulant entre la pointe et la surface. En travaillant avec de petites amplitudes d'oscillation de la pointe (sonde), comprises entre 0.04 nm et 0.2 nm, différentes images à haute résolution sont acquises avec une pointe suffisamment acérée et électriquement conductrice. Le fonctionnement de ce microscope STM/AFM combiné équipé d'une pointe conductrice mis au point au laboratoire est détaillé dans le chapitre 3.

Un état des connaissances sur le graphène épitaxié sur SiC(0001) montre l'existence de nombreux résultats expérimentaux et théoriques qui s'accordent pour décrire la croissance du graphène sur une autre couche d'atomes de carbone appelée couche tampon. Celle-ci, présente des ondulations périodiques causées par la formation locale de liaisons covalentes avec la surface de SiC(0001). Cependant la topographie réelle du système complexe que représente la surface de graphène recouvrant les ondulations de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC(0001) n'apparaît pas clairement. L'exploration de cette surface particulière au moyen du microscope STM/AFM combiné apporte de nouvelles informations qui sont rapportées dans les chapitres 5 et 6.

Dans le chapitre 4 sont présentés les résultats obtenus après l'optimisation du protocole de fabrication des pointes utilisées comme sonde dans le microscope STM/AFM combiné. En effet, on a constaté que l'apex de la pointe joue un rôle critique dans la qualité des résultats obtenus à l'aide de ce microscope. L'obtention d'images STM/AFM à haute résolution passe par une pointe qui doit être conductrice et aussi présenter un rayon d'apex le plus petit possible. Des protocoles d'attaque électrochimique contrôlée ont été mis au point pour fabriquer des pointes de géométrie reproductible à partir de fils en Pt/Ir et en fibre de carbone. Pour les pointes en Pt/Ir, la méthode utilisée produit des pointes avec un rayon d'apex de quelques nanomètres ($R < 10$ nm). Pour les pointes en fibre de carbone, le rayon d'apex est typiquement < 12 nm sans la présence d'une couche pouvant être isolante autour de l'apex. Cette caractérisation des pointes est réalisée par microscopie électronique à balayage ou à transmission et par émission électronique par effet de champ (Fowler-Nordheim). Les pointes en Pt/Ir conduisent, en général, aux images de graphène épitaxié sur la surface de SiC(0001), les mieux résolues par rapport aux résultats en utilisant la fibre de carbone.

Les chapitres 5 et 6 rapportent les résultats obtenus sur la surface reconstruite du SiC(0001) recouverte ou non de graphène épitaxié ainsi que les discussions associées. Deux types d'échantillons ont été étudiés durant cette thèse. Pour le premier type, les échantillons obtenus par recuit sous vide à partir du substrat de SiC(0001) présentent des terrasses de petite taille qui apparaissent dans les images STM lisses (couvertes de graphène) ou rugueuses. Par contre, les échantillons de graphène préparés par recuit sous argon à haute pression, qui correspondent au second type d'échantillon, montrent de grandes terrasses essentiellement recouvertes de graphène.

Le chapitre 5 se focalise sur les propriétés à l'échelle de la dizaine de nanomètres, de ces échantillons et la mesure des hauteurs de marche soit en mode STM ou AFM. L'étude du premier type d'échantillon, qui présente des terrasses lisses et rugueuses, montre que l'image STM ne donne pas toujours la vraie hauteur de marche superficielle. En comparant les différentes informations issues du microscope STM/AFM combiné, on obtient une description détaillée des propriétés des échantillons constitués de différentes terrasses. Ainsi, quand les terrasses sont équivalentes, de la même nature physico-chimique, les images STM reflètent la topographie de la surface comme celles obtenues par l'AFM et donc, la mesure de hauteur de marche en STM est correcte. De même, lorsque les terrasses présentent une légère différence dans la densité locale des états électroniques (DLEE) au niveau de Fermi (NF), le STM reproduit la topographie de la surface. C'est le cas avec des marches séparant une monocouche d'une bicouche de graphène. Par contre, pour le cas de terrasses qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes, l'image STM ne correspond pas nécessairement à la topographie réelle de la surface. Celle-ci est donnée absolument par la topographie en FM-AFM en mode répulsif qui reproduit la densité d'états totale (DET). En effet, sur une surface qui présente des terrasses lisses et rugueuses voisines, on a constaté une inversion de contraste entre les images STM et la cartographie en gradient de force. De la même façon, une topographie AFM et la cartographie en courant tunnel moyen associée peuvent présenter une inversion de contraste. Ces inversions de contraste sont liées au fait que les trajectoires que suit la pointe en mode STM ou AFM ne sont pas identiques lorsque la pointe balaie deux terrasses qui présentent des propriétés physico-chimiques différentes. Ainsi la cartographie $\langle I_T \rangle$ a montré que la DLEE au NF de la terrasse lisse est plus forte que sur certaines zones de la terrasse rugueuse. Cette différence est confirmée par des mesures spectroscopiques $I = f(V)$, qui révèle un gap de ~ 0.8 eV sur des creux de la terrasse rugueuse de l'image STM, tandis que la même mesure sur le graphène (terrasses lisses) ne présente pas ce gap. Cette analyse permet de proposer un modèle de terrasses apparaissant rugueuses dans l'image STM qui sont constituées de fragments de monocouche de carbone alternativement cristallisés et mal cristallisés. Ce chapitre rappelle qu'il faut donc être attentif, lors de mesure de hauteurs de marche par STM, à la nature chimique des terrasses considérées.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude, à haute résolution, de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du 6H-SiC(0001) recouverte de graphène avec le microscope STM/AFM combiné. Les résultats obtenus conduisent à une nouvelle description de cette surface. En particulier, nous montrons que les maxima de la topographie du graphène ne se superposent pas avec les zones associées aux maxima de la DLEE au NF.

