



HAL
open science

Graphène épitaxié sur SiC : dopage et fonctionnalisation.

Emilio Velez

► **To cite this version:**

Emilio Velez. Graphène épitaxié sur SiC : dopage et fonctionnalisation.. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066449 . tel-01127576

HAL Id: tel-01127576

<https://theses.hal.science/tel-01127576>

Submitted on 7 Mar 2015

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

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

Université Pierre et Marie Curie

École Doctorale Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Photonique et de Nanostructure / Equipe Phynano

Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie / Equipe MIMABADI

Graphène Epitaxié sur SiC : Dopage et Fonctionnalisation

Par Emilio Vélez-Fort

Thèse de doctorat de physique

Dirigée par Abdelkarim Ouerghi et Abhay Shukla

Présentée et soutenue publiquement le 26 Septembre 2014

Devant un jury composé de :

Mme. Taleb Amina, Directrice de recherche CNRS, Rapporteuse

M. Themlin Jean-Marc, Professeur, Rapporteur

M. Sacchi Maurizio, Directeur de recherche au CNRS, Examineur

M. Sirotti Fausto, Directeur de recherche SOLEIL, Invité

M. Shukla Abhay, Professeur, Directeur de thèse

M. Ouerghi Abdelkarim, Chargé de recherche, Co-directeur de thèse

Introduction

Connu depuis l'antiquité sous la forme de charbon ou de diamant, le carbone a toujours eu un rôle déterminant dans l'évolution de la société humaine. Depuis l'usage des diamants comme amulette des pharaons dans l'Égypte antique en passant par l'étiquetage des moutons avec des « pierres noires » dans l'Irlande du XVIème siècle jusqu'à la révolution industrielle et son utilisation en tant que combustible fossile, l'histoire de l'humanité ne pourrait pas être écrite sans parler du carbone. Cet élément chimique qui est même présent dans toute molécule organique n'a pas fini de marquer notre histoire.

Mais c'est la découverte des fullerènes dans les années 80 qui a fait couler beaucoup d'encre dans la communauté scientifique. Ces molécules, de par leur structure étonnante et leurs propriétés électroniques surprenantes ont fait le sujet de très nombreuses études, autant dans le domaine fondamental que celui appliqué. Les découvertes sur les nouveaux allotropes du carbone ne se sont pas arrêtées là. Dès les années 90 un nouveau matériau a pris les devants de la scène : le nanotube de carbone. Avec leurs propriétés électroniques et mécaniques tout à fait exceptionnelles les nanotubes de carbone ont attiré l'attention de nombreux chercheurs et de premières applications aussi diverses que l'utilisation dans les raquettes de tennis ou dans les transistors à effet de champ ont vu le jour.

Cependant j'ai choisi de faire cette thèse sur le dernier né de cette lignée prestigieuse, le graphène. Sa structure bidimensionnelle et ses propriétés hors norme lui ont permis d'être considéré comme le candidat par excellence dans le domaine de l'électronique pour remplacer la technologie silicium qui laisse entrevoir ses limites. Les propriétés électroniques atypiques du graphène, connues en vérité depuis plus d'un demi-siècle, nous permettent en effet d'envisager une nouvelle génération de dispositifs en micro et nano électronique. La communauté scientifique des nanosciences a obtenu avec le graphène des avancées spectaculaires tant au niveau des applications industrielles que dans le domaine de la recherche fondamentale. Et en tant que reconnaissance de ces avancées, Geim et Novoselov ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 *"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"* (pour avoir fait des expériences novatrice relatives au graphène, matériau bidimensionnel).

Mais le graphène pourra avoir un grand impact dans le domaine applicatif à la condition que ses propriétés puissent être modulées (ouverture de gap). Cette thèse porte sur ces aspects en examinant les

différentes possibilités de modulation des propriétés du graphène épitaxié sur le carbure de silicium, en fonction du dopage chimique.

Le manuscrit est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une introduction de base sur les notions théoriques du graphène idéal. Nous commencerons par présenter sa structure cristallographique en forme de nid d'abeille et sa structure de bande électronique particulière. Nous exposerons aussi les trois principales méthodes de synthèse du graphène : l'exfoliation mécanique qui a permis à Geim et Novoselov de synthétiser le graphène, le dépôt chimique en phase vapeur qui a permis la fabrication de graphène de très grande taille (30 pouces) et nous terminerons en parlant de la méthode utilisée dans cette thèse, la croissance par épitaxie sur carbure de silicium. Nous verrons que cette méthode, en plus de donner du graphène de très haute qualité, nous permet d'avoir un substrat parfaitement compatible avec la technologie silicium actuelle. Puis, pour finir, nous commenterons l'état de l'art sur les trois thèmes qui nous intéressent dans cette thèse : (i) le dopage du graphène avec des atomes d'azote, (ii) la fonctionnalisation des échantillons de graphène sur SiC face silicium par des atomes d'oxygène atomique et moléculaire et (iii) le nanographène et les états de bords.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées tout au long de cette thèse pour l'analyse des propriétés structurales et électroniques du graphène. Le graphène a été beaucoup étudié par des techniques microscopiques (champ lointain ou proche). Le graphène/SiC a amené la possibilité d'études spectroscopiques et chimiques car la large superficie, l'homogénéité et une très bonne qualité des échantillons le permettent. Nous avons utilisé la spectroscopie autant pour les propriétés électroniques que pour les propriétés chimiques. Nous décrirons d'une part, les techniques liées au rayonnement synchrotron qui nous ont permis de faire une étude des états électroniques et les éléments chimiques présent dans nos échantillons. D'autre part les techniques de caractérisation accessible au laboratoire seront aussi décrites en commençant par la spectroscopie Raman puis par la microscopie à force atomique. Ces mesures nous ont permis d'avoir une idée claire et rapide de la qualité cristalline et des propriétés des échantillons étudiés.

Dans **le troisième chapitre** nous allons étudier l'incorporation et l'influence des atomes d'azote dans le réseau de graphène. Dans la première partie du chapitre, nous avons opté pour une technique de dopage *in-situ*, ce qui nous a permis d'avoir du graphène dopé dans un seul et même processus. Puis à travers des mesures au synchrotron, nous pourrions étudier plus en profondeur les nouvelles liaisons créées et l'effet du dopage dans la structure de bande. Nous utiliserons aussi d'autres techniques de laboratoire pour étudier sa structure cristalline. Dans un deuxième temps, nous montrerons comment, en modifiant les paramètres pour augmenter le dopage lors de la croissance, nous avons observé un phénomène intéressant : le découplage

de la couche de graphène et la création d'une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) entre le graphène et le substrat. En effet nous mettrons en évidence l'absence d'interface (XPS, LEED) et la formation d'une couche de Si_3N_4 (TEM). La présence de défauts et de contrainte sera étudiée par spectroscopie Raman

Le quatrième chapitre présente l'effet de l'oxydation atomique et moléculaire sur les propriétés du graphène épitaxié sur SiC(0001). Ce chapitre est divisé en deux parties. Nous parlerons dans la première partie de l'effet de l'oxygène atomique sur le graphène d'un point de vue structural avec des mesures de spectroscopie Raman et des clichés LEED. Puis d'un point de vue chimique et électronique avec les mesures de photoémission (XPS et ARPES) et d'absorption (NEXAFS) de rayon X au synchrotron. Dans la deuxième partie, nous exposerons les effets de l'oxygène moléculaire et nous verrons si ce processus d'oxydation est réversible.

Le dernier chapitre aborde l'étude que nous avons menée sur le nanographène épitaxié sur 3C-SiC(100). L'intérêt de ce type de système réside sur le fait que la densité de bords est bien plus importante que dans le graphène sur SiC(0001). Nous pouvons donc, par des mesures macroscopiques, étudier l'effet des bords dans les états électroniques vides du système. La croissance de nanographène a été étudiée par AFM, LEED et spectroscopie de rayons X.

Ce travail de thèse a donné lieu aux publications suivantes :

- E. Velez-Fort, C. Mathieu, E. Pallecchi, M. Pigneur, M. G. Silly, R. Belkhou, M. Marangolo, A. Shukla, F. Sirotti, et A. Ouerghi, « Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer », *ACS Nano*, vol. 6, n° 12, p. 10893, **2012**.
- E. Velez-Fort, M. G. Silly, R. Belkhou, A. Shukla, F. Sirotti, et A. Ouerghi, « Edge state in epitaxial nanographene on 3C-SiC(100)/Si(100) substrate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 8, p. 083101, **2013**.
- E. Velez-Fort, A. Ouerghi, M. G. Silly, M. Eddrief, A. Shukla, F. Sirtti, et M. Marangolo, « Atomic oxidation of large area epitaxial graphene on 4H-SiC(0001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 9, p. 093109, **2014**.
- E. Vélez-Fort, E. Pallecchi, M. G. Silly, M. Bahri, G. Patriarche, A. Shukla, F. Sirotti, et A. Ouerghi, « Single step fabrication of N-doped graphene/Si₃N₄/SiC heterostructures », *Nano Res.*, vol. 7, n° 6, p. 835-843, **2014**.

Sommaire

INTRODUCTION	5
CHAPITRE 1 : GRAPHÈNE SUR SiC : ÉTAT DE L'ART	15
1.1 GENERALITES SUR LE GRAPHENE	16
1.1.1 STRUCTURE CRISTALLINE	16
1.1.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES	19
1.1.3 PRINCIPALES METHODES DE SYNTHESE DU GRAPHENE	21
1.1.3.1 Exfoliation mécanique	21
1.1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD)	22
1.1.3.3 Graphitisation d'un cristal de SiC	23
1.2 DOPAGE ET FONCTIONNALISATION DU GRAPHENE : ETAT DE L'ART	28
1.2.1 DOPAGE AZOTE DU GRAPHENE	28
1.2.2 DECOUPLAGE DE LA COUCHE D'INTERFACE	30
1.2.3 CONFINEMENT LATERAL DU GRAPHENE	33
1.3 REFERENCES	35
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	43
2.1 TECHNIQUES DU SYNCHROTRON	43
2.1.1 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS DES RAYONS X	47
2.1.1.1 Principe	47
2.1.1.2 Spectroscopie des niveaux de cœur (XPS)	51
2.1.1.3 Spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES)	59
2.1.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X : NEXAFS	62
2.2 TECHNIQUES DU LABORATOIRE	67
2.2.1 SPECTROSCOPIE RAMAN	68
2.2.2 MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	72
2.3 REFERENCES	75

CHAPITRE 3 : DOPAGE *IN-SITU* DU GRAPHÈNE PAR DES ATOMES D'AZOTE :
PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES **77**

3.1 PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUE DU GRAPHENE DOPE AZOTE	78
3.1.1 ÉTUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES PAR LEED, LEEM ET TEM	79
3.1.2 ÉTUDE DES ETATS VIBRATIONNELS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	82
3.1.3 PROPRIETES ELECTRONIQUES DU GRAPHENE DOPE AZOTE	83
3.1.3.1 Configurations des atomes d'azote dans le réseau du graphène : mesures XPS	83
3.1.3.2 États vides du graphène dopé azote : étude par des mesures d'absorption X	92
3.1.3.3 Structures de bandes du graphène dopé azote : étude par ARPES	93
3.1.4 CONCLUSION : GRAPHENE DOPE AZOTE	96
3.2 EFFET DE DECOUPLAGE AVEC L'AZOTE : HETEROSTRUCTURE N-DOPED GRAPHENE/Si₃N₄/6H-SiC(0001)	96
3.2.1 PROPRIETES STRUCTURALES DU GRAPHENE SUR SiC SYNTHETISE SOUS FLUX D'AZOTE	97
3.2.1.1 Diffraction d'électrons lents des couches épitaxiés sous un flux d'azote	97
3.2.1.2 Étude de la topographie par microscopie à force atomique	98
3.2.1.3 Études vibrationnelles par spectroscopie Raman	98
3.2.1.4 Étude de l'interface graphène/substrat : microscopie électronique à transmission	100
3.2.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES DU GRAPHENE SYNTHETISE SOUS FLUX D'AZOTE	101
3.2.2.1 Étude des configurations chimiques par photoémission à haute résolution	101
3.2.2.2 Stabilités des couches de graphène dopé azote	107
3.2.3 CONCLUSION : DECOUPLAGE AVEC AZOTE	108
3.3 CONCLUSION DU CHAPITRE	109
3.4 REFERENCES	110

CHAPITRE 4 : FONCTIONNALISATION DU GRAPHÈNE/SiC(0001) : EFFET DE
L'OXYGÈNE **115**

4.1 FONCTIONNALISATION DU GRAPHENE PAR OXYDATION ATOMIQUE	116
4.1.1 PROPRIETES STRUCTURALES DES COUCHES DE GRAPHENE OXYDE	117
4.1.1.1 Étude par diffraction d'électrons lents	117
4.1.1.2 Étude par spectroscopie Raman	118
4.1.2 PROPRIETES ELECTRONIQUES DES COUCHES DE GRAPHENE APRES OXYDATION ATOMIQUE	119
4.1.2.1 Spectroscopie de rayons X (XPS) de la couche de graphène après oxydation	119

4.1.2.2	Absorption de rayons X (NEXAFS) de la couche de graphène après oxydation	124
4.1.2.3	Photoémission résolue en angle (ARPES) de la couche de graphène après oxydation	127
4.1.3	CONCLUSION : OXYDATION ATOMIQUE	128
4.2	EFFET DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SUR LES PROPRIETES DU GRAPHENE SUR SiC	130
4.2.1	PROPRIETES STRUCTURALES : ETUDE PAR DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS	130
4.2.2	EFFET DE L'OXYGENE MOLECULAIRE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU GRAPHENE	131
4.2.3	CONCLUSION : OXYDATION MOLECULAIRE DES COUCHES DE GRAPHENE SUR SiC	136
4.3	REFERENCES	138

CHAPITRE 5 : NANOGAPHÈNE SUR 3C-SiC(100)/Si(100) : PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES **141**

5.1	METHODE DE SYNTHÈSE D'UNE COUCHE DE NANOGAPHÈNE SUR 3C-SiC(100)	142
5.2	CARACTERISATION DES COUCHES DE GRAPHENE SUR 3C-SiC/Si(100)	145
5.2.1	ÉTUDE DE LA TOPOGRAPHIE DU NANOGAPHÈNE PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	145
5.2.2	CARACTERISATION STRUCTURALE DU GRAPHENE SUR 3C-SiC/Si(100) : MESURES LEEM ET MICRO-LEED	146
5.2.3	ÉTUDE DES ETATS VIBRATIONNELS DU NANOGAPHÈNE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	149
5.3	ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU NANOGAPHÈNE	150
5.3.1	PHOTOEMISSION A HAUTE RESOLUTION DU NANOGAPHÈNE SUR 3C-SiC(100)	150
5.3.2	ÉTATS DE BORDS DANS LE GRAPHENE/3C-SiC(100) : ABSORPTION DES RAYONS X	152
5.4	CONCLUSION	155
5.5	REFERENCES	157

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES **159**

Chapitre 1

Graphène sur SiC : état de l'art

Il est intéressant de noter que l'étude théorique du graphène avait déjà été publiée plus d'un demi-siècle auparavant [1], bien avant la toute première réalisation expérimentale en 2004 [2, 3]. En effet les travaux concernant les propriétés physiques du graphite, des fullerènes [4] ou des nanotubes de carbone [5] avaient souvent comme préambule l'étude d'un plan unique d'atomes de carbone idéal (structure en nid d'abeilles, plat, infini et isolé, voir figure 1.1). Ces travaux avaient mis en lumière certaines particularités de la structure électronique de ce système bidimensionnel, dont l'existence n'apparaissait alors que purement hypothétique.

Ce premier chapitre propose une entrée en matière sur le graphène et ses propriétés structurales et électroniques fondamentales. Par la suite nous exposerons les méthodes de synthèse les plus représentatives et les moyens de changer ces propriétés (dopage et fonctionnalisation).

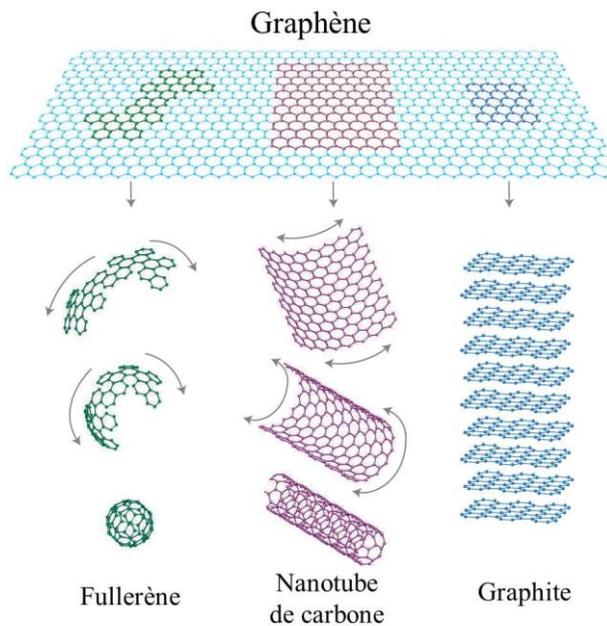


Figure 1.1 : illustration d'une couche de graphène en tant qu'origine des fullerènes, des nanotubes de carbone et du graphite, figure issue de [6].

1.1 Généralités sur le graphène

On présentera dans cette partie les propriétés du graphène en commençant par sa structure cristalline. Les propriétés électroniques qui ont fait de ce matériau un candidat très prometteur pour le futur de la micro-électronique seront aussi introduites. Finalement l'état de l'art sur les différents aspects étudiés dans cette thèse sera présenté en fin de chapitre.

1.1.1 Structure cristalline

Comme nous avons pu le voir, les atomes de carbone peuvent se lier et s'organiser sous différentes formes cristallines. Dans le cas du graphène, les atomes de carbone s'organisent dans une structure cristalline bidimensionnelle et forment des hexagones non centrés en raison des hybridations sp^2 des atomes de carbone.

En effet, la géométrie plane du graphène résulte d'une hybridation de type sp^2 . L'atome de carbone est constitué d'une orbitale s et de trois orbitales p (p_x , p_y et p_z) illustrées dans la figure 1.2a. L'hybridation, qui a lieu entre les orbitales s , p_x et p_y , conduit à la formation de trois liaisons hybridées et d'une liaison p_z (figure 1.2a) dont la répulsion électrostatique impose la géométrie triangulaire plane (figure 1.2b). Ainsi les liaisons hybridées sp^2 pointent vers les sommets d'un triangle et forment des angles de 120° entre elles. L'orbitale p restante est disposée verticalement par rapport à ce plan (figure 1.2c). Le recouvrement des orbitales atomiques entre carbones voisins conduit à la formation de trois liaisons σ/σ^* et d'une liaison π/π^* (figure 1.2d).

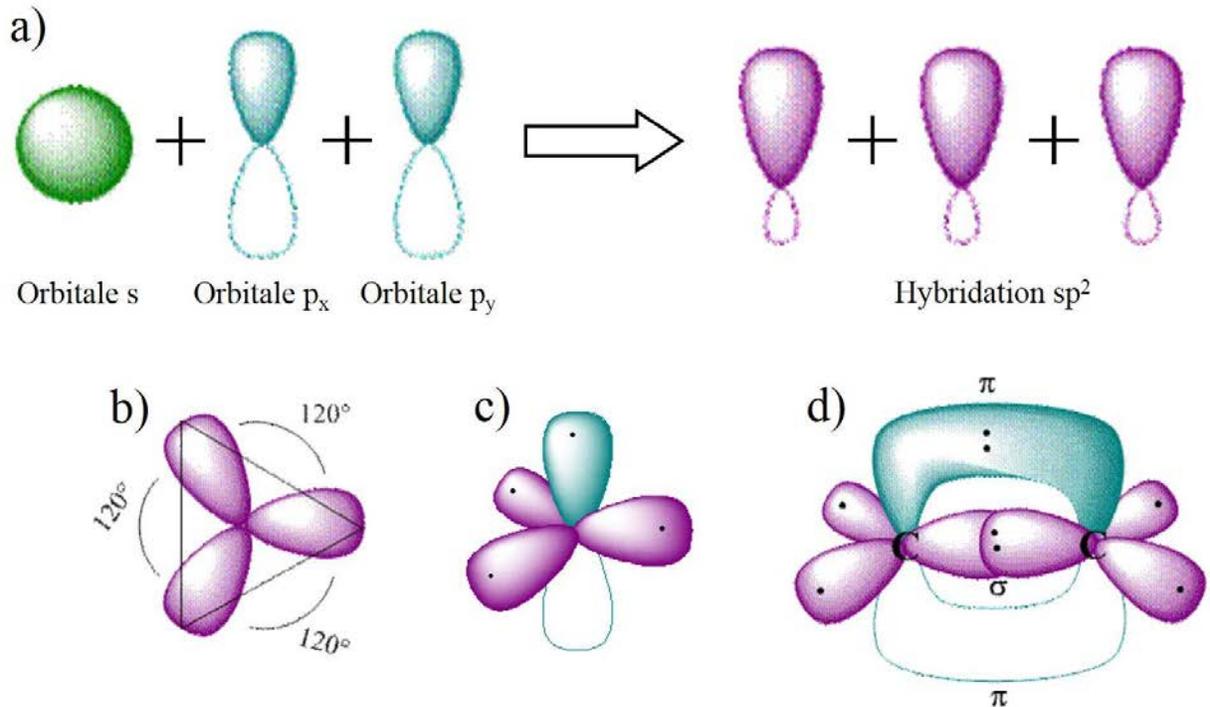


Figure 1.2 : représentation schématique de **a)** la formation des hybridations sp^2 , **b)** l'origine de la structure hexagonal du graphène, **c)** les orbitales p_z orthogonales au plan et **d)** la formation des liaisons σ/σ^* et π/π^* , figures issues de [7].

Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons σ d'orbitales hybrides sp^2 (en bleu dans la figure 1.3a). Ces liaisons sont responsables de la grande stabilité mécanique du graphène et de sa solidité. Les orbitales p_z perpendiculaires au plan du graphène forment des liaisons π qui sont responsables de la conduction électronique du graphène (en rouge dans la figure 1.3a).

La structure du graphène est composée d'une cellule unitaire de deux atomes de carbone. Elle est constituée par deux sous-réseaux illustrés par les atomes bleu et rouge dans la figure 1.3b. La distance interatomique de deux atomes est de $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$ et les vecteurs unitaires dans l'espace direct peuvent s'écrire sous la forme :

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(\sqrt{3}, 3) \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(-\sqrt{3}, 3)$$

Avec $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = a_0\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$.

Nous pouvons ainsi en déduire la densité atomique n_G du graphène :

$$n_G = \frac{2 \text{ at.}}{a_0^2 \frac{\sqrt{3}}{2}} = 0.382 \text{ at. } \text{\AA}^{-2}$$

D'autre part, le réseau réciproque du graphène présente une structure hexagonale tournée de 90° par rapport au réseau direct, définie par les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 dans l'espace réciproque tel que :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0}(\sqrt{3}, 1) \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0}(-\sqrt{3}, 1)$$

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin (figure 1.3c). Finalement nous remarquons l'existence des points de haute symétrie suivants dans cette zone :

$$\Gamma = (0,0)$$

$$K = \frac{2\pi}{3a_0}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)$$

$$K' = \frac{2\pi}{3a_0}\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)$$

$$M = \frac{2\pi}{3a_0}(0,1)$$

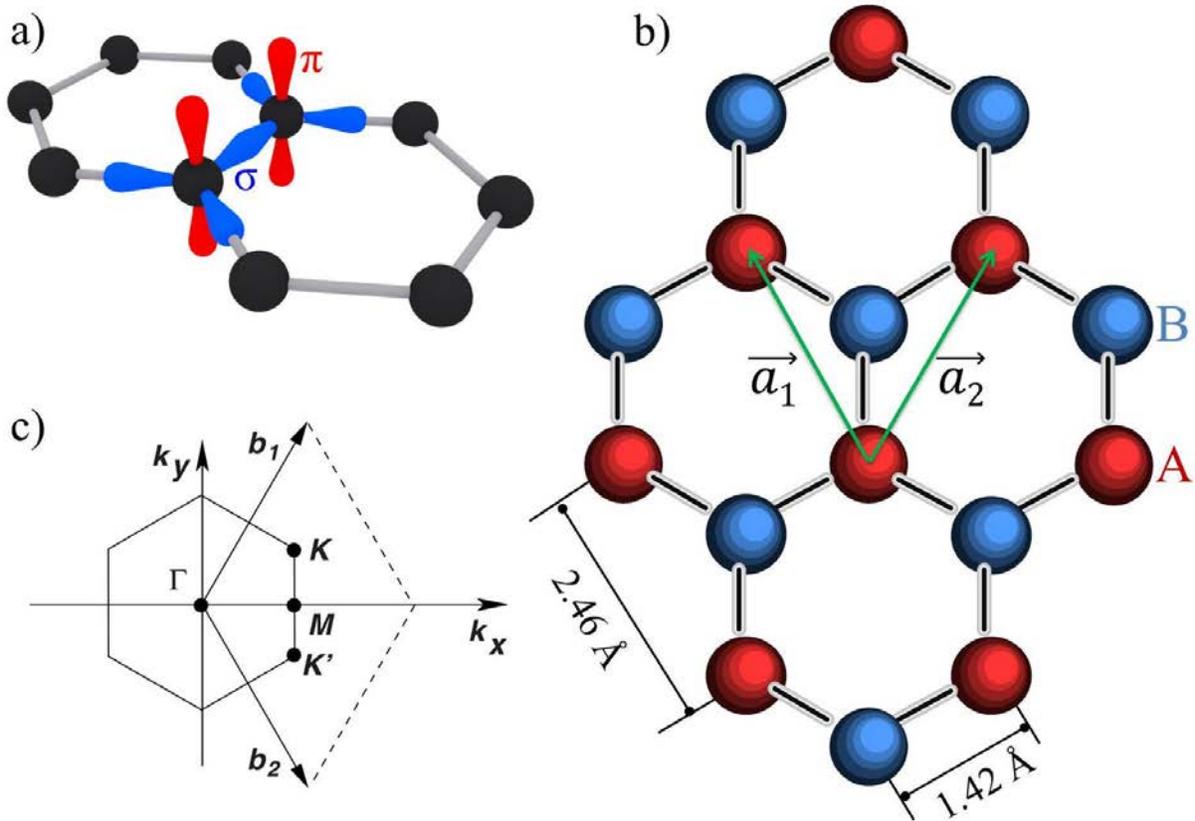


Figure 1.3 : représentation schématique **a)** des orbitales π et σ dans une maille de graphène, **b)** des deux sous-réseaux constitués par des atomes A et B et **c)** du réseau réciproque du graphène avec les points de symétrie Γ , K , K' et M .

1.1.2 Propriétés électroniques

Pour étudier la structure de bande du graphite, P. R. Wallace a considéré dans ses calculs un seul plan atomique de carbone. En utilisant la méthode de liaisons fortes (ou LCAO pour *Linear Combination of Atomic Orbitals*), Wallace proposa la première expression analytique de la structure de bande du graphène [1]. La bande de valence est constituée de trois bandes σ et une bande π . La dispersion de la bande électronique π du graphène peut être calculée par la méthode des liaisons fortes qui mène à la relation de dispersion suivante (énergie de liaison E en fonction du vecteur d'onde \vec{k} de composantes k_x et k_y) :

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{3 + f(k_x, k_y)} - t' f(k_x, k_y) \quad (1.1)$$

$$\text{Avec } f(k_x, k_y) = 2 \cos(a_0 \sqrt{3} k_x) + 4 \cos\left(\frac{a_0 \sqrt{3}}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{3a_0}{2} k_y\right)$$

Les signes + et – correspondent à l'orbitale non-liante π^* de la bande de conduction et l'orbitale liante π dans la bande de valence, respectivement. En considérant que l'énergie de saut entre l'atome considéré et le premier plus proche voisin (t) est de 2.8 eV et le deuxième plus proche voisin (t') est de 0.1, nous pouvons tracer cette relation (figure 1.4a) [8].

Comme nous pouvons le voir dans cette figure, les bandes de conduction et de valence se croisent à des points spécifiques de la zone de Brillouin, les points de haute symétrie K et K' appelés points de Dirac. Lorsque le graphène n'est pas dopé, l'énergie à laquelle se trouve ces points (appelée énergie de Dirac, E_D) se confond avec l'énergie de Fermi (E_F). Le graphène peut donc être considéré comme un semi-conducteur (densité électronique nulle au niveau de Fermi) ou comme un semi métal (point de contact entre la bande de valence et la bande de conduction). D'ailleurs, le graphène est souvent considéré comme un semi-conducteur à bande interdite nulle.

L'équation (1.1) à proximité des points K ou K' en considérant que l'interaction avec les plus proches voisins peut s'écrire sous la forme :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \hbar \cdot v_F \cdot \|\vec{k}\| \quad (1.2)$$

Avec $v_F = \frac{3 t \cdot a_0}{2 \hbar}$ la vitesse de Fermi qui a une valeur de l'ordre de 1.10^6 cm.s^{-1} , \hbar la constante de Planck réduite et \vec{k} est le vecteur d'onde relatif à un des points K ou K' . Les signes + et – correspondent à la dispersion des trous et des électrons respectivement. À différence des semi-conducteurs dont la structure de bande est parabolique, le graphène a une dispersion électronique linéaire au tour du point K (ou K') comme nous pouvons le voir grâce à la relation (1.2). Cette dispersion est appelée cône de Dirac (voir encadré de la figure 1.4a) et de là découlent les propriétés du graphène.

En effet, la linéarité de la relation de dispersion est propre aux particules relativistes comme les photons. Dans le cas des électrons dans le graphène, leur vitesse est 300 fois inférieure à celle de la lumière. Cependant, cette relation présente une analogie formelle avec l'équation de Dirac, dans le cas des fermions de masse nulle [9]. C'est pour cette raison que nous assimilons les porteurs de charge dans le graphène à des fermions de Dirac de masse nulle.

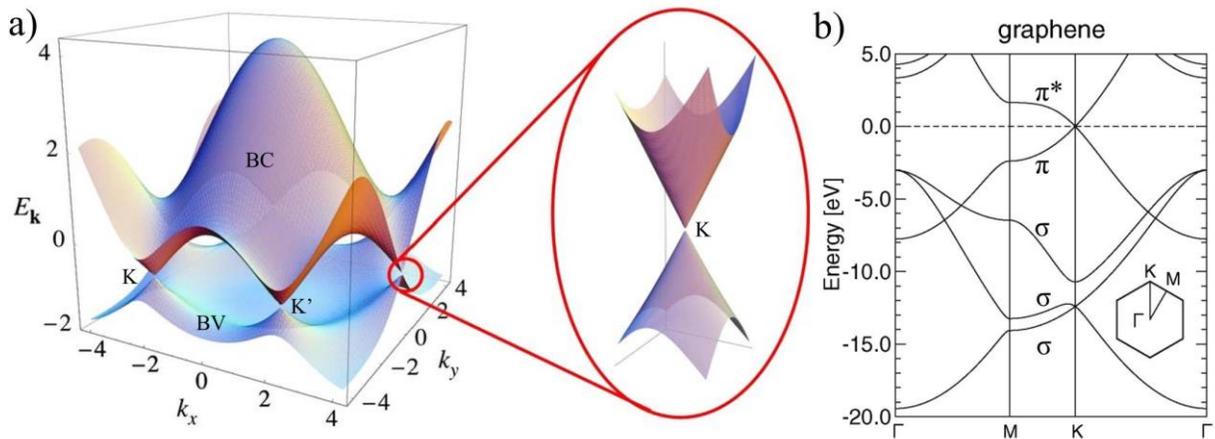


Figure 1.4 : **a)** représentation 3D de la structure de la bande π du graphène et sa dispersion électronique à proximité du point K (ou K') [8], **b)** structure de bande théorique du graphène calculée par DFT (Density Functional Theory) [10].

1.1.3 Principales méthodes de synthèse du graphène

Le développement des techniques de synthèse du graphène a été très rapide cette dernière décennie. Notamment pour trouver une méthode peu coûteuse et compatible avec l'électronique industrielle [11].

Dans cette partie nous allons nous intéresser aux trois techniques de fabrication du graphène les plus utilisées, dont la technique de graphitisation d'un cristal de carbure de silicium utilisée tout au long de ce travail de thèse.

1.1.3.1 Exfoliation mécanique

Cette méthode consiste à utiliser un ruban adhésif et un morceau de graphite pour briser les interactions de Van der Waals entre les différentes couches de graphène dans le graphite (voir figure 1.5a). En répétant plusieurs fois cette action, ils ont réussi à synthétiser, dans un premier temps, un échantillon multicouche de graphène [2] puis finalement, en 2005, un échantillon de graphène monocouche [12].

Cette technique a plusieurs avantages, elle permet d'avoir une qualité cristalline du graphène exceptionnelle. Nous pouvons aussi l'utiliser pour tout matériau lamellaire comme le MoS_2 ou le NbSe_2 [13, 14]. Cependant, un inconvénient de taille est qu'on ne peut pas avoir des échantillons de grande taille latérale.

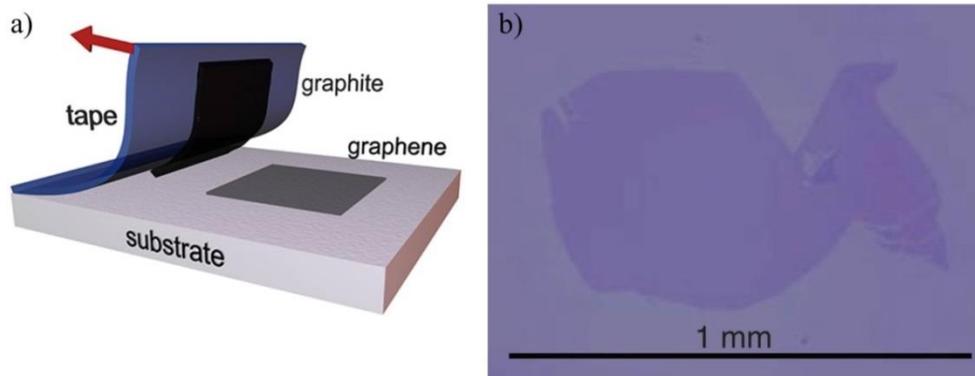


Figure 1.5 : *a) représentation schématique de la méthode d'exfoliation mécanique pour synthétiser des couches de graphène [15], b) image optique d'une couche de graphène sur SiO₂ obtenue par cette méthode [16].*

1.1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Les tentatives pour synthétiser des échantillons de graphène par dépôt chimique en phase vapeur datent de 1975. En effet, B. Lang *et al.* [17] ont montré la formation de mono et multicouches de graphite par décomposition thermique du carbone sur un substrat de Platine. Toutefois, le processus n'a pas été étudié de façon approfondie en raison d'un manque de cohérence entre les feuillets de graphène formés sur les différents plans cristallins de Pt.

Cette technique consiste à déposer des atomes de carbone présents dans les hydrocarbures gazeux sur un substrat métallique chauffé à haute température. Les molécules d'hydrocarbures se dissocient à la surface du support à cause de la température et les atomes de carbone commencent à former des couches de graphène par nucléation (voir figure 1.6a). Ces points de nucléation peuvent être des bords de marche et la couche de graphène ainsi formée s'étend sur la surface métallique jusqu'à la couvrir partiellement comme nous pouvons le voir dans la figure 1.6b et c. Dans cet exemple, l'équipe de P. Sutter *et al.* a utilisé un substrat de ruthénium [18], mais des substrats comme le cuivre [19] ou le nickel [20] sont aussi utilisés et nous pouvons avoir des échantillon de graphène de plusieurs cm².

En effet, un des points forts de cette technique est d'avoir des échantillons de grande taille latérale même si la qualité cristalline n'est pas exceptionnelle [21]. D'autre part, le fait d'utiliser des substrats métalliques impose un transfert du graphène vers d'autres substrats. La nécessité d'avoir un substrat isolant pour pouvoir faire des mesures de transport est évidente. Cette étape supplémentaire, qui se fait par voie chimique généralement, induit d'avantage de défauts dans la couche de graphène [22, 23].

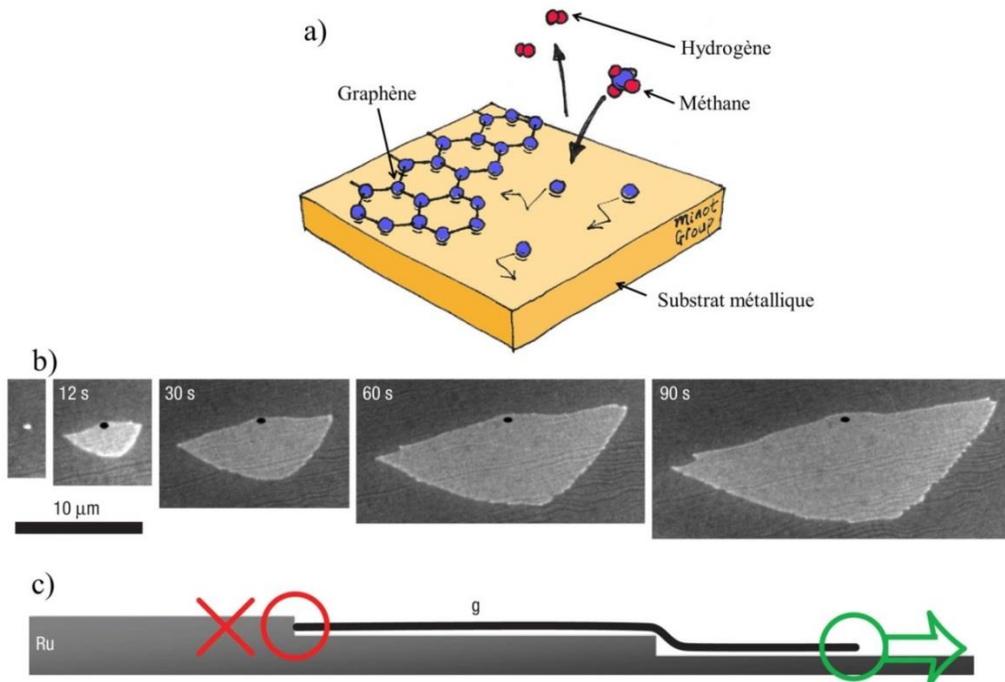


Figure 1.6 : **a)** représentation schématique du processus de croissance pour la technique CVD [24], **b)** image SEM de la nucléation et de la croissance d'une couche monoatomique de graphène en fonction du temps sur un substrat de Ru et **c)** représentation schématique de cette croissance [18].

1.1.3.3 Graphitisation d'un cristal de SiC

L'étude de la décomposition d'un cristal de carbure de silicium par recuit thermique date de 1975 où Van Bommel *et al.* ont publié ce qui peut être considéré comme les premiers clichés LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) du graphène [25]. À nouveau, les limitations techniques de l'époque n'ont pas permis à cette équipe de mesurer l'étendue de cette découverte. Nous trouvons aussi l'équipe de Forbeaux *et al.* qui a travaillé sur la graphitisation du SiC dans les années 2000 [26, 27].

Cette technique consiste à chauffer le substrat de SiC à de hautes températures. Le silicium se sublime à des températures avoisinant les 1300 °C, laissant place aux atomes de carbone qui se réorganisent pour former des couches graphitiques. D'ailleurs parler d'épitaxie pour cette technique peut induire en erreur car il s'agit d'un processus de décomposition de la surface du substrat SiC et non de dépôt par épitaxie des atomes de carbone. D'autre part, la dynamique de croissance est différente sur la face silicium du SiC que sur la face carbone. En effet sur la face carbone, noté SiC(000 $\bar{1}$), le nombre de couches synthétisé est difficile à contrôler et il y a beaucoup de désordre rotationnel [28, 29].

Nous avons choisi de faire ce travail de thèse en utilisant du graphène épitaxié sur la face silicium du SiC. En utilisant cette méthode, nous pouvons avoir des échantillons de grande taille, propice pour les mesures au synchrotron, de bonne qualité cristalline et sur des substrats isolants compatibles avec les technologies silicium.

Structure des substrats utilisés :

Le carbure de silicium est un matériau semi-conducteur qui est constitué d'un empilement alterné de plans d'atomes de silicium et de carbone. À cause de l'hybridation sp^3 , chaque atome Si (C) est lié par des liaisons covalentes à quatre atomes C (Si) en formant un tétraèdre (voir figure 1.7a). Le SiC peut avoir des structures cristallines différentes, appelées polytypes. Ceci dépend de la manière dont sont superposées les différentes couches de SiC.

Dans cette thèse nous allons utiliser comme substrat, du 3C-SiC(100), 4H-SiC(0001) et 6H-SiC(0001) (voir figure 1.7b). Cette notation nous informe sur le nombre de plans nécessaires pour former une maille élémentaire (premier chiffre affiché) et sur la structure cristalline, à savoir C pour cubique et H pour hexagonale.

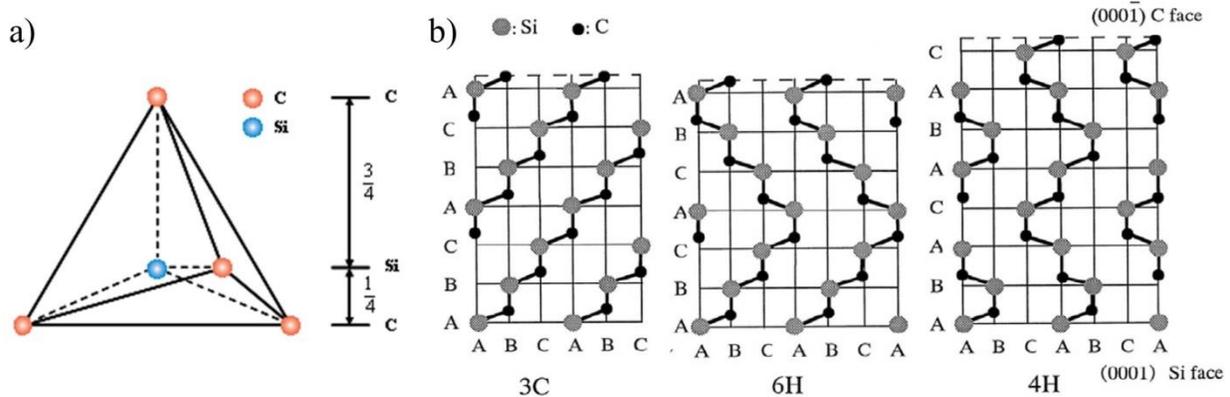


Figure 1.7 : représentations schématiques **a)** du tétraèdre élémentaire du SiC et **b)** des structures des différents polytypes du SiC (3C, 6H et 4H) [30].

Dans cette partie, nous allons voir la méthode de croissance que nous avons utilisée avec les substrats 4H-SiC(0001) et 6H-SiC(0001). Il faut signaler que les processus de croissance de ces deux substrats sont équivalents. D'autre part, une explication détaillée de la croissance de graphène sur 3C-SiC(100) est présente dans le chapitre 5.

Le substrat est gravé dans un premier temps par un flux d'hydrogène à 200 mbar avec une température de 1500°C pendant 15 min afin d'éliminer les endommagements causés par le polissage de la surface et pour former une structure en marche sur la surface du substrat. Dans les images AFM (*Atomic Force Microscopy*) de la figure 1.8a et b nous pouvons voir le substrat 4H-SiC(0001) a une surface de bien meilleure qualité. En effet, grâce au traitement hydrogène, nous pouvons avoir des terrasses de 1.5 μm de large pour le 4H-SiC(0001) et de 150 nm pour le 6H-SiC(0001).

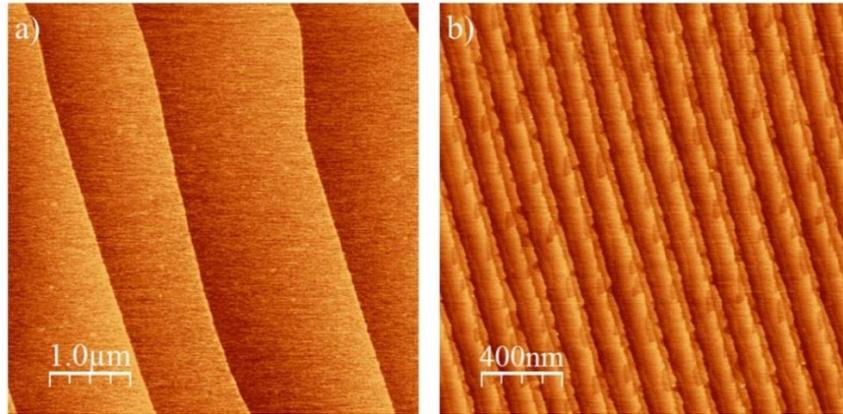


Figure 1.8 : Image AFM en mode tapping de la surface des substrats **a)** 4H-SiC(0001) et **b)** 6H-SiC(0001).

Processus de croissance des couches de graphène sur SiC :

La graphitisation sur SiC nécessite plusieurs étapes qui se distinguent par leurs reconstructions de surface. Une reconstruction a lieu lorsque les paramètres de maille de la surface (a_s , b_s) diffèrent de ceux du volume (a_v , b_v). Par exemple, la notation d'une reconstruction (3×3) indique que $a_s = 3 \times a_v$ et $b_s = 3 \times b_v$. L'orientation de la surface peut également différer de celle du volume, ce qui est indiqué par la notation $R\alpha^\circ$, où α est l'angle de rotation. Le LEED (pour *Low Energy Electron Diffraction*) est une technique de surface parfaitement adaptée à l'identification de ces reconstructions. Elle repose sur la diffraction d'électrons lents et permet d'observer les structures périodiques dans l'espace réciproque.

La surface du substrat est initialement recouverte d'un oxyde natif. Pour l'éliminer, le substrat est soumis à un chauffage à 700°C sous flux de silicium à une pression de 10^{-9} mbar. Les atomes de silicium insérés dans la chambre se lient à ceux d'oxygène à la surface du substrat et forment du SiO_2 , facilement éliminé à 700°C. Le flux de silicium permet également d'enrichir la surface de l'échantillon en atomes de silicium. Le substrat est ensuite soumis à une succession de recuits de température croissante sous ultra haut-vide (UHV), qui conduisent à plusieurs reconstructions de surfaces spécifiques à la face (0001). Pour

observer ces structures, l'échantillon est refroidi à température ambiante entre chaque recuit et analysé par LEED.

- Vers une température de 950°C, nous observons une reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (figure 1.9a), constituée d'un tiers de plans d'atomes de silicium.
- En augmentant la température du recuit jusqu'à 1100-1150°C, nous commençons à voir la formation de la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ (figure 1.9b). Il apparaît des satellites de structure hexagonale autour des spots de diffraction du substrat, dont l'origine est attribuée à une couche d'interface [31]. L'interface, présente uniquement sur la face (0001), est constituée d'atomes de carbone arrangés en nid d'abeille, dont un atome sur trois se lie au substrat par une liaison covalente. Il en résulte un fort couplage entre le substrat et la couche d'interface ainsi qu'une absence de liaisons π délocalisées. Pour ces raisons, cette monocouche ne constitue pas un plan de graphène. Elle reste cependant un précurseur nécessaire à la formation de graphène [32, 33].
- Vers une température de 1150 - 1350°C nous avons toujours la reconstruction de surface $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ avec l'apparition d'une structure 1×1 par rapport au graphite. C'est notre première couche de graphène figure 1.9c).
- Finalement lorsque nous atteignons des températures de l'ordre de 1350-1450°C nous ne voyons que la reconstruction (1×1) qui est attribuée à la formation de plusieurs couches de graphène, c'est à dire du graphite (figure 1.9d).