Dans un premier temps, nous avons validé la préparation des échantillons en imageant par STM statique, la structure du graphène épitaxié sur la surface reconstruite de SiC(0001) obtenue par différentes équipes. Notons que la maille élémentaire du graphène est résolue dans les images STM en utilisant des pointes fabriquées à partir de fils de Pt/Ir et de fibre de carbone. La quasi-maille 6×6 et la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$, qui présentent un paramètre de réseau de 1.9 nm et 3.3 nm respectivement, sont clairement identifiées. En imageant à la fois la maille reconstruite $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ et celle du graphène on vérifie directement la relation d'épitaxie du graphène sur cette reconstruction (13 mailles de graphène correspondent à un côté de la maille reconstruite).

Dans un deuxième temps, l'étude par FM-AFM en mode répulsif révèle la structure périodique de la surface reconstruite de SiC(0001). L'amplitude de l'ondulation superficielle mesurée dans la quasi-maille 6×6 qui varie entre 56 pm et 87 pm suivant la valeur choisie du décalage en fréquence (+15 Hz et +20 Hz) est significativement supérieure à celle donnée par les calculs théoriques de Varchon *et al.* (40 pm) [72]. Les images obtenues par STM dynamique apparaissent identiques à celles acquises en mode STM statique puisqu'elles montrent clairement le graphène épitaxié recouvrant la quasi-maille 6×6 de la surface reconstruite du SiC(0001). La comparaison des images STM et AFM avec les cartographies associées en gradient de force et en courant tunnel moyen, révèle des variations inattendues de contraste dans les images. Les profils tracés le long de la direction [11] de la quasi-maille 6×6 de la surface reconstruite du SiC(0001) montrent bien ces variations. L'analyse rigoureuse de ces profils a permis de construire un modèle qualitatif qui montre que les maxima des nappes d'iso-densité locale d'états électroniques au niveau de Fermi (image STM) apparaissent décalés de ~ 1 nm le long de la direction [11] de la quasi-maille 6×6 par rapport aux maxima des nappes d'iso-densité d'états totaux (Topographie AFM). Il est difficile de comparer ce résultat original avec les calculs théoriques disponibles qui présentent la seule cartographie de la densité d'états totale (Varchon *et al.* [72]) ou une image STM simulée (Kim *et al.* [71]). Toutefois, le modèle qualitatif que nous proposons apparaît compatible avec l'image STM simulée de Kim *et al.* [71] dans laquelle une bande de forte DLEE au NF est présente le long de la direction [11]. La dernière partie de ce chapitre concerne les conséquences de la déformation du graphène induite par la pointe due à la différence d'amplitude d'ondulation le long de la direction [11] entre le graphène et la couche tampon sur les propriétés mesurées par STM ou AFM. Comme l'interaction entre la pointe STM-AFM et le graphène est répulsive, cette variation de distance favorise une distorsion du graphène. Dans ces conditions, deux

types d'effet sont discutés. Le premier concerne l'augmentation de l'amplitude d'ondulation dans les images STM de la quasi-maille 6x6 résultant d'un couplage électronique augmenté entre graphène et couche tampon induit par la pointe. Ces déformations induites sont donc à considérer lors de la comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation théorique de ces systèmes. Le second effet a trait au relief du réseau de graphène observé dans les images STM des quasi-mailles 6x6 qui pourrait être modulé en amplitude le long de cette direction [11]. Cela est observé dans les images en STM statique mais apparaît moins clairement dans les images acquises par STM dynamique. La confirmation de ces deux effets par des explorations systématiques validerait le modèle proposé et permettrait d'améliorer la modélisation des propriétés électroniques de ce système complexe. C'est une des pistes de travail sur ce système à suivre dans les prochains mois en collaboration avec des théoriciens.