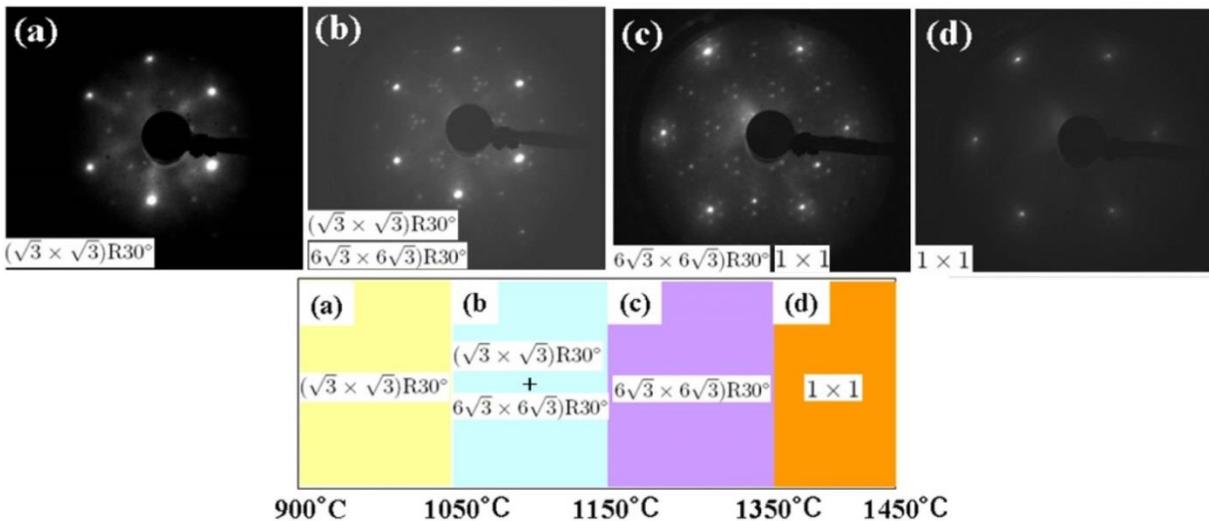


Figure 1.9 : clichés LEED des couches graphitiques sur SiC(0001) lors d'un recuit **a)** à 900°C, **b)** à 1050°C, **c)** à 1150°C et **d)** à 1350°C [34].

Lors de la croissance sous ultravide, les couches de graphène présentent une densité de défauts structuraux (voir figure 1.10a). Pour remédier à ce problème de qualité cristalline, Virojanadara *et al.* [35] et Emtsev *et al.* [36] ont montré que la croissance sous atmosphère de gaz neutre (nous utiliserons ici de l'argon) et un flux de Si permettent de réduire le taux et d'augmenter la température de sublimation des atomes Si. Ainsi les atomes de carbone ont plus de temps et plus d'énergie thermique pour se réorganiser et former des couches de graphène de meilleure qualité cristalline (voir figure 1.10b).

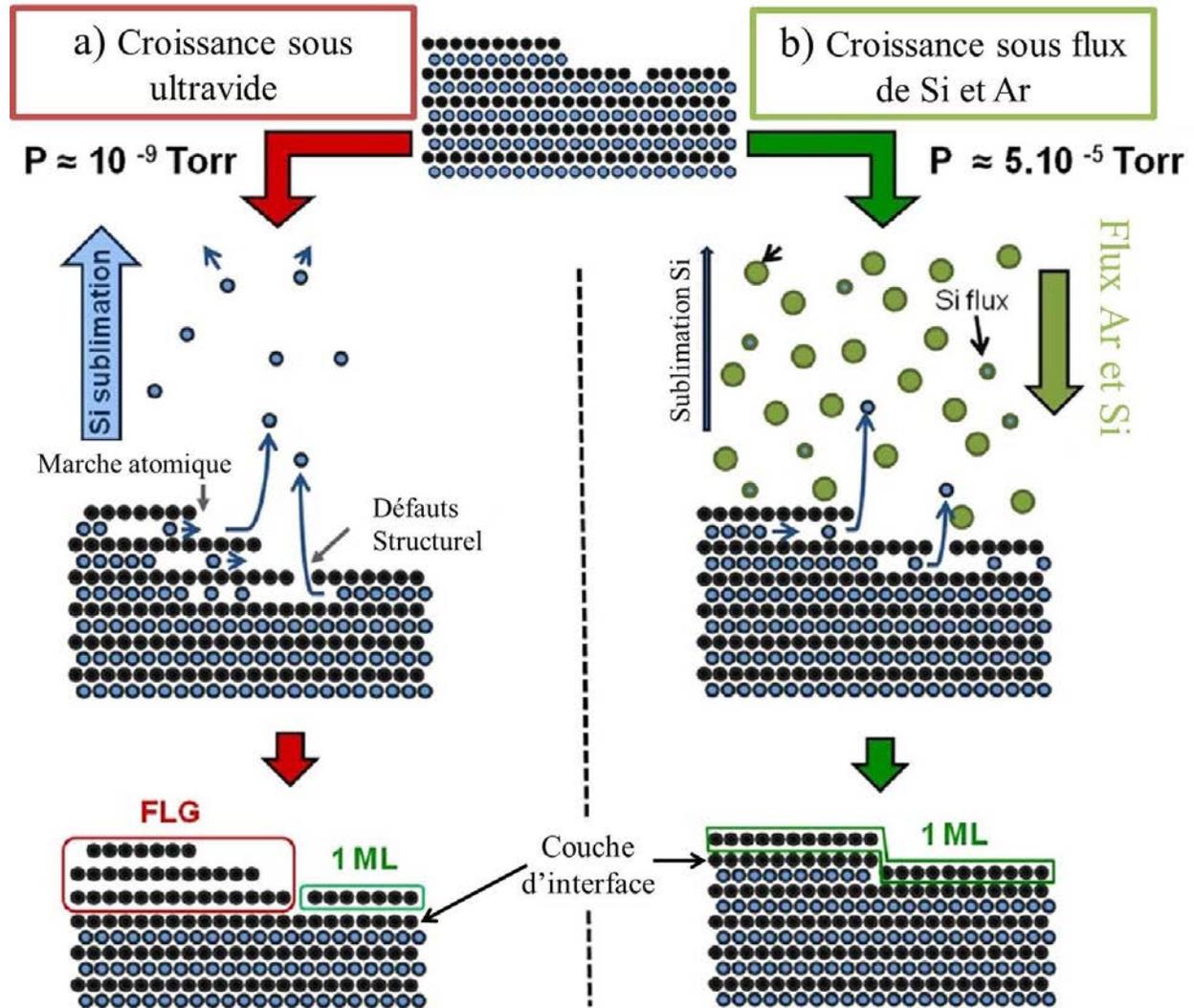


Figure 1.10 : représentation schématique du processus de croissance a) sous ultravide et b) sous flux d'argon et de silicium [37].

1.2 Dopage et fonctionnalisation du graphène : état de l'art

Dans cette partie nous passons en revue les articles les plus pertinents publiés sur le dopage azote, le découplage de l'interface et le confinement spatial du graphène.

1.2.1 Dopage azote du graphène

Le dopage chimique en utilisant des atomes d'azote a été très utilisé notamment pour les nanotubes de carbone [38–46]. Cependant la première équipe à avoir dopé le graphène avec l'azote est celle de Wei *et al.* en 2009 [47]. En utilisant la technique de synthèse CVD, ils ont réussi à incorporer des atomes d'azote dans le graphène en introduisant un flux de NH_3 dans la chambre de croissance.

Grâce à la photoémission de rayons X (XPS), ils ont mis en évidence les différentes configurations possibles de l'azote dans une couche de graphène (figure 1.11a). En effet l'azote peut avoir trois configurations différentes dans le graphène : l'azote pyridinique, pyrrolique et graphitique. Dans la configuration pyridinique et pyrrolique, l'azote se lie à deux atomes de carbone dans un cycle de 6 atomes et de 5 atomes respectivement comme nous pouvons le voir dans la figure 1.11b. L'azote graphitique quant à lui est une substitution directe d'un atome de carbone par un atome d'azote. D'autre part, l'effet de dopage a été démontré par des mesures de transport où l'équipe de Wei *et al.* a montré un comportement de type n pour le graphène CVD.

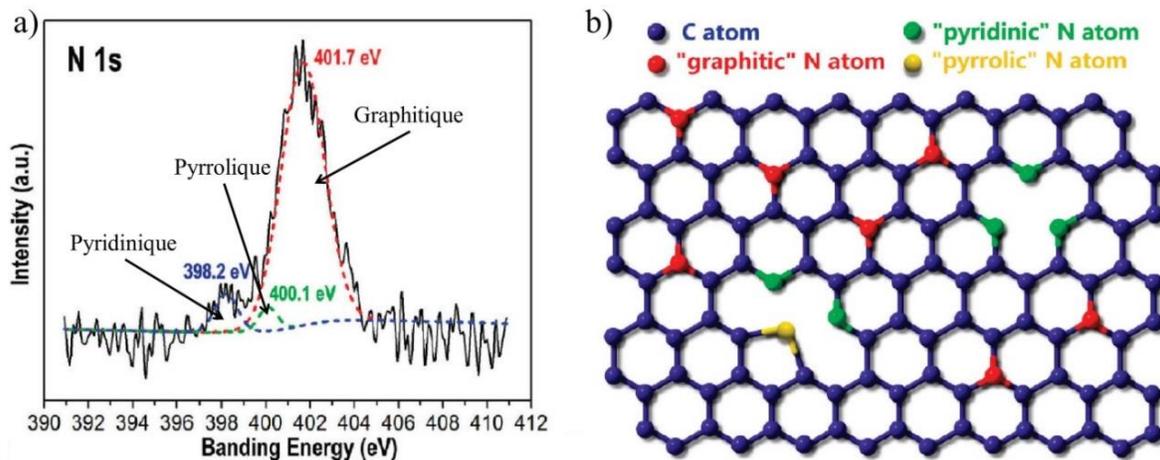


Figure 1.11 : a) spectre de photoémission du niveau de cœur N-1s et b) représentation schématique des trois types de configuration de l'azote dans une couche de graphène (fig. issue de [47]).

L'équipe de Zhao *et al.* a aussi mis en évidence le dopage du graphène par l'incorporation d'atomes d'azote [48]. Cette fois ci c'est à travers de mesures STM (*scanning tunneling microscopy*) qu'ils ont étudié les configurations possibles de l'azote dans le graphène comme nous pouvons le voir dans la figure 1.12a montrant un atome d'azote graphitique. En utilisant l'absorption de rayons X ils ont, pour la première fois, sondé les orbitales π issues des atomes d'azote incorporés dans le graphène (figure 1.12b).

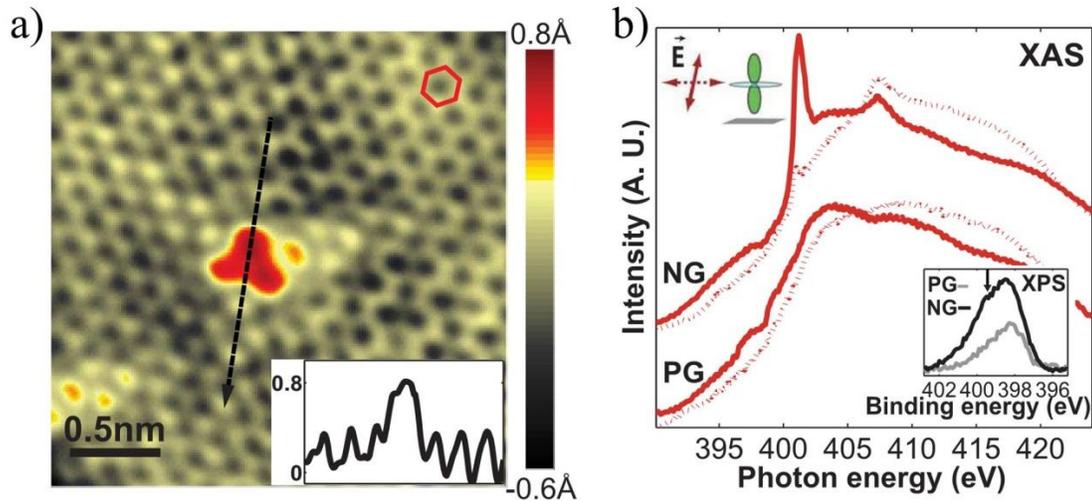


Figure 1.12 : **a)** image STM d'un atome d'azote graphitique dans le graphène CVD (encadré : profil suivant la flèche pointillée), **b)** spectre d'absorption X de l'échantillon dopé azote (NG) et d'un graphène vierge (PG) (encadré : spectre de photoémission X au niveau de cœur N-1s) [48].

La méthode de croissance CVD est en effet une technique très utilisée pour aboutir au dopage azote du graphène [49–57]. Ce n'est qu'en 2012 que le dopage N du graphène épitaxié sur SiC fait son apparition dans la littérature. L'équipe de Joucken *et al.* a montré grâce à des mesures STM qu'il était possible d'effectuer un dopage chimique en bombardant une couche de graphène sur du SiC(000 $\bar{1}$) [58]. En exposant un échantillon de graphène à un bombardement d'atomes d'azote par plasmas, ils ont montré la possibilité d'incorporer des atomes d'azote dans le graphène. D'ailleurs, en utilisant la spectroscopie tunnel (STS), ils ont trouvé un décalage du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi démontrant le dopage effectif du graphène. Des résultats similaires en utilisant cette même méthode de dopage ont été montrés par l'équipe de Kim *et al.* en 2013, cette fois ci en utilisant la spectroscopie de rayons X pour mettre en évidence la présence d'azote dans le graphène [59]. L'étude théorique du dopage par irradiation d'atomes d'azote [60, 61] a donné lieu lui aussi à d'autres études expérimentales [62–65]. Cependant, nous avons été les premiers dès 2012, à montrer le dopage n du graphène sur SiC par des atomes d'azote au travers de mesures ARPES [66].

Le lecteur peut se référer à la revue faite par Wang *et al.* pour avoir des informations complémentaires sur le dopage azote du graphène [67].

1.2.2 Découplage de la couche d'interface

Lors de la croissance sur SiC(0001), la formation d'une couche d'interface détériore les propriétés électroniques du graphène et induit un comportement de type n par transfert de charge [31, 32, 68]. Le découplage de la couche d'interface est un moyen de diminuer le dopage du graphène. En effet, des études théoriques ont montré que l'intercalation d'hydrogène entre la couche d'interface et le substrat anéantit le transfert de charge et nous pouvons ainsi avoir un graphène non dopé sur SiC(0001) [69]. Expérimentalement, plusieurs équipes ont réussi à mettre en évidence ce type de comportement après avoir exposé le graphène épitaxié à une atmosphère d'hydrogène tout en chauffant l'échantillon [70–75].

Les résultats les plus importants sur le découplage de l'interface avec l'hydrogène ont été publiés par l'équipe de Riedl *et al.* en 2009 [76]. Ils ont montré grâce, entre autre, à des mesures ARPES (figure 1.13a-e) la possibilité de découpler la couche d'interface avec de l'hydrogène et la réversibilité de ce processus. À cause des liaisons Si-C, la couche d'interface (appelée ici ZL pour *zero layer*) ne présente pas de dispersion linéaire au tour du point K comme nous pouvons le voir dans la figure 1.13a. Après exposition de l'échantillon à un flux d'hydrogène, nous voyons apparaître le cône de Dirac (figure 1.13b) c'est-à-dire que la couche d'interface a été découplée du substrat et acquiert donc toutes les propriétés propres au graphène. Après plusieurs recuits, nous revenons à l'état initial (disparition du cône de Dirac), ce qui prouve bien la réversibilité du processus de découplage (figure c-e).

Le LEED est aussi une technique très puissante pour l'étude de l'interface. Nous présentons dans la figure 1.13f-d les clichés LEED pris par l'équipe de Watcharinyanon *et al.* pour un graphène épitaxié sur SiC(0001) vierge (figure 1.13f), après une exposition modérée à l'hydrogène (figure 1.13g) puis prolongée (figure 1.13h) [71]. L'atténuation des 6 spots satellitaires qui sont issus de la reconstruction de l'interface prouve qu'il y a bien un effet de découplage due à l'intercalation d'hydrogène.

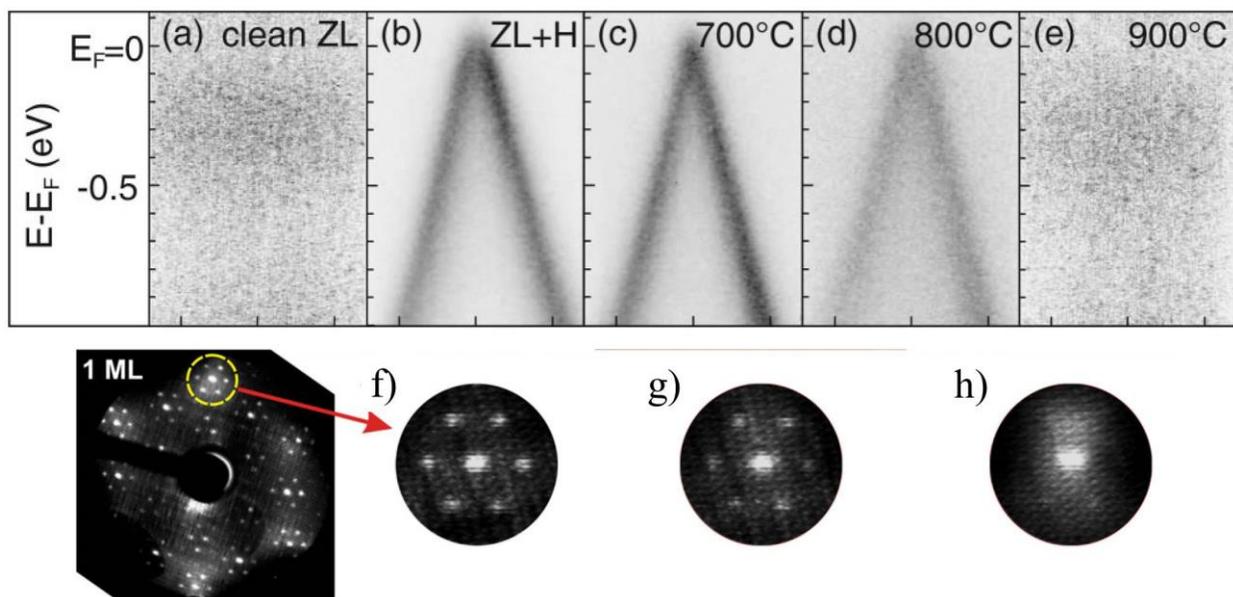


Figure 1.13 : mesures ARPES de la couche d'interface **a)** propre, **b)** après exposition à l'hydrogène et **c), d), e)** après différentes étapes de recuit [76]. Clichés LEED d'un échantillon de graphène sur SiC(0001) **f)** vierge, **g)** après exposition modérée à l'hydrogène et **h)** après exposition prolongée à l'hydrogène [71].

Découpler l'interface est aussi possible via l'exposition de l'échantillon à l'oxygène. L'équipe de Oida *et al.* ont rapporté des résultats sur l'effet d'un recuit sous atmosphère d'oxygène moléculaire [77]. À travers des clichés LEED et des mesures de photoémission, ils ont montré le découplage de la couche d'interface.

En faisant un recuit thermique à l'air, l'équipe d'Oliveira *et al.* est parvenue à introduire de l'oxygène entre la couche d'interface et le substrat en brisant les liaisons Si-C [78]. Les mesures de photoémission (figure 1.14) montrent bien ce découplage. En effet les contributions provenant de l'interface (ici notés S_1 et S_2) disparaissent totalement et nous observons un décalage en énergie de la contribution du substrat (noté SiC bulk). Ce décalage est observé lorsqu'il y a une forte modification de l'interface et provient d'un changement dans la courbure de bandes à l'interface. Ceci sera expliqué plus en détail dans le chapitre 4.

D'autres équipes ont aussi publié des articles sur l'oxydation et le découplage de l'interface dans un échantillon de graphène sur SiC(0001) [79]. Notamment Mathieu *et al.* ont montré le décalage du point de Dirac vers le niveau de Fermi grâce à des mesures ARPES [80].

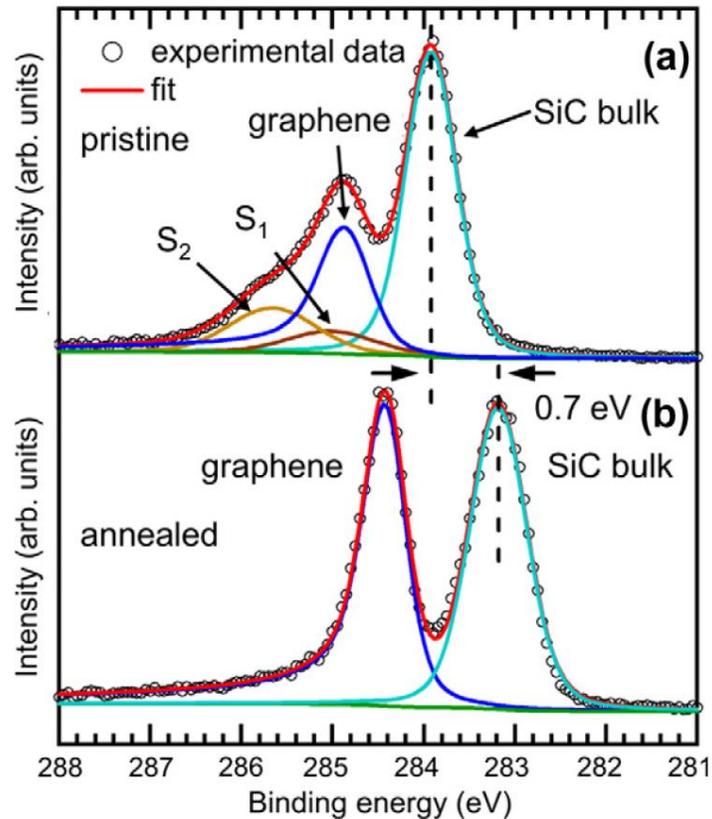


Figure 1.14 : spectres de photoémission du niveau de cœur C-1s du graphène vierge **a)** avant et **b)** après recuit thermique à l'air [78].

D'autres éléments chimiques tels que le silicium [81], le fluor [82], le lithium [83–85] ou l'or [86, 87] ont été aussi utilisés pour effectuer le découplage de l'interface. Grâce à ces travaux, nous pouvons identifier trois phénomènes présents dans chaque type de découplage :

- Forte atténuation de la contribution en $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30^\circ$ dans les clichés LEED.
- Décalage de la contribution du substrat au niveau de cœur du C-1s et du Si-2p lors des mesures de spectroscopie de rayons X.
- Décalage du point de Dirac vers l'énergie de Fermi visible dans les images ARPES.

1.2.3 Confinement latéral du graphène

Plusieurs méthodes ont été développées pour réduire la taille latérale du graphène. Une des plus connue est la synthèse de nanorubans de graphène qui permet d'ouvrir un gap dans la structure électronique. Ceci dépend de la largeur et le type de bords du nanoruban : le type zigzag confère au nanoruban des propriétés métalliques tandis que les nanorubans avec un bord en armchair sont semi-conducteurs [88–91] (voir chapitre 5). Les techniques de synthèse des nanorubans de graphène sont très variées, comme par exemple l'ouverture de nanotubes de carbone qui permet d'avoir des nanorubans de bonne qualité et des longueurs de quelques μm [92, 93]. Han *et al.* ont quant à eux obtenu des nanorubans de graphène à partir du graphène exfolié sur SiO_2 en utilisant la lithographie électronique suivie d'une gravure oxygène [94]. D'autre part, l'utilisation des nano facettes synthétisées par lithographie sur des substrat de carbure de silicium permettent la croissance de nanoruban de graphène d'une qualité électronique exceptionnelle [95, 96].

La synthèse de nanographène, c'est-à-dire d'une couche de graphène avec une taille latérale de l'ordre du nanomètre suivant les deux dimensions du plan, a soulevé aussi beaucoup d'intérêt. En utilisant la méthode CVD pour la synthèse, l'équipe de Rümeli *et al.* a pu élaborer un échantillon qui présente ces dimensions [97] (figure 1.15a). La signature du graphène dans le spectre Raman de la figure 1.15b confirme bien le succès de la croissance (voir chapitre 2 – Spectroscopie Raman).

Dans ce travail de thèse nous avons choisi de synthétiser les échantillons de nanographène par décomposition thermique d'un substrat de 3C-SiC [98]. Cette technique, utilisée par mon groupe en 2010 nous permet d'avoir des échantillons de nanographène de bonne qualité [99–103]. Par ailleurs Chaika *et al.* ont montré des images LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*) du nanographène sur 3C-SiC(100) ou nous voyons la taille réduite des plans cristallins de graphène (figure 1.15c). D'autre part, le Cliché LEED de l'image 1.15d met en évidence la présence de plusieurs orientations du graphène [104].

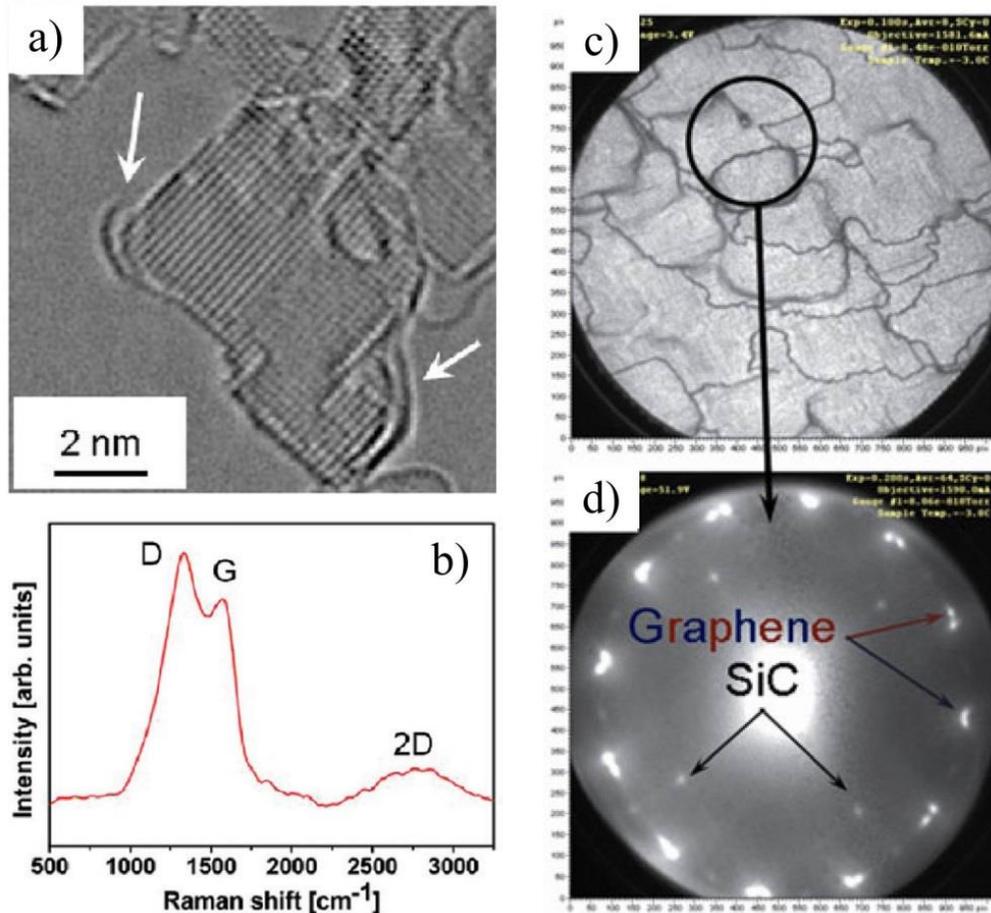


Figure 1.15 : *a)* image TEM (Transmission Electron Microscopy) et *b)* spectre Raman du nanographène synthétisé par CVD [97]. *c)* Image LEEM et *d)* cliché LEED du nanographène synthétisé sur 3C-SiC(100) [104].

Pour avoir une vue d'ensemble sur les méthodes de synthèse du nanographène, le lecteur peut se reporter à la revue de Chen *et al.* [105].

1.3 Références

1. P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
2. K. S. Novoselov *et al.*, Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*. **306**, 666–669 (2004).
3. C. Berger *et al.*, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B.* **108**, 19912 (2004).
4. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. **318**, 162 (1985).
5. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. **354**, 56 (1991).
6. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
7. Association des Chimistes de l'ULg, Université de Liège, Belgique, (available at http://www.aclg.ulg.ac.be/Create/GeometrieMoleculaireMolOrg_CG/index.htm).
8. A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
9. G. W. Semenoﬀ, Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2449 (1984).
10. S. Latil, L. Henrard, Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 036803 (2006).
11. K. E. Whitener, P. E. Sheehan, Graphene synthesis. *Diam. Relat. Mater.* **46**, 25–34 (2014).
12. K. S. Novoselov *et al.*, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. **438**, 197 (2005).
13. K. S. Novoselov *et al.*, Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 10451–10453 (2005).
14. K. Gacem, M. Boukhicha, Z. Chen, A. Shukla, High quality 2D crystals made by anodic bonding: a general technique for layered materials. *Nanotechnology*. **23**, 505709 (2012).
15. Group for Physics of Ordered Nanostructures and New Materials in Photonics, (available at <http://www.graphene.ac.rs/exfoliation.html>).
16. A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects. *Science*. **324**, 1530–1534 (2009).
17. B. Lang, A LEED Study of the Deposition of Carbon on Platinum Crystal Surfaces. *Surf. Sci.* **53**, 317–329 (1975).
18. P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **7**, 406–411 (2008).

19. X. Li *et al.*, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. **324**, 1312–1314 (2009).
20. A. Reina *et al.*, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **9**, 30–35 (2009).
21. S. Bae *et al.*, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574–578 (2010).
22. A. Pirkle *et al.*, The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122108 (2011).
23. A. Ambrosi, M. Pumera, The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties. *Nanoscale*. **6**, 472 (2014).
24. Minot group, (available at <http://www.science.oregonstate.edu/~minote/wiki/>).
25. A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface. *Surf. Sci.* **48**, 463–472 (1975).
26. I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever, Heteroepitaxial graphite on 6 H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B*. **58**, 16396 (1998).
27. A. Charrier *et al.*, Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *J. Appl. Phys.* **92**, 2479 (2002).
28. F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, J.-Y. Veullen, Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000-1): A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B*. **77**, 165415 (2008).
29. M. Sprinkle *et al.*, First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 226803 (2009).
30. M. Suemitsu, H. Fukidome, Epitaxial graphene on silicon substrates. *J. Phys. Appl. Phys.* **43**, 374012 (2010).
31. C. Riedl, U. Starke, Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces. *Phys. Rev. B*. **76**, 245406 (2007).
32. F. Varchon *et al.*, Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
33. K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*. **77**, 155303 (2008).
34. K. Kim *et al.*, Temperature dependent structural changes of graphene layers on 6H-SiC(0001) surfaces. *J. Phys. Condens. Matter*. **20**, 225017 (2008).
35. C. Virojanadara *et al.*, Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B*. **78**, 245403 (2008).

36. K. V. Emtsev *et al.*, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
37. A. Ouerghi *et al.*, Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers. *ACS Nano.* **6**, 6075 (2012).
38. R. Czerw *et al.*, Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
39. M. Terrones *et al.*, N-doping and coalescence of carbon nanotubes: synthesis and electronic properties. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **74**, 355–361 (2002).
40. C. Morant *et al.*, XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi A.* **203**, 1069 (2006).
41. P. Ayala, F. L. Freire, M. H. Rummeli, A. Grüneis, T. Pichler, Chemical vapor deposition of functionalized single-walled carbon nanotubes with defined nitrogen doping. *Phys. Status Solidi B.* **244**, 4051–4055 (2007).
42. P. Ayala *et al.*, Effects of the reaction atmosphere composition on the synthesis of single and multiwalled nitrogen-doped nanotubes. *J. Chem. Phys.* **127**, 184709 (2007).
43. S. H. Yang, W. H. Shin, J. K. Kang, The Nature of Graphite- and Pyridinelike Nitrogen Configurations in Carbon Nitride Nanotubes: Dependence on Diameter and Helicity. *Small.* **4**, 437–441 (2008).
44. H. Liu *et al.*, Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon.* **48**, 1498–1507 (2010).
45. Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen, Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells. *Carbon.* **48**, 3057–3065 (2010).
46. Y. J. Cho *et al.*, Selective Nitrogen-Doping Structure of Nanosize Graphitic Layers. *J. Phys. Chem. C.* **115**, 3737–3744 (2011).
47. D. Wei *et al.*, Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **9**, 1752 (2009).
48. L. Zhao *et al.*, Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene. *Science.* **333**, 999–1003 (2011).
49. X. Wang *et al.*, N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science.* **324**, 768–771 (2009).
50. Z. Sun *et al.*, Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature.* **468**, 549–552 (2010).
51. L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano.* **4**, 1321 (2010).
52. A. L. M. Reddy *et al.*, Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *ACS Nano.* **4**, 6337 (2010).

53. Z. Jin, J. Yao, C. Kittrell, J. M. Tour, Large-Scale Growth and Characterizations of Nitrogen-Doped Monolayer Graphene Sheets. *ACS Nano*. **5**, 4112–4117 (2011).
54. Z. Luo *et al.*, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *J. Mater. Chem.* **21**, 8038 (2011).
55. D. Usachov *et al.*, Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Lett.* **11**, 5401–5407 (2011).
56. C. Zhang *et al.*, Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Adv. Mater.* **23**, 1020–1024 (2011).
57. T. Schiros *et al.*, Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene. *Nano Lett.* **12**, 4025–4031 (2012).
58. F. Joucken *et al.*, Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene. *Phys. Rev. B.* **85**, 161408(R) (2012).
59. K. Kim *et al.*, Annealing Effects after Nitrogen Ion Casting on Monolayer and Multilayer Graphene. *J. Phys. Chem. C.* **117**, 2129–2134 (2013).
60. E. H. Åhlgren, J. Kotakoski, A. V. Krashennnikov, Atomistic simulations of the implantation of low-energy boron and nitrogen ions into graphene. *Phys. Rev. B.* **83**, 115424 (2011).
61. Y.-P. Lin *et al.*, Nitrogen-doping processes of graphene by a versatile plasma-based method. *Carbon.* **73**, 216–224 (2014).
62. Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, P.-W. Chiu, Controllable graphene N-doping with ammonia plasma. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133110 (2010).
63. Y. Shao *et al.*, Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *J. Mater. Chem.* **20**, 7491 (2010).
64. H. M. Jeong *et al.*, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Lett.* **11**, 2472–2477 (2011).
65. M. Telychko *et al.*, Achieving High-Quality Single-Atom Nitrogen Doping of Graphene/SiC(0001) by Ion Implantation and Subsequent Thermal Stabilization. *ACS Nano* (2014), doi:10.1021/nn502438k.
66. E. Velez-Fort *et al.*, Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer. *ACS Nano.* **6**, 10893 (2012).
67. H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.* **2**, 781–794 (2012).
68. P. Mallet *et al.*, Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. B.* **76**, 041403(R) (2007).
69. A. Markevich *et al.*, First-principles study of hydrogen and fluorine intercalation into graphene-SiC(0001) interface. *Phys. Rev. B.* **86**, 045453 (2012).

70. C. Virojanadara, A. A. Zakharov, R. Yakimova, L. I. Johansson, Buffer layer free large area bi-layer graphene on SiC(0001). *Surf. Sci.* **604**, L4–L7 (2010).
71. S. Watcharinyanon *et al.*, Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC(0001). *Surf. Sci.* **605**, 1662–1668 (2011).
72. F. Speck *et al.*, The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122106 (2011).
73. F. C. Bocquet, R. Bisson, J.-M. Themlin, J.-M. Layet, T. Angot, Reversible hydrogenation of deuterium-intercalated quasi-free-standing graphene on SiC(0001). *Phys. Rev. B.* **85**, 201401(R) (2012).
74. S. Goler *et al.*, Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC(0001) and epitaxial graphene. *Carbon.* **51**, 249–254 (2013).
75. F. C. Bocquet, R. Bisson, J.-M. Themlin, J.-M. Layet, T. Angot, Deuterium adsorption on (and desorption from) SiC(0001)-(3×3), ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, ($6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$)R30° and quasi-free-standing graphene obtained by hydrogen intercalation. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 094014 (2014).
76. C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
77. S. Oida *et al.*, Decoupling graphene from SiC(0001) via oxidation. *Phys. Rev. B.* **82**, 041411(R) (2010).
78. M. H. Oliveira *et al.*, Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air. *Carbon.* **52**, 83 (2013).
79. M. Z. Hossain *et al.*, Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene. *Nat. Chem.* **4**, 305 (2012).
80. C. Mathieu *et al.*, Effect of oxygen adsorption on the local properties of epitaxial graphene on SiC (0001). *Phys. Rev. B.* **86**, 035435 (2012).
81. C. Xia *et al.*, Si intercalation/deintercalation of graphene on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B.* **85**, 045418 (2012).
82. S. L. Wong *et al.*, Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC (0001) by Fluorine Intercalation from a Molecular Source. *ACS Nano.* **5**, 7662 (2011).
83. C. Virojanadara, A. A. Zakharov, S. Watcharinyanon, R. Yakimova, L. I. Johansson, A low-energy electron microscopy and x-ray photo-emission electron microscopy study of Li intercalated into graphene on SiC(0001). *New J. Phys.* **12**, 125015 (2010).
84. Y. Li *et al.*, Lithium Intercalation Induced Decoupling of Epitaxial Graphene on SiC(0001): Electronic Property and Dynamic Process. *J. Phys. Chem. C.* **115**, 23992–23997 (2011).
85. K. Sugawara, K. Kanetani, T. Sato, T. Takahashi, Fabrication of Li-intercalated bilayer graphene. *AIP Adv.* **1**, 022103 (2011).
86. B. Premlal *et al.*, Surface intercalation of gold underneath a graphene monolayer on SiC(0001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 263115 (2009).

87. I. Gierz *et al.*, Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation. *Phys. Rev. B.* **81**, 235408 (2010).
88. M. Ezawa, Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Phys. Rev. B.* **73**, 045432 (2006).
89. C. Berger *et al.*, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science.* **312**, 1191 (2006).
90. L. Brey, H. Fertig, Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev. B.* **73**, 235411 (2006).
91. Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
92. D. V. Kosynkin *et al.*, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature.* **458**, 872–876 (2009).
93. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature.* **458**, 877–880 (2009).
94. M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
95. M. Sprinkle *et al.*, Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727–731 (2010).
96. J. Baringhaus *et al.*, Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature.* **506**, 349–354 (2014).
97. M. H. Rummeli *et al.*, Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator. *ACS Nano.* **4**, 4206–4210 (2010).
98. V. Y. Aristov *et al.*, Graphene Synthesis on Cubic SiC/Si Wafers. Perspectives for Mass Production of Graphene-Based Electronic Devices. *Nano Lett.* **10**, 992–995 (2010).
99. A. Ouerghi *et al.*, Structural coherency of epitaxial graphene on 3C–SiC(111) epilayers on Si(111). *Appl. Phys. Lett.* **97**, 161905 (2010).
100. A. Ouerghi *et al.*, Epitaxial graphene on 3C–SiC(111) pseudosubstrate: Structural and electronic properties. *Phys. Rev. B.* **82**, 125445 (2010).
101. A. Ouerghi *et al.*, Sharp interface in epitaxial graphene layers on 3C–SiC(100)/Si(100) wafers. *Phys. Rev. B.* **83**, 205429 (2011).
102. A. Ouerghi *et al.*, Epitaxial graphene on single domain 3C–SiC(100) thin films grown on off-axis Si(100). *Appl. Phys. Lett.* **101**, 021603 (2012).
103. N. Gogneau, A. Balan, M. Ridene, A. Shukla, A. Ouerghi, Control of the degree of surface graphitization on 3C–SiC(100)/Si(100). *Surf. Sci.* **606**, 217–220 (2012).

104. A. N. Chaika *et al.*, Continuous wafer-scale graphene on cubic-SiC(001). *Nano Res.* **6**, 562–570 (2013).
105. L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7640–7654 (2012).

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Puisque le but de ce travail est d'analyser des couches ultra fines de graphène à la surface du SiC, nous utiliserons des méthodes qui nous permettent d'être le plus sensibles en surface. D'ailleurs de nombreuses techniques permettent de caractériser les propriétés structurales et électroniques du graphène. Nous avons utilisé dans un premier temps des procédés de mesures accessibles au laboratoire pour étudier la structure cristalline de nos échantillons. La diffraction d'électrons lents et la spectroscopie Raman ont été effectuées pour avoir un premier aperçu de la qualité et les caractéristiques structurales de nos échantillons. La microscopie à force atomique nous a permis de surveiller de très près la topographie du graphène après la croissance. Ces techniques de laboratoire sont très utilisées pour l'étude du graphène ce qui nous a permis de comparer nos résultats avec la littérature existante qui est très vaste. D'autre part un des avantages du graphène synthétisé par épitaxie sur SiC est sa grande taille latérale ce qui nous ouvre la voie à d'autres techniques expérimentales. En effet les propriétés électroniques et chimiques de nos échantillons ont été sondées au Synchrotron SOLEIL sur la ligne Tempo.

2.1 Techniques du synchrotron

Le rayonnement synchrotron, lumière émise par des électrons relativistes accélérés, fournit un très large spectre de longueurs d'onde : depuis l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X. Ceci a permis d'avoir une grande variété de méthodes d'investigation de la matière condensée qui complètent et vont au-delà des méthodes classiques. La continuité spectrale et l'utilisation en faisceau monochromatique, la brillance de la source, sa structure temporelle, sa polarisation linéaire ou circulaire, ses propriétés de cohérence ont donné une nouvelle dimension aux études des propriétés structurales, chimiques, électroniques et magnétiques de la matière. D'autre part, l'utilisation d'une source d'énergie accordable permet de travailler dans des conditions de grande sensibilité à la surface. C'est pourquoi l'utilisation du rayonnement synchrotron s'avère être un outil puissant pour des études de surface, notamment pour le graphène.

Les méthodes utilisées dans les travaux ici présentés impliquent, la plus part du temps, la détection d'électrons. L'intérêt d'utiliser des électrons tient à leur importante interaction avec la matière. Plus

précisément, il est communément admis que le libre parcours moyen des électrons dans les métaux suit une courbe dite universelle. Comme le montre la figure 2.1, le libre parcours moyen des électrons dans la matière n'est que de quelques angströms pour des énergies cinétiques allant d'environ 10 à 2000 eV. L'utilisation d'électrons dans ces gammes d'énergie rend la technique sensible à la surface. En effet elle est très répandue pour la spectroscopie de surface. Les avantages spécifiques des électrons par rapport à d'autres techniques sont les suivants [1]:

- La profondeur d'échappement des électrons qui est relié à leur libre parcours moyen est de quelques Angströms. Les électrons sont donc adaptés au sondage des états électroniques de surface. En effet, le flux de photoélectrons (I) qui peut atteindre la surface sans pertes d'énergie décroît exponentiellement avec la profondeur (z) :

$$I \propto e^{-z/\lambda}$$

- L'énergie et la focalisation des électrons sont facilement modulables grâce à des champs électriques.
- Les électrons sont facilement détectables.
- L'analyse de l'énergie et de l'angle d'émission des électrons (et donc déterminer leur moment) est possible avec des champs électrostatiques et des analyseurs adaptés.
- Les électrons sont absorbés après leur détection et c'est une technique de physique de surface non-destructive.

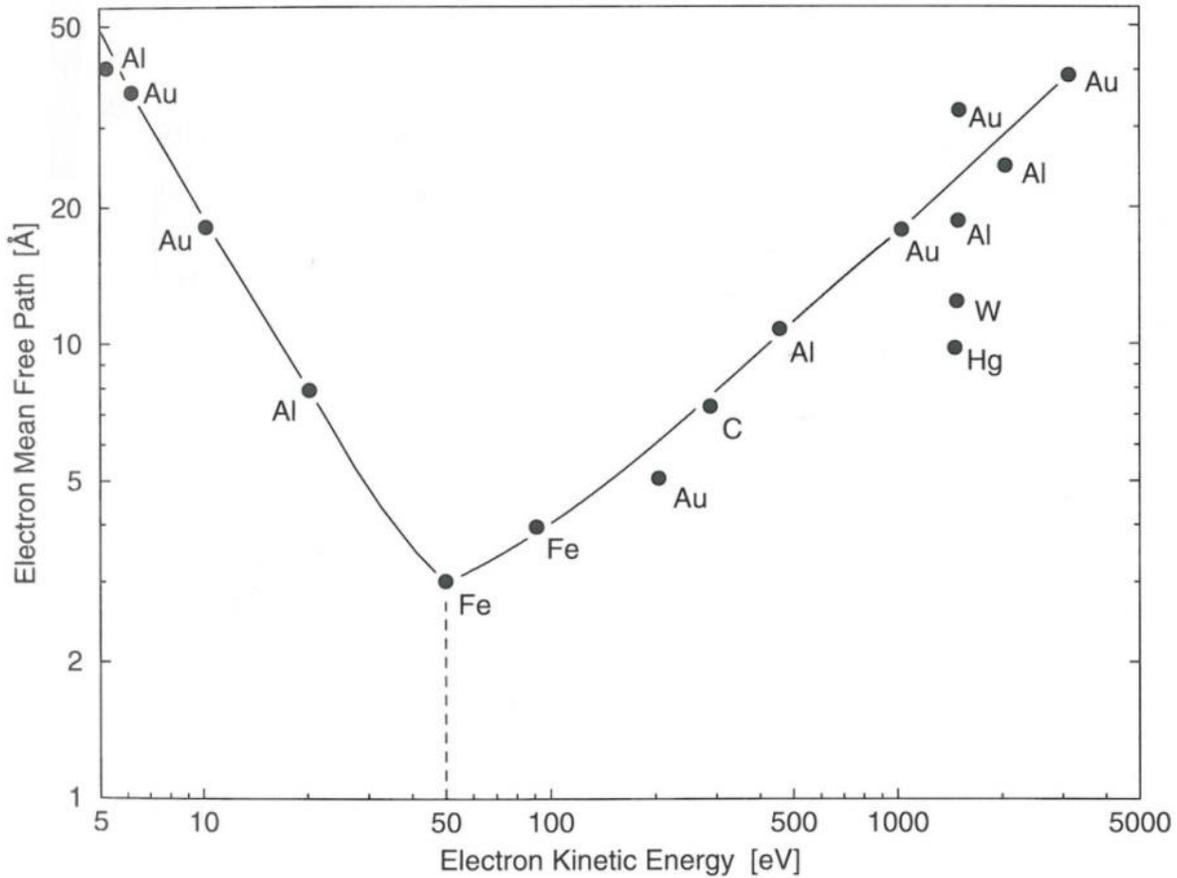


Figure 2.1 : Libre parcours moyen des électrons dans différents matériaux en fonction de leur énergie cinétique, figure issue de [1].

Dans cette thèse, nous avons utilisé trois techniques différentes issues du rayonnement synchrotron. Les mesures ont été effectuées au synchrotron SOLEIL (Source Optimale de Lumière d'Énergie Intermédiaire de LURE) sur la ligne de lumière Tempo (Saint-Aubin, France). Cette ligne nous permet d'effectuer des études en photoémission et en photo-absorption dans la gamme des rayons X-mous (50 – 1500 eV). Cette gamme en énergie est particulièrement bien adaptée aux études des matériaux bidimensionnels tels que le graphène. À faible énergie de photons nous pouvons effectuer de la spectroscopie sur la bande de valence résolue en angle (ARPES). À plus haute énergie de photons nous avons à disposition les seuils K des éléments chimiques qui nous intéressent pour l'étude du graphène (C-1s, Si-2p, N-1s et O-1s) à travers la spectroscopie de photoélectrons et l'absorption de rayons X.

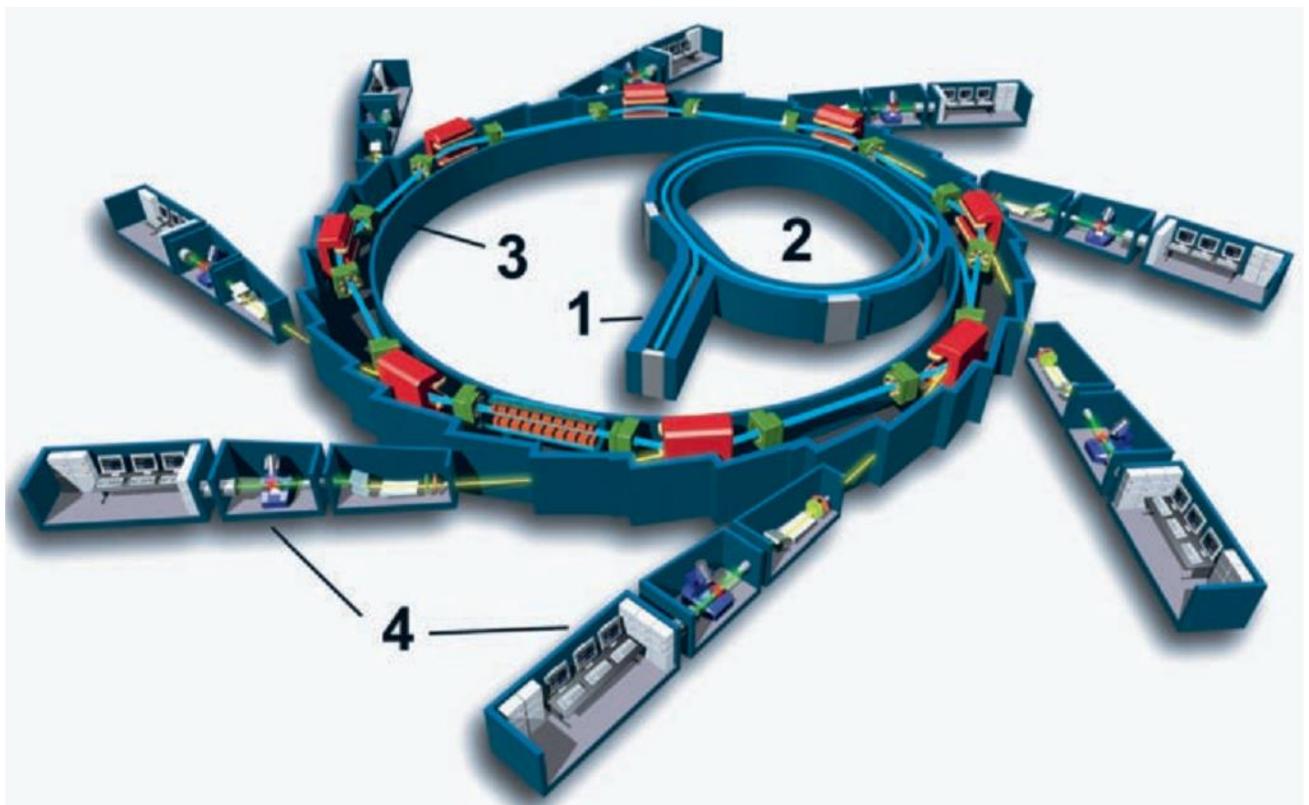


Figure 2.2 : Représentation schématique du synchrotron SOLEIL, comprenant un accélérateur linéaire (1), un booster (2), un anneau de stockage (3) et des lignes de lumière (4).

2.1.1 Spectroscopie de photoélectrons des rayons X

La spectroscopie de photoélectrons est une technique très utilisée dans la physique des surfaces, car d'une part elle est sensible aux éléments chimiques présents dans l'échantillon et d'autre part elle permet d'avoir une analyse élémentaire de la structure électronique. L'utilisation d'une source d'énergie accordable permet d'avoir à notre disposition des conditions de grande sensibilité à la surface et à la spécificité chimique. C'est pourquoi, l'utilisation du rayonnement synchrotron s'avère être un outil très intéressant pour des études surfaciques.

Hertz fut le premier à mettre en évidence l'effet photoélectrique en 1887 [2]. On a dû attendre l'année 1905, très prolifique dans le domaine scientifique, pour comprendre ce phénomène. Einstein en introduisant la notion de quanta de lumière (les photons) a expliqué l'origine physique de ce que Hertz avait observé dans ses expériences [3]. L'utilisation de la spectroscopie des photoélectrons à rayons X pour la physique expérimentale a été développée par le physicien Kai Siegbahn à la fin des années 1950 [4].

2.1.1.1 Principe

PES (*Photoemission Electron Spectroscopy*) connue aussi sous le nom ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) exploite l'effet photoélectrique pour sonder les propriétés de la matière. L'atome, en absorbant l'énergie d'un photon incident, subit un remaniement de sa structure électronique. Ce remaniement peut aller jusqu'à l'ionisation de l'électron avec une énergie cinétique qui est la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron (figure 2.3). C'est le principe de base élémentaire de la spectroscopie de photoélectrons : une mesure de l'énergie cinétique du photoélectron peut (moyennant quelques hypothèses à vérifier) renseigner sur son état électronique dans la matière. Les photons incidents, lorsqu'on fait des mesures de PES, possèdent généralement une énergie de 10 eV à 2000 eV. Des sources fréquemment utilisées en laboratoire, le magnésium et l'aluminium, émettent un rayonnement $K\alpha$ de 1253.6 eV et $K\alpha$ 1486.7 eV respectivement. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'électrons appartenant à des niveaux de cœur de l'atome.

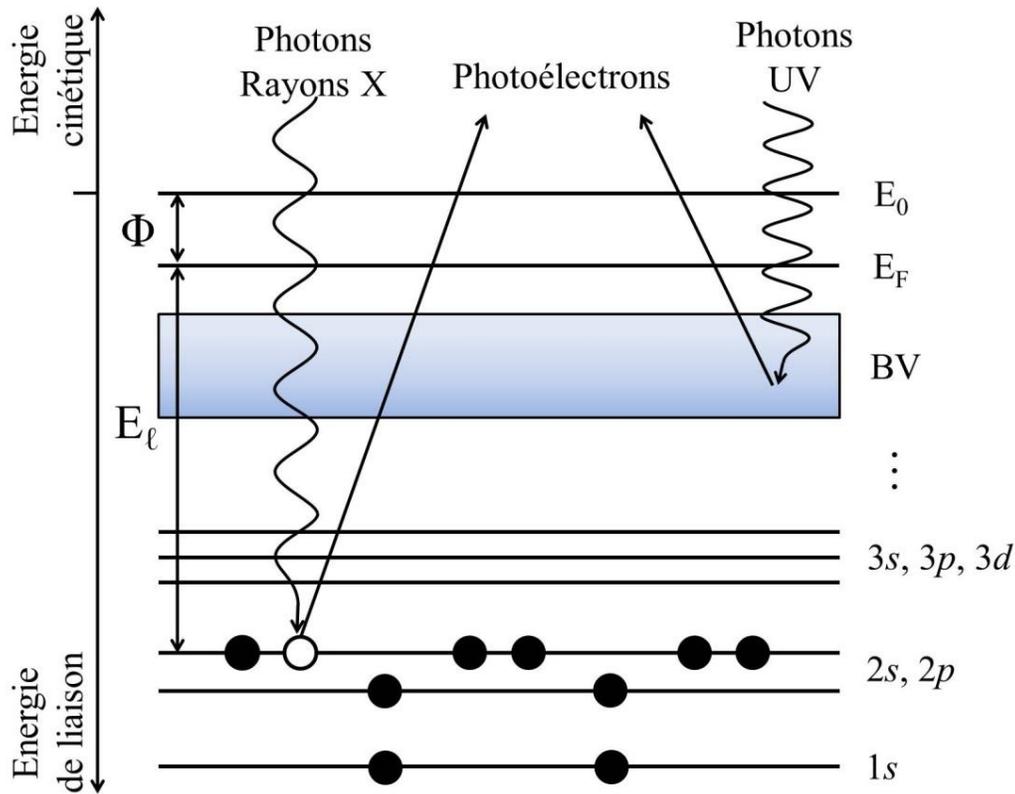


Figure 2.3 : Processus de photoémission lors de la spectroscopie de niveau de cœur (utilisation de rayons X) ou de la structure de bande électronique (utilisation des ultraviolets).

Suivant le domaine d'énergie des photons utilisés, nous pouvons distinguer deux types de spectroscopies : la photoémission dans la région de l'ultraviolet (*Ultra violet Photoemission Spectroscopy*, UPS) qui nous permet d'étudier la bande de Valence et sa structure électronique puis la photoémission en utilisant des rayons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) nous permet de sonder les niveaux de cœur du matériau étudié. Le processus de photoémission dans un solide peut être expliqué avec le modèle dit de trois étapes (figure 2.4) :

- 1- **Processus de photoionisation :** Si un atome absorbe un photon avec une énergie suffisante, alors il peut être ionisé en éjectant un électron (provenant d'un niveau de cœur ou de la bande de valence suivant l'énergie du photon absorbé) d'un état lié vers le vide. La probabilité de transition est associée à la section efficace du processus d'interaction qui dépend de l'énergie du photon, de l'élément chimique en question et du niveau électronique à partir duquel le photoélectron est éjecté.
- 2- **Transport du photoélectron vers la surface :** Un certain nombre d'électrons (ballistiques) arriveront à l'interface matière-vide sans avoir interagi avec d'autres électrons. Ce sont ces

électrons qui sont intéressants pour la spectroscopie. La forte interaction entre la matière et l'électron peut aussi donner naissance à des processus divers qui changent l'énergie cinétique du photoélectron avant son arrivée à la surface et donc l'allure de la courbe de photoémission (par exemple, électrons secondaires, figure 2.5).

- 3- **Transfert de la surface vers le vide** : arrivé à la surface de l'échantillon, le photoélectron doit franchir une barrière de potentiel supplémentaire : le travail de sortie (ϕ). La valeur de ϕ ne dépend que du matériau étudié et représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron se trouvant à l'énergie de Fermi vers le niveau du vide (E_{vac} dans la figure 2.4).

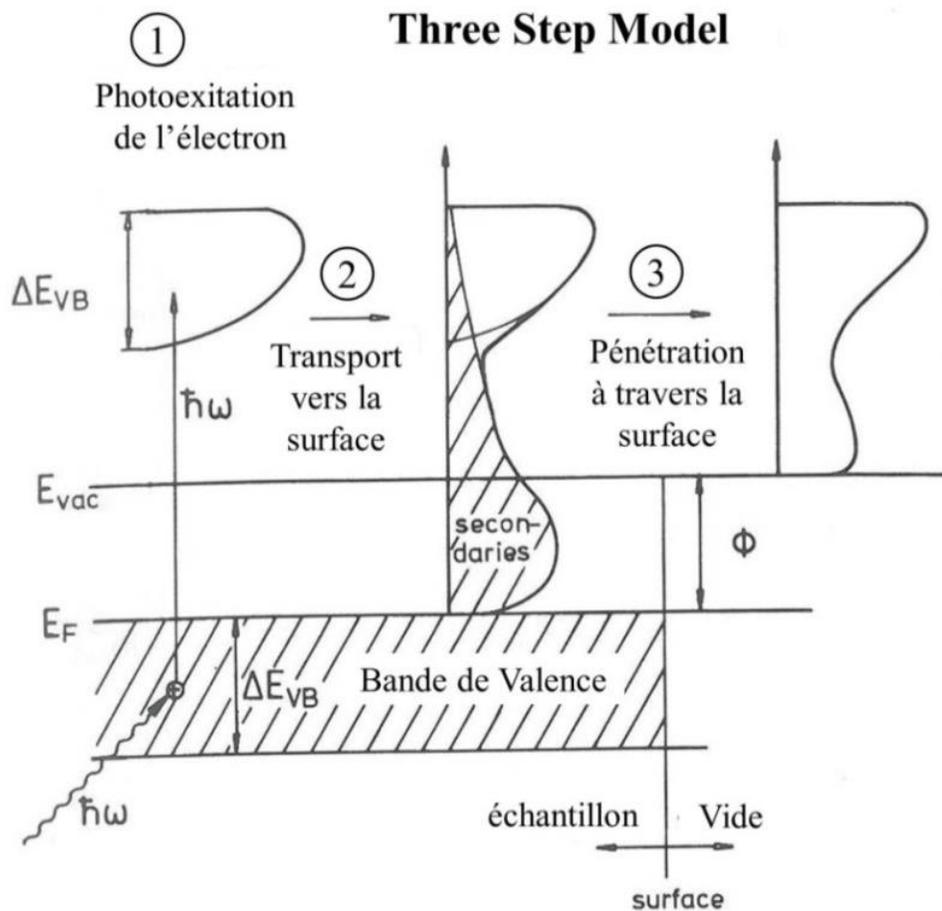


Figure 2.4 : Processus de photoémission de la bande de Valence décrit par le modèle à trois étapes, figure issue de ref. [1].

Avant de s'échapper du matériau (étape 2) l'électron peut subir plusieurs processus donnant lieu à différentes structures de photoémission (Figure 2.5) :

- L'électron ne subit pas de chocs inélastiques avant la sortie de l'échantillon, c'est la contribution donnant lieu au pic principal de photoémission.
- L'électron subit un choc inélastique bien défini et perd une partie de son énergie cinétique. Cette contribution donne lieu à un élargissement du pic principal de photoémission (lorsqu'il y a des interactions électron – phonon) ou aux pics satellites.
- L'électron subit un grand nombre de chocs inélastiques et perd une grande partie de son énergie cinétique. Ce sont des électrons secondaires et donnent lieu au fond continu (*background*).
- Des électrons qui ont perdu trop d'énergie cinétique en raison des multiples chocs inélastique et ne peuvent pas échapper de la surface. Ceux-là n'ont aucun effet sur les mesures de photoémission.

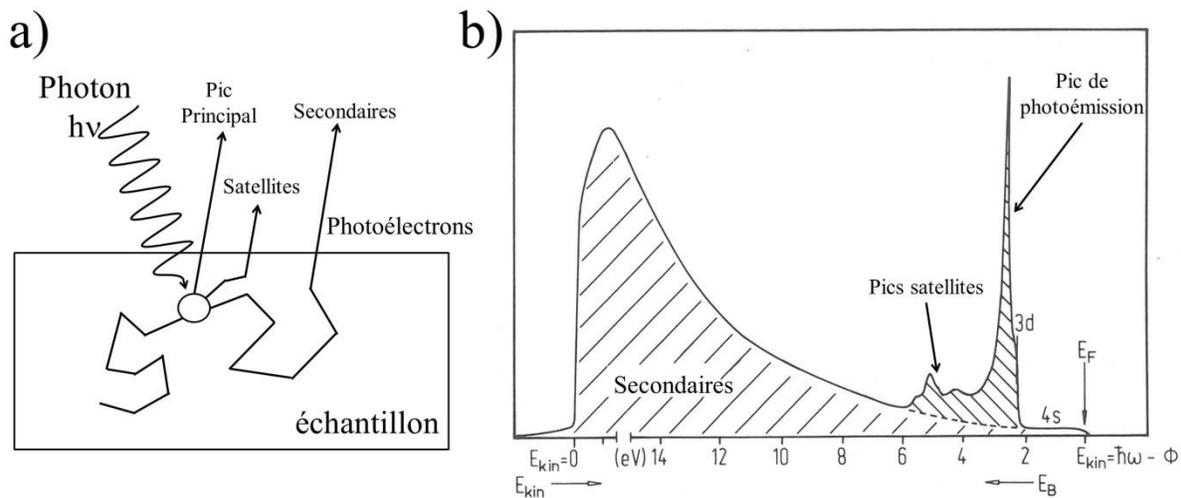


Figure 2.5 : *a) Schéma des différentes interactions possibles entre les photoélectrons et la matière dans un solide et b) un spectre typique de photoémission [1].*

Lors des interactions photon – matière il y a d'autres phénomènes qui se produisent, notamment l'apparition d'électrons Auger abordée dans la partie 1.2. L'appareillage typiquement utilisé pour faire des mesures de photoémission est illustré dans la figure 2.6. L'analyseur (4), qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centrée sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. À la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur multiplicateur de type channeltron (5) qui permet de multiplier

les électrons et ainsi avoir un meilleur signal. Les analyseurs comme ceux utilisés sur la ligne Tempo (Scienta 2002 avec détecteur 2D) peuvent aussi fonctionner en mode résolu en angle et extraire des informations sur l'angle d'émergence des électrons et ainsi sur leur impulsion.

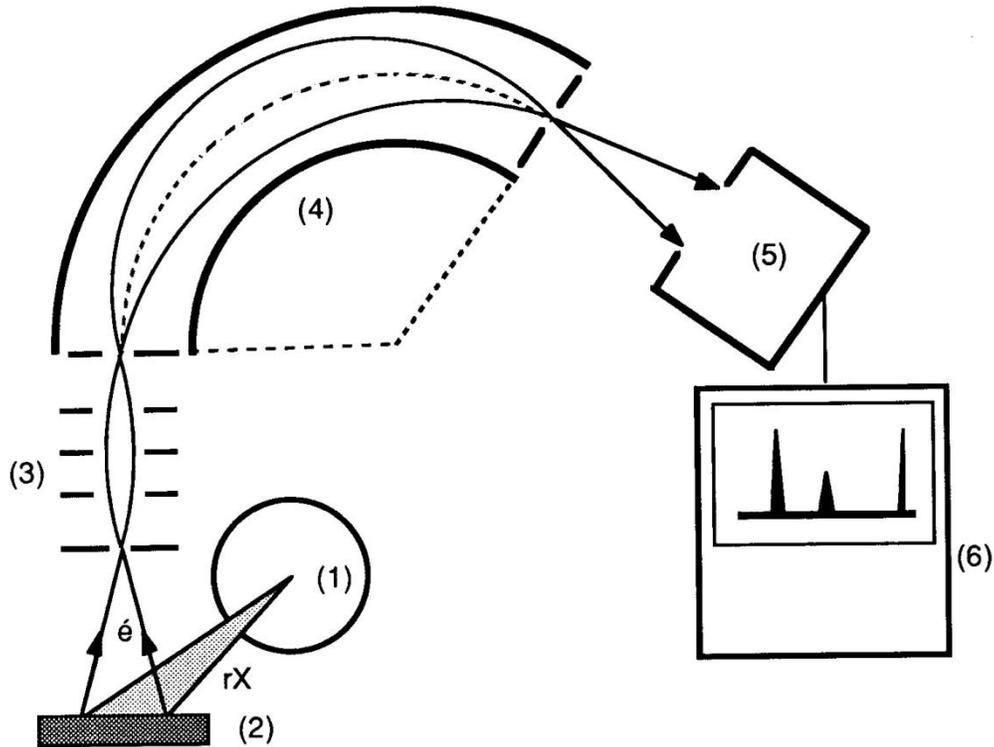


Figure 2.6 : Schéma d'ensemble d'un spectromètre de photoélectrons X. (1) source de photons (tube à rayons X ou rayonnement synchrotron), (2) échantillon, (3) Système de focalisation électronique, (4) Spectromètre, (5) Détecteur à électrons (channeltron), (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

2.1.1.2 Spectroscopie des niveaux de cœur (XPS)

Si l'on utilise des photons de haute énergie, de 100 eV à plusieurs keV, il est possible de sonder les niveaux de cœur des atomes se trouvant à plus haute énergie de liaison (figure 2.7). Ces niveaux sont très localisés sur le noyau atomique et sont intimement dépendants de la charge du noyau, ce qui permet de déterminer la nature chimique des éléments présents à la surface de l'échantillon. De par leur localisation, ces états ne sont pas dispersifs. En utilisant la photoémission à haute résolution, il est possible de connaître la façon dont un atome interagit avec son entourage, ce qui nous sera très utile pour l'étude du graphène.

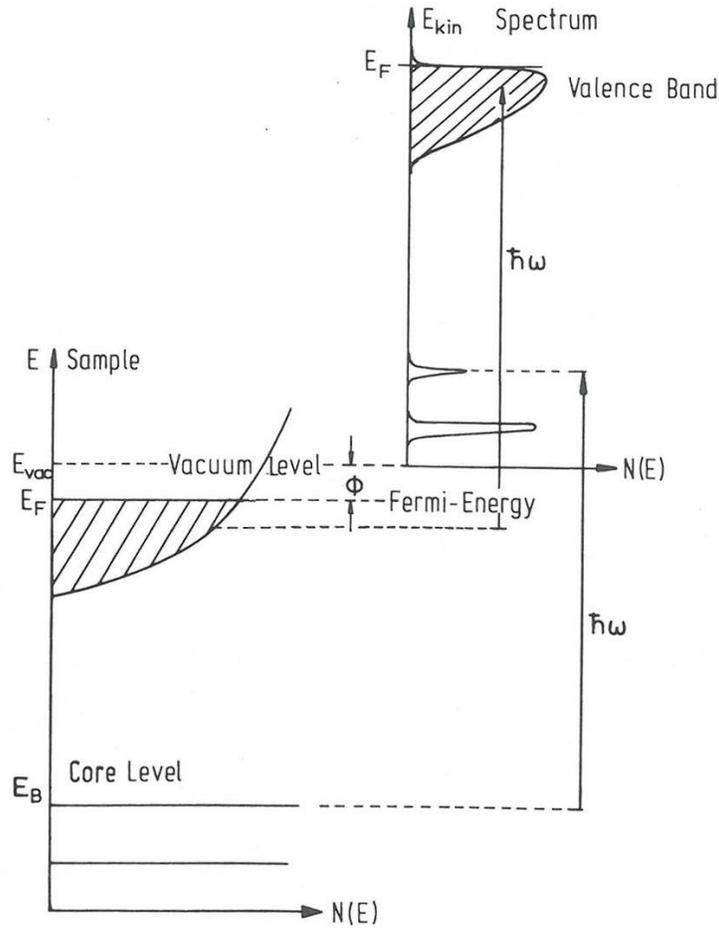


Figure 2.7 : Relation entre les différentes énergies de liaison et le spectre de photoémission.

Energie de liaison :

L'énergie du photoélectron émis après interaction avec les photons incidents est donnée par l'équation 2.1 où E_c est l'énergie cinétique de l'électron éjecté, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, E_ℓ l'énergie de liaison du niveau de cœur et ϕ est le travail de sortie de l'échantillon. Tout électron dont l'énergie de liaison est inférieure à $(h\nu + \phi)$ peut être extrait de l'échantillon.

$$E_c = h\nu - \phi - |E_\ell| \quad (2.1)$$

En effet l'énergie de liaison des photoélectrons est définie comme étant l'énergie nécessaire pour l'extraire jusqu'au niveau de Fermi. Le travail de sortie représente l'énergie nécessaire pour arracher le photoélectron de l'échantillon vers l'infini. Mais le travail de sortie varie suivant les matériaux d'où l'impossibilité de faire les mesures par rapport au niveau du vide. Pour pallier ce problème nous pouvons prendre comme référence le niveau de Fermi à la seule condition qu'il soit le même pour l'échantillon et

pour le spectromètre. Afin d'égaliser leurs niveaux de Fermi, l'échantillon et l'analyseur sont connectés électriquement à la masse (voir figure 2.8).

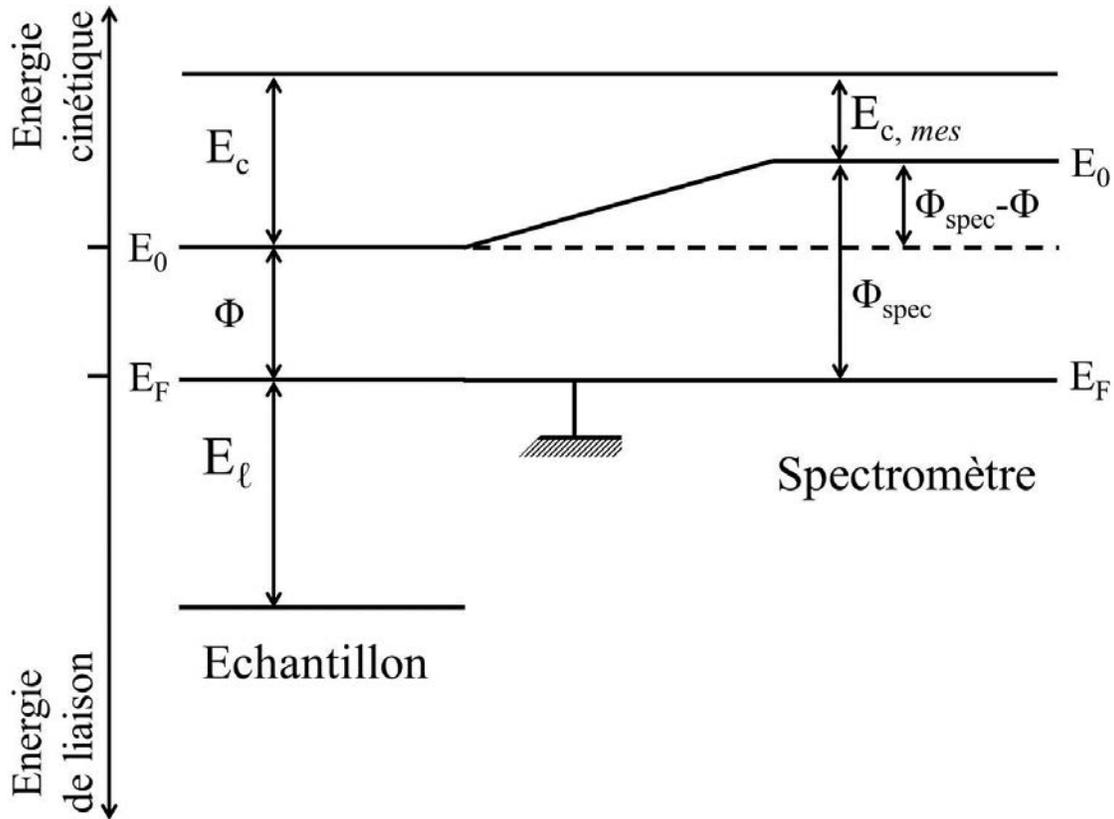


Figure 2.8 : Représentation schématique des niveaux d'énergies pour l'échantillon et pour le spectromètre.

D'autre part l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre ($E_{c,mes}$) doit prendre en compte son propre travail de sortie (ϕ_{spec}). Si le niveau de Fermi de l'échantillon et du spectromètre sont égaux, l'équation 2.1 peut s'écrire :

$$E_{c,mes} = h\nu - \phi_{spec} - |E_l| \quad (2.2)$$

Connaissant l'énergie des photons incidents, le travail de sortie du spectromètre et en mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons, nous pouvons connaître l'énergie de liaison de l'électron et ainsi avoir des informations sur l'élément chimique dont il provient. En récoltant tous les photoélectrons issus de ce processus (spectre large) nous pouvons observer les différents pics qui correspondent aux différents éléments chimiques présents dans l'échantillon. Comme chaque composant a sa propre énergie de liaison,

nous pouvons les identifier aisément. Dans la figure 2.9 nous pouvons voir les pics de photoémissions provenant des niveaux de cœur d'un échantillon de graphène dopé azote épitaxié sur du SiC(0001) après plusieurs jours d'exposition à l'air. Nous avons ici les niveaux de cœur du silicium (Si-2p et Si-2s à 101 eV et 153 eV respectivement), le carbone (C-1s à 283 eV), l'azote et l'oxygène (N-1s et O-1s à 399 eV et 533 eV respectivement).

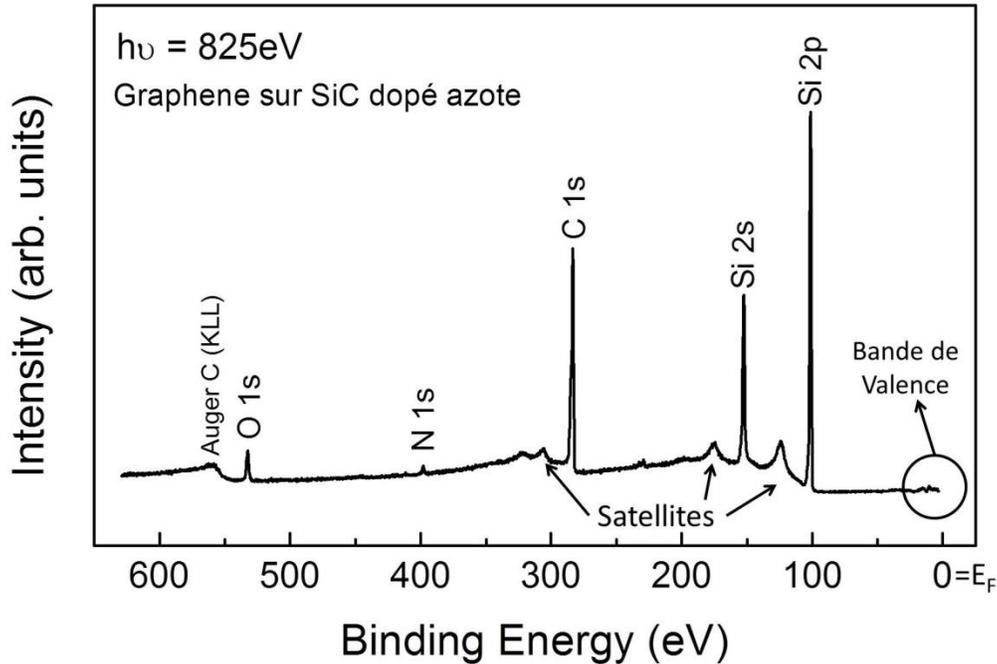


Figure 2.9 : Spectre large d'un échantillon de graphène dopé azote sur SiC. Les pics correspondent au photoélectron issu des niveaux de cœur des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Les satellites, les électrons Auger du carbone et les photoélectrons issus de la bande de Valence sont aussi présents dans le spectre.

Les spectres de photoémission peuvent être présentés en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons ou de l'énergie de liaison. Ici nous présenterons les spectres toujours en fonction de l'énergie de liaison ce qui implique de connaître avec précision l'énergie de photon utilisé.

Déplacements chimiques :

L'environnement chimique de l'élément étudié modifie les spectres de niveau de cœur. En effet l'énergie de liaison des électrons dans un cristal est sensible à l'environnement particulier et/ou à la configuration de liaisons de l'atome en question. Ce phénomène est connu en tant que déplacement chimique du niveau de cœur. Dans un modèle simple ces déplacements sont dus aux changements dans la

répartition de la charge de valence de l'atome ionisé. Par exemple, la liaison d'un atome A avec un atome B ayant une électronégativité plus importante conduit à une diminution de la charge de valence de l'atome A. Cette diminution conduit à un écrantage moindre de la charge du cœur ionique et ainsi une plus forte énergie de liaison pour les électrons par rapport au cas de l'atome isolé A ou par rapport aux liaisons A-A. Pour une énergie de liaison de l'ordre de quelques centaines de eV, ce déplacement chimique peut être de l'ordre de quelques eV. Par conséquent, les électronégativités atomiques jouent un rôle important dans les déplacements chimiques des niveaux de cœur dans les solides. L'ampleur du transfert de charge dans la liaison chimique A-B peut être déterminée grâce à la différence d'électronégativité des deux éléments présents.

Concrètement, si nous étudions le cas très riche de l'oxydation du SiC et le niveau Si 2p, nous observons l'apparition de plusieurs pics qui dépendent du degré d'oxydation de l'échantillon (voir figure 2.9). Le spectre de photoémission change après avoir exposé à l'oxygène l'échantillon. Dans cet exemple nous voyons clairement la relation entre les déplacements chimiques qui vont de +0.75 eV pour le Si⁺ à 2.75 eV pour le SiO₂ et les degrés d'oxydation du Si. En effet comme l'oxygène est bien plus électronégatif que le Si ou le C, les énergies de liaisons sont plus importantes que pour le SiC pur et elles augmentent en fonction du degré d'oxydation.

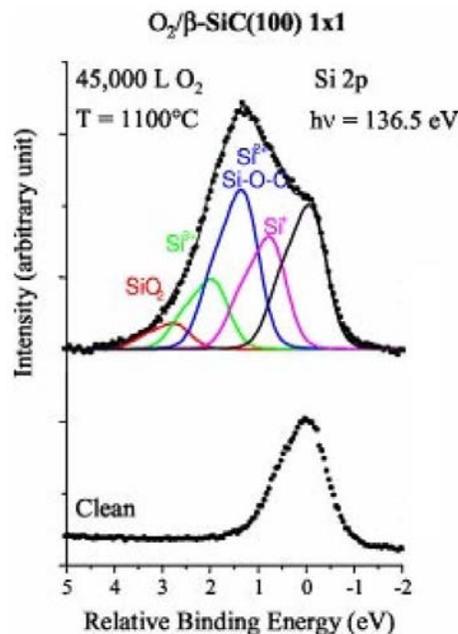


Figure 2.10 : Spectres de photoémission du niveau de cœur Si-2p pour un échantillon de SiC(100) avant (courbe clean) et après oxydation. L'énergie de photon ici utilisée est de 136.5 eV pour augmenter la sensibilité de surface, figure issue de la ref. [5].

Les déplacements chimiques sont facilement observables et interprétables dans les spectres de photoémission étant donné que les niveaux de cœur sont discrets et généralement ils ont une énergie bien définie. Cette capacité à discerner les différents états d'oxydation et plus généralement les différents environnements chimiques constitue l'un des atouts majeurs de la spectroscopie de photoélectron.

Intensité des pics de photoémission :

Le nombre de photoélectrons détecté lors des mesures de photoémission nous donne des informations sur la concentration atomique des éléments chimiques dans l'échantillon. Tout d'abord, nous notons que le spectre large de photoémission peut servir de moyen pour déterminer la composition de l'échantillon. En outre, les spectres de niveau de cœur à haute résolution fournissent des informations supplémentaires sur la liaison chimique des espèces présentes dans l'échantillon.

Dans une configuration expérimentale typique, l'échantillon est illuminé par des rayons X. Le photoélectron fait un angle θ avec la normale à la surface de l'échantillon (l'angle de photoémission). La région d'analyse est S_0 et l'angle solide à l'intérieur duquel les photoélectrons sont collectés au sein de l'analyseur est Ω_0 .

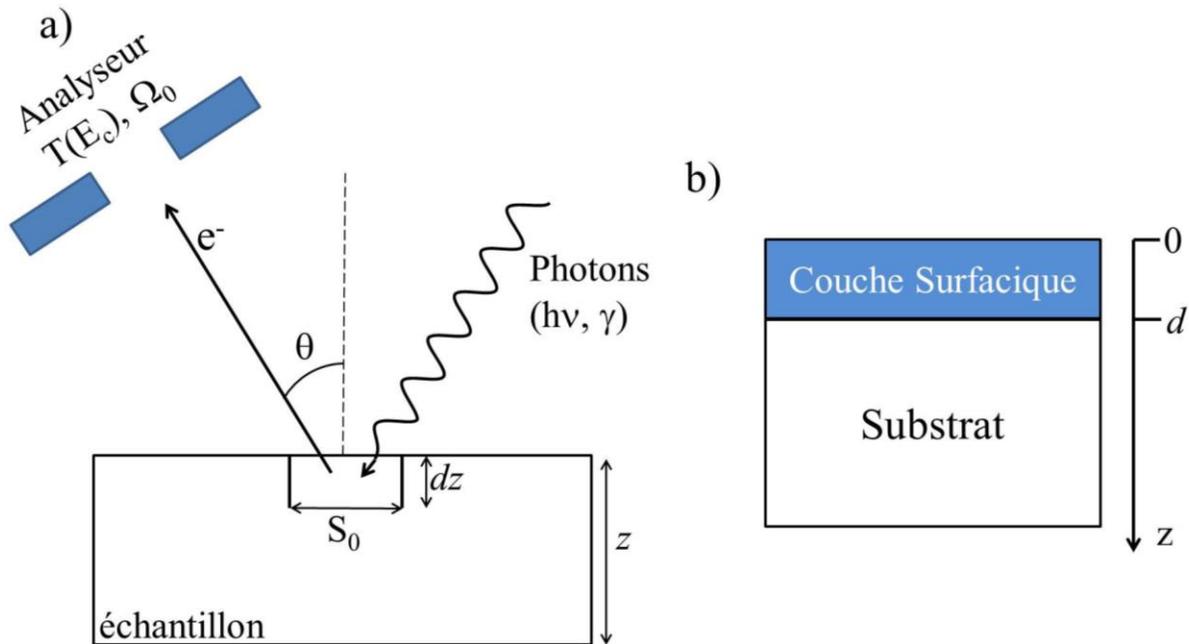


Figure 2.11 : a) représentation schématique d'une mesure de photoémission, b) couche surfacique d'épaisseur d ayant au moins un élément chimique en commun avec le substrat.

On considérera la production de photoélectrons dans une couche du matériel de l'échantillon d'épaisseur dz à une profondeur z (figure 2.11a). L'intensité des photoélectrons détectés dépend :

- Du flux des photons incidents γ .
- De la surface de l'échantillon illuminé (S_0) qui est directement reliée à la taille du spot incident. Sur la ligne Tempo, le faisceau incident à une surface de $150 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$.
- De la section efficace différentielle $\left(\frac{d\sigma_A}{d\Omega}\right)$ qui dépend du matériau étudié et l'angle d'admission de l'analyseur Ω_0 . En effet sur la totalité des photoélectrons émis, seulement une fraction atteindra l'analyseur.
- Du facteur de transmission de l'analyseur $T(E_c)$ pour une énergie cinétique donnée (E_c).
- Du nombre de photoélectrons I qui réussissent à traverser une épaisseur z qui est donnée par l'équation $I = \gamma \cdot e^{\frac{-z}{\lambda(E_c) \cos \theta}}$, appelée la loi de Beer Lambert, où λ est le libre parcours moyen inélastique (la distance moyenne entre des collisions lors desquelles le photoélectron perd de l'énergie). En effet, nous avons vu que lorsque les photoélectrons sont émis, ils peuvent perdre de l'énergie lors de collisions inélastiques dans l'échantillon. Ces photoélectrons perdant de l'énergie n'apparaissent pas dans le pic principal de photoémission, mais contribueront plutôt au fond. C'est ce phénomène qui permet d'utiliser les mesures dépendantes de l'angle pour obtenir des informations liées à la profondeur comme nous le verrons par la suite (notez la présence de z et θ dans l'exponentielle).
- De la concentration volumique de l'atome considéré (ρ_A).

L'intensité totale d'un pic de photoémission issue d'un niveau de cœur d'un atome A et obtenue depuis la surface jusqu'à une profondeur d , peut s'écrire ainsi :

$$I_A = \gamma S_0 T(E_c) \rho_A \frac{d\sigma_A}{d\Omega} \Omega_0 \frac{1}{\cos \theta} \int_0^d e^{\frac{-z}{\lambda_A(E_c) \cos \theta}} dz$$

En intégrant cette équation sur l'épaisseur d d'un matériau homogène nous obtenons :

$$I_A = \gamma S_0 T(E_c) \rho_A \frac{d\sigma_A}{d\Omega} \Omega_0 \lambda_A(E_c) \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_A(E_c) \cos \theta}}\right) \quad (2.3)$$

À partir de cette équation, nous pouvons facilement calculer le rapport atomique de deux éléments A et B. Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, nous pouvons

admettre que $\lambda = \sqrt{E_c}$ [6] et d très grand devant λ . D'autre part γ , S_0 , $T(E_c)$ et Ω_0 étant les mêmes pour les deux éléments chimiques nous pouvons écrire :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\rho_A \sigma_A \sqrt{E_{c,A}}}{\rho_B \sigma_B \sqrt{E_{c,B}}} \quad (2.4)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{I_A \sigma_B \sqrt{E_{c,B}}}{I_B \sigma_A \sqrt{E_{c,A}}} \quad (2.5)$$

La relation (2.3) est très utile aussi pour estimer l'épaisseur d d'une couche surfacique sur un substrat considéré semi infini (figure 2.11b). Si on considère que la couche surfacique et le substrat ont au moins un élément chimique identique, l'équation (2.3) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{I_{CS}}{I_S} = \frac{\rho_{CS}}{\rho_S} \left(e^{\frac{d}{\lambda \cos \theta}} - 1 \right)$$

Car les sections efficaces et le libre parcours moyen sont les mêmes (même élément chimique à la même énergie cinétique). Avec I_{CS} et I_S , les intensités des pics de photoémission issus du même niveau de cœur provenant de la couche surfacique et du substrat respectivement. Finalement l'épaisseur d de la couche surfacique s'écrit sous la forme [7, 8]:

$$d = \lambda \cos \theta \ln \left(1 + \frac{I_{CS} \rho_S}{I_S \rho_{CS}} \right)$$

Décomposition des pics de photoémission :

Pour extraire les intensités de composantes individuelles proches en énergie dans un spectre de photoémission à haute résolution, nous devons souvent décomposer un pic composite en ces contributions individuelles. Une contribution venant d'un niveau de cœur est décrite comme la convolution d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne (Voigt). La première décrit l'élargissement intrinsèque associée à la durée de vie du trou de cœur. La largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne (LFWHM) est déterminée par le principe d'incertitude de Heisenberg comme $LFWHM \sim \hbar / \tau$, où τ est la durée de vie du trou de cœur produite dans le processus de photoémission. L'élargissement de la fonction gaussienne

(GFWHM) comprend plusieurs origines. Tout d'abord, la résolution instrumentale qui est déterminée par l'analyseur et la source de lumière. Deuxièmement, l'élargissement peut également être causé par une inhomogénéité de l'échantillon. Par exemple le désordre dans un réseau cristallin peut être à l'origine d'une légère différence dans la taille ou l'angle des liaisons et donc affecter leur énergie de liaison. Enfin, la contribution des diffusions inélastiques doit aussi être prise en compte dans le GFWHM.

– Cas des éléments métalliques :

Dans le cas des niveaux de cœur des composants métalliques, le spectre a une forme asymétrique. Nous avons donc un nouveau paramètre couramment noté α pour pouvoir décomposer le spectre correctement. Dans ces cas, nous utilisons une fonction calculée par Doniach et Sunjic qui regroupe les trois paramètres principaux (GFWMH, LFWMH et α) [9]. Dans notre cas, le graphène a un comportement métallique et sa contribution au niveau de cœur C-1s doit être décomposée avec cette fonction.

– Cas des orbitales p :

D'autre part, les spectres du niveau de cœur Si- $2p$ doivent être décomposés par deux fonctions Voigt pour une seule et même contribution. En raison de l'interaction spin-orbite le niveau de cœur Si- $2p$ se divise en deux sous-niveaux Si- $2p_{1/2}$ et Si- $2p_{3/2}$, ils sont occupés par deux et quatre électrons, respectivement. Par conséquent, le rapport d'intensité de ces deux composants est de 1/2. La différence d'énergie entre le niveau Si- $2p_{3/2}$ et le niveau Si- $2p_{1/2}$ (séparation due au spin-orbite) est de 0,6 eV. En outre, les deux composantes du doublet Si- $2p$ d'une espèce atomique sont décomposées par des fonctions Voigt avec les mêmes paramètres de gaussienne et de lorentzienne.

2.1.1.3 Spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES)

Principe :

En mesurant de manière simultanée l'énergie *et* l'impulsion des photoélectrons en dehors de l'échantillon et l'utilisation des lois de conservation, nous pouvons remonter aux propriétés de l'électron avant le processus de photoémission. Cette information peut ensuite être utilisée pour reconstruire la relation de dispersion énergie-impulsion (structure de bande). Le vecteur d'onde du photoélectron dans le vide (\vec{K}) est lié à l'énergie du photoélectron E_c , et à sa masse (m) par l'équation suivante:

$$\|\vec{K}\| = \frac{\sqrt{2mE_C}}{\hbar}$$

On peut projeter ce vecteur d'onde sur l'axe normal à la surface (K_{\perp}) et sur le plan de l'échantillon (K_{\parallel}) comme illustré dans la figure 2.12. Pendant le processus de photoémission, l'énergie cinétique et certaines composantes de l'impulsion des électrons sont conservées (voir eq. 2.1). En raison de la symétrie de translation dans le plan de la surface de l'échantillon, la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron dans le solide (k_{\parallel}) et dehors (K_{\parallel}) est conservée :

$$K_{\parallel} = k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_C}}{\hbar} \sin \theta \quad (2.6)$$

Pour la composante perpendiculaire à la surface, la détermination de k_{\perp} devient plus compliquée en raison de la présence d'un potentiel de surface (V_0) dont le gradient est perpendiculaire à la surface. La composante perpendiculaire du vecteur d'onde du photoélectron dans le solide peut être écrite en fonction de V_0 :

$$k_{\perp} = \frac{\sqrt{2m(E_C + V_0)}}{\hbar} \cos \theta$$

Connaitre la valeur de k_{\perp} est généralement plus compliqué car le potentiel de surface V_0 est inconnu. Mais pour les études présentées ici, on ne s'intéressera que au k_{\parallel} car le graphène, étant une structure lamellaire, ne présente pas de dispersion perpendiculaire au plan.

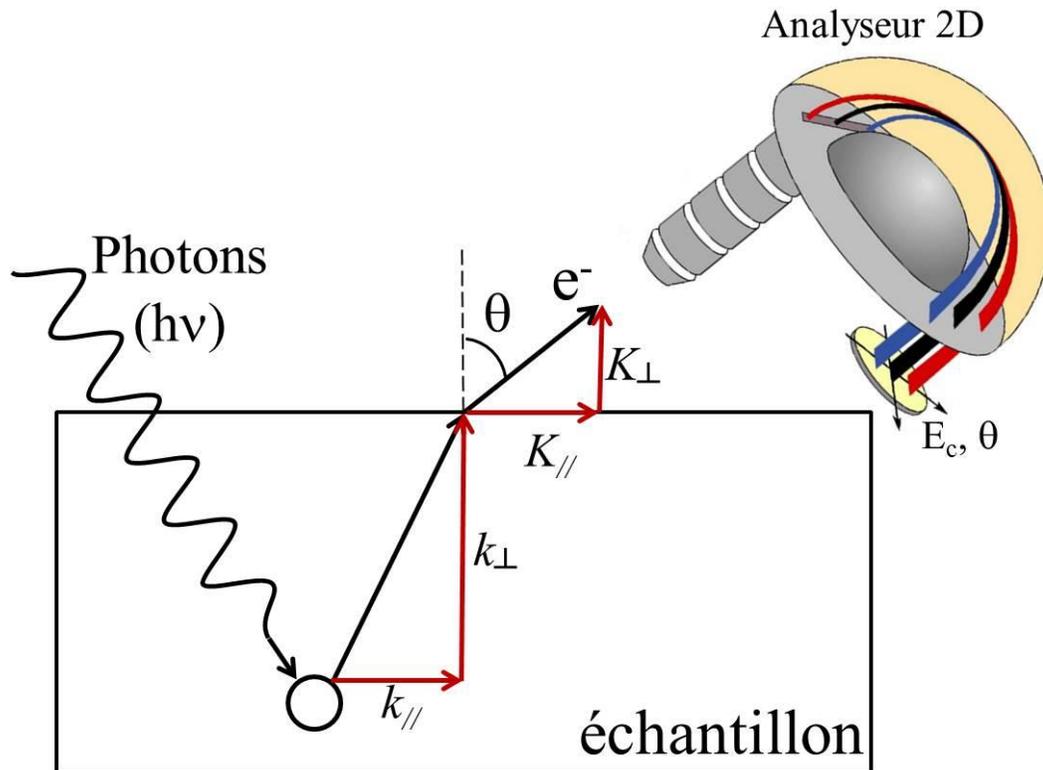


Figure 2.12 : En traversant la surface, la composante parallèle du vecteur d'onde du photoélectron est conservée.

Détection :

L'analyseur hémisphérique se compose de deux hémisphères en métal. En appliquant une différence de potentiel entre chaque demi-sphère, nous créons un champ électrique entre les deux. Les photoélectrons les plus rapides (c'est-à-dire qui ont une énergie cinétique plus élevée) finissent plus proche de la sphère extérieure tandis que les photoélectrons les plus lents (qui ont moins d'énergie) finissent plus proche de la sphère intérieure.

Grâce à la forme sphérique de l'analyseur, nous pouvons aussi avoir des informations sur l'angle d'émergence des photoélectrons et donc connaître le vecteur d'onde ($k_{//}$) de l'électron dans le solide (eq. 2.6). Au final, les électrons arriveront à des endroits précis du détecteur 2D en fonction de leur énergie et de leur vecteur d'onde.

La figure 2.13 montre le chemin pris par l'électron à l'intérieur de l'analyseur. Dans la ligne de lumière Tempo, la fente de l'analyseur est placée suivant la direction ΓK permettant ainsi de n'observer

qu'une seule branche du cône de Dirac dans le cas du graphène. Les électrons présents dans l'autre branche n'absorbent pas le faisceau incident en raison de sa polarisation.