Au-delà de cette perspective à court terme, cette étude a clairement démontré l'intérêt du microscope STM/AFM combiné pour explorer un système aussi complexe que le graphène épitaxié sur la surface reconstruite de SiC(0001). La comparaison des différentes images acquises simultanément et relatives à différentes propriétés de la surface qui s'est avérée extrêmement fructueuse, pourrait être mise en œuvre pour étudier l'adsorption de molécules auto-organisées susceptibles de modifier localement la densité d'états électroniques du graphène épitaxié sur SiC(0001). Cette thématique apparaît séduisante pour une perspective à moyen terme.

Annexes

A Le facteur de qualité d'un résonateur

Il est défini comme:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energie stockée moyenne}}{\text{Energie dépensée dans un période}} = 2\pi \frac{\langle E \rangle}{|E_d|} \quad (1)$$

où $\langle E \rangle$ est l'énergie stockée moyenne dans le système et $|E_d|$ l'énergie moyenne dépensée à chaque période d'oscillation.

A partir de la définition (1) on arrive à l'expression (2) du facteur de qualité pour un oscillateur harmonique amorti, donnée par:

$$Q(\omega) = \frac{\omega^2 + \omega_0^2}{2\gamma\omega} \quad (2)$$

ω est la pulsation de la signal d'excitation, γ est le coefficient d'amortissement du milieu, ω_0 et ω_r sont les pulsations de résonances du résonateur sans dissipation et avec dissipation.

Si $\omega_0 \gg \frac{\gamma}{2}$, le facteur de qualité évalué à la fréquence de résonance $f = f_r = 2\pi\omega_r$ du système

donne le suivant résultat: $\omega = \omega_r = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{2}} \cong \omega_0$ (Avec $\omega_r = 2\pi f_r$ et $\omega_0 = 2\pi f_0$)

$$Q = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (3)$$

Pratiquement, le facteur de qualité de la sonde qPlus est déduit de deux types de mesure expérimentale:

a) Réponse en fréquence du résonateur

$Q = \frac{f_r}{\Delta f}$, où f_r est la fréquence de résonance de cette résonateur. f_r et Δf sont obtenues à

partir de la courbe 'amplitude d'oscillation vs fréquence', où l'amplitude d'oscillation est maximale à f_r et Δf est la variation en fréquence ($f_2 - f_1$) lorsque l'amplitude est:

$$A = \frac{A_{\max}}{\sqrt{2}} \quad (\text{Figure A.1a})$$

b) Courbe phase vs fréquence

Le facteur de qualité est déterminé par la pente de la courbe: déphasage φ vs fréquence (Figure A.1b).

$$\frac{d\varphi}{df}(f_r) = -\frac{2Q}{f_r} \quad (4)$$

Donc si le facteur qualité Q est élevé, il y a moins d'énergie dépensé dans l'environnement, la largeur Δf est plus petite et la phase varie rapidement au voisinage de la fréquence de résonance f_r . Des valeurs élevées de Q sont souhaitables pour réduire le bruit thermique et le bruit de l'oscillateur [152]. Dans le cas de notre résonateur (le capteur qPlus) nous obtenons des facteurs de qualité dans la gamme [1000-3000].