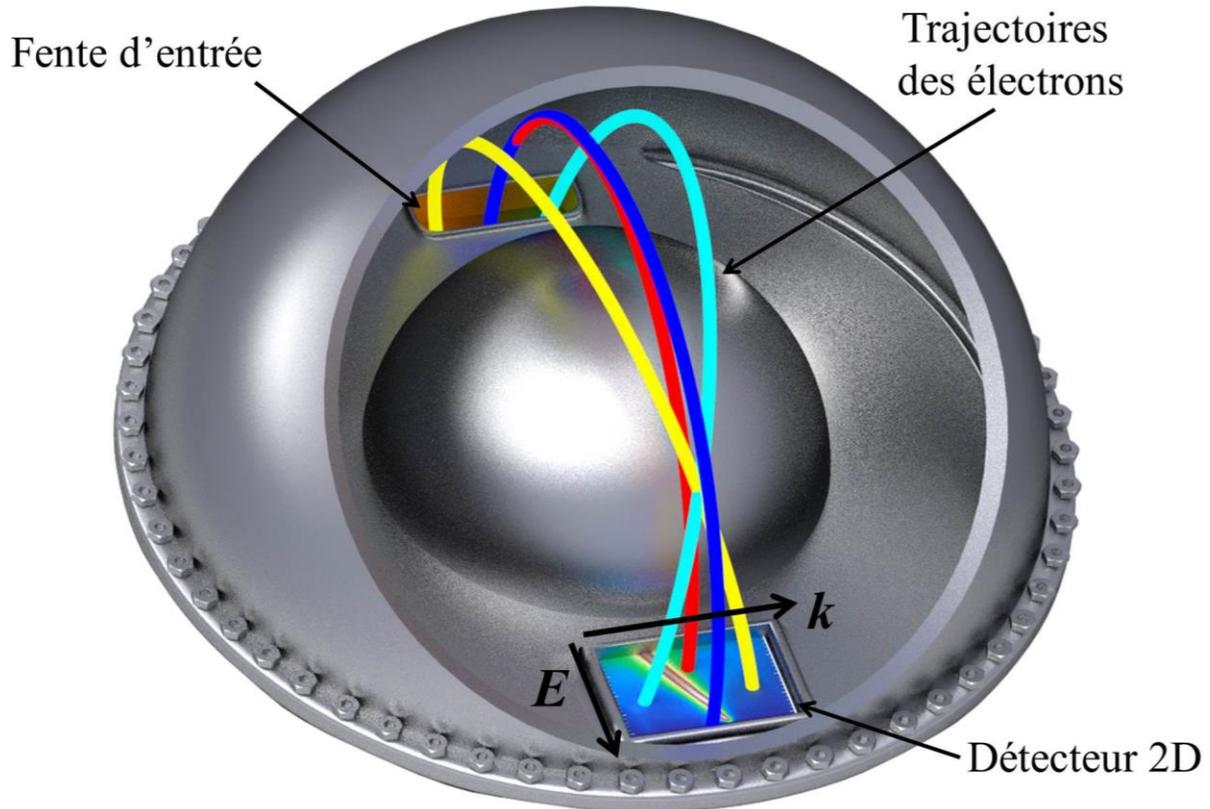


Figure 2.13 : représentation schématique d'un détecteur 2D hémisphérique utilisé pour les mesures ARPES.

2.1.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X : NEXAFS

Les techniques de spectroscopie de photoémission nous permettent d'extraire des informations sur les niveaux pleins de l'échantillon étudié. Pour sonder les niveaux vides, nous pouvons utiliser l'absorption des rayons X.

Principe :

Le spectre d'absorption peut se diviser en deux parties qui correspondent à deux domaines d'études différents (voir figure 2.14). La région qui est située à proximité du seuil d'ionisation de l'atome étudié c'est-à-dire pour les énergies de photon incident qui sont légèrement inférieures et ~ 30 eV supérieures au

seuil d'ionisation, est le domaine appelé NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). La deuxième région qui s'étend sur des centaines d'eV au-delà du seuil d'ionisation est appelée EXAFS, (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette partie du spectre d'absorption nous donne des informations sur l'interférence entre les ondes de photoélectrons sortants et des électrons rétrodiffusés par des atomes adjacents aux atomes absorbants, et ainsi sur *la structure locale*.

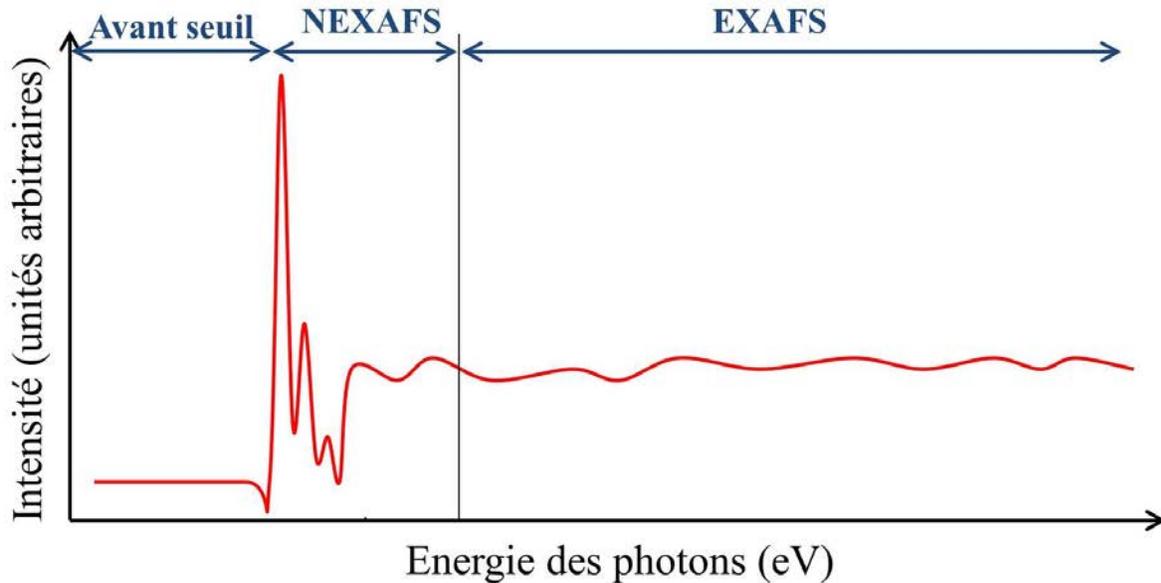


Figure 2.14 : représentation schématique d'un spectre d'absorption [10].

La région NEXAFS, par contre, renseigne sur *la structure électronique des états vides*. le photon X dans ce cas ayant juste assez d'énergie pour exciter un niveau de cœur, le photoélectron résultant va occuper un des états électronique vide (figure 2.15a). Cela nécessite une source de lumière monochromatique accordable et c'est pour cette raison que les sources de rayonnement synchrotron sont le meilleur choix pour la spectroscopie NEXAFS.

Ainsi, un spectre d'absorption peut révéler l'état chimique de départ et les états inoccupés dans la bande de conduction. Cela est dû au fait que le spectre NEXAFS dépend du niveau de cœur initial de l'électron et l'état final (l'état inoccupé dans la bande de conduction). Lorsqu'on fait varier l'énergie de photon autour de l'énergie d'ionisation du niveau de cœur, on sonde les états inoccupés de ce même élément chimique.

Le nombre d'électrons émis (ou de photons) est proportionnel au nombre de trous de cœur créés sous irradiation du faisceau X. Deux processus principaux rentrent en jeu : la désexcitation par émission d'un

photon (processus radiatif, voir figure 2.15b), ou par émission d'un électron Auger (processus non radiatif, voir figure 2.15c). Les transitions Auger sont plus probables pour les éléments légers, tandis que l'émission de rayon X devient dominante lorsque le numéro atomique de l'élément est plus élevé. Dans notre cas, nous étudions des éléments légers (carbone et azote) donc la désexcitation par émission d'un électron Auger est dominante.

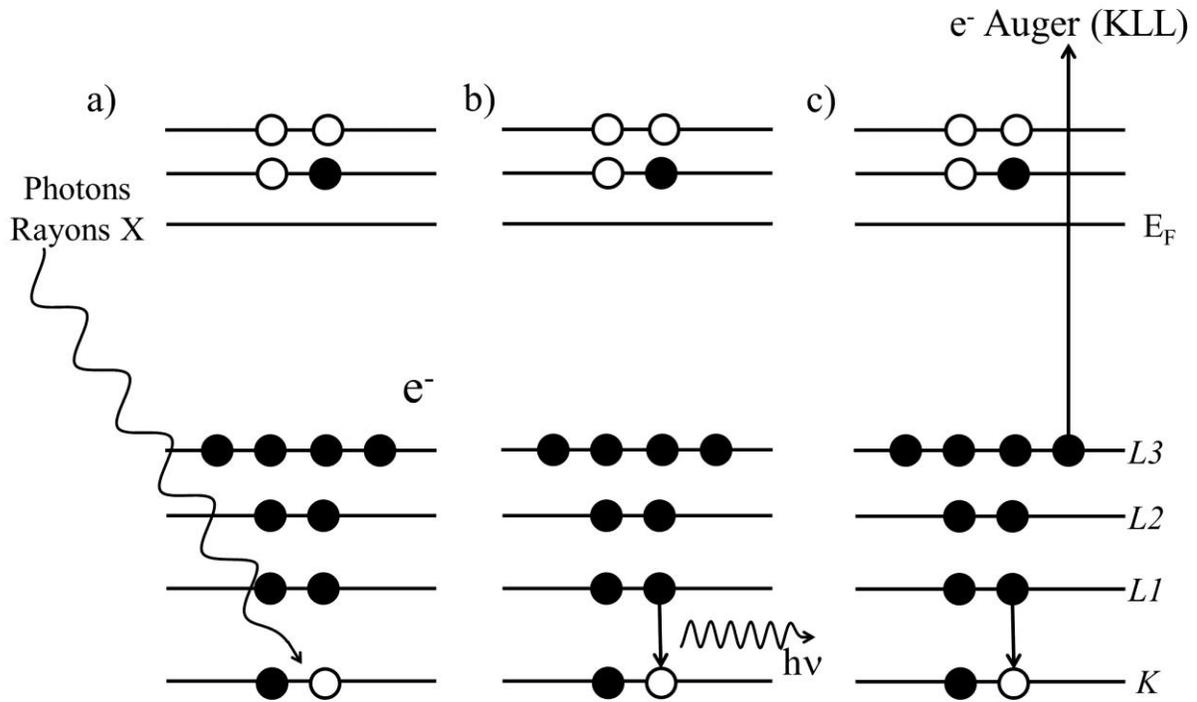


Figure 2.15 : a) représentation schématique des processus d'excitation par irradiation des rayons X, de désexcitation par b) émission d'un photon (processus radiatif) ou c) d'un électron Auger (processus non radiatif).

Dépendance angulaire :

Lors de l'utilisation des rayons X polarisés (\vec{E} est généralement parallèle au plan de rotation des électrons dans l'anneau de stockage), nous observons des dépendances angulaires dans les spectres. Ceci est très utile pour déterminer l'orientation des liaisons qui est directement liée à la symétrie des orbitales. L'orientation même des orbitales moléculaires dans l'espace réel peut également être mesurée en faisant varier l'angle d'incidence des photons (figure 2.16a). Pour la caractérisation des couches minces comme le

graphène, cette technique est très puissante pour connaître la qualité de l'échantillon, notamment pour savoir si les propriétés électroniques lors des processus de dopage ou découplage ne sont pas altérées [11].

La symétrie bien définie de l'état de cœur initial ($1s$) et des orbitales vides finales (σ^* et π^*) qui sont impliquées dans le processus de transition et la polarisation linéaire des photons incidents donnent lieu à une forte dépendance angulaire de l'intensité dans les spectres NEXAFS.

Ainsi lorsqu'on est en incidence rasante, ce sont les transitions $1s - \pi^*$ qui vont être favorisées car elles sont hors du plan (figure 2.16b). Tandis que si on se place en incidence normale, la contribution provenant des transitions $1s - \sigma^*$ sera plus intense car elles sont dans le plan (figure 2.16c).

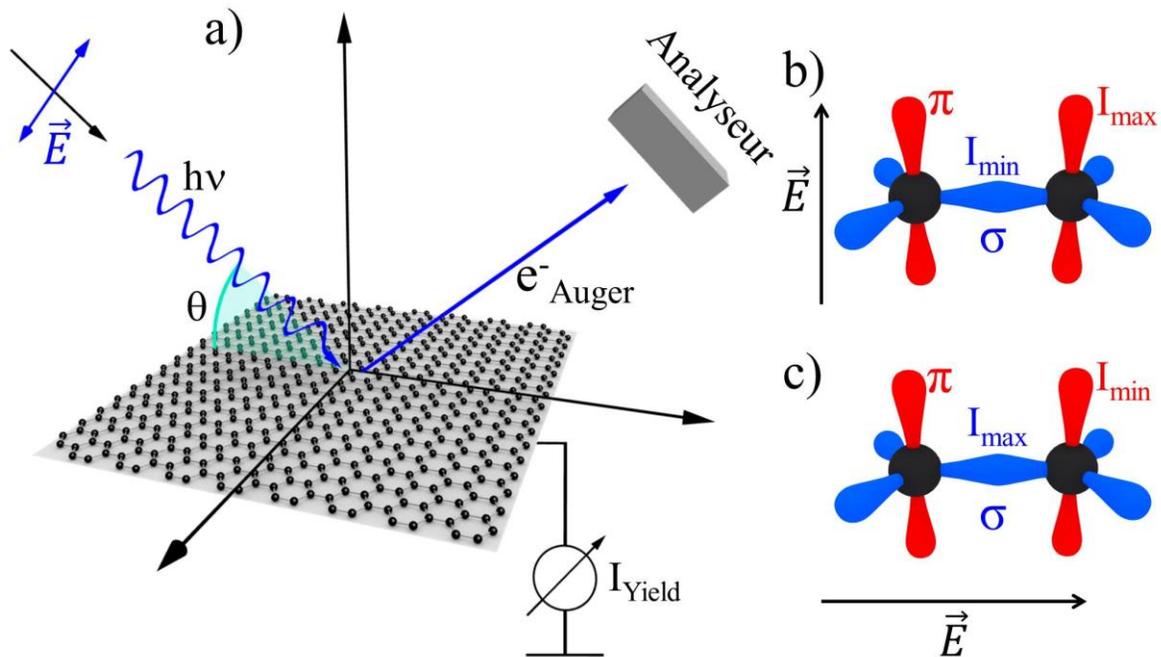


Figure 2.16 : *a)* représentation schématique d'une acquisition d'un spectre NEXAFS, *b)* en incidence rasante, le champ électrique est parallèle aux orbitales π et leur signal sera amplifié tandis que le signal des orbitales σ est atténué, *c)* en incidence normale, le champ électrique est parallèle aux orbitales σ et nous aurons le phénomène inverse.

Techniques d'acquisition :

Un spectre NEXAFS peut donc être mesuré par le flux de photoélectrons détecté à l'origine d'un processus Auger en fonction de l'énergie des photons. Un tel processus est appelé « rendement des électrons Auger » (Auger Electron Yield, AEY).

Une autre méthode couramment pratiquée est le mode « rendement total d'électrons » (Total Electron Yield, TEY) qui se fait en mesurant tous les photoélectrons qui arrivent au détecteur. Dans ce mode, toutes les contributions du substrat et de la surface sont obtenues dans le signal. Il s'agit d'une technique très appropriée pour étudier les solides car la contribution du volume est amplifiée. Nous pouvons aussi avoir un spectre en mode TEY en mesurant le courant-échantillon avec un pico-ampèremètre placé entre l'échantillon et la masse (I_{Yield} figure 2.16a).

Une variante de ce mode est le « rendement partiel d'électrons » (Partielle Electron Yield, PEY). On l'obtient en diminuant le signal des électrons secondaires grâce à l'application d'un potentiel de retardement à l'entrée du détecteur qui repousse une partie des électrons secondaires (ceux de plus faible énergie).

Une représentation schématique des fenêtres d'énergie à utiliser pour les différents modes de rendement est présentée dans la figure 2.17.

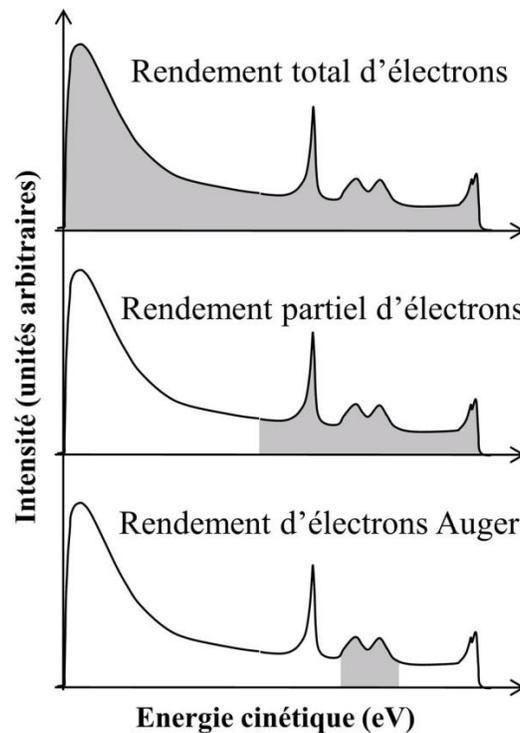


Figure 2.17 : représentation schématique des fenêtres d'analyse utilisées en NEXAFS (partie grise) pour avoir le rendement voulu.

Au cours de l'enregistrement du spectre NEXAFS, l'énergie des photons incidents varie. Pour chacune de ces énergies, l'intensité totale de la fenêtre d'analyse est mesurée. Il suffit alors de tracer ces intensités totales en fonction de l'énergie des photons incidents pour avoir un spectre d'absorption.

Cependant le signal NEXAFS dépend directement de l'intensité du faisceau incident. Pour les spectres au seuil du carbone $1s$, la présence d'impuretés dans la ligne fausse les mesures. En effet lorsque les photons incidents atteignent le seuil du carbone, ils vont interagir avec les atomes de carbone présents dans la ligne. Pour avoir un spectre propre, nous mesurons simultanément pour chaque énergie de photon l'intensité du pic $Si-2p$. De cette manière nous pouvons connaître le nombre de photons qui arrive effectivement sur l'échantillon car l'intensité du pic $Si-2p$ varie en fonction de l'intensité du faisceau. La section efficace ne joue pas un rôle très important dans l'intensité du pic $Si-2p$ car nous utilisons une gamme d'énergie étroite ($\sim 280\text{eV}$ à $\sim 320\text{eV}$). Finalement nous utilisons le spectre de l'intensité du pic $Si-2p$ en fonction de l'énergie de photon pour normaliser le spectre brut.

Le signal issu du mode TEY est plus sensible en volume que les modes AEY et PEY. De par la nature même des électrons Auger, le spectre le plus sensible en surface est celui obtenu avec le mode AEY. En raison de cette sensibilité à la surface, AEY est la méthode d'acquisition utilisée au cours des travaux expérimentaux présentés dans cette thèse.

2.2 Techniques du laboratoire

Les mesures faites au synchrotron nous ont permis d'avoir beaucoup d'informations sur la composition chimique et les propriétés électroniques de nos échantillons mais le temps de faisceau est limité. C'est pour cette raison que nous avons utilisé aussi des techniques accessibles au laboratoire pour caractériser nos échantillons. Ceci nous a permis de sélectionner les meilleurs échantillons sur des bases concrètes comme la qualité cristalline étudiée grâce au LEED, la morphologie de la surface imagée par l'AFM et la densité de défauts quantifiée à travers la spectroscopie Raman. Ainsi nous avons eu une meilleure compréhension des propriétés vibrationnelles, morphologiques et structurales du graphène synthétisé dans notre laboratoire.

2.2.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique découverte en 1928 par Chandrasekhar Venkata Râman et Leonid Mandelstam [12]. Elle utilise la diffusion inélastique de la lumière avec la matière pour étudier les états vibrationnels.

Principe :

Lorsque le faisceau laser interagit avec l'échantillon, l'énergie et l'impulsion d'une partie des photons diffusés changent après l'interaction avec le réseau cristallin: ce phénomène est connu comme l'effet Raman et le changement d'énergie et d'impulsion correspond à celui du phonon créé ou absorbé par le photon. L'impulsion correspondant aux photons étant négligeable par rapport à l'impulsion des phonons en général, ce processus ne concerne que les phonons d'impulsion très faibles, au centre de la zone de Brillouin. Seul dans des cas particuliers (voir par exemple le cas de la double résonance ci-dessous) des informations sur d'autres phonons peuvent être obtenus.

La variation de l'énergie porte l'information à propos des propriétés vibrationnelles et rotationnelles de l'échantillon en cours d'analyse. Le rayonnement diffusé inélastiquement peut correspondre à une création de phonons dans l'échantillon, il y a donc un transfert d'énergie du photon incident vers le phonon dans l'échantillon. L'énergie du photon diminue en conséquence et cette partie du signal est appelée diffusion Raman Stokes. Le processus inverse où le photon gagne de l'énergie après interaction avec l'échantillon par annihilation d'un phonon est appelé diffusion Raman Anti-Stokes. La quantité de lumière diffusée par le processus Stokes est plus importante que par l'anti-Stokes du fait que le peuplement des modes de vibration de plus basse énergie est plus important (figure 2.18). Plus précisément c'est le principe de '*detailed balance*', qui selon la température de l'échantillon et la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie, détermine le rapport de leurs intensités par la distribution de Boltzmann.

Le signal de Rayleigh, correspondant à une interaction élastique des photons incidents (pas de changement dans leur énergie) avec l'échantillon, a une intensité de plusieurs ordres de grandeur supérieure au signal Raman. En conséquence, les photons diffusés de manière élastique doivent être soigneusement filtrés dans le dispositif expérimental.

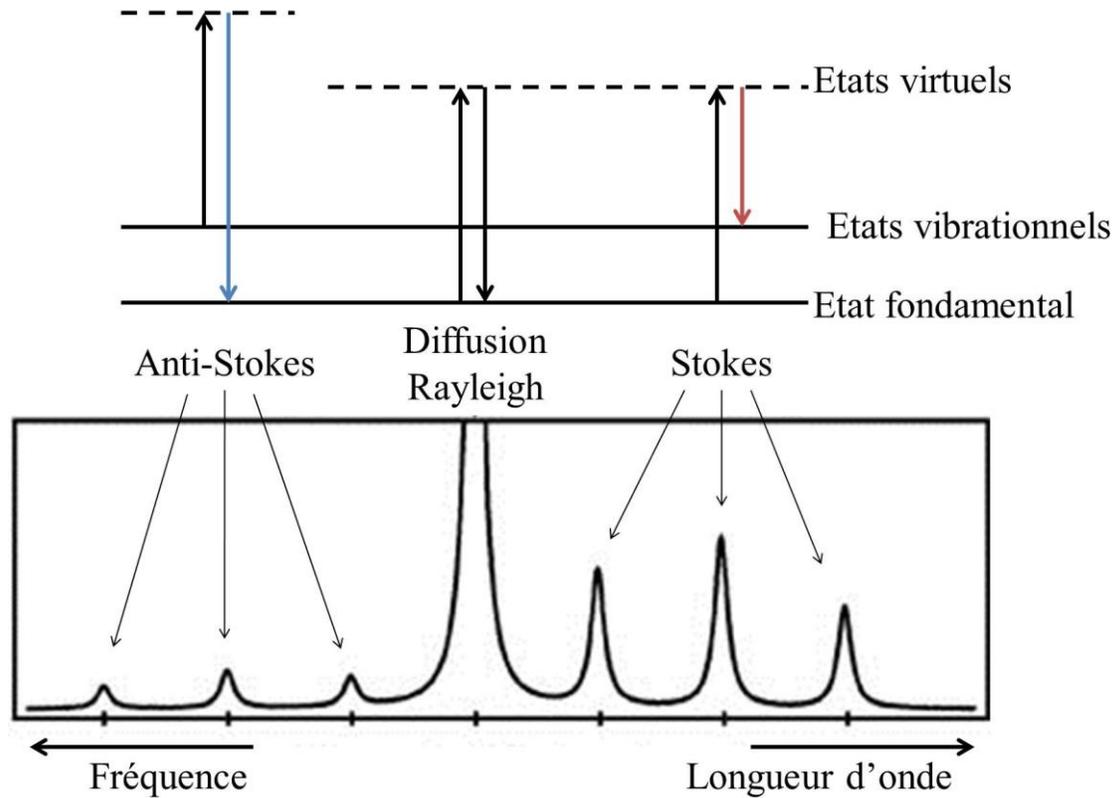


Figure 2.18 : diagramme énergétique expliquant les différents processus de diffusion Raman et un spectre Raman typique.

Chaque pic dans le spectre Raman correspond à un photon qui a perdu ou gagné de l'énergie et donc qui a une longueur d'onde (λ') différente à la longueur d'onde des photons incidents (λ). On parle dans ce cas de déplacement Raman (*Raman shift*) et généralement on l'exprime en nombre d'onde (n) qui peut être calculé avec la formule suivante :

$$n = \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \right)$$

Spectre Raman du graphène :

La spectroscopie Raman a été largement utilisée pour sonder les caractéristiques structurales et électroniques des matériaux de carbone [13], spécialement ceux ayant des liaisons sp^2 comme le graphène. En effet la réponse Raman du graphène est plus importante que dans d'autres matériaux car les électrons excités par les photons incidents arriveront dans un état réel de la bande de conduction et pas dans un état virtuel. Ce phénomène est appelé effet de résonance et est réalisable grâce à la dispersion linéaire de la structure de bandes du graphène.

En conséquence, le graphène a une signature très spécifique en spectroscopie Raman, c'est donc une méthode très efficace pour l'identifier et le caractériser [14]. Les contributions les plus importantes dans le spectre Raman du graphène sont caractérisées par la présence de deux pics intenses G ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) et 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Dans nos mesures nous trouverons aussi trois contributions supplémentaires attribuées aux défauts : les pics D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), D' ($\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$) et D+G ($\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$). Pour le graphène, il existe d'autres pics possibles mais ici nous décrirons ceux rencontrés lors de nos mesures de spectroscopie Raman.

– Pic G :

Le pic G provient des phonons de symétrie E_{2g} proche du point Γ et est associé à un processus Raman de premier ordre à un seul phonon (voir figure 2.19a). L'électron excité diffuse de manière inélastique en restant dans la même bande électronique du cône de Dirac et en émettant un phonon. La position du pic G varie en fonction du dopage.

– Pic 2D :

Le pic 2D est issu des phonons de symétrie A_{1g} proches du point K de la zone de Brillouin et est associé à un processus de diffusion du second ordre (double résonance, voir figure 2.19b). Cette harmonique de la bande 2D est due à une diffusion par 2 phonons identiques. L'électron excité diffuse inélastiquement et passe d'une bande proche du point K vers une bande proche du point K' en émettant un phonon. Il effectue le processus inverse et revient à la bande proche du point K en émettant un deuxième phonon. Ce pic atteste de la qualité du graphène et sa largeur à mi-hauteur nous informe sur le nombre de couches présent dans l'échantillon.

– Pics défauts :

La bande D est associée aux vibrations hors plan générés par la présence de défauts à l'intérieur de la couche (voir figure 2.19c). En effet, celle-ci est due à un processus du 2nd ordre impliquant un phonon et un défaut. Ainsi, l'électron excité va être diffusé d'une bande proche du point K vers une bande proche du point K' élastiquement sur un défaut : impuretés, lacunes, etc.... Le second processus de diffusion va avoir lieu en émettant un phonon. Son intensité mesurée relativement à la bande G va donner une estimation directe de la qualité cristalline de l'échantillon étudié. Le décalage Raman de ce pic est deux fois inférieur à celui du pic 2D.

La bande D+G est issue de la combinaison des processus vus pour le pic G et pour le pic D. C'est-à-dire que l'électron excité va diffuser élastiquement à cause d'un défaut en passant d'une bande proche du point K vers une bande proche du point K' et va revenir par diffusion inélastique avec émission d'un phonon à la bande proche du point K. Puis il subira une deuxième diffusion inélastique donnant naissance à un phonon de symétrie E_{2g} pour finalement se désexciter en émettant un photon de faible énergie. C'est un processus à deux phonons et un défaut. Le nombre d'onde de cette bande est la somme du nombre d'onde de la bande G et D.

La bande D' provient quant à elle d'une diffusion inélastique de l'électron excité à cause d'un défaut en passant dans le même cône de Dirac d'une bande à l'autre, puis de revenir à sa bande originale en diffusant un phonon (diffusion inélastique).

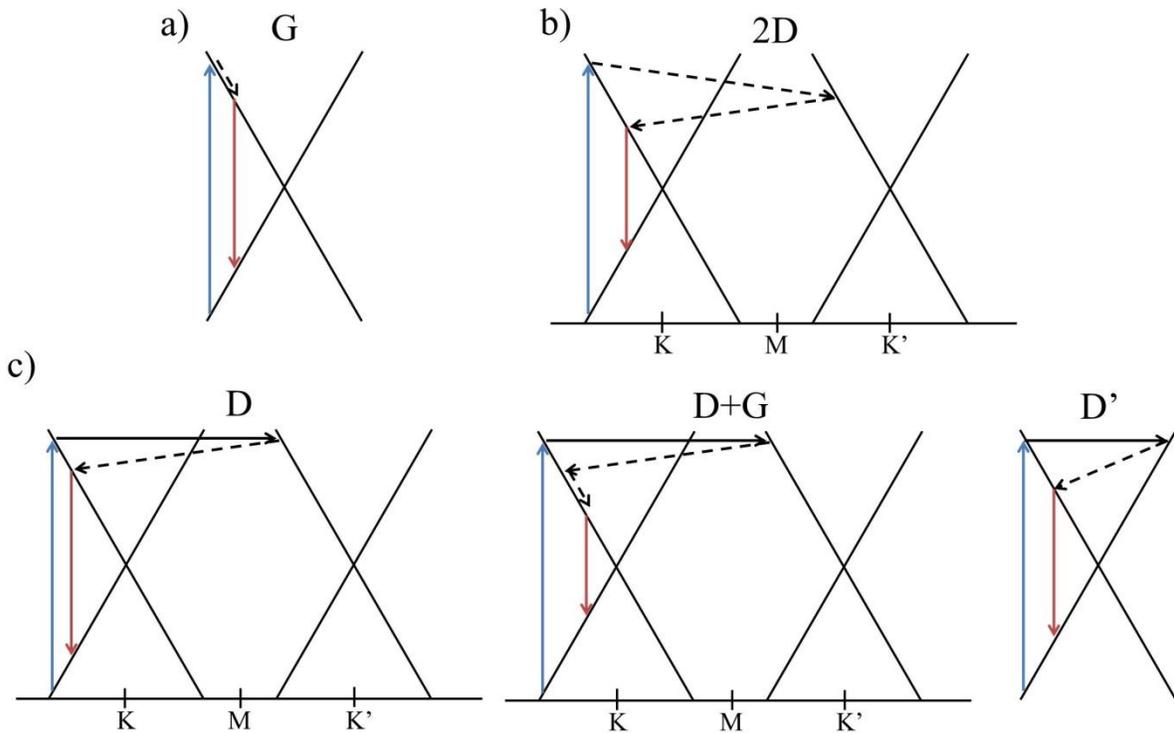


Figure 2.19 : représentation schématique des processus à l'origine des pics **a) G**, **b) 2D** et **c) D**, **D+G** et **D'** des défauts du graphène dans un spectre Raman. Les flèches bleues correspondent à l'absorption d'un photon par un électron, les flèches rouges à la désexcitation de l'électron avec émission de photon, les flèches continues représentent une diffusion élastique à cause d'un défaut et les flèches en pointillé décrivent une diffusion inélastique donnant lieu à l'émission d'un phonon. Les traits continus constituent la dispersion linéaire des électrons dans le graphène (cône de Dirac).

2.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique inventée en 1986 [15] est un outil de caractérisation puissant pour l'étude des surfaces, capable de révéler des structures nanométriques avec une excellente résolution spatiale. Cette technique consiste à faire une image de la topographie de l'échantillon grâce à un micro levier très souple portant une pointe ultra fine. Un système de détection optique (photodiode) nous permet de mesurer les déflexions verticales du micro levier (voir figure 2.20). En déplaçant l'échantillon à l'aide d'un piézo-électrique, nous pouvons balayer la surface avec la pointe et avoir une image de haute résolution de la surface de l'échantillon (quelques angström en hauteur et une dizaine de nanomètres pour la résolution latérale).

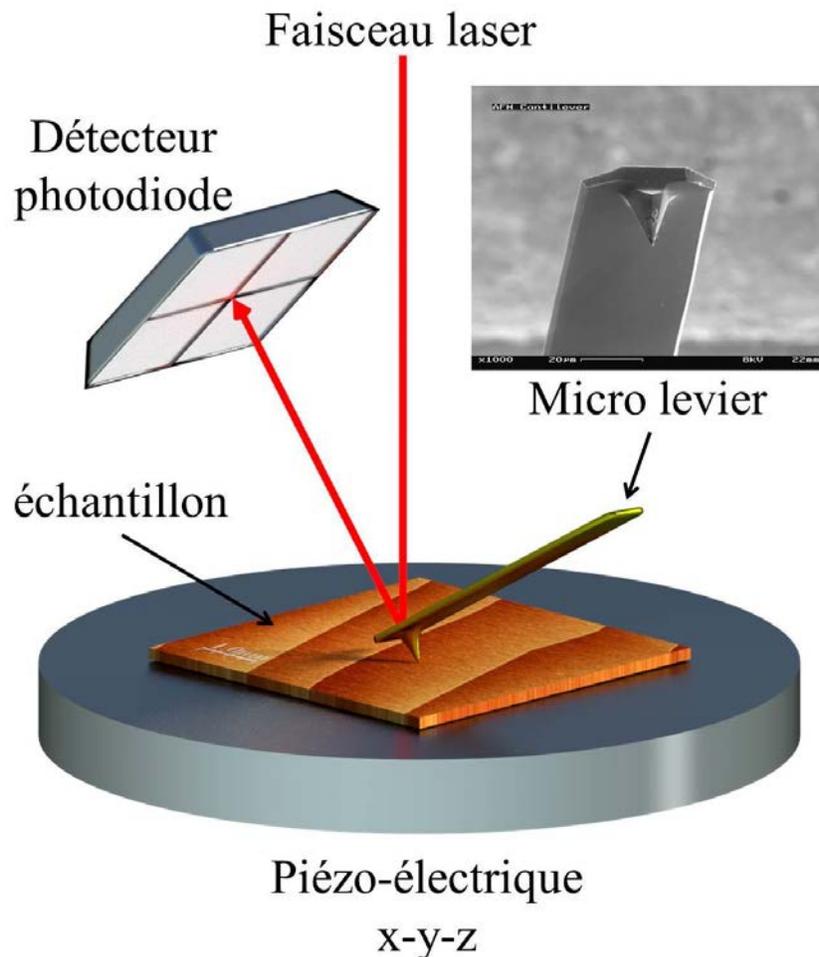


Figure 2.20 : représentation schématique de la configuration de base d'un AFM, encadré : image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'une pointe typique d'AFM.

On compte trois modes principaux d'utilisation de l'AFM :

– **Mode contact :**

Le premier mode développé est le mode contact. Il consiste, comme son nom l'indique, à "toucher" la surface et la parcourir afin de la modéliser. Plus précisément, nous appliquons le principe d'asservissement : les piézoélectriques bougent selon le relief de façon à ce que le laser reste fixe au centre du photodétecteur (voir figure 2.21). Les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). L'inconvénient le plus important de ce mode est l'usure et la pollution de la pointe, ou encore la dégradation de l'échantillon. Ce mode est pourtant l'un des plus répandus et, même s'il comporte une usure de pointe importante, il est simple d'utilisation, rapide et permet des mesures simultanées de frottements, d'adhérence ou encore de raideur de contact.

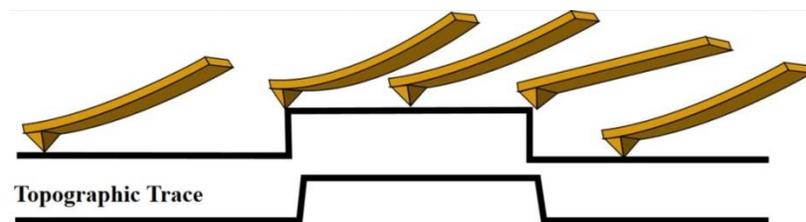


Figure 2.21 : principe du mode contact [16].

– **Mode non-contact :**

Pour éviter le frottement pointe-surface et pouvoir imager la surface de matériaux fragiles, le microscope résonnant (non-contact) a été mis au point quasiment à la même époque que le microscope à force atomique en mode contact « classique ». Dans ce cas, la pointe est située à proximité de la surface, à une distance de l'ordre de 10-100 nm et est donc sensible aux forces d'interaction de plus longue portée (type van der Waals attractive, électrostatique ou magnétique). Dans ce mode, nous imposons au micro levier une fréquence proche de sa fréquence de résonance et une amplitude faible. Les forces d'interactions agissent sur l'amplitude des oscillations et nous renseignent sur le gradient de force locale. Evidemment, ce mode est très peu adapté à la topographie de surface, mais il permet l'étude des forces d'interactions à longues portées (électriques ou magnétiques). Il faut remarquer que ce mode est tout particulièrement difficile à gérer, car comme nous sommes en présence de force faible, un environnement bien isolé de tous bruits ou vibrations est indispensable. De plus, si nous appliquons ce mode à l'air ambiant, une surface dite d'adsorbat vient affecter les mesures. Il est donc conseillé d'appliquer ce mode sous vide. En vue des

nombreuses difficultés citées, le mode résonnant est rarement mis en pratique car complexe et difficile à gérer.

– **Mode TappingTM** :

Tout comme le mode non-contact, dans le mode TappingTM une oscillation de fréquence élevée (300 kHz), voisine de la fréquence de résonance du micro levier, est imposée au ressort. Initialement, la pointe se trouve loin de la surface et le ressort oscille librement. Puis, quand la pointe est en contact intermittent avec la surface de l'échantillon, l'amplitude d'oscillation diminuera. D'ailleurs la variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface (voir figure 2.23). Le mode TappingTM est le mode privilégié pour la topographie de surface car les forces appliquées sur l'échantillon sont faibles et le contact très court : cela remédie aux problèmes rencontrés en mode contact concernant l'usure des pointes et la détérioration des échantillons.

Le mode TappingTM nous donne une information supplémentaire sur l'échantillon. En effet le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piezo qui l'entraîne. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions avec des propriétés de surface différentes ; l'enregistrement du déphasage donne un contraste caractéristique de l'adhésion et/ou de l'élasticité, selon la nature de l'échantillon. De plus, même sur un échantillon homogène, le signal obtenu permet souvent d'obtenir une meilleure résolution morphologique que sur les images topographiques.

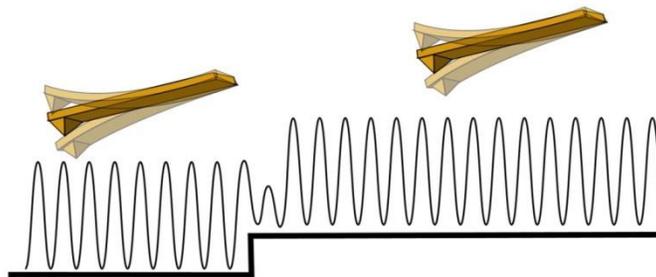


Figure 2.22 : principe du mode TappingTM [16].

Maintenant que les trois principaux modes d'utilisations ont été définis, nous pourrions conclure que le mode le plus intéressant pour imager est le TappingTM. C'est donc ce mode que nous avons utilisé pour toutes nos observations pratiques.

2.3 Références

1. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer, Third Edition., 2003).
2. H. Hertz, On the influence of ultraviolet light on the electric discharge. *Ann. Phys.* **31**, 983 (1887).
3. A. Einstein, Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light. *Ann. Phys.* **17**, 132 (1905).
4. K. Siegbahn, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. *Am. J. Phys.* **23**, 548 (1955).
5. M. G. Silly *et al.*, Initial oxide/SiC interface formation on C-terminated β -SiC(100) $c(2\times 2)$ and graphitic C-rich β -SiC(100) 1×1 surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **22**, 2226 (2004).
6. M. P. Seah, W. A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
7. P. J. Cumpson, M. P. Seah, Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments. *Surf. Interface Anal.* **25**, 430–446 (1997).
8. K. Emtsev, thesis, Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2009).
9. S. Doniach, M. Sunjic, Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *J. Phys. C Solid State Phys.* **3**, 285 (1970).
10. C. Mathieu, thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2009).
11. A. Khaliq, thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2012).
12. C. V. Raman, K. S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation. *Nature.* **121**, 501 (1928).
13. Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.* **2**, 557–563 (1990).
14. A. C. Ferrari, D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
15. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
16. C. Roudit, AFM figures. www.freesbi.ch (2010), (available at <http://www.freesbi.ch/fr/illustration/figures>).

Chapitre 3

Dopage *in-situ* du graphène par des atomes d'azote :

Propriétés structurales et électroniques

Le graphène a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique pour ces propriétés électroniques exceptionnelles. Cependant pour certaines applications dans le domaine de la nanoélectronique, électrochimie, fonctionnalisation ou la détection de gaz, il est indispensable de modifier ces propriétés structurales et électroniques. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour modifier ces propriétés : fonctionnalisation chimique, dopage intrinsèque, créations de défauts dans le réseau de graphène, dopage électrostatique [1–5]. En ce qui concerne le dopage intrinsèque on peut changer un atome de carbone par un autre atome (donneur ou accepteur d'électrons). L'avantage de cette méthode est de modifier les propriétés électroniques de la couche de graphène et de créer un réseau aléatoire de défauts. À titre d'exemple nous pouvons citer le dopage du graphène par des atomes d'azote (donneur d'électrons) [6–8] ou bien par des atomes de bore (accepteurs d'électrons) [9–11].

Le dopage chimique est l'une des voies les plus prometteuses pour changer les propriétés électroniques du graphène. D'ailleurs l'azote est un excellent candidat pour le dopage du fait qu'il a un électron de valence de plus que le carbone. En ce qui concerne le dopage par des atomes d'azote, plusieurs travaux ont été effectués que ce soit sur les nanotubes de carbone [12–14] mais aussi sur le graphène épitaxié par CVD [15–17]. Lors du démarrage de notre activité il n'y avait qu'un seul papier concernant le graphène sur SiC (dopage azote bombardement ionique). Ce travail a montré la présence de différentes configurations d'atomes d'azote dans le réseau de carbone par des études STM/STS [18]. Cependant le dopage du graphène par bombardement ionique peut induire encore plus de défauts sur la couche du graphène.

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de l'incorporation des atomes d'azote dans le réseau de graphène. Dans la première partie, nous avons opté pour une technique de dopage *in-situ*, ce qui nous a permis d'avoir du graphène dopé dans un seul et même processus. Dans un deuxième temps, nous montrerons comment, en modifiant les paramètres pour améliorer le dopage lors de la croissance, nous

avons provoqué le découplage de la couche de graphène et la création d'une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) entre le graphène et le substrat.

3.1 Propriétés structurales et électronique du graphène dopé azote

Pour étudier l'effet de l'azote sur les propriétés électroniques de graphène sur 4H-SiC(0001) non dopé, nous avons synthétisé deux échantillons avec les mêmes paramètres. Le premier était fabriqué sous une pression d'azote de $2 \cdot 10^{-5}$ mbar sous un flux de Si tout au long du processus de croissance (figure 3.1.1a). Afin de comparer avec cette couche nous avons synthétisé un deuxième échantillon de graphène épitaxié sur 4H-SiC(0001) non dopé (*pristine graphene*, PG). La couche du PG a été épitaxiée dans les mêmes conditions que celles des échantillons de graphène dopé azote (NG). Au lieu d'un flux d'azote nous avons utilisé un gaz inerte (argon) (figure 3.1.1b). Contrairement à l'azote nous avons remarqué que l'argon ne réagit pas avec le graphène ce qui nous permet de croître des couches bidimensionnelles par épitaxie avec les propriétés intrinsèques du graphène épitaxié sous UHV. Nous avons utilisé pour la décomposition thermique du SiC, un chauffage par bombardement électronique qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1200 – 1400 °C.

La comparaison des propriétés structurales et électroniques des deux échantillons nous a permis de bien déterminer les différentes configurations des atomes d'azote dans le réseau du graphène et d'évaluer le transfert de charge des atomes d'azote vers les atomes de carbone. Les modifications des propriétés structurales dues au dopage d'azote ont été étudiées par LEED, Raman et XPS. Afin de confirmer la présence d'atomes d'azote et le transfert de charge vers les atomes de carbone dans le NG nous avons réalisé des mesures ARPES sur les deux échantillons (NG et PG).

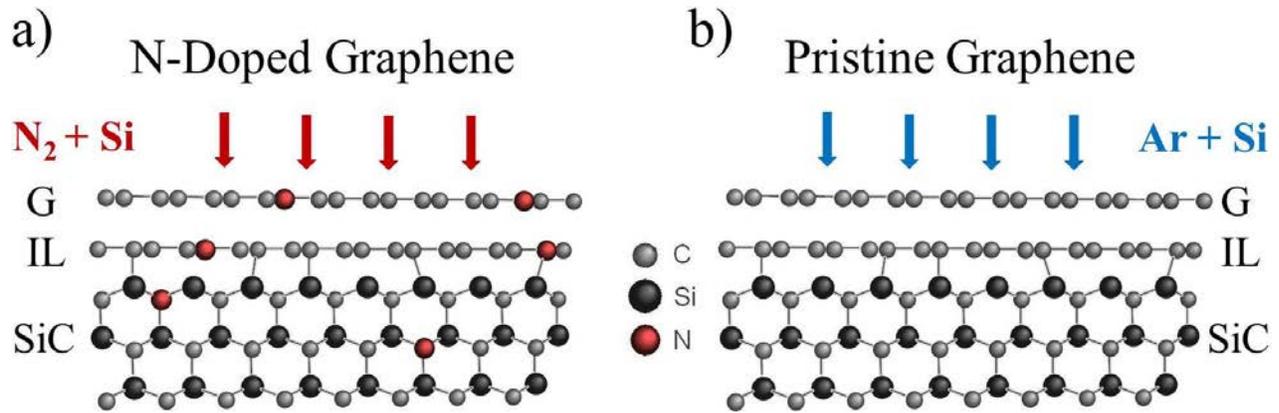


Figure 3.1.1 : Schéma représentatif de la croissance des deux échantillons, **a)** sous une atmosphère d'azote et un flux Si pour la couche dopé azote (NG), et **b)** sous une atmosphère d'argon et un flux Si pour la couche non dopé de graphène (PG).

3.1.1 Étude des propriétés structurales par LEED, LEEM et TEM

Lors de la préparation des échantillons, il est possible de contrôler la formation du graphène. Les clichés LEED *in-situ* permettent d'étudier la cristallographie de la surface. Nous avons utilisé cette technique pour étudier les structures des deux couches de graphène sur 4H-SiC(0001) épitaxié sous azote et argon (présence d'interface, relation d'épitaxie). La figure 3.1.2 présente deux images de diffraction de ces deux échantillons.

Ces clichés de diffraction mettent en évidence la présence de deux structures cristallines hexagonales pour chaque échantillon. La première venant du graphène (1×1) confirme la présence d'une surface homogène et uniforme (flèches rouges) en rotation de 30° par rapport au SiC (flèches vertes). D'autre part la double diffraction (six satellites autour de chaque spot lumineux) témoigne la présence d'une reconstruction de surface en $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ appelé « couche d'interface » (IL) [19, 20]. Ces deux images sont très similaires en termes de structures de surfaces.

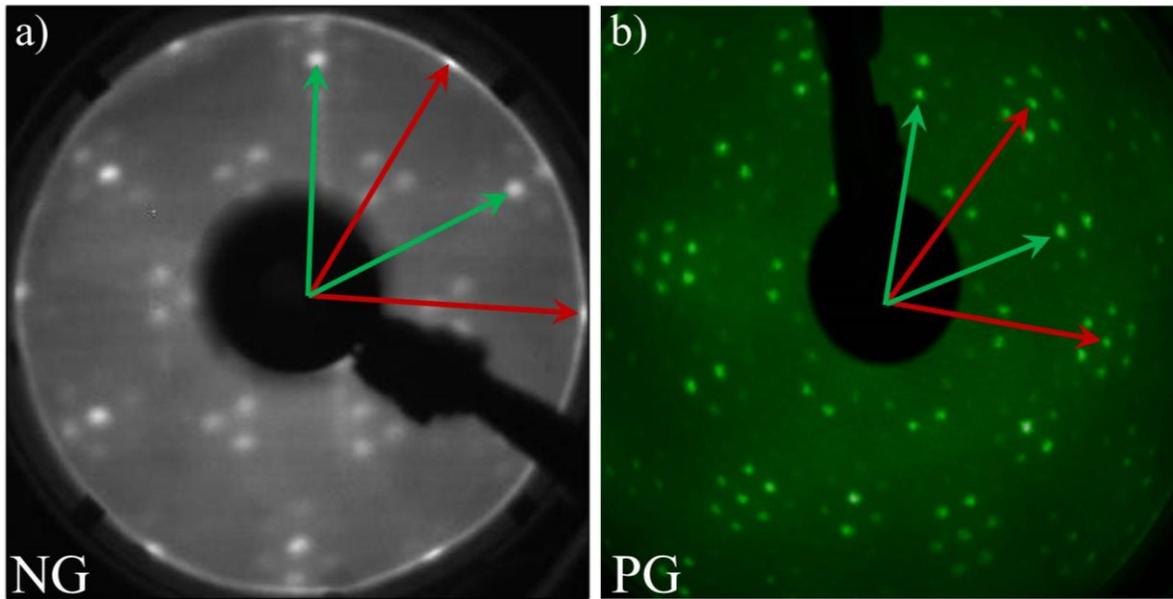


Figure 3.1.2 : Clichés LEED pour les deux échantillons à 120 eV : **a)** image LEED de la couche dopée azote (NG), **b)** Image LEED de la couche de graphène non dopée (PG). Présence de la couche d'interface dans les deux échantillons. Flèche rouges (taches de diffraction du graphène) flèches vertes (taches du SiC)

Afin de déterminer la répartition spatiale des épaisseurs et l'épaisseur de la couche de graphène dopée azote, nous avons effectué des mesures LEEM et de microscopie en section transverse.

Les mesures LEEM ont été effectuées au CEA/IRAMIS/SPCSI. L'avantage de cette technique est la détermination de la taille des domaines de graphène ainsi que les épaisseurs de la couche sur une échelle de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Pour cette étude nous avons mesuré seulement l'échantillon dopé azote. La couche a été transférée après croissance vers l'installation du LEEM à atmosphère ambiante. Avant d'effectuer les mesures, nous avons recuit l'échantillon à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 mn pour enlever les molécules d'eau adsorbées sur la surface.

La figure 3.1.3a montre l'image LEEM de l'échantillon de graphène dopé azote, prise à une énergie de 2.4 eV. On remarque qu'elle présente deux couleurs distinctes (gris clair et gris foncé). La présence de ces deux domaines est attribuée à l'existence de deux épaisseurs de graphène dans l'échantillon. Le premier est associé à la monocouche de graphène et le second à des zones de bicouches de graphène aligné suivant l'axe $\langle 1-000 \rangle$ du SiC. Les zones où on trouve des monocouches (gris claire) et des bicouches (gris foncé) ont été déterminées par les mesures de réflectivités des électrons [19, 21]. Ces deux épaisseurs ont été identifiées par des mesures de réflectivité locale et confirmées par des mesures XPS. La taille typique de

ces rubans est de $\sim 5 \mu\text{m}$ de largeur et $\sim 500 \mu\text{m}$ de longueur ce qui montre que le graphène couvre complètement les marches du substrat sous-jacent ($1.5 \mu\text{m}$ de largeur) [18].

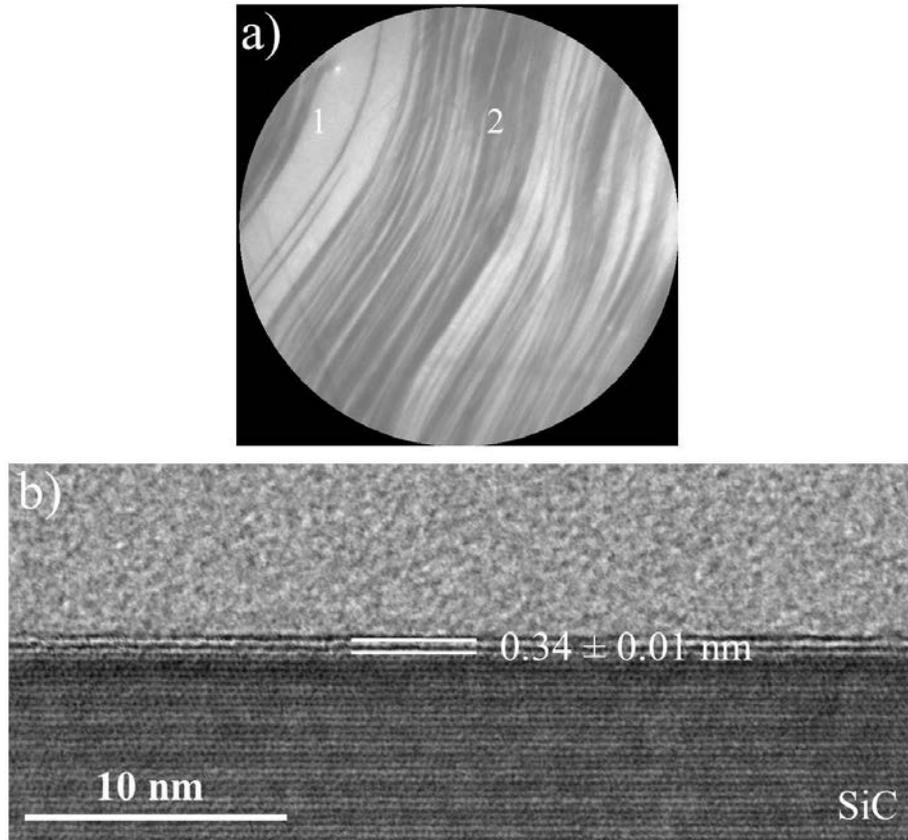


Figure 3.1.3 : *a) Image LEEM à $E = 2.4 \text{ eV}$ présentant deux contrastes qui sont attribués à deux épaisseurs différents : un plan (zone grise claire et deux plans de graphène (zones grises foncées). b) HR-TEM en coupe transversale de l'échantillon de graphène dopé azote, la séparation spatiale entre deux couches de graphène est de $0.34 \pm 0.01 \text{ nm}$ (valeur proche à celle trouver pour le graphite).*

Pour confirmer ces épaisseurs, des images TEM de haute résolution en coupe transverse ont été effectuées par l'équipe de G. Patriarche au LPN (figure 3.1.3b). Cette image, prise le long de l'axe $\langle 11-20 \rangle$ SiC, nous montre que notre graphène est homogène à l'échelle atomique. D'autre part nous pouvons mesurer la séparation spatiale inter couche, qui est de $0.34 \pm 0.01 \text{ nm}$. Cette valeur est en bon accord avec les mesures faites sur le graphite. Finalement, grâce à cette image, nous avons la confirmation que notre échantillon est formé par des mono et bi-couches de graphène.

3.1.2 Étude des états vibrationnels par spectroscopie Raman

Pour étudier les changements dans les propriétés vibrationnelles et électroniques du graphène, nous avons effectué des mesures de micro-Raman. Les spectres des deux échantillons synthétisés dans les mêmes conditions : une sous atmosphère d'azote (NG) et la seconde sous atmosphère d'argon (PG) se trouvent dans la figure 3.1.4. Cette technique non destructive, présentée au chapitre 2, se base sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique par les couches du matériau étudié. C'est le décalage en fréquence de la lumière rétrodiffusée lors de cette interaction appelée effet Raman qui permet de fournir des informations sur l'énergie des phonons et dans le cas du graphène sur le nombre de couches et leur qualité (voir chapitre 2). Nous observons sur les deux spectres plusieurs pics provenant des phonons de second ordre du SiC (entre 1500 cm^{-1} et 2000 cm^{-1}). Pour le PG, les contributions typiques du graphène sont présentes, la bande D à 1390 cm^{-1} , la bande G à 1590 cm^{-1} et la bande 2D à 2745 cm^{-1} .

Le pic G provient des phonons de symétrie E_{2g} proche du point Γ tandis que le pic 2D est associé à un processus de diffusion de second ordre (double résonance) par deux phonons de symétrie A_{1g} proches du point K. La bande D (1372 cm^{-1}) par contre est associée à un seul de ces phonons A_{1g} proche du point K, et visible seulement en présence de défauts à l'intérieur de la couche. L'analyse des spectres du Raman des deux échantillons révèle que le graphène est majoritairement monocouche car la largeur à mi-hauteur du pic 2D est d'environ 40 cm^{-1} [22, 23]. D'autre part, dans les deux cas nous observons une faible contribution du pic D ce qui confirme que les couches sont de bonne qualité.

Pour le cas du graphène dopé azote, nous constatons l'apparition d'une nouvelle contribution, la bande (D+G) à 2980 cm^{-1} qui correspond au désordre induit dans les hybridations sp^2 du carbone en présence de défauts. D'autre part, l'intensité plus importante par rapport au PG de la bande D démontre une densité plus importante de défauts. La présence de ces deux bandes (D et D+G) nous confirme l'incorporation d'atomes d'azote qui brisent la symétrie locale de la maille du graphène. Pour calculer la taille cristalline des grains de graphène dans cet échantillon (L_a), on applique la formule suivante [24] :

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 (I_D / I_G)^{-1} \quad (3.1.1)$$

Avec λ_l , la longueur d'onde du laser en nanomètres (ici, $\lambda_l = 532 \text{ nm}$) [25–27].

Le degré de désordre dans le carbone graphitique peut aussi être quantifié par le ratio I_D / I_G qui est de 0.46 dans notre cas (NG). Pour le NG, ceci nous donne une taille cristalline moyenne des grains de graphène de 42 nm.

Du fait que l'azote a un électron de plus que le carbone, en cas de substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote, nous devrions avoir un dopage n et donc un décalage de la bande 2D vers des fréquences plus basses [26]. Ici, grâce à l'encadré de la figure 3.1.4, nous observons le contraire, la bande 2D du NG est décalée vers des fréquences supérieures (*blue-shifted*). Or les fréquences sont influencées non seulement par le dopage mais aussi par des contraintes mécaniques. Cet effet est assez intuitif car les contraintes modifient le réseau atomique et donc les fréquences de vibration. Ceci peut être expliqué par l'apparition de nouvelles contraintes mécaniques due à la présence d'atomes d'azote dans le graphène et aussi le résultat des défauts présents dans notre échantillon [28]. La bande G devrait avoir le même type de comportement mais du fait qu'elle est trop faible et noyée dans le pic du SiC, nous ne pouvons pas le vérifier.

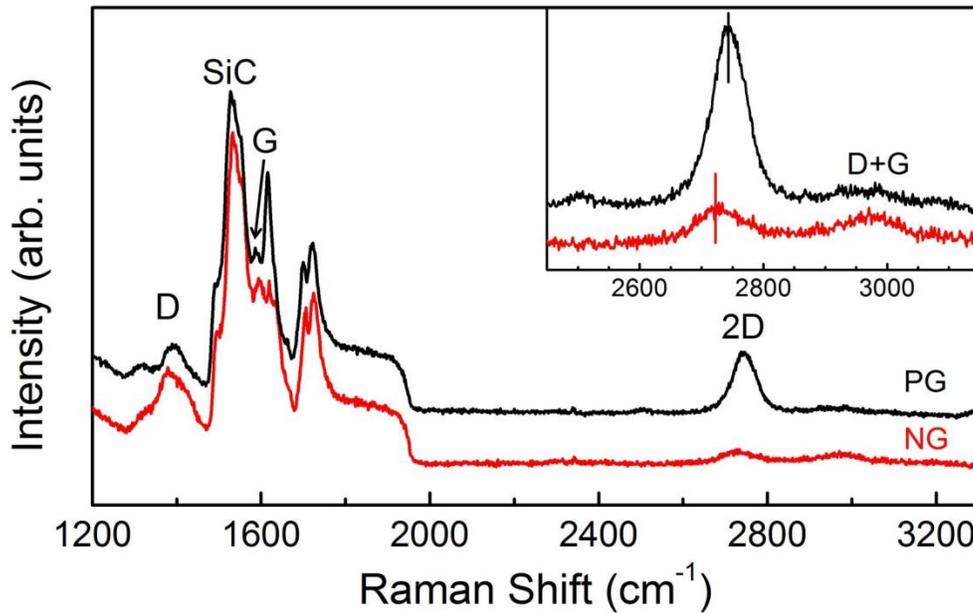


Figure 3.1.4 : Spectre micro-Raman du graphène vierge (noir) et du graphène dopé azote (rouge). Présence des pics D, G et 2D dans les deux couches (signature de la présence d'une couche de graphène) Encadré : zoom de la région 2D montrant un décalage du pic 2D pour la couche dopé azote.

3.1.3 Propriétés électroniques du graphène dopé azote

3.1.3.1 Configurations des atomes d'azote dans le réseau du graphène : mesures XPS

Pour confirmer la présence d'azote dans notre échantillon et étudier les différentes configurations des atomes d'azotes dans le réseau de graphène, nous avons effectué des mesures de photoémission à rayons X au synchrotron sur la ligne TEMPO. Nous avons mesuré les deux couches de graphène utilisées pour la

spectroscopie Raman (PG et NG) et les mesures LEED. Avant les mesures XPS, les deux couches ont subi un traitement sous UHV (Recuit à 600 °C pendant 20 mn) pour enlever toute contamination liée à l'exposition de l'air. Dans un premier temps nous avons fait un spectre large en énergie pour détecter les éléments chimiques présents dans les échantillons (figure 3.1.5). Les trois contributions issues du graphène sur SiC sont bien présentes, à savoir les niveaux de cœurs du silicium (Si-2*p* et Si-2*s*) et le niveau de cœur du carbone (C-1*s*). On note aussi l'absence totale du niveau de cœur O-1*s* à environ 530 eV sur nos échantillons, prouvant ainsi le succès du traitement sous UHV avant l'analyse. La présence d'azote dans le NG montre bien que nous avons réussi à incorporer des atomes d'azote dans notre système par des liaisons covalentes (chimisorbées).

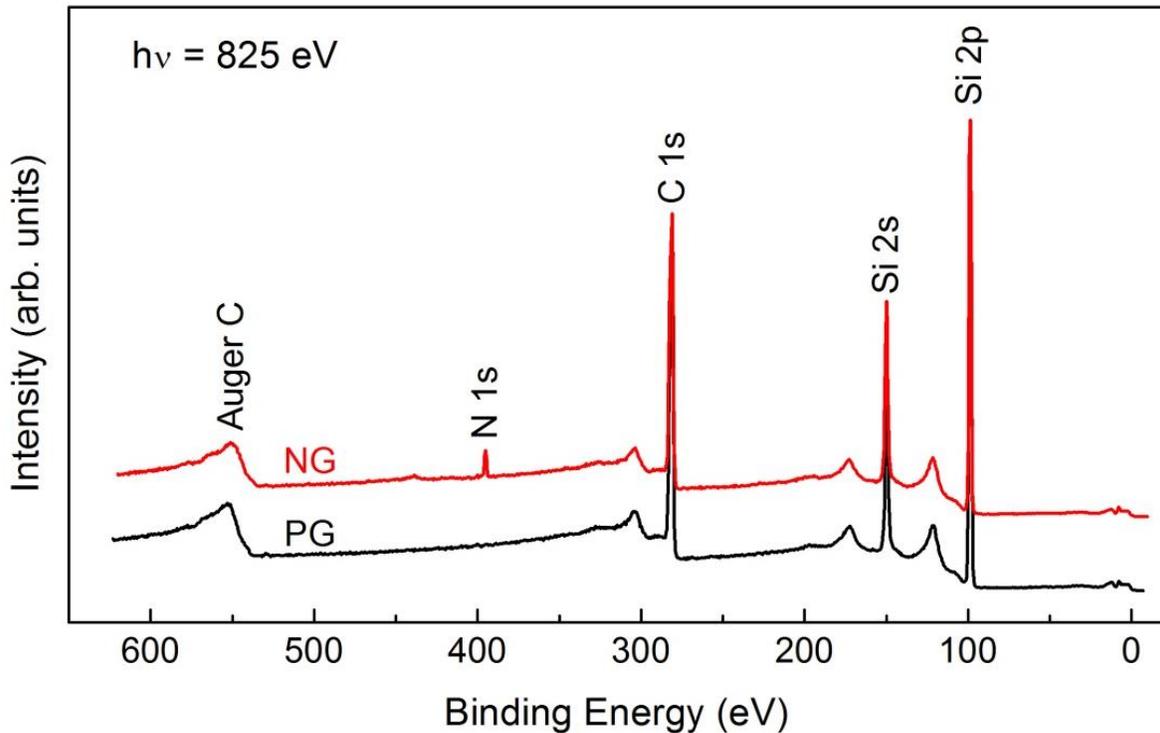


Figure 3.1.5 : Spectre de photoémission pour le NG (en rouge) et le PG (en noir) à 825 eV d'énergie de photons incidents. Nous observons la présence des atomes d'azotes (pic à 400 eV) pour l'échantillon NG et absence d'atomes d'oxygène pour les deux échantillons.

Nous avons ensuite effectué des mesures de photoémission à haute résolution sur les 3 niveaux de cœur qui nous intéressent (C-1*s*, Si-2*p* et N-1*s*) avec deux énergies de photons incidents différentes et ceci pour les deux échantillons. En premier lieu nous nous sommes intéressés aux liaisons du carbone. Les mesures du niveau de cœur du C-1*s* sont présentées dans la Figure 3.1.6a. Après avoir soustrait un fond parabolique pour chaque spectre brut (représenté par des disques rouges sur la figure), nous les avons ajustés

avec des fonctions Voigt (voir chapitre 2) dont le total est représenté par la courbe noire. Les paramètres utilisés sont présentés dans le Tableau 3.1.1. Pour être le plus sensible en surface, nous avons utilisé une énergie de photons incidents de 340 eV. À cette énergie, les photoélectrons issus du niveau C-1s auront une énergie cinétique d'environ 50 eV et donc leur IMFP (« *Inelastic Mean Free Path* ») sera seulement de 0.46 nm dans le SiC. En effet les photoélectrons issus d'une profondeur plus importante que 0.46 nm subiront des chocs inélastiques et ne feront pas partie du pic principal de photoémission.

Pour le graphène (*pristine graphene*, PG), les trois contributions typiques du graphène sur SiC sont présentes, à savoir celle qui provient des liaisons Si-C du substrat (en vert à 283.8 eV), les liaisons C-C du graphène (en bleu, imposé à 284.6 eV) et des liaisons Si-C entre la première couche de carbone et le substrat, c'est-à-dire la couche d'interface (IL en rouge à 285.4 eV) [19, 21].

On retrouve ces mêmes contributions pour l'échantillon NG à savoir : 283.6 eV, 284.6 eV et 285.2 eV pour le SiC, le graphène et la couche d'interface, respectivement. Par ailleurs, pour avoir la meilleure décomposition du spectre brut, nous avons eu besoin d'un nouveau pic à 286.5 eV qui provient des liaisons C-N due aux atomes d'azote incorporés dans le graphène [16].

Lorsqu'on change l'énergie de photons incidents de 340 à 600 eV (pour être plus sensible en volume), l'intensité relative du pic C-N diminue de manière très importante par rapport au pic SiC et reste stable par rapport à la couche d'interface. Cette observation nous confirme que la contribution des atomes d'azote se trouve à l'interface (substrat/graphène). En comparant les énergies de liaisons du SiC et de l'IL mesuré dans le NG avec celles obtenue pour le PG on note un léger décalage de 0.2 eV vers de plus basses énergies. Ceci peut être expliqué par un *band bending* due à une légère modification de l'interface (saturations des liaisons pendantes Si) ou au dopage provenant des atomes d'azote présents dans notre échantillon [7, 8]. D'autre part la largeur à mi-hauteur du pic de graphène du NG (FWHM = 0.65 eV) augmente sensiblement par rapport au PG (FWHM = 0.53 eV) du fait que, en présence d'azote, le désordre dans le graphène augmente.

Nous avons effectué ensuite des mesures sur le niveau de cœur Si-2p illustré dans la figure 3.1.6b pour le PG (panneau du haut) et le NG pour deux énergies de photon différentes (panneau du milieu et du bas à 140 eV et 600 eV respectivement). Les pics du Si-2p sont constitués par des doublets dus au spin-orbite (dans le tableau 3.1.1 nous donnons les valeurs en énergie de liaison et largeur à mi-hauteur du Si-2p_{3/2}). Les liaisons Si-C du substrat (en bleu imposé à 101.5 eV) sont présentes dans le PG, tout comme les liaisons Si-C avec la première couche de carbone (IL en rouge à 102.1 eV) et des clusters de silicium dus aux ruptures de liaisons Si-C lors de la graphitisation (les défauts en vert à 100.9 eV) [29].

Pour l'échantillon dopé azote nous retrouvons ces mêmes contributions aux mêmes énergies de liaisons mais le spectre change considérablement de forme. Ce changement peut être dû à la présence d'atomes d'azote dans l'échantillon comme illustré dans les spectres C-1s. Dans le spectre du NG, nous trouvons une nouvelle contribution Si-N-C à 101.9 eV avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic SiC. Pour le PG elle est de 0.57 eV et elle passe à 0.82 eV pour le NG [30].

Lorsqu'on se place en conditions de mesure de sensibilité de surface (énergie de photons incidents à 140 eV) l'augmentation du FWHM est due au désordre induit par la présence d'azote dans les couches les plus surfaciques du SiC. Lorsqu'on augmente l'énergie de photons incidents (600 eV), la contribution du Si-N-C devient plus intense que celle du IL ce qui s'explique par la pénétration des atomes d'azote dans les premières plans du substrat SiC(0001). D'autre part on sonde des couches qui se trouvent plus en profondeur, donc qui n'ont pas été affectées par l'azote, ce qui explique une légère diminution dans la largeur à mi-hauteur du SiC (se trouvant à 0.71 eV).

Ces résultats montrent bien que le graphène, la couche d'interface mais aussi le substrat peuvent être modifiés par la croissance sous atmosphère d'azote. En effet grâce à la haute température de croissance, les atomes d'azote peuvent migrer dans le substrat et créer des liaisons et du désordre dans le SiC.

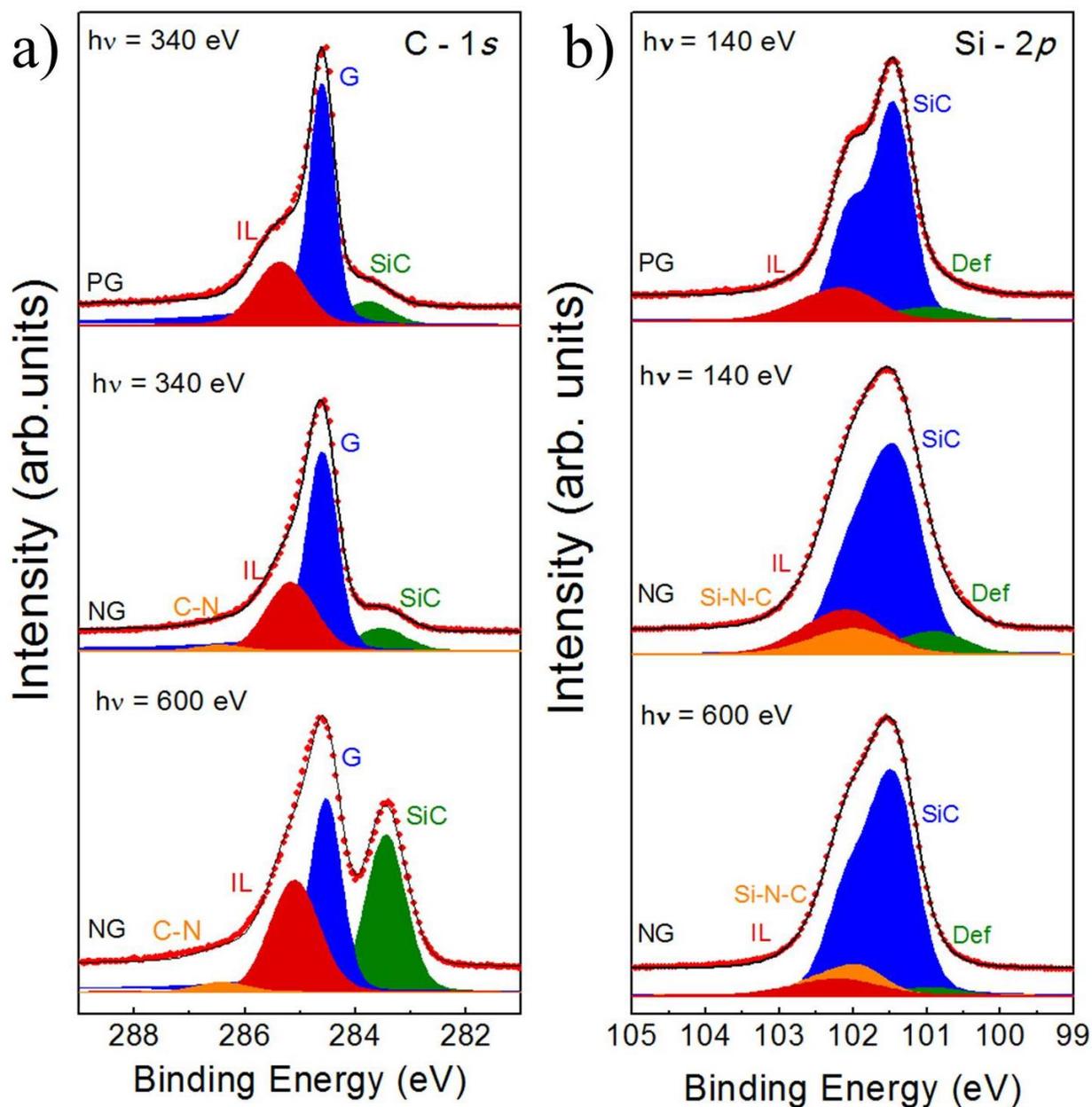


Figure 3.1.6 : **a)** spectres XPS du niveau de cœur C-1s pour le graphène vierge (PG) à $h\nu = 340$ eV (en haut) et pour le graphène dopé azote (NG) à $h\nu = 340$ eV (panneau du milieu) et $h\nu = 600$ eV (panneau inférieur). Les spectres ont été déconvolués en utilisant la fonction Doniach-Sunjic pour la composante du graphène et des fonctions Voigt pour les autres contributions. **b)** spectres XPS Si-2p pour le PG $h\nu = 140$ eV (panneau du haut) et NG à $h\nu = 140$ eV et $h\nu = 600$ eV (panneaux du milieu et du bas respectivement).

Les différentes configurations des atomes d'azote dans l'échantillon NG sont mises en évidence dans le spectre N-1s (figure 3.1.7a). Nous pouvons identifier quatre contributions :

- Les liaisons Si-N-C présentent dans le substrat (N1 à 397.7 eV, **en gris**),
- Les liaisons C-N-C dans un cycle à 6 atomes (N2 à 398 eV, **en vert appelé azote pyridinique**),
- Les liaisons C-N-C dans un cycle à 5 atomes (N3 à 401 eV, **en bleu appelé azote pyrrolique**),
- Les liaisons C=N-C c'est-à-dire une substitution directe d'un atome de carbone par un atome d'azote (N4 à 402 eV, **en rouge, appelé azote graphitique**).

Ces configurations sont illustrées dans la figure 3.1.7b. La décomposition en différentes contributions du pic principal n'a pas été facile. D'une part, le Si-N-C et l'azote pyridinique doivent nécessairement être présents dans notre échantillon. La présence du Si-N-C est mise en évidence par la décomposition du Si-2p exposée ci-dessus tandis que la présence des bords de marches dans notre échantillon (voir image LEEM) implique la formation d'azote pyridinique ou pyrrolique. D'autre part les énergies de liaisons de ces deux contributions sont attendues à des valeurs très proches (il y a un écart de 0.3 eV entre les deux) ce qui rendrait tout ajustement de ces énergies instable. Nous avons alors fixé ces énergies à 398 eV et à 397.7 eV respectivement [15].

En effet les bords de marches (liaisons pendantes) favorisent la formation de ces types de liaisons. D'autre part la présence importante de défauts dans la couche d'interface facilite l'incorporation des atomes d'azotes dans ces différentes configurations (pyridinique et pyrrolique), incluant la formation de Si-N-C ou de Si-N à la surface du substrat [31]. Cette décomposition du spectre est cohérente avec les résultats décrits plus haut : en augmentant l'énergie de photons incidents (de 480 eV à 600 eV), l'intensité du pic N1 augmente par rapport aux trois autres contributions. Autrement dit les liaisons Si-N-C se trouvent plus en profondeur dans notre échantillon tandis que les configurations N2, N3 et N4 se trouvent à la surface (figure 3.1.7b). Ceci est une preuve directe de la présence d'azote dans le substrat et d'azote graphitique dans la couche du graphène.

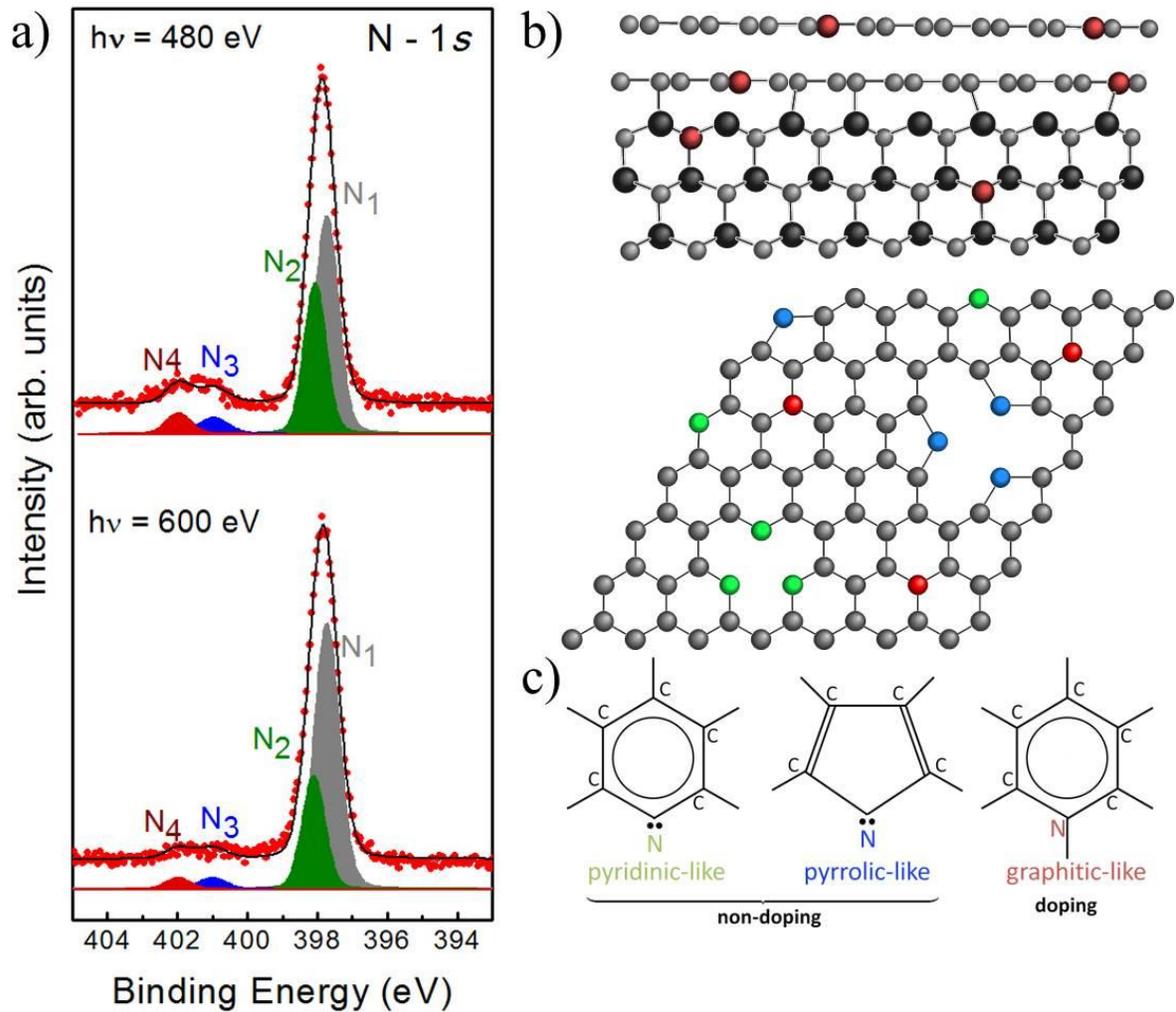


Figure 3.1.7 : a) Spectre du niveau de cœur N-1s à $h\nu = 480$ eV et $h\nu = 600$ eV pour le NG, b) sketch des différentes configurations des atomes d'azote dans le substrat (vue en coupe) et dans un plan de graphène (vue de haut) avec c) leurs représentations chimiques.

À partir du spectre de photoémission et sa décomposition en composantes de différentes origines chimiques, nous pouvons estimer la concentration d'azote graphitique de l'échantillon. Par exemple, la quantité d'azote graphitique (dans le graphène et dans la couche d'interface) peut être calculée en utilisant le spectre du C-1s et du N-1s pondéré par les sections efficaces de chaque élément en utilisant la formule suivante (voir p.58) [32]:

$$\frac{N_{N4}}{N_{(G+IL)}} = \frac{I_{N4} \sigma_{(C-1s)} \sqrt{E_k (C-1s)}}{I_{(G+IL)} \sigma_{(N-1s)} \sqrt{E_K (N-1s)}} \quad (3.1.2)$$

Avec $\sigma_{(C-1s)}$ et $\sigma_{(N-1s)}$ la section efficace du C-1s et du N1-s, $E_k(C-1s)$ et $E_k(N-1s)$ les énergies cinétiques des photoélectrons provenant du C-1s et du N-1s respectivement, I_{N4} et $I_{(G+IL)}$ l'intensité du pic N4 et la somme des intensités des pics G et IL respectivement. $N_{N4} / N_{(G+IL)}$ correspond à la concentration atomique d'azote graphitique dans le graphène et l'interface [33]. En utilisant les spectres pris dans la configuration la plus sensible en surface ($h\nu = 340$ eV pour C-1s et $h\nu = 480$ eV pour N-1s) on obtient 0.6% d'azote graphitique dans le graphène et la couche d'interface. En appliquant cette formule pour les autres configurations d'azote, on obtient le même résultat pour le pyrrolique (à savoir 0.6%) et 4% pour le pyridinique.

On s'intéresse surtout à l'azote graphitique car c'est cette configuration qui va apporter un changement dans la densité de porteurs de l'échantillon. Pour le comprendre intuitivement nous pouvons consulter la figure 3.1.7c. La configuration électronique pour l'azote pyridinique ou pyrrolique implique que deux électrons de valence forment des liaisons covalentes avec les atomes de carbone, un électron se trouve dans l'orbitale π^* et les deux électrons restants forment un doublet non liant. Il n'y a donc pas d'apport de porteurs par ces deux configurations par rapport au graphène. Pour l'azote graphitique, qui est incorporé dans le réseau en nid d'abeille, l'électron de valence libre supplémentaire sert à modifier la densité de porteurs et induit un dopage.

C-1s hν	SiC				Graphene				
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	Alpha
340eV (PG)	283.8 (-0.8)	0.12	0.92	0.99	284.6	0.12	0.42	0.53	0.10
340eV (NG)	283.6 (-1)	0.12	1.00	1.07	284.6	0.10	0.56	0.65	0.08
600eV (NG)	283.6 (-1)	0.12	0.78	0.85	284.6	0.10	0.59	0.69	0.09

C-1s hν	IL				C-N			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
340eV (PG)	285.4 (+0.8)	0.12	1.00	1.07	-	-	-	-
340eV (NG)	285.2 (+0.6)	0.10	1.00	1.05	286.5 (+1.9)	0.10	0.93	0.99
600eV (NG)	285.2 (+0.6)	0.10	1.00	1.05	286.5 (+1.9)	0.10	1.00	1.05

Si-1p hν	Défauts				SiC			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
140eV (PG)	100.9 (-0.6)	0.09	0.84	0.89	101.5	0.12	0.51	0.57
140eV (NG)	100.9 (-0.6)	0.12	0.85	0.92	101.5	0.12	0.75	0.92
600eV (NG)	100.9 (-0.6)	0.09	0.78	0.83	101.5	0.10	0.66	0.71

Si-1p hν	IL				Si-N-C			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
140eV (PG)	102.1 (+0.6)	0.12	0.90	0.97	-	-	-	-
140eV (NG)	102.1 (+0.6)	0.12	1.00	1.06	101.9 (+0.4)	0.12	1.00	1.07
600eV (NG)	102.1(+0.6)	0.12	1.10	1.17	101.9 (+0.4)	0.12	0.75	0.82

N-1s hν	N1 (Si-N-C)				N2 (Pyridinique)			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
480eV	397.7 (-0.3)	0.12	0.73	0.79	398.0	0.12	0.68	0.74
600eV	397.7 (-0.3)	0.12	0.78	0.85	398.0	0.12	0.70	0.77

N-1s hν	N3 (Pyrrolique)				N4 (Graphitique)			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
480eV	401 (+3)	0.11	0.99	1.05	402 (+4)	0.10	0.80	0.86
600eV	401 (+3)	0.12	0.90	0.97	402 (+4)	0.09	0.80	0.85

Tableau 3.1.1 : Les paramètres utilisés pour ajuster les spectres C-1s, Si-2p, et N-1s du graphène vierge et du graphène dopé azote sont présentés dans ce tableau. LFWHM et GFWMH représentent la largeur à mi-hauteur des lorentzienne et gaussienne, respectivement. La fonction Doniach-Sunjic a été utilisée pour la composante du graphène avec Alpha la valeur d'asymétrie.

3.1.3.2 États vides du graphène dopé azote : étude par des mesures d'absorption X

Afin d'étudier les états électroniques vides de notre échantillon et ainsi comprendre mieux les liaisons des atomes d'azote dans le graphène, nous avons effectué des mesures d'absorption X (NEXAFS). Grâce à la polarisation du rayonnement synchrotron, nous pouvons étudier de manière préférentielle les orbitales π et σ du graphène mais aussi des atomes d'azote [34]. Les spectres des deux échantillons (PG et NG) étudiés sont présentés dans la figure 3.1.8.

En se plaçant au seuil du carbone (figure 3.1.8a), nous observons les empreintes spectrales de l'hybridation sp^2 du graphène. Les pics très intenses à 285.4 eV et 292 eV d'énergie de photons incidents correspondent aux transitions électroniques du niveau de cœur C-1s vers les orbitales vides π^* et σ^* , respectivement [21, 35].

Lorsqu'on se trouve en incidence rasante ($\theta = 15^\circ$), on est plus sensible à la transition C-1s $\rightarrow \pi^*$ du fait qu'elle est orthogonale au plan du graphène. De même, pour être plus sensible à la transition C-1s $\rightarrow \sigma^*$, on utilise une incidence normale ($\theta = 90^\circ$) car l'orbitale σ^* se trouve dans le plan du graphène (voir la figure 3.1.8a).

Le spectre du NG (en rouge) montre les mêmes contributions que celui du PG (en noir), c'est-à-dire que les deux échantillons contiennent du carbone en hybridation sp^2 . Cependant le spectre NEXAFS au seuil de l'azote (N-1s), représenté dans la figure 3.1.8b, nous indique la présence du pic σ^* et l'absence du pic π^* . D'après le travail mené par Robertson *et al.* [36] nous pouvons interpréter cette mesure comme étant une signature des liaisons Si-N-C causée par la pénétration des atomes d'azote dans le substrat. En effet, la densité d'azote graphitique étant très faible par rapport aux liaisons Si-N-C, nous ne pouvons pas observer la contribution N-1s $\rightarrow \pi^*$ [37].

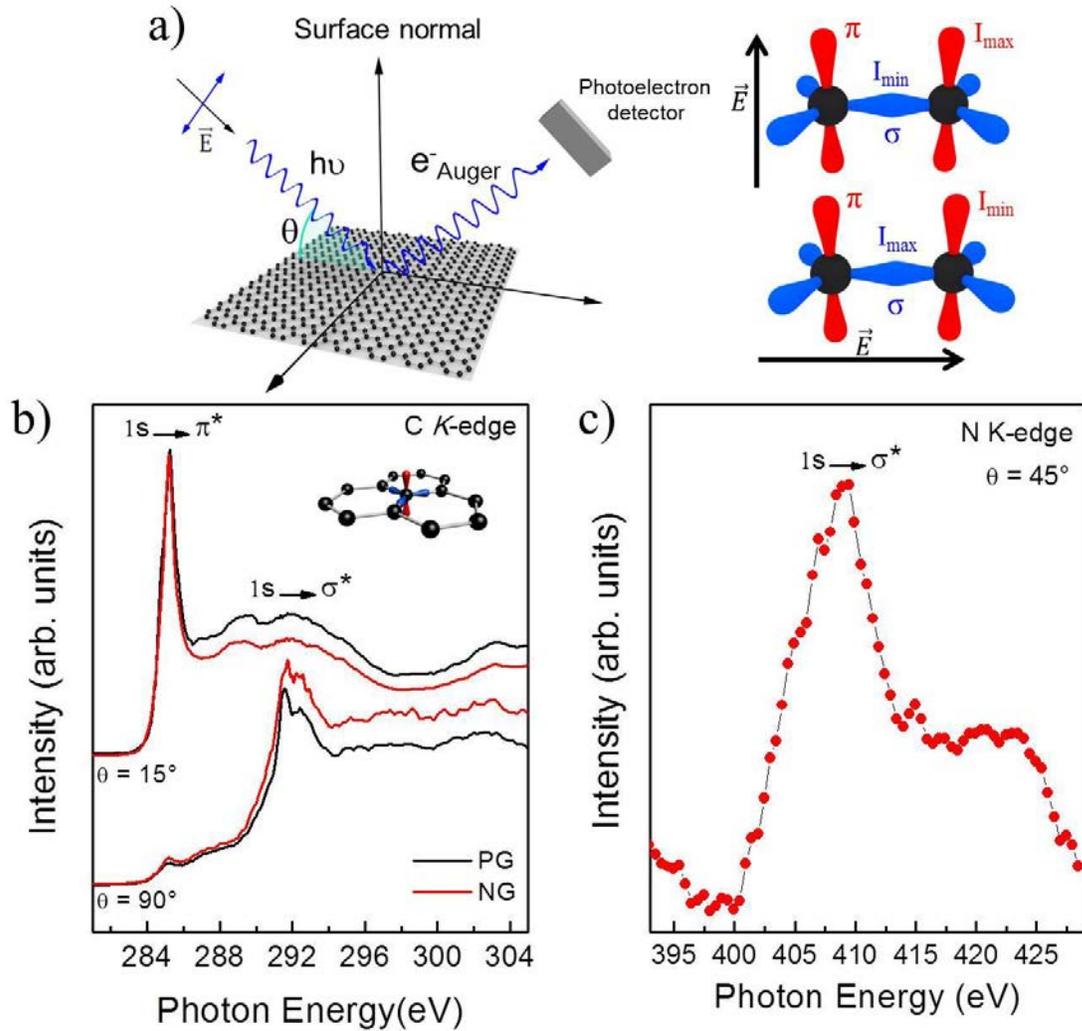


Figure 3.1.8 : *a) Illustration schématique de l'acquisition des spectres NEXAFS, b) Spectre NEXAFS au seuil du carbone du graphène vierge (en noir) et graphène azoté (en rouge) en incidence rasante ($\theta=15^\circ$) et incidence normale ($\theta=90^\circ$), c) spectre NEXAFS au seuil de l'azote à 45° du graphène azoté. Les électrons Auger ont été collectés pour faire ces mesures et ainsi être plus sensibles en surface.*

3.1.3.3 Structures de bandes du graphène dopé azote : étude par ARPES

L'influence de l'azote dans la structure électronique dans le graphène a été étudiée avec la photoémission résolue en angle (ARPES). La structure de bande des deux échantillons (PG et NG), collectée selon la direction ΓK de l'espace réciproque à 60 eV, est présentée dans la figure 3.1.9a. D'autre part, afin de mesurer de manière plus précise l'énergie de liaison du point de Dirac, nous avons effectué une intégration en angle des images ARPES (figure 3.1.9.b). Pour les deux échantillons nous remarquons la dispersion linéaire de l'énergie en fonction du vecteur d'onde. Ces deux spectres nous confirment que

l'influence de l'azote s'est limitée à un dopage et n'a pas modifié la structure de bande intrinsèque du graphène. Pour le graphène vierge (PG à gauche) le point de Dirac se trouve environ à 0.3 eV sous le niveau de Fermi. Ce dopage de type n est connu dans le graphène épitaxié sur SiC(0001), il est expliqué par un transfert de charge des *dangling bonds* (présents entre le substrat et l'interface) vers le graphène [38, 39]. Pour le graphène dopé azote, le point de Dirac est décalé de 0.6 eV du niveau de Fermi. Cette augmentation du dopage de type n dans le NG peut être expliquée par un transfert de charge des atomes d'azotes vers la couche de graphène. Par ailleurs nous pouvons estimer la densité de charge des porteurs pour nos deux échantillons en utilisant la formule suivant :

$$|N| = \frac{(E_F - E_D)^2}{\pi (\hbar v_F)^2} \quad (3.1.3)$$

Avec N la densité de charge des électrons, v_F la vitesse de Fermi (ici, $v_F = 1.10^6 \text{ m.s}^{-1}$) et E_F et E_D l'énergie de liaison du niveau de Fermi et du point de Dirac respectivement [40–42]. On estime donc la valeur de la densité d'électrons dans le graphène (PG) à $6.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

D'autre part pour le graphène azoté (NG), on estime la densité des porteurs de charge à $2.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, suggérant un transfert de charge effectif malgré une faible quantité de dopage. La différence entre la densité de charge pour le NG et le PG est aux alentours de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Il est pertinent de rappeler ici que cet effet de dopage est dû principalement à la configuration graphitique de l'azote.

Dans ce qui suit, on néglige l'influence de l'azote pyridinique et pyrrolique sur la concentration de porteurs de charge du graphène dopé n puisque théoriquement leur effet de dopage est beaucoup plus faible que dans le cas de l'azote graphitique [18]. En reprenant l'hypothèse décrite plus haut, à savoir qu'un atome d'azote graphitique apporte un électron à la densité de charge du graphène, nous pouvons aisément en déduire la quantité d'azote graphitique à partir de la différence des densités de charge entre PG et NG.

Etant donnée la densité d'atomes de carbone dans le graphène ($3.82 \cdot 10^{15} \text{ at./cm}^2$), nous devrions avoir une quantité d'azote graphitique de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ pour réaliser ce changement de densité de charge. C'est-à-dire 0.5% d'azote graphitique, ce qui est en excellent accord avec les données de photoémission traitées plus haut.