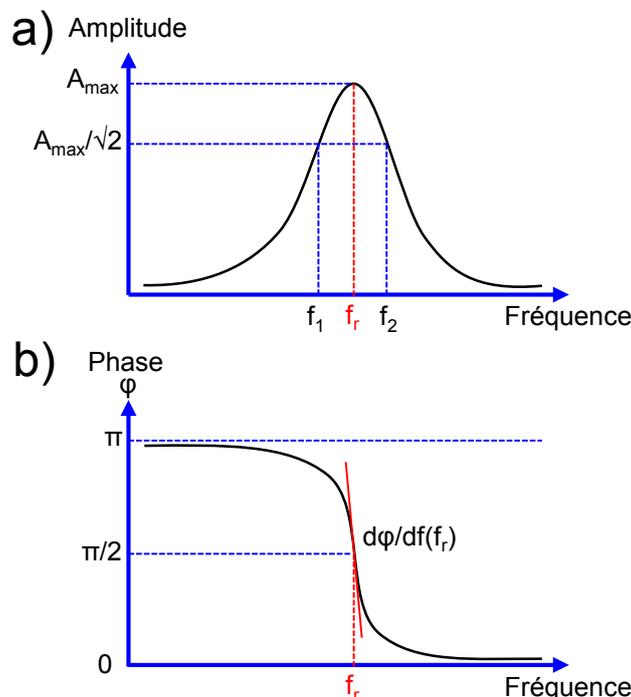


Figure A.1: a) Courbe Amplitude d'oscillation vs. fréquence et b) phase vs. fréquence pour déterminer le facteur de qualité d'un résonateur.

B Fonction hypergéométrique confluyente de Kummer

Cette fonction est utilisée pour calculé l'intensité moyenne du courant tunnel lors d'observation en STM dynamique. Elle est décrite par Abramowitz et Stegun dans le chapitre 13 'Confluent hypergeometric Functions' (Pag. 504 et 505, 13.1.2 et 13.2.1) de la référence [119].

La fonction de Kummer est décrite par:

$$M(a, b, z) = 1 + \frac{az}{b} + \frac{(a)_2 z^2}{(b)_2 2!} + \dots + \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!} + \dots \quad (5)$$

où: $(a)_n = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1)$, $(a)_0 = 1$

Pour le cas qui nous concerne: $a, b > 0$

$$M(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)\Gamma(a)} \int_0^1 e^{zt} t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} dt \quad (6)$$

Pour évaluer $M(a,b,z)$ avec $a=1/2$ et $b=1$, l'expression (1) se transforme en:

$$M(1/2,1,z) = \frac{\Gamma(1)}{\Gamma(1/2)\Gamma(1/2)} \int_0^1 e^{zt} t^{-1/2} (1-t)^{-1/2} dt \quad (7)$$

Pour le courant tunnel moyen on obtient l'expression suivante:

$$\langle I_t(z, A) \rangle = I_t(z, 0) M(1/2, 1, -4k_t A) = I_t(z, 0) / a \quad (8)$$

où $I_t(z, 0)$ représente le courant tunnel quand la pointe n'oscille pas et $a=1/M(1/2, 1, z)$. Pour différentes amplitudes d'oscillation entre 1-50 Å, le **tableau B.1**, montre les valeurs de cette la fonction de Kummer fonction $M(1/2, 1, z)$, $z = -4k_t A$ et $k_t \approx 1 \text{ Å}^{-1}$.

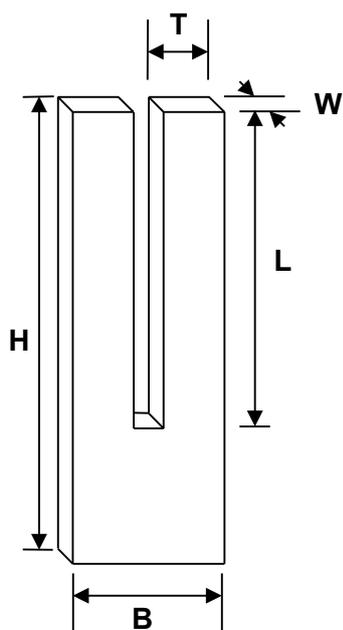
Tableau B.1: Fonction de Kummer évaluée pour différents valeurs de 'z'.

Amplitude (Å)	z	M(1/2,1,z)	a
1	-4	0.309	3.241
2	-8	0.207	4.831
3	-12	0.167	6.000
4	-16	0.143	6.972
5	-20	0.128	7.823
6	-24	0.116	8.589
7	-28	0.108	9.292
8	-32	0.101	9.946
9	-36	0.095	10.559
10	-40	0.090	11.138
50	-200	0.040	25.035

C Constante de raideur d'un bras du diapason à quartz

Dans la configuration qPlus, un bras du diapason est maintenu fixe et l'autre bras est libre d'osciller. La constante de raideur pour cette configuration a été analytiquement dérivée dans plusieurs livres et mentionnés par différents auteurs [112,137]. La valeur de cette constante est déterminée à partir des caractéristiques géométriques et de la nature du matériau constituant le diapason, par l'expression:

$$k = \frac{YW}{4} \left(\frac{T}{L} \right)^3 \quad (9)$$



Avec 'Y' le module de Young du quartz ($7,87 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$), 'W' la largeur, 'T' l'épaisseur et 'L' la longueur du bras du diapason.

Pour déterminer les dimensions du bras de notre diapason, nous avons employé un microscope électronique à balayage. Nous avons mesuré $W=234 \text{ }\mu\text{m}$, $T=360 \text{ }\mu\text{m}$, $L=2954 \text{ }\mu\text{m}$, $H=4384 \text{ }\mu\text{m}$, $B=1005 \text{ }\mu\text{m}$.

Typiquement, la constante de raideur des qPlus utilisés dans cette étude est: $k=8333 \text{ N/m}$.

Bibliographie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [4] S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, and a. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008).
- [5] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V Grigorieva, S. V Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [7] E. Castro, K. Novoselov, S. Morozov, N. Peres, J. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, a. Geim, and a. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216802 (2007).
- [8] R. R. Nair, P. Blake, a N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and a K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [9] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [10] A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [11] a K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [12] Y.-M. Lin, K. a Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, and P. Avouris, *Nano Lett.* **9**, 422 (2009).
- [13] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. a Ponomarenko, S. V Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **8**, 1704 (2008).
- [14] Y. Wu, X. Ruan, C.-H. Chen, Y. J. Shin, Y. Lee, J. Niu, J. Liu, Y. Chen, K.-L. Yang, X. Zhang, J.-H. Ahn, and H. Yang, *Opt. Express* **21**, 21395 (2013).
- [15] J. Liu, Y. Xue, M. Zhang, and L. Dai, *MRS Bull.* **37**, 1265 (2012).
- [16] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
- [17] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, and A. K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- [18] L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
- [19] Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and C. Laubschat, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 107602 (2008).
- [20] J. Coraux, A. T. N. Diaye, C. Busse, T. Michely, and I. I. P. Institut, *Nano Lett.* **8**, 565 (2008).
- [21] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. a Sutter, *Nat. Mater.* **7**, 406 (2008).
- [22] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Z. Zhang, H. M. Guo, S. X. Du, and H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 033101 (2011).
- [23] B. Wang, M. Caffio, C. Bromley, H. Fru, and R. Schaub, *ACS Nano* **4**, 5773 (2010).

- [24] A. Ismach, C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor, and Y. Zhang, *Nano Lett.* **10**, 1542 (2010).
- [25] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. De Heer, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
- [26] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J.-Y. Veuille, *Phys. Rev. B* **76**, 041403 (2007).
- [27] W. Chen, D. Qi, X. Gao, A. Thye, and S. Wee, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 279 (2009).
- [28] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. Johansson, a. Zakharov, and T. Balasubramanian, *Phys. Rev. B* **78**, 245403 (2008).
- [29] 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, *Nature* **469**, 389 (2011).
- [30] I. Forbeaux, J. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, and J. Debever, *Appl. Surf. Sci.* **162-163**, 406 (2000).
- [31] F. Varchon, Thesis: Propriétés Electroniques et Structurales Du Graphène Sur Carbure de Silicium, Université Joseph Fourier, 2008.
- [32] F. Hiebel, Etude de L'interface Graphène-SiC(000-1) (face Carbone) Par Microscopie à Effet Tunnel et Simulations Numériques Ab Initio, Université de Grenoble, 2011.
- [33] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz, *Surf. Rev. Lett.* **6**, 1129 (1999).
- [34] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [35] J. J. Berzelli, *Ann. Der Phys. Und Chemie* **1**, 169 (1824).
- [36] H. Moissan, *Comptes-Rendus Académie Des Sci.* **140**, 405 (1905).
- [37] J. Hass, W. A. De Heer, and E. H. Conrad, *J. Phys. Condens. Matter* **323202**, 1 (2008).
- [38] A. Bauer, J. Kraublich, L. Dressler, P. Kuschnerus, J. Wolf, K. Goetz, P. Kackell, J. Furthmuller, and F. Beschstedt, *Phys. Rev. B* **57**, 2647 (1998).
- [39] A. J. Van Bommel, J. E. and Crombeen, and A. Van Tooren, *Surf. Sci.* **48**, 463 (1975).
- [40] F. Owman and P. Martensosn, *Surf. Science* **369**, 126 (1996).
- [41] I. Forbeaux, J. Themlin, and J. Debever, *Phys. Rev. B* **58**, 16396 (1998).
- [42] J. Penuelas, A. Ouerghi, D. Lucot, C. David, and J. Gierak, *Phys. Rev. B* **79**, 1 (2009).
- [43] J. Choi, H. Lee, and S. Kim, *J. Phys. Chem. C* **114**, 13344 (2010).
- [44] C. Held, T. Seyller, and R. Bennowitz, *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 179 (2012).
- [45] F. Owman, C. Hallin, M. Per, and E. Janzén, *J. Cryst. Growth* **167**, 391 (1996).
- [46] C. L. Frewin, C. Coletti, C. Riedl, U. Starke, and S. E. Saddow, *Mater. Sci. Forum* **615-617**, 589 (2009).
- [47] H. Huang, W. Chen, S. Chen, A. Thye, and S. Wee, *ACS Nano* **2**, 2513 (2008).
- [48] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X. Gao, D. Qi, G. Peng, S. Ching, Y. Feng, K. Ping, A. Thye, and S. Wee, *Surf. Sci.* **596**, 176 (2005).
- [49] U. Starke, J. Schardt, and M. Franke, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **65**, 587 (1997).
- [50] a. Charrier, a. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin, and J.-M. Themlin, *J. Appl. Phys.* **92**, 2479 (2002).
- [51] U. Starke and C. Riedl, *J. Phys. Condens. Matter* **134016**, 1 (2009).