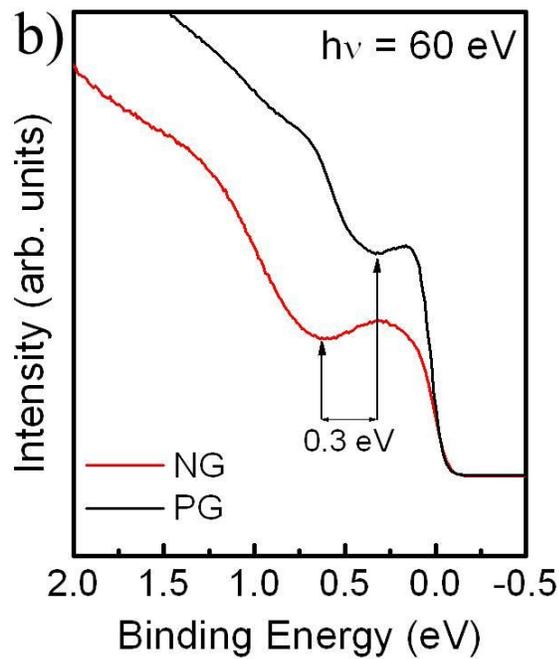
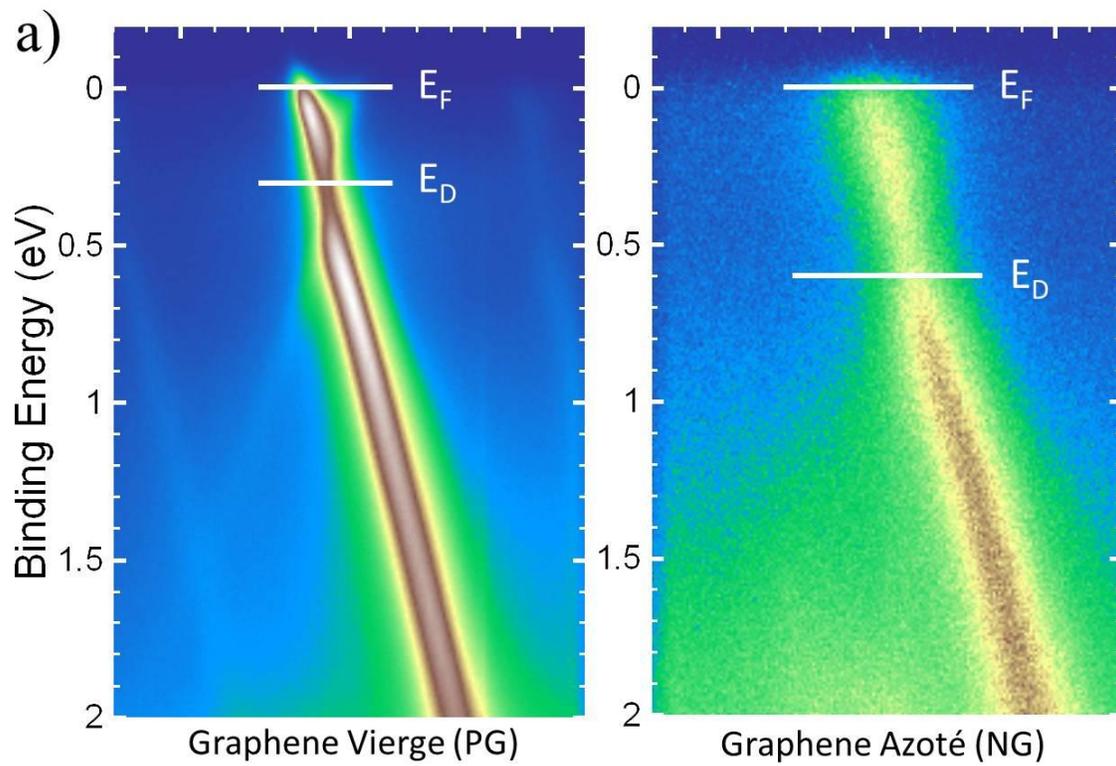


Figure 3.1.9 : *a)* Image ARPES dans la direction ΓK à 60 eV d'énergie de photons incidents pour PG et NG, *b)* intégration en angle des images ARPES (en rouge pour NG et en noir pour PG) afin de déterminer plus précisément le point de Dirac (flèches noires).

3.1.4 Conclusion : graphène dopé azote

Nous avons réussi à synthétiser une monocouche de graphène dopé à l'azote à l'aide d'un processus de croissance sous N_2 et un flux Si [43]. Cette méthode *in situ* de dopage est très attractive pour la bonne incorporation des espèces chimiques dans le réseau du graphène. Le dopage d'azote a été mis en évidence par des mesures LEEM, HR-TEM et Raman. La spectroscopie XPS nous montre que le processus a abouti à la substitution de l'azote dans le plan du graphène monocouche avec 3 configurations de site d'azote. Le dopage a été confirmé par des mesures ARPES et montre clairement un comportement de type n de l'échantillon. La production et la caractérisation d'échantillons de graphène dopé N sur SiC, de par sa grande taille latérale, est un premier pas vers une réaction de réduction de l'oxygène, qui pourrait avoir une application potentielle dans la fabrication d'autres nanostructures fonctionnalisées de basse dimensionnalité.

3.2 Effet de découplage avec l'azote : Hétérostructure N-doped graphene/Si₃N₄/6H-SiC(0001)

Afin d'augmenter la quantité d'azote dans le réseau de graphène et le niveau de dopage, nous avons supprimé le flux Si lors de la croissance du graphène. Lors de la première caractérisation par LEED, nous avons observé un phénomène intéressant. La reconstruction de l'interface était absente ce qui nous a mené à faire une étude plus approfondie de ce type d'échantillon.

Le schéma de la figure 3.2.1 illustre notre méthode de croissance pour la couche de graphène dopé azote. Cet échantillon, qu'on nommera par la suite DNG (pour *Decoupled Nitrogen Graphene*), a été synthétisé avec les mêmes paramètres que le NG mais sans le flux Si.

D'autre part nous avons utilisé comme substrat du 6H-SiC(0001) dopé n, ce qui nous a empêché de faire des mesures ARPES à cause de la grande densité d'états électroniques au niveau de Fermi venant du substrat. Nous utiliserons le même échantillon que précédemment (PG) pour comparer nos résultats obtenus avec le graphène non dopé.

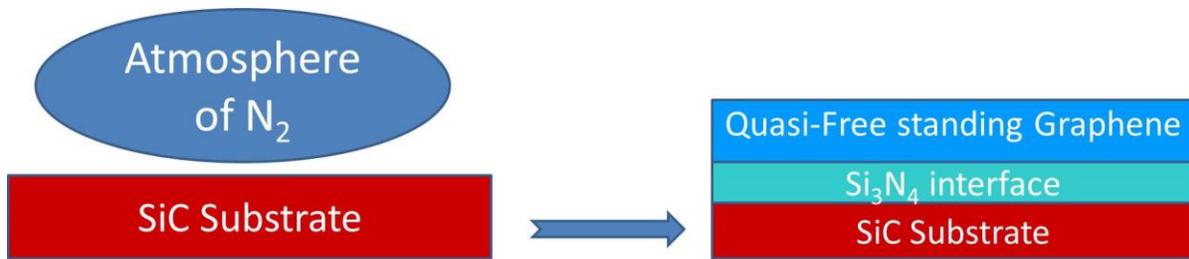


Figure 3.2.1 : Illustration schématique de notre méthode de croissance. Le flux d'azote a été utilisé pour réduire la désorption des atomes de Si à haute température.

3.2.1 Propriétés structurales du graphène sur SiC synthétisé sous flux d'azote

3.2.1.1 Diffraction d'électrons lents des couches épitaxiés sous un flux d'azote

La figure 3.2.2a montre l'image LEED de l'échantillon PG qui atteste la présence des deux sous-réseaux cristallins connus du graphène sur SiC. Mais lorsqu'on observe l'image LEED du DNG (figure 3.2.2b) on s'aperçoit de l'absence de reconstruction de la couche d'interface. La contribution du graphène et celle du SiC (flèches rouge et verte respectivement) sont bien présentes dans les deux échantillons [19, 20, 44].

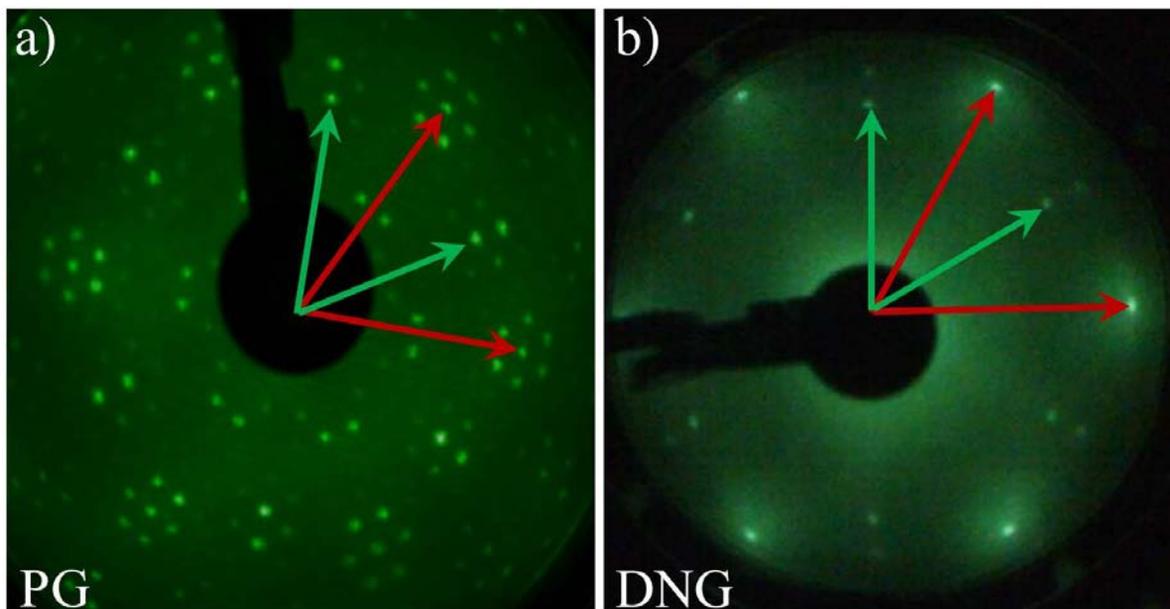


Figure 3.2.2 : Clichés LEED pris à 120 eV pour **a)** le graphène vierge et **b)** le graphène découplé. Nous n'observons la présence de la couche d'interface que dans l'échantillon vierge. Les flèche rouges correspondent aux taches de diffraction du graphène et les flèches vertes aux taches du SiC.

3.2.1.2 Étude de la topographie par microscopie à force atomique

L'AFM en mode TappingTM (figure 3.2.3) montre que notre échantillon est constitué de terrasses de 600 nm de large avec des marches de 1 nm de hauteur. La rugosité très importante de la surface (RMS = 0.36) peut être expliquée par la présence d'azote physisorbé. L'image de phase nous montre la présence d'un seul type de matériau. Grâce à cette image, nous pouvons dire que le graphène couvre totalement l'échantillon du fait qu'on ne voit pas de contraste autre que celui induit par les bords de marches [19, 45].

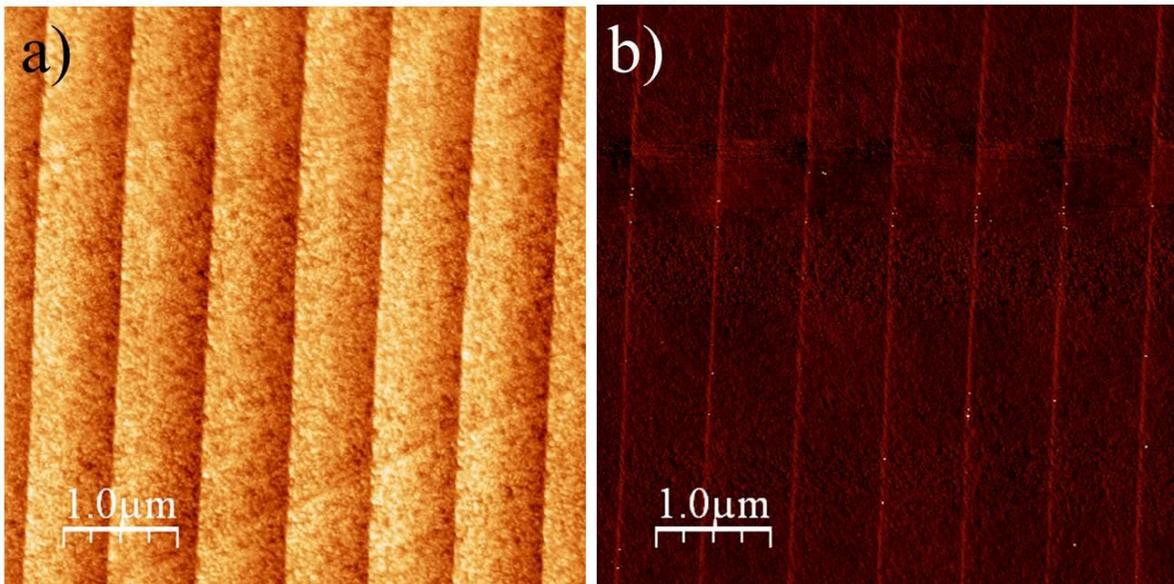


Figure 3.2.3 : *a)* Image AFM en mode tapping de l'échantillon dopé et découplé avec l'azote et *b)* le contraste de phase correspondant. Nous observons une organisation en marche périodique du graphène qui est due à la topographie du substrat.

3.2.1.3 Études vibrationnelles par spectroscopie Raman

Nous avons aussi étudié les propriétés structurales et électroniques de cet échantillon par spectroscopie Raman (figure 3.2.4). Ces mesures ont été effectuées sur le graphène découplé par l'azote sur 6H-SiC(0001) (DNG, en rouge) mais aussi pour le graphène vierge sur 4H-SiC(0001) (PG, en noir) pour comparaison.

La couche de graphène présente plusieurs pics entre 1000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} dont des contributions propres aux hybridations sp^2 du carbone à 1590 cm^{-1} (bande G) et 2732 cm^{-1} (bande 2D) provenant des phonons de symétrie E_{2g} et A_{1g} respectivement [25, 28]. La valeur de 1590 cm^{-1} du pic G peut venir d'un effet de dopage tout comme le décalage vers les plus hautes énergies (*blue-shifted*) du pic 2D pourrait venir

soit d'un transfert de charge avec le substrat, soit d'une contrainte de compression mécanique lors du refroidissement post-croissance. Ce *blue-shift* des bandes G et 2D était aussi observé pour le graphène sur 6H-SiC(0001) [25]. Le pic 2D est notablement plus large dans le cas du DNG que pour le graphène isolé et sa largeur à mi-hauteur est environ de 70 cm^{-1} . Cet élargissement peut être expliqué par la diffusion liée aux défauts dans le graphène ou par la formation d'une bicouche de graphène lors de la croissance (découplage de la couche d'interface).

La forte intensité de la bande D (en comparaison à celle de la bande G) indique la présence de défauts dans notre couche. La bande D dans l'échantillon DNG, tout comme dans l'échantillon NG étudié précédemment, est plus importante par rapport à celle du PG à cause de la présence d'azote pyridinique et pyrrolique. Ces configurations d'azotes sont accompagnées par des défauts dans le réseau du graphène mais aussi aux bords de marches de celui-ci. Le ratio des aires des bandes D et G peut être utilisé pour calculer la taille cristalline du graphène. En utilisant la formule (3.1.1) issue du travail de Cançado *et al.* [24] nous trouvons des tailles de grain de 137 nm et 32 nm pour le PG et le DNG respectivement.

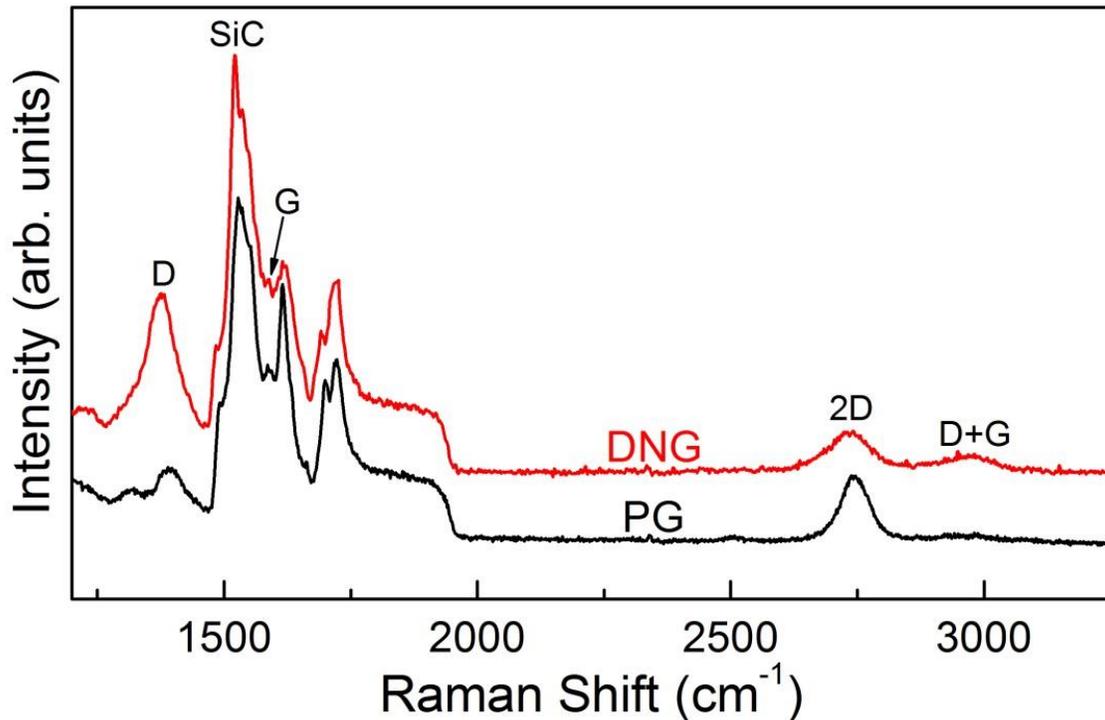


Figure 3.2.4 : Spectre Raman des échantillons DNG (en rouge) et PG (en noir). Nous remarquons la présence des pics D, G et 2D caractéristiques du graphène.

3.2.1.4 Étude de l'interface graphène/substrat : microscopie électronique à transmission

Afin de comprendre l'absence d'interface observée dans le cliché LEED, nous avons fait des images TEM en coupe transversale sur l'échantillon DNG (voir figure 3.2.5). Ici nous voyons clairement la croissance épitaxiale du Si_3N_4 à la surface du substrat. Le profil tout le long de l'interface côté SiC et côté Si_3N_4 présent dans l'encadré de la figure 3.2.5 nous montre que l'espacement entre atomes est constant (2.43 Å et 2.66 Å respectivement). Ceci atteste l'existence d'une interface abrupte entre le substrat et la couche de Si_3N_4 et donc aucune présence d'inter-diffusion dans le substrat. Nous avons mesuré une distance de 4 Å entre les couches du graphène, cette valeur est très proche à celle observée dans le graphite (3.376 Å).

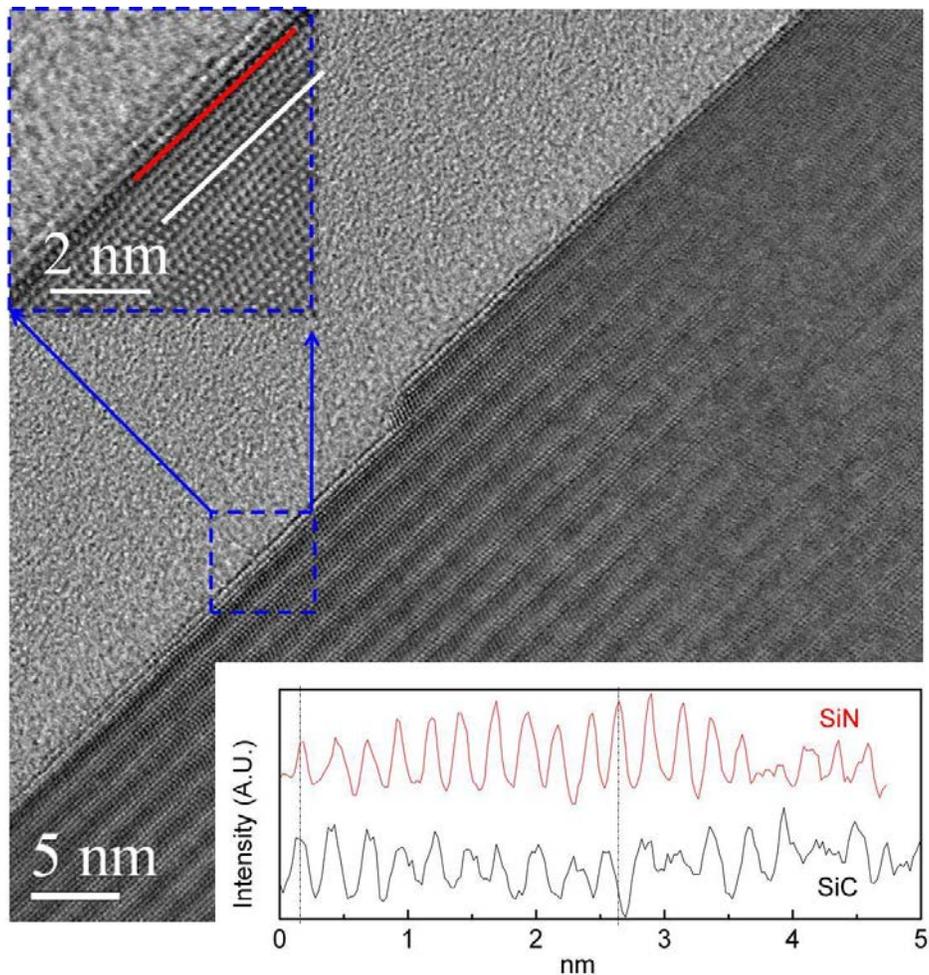


Figure 3.2.5 : Image TEM en coupe transversale de l'échantillon DNG : interface abrupte, présence d'une couche d'interface Si_3N_4 (encadré : profil au niveau du SiC et du SiN).

3.2.2 Propriétés électroniques du graphène synthétisé sous flux d'azote

3.2.2.1 Étude des configurations chimiques par photoémission à haute résolution

Niveaux de cœur C-1s et Si-2p :

Étant donné la complexité de notre système, l'étude spectroscopique de photoémission à haute résolution n'est pas simple. Pour commencer, après avoir effectué un traitement de surface pour enlever toute contamination due à l'air, nous avons fait des mesures au niveau de cœur C-1s (figure 3.2.6a) pour l'échantillon PG et DNG à deux énergies de photon différentes (340 eV et 600 eV). Le spectre brut du C-1s pour le PG représenté par des disques rouges dans la figure 3.2.6a est décomposé à l'aide de trois fonctions Voigt dont une asymétrique pour la composante graphène. Nous retrouvons :

- la contribution du substrat (SiC **en vert à 283.8 eV**),
- la contribution de la couche d'interface (IL **en rouge à 285.4 eV**)
- et finalement celle du graphène (G **en bleu imposé à 284.6 eV**).

Le spectre XPS du niveau de cœur C-1s du graphène découpé à l'azote est présenté dans cette même figure (panneau du milieu et du bas). Nous avons trouvé trois pics :

- un à 283.2eV (FWHM = 0,85 eV) attribué à des liaisons Si-C (substrat),
- un autre imposé à 284,6 eV (FWHM = 1,1 eV) attribué à des liaisons C-C (graphène)
- et un nouveau pic à 286 eV (FWHM = 1,3 eV) attribué à des liaisons C-N [46].

La principale différence du graphène découpé à l'azote par rapport aux PG est l'absence du pic provenant de la couche d'interface à 285,4 eV. Cette observation, qui est cohérente avec nos résultats LEED, confirme l'absence de la première couche de carbone formée à la surface du substrat.

On remarque aussi une différence importante entre la largeur à mi-hauteur des pics de graphène PG (0.53 eV) et DNG (1.2 eV), ce qui peut s'expliquer par un désordre induit dans la couche de graphène en raison de la présence d'azote. En outre, le composant du substrat SiC dans le niveau de cœur C-1s est décalé de 0,6 eV vers des énergies de liaison inférieures. Cela révèle que la région d'interface DNG/SiC est modifiée lors de la croissance sous atmosphère de N₂, et donc nous avons un *band bending* différent [47].

Il est intéressant de remarquer l'absence d'une contribution C-O dans le niveau C-1s. Cette observation montre que l'oxygène n'a pas d'interaction covalente avec les couches de carbone dans notre spectre. Le nombre de couches présentes dans chacun de nos échantillons a été également déduit de nos

résultats de photoémission. En effet, en supposant que la croissance de graphène bidimensionnel est homogène, nous pouvons estimer l'épaisseur du graphène avec un modèle d'atténuation simple. L'estimation de l'épaisseur de nos échantillons est de 2ML pour le graphène découplé azote et d'une monocouche pour le PG. Ceci confirme la raison pour laquelle la bande 2D dans le spectre Raman du DNG est si large.

Afin d'étudier le découplage de la couche de graphène et le substrat SiC nous passons à l'étude plus approfondie de la région interfaciale. Ici, les spectres XPS du Si-2*p* permettent d'extraire des informations sur la composition chimique de cette région. La figure 3.2.6b montre les spectres Si-2*p* pour le graphène découplé à l'azote (panneau du milieu et du bas) et le graphène épitaxial vierge (panneau supérieur).

Le spectre Si-2*p* du graphène vierge est constitué d'un doublet spin-orbite dominant à 101,5 eV provenant du substrat (SiC) et un épaulement à 102,1 eV attribué à la couche d'interface (IL). Dans l'échantillon de graphène découplé azote, la valeur en énergie de liaison du substrat a été imposée à 100.9 eV du fait de l'existence d'un *band bending* différent et donc d'un décalage de 0.6 eV vers les plus basses énergies observé au niveau du carbone 1*s*.

Dans ce même spectre, nous mesurons des composantes supplémentaires à des énergies de liaison plus élevées ; 101,3 eV, 101,6 eV et 103,1 eV due aux liaisons Si-N-C, à la formation de Si₃N₄ et aux liaisons Si-O respectivement. L'oxygène provient de l'exposition à l'air de l'échantillon entre le bâti de croissance et la chambre d'analyse. Le pic situé à 101,6 eV est une première signature importante de la formation de nitrure de silicium [48, 49]. A des énergies de photons inférieures (340 eV, panneau du milieu) où la sensibilité à la surface de l'échantillon est plus élevée, le signal provenant des liaisons Si₃N₄ est plus importante vis-à-vis du signal du substrat (SiC) alors que cela devient plus faible lorsqu'on utilise des énergies de photon plus élevées (600 eV, panneau inférieur). Ceci implique que la zone d'interface graphène/SiC est effectivement modifiée lors de la croissance sous atmosphère d'azote et conduit à la formation d'une couche de nitrure de silicium entre la couche de graphène et le substrat SiC.

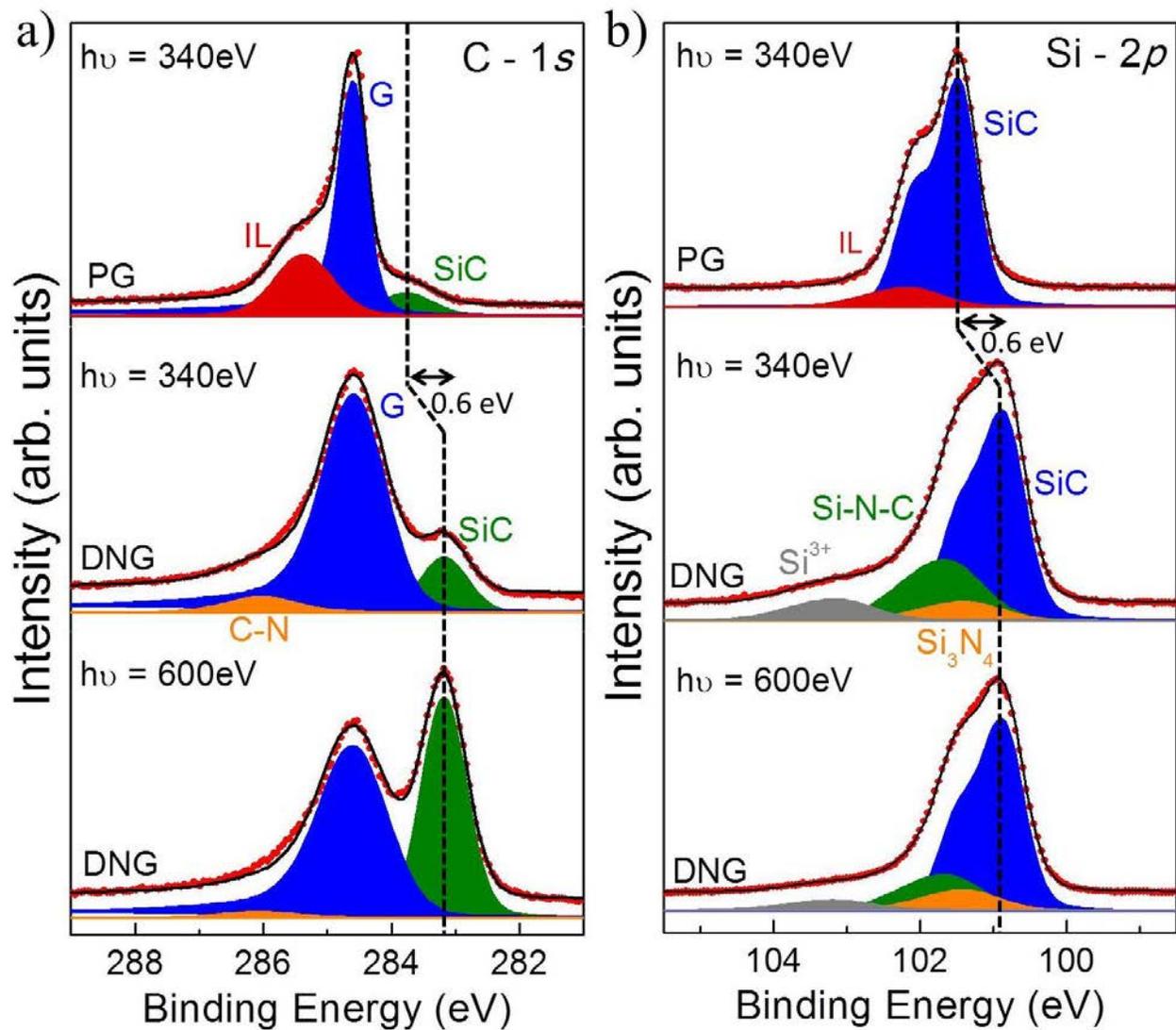


Figure 3.2.6 : **a)** spectres XPS du niveau de cœur C-1s pour le graphène vierge à $h\nu = 340\text{ eV}$ (en haut) et pour le graphène découpé azote à $h\nu = 340\text{ eV}$ (panneau du milieu) et $h\nu = 600\text{ eV}$ (panneau inférieur). Les spectres ont été déconvolué en utilisant la fonction Doniach-Sunjic pour la composante du graphène et des fonctions Voigt pour les autres contributions. **b)** spectres XPS Si-2p pour le PG et DNG à $h\nu = 340\text{ eV}$ et $h\nu = 600\text{ eV}$.

Niveaux de cœur N-1s :

La figure 3.2.7a montre la décomposition du spectre N-1s pour l'échantillon DNG. Le pic N-1s peut être résolu en cinq composantes centrées à

- 397,7 eV (N1, liaisons Si-N/Si-N-C),
- 398.9 eV (N3, liaisons N-O),
- 398 eV (N2, azote pyridinique),
- 400,9 eV (N4, azote pyrrolique) et
- 401,4 eV (N5, azote graphitique).

L'attribution du pic N1 n'est pas simple du fait que les liaisons Si-N ont une énergie de liaison comparable à celle des liaisons Si-N-C. D'ailleurs, pour faire une étude plus en profondeur nous avons fait varier la sensibilité surfacique de nos mesures en faisant varier l'angle d'incidence des photons dans un premier temps (40° par rapport au plan du graphène et en incidence normal) puis en augmentant l'énergie de photons incidents. Ceci nous a permis de constater qu'effectivement le pic N1 augmente fortement par rapport aux autres pics lorsqu'on augmente la sensibilité en volume. Ceci est cohérent avec l'attribution du pic N1 car d'une part nous avons les atomes d'azote qui diffusent dans le substrat de SiC et forment des liaisons Si-N-C et d'autre part nous avons la formation d'une couche de Si₃N₄ entre le substrat et le graphène (liaisons Si-N).

Si nous nous intéressons aux 4 autres pics (N2, N3, N4 et N5) nous nous apercevons que contrairement à N1, ces contributions sont plutôt à la surface de l'échantillon ce qui est à nouveau cohérent avec leurs attributions puisque l'azote pyridinique, pyrrolique et graphitique se trouvent dans la maille du graphène (et donc en surface).

Les différences entre ces configurations (N2, N4 et N5) sont schématisées dans la figure 3.2.7 (vue de dessus d'une couche de graphène avec des défauts d'azote). La configuration graphitique correspond à une substitution directe d'un atome de carbone par un atome d'azote, tandis que les structures pyridiniques et pyrroliques correspondent à un atome d'azote lié à deux atomes de carbone dans un cycle de 6 atomes et un cycle de 5 atomes, respectivement.

À l'aide de la formule (3.1.1) nous pouvons calculer le pourcentage de ces éléments présents dans la couche de graphène : l'azote graphitique, pyridinique et pyrrolique sont présent à 0.25%, 5% et 0.33% respectivement. Nos résultats expérimentaux suggèrent que les atomes d'azote présents dans la chambre de préparation lors de la croissance interagissent avec les atomes de silicium du substrat pour former une

couche interfaciale Si_3N_4 , empêchant ainsi la formation de la couche d'interface. D'autre part la présence d'azote graphitique (0.25%) nous suggère que le graphène découplé est aussi dopé N.

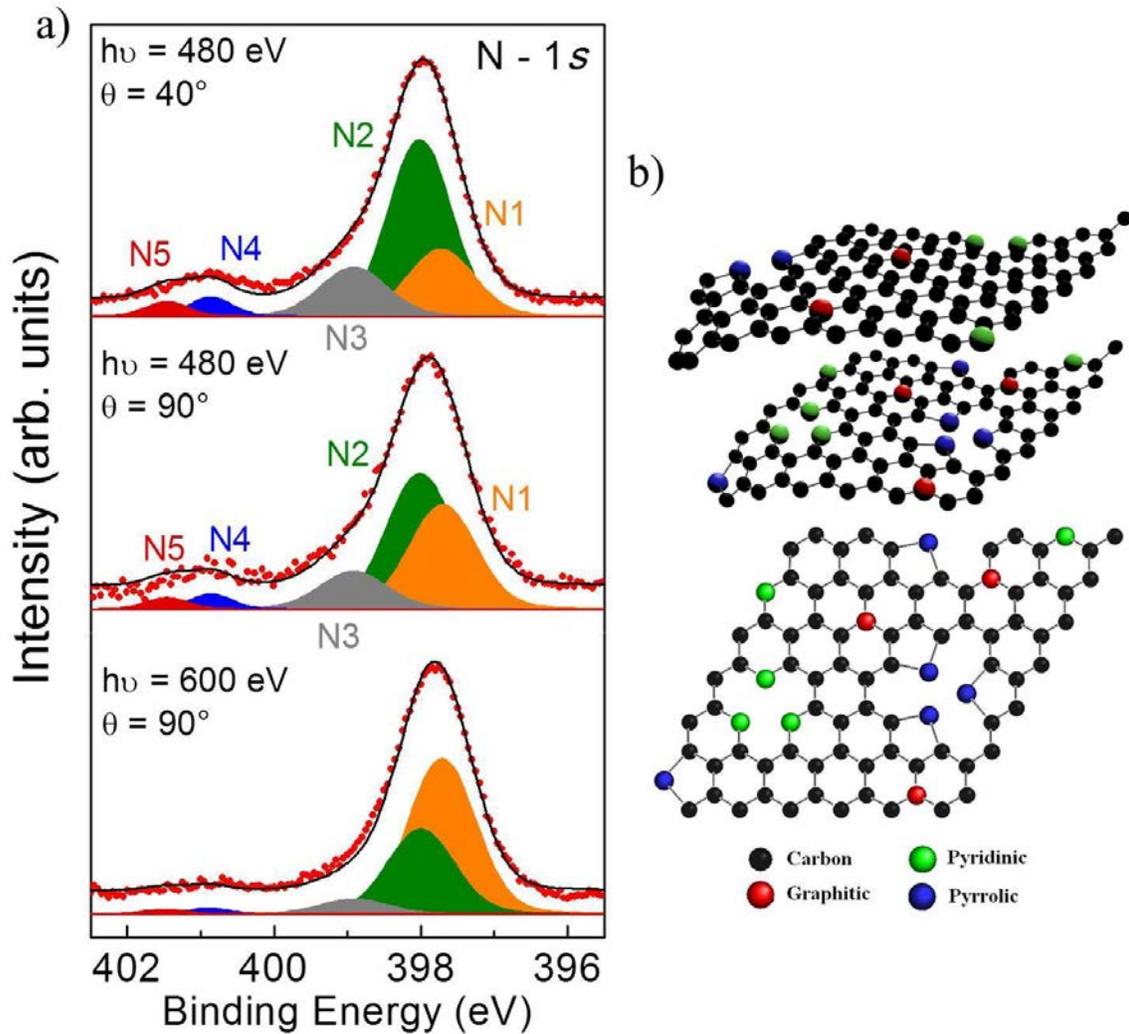


Figure 3.2.7 : *a) Spectres de photoémission à haute résolution du niveau N-1s du graphène découplé à l'azote à $h\nu = 480$ eV pour un angle d'incidence de $\theta = 40^\circ$ (panneau supérieur), en incidence normale (panneau du milieu) et à $h\nu = 600$ eV (panneau inférieur), b) Illustration des différentes configurations possibles pour l'azote dans le graphène.*

C-1s hv	SiC				Graphene				
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	Alpha
340 eV (PG)	283.8 (-0.8)	0.12	0.92	0.99	284.6	0.12	0.42	0.53	0.10
340 eV (DNG)	283.2 (-1.4)	0.09	0.80	0.85	284.6	0.12	1.04	1.19	0.10
600 eV (DNG)	283.2 (-1.4)	0.12	0.75	0.81	284.6	0.12	1.15	1.32	0.10

C-1s hv	IL				C-N			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
340 eV (PG)	285.4 (+0.8)	0.12	1.00	1.07	-	-	-	-
340 eV (DNG)	-	-	-	-	286.1 (+1.5)	0.09	1.28	1.33
600 eV (DNG)	-	-	-	-	286.1 (+1.5)	0.12	1.30	1.37

Si-2p hv	SiC				IL			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
340 eV (PG)	101.5	0.12	0.51	0.58	102.1 (+0.6)	0.12	0.89	0.96
340 eV (DNG)	100.9	0.12	0.60	0.67	-	-	-	-
600 eV (DNG)	100.9	0.11	0.60	0.66	-	-	-	-

Si-2p hv	Si ₃ N ₄				Si-N-C				Si ³⁺			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
340 eV (PG)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
340 eV (DNG)	101.3 (+0.4)	0.09	1.00	1.05	101.6 (+0.7)	0.11	1.00	1.06	103.1 (+2.2)	0.12	1.00	1.07
600 eV (DNG)	101.3 (+0.4)	0.09	0.95	1.00	101.6 (+0.7)	0.09	0.97	1.02	103.1 (+2.2)	0.09	1.00	1.05

N-1s hv	N1 (Si-N/Si-N-C)				N2 (Pyridinique)				N3 (N-O)			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
480 eV à 40°	397.7 (-0.3)	0.11	1.00	1.06	398.0	0.09	0.96	1.00	398.9 (+0.9)	0.12	0.96	1.00
480 eV	397.7 (-0.3)	0.12	1.00	1.07	398.0	0.12	1.00	1.07	398.9 (+0.9)	0.12	1.00	1.07
600 eV	397.7 (-0.3)	0.12	1.00	1.07	398.0	0.12	1.00	1.07	398.9 (+0.9)	0.12	1.00	1.07

N-1s hv	N4 (Pyrrolique)				N5 (Graphitique)			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
480 eV à 40°	400.9 (+2.9)	0.12	0.61	0.68	401.4 (+3.4)	0.12	0.60	0.67
480 eV	400.9 (+2.9)	0.90	0.60	0.65	401.4 (+3.4)	0.09	0.60	0.65
600 eV	400.9 (+2.9)	0.09	0.59	0.64	401.4 (+3.4)	0.09	0.60	0.65

Tableau 3.2.1 : Les paramètres utilisés pour ajuster les spectres C-1s, Si-2p, et N-1s du graphène vierge et du graphène découplé azote sont présentés dans ce tableau. LFWHM et GFWMH représente la largeur à mi-hauteur des lorentzienne et gaussienne, respectivement. La fonction Doniach-Sunjić a été utilisée pour la composante du graphène avec Alpha la valeur d'asymétrie.

3.2.2.2 Stabilités des couches de graphène dopé azote

Le graphène dopé azote peut être utilisé pour la fonctionnalisation chimique de graphène. En effet les atomes d'azotes incorporés dans le réseau du graphène peuvent être des centres de d'adsorption de molécules chimiques (donneurs ou bien accepteurs) pour diverses applications (électroniques moléculaires, électrochimie, biologie...).

En effet nous pouvons nous attendre à ce que les changements des propriétés chimiques et électroniques du DNG entraînent une modification de l'adsorption des molécules acceptuses d'électrons et notamment de l'oxygène moléculaire par l'intermédiaire des atomes d'azote dans les défauts du graphène (pyrrolique et pyridinique) [50]. Nos deux échantillons (PG et DNG) ont été exposés à l'air entre le moment de leur synthèse au laboratoire et le moment d'effectuer les mesures au synchrotron. Le spectre XPS large a été effectué sous UHV afin d'étudier l'oxydation du graphène vierge et du graphène découplé à l'azote après avoir effectué un traitement de surface identique pour les deux échantillons (chauffage à 600°C pendant 20 mn). Les expériences XPS ont été menées à température ambiante, les espèces physisorbées sur nos échantillons ont été vraisemblablement désorbées lors du traitement de surface.

Nous démontrons ci-après que la réaction de l'exposition à l'air semble être différente pour le graphène découplé azote que pour le graphène vierge. La figure 3.2.8 montre un spectre XPS large où nous retrouvons les niveaux de cœur des différents éléments présents dans nos deux échantillons après l'exposition à l'air. Les énergies de liaison des Si-2p, Si-2s, C-1s, N-1s et O-1s ont été observées à 100 eV, 150 eV, 285 eV, 400 eV et 532 eV, respectivement.

L'échantillon DNG affiche un pic N-1s alors qu'il n'y a pas de pic N détectable dans le graphène vierge (PG). Le pic O-1s est observé seulement dans les échantillons DNG, ce qui est peut-être dû à l'oxygène chimisorbé sur la surface du graphène. Ce résultat montre que l'oxygène peut être chimisorbé en présence des espèces d'azote pyrrolique et pyridiniques et qu'il est stable jusqu'à 600°C. L'azote pyridinique et pyrrolique se situant au niveau des bords de marche de la couche de graphène ou dans les défauts, l'oxygène peut être adsorbé par l'intermédiaire d'une liaison directe avec les électrons du N (via la rupture des doublets non liant). Le ratio élevé des intensités des pics d'O-1s par rapport au C-1s dans le DNG suggère une forte capacité d'adsorption de l'oxygène à la surface ou à l'interface du DNG, ce qui peut suggérer une application potentielle dans les piles à combustible.

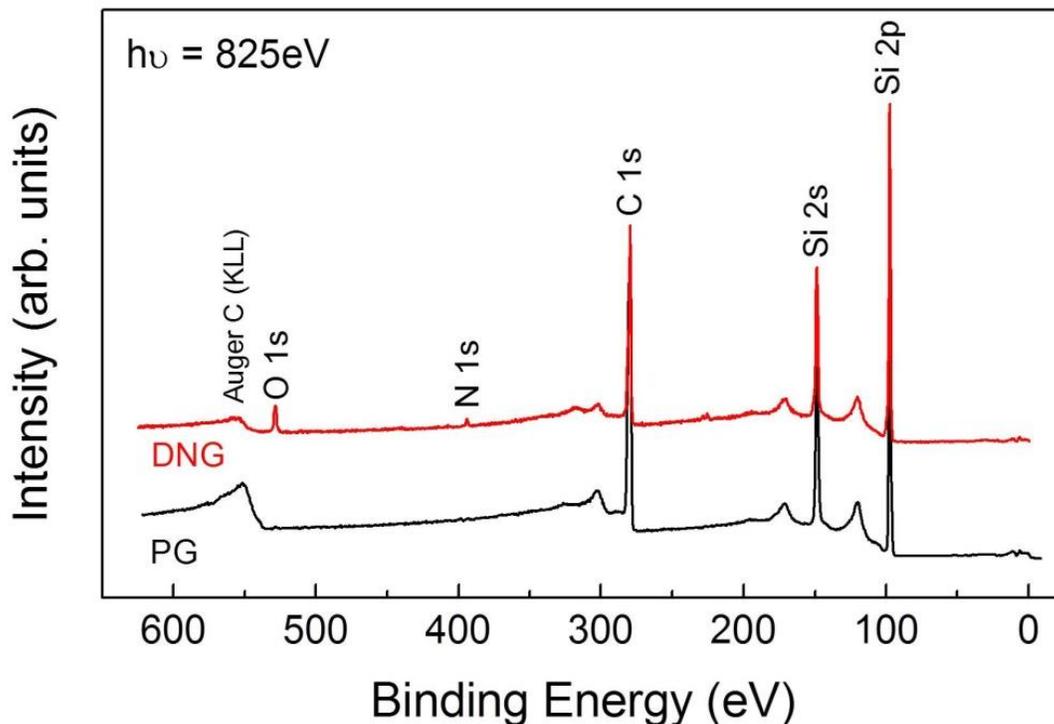


Figure 3.2.8 : Spectre large de photoémission pour les deux échantillons DNG et PG à 825 eV d'énergie de photons incidents après une exposition prolongée à l'air et un traitement de surface avant les mesures (600°C pendant 20min).

3.2.3 Conclusion : découplage avec azote

Le SiC a une certaine rugosité et contient des pièges de charge et des liaisons pendantes de Si. Ceci induit des centres de diffusion de Coulomb et donc des inhomogénéités dans les porteurs de charge du graphène, limitant la mobilité de celui-ci. Un candidat prometteur en tant que substrat pour le graphène est le Si_3N_4 qui offre plusieurs avantages : son interaction avec le graphène est faible et l'interface Si_3N_4 /graphène est thermiquement stable jusqu'à 800 ° C sous ultravide [51]. En raison de sa constante diélectrique élevée (7.5 F/m), d'une large bande interdite (5 eV), et de ses excellentes propriétés mécaniques, le Si_3N_4 a été largement utilisé dans la technologie à base de Si comme isolant ou barrière chimique.

Récemment, des chercheurs ont prédit par des calculs théoriques que le plan de graphène reste plat et la relation de dispersion linéaire est bien conservée lorsque le graphène est placé sur un substrat $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. D'ailleurs la faible interaction entre Si_3N_4 et le graphène n'affecte pas de manière significative la grande mobilité intrinsèque du graphène [52]. Compte tenu du fait que les atomes d'azote jouent un rôle critique dans la passivation de l'interface du SiC, comme le révèle le LEED et l'XPS, nous pouvons prévoir que le

flux d'azote peut être utilisé pour faciliter la croissance d'une couche de passivation de haute qualité sur la surface du SiC.

Outre la formation de ces liaisons simples, notre expérience suggère que d'autres liaisons bien plus complexes peuvent également être créées au cours de ces processus de nitruration, ce qui rend plus difficile le contrôle des propriétés électroniques à l'interface.

3.3 Conclusion du chapitre

L'identification claire des différentes configurations d'azote dans nos échantillons est très importante d'une part pour l'effet de dopage (azote graphitique) et d'autre part pour la fonctionnalisation du graphène (azote pyridinique et pyrrolique). Les propriétés électroniques du graphène épitaxié sont modifiées grâce à la substitution d'atomes d'azote dans la maille du graphène. Ceci nous a permis d'augmenter la densité de charge d'un facteur 4 tout en gardant la bonne qualité du graphène.

Cependant la formation de défauts supplémentaires issus de la présence d'azote pyridinique et pyrrolique favorise l'incorporation de molécules environnantes et donc la fonctionnalisation du graphène [53, 54]. Ces configurations ont des doublets non liants qui vont être très réactifs aux conditions environnantes comme par exemple des molécules d'oxygène présentes dans l'air. Ainsi des liaisons chimiques vont être privilégiées dans des sites de défauts d'azote pyridinique et pyrrolique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons exposé la croissance de graphène par sublimation du Si à partir du SiC chauffé à haute température sous une atmosphère d'azote et un flux de silicium [43]. Dans ce travail, la présence d'atomes supplémentaires de silicium empêche la nitruration du SiC et conduit à la formation de la couche d'interface $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30$.

En l'absence de ce flux Si, nous avons développé une voie générale pour la synthèse directe de graphène découplé sur un substrat $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ exposée dans la deuxième partie de ce chapitre. Cette méthode nous permet de synthétiser du graphène découplé sans devoir passer par des transferts qui altèrent et détériorent les propriétés intrinsèques du graphène. Les premières études effectuées sur notre couche (LEED et AFM) nous ont montré la bonne qualité du graphène. En plus la nature de la structure sous-jacente (Si_3N_4) de la couche du graphène a également été confirmée par XPS et TEM [55]. Cela pourrait être une méthode intéressante pour obtenir des hétérostructures à base de graphène/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ qui pourraient être utilisées dans les dispositifs miniaturisés telles que les transistors à effet de champs.