- [52] C. Riedl and U. Starke, *Phys. Rev. B* **76**, 245406 (2007).
- [53] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, and C. Berger, *Phys. Rev. B* **76**, 1 (2008).
- [54] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, and L. Ley, *Phys. Rev. B* **77**, 155426 (2008).
- [55] C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374009 (2010).
- [56] T. Ohta, A. Bostwick, J. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206802 (2007).
- [57] 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, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [58] J. Röhrl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, and L. Ley, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201918 (2008).
- [59] A. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- [60] V. W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayan, T. Ohta, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. Horn, and M. F. Crommie, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 122102 (2007).
- [61] T. Filleter, K. V. Emtsev, T. Seyller, and R. Bennewitz, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 133117 (2008).
- [62] T. Filleter and R. Bennewitz, *Phys. Rev. B* **81**, 155412 (2010).
- [63] 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, *Phys. Rev. B* **76**, 235416 (2007).
- [64] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K. V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram, and S. Heun, *Carbon N. Y.* **51**, 249 (2013).
- [65] M. Bolen, S. Harrison, L. Biedermann, and M. Capano, *Phys. Rev. B* **80**, 115433 (2009).
- [66] Q. Wang, W. Zhang, L. Wang, K. He, X. Ma, and Q. Xue, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 095002 (2013).
- [67] E. Vesapuisto, W. Kim, S. Novikov, H. Lipsanen, and P. Kuivalainen, *Phys. Status Solidi* **248**, 1908 (2011).
- [68] M. H. Oliveira, T. Schumann, M. Ramsteiner, J. M. J. Lopes, and H. Riechert, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 111901 (2011).
- [69] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuille, C. Berger, E. Conrad, and L. Magaud, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
- [70] A. Mattausch and O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076802 (2007).
- [71] S. Kim, J. Ihm, H. Choi, and Y.-W. Son, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176802 (2008).
- [72] F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuille, and L. Magaud, *Phys. Rev. B* **77**, 235412 (2008).
- [73] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **58**, (1987).
- [74] F. J. Giessibl, S. Hembacher, J. Mannhart, and C. F. Quate, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **100**, 12539 (2003).
- [75] Z. Sun, S. K. Hämäläinen, J. Sainio, J. Lahtinen, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth, *Phys. Rev. B* **83**, 081415 (2011).
- [76] F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3956 (1998).
- [77] E. N. Voloshina, E. Fertitta, A. Garhofer, F. Mittendorfer, M. Fonin, A. Thissen, and Y. S. Dedkov, *Sci. Rep.* **3**, 1072 (2013).

- [78] SPECS “Kolibri Sensor,” (2009).
- [79] M. P. Boneschanscher, J. van der Lit, Z. Sun, I. Swart, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh, *ACS Nano* **6**, 10216 (2012).
- [80] F. Castanié, L. Nony, S. Gauthier, and X. Bouju, *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 301 (2012).
- [81] J.M. Soler; A. M. Baro; N. García; H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986).
- [82] S. Kawai and H. Kawakatsu, *Phys. Rev. B* **79**, 1 (2009).
- [83] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1981).
- [84] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [85] E. Ruska, *Nobel Prix in Physics: The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy* (1986), pp. 355–380.
- [86] D. R. Bes, *Quantum Mechanics*, Third Edit (Springer, 2012), p. 297.
- [87] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [88] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 2581 (1963).
- [89] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [90] A. D. Gottlieb and L. Wesoloski, *Nanotechnology* **17**, R57 (2006).
- [91] J. Tersoff and D. R. Hamman, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [92] J. Tersoff and D. R. Hamman, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [93] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [94] Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1992).
- [95] L. Nony, Thesis: Analyse de La Microscopie de Force Dynamique: Application à L'étude de l'A.D.N., Université Bordeaux I, 2000.
- [96] H. C. Hamaker, *Physica* **IV**, 1058 (1937).
- [97] E. M. Lifshitz, *Sov. Phys.* **2**, 73 (1956).
- [98] S. Belaidi, P. Girard, and G. Leveque, *J. Appl. Phys.* **81**, 1023 (1997).
- [99] J. E. Lennard and Jones, *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461 (1931).
- [100] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [101] A. Foster, Thesis: Theoretical Modelling of Non-Contact Atomic Force Microscopy on Insulators, College of London, 2000.
- [102] R. Pérez, I. Stich, M. C. Payne, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **58**, 10835 (1998).
- [103] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723 (1987).
- [104] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).
- [105] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- [106] F. Giessibl, *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997).
- [107] J. E. Sader and S. P. Jarvis, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1801 (2004).
- [108] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949 (2003).
- [109] N. Li, F. Wang, and X. Zhao, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 123703 (2010).
- [110] C. Odin, J. P. Aim, Z. El Kaakour, and T. Bouhacina, *Surf. Sci.* **317**, 321 (1994).

- [111] P. Günther, U. C. Fischer, and K. Dransfeld, *Appl. Phys. B Photophys. Laser Chem.* **48**, 89 (1989).
- [112] K. Karrai and R. D. Grober, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1842 (1995).
- [113] U. Durig, J. K. Gimzewski, and D. W. Pohl, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2403 (1986).
- [114] D. Anselmetti, C. Gerber, B. Michel, H.-J. Güntherodt, and H. Rohrer, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3003 (1992).
- [115] F. J. Giessibl, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1470 (2000).
- [116] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **84**, 125409 (2011).
- [117] J. Polesel-Maris, C. Lubin, F. Thoyer, and J. Cousty, *J. Appl. Phys.* **109**, 074320 (2011).
- [118] F. Giessibl and H. Bielefeldt, *Phys. Rev. B* **61**, 9968 (2000).
- [119] M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (1970), p. 470.
- [120] S. NANONIS-SPECS Zurich GmbH, Technoparkstrasse 1, 8005 Zurich, (n.d.).
- [121] CITIZEN “Tuning fork crystal CFS206,” (2013).
- [122] M. Fotino, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2935 (1992).
- [123] L. Libiouille, Y. Houbion, and J.-M. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 97 (1995).
- [124] A. H. Sørensen, U. Hvid, M. W. Mortensen, and K. A. Mørch, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3059 (1999).
- [125] M. S. Mousa, *Appl. Surf. Sci.* **94-95**, 129 (1996).
- [126] A. Castellanos-Gomez, N. Agraït, and G. Rubio-Bollinger, *Nanotechnology* **21**, 145702 (2010).
- [127] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. Lond. A* **119**, 173 (1928).
- [128] R. G. Forbes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 788 (2008).
- [129] A.-S. Lucier, H. Mortensen, Y. Sun, and P. Grütter, *Phys. Rev. B* **72**, 235420 (2005).
- [130] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization* (1961), pp. 10–47.
- [131] A. Lucier, Thesis: Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies, 2004.
- [132] E. W. Müller, *J. Appl. Phys.* **26**, 732 (1955).
- [133] G. N. Furse and D. V. Glazanov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 910 (1998).
- [134] P. The PGM Database, (n.d.).
- [135] RAYTEK “Infrared Thermometer MA2SB,” (2004).
- [136] OMEGASCOPE, *Table of Total Emissivity* (n.d.), pp. 1–2.
- [137] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespanha, and A. S. Morse, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2776 (2000).
- [138] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and a M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 1 (2007).
- [139] Sourceforge “Gwyddion,” (2013).
- [140] J. Lindahl, T. Takanen, and L. Montelius, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 3077 (1998).
- [141] J. Sripirom, S. Noor, U. Köhler, and A. Schulte, *Carbon N. Y.* **49**, 2402 (2011).
- [142] C. J. Chen, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).