3.4 Références

1. T. O. Wehling *et al.*, Molecular Doping of Graphene. *Nano Lett.* **8**, 173 (2008).
2. X. Dong *et al.*, Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. *Small.* **5**, 1422–1426 (2009).
3. P. Joshi, H. E. Romero, A. T. Neal, V. K. Toutam, S. A. Tadigadapa, Intrinsic doping and gate hysteresis in graphene field effect devices fabricated on SiO₂ substrates. *J. Phys. Condens. Matter.* **22**, 334214 (2010).
4. S. Bae *et al.*, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574–578 (2010).
5. T. Shimizu *et al.*, Large intrinsic energy bandgaps in annealed nanotube-derived graphene nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 45–50 (2011).
6. Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, Y. Lin, Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano.* **4**, 1790 (2010).
7. D. Usachov *et al.*, Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties. *Nano Lett.* **11**, 5401–5407 (2011).
8. R. J. Koch *et al.*, Growth and electronic structure of nitrogen-doped graphene on Ni(111). *Phys. Rev. B.* **86**, 075401 (2012).
9. T. Martins, R. Miwa, A. da Silva, A. Fazzio, Electronic and Transport Properties of Boron-Doped Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196803 (2007).
10. L. S. Panchakarla *et al.*, Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv. Mater.* **21**, 4726 (2009).
11. L. Wang, Z. Sofer, P. Šimek, I. Tomandl, M. Pumera, Boron-Doped Graphene: Scalable and Tunable p-Type Carrier Concentration Doping. *J. Phys. Chem. C.* **117**, 23251 (2013).
12. R. Czerw *et al.*, Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
13. C. Morant *et al.*, XPS characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi A.* **203**, 1069 (2006).
14. D. H. Lee, W. J. Lee, S. O. Kim, Highly Efficient Vertical Growth of Wall-Number-Selected, N-Doped Carbon Nanotube Arrays. *Nano Lett.* **9**, 1427 (2009).
15. D. Wei *et al.*, Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **9**, 1752 (2009).
16. L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano.* **4**, 1321 (2010).

17. Z. Luo *et al.*, Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *J. Mater. Chem.* **21**, 8038 (2011).
18. F. Joucken *et al.*, Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene. *Phys. Rev. B.* **85**, 161408(R) (2012).
19. K. V. Emtsev *et al.*, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
20. A. Michon *et al.*, Direct growth of few-layer graphene on 6H-SiC and 3C-SiC/Si via propane chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171909 (2010).
21. A. Ouerghi *et al.*, Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers. *ACS Nano.* **6**, 6075 (2012).
22. A. C. Ferrari *et al.*, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
23. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported *n* -Graphene Layer Films. *Nano Lett.* **6**, 2667–2673 (2006).
24. L. G. Cançado *et al.*, General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006).
25. Z. Ni *et al.*, Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate. *Phys. Rev. B.* **77**, 115416 (2008).
26. A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
27. N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, Evidence of Structural Strain in Epitaxial Graphene Layers on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.* **101**, 156801 (2008).
28. J. Röhrl *et al.*, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201918 (2008).
29. C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *J. Phys. Appl. Phys.* **43**, 374009 (2010).
30. A. Nakao, M. Iwaki, H. Sakairi, K. Terasima, XPS characterization of nitrogen implanted silicon carbide. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* **B65**, 352–356 (1992).
31. G. F. Sun *et al.*, Si diffusion path for pit-free graphene growth on SiC(0001). *Phys. Rev. B.* **84**, 195455 (2011).
32. D. R. Penn, Quantitative Chemical Analysis by ESCA. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 29 (1976).
33. J. J. Yeh, I. Lindau, Atomic Subshell Photoionization CrossSections and Asymmetry Parameters. *Data Nucl Data Tables.* **32**, 1–155 (1985).

34. W. H. Lee *et al.*, Surface-Directed Molecular Assembly of Pentacene on Monolayer Graphene for High-Performance Organic Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4447–4454 (2011).
35. V. Y. Aristov *et al.*, Graphene Synthesis on Cubic SiC/Si Wafers. Perspectives for Mass Production of Graphene-Based Electronic Devices. *Nano Lett.* **10**, 992–995 (2010).
36. J. Robertson, C. A. Davis, Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon. *Diam. Relat. Mater.* **4**, 441–444 (1995).
37. I. Shimoyama, G. Wu, T. Sekiguchi, Y. Baba, Evidence for the existence of nitrogen-substituted graphite structure by polarization dependence of near-edge X-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B.* **62**, R6053 (2000).
38. S. Y. Zhou *et al.*, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nat. Mater.* **6**, 770–775 (2007).
39. F. Varchon *et al.*, Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 126805 (2007).
40. M. Sprinkle *et al.*, Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727–731 (2010).
41. C. Mathieu *et al.*, Effect of oxygen adsorption on the local properties of epitaxial graphene on SiC (0001). *Phys. Rev. B.* **86**, 035435 (2012).
42. E. Pallecchi *et al.*, Observation of the quantum Hall effect in epitaxial graphene on SiC(0001) with oxygen adsorption. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 253109 (2012).
43. E. Velez-Fort *et al.*, Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer. *ACS Nano.* **6**, 10893 (2012).
44. F. Varchon, P. Mallet, J.-Y. Veuillein, L. Magaud, Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface. *Phys. Rev. B.* **77**, 235412 (2008).
45. C. Riedl, U. Starke, Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces. *Phys. Rev. B.* **76**, 245406 (2007).
46. R. Lv *et al.*, Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Sci. Rep.* **2**, 586 (2012).
47. C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
48. Y.-S. Oh, W.-S. Cho, C.-S. Kim, D. S. Lim, D.-S. Cheong, XPS investigation of Si₃N₄/SiC nanocomposites prepared using a commercial polymer. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1076 (1999).
49. W.-J. Lee *et al.*, Characteristics of Silicon Nitride Thin Films Prepared by Using Alternating Exposures of SiH₂Cl₂ and NH₃. *J. Korean Phys. Soc.* **47**, S598 (2005).
50. J. Dai, J. Yuan, Adsorption of molecular oxygen on doped graphene: Atomic, electronic, and magnetic properties. *Phys. Rev. B.* **81**, 165414 (2010).

51. M. Yang, J. W. Chai, Y. Z. Wang, S. J. Wang, Y. P. Feng, Interfacial Properties of Silicon Nitride Grown on Epitaxial Graphene on 6H-SiC Substrate. *J. Phys. Chem. C*. **116**, 22315 (2012).
52. M. Yang, C. Zhang, S. Wang, Y. Feng, Ariando, Graphene on β -Si₃N₄: An ideal system for graphene-based electronics. *AIP Adv.* **1**, 032111 (2011).
53. M. Telychko *et al.*, Achieving High-Quality Single-Atom Nitrogen Doping of Graphene/SiC(0001) by Ion Implantation and Subsequent Thermal Stabilization. *ACS Nano* (2014), doi:10.1021/nm502438k.
54. H. M. Jeong *et al.*, Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Lett.* **11**, 2472–2477 (2011).
55. E. Vélez-Fort *et al.*, Single step fabrication of N-doped graphene/Si₃N₄/SiC heterostructures. *Nano Res.* **7**, 835–843 (2014).

Chapitre 4

Fonctionnalisation du Graphène/SiC(0001) : effet de l'oxygène

Le graphène épitaxié sur SiC présente un transfert de charge systématique du substrat vers le graphène et par conséquent un dopage intrinsèque [1]. Ce dopage implique un déplacement de l'énergie de Fermi par rapport à l'énergie du point de Dirac, où les bandes π se croisent, ne permettant pas d'exploiter facilement les possibilités de dopage ambipolaires du graphène neutre (figure 4.1).

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour modifier la structure électronique du graphène, telles que, l'application d'un champ externe, ou d'une contrainte, ou encore l'intercalation de molécules [2]. Cependant, une façon de compenser le dopage n du graphène épitaxié, intrinsèque à la croissance, serait d'injecter des trous afin de déplacer le niveau de Fermi jusqu'au point de Dirac. Une approche consiste à fonctionnaliser la surface avec des molécules acceptrices d'électrons comme nous l'avons montré récemment avec de l'oxygène [3].

Cette modification de la surface, et donc des propriétés électroniques du graphène, permettrait ainsi de contourner les limites actuelles de ce matériau. De nombreuses molécules peuvent être utilisées pour contrôler le dopage du graphène, car elles présentent une stabilité thermique et une volatilité réduite après adsorption sur la surface. Parmi ces molécules, le Tetracyanoquinodiméthane (4F-TCNQ) est un composé chimique très utilisé en électronique moléculaire, comme matériau de type n , de par sa forte affinité électronique, pour former des complexes à transfert de charge. L'effet d'un dopage p sur des couches a déjà été exploré théoriquement [4] et expérimentalement [5], montrant ainsi que cette molécule pourrait permettre de modifier et réguler les propriétés électroniques du graphène. Cette molécule s'avère donc être un choix pertinent pour pallier aux limites actuelles du graphène épitaxié. Cette fonctionnalisation pourrait permettre de développer de nouveaux matériaux fonctionnels hybrides organique/graphène à propriétés électroniques modulables pour la nanoélectronique.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour découpler la couche d'interface (utilisation d'hydrogène, Au, Li, Ge) [6–12]. Nous avons utilisé de l'oxygène atomique et des molécules d'O₂ pour fonctionnaliser le graphène et saturer les liaisons pendantes de l'interface. En effet des études précédentes [3, 13, 14]

montrent que l'oxygène peut interagir avec ces liaisons pendantes et même casser une partie des liaisons Si-C présentes entre la première couche graphitique et le substrat. Par ailleurs nous avons observé des différences importantes entre l'oxydation atomique et l'oxydation moléculaire du graphène sur SiC qui seront exposées par la suite dans ce chapitre.

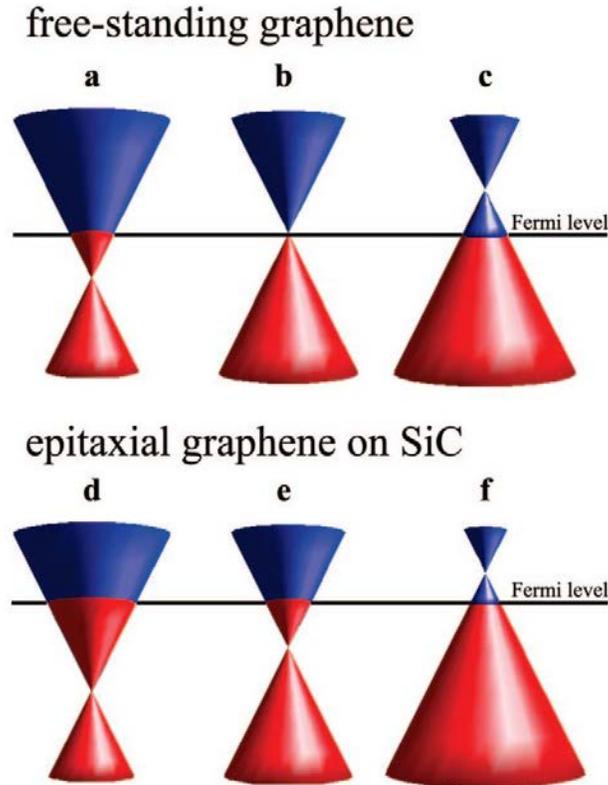


Figure 4.1 : Déplacement du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac, pour des dopages de type n (a et d), de type p (c et f) et dans le cas d'une couche de graphène pure (b et e). Image tirée de la publication de I. Gierz et al. [15].

4.1 Fonctionnalisation du graphène par oxydation atomique

Dans cette partie, nous présentons l'évolution des propriétés structurales et électroniques du graphène épitaxié sur 4H-SiC(0001) exposé à de l'oxygène atomique. Les objectifs spécifiques de ce travail sont d'une part de comprendre l'impact de ce processus au niveau structural et électronique du graphène épitaxié après l'oxydation atomique, et d'autre part de déterminer la nature de l'oxygène résiduel dans l'échantillon. Ces résidus peuvent contenir des groupes fonctionnels après oxydation. Enfin, nous avons étudié l'évolution de l'interface entre le substrat et le graphène sous oxygène.

Nous avons réalisé des mesures spectroscopiques de photoémission (XPS) pour différents niveaux de cœur (C-1s et Si-2p) ainsi qu'un spectre large pour observer quelles sont les nouvelles liaisons chimiques créées dans notre échantillon. Les états vides ont été sondés grâce à des mesures d'absorption X au seuil du carbone (NEXAFS). La spectroscopie Raman et la diffraction d'électrons lents (LEED) nous ont servi pour caractériser les propriétés structurales du graphène avant et après l'oxydation.

Nous avons utilisé un substrat 4H-SiC(0001) non dopé qui a été d'abord gravé à l'aide d'hydrogène à 1600°C afin d'éliminer les dommages de polissage et les oxydes résiduels. De plus, cette gravure permet la formation d'une structure ordonnée à la surface du substrat et favorise la croissance des couches de graphène de haute qualité [16–18]. Le graphène épitaxié est obtenu après un recuit thermique du substrat à 1400°C sous une atmosphère d'argon ($3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar) et un flux de Si (1 Ml/mn).

Le processus d'oxydation s'effectue à 500°C sous une pression de 10^{-5} mbar d'oxygène atomique dans la chambre de préparation de la ligne Tempo à SOLEIL pour un temps de 30 min. Nous avons procédé à l'oxydation de l'échantillon en ouvrant une vanne de fuite et en introduisant ainsi de l'oxygène moléculaire. Puis à l'aide d'un filament de tungstène chauffé à haute température nous avons pu dissocier les molécules d'O₂ pour avoir de l'oxygène atomique dans la chambre. Les atomes d'oxygène hautement réactifs vont se lier uniformément au réseau de graphène et aux liaisons pendantes du silicium à la surface du substrat. Les expériences de XPS, NEXAFS et ARPES ont été réalisées in-situ sur un échantillon (avant et après oxydation).

4.1.1 Propriétés structurales des couches de graphène oxydé

4.1.1.1 Étude par diffraction d'électrons lents

Le LEED nous permet d'étudier l'évolution de la reconstruction de surface présente dans notre échantillon. Le cliché LEED du graphène vierge est présenté dans la figure 4.1.1a où nous observons clairement la formation d'une structure hexagonale (1x1) généralement attribuée au substrat SiC (flèches vertes). La deuxième structure hexagonale (1x1) observée dans le LEED, tournée de 30° par rapport au substrat est attribuée au graphène (flèches rouges). Les 6 spots satellitaires observés proviennent de la reconstruction de surface ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R30° (flèche blanche) [17, 19, 20]. Après le processus d'oxydation atomique, la contribution associée à la structure de l'interface est fortement atténuée (figure 4.1.1b). Le LEED du graphène oxydé nous montre que nous avons réussi à découpler au moins partiellement le graphène épitaxié. Cependant, la qualité cristalline de notre échantillon est préservée comme le montre la présence des signatures du graphène et du SiC dans le cliché LEED.

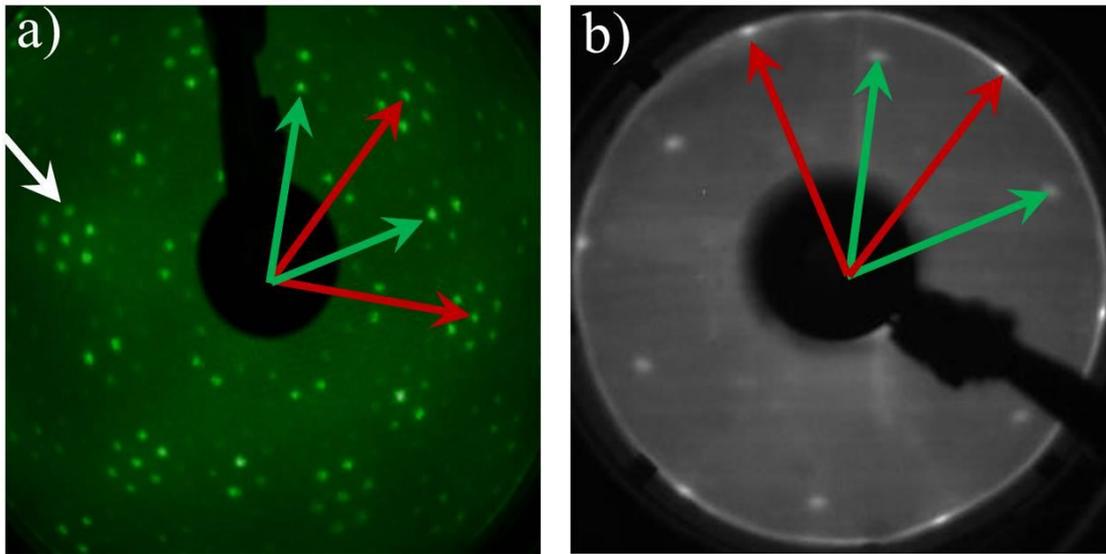


Figure 4.1.1 : Clichés LEED du graphène epitaxié sur 4H-SiC(0001) **a)** avant et **b)** après l'oxydation atomique (pris avec une énergie de 135 eV). Les flèches rouges et verte correspondent à la signature du graphène et du SiC respectivement. La flèche blanche indique la signature de l'interface, absente après oxydation.

4.1.1.2 Étude par spectroscopie Raman

Pour étudier plus en profondeur l'évolution de la structure cristalline, la spectroscopie Raman a été effectuée sur l'échantillon avant et après oxydation (figure 4.1.2). Nous remarquons que les signatures du graphène sont présentes dans les deux spectres et elles sont identifiées par trois structures principales: (i) la bande D à 1357 cm^{-1} , (ii) la bande G à 1590 cm^{-1} , et (iii) la bande 2D à 2745 cm^{-1} .

Pour le graphène vierge (courbe noire), le pic D est faible, ce qui indique une faible densité de défauts. Dans le cas du graphène après oxydation (courbe rouge), nous notons une augmentation de la bande D et l'apparition d'une nouvelle contribution (D+G) à 2930 cm^{-1} . Ceci correspondant à l'augmentation du désordre dû à la présence plus importante de défauts dans notre couche de graphène. La forte intensité de la bande D, ainsi que la présence de la bande (G+D), suggère que l'oxydation altère la symétrie locale du réseau de graphène [21–23].

La bande 2D du graphène après oxydation atomique est décalée vers les plus basses énergies, ce qui peut être expliqué par une relaxation des contraintes mécaniques due au découplage du graphène. Ce décalage pourrait être effectivement attribué au dopage, d'ailleurs les mesures ARPES discutées ci-dessous indiquent que la structure de bande a été légèrement affectée par l'oxydation.

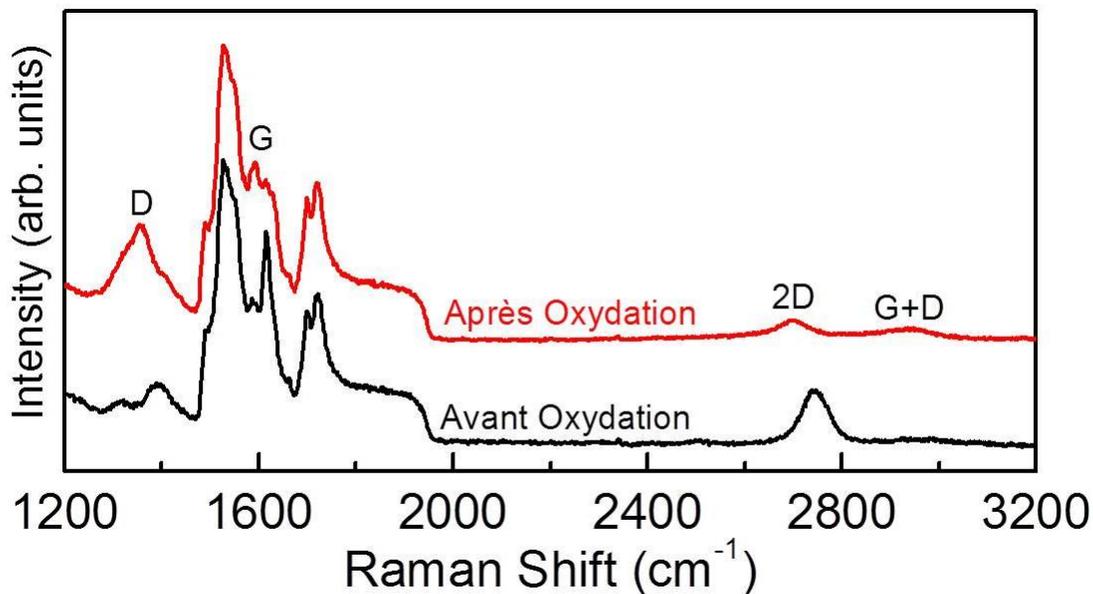


Figure 4.1.2 : spectres Raman de l'échantillon avant (courbe noire) et après (courbe rouge) oxydation. Nous remarquons la présence des pics D, G et 2D dans les deux échantillons avec une augmentation du désordre de la couche oxydé (pic D intense et présence du pic D+G).

4.1.2 Propriétés électroniques des couches de graphène après oxydation atomique

Les propriétés électroniques ont été étudiées grâce au rayonnement synchrotron à SOLEIL. Nous avons obtenu des informations sur les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon (XPS), sur les états vides au travers des mesures NEXAFS et alors imagé la structure de bande grâce à l'ARPES.

4.1.2.1 Spectroscopie de rayons X (XPS) de la couche de graphène après oxydation

Pour mieux comprendre le comportement de l'oxygène lors du processus d'oxydation dans notre échantillon nous avons effectué des mesures de photoémission aux rayons X. Pour vérifier la présence d'oxygène sur l'échantillon après l'oxydation atomique, un spectre large a été effectué en utilisant l'énergie des photons incidents de 825 eV (figure 4.1.3). L'absence de signal à 532 eV d'énergie de liaison pour le graphène vierge montre que la contamination par l'air de l'échantillon a été complètement éliminée avant l'oxydation atomique. En effet la contribution O-1s est présente uniquement dans le graphène oxydé, attestant l'incorporation des atomes d'oxygène dans l'échantillon.

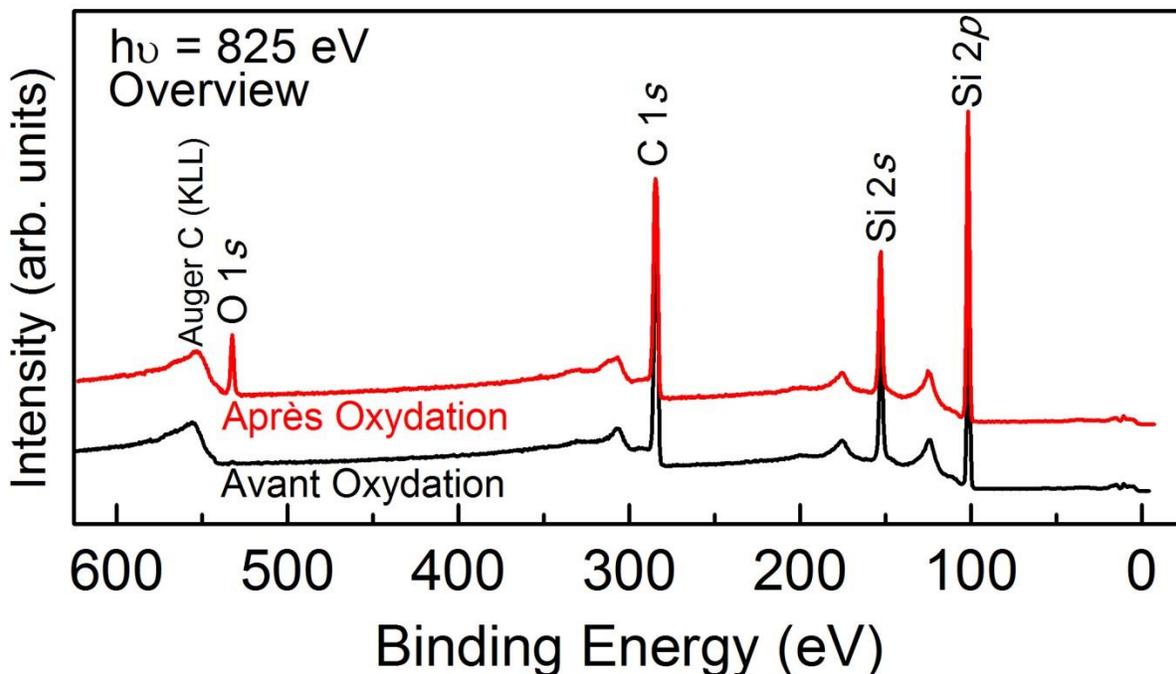


Figure 4.1.3 : Spectre large de photoémission pour l'échantillon avant (en noir) et après (en rouge) le processus d'oxydation atomique. Le pic O-1s dans le spectre rouge prouve le succès de l'oxydation.

Pour connaître plus précisément comment les atomes d'oxygène se lient avec les atomes de carbone ou de silicium dans notre échantillon, nous avons effectué des mesures de photoémission à haute résolution aux niveaux de cœur C-1s et Si-2p. Les spectres bruts du C-1s sont présentés dans la figure 4.1.4a après la soustraction d'un fond parabolique et la calibration des énergies de liaison en imposant une énergie de liaison de 284.6 eV au pic du graphène. Comme le graphène a un comportement métallique, il a son propre niveau de Fermi. Ce qui veut dire que son énergie de liaison sera toujours la même indépendamment du substrat ou de l'environnement comme nous pouvons le voir dans la littérature [24–28].

Dans un premier temps, l'énergie des photons incidents est de 340 eV. Dans ces conditions il est possible de sonder la surface de l'échantillon. Avant oxydation atomique, les contributions typiques du graphène sur SiC(0001) sont présentes au niveau de cœur C-1s, à savoir celles qui proviennent du substrat (SiC) à 283.8 eV, celles du graphène (G) à 284.6 eV et celles de la couche d'interface (IL) à 285.4 eV. Après oxydation atomique nous pouvons noter quatre phénomènes intéressants :

- La contribution du substrat (SiC) subit un décalage en énergie de liaison de -0.8 eV passant de 283.8 eV à 283 eV. En effet, à cause de la forte modification de l'interface avec les atomes d'oxygène, nous avons une courbure de bande différente qui génère ce décalage. La saturation des

liaisons pendantes du silicium à la surface du substrat peuvent être à l'origine de cette modification. En présence de ces liaisons pendantes, les photoélectrons venant du substrat doivent passer cette barrière supplémentaire pour être arrachés. En les saturant, nous avons atténué leurs effets et ainsi nous avons diminué l'énergie nécessaire pour arracher un électron au substrat [29].

- D'autre part, nous voyons l'apparition d'un épaulement dans le spectre brut à droite du pic de graphène, c'est-à-dire vers les plus basses énergies de liaisons à 284 eV. Nous pouvons attribuer cette contribution à l'oxydation du SiC, c'est-à-dire à la création de liaisons Si-O-C dans le substrat [30].
- Nous trouvons aussi une faible contribution vers les plus hautes énergies de liaisons, à 286.2 eV qui peut être attribuée à de l'oxygène chimisorbé à la surface du graphène. Ces liaisons C-O-C sont connues dans la littérature en tant que groupe époxy [31–34].
- Finalement le pic provenant de la couche d'interface est fortement atténué car les atomes d'oxygène cassent les liaisons Si-C entre le substrat et la première couche de carbone, ce qui est en accord avec les mesures LEED. Ici nous voyons une diminution de 50% de l'intensité du IL, ce qui revient à dire que nous avons partiellement découplé le graphène [13, 29].

Lorsque nous augmentons l'énergie des photons incidents à 500 eV, il est possible de sonder plus en profondeur l'échantillon, de cette manière nous pouvons savoir si ces nouvelles liaisons se forment à la surface ou si les atomes d'oxygène pénètrent dans le substrat. En effet, nous observons dans la figure 4.1.4a (panneau du bas) d'une part que les liaisons époxy diminuent sensiblement tandis que les contributions des liaisons Si-O-C augmentent considérablement par rapport au SiC. Nous pouvons conclure de cette analyse que les groupes époxy se trouvent effectivement à la surface de l'échantillon tandis que nous avons des atomes d'oxygène qui pénètrent dans le substrat en formant des liaisons Si-O-C. Le niveau de cœur Si-2*p* nous apporte des informations supplémentaires.

La figure 4.1.4b nous montre une importante modification du spectre brut après oxydation atomique. L'identification des nouvelles contributions qui apparaissent dans ces mesures n'est pas simple du fait du nombre important de configurations que l'oxygène peut acquérir dans notre échantillon. Commençons par le spectre Si-2*p* avant oxydation.

Le spectre Si-2*p* utilisé ici est celui de l'échantillon avant oxydation moléculaire de la deuxième partie de ce chapitre.

Dans ce spectre nous trouvons les contributions typiques observées dans le graphène/SiC vierge, à savoir la contribution principale provenant du substrat (SiC imposé à 101.5 eV), la contribution faible de

défauts due à la formation de clusters de Si dispersés à la surface ou entre les couches de graphène (à 100.9 eV) et enfin, la contribution de la couche d'interface à 102.1 eV.

Comme la courbure de bandes est à l'origine du décalage de la contribution SiC au niveau du carbone C-1s, nous devrions voir le même décalage de -0.8eV au niveau du Si-2p. Pour cette raison nous avons imposé une énergie de liaison de 100.7 eV pour la contribution du substrat SiC après oxydation atomique. De même la couche d'interface n'est pas affectée par ce décalage au niveau du C-1s ce qui nous permet d'affirmer que la contribution de l'interface ne sera pas décalée dans le niveau de cœur du silicium 2p.

La modification du spectre brut est due principalement à une nouvelle contribution qui apparaît à 101.5 eV d'énergie de liaison et qui provient de la première oxydation du silicium (Si⁺). Nous observons aussi une modification du spectre pour les énergies de liaisons correspondantes à la 3^{ème} (Si³⁺) et 4^{ème} (Si⁴⁺) oxydation du silicium à 102.7 eV et 103.4 eV respectivement. La deuxième oxydation du silicium donne lieu à deux contributions supplémentaires distinctes aux alentours de 102.1 eV d'énergie de liaison : la couche d'interface (IL, même si celle-ci est 50% moins intense que dans le graphène vierge dû à l'effet de découplage) et les liaisons Si-O-C [30, 35, 36]. La couche d'interface n'est pas influencée par la courbure de bandes comme l'atteste le spectre C-1s car elle est liée au niveau de Fermi du graphène.

Pour mieux comprendre la provenance de ces contributions, nous avons augmenté l'énergie des photons incidents à 600 eV pour être moins sensible à la surface. Par conséquent nous ne voyons plus les signaux correspondants aux 3^{ème} et 4^{ème} oxydations du silicium et détectons une diminution sensible du pic provenant du Si²⁺/IL/Si-O-C. Ceci est cohérent car la surface du substrat SiC(0001) est constituée par des atomes de Si et donc nous pouvons avoir la formation d'oxyde de silicium au niveau des couches les plus surfaciques du substrat. D'un autre côté la contribution Si⁺ ne diminue pas en intensité par rapport au SiC : cela signifie que nous avons une pénétration des atomes d'oxygène dans le substrat pour former des liaisons Si-O. Les paramètres de chaque pic se trouvent dans le tableau 4.1.1.

Nous pouvons conclure de cette étude qu'une partie des atomes d'oxygène remplit les états vides présents à l'interface entre le substrat et la couche d'interface en interagissant avec les liaisons pendantes du silicium. Un autre aspect important à retenir est que l'intensité du pic attribuée à l'interface diminue de 50%. C'est-à-dire que nous avons réussi à casser 50% des liaisons C-Si entre la couche d'interface et le substrat et donc à découpler la moitié de cette couche d'interface.

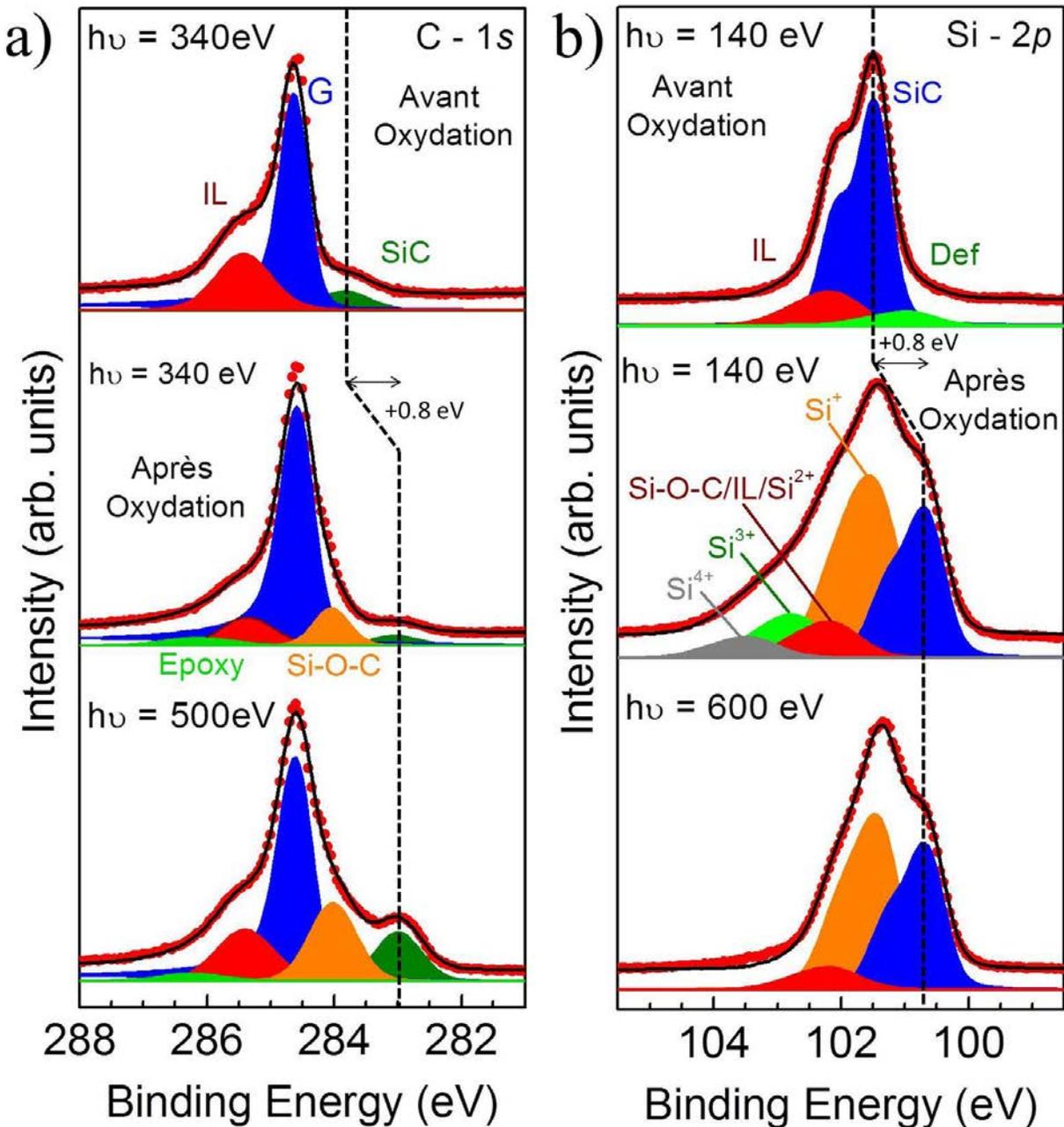


Figure 4.1.4 : Spectres de photoémission à haute résolution après soustraction de fond parabolique pour chaque spectre du niveau de cœur **a)** C-1s à 340 eV (énergie des photons incidents) et **b)** Si-2p à 140 eV pour un échantillon vierge (panneau du haut), après oxydation atomique de ce même échantillon (panneau du milieu) et avec une énergie de photon plus importante (panneau du bas). La fonction Doniach-Sunjica a été utilisée pour la composante du graphène au niveau de cœur C-1s. Les paramètres de ces courbes peuvent être vus dans le Tableau 4.1.1.

4.1.2.2 Absorption de rayons X (NEXAFS) de la couche de graphène après oxydation

Pour étudier l'évolution des états vides lors du processus d'oxydation atomique, nous avons effectué des mesures d'absorption X au seuil du carbone C-1s (NEXAFS). En suivant l'évolution du pic Auger du carbone KLL nous avons un spectre d'absorption très sensible en surface car l'énergie cinétique des électrons Auger est de ~ 280 eV ce qui correspond à un libre parcours moyen dans le SiC de environ 0.83 nm.

Une autre caractéristique importante de cette technique est qu'elle est sensible à la polarisation de la lumière c'est-à-dire à la direction du champ électrique par rapport à la surface de l'échantillon et à l'orientation spatiale des orbitales. Pour cette raison nous avons pris des spectres NEXAFS à deux angles d'incidence différents, rasant à 15° (figure 4.1.4a) et normal à la surface (figure 4.1.4b).

La contribution principale observée lors de la mesure à 15° est attribuée aux transitions C-1s vers π^* du fait que les orbitales $\pi - \pi^*$ se trouvent perpendiculaires au plan du graphène. Cette contribution apparait à une énergie des photons incidents de 285 eV d'énergie de photon et il est intéressant de noter un léger épaulement vers les plus basses énergies (flèche noire). Nous voyons aussi une autre contribution à 289 eV dans ce spectre qui provient du substrat sous-jacent SiC comme le montrent Pedio *et al.* [37]. Ils ont en effet observé un pic similaire sur un substrat 6H-SiC(0001) sans couche de graphène. D'autre part, à incidence normale, le champ électrique du faisceau incident est dans le plan du graphène et donc les orbitales $\sigma - \sigma^*$ sont sondées (encadré de la figure 4.1.4). C'est-à-dire que la contribution principale du spectre à une énergie des photons incidents de 292.2 eV provient de la transition C-1s vers σ^* de l'hybridation sp^2 du carbone dans le plan [38].

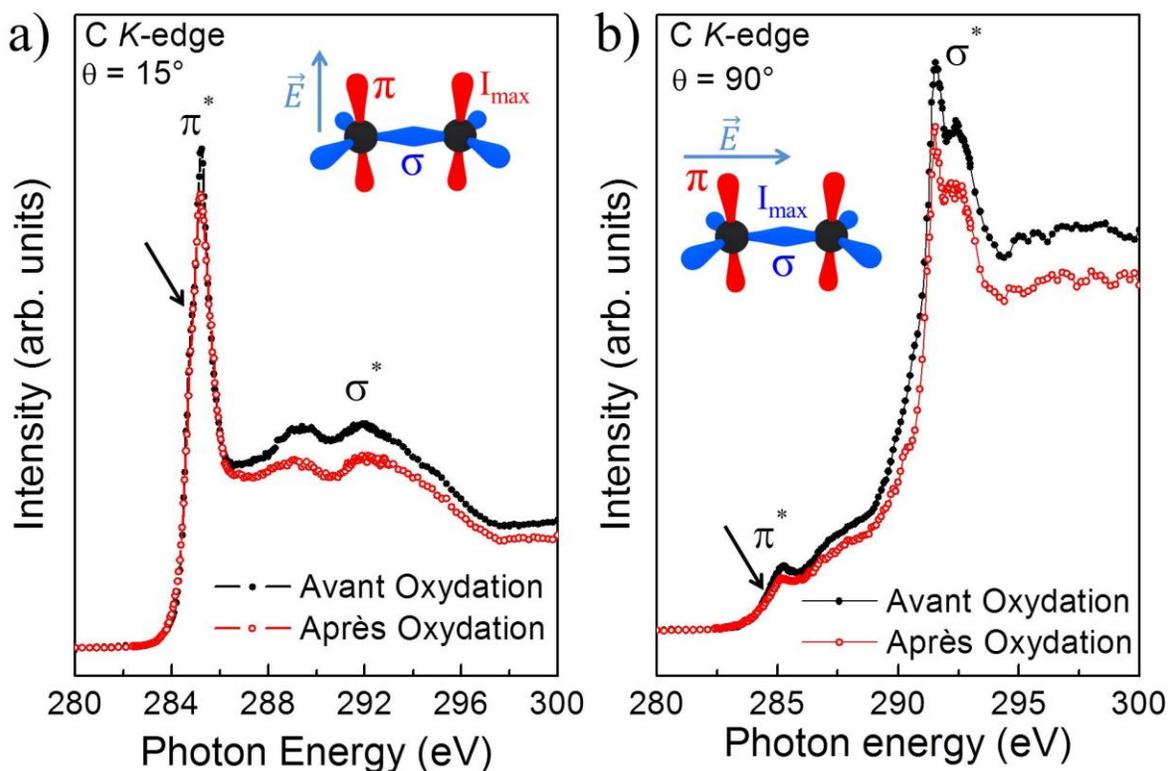


Figure 4.1.4 : Spectres NEXAFS du seuil C-1s normalisé en utilisant la méthode décrite au chapitre 2. Les spectres d'absorption sont mesurés pour deux angles d'incidence différents, **a)** rasant à la surface et **b)** normal à la surface. La courbe en noir représente le spectre provenant de l'échantillon avant oxydation atomique tandis que la courbe en rouge provient de l'échantillon après l'oxydation. La double structure est visible dans ces spectres (la flèche noire) et la polarisation de la lumière par rapport aux orbitales π et σ est schématisée dans les encadrés pour chaque cas.

Un autre point important de cette étude est la présence de la double structure de la transition $\pi - \pi^*$ (flèche noire). Cette double contribution n'est présente que pour le graphène sur SiC. Par exemple le spectre NEXAFS du graphène exfolié affiche une contribution nette à 285 eV comme l'atteste l'étude de Pacilé *et al* [39] sans aucune trace d'épaule. Une première information que nous pouvons extraire de ce nouveau pic est qu'il provient d'orbitales hors du plan du graphène car son intensité diminue drastiquement lorsqu'on fait les mesures à incidence normale. Pour examiner de plus près l'évolution de cette structure, nous avons décidé d'ajuster la région du spectre entre 280 eV et 287.5 eV avec deux fonctions Voigt (70% Lorentzienne et 30% Gaussienne). Nous n'utilisons que le spectre pris à incidence rasante car c'est dans cette configuration là que nous avons un effet accentué. La procédure d'ajustement se fait après la soustraction d'un fond de type Shirley. Le résultat est illustré dans la figure 4.1.5a où nous voyons deux pics distincts centrés à 284.7 eV et 285.2 eV. Ce dernier pic provient des transitions typiques C-1s - π^* dues aux orbitales p_z du plan du graphène. Le nouveau pic à 284.7 eV peut être attribué aux états vides provenant de

l'hybridation de la couche d'interface avec le substrat. En effet les liaisons Si-C entre la couche d'interface et le substrat peuvent être à l'origine de cette nouvelle contribution.

Après le processus d'oxydation atomique, le pic π^* est visiblement modifié comme nous pouvons le constater dans la figure 4.1.5a (panneaux du bas). D'une part le pic principal à 285.2 eV provenant des orbitales p_z s'élargit, nous passons d'une largeur à mi-hauteur de 0.8 à 0.95 eV. Ceci peut venir d'une augmentation du désordre due à la présence plus importante de défauts dans le graphène [39, 40]. D'autre part le pic à 284.7 eV diminue de ~30% ce qui peut être expliqué par le phénomène suivant :

- La rupture des liaisons Si-C due au processus d'oxydation atomique observé dans le spectre XPS du niveau de cœur C-1s est une première explication possible. En effet la diminution de la contribution de l'interface dans la figure 4.1.4a est du même ordre de grandeur que la diminution du pic observé en NEXAFS.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons dire que cette contribution est liée à l'architecture « couche d'interface/SiC » et que celle-ci est fortement perturbée par le processus d'oxydation atomique [3, 13, 14].

Le procédé d'oxydation, tout comme le cas de l'hydrogénation [41], découple une partie de la couche d'interface en brisant certaines liaisons Si-C et modifie la courbure de bande en saturant les liaisons pendantes du silicium. Pour illustrer ce phénomène le schéma de la figure 4.1.5b montre les configurations d'oxygène probables dans notre échantillon.

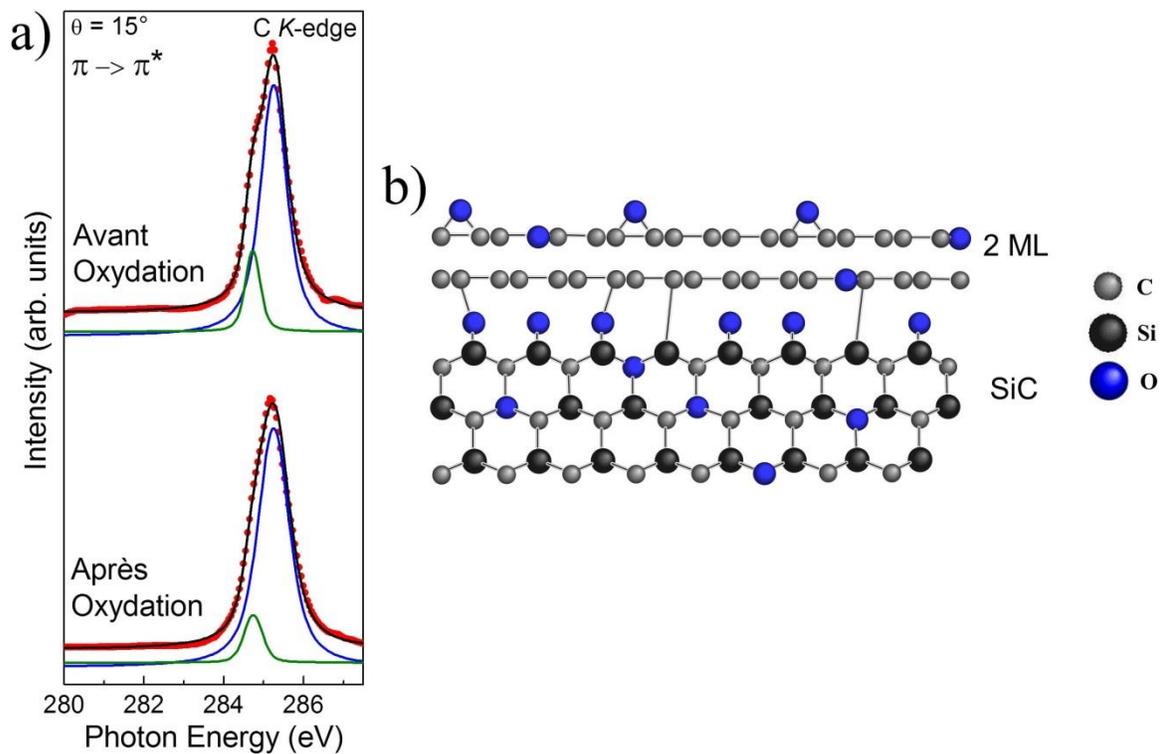


Figure 4.1.5 : **a)** Spectre NEXAFS avant et après oxydation atomique au seuil du carbone en incidence rasante. La déconvolution du spectre a été effectuée après la soustraction d'un fond de Shirley et avec deux fonctions Voigt (30% Gaussienne et 70% Lorentzienne). **b)** sketch des différentes configurations d'oxygène atomique dans l'échantillon.

4.1.2.3 Photoémission résolue en angle (ARPES) de la couche de graphène après oxydation

Finalement, nous avons investigué l'impact de l'oxydation sur la structure de bande électronique du graphène par des mesures ARPES. La figure 4.1.6a montre les images ARPES avant et après oxydation et nous nous apercevons que le cône de Dirac est toujours présent. C'est-à-dire que les propriétés électroniques caractéristiques du graphène ne sont pas affectées par l'oxygène atomique. Pour localiser le point de Dirac sur ces images nous avons effectué une intégration suivant l'angle et le résultat est donné dans la figure 4.1.6b. Nous trouvons que le point de Dirac se trouve à 0.3 eV pour le graphène vierge et à 0.2 eV après l'oxydation atomique. Le graphène vierge épitaxié sur SiC(0001) est intrinsèquement dopé n à cause du transfert de charge entre le substrat et le graphène. Les liaisons pendantes du silicium sont en partie responsables de ce dopage intrinsèque. Après l'oxydation atomique, l'oxygène crée des liens avec ces liaisons pendantes ce qui diminue le transfert de charge et donc diminue le dopage n [41–45].