- [143] N. P. Guisinger, G. M. Rutter, J. N. Crain, C. Heiliger, P. N. First, and J. a. Strosio, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **26**, 932 (2008).
- [144] N. Srivastava, R. M. Feenstra, and P. J. Fisher, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **28**, C5C1 (2010).
- [145] V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F. M. Ross, and P. Avouris, *Nano Lett.* **2**, 1 (2002).
- [146] S. Nie, P. J. Fisher, R. M. Feenstra, G. Gu, and Y. Sun, *J. Electron. Mater.* **38**, 718 (2009).
- [147] L. Biedermann, M. Bolen, M. Capano, D. Zemlyanov, and R. Reifenberger, *Phys. Rev. B* **79**, 125411 (2009).
- [148] A. Ouerghi, M. G. Silly, M. Marangolo, C. Mathieu, M. Eddrief, M. Picher, F. Sirotti, S. El Moussaoui, and R. Belkhou, *ACS Nano* **6**, 6075 (2012).
- [149] C. Virojanadara, R. Yakimova, a a Zakharov, and L. I. Johansson, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 374010 (2010).
- [150] M. H. Tsai, C. S. Chang, J. D. Dow, and I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **45**, 1327 (1992).
- [151] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, and G. W. Flynn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 9209 (2007).
- [152] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **84**, 1 (2011).

Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM

Le graphène, un feuillet élémentaire de graphite, est un matériau très étudié par la communauté scientifique car ses propriétés physiques sont nouvelles et uniques. Il apparaît comme un matériau très prometteur pour des applications technologiques. Nous présentons une étude des propriétés structurales et électroniques du graphène épitaxial sur 6H-SiC(0001) au moyen d'un microscope STM/AFM combiné basé sur un diapason en quartz avec une pointe conductrice en Pt/Ir ou en fibre de carbone. Les pointes fabriquées par attaque électrochimique présentent un rayon d'apex de quelques nanomètres et ont été caractérisées par SEM, TEM et émission électronique par effet de champ. On s'est d'abord focalisé sur les propriétés d'un échantillon qui présente des terrasses partiellement recouvertes de graphène. Dans ce cas, l'image STM ne donne pas la topographie de la surface. Celle-ci est donnée par l'AFM en mode répulsif. Les différentes propriétés électroniques de chaque terrasse sont confirmées par des mesures spectroscopiques $I=f(V)$. Puis, l'étude à haute résolution par FM-AFM sur une terrasse lisse a révélé la structure ondulée et périodique de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ du SiC(0001) recouverte de graphène. Nous montrons que les maxima des nappes d'iso-densité locale d'états électroniques au niveau de Fermi observés dans l'image STM ne se superposent pas avec les zones associées aux maxima des nappes d'iso-densité d'états totaux (Topographie AFM). Ils apparaissent décalés de ~ 1 nm le long de la direction [11] de la quasi-maille 6×6 de la reconstruction $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$. Comme l'amplitude mesurée des ondulations de la surface augmente avec le gradient de force appliqué, on montre que la surface du graphène est déformée par la pointe AFM. Cette déformation qui modifie le couplage électronique entre le graphène et la couche tampon influence fortement le contraste des images STM/AFM. Les conséquences de cette déformation sur les images STM résolvant le réseau du graphène sont aussi discutées.

Mot clés: graphène, microscopie à effet tunnel, microscopie à force atomique, carbure de silicium, déformation.

Structural and electronic properties of graphene on SiC (0001) studied by combined STM/AFM microscopy

The graphene, a basic sheet of graphite, is a new material intensively studied by the scientific community because of its new and unique physical properties. Furthermore it appears as a very promising material for technological applications. We present a study of structural and electronic properties of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) using a combined STM/AFM microscope based on a quartz tuning fork with a conductive tip. The tips made from electrochemical etched Pt/Ir wire or carbon fiber have an apex radius of few nanometers and were characterized by SEM, TEM and by field electron emission. First, we focused on the properties of a sample showing terraces partially covered with graphene. In this case, the STM images do not provide the real surface topography, which is given by the AFM topography working in repulsive mode. The electronic properties of each terrace are confirmed by local spectroscopic $I=f(V)$ measurements. Then, the high-resolution FM-AFM study on a smooth terrace revealed the corrugated structure due to the periodic $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ reconstruction of SiC (0001) covered with graphene. We show that the maxima of the local density of electronic states at the Fermi level observed in STM image do not overlap with the zones associated with maxima of total states density (AFM Topography). They appear shifted by ~ 1 nm along the direction [11] of the 6×6 nanomesh of the $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}R30^\circ$ reconstruction. As the corrugation amplitude of the surface increases with the applied force gradient, we show that the surface of graphene is distorted by the AFM tip. This deformation modifies the electronic coupling between the graphene and the buffer layer and strongly influences the contrast in STM/AFM images. The consequences of this deformation are also discussed in the STM images showing the lattice of graphene.

Keywords: graphene, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, silicon carbide, deformation.