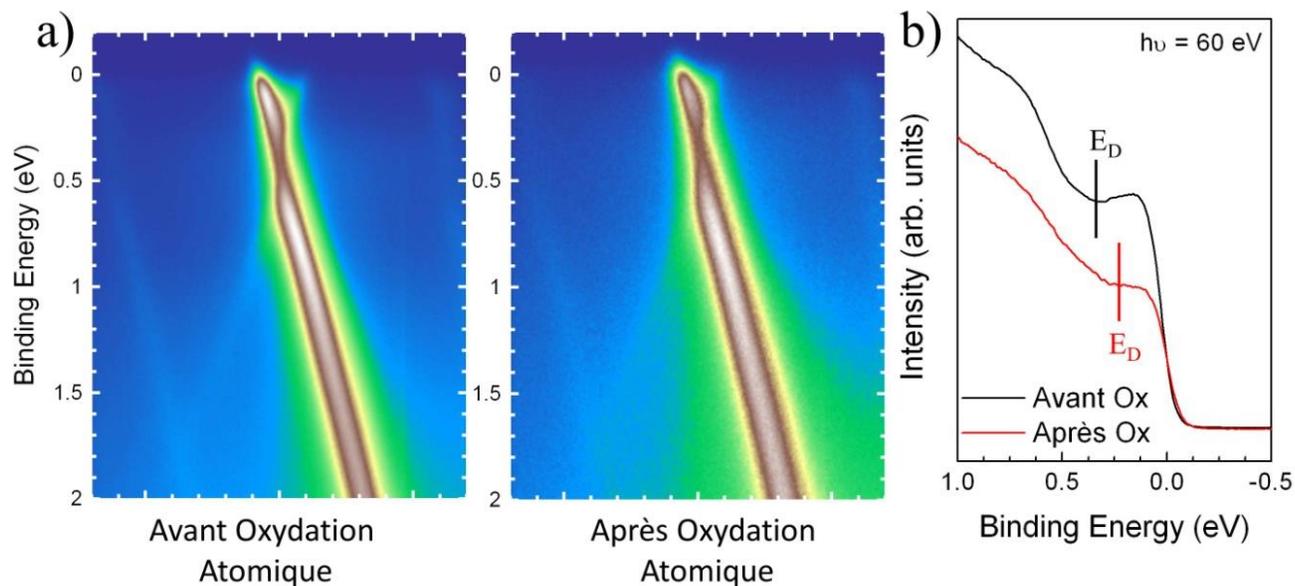


Figure 4.1.6 : *a)* Image ARPES dans la direction ΓK à 60 eV d'énergie des photons incidents avant et après le processus d'oxydation atomique, *b)* intégration en angle des images ARPES (avant oxydation en rouge et après oxydation en noir) afin de déterminer plus précisément l'énergie de liaison du point de Dirac.

4.1.3 Conclusion : oxydation atomique

Dans cette partie nous avons étudié l'évolution du graphène épitaxié sur 4H-SiC(0001) après un processus d'oxydation atomique. Les techniques comme le LEED ou le Raman nous ont apporté des informations sur la qualité cristalline de l'échantillon tandis que les liaisons des différents éléments chimiques ont été étudiées par spectroscopie de photoémission (XPS) ou absorption X (NEXAFS). Grâce à ces expériences, nous avons pu élucider le comportement de l'oxygène atomique lorsqu'il rentre en contact avec du graphène sur SiC(0001). Notamment nous avons démontré que les atomes d'oxygène pénètrent dans le substrat, remplissent les liaisons pendantes du silicium et cassent une partie des liaisons Si-C entre la première couche de carbone (appelé couche d'interface, IL) et le substrat SiC en créant ainsi du graphène bi-couche partiellement découplé. La double structure présente dans le NEXAFS à 284.7 eV montre que cette technique peut être utilisée aussi pour l'étude de l'interface IL/SiC et notamment lorsqu'on cherche à découpler la couche d'interface du substrat.

C-1s hv	SiC			Graphene			Alpha
	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM	
340 eV (AvOx)	283.8 (-0.8)	0.90	0.90	284.6	0.09	0.45	0.11
340 eV (ApOx)	283.0 (-1.6)	0.09	0.81	284.6	0.13	0.52	0.11
500 eV (ApOx)	283.0 (-1.6)	0.09	0.80	284.6	0.12	0.54	0.11

C-1s hv	IL			Si-O-C			Epoxy		
	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM
340 eV (AvOx)	285.4 (+0.8)	0.12	0.95	-	-	-	-	-	-
340 eV (ApOx)	285.4 (+0.8)	0.13	0.90	284.1 (-0.5)	0.09	0.60	286.2 (+1.6)	0.12	1.20
500 eV (ApOx)	285.4 (+0.8)	0.12	1.00	284.1 (-0.5)	0.09	0.82	286.2 (+1.6)	0.12	1.20

Si-2p hv	Def			SiC			IL/Si ²⁺ /Si-O-C		
	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM
140 eV (AvOx)	100.9 (-0.6)	0.09	0.84	101.5	0.12	0.51	102.1 (+0.6)	0.12	0.90
140 eV (ApOx)	-	-	-	100.7	0.13	0.60	102.1 (+1.4)	0.13	0.90
600 eV (ApOx)	-	-	-	100.7	0.11	0.60	102.1 (+1.4)	0.13	0.90

Si-2p hv	Si ⁺			Si ³⁺			Si ⁴⁺		
	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM	BE (eV)	FWHM	GFWHM
140 eV (AvOx)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
140 eV (ApOx)	101.5 (+0.8)	0.10	0.85	102.7 (+2)	0.13	0.90	103.4 (+2.7)	0.13	0.90
600 eV (ApOx)	101.5 (+0.8)	0.11	0.70	-	-	-	-	-	-

Tableau 4.1.1 : Paramètres des pics pour le niveau de cœur C-1s (à 340 eV et 500 eV) et Si-2p (à 140 eV et 600 eV) avant et après le processus d'oxydation atomique. Nous n'avons pris en compte que la contribution Si-2p_{1/2} pour le niveau de cœur Si-2p. La valeur entre parenthèses est le décalage de la contribution par rapport au graphène pour le C-1s et par rapport au substrat SiC pour le Si-2p. Une fonction Doniach-Sunjica a été utilisée pour la composante du graphène au niveau de cœur C-1s et son paramètre d'asymétrie est alpha.

4.2 Effet de l'oxygène moléculaire sur les propriétés du graphène sur SiC

L'oxygène moléculaire étant moins réactif que l'oxygène atomique, nous avons voulu étudier les effets de celui-ci sur un échantillon de graphène epitaxié sur 4H-SiC(0001). Nous chercherons donc à comprendre les différences constatées au niveau des liaisons chimiques mesurées par photoémission (XPS) et leur évolution après une oxydation moléculaire. Une désoxydation via le recuit de l'échantillon a été aussi effectuée pour vérifier la réversibilité du processus.

La synthèse du graphène vierge utilisé pour cette étude a été effectuée par chauffage (bombardement électronique) d'un substrat 4H-SiC(0001) non dopé sous atmosphère d'argon (3.10^{-5} mbar). Par la suite l'échantillon a été amené à la ligne de lumière Tempo pour effectuer les mesures présentées dans cette partie. Nous avons voulu étudier le comportement au niveau des liaisons chimiques de l'échantillon lorsque dans un premier temps nous l'exposons à de l'oxygène moléculaire pendant 6h30 avec une pression moyenne de 2.10^{-5} mbar à 550°C (pour favoriser l'oxydation) puis dans un deuxième temps en le chauffant à 1000°C pendant 40mn. Les images LEED prises avant, après oxydation moléculaire et après recuit nous informent de l'évolution des structures cristallines de l'échantillon comme nous pourrons le voir par la suite.

4.2.1 Propriétés structurales : étude par diffraction d'électrons lents

Les changements dans la structure cristalline de l'échantillon au cours du processus peuvent être observés à travers les images LEED de la figure 4.2.1. En effet pour le graphène vierge nous voyons les trois contributions des trois structures cristallines de l'échantillon, la contribution du substrat SiC (1 x 1) (flèches vertes), celle du graphène (1 x 1) qui est tourné de 30° par rapport au substrat (flèches rouges) et la reconstruction de l'interface en $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ (flèche blanche) [20, 41]. La forte atténuation de la contribution de l'interface prouve que, tout comme l'oxydation atomique, l'oxydation moléculaire casse des liaisons Si-C entre le substrat et l'interface. D'autre part les spots du graphène (1 x 1) restent intacts montrant que la qualité cristalline de l'échantillon n'est pas modifiée par l'oxydation moléculaire. La dernière image LEED présentée dans la figure 4.2.1 nous montre la réapparition de la structure en $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30$ dans l'échantillon après 40mn de chauffage à ~1000°C, ce qui démontre la réversibilité du processus de découplage. Par activation thermique et désorption de l'oxygène, les liaisons Si-C sont favorisées en faisant apparaître la double diffraction qui se traduit par les 6 spots satellitaires [14, 17, 19, 20].

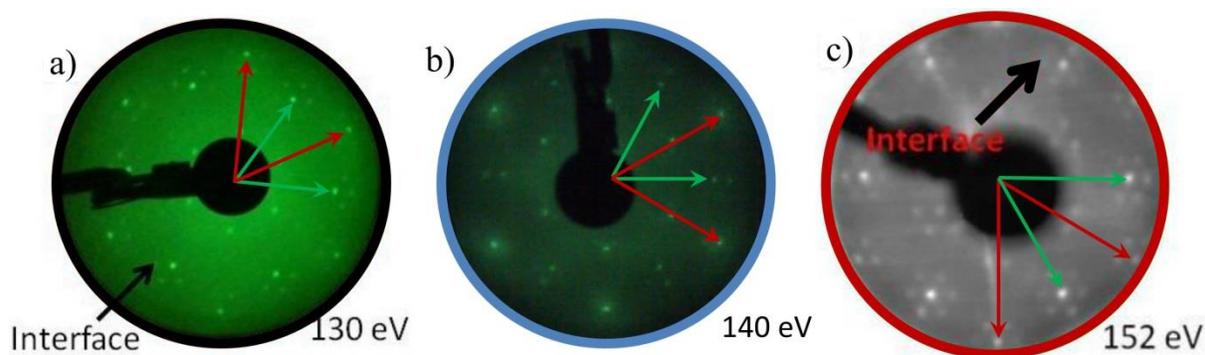


Figure 4.2.1 : Images LEED lors des différentes étapes du processus ; **a)** avant l'oxydation moléculaire, **b)** après l'oxydation et **c)** après le recuit. Les flèches rouges et verte correspondent à la signature du graphène et du SiC respectivement. La flèche noire indique la signature de l'interface, absente après oxydation.

4.2.2 Effet de l'oxygène moléculaire sur les propriétés électroniques du graphène

Nous avons étudié aussi l'effet de l'oxygène moléculaire à travers des mesures de photoémission. Les spectres larges de XPS présentés dans la figure 4.2.2 nous informent sur les éléments chimiques présents dans l'échantillon et leur concentration. Dans la figure 4.2.2a nous comparons le spectre large avant et après oxydation tandis que pour la figure 4.2.2b, la comparaison est faite entre l'échantillon oxydé et après le recuit. Nous observons dans tous ces spectres la contribution typique du graphène sur SiC, à savoir le pic du Si-2*p*, Si-2*s*, C-1*s* et les Auger du carbone. Nous nous intéressons particulièrement au pic O-1*s* qui apparaît après le processus d'oxydation. Le traitement de surface pour le graphène vierge nous a permis d'enlever toute contamination préalable de la surface due à l'exposition à l'air comme nous pouvons le voir dans la figure 4.2.2a (courbe noire). Lors du processus d'oxydation moléculaire, l'oxygène a créé des liens dans notre échantillon ce qui se traduit par l'apparition du pic à 532 eV d'énergie de liaison (courbe bleue). Ces liaisons vont être étudiées par la suite à travers le XPS à haute résolution. Après recuit à ~1000°C de l'échantillon oxydé, le pic d'oxygène diminue de 30% (figure 4.2.2b, courbe rouge).

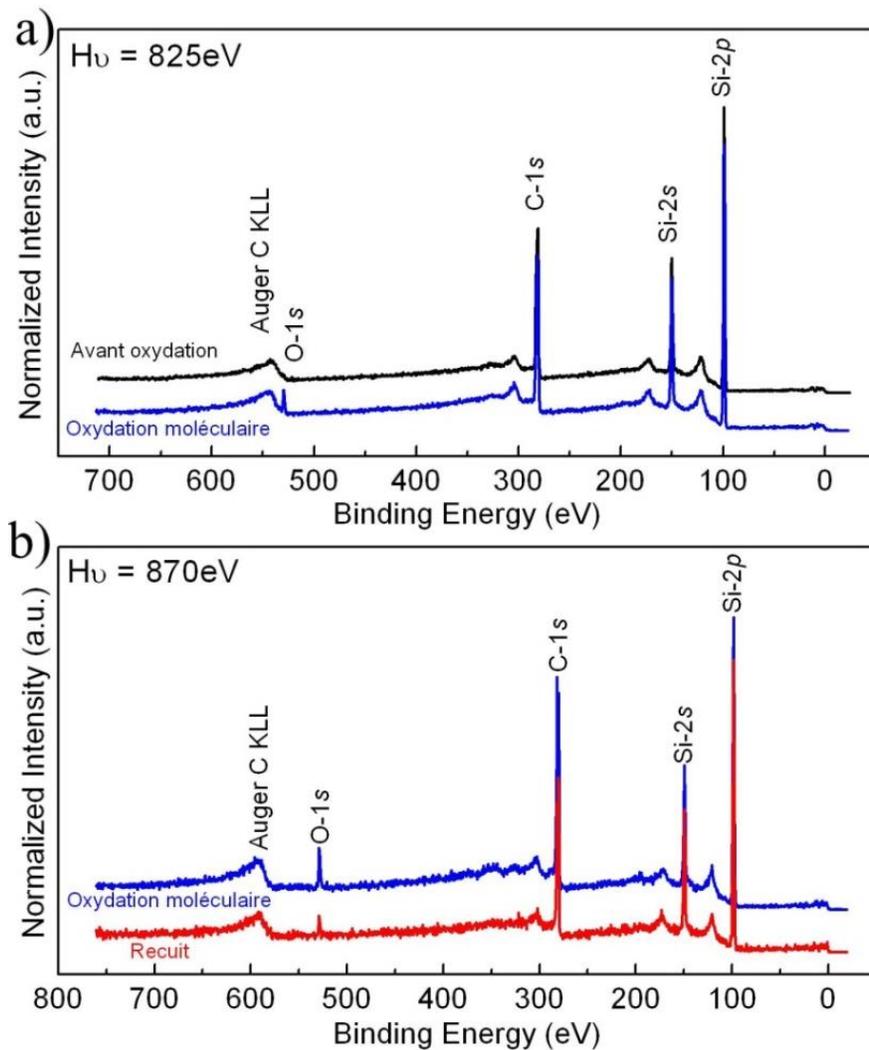


Figure 4.2.2 : Spectre large de photoémission d'un échantillon graphène vierge (courbe noire), après le processus d'oxydation de 6h30 avec une pression d'oxygène moléculaire de 2.10^{-5} mbar (courbe bleu) et après un recuit de 40 min à $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ (courbe rouge) en utilisant une énergie de photon de **a)** 825 eV et **b)** 870 eV.

La photoémission à haute résolution nous a permis d'étudier les liaisons que l'oxygène moléculaire crée dans l'échantillon. Nous nous intéressons aux spectres des niveaux de cœur du carbone et du silicium représentés dans la figure 4.2.3.

En utilisant une énergie des photons incidents de 340 eV nous avons pu nous placer dans un mode très sensible à la surface. Dans la figure 4.2.3a nous pouvons voir les spectres bruts (disques rouges) après soustraction d'un fond parabolique pour l'échantillon vierge (panneau du haut), après oxydation moléculaire pendant 6h30 avec une pression d'oxygène moléculaire de 2.10^{-5} mbar (panneau du milieu) et après le recuit de 40mn à $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ (panneau du bas).

Nous trouvons dans ces trois spectres les trois contributions typiques du graphène sur SiC(0001) : i) les liaisons sp^2 entre atomes de carbone dans le graphène (**G, en bleu**), ii) les liaisons Si-C dans le substrat (**SiC, en vert**) et iii) finalement les liaisons Si-C entre le substrat et la couche d'interface (**IL en rouge**). Trois faits marquants sont à noter après l'oxydation moléculaire :

- Premièrement l'intensité de la contribution de la couche d'interface diminue de $\sim 30\%$ lors du processus ce qui atteste, tout comme pour le cas de l'oxydation atomique mais dans une moindre mesure, le découplage partiel ($\sim 30\%$) de la couche de graphène grâce à la rupture des liaisons Si-C.
- Le deuxième fait marquant est aussi une preuve du découplage de l'interface. L'énergie de liaison de la contribution du substrat change après l'oxydation pour passer de 283.7 eV (avant oxydation) à 283.4 eV (après oxydation), c'est-à-dire un décalage de -0.3 eV. Comme nous avons pu le voir pour le cas de l'oxygène atomique, ce décalage est le produit de la saturation des liaisons pendantes du silicium à la surface du substrat. Ce qui provoque une courbure de bande différente et donc une énergie de liaison différente pour les photoélectrons issus du substrat [13, 14, 29].
- Nous n'avons pas de nouvelles contributions dues à la présence d'oxygène. L'oxygène moléculaire étant moins réactif que l'oxygène atomique, il ne réagit pas avec la surface du graphène et il n'y a pas de formation de groupe époxy. D'autre part l'oxygène moléculaire ne migre pas dans le substrat (absence de pic Si-O-C) à cause de sa taille plus importante vis-à-vis de l'oxygène atomique.

Après le processus de recuit (figure 4.2.3a, panneau du bas), nous retrouvons les mêmes contributions ce qui démontre la stabilité de notre échantillon. Nous observons deux changements dans le spectre C-1s :

- La contribution IL augmente ($\sim 25\%$) en intensité ce qui est en accord avec les mesures LEED de la figure 4.2.1. Le processus de découplage avec l'oxygène moléculaire est donc un processus réversible.
- L'énergie de liaison du substrat passe de 283.4 eV à 283.6 eV c'est-à-dire que nous avons un décalage de +0.2 eV pour la contribution SiC. Ceci s'explique par l'apparition d'une partie des liaisons pendantes du silicium après le recuit et donc une modification de la courbure de bandes qui tend vers la situation initiale (avant oxydation) sans toutefois l'atteindre. En effet, en comparant les spectres avant oxydation et après recuit (panneau du haut et panneau du bas dans la figure 4.2.3a respectivement) nous avons une différence de -0.1eV pour l'énergie de liaison du SiC.

Ce phénomène de courbure de bande doit se retrouver aussi dans le niveau de cœur Si-2*p* dans lequel nous avons imposé un décalage pour toutes les composantes de -0.3 eV après oxydation et de -0.1 eV après recuit par rapport au spectre avant oxydation. L'énergie de liaison de la couche d'interface reste inchangée comme nous avons pu le voir dans le niveau de cœur C-1*s*. Nous avons dû procéder de cette manière car nous n'avons pas de référence pour calibrer les énergies du spectre. D'autre part le décalage du SiC dans le niveau de cœur C-1*s* est bien présent ce qui veut dire que pour le niveau de cœur Si-2*p* nous devrions avoir le même comportement.

Pour le graphène vierge nous avons trois contributions différentes, celle du substrat (**SiC, en bleu imposé à 101.5 eV**), celle des défauts (**Def, en vert à 100.9 eV**) et celle de la couche d'interface (**IL, en rouge à 102.1 eV**).

Avec le processus d'oxydation moléculaire (6h30 avec une pression de 2.10^{-5} mbar d'oxygène moléculaire), nous voyons l'apparition de deux nouvelles contributions [30]:

- La première oxydation du silicium (Si^+ à 102 eV).
- La troisième oxydation du silicium (Si^{3+} à 103.3 eV).

Les contributions des défauts et celle du SiC apparaissent à 100.6 eV et 101.2 eV respectivement et les contributions de IL et Si^+ ayant à peu près les mêmes énergies de liaisons (à 0.1 eV près) nous avons décidé de les ajuster avec un seul pic.

Après le processus de recuit (40 min à $T \sim 1000^\circ\text{C}$), nous observons les changements suivants pour le spectre du niveau de cœur Si-2*p* (panneau du bas dans la figure 4.2.3b) :

- La composante du substrat et des défauts sont de nouveau décalés de +0.2 eV par rapport au spectre Si-2*p* après oxydation. Leurs énergies de liaison sont : 101.4 eV et 100.8 eV respectivement.
- La contribution du Si^{3+} augmente légèrement après le chauffage ce qui prouve que ces liaisons sont très stables et qu'une partie de l'oxygène présent dans l'échantillon (notamment sous forme de Si^+) forment des liens Si^{3+} qui sont plus stables. Ceci est cohérent avec l'observation suivante (diminution du pic Si^+). Ce pic se trouve à 103.5 eV d'énergie de liaison.
- La diminution du pic IL/ Si^+ ne peut être due qu'à la diminution des liaisons Si^+ . Nous pouvons voir cela par le fait que le pic IL *augmente* dans le niveau de cœur du carbone 1*s* après recuit donc nous devons avoir ce même comportement au niveau du silicium. C'est-à-dire que la diminution du pic IL/ Si^+ ne peut venir que d'une forte diminution des liaisons Si^+ . Cette contribution se trouve à 102.2 eV d'énergie de liaison.

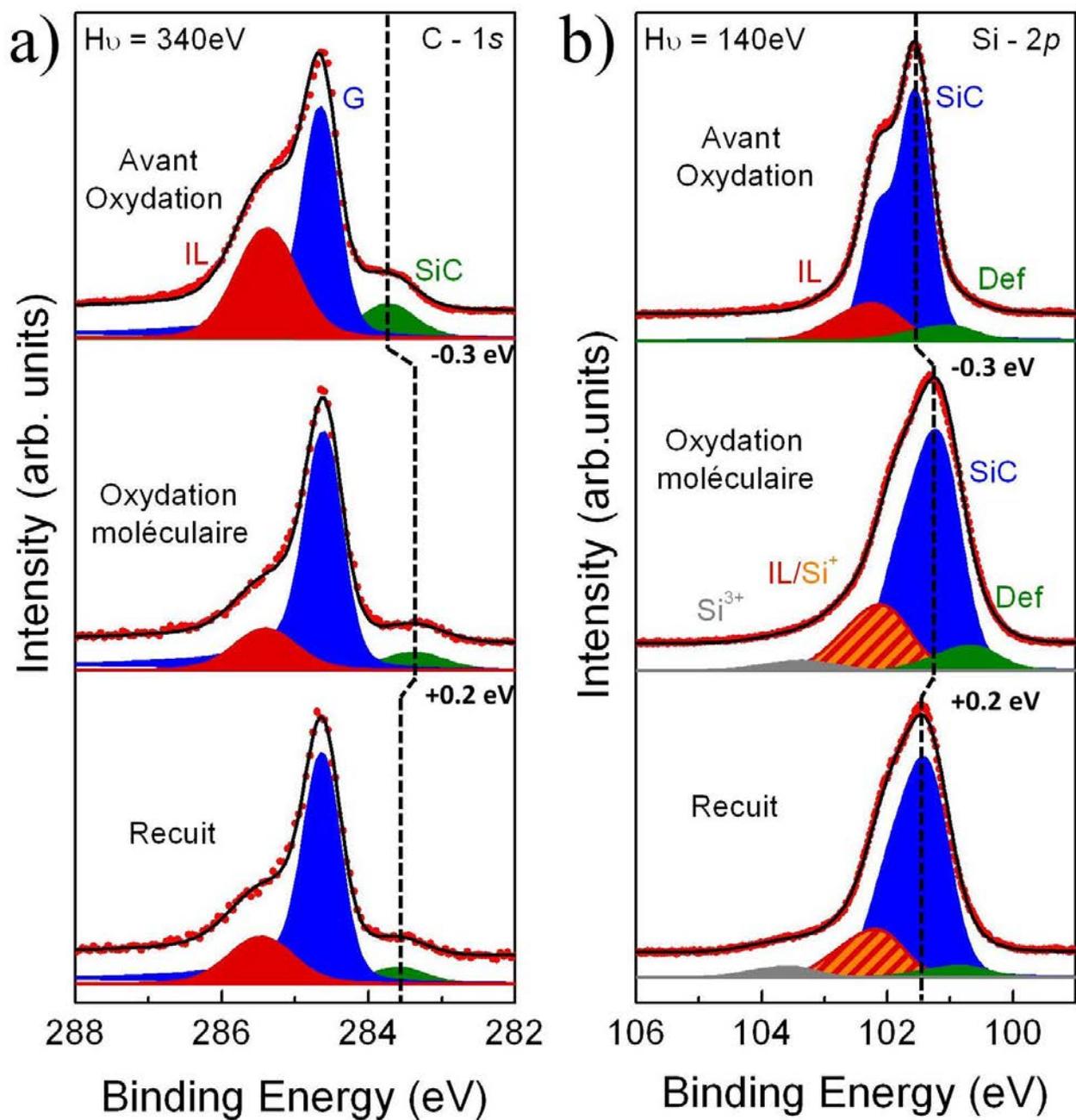


Figure 4.2.3 : Photoémission à haute résolution après soustraction de fond parabolique pour chaque spectre du niveau de cœur **a)** C-1s à 340 eV (énergie des photons incidents) et **b)** Si-2p à 140 eV pour un échantillon vierge (panneau du haut), après oxydation moléculaire de ce même échantillon (panneau du milieu) et après recuit (panneau du bas). La fonction Doniach-Sunjic a été utilisée pour la composante du graphène au niveau de cœur C-1s. Les paramètres de ces courbes peuvent être vus dans le Tableau 4.2.1.

Cette étude nous a permis de mieux comprendre les différences importantes entre l'oxydation atomique vue dans la partie 1 de ce chapitre et l'oxydation moléculaire. En effet l'oxygène atomique est bien plus réactif et nous trouvons notamment dans le niveau de cœur du silicium $2p$ des configurations supplémentaires. L'efficacité de découplage de la couche d'interface de notre échantillon est clairement supérieure avec le procédé utilisant l'oxygène atomique puisque 30 min ont suffi pour découpler 50% de l'interface contre 6h30 pour découpler 30% de l'interface avec le procédé utilisant l'oxydation moléculaire.

4.2.3 Conclusion : oxydation moléculaire des couches de graphène sur SiC

Nous avons vu dans cette partie que l'oxydation moléculaire du graphène épitaxié sur 4H-SiC(0001) est une technique utile pour découpler la couche d'interface. La réversibilité relative de cette technique a été prouvée à travers des mesures de LEED et d'XPS à haute résolution. Nous n'avons pas pu caractériser cet échantillon au moyen d'autres techniques comme l'ARPES ou le NEXAFS et ainsi corroborer les résultats précédents car nous n'avons pas eu suffisamment de temps de faisceau au synchrotron. Ceci dit, les techniques utilisées nous ont permis largement de comprendre le mécanisme d'oxydation moléculaire et ses implications.

C-1s	SiC				Graphene				
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	Alpha
hv=340eV									
Avant Ox	283.7 (-0.9)	0.12	0.81	0.88	284.6	0.12	0.47	0.58	0.10
Après Ox	283.4 (-1.2)	0.09	0.90	0.95	284.6	0.12	0.50	0.62	0.10
Recuit	283.6 (-1)	0.09	0.81	0.85	284.6	0.12	0.50	0.62	0.10

C-1s	IL			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
hv=340eV				
Avant Ox	285.4 (+0.8)	0.12	0.92	0.99
Après Ox	285.4 (+0.8)	0.12	0.93	1.00
Recuit	285.4 (+0.8)	0.12	0.98	1.05

Si-2p	Def				SiC			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
hv=140eV								
Avant Ox	100.9 (-0.6)	0.09	0.84	0.89	101.5	0.12	0.51	0.57
Après Ox	100.6 (-0.6)	0.09	0.85	0.90	101.2	0.09	0.75	0.80
Recuit	100.8 (-0.6)	0.10	0.85	0.90	101.4	0.09	0.75	0.80

Si-2p	IL/Si ³⁺			
	BE (eV)	LFWHM	GFWHM	FWHM
hv=140eV				
Avant Ox	102.1 (+0.6)	0.12	0.90	0.97
Après Ox	102 (+0.8)	0.11	0.90	0.96
Recuit	102.2 (+0.8)	0.11	0.85	0.91

Tableau 4.2.1 : Paramètres des pics pour le niveau de cœur C-1s (à 340 eV) et Si-2p (à 140 eV) avant et après l'oxydation et après le recuit. Nous n'avons pris en compte que la contribution Si-2p_{1/2} pour le niveau de cœur Si-2p. La valeur entre parenthèse est le shift de la contribution par rapport au graphène pour le C-1s et le substrat SiC pour le Si-2p. Une fonction Doniach-Sunjic a été utilisée pour la composante du graphène au niveau de cœur C-1s et son paramètre d'asymétrie est alpha.

4.3 Références

1. J. Penuelas *et al.*, Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate. *Phys. Rev. B.* **79**, 033408 (2009).
2. S.-M. Choi, S.-H. Jhi, Electronic property of Na-doped epitaxial graphenes on SiC. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 153108 (2009).
3. C. Mathieu *et al.*, Effect of oxygen adsorption on the local properties of epitaxial graphene on SiC (0001). *Phys. Rev. B.* **86**, 035435 (2012).
4. H. Pinto, R. Jones, J. P. Goss, P. R. Briddon, p-type doping of graphene with F4-TCNQ. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 402001 (2009).
5. W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao, A. T. S. Wee, Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10418–10422 (2007).
6. B. Premlal *et al.*, Surface intercalation of gold underneath a graphene monolayer on SiC(0001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 263115 (2009).
7. I. Gierz *et al.*, Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation. *Phys. Rev. B.* **81**, 235408 (2010).
8. K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation. *Phys. Rev. B.* **84**, 125423 (2011).
9. S. Forti *et al.*, Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization. *Phys. Rev. B.* **84**, 125449 (2011).
10. U. Starke, S. Forti, K. V. Emtsev, C. Coletti, Engineering the electronic structure of epitaxial graphene by transfer doping and atomic intercalation. *MRS Bull.* **37**, 1177–1186 (2012).
11. F. Speck *et al.*, The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122106 (2011).
12. Y. Li *et al.*, Lithium Intercalation Induced Decoupling of Epitaxial Graphene on SiC(0001): Electronic Property and Dynamic Process. *J. Phys. Chem. C.* **115**, 23992–23997 (2011).
13. M. H. Oliveira *et al.*, Formation of high-quality quasi-free-standing bilayer graphene on SiC(0001) by oxygen intercalation upon annealing in air. *Carbon.* **52**, 83 (2013).
14. S. Oida *et al.*, Decoupling graphene from SiC(0001) via oxidation. *Phys. Rev. B.* **82**, 041411(R) (2010).
15. I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, K. Kern, Atomic Hole Doping of Graphene. *Nano Lett.* **8**, 4603–4607 (2008).
16. A. Ouerghi *et al.*, Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers. *ACS Nano.* **6**, 6075 (2012).

17. K. V. Emtsev *et al.*, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
18. M. Hupalo, E. Conrad, M. Tringides, Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces: A scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B.* **80**, 041401(R) (2009).
19. A. Ouerghi *et al.*, Structural coherency of epitaxial graphene on 3C-SiC(111) epilayers on Si(111). *Appl. Phys. Lett.* **97**, 161905 (2010).
20. C. Riedl, U. Starke, Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces. *Phys. Rev. B.* **76**, 245406 (2007).
21. Z. Ni *et al.*, Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate. *Phys. Rev. B.* **77**, 115416 (2008).
22. A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
23. N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, Evidence of Structural Strain in Epitaxial Graphene Layers on 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. Lett.* **101**, 156801 (2008).
24. D. Wei *et al.*, Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **9**, 1752 (2009).
25. S. Stankovich *et al.*, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon.* **45**, 1558–1565 (2007).
26. E. Moreau, F. J. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source. *Phys. Status Solidi A.* **207**, 300–303 (2010).
27. U. Starke, C. Riedl, Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000-1) : from surface reconstructions to carbon electronics. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 134016 (2009).
28. S. Shivaraman, M. V. S. Chandrashekar, J. J. Boeckl, M. G. Spencer, Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity. *J. Electron. Mater.* **38**, 725–730 (2009).
29. C. Coletti *et al.*, Large area quasi-free standing monolayer graphene on 3C-SiC(111). *Appl. Phys. Lett.* **99**, 081904 (2011).
30. M. G. Silly *et al.*, Initial oxide/SiC interface formation on C-terminated β -SiC(100) $c(2\times 2)$ and graphitic C-rich β -SiC(100) 1×1 surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **22**, 2226 (2004).
31. R. Larciprete, P. Lacovig, S. Gardonio, A. Baraldi, S. Lizzit, Atomic Oxygen on Graphite: Chemical Characterization and Thermal Reduction. *J. Phys. Chem. C.* **116**, 9900 (2012).
32. N. A. Vinogradov *et al.*, Impact of Atomic Oxygen on the Structure of Graphene Formed on Ir(111) and Pt(111). *J. Phys. Chem. C.* **115**, 9568 (2011).
33. Z. Zhang *et al.*, Sodium citrate: A universal reducing agent for reduction / decoration of graphene oxide with au nanoparticles. *Nano Res.* **4**, 599 (2011).

34. M. Z. Hossain *et al.*, Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene. *Nat. Chem.* **4**, 305 (2012).
35. M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, W. Michaeli, C. J. Blomfield, A study of HMDSO/O₂ plasma deposits using a high-sensitivity and-energy resolution XPS instrument: curve fitting of the Si 2p core level. *Appl. Surf. Sci.* **137**, 179–183 (1999).
36. C. Virojanadara, L. I. Johansson, Interfacial investigation of in situ oxidation of 4H-SiC. *Surf. Sci.* **472**, L145 (2001).
37. M. Pedio *et al.*, C k-edge NEXAFS of 6H-SiC and 3C-SiC systems. *Phys. Scr.* **2005**, 308 (2005).
38. E. Velez-Fort *et al.*, Edge state in epitaxial nanographene on 3C-SiC(100)/Si(100) substrate. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 083101 (2013).
39. D. Pacilé *et al.*, Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 066806 (2008).
40. E. Pallecchi *et al.*, Observation of the quantum Hall effect in epitaxial graphene on SiC(0001) with oxygen adsorption. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 253109 (2012).
41. C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
42. T. Ohta *et al.*, Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206802 (2007).
43. C. Riedl, A. A. Zakharov, U. Starke, Precise in situ thickness analysis of epitaxial graphene layers on SiC(0001) using low-energy electron diffraction and angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033106 (2008).
44. S. Y. Zhou *et al.*, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nat. Mater.* **6**, 770–775 (2007).
45. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Quasiparticle dynamics in graphene. *Nat. Phys.* **3**, 36–40 (2007).

Chapitre 5

Nanographène sur 3C-SiC(100)/Si(100) : Propriétés électroniques

Dans le but de modifier les propriétés électroniques du graphène, le confinement des électrons en réduisant la taille latérale du graphène est une voie très prometteuse. En effet les progrès récents dans la fabrication de matériaux en 2D et, en particulier, dans l'isolement et la manipulation d'une monocouche de graphène offrent des perspectives pour l'électronique miniaturisée [1–3]. Cette attente est basée sur le caractère bidimensionnel du plan de graphène. Cependant la fabrication de nano dispositifs et leur utilisation en électronique, spintronique et plus généralement le traitement de l'information, tels que les transistors à électron unique, les contacts quantiques ponctuels (QPC) et les boîtes quantiques, exigent un confinement supplémentaire dans les deux dimensions du plan [4–6]. Dans la structure du graphite, il existe deux types de bords : zigzag (figure 5.1a) et armchair (figure 5.1b) [7–10]. Les études théoriques sur les nano-rubans de graphène montrent que les bords en zigzag ont un état localisé au niveau de Fermi, tandis que le bord en armchair ne présente pas cet état (figure 5.1) [7, 11]. Expérimentalement, les structures électroniques particulières découlant de cet « état de bord » ont été observées grâce à des mesures de spectroscopie à effet tunnel (STS) [12].

Ces dernières années, la croissance de graphène épitaxié a été largement explorée à partir de substrats de SiC de symétrie hexagonale. En revanche, le potentiel du poly type de symétrie cubique 3C-SiC(100) pour la croissance du graphène, demeure sous-étudié. Or il présente l'avantage d'être hétéro-épitaxié sur de grandes surfaces de substrats Si, ce qui offre la possibilité d'obtenir des couches étendues de graphène (6 pouces idéalement). L'utilisation des films minces de SiC épitaxiés sur Si comme substrat pour la croissance du graphène permet aussi de profiter des technologies à base du Si peu coûteuses pour faire des dispositifs intégrés à base de graphène. Cependant la croissance de telles couches de graphène est très compliqué due au grand désaccord de maille entre la couche de graphène et le substrat de SiC et aussi à la différence de symétrie entre les deux (axe de symétrie d'ordre 4 pour le SiC contre axe de symétrie d'ordre 6 pour le graphène). La croissance du graphène est étudiée par AFM, LEED et spectroscopie de rayons X. Dans le cas du substrat 3C-SiC(100) étudié ici, le plan de graphène présente plusieurs orientations et la couche d'interface est absente.

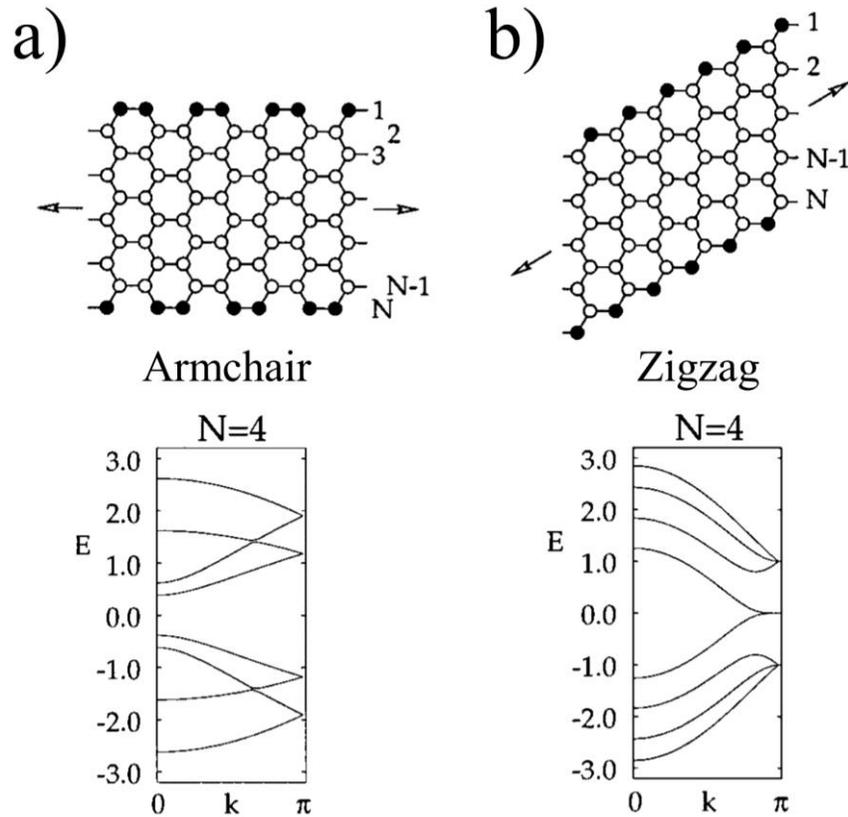


Figure 5.1 : Représentation schématique des deux types de nanorubans de graphène, **a)** armchair et **b)** zigzag avec leurs structures de bandes respectives calculées théoriquement pour une largeur de $N=4$. Nous observons un comportement métallique pour le nanoruban zigzag et semi-conducteur pour le nanoruban armchair. Cette figure est issue de la ref. [7].

5.1 Méthode de synthèse d'une couche de nanographène sur 3C-SiC(100)

Les expériences menées par notre groupe en 2011 ont montré que la synthèse d'un substrat 3C-SiC(100) de 1500 nm d'épaisseur sur du silicium (100) est possible [13]. Cette synthèse a été élaborée au CRHEA de Nice par croissance par voie chimique (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) ce qui nous a permis d'avoir des couches minces hetero-épitaxiées sur le silicium. Le dépôt est effectué dans un réacteur à parois chaudes chauffées par effet Joule en suivant deux étapes distinctes : une étape de carbonisation immédiatement suivie d'une étape de croissance par CVD utilisant comme précurseur du propane et du silane dilués dans de l'hydrogène (Figure 5.2).

- Pour l'étape de nucléation (carbonisation), un mélange de propane / hydrogène a été introduit dans le réacteur à 1100 °C ce qui nous a permis d'avoir une première couche carbonée issue de la décomposition du propane sur le substrat de silicium (figure 5.2a).
- Après la formation de cette couche, l'introduction dans la chambre de préparation d'un mélange gazeux de silane dilués dans de l'hydrogène (~0.01% - 0.02%) et du propane nous permet finalement de faire croître un film mince epitaxié de 3C-SiC(100) sur Si(100) d'une épaisseur de 100 à 1500 nm. Ce processus a été effectué sous une pression constante de 200 mbar et une température de 1350 °C [13, 14] (figure 5.2b).

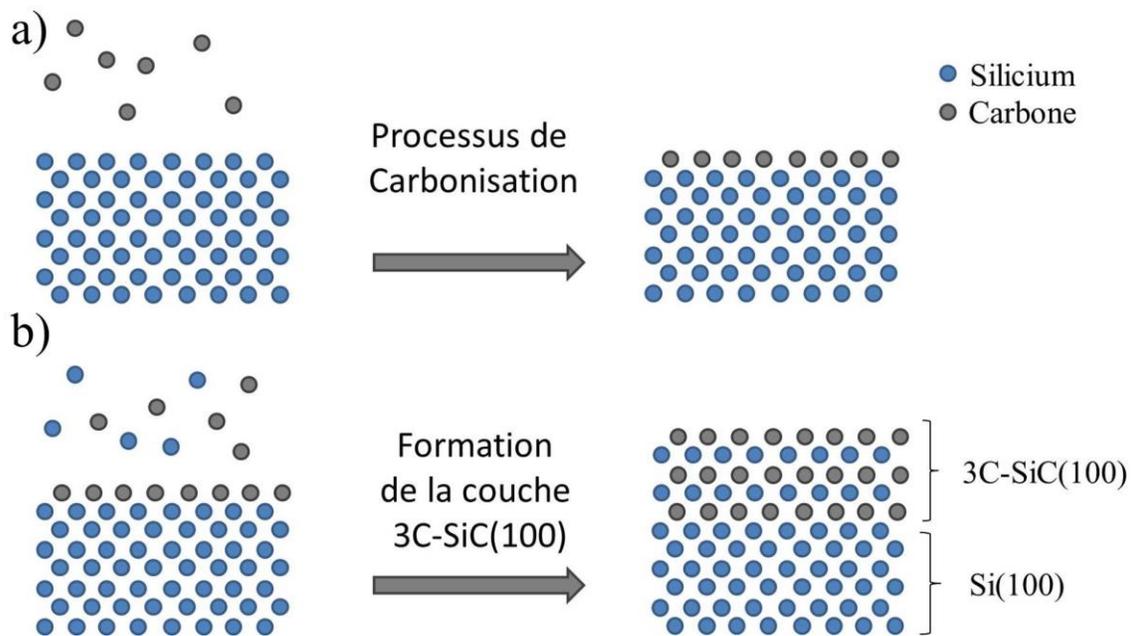


Figure 5.2 : schéma illustrant le processus de croissance des films minces de 3C-SiC(100) sur Si(100) : **a)** la première étape de carbonisation et **b)** la formation de la couche 3C-SiC.

Pour la croissance de graphène, nous avons utilisé un four capable d'atteindre l'ultra vide ($\sim 10^{-9}$ mbar). Les étapes suivies lors de ce processus sont illustrées dans la figure 5.3

- Premièrement nous avons fait un traitement de surface pour éliminer l'oxyde natif du SiC en chauffant à $T = 700$ °C sous un flux de silicium ($2 \text{ \AA}/\text{min}$) et une pression de 10^{-9} mbar. Les atomes de silicium disponibles se lient aux atomes d'oxygène de la surface du substrat et s'incorporent à la couche native d'oxyde formant du SiO_2 qui s'élimine progressivement à la température de recuit de $T = 700$ °C pour ainsi favoriser la désorption de l'oxyde.

- Le substrat a été ensuite soumis graduellement à un chauffage par bombardement électronique pour attendre une température maximale de ~ 1200 °C et ainsi sublimer le silicium présent dans le SiC et former les couches de graphène. Cette étape a été effectuée en gardant le flux de silicium. Ce flux permet conjointement d’enrichir la surface de l’échantillon en atomes de silicium, produisant une couche de couverture (*cap layer*). Cette couche enrichie en Si permet de retarder la décomposition du SiC et donc d’obtenir par la suite une couche de graphène de bonne qualité [15].

L’échantillon a été par la suite refroidi à température ambiante sous ultra vide et transporté vers la chambre d’analyse de la ligne Tempo à Soleil puis au CEA pour les mesures LEEM. Les propriétés structurales et électroniques de la couche de graphène epitaxié ainsi obtenue ont été étudiées par différentes techniques : la microscopie et la diffraction d’électrons lents (LEEM et μ -LEED) et la spectroscopie Raman pour observer la répartition spatiale du graphène et sa qualité cristalline, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) pour mettre en évidence les éléments et les liaisons chimiques présentes dans l’échantillon et l’absorption des rayons X (NEXAFS) pour observer les états vides provenant du bord du graphène.

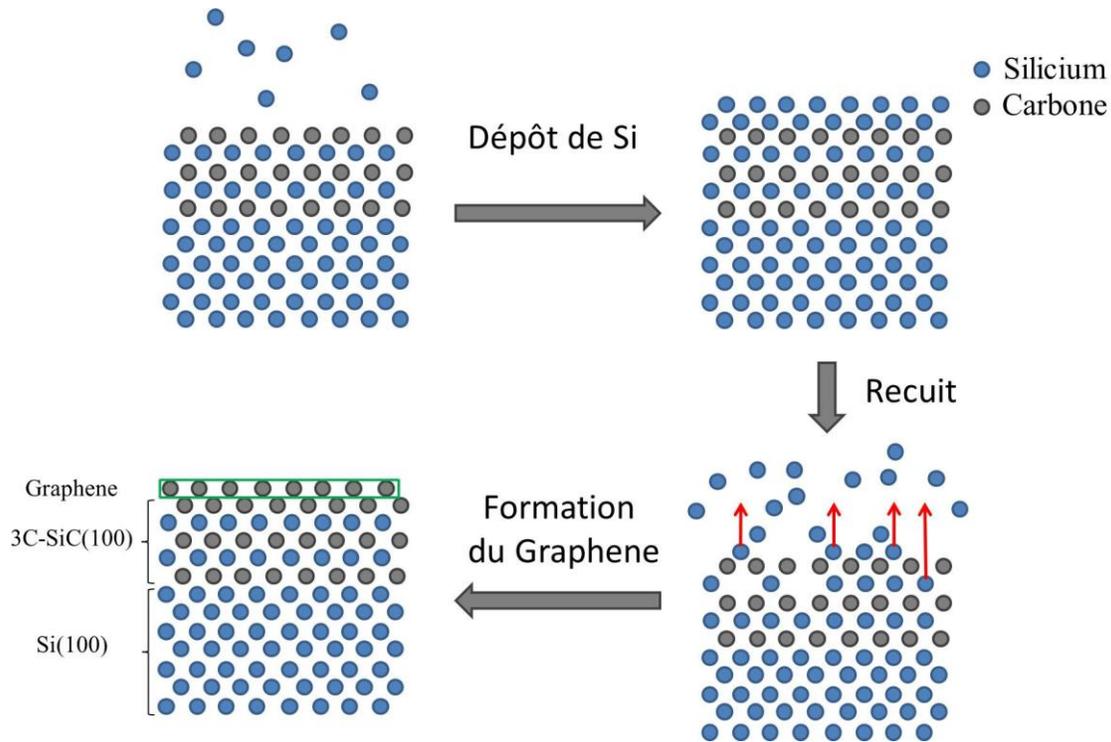


Figure 5.3 : schéma illustrant la croissance des couches de graphène sur 3C-SiC(100)/Si(100).

5.2 Caractérisation des couches de Graphène sur 3C-SiC/Si(100)

5.2.1 Étude de la topographie du nanographène par microscopie à force atomique

Dans cette optique nous avons voulu synthétiser un échantillon de graphène dont la densité des bords soit suffisamment grande pour voir ces effets en utilisant des techniques de mesures macroscopiques. Une approche adaptée pour atteindre ce but a été la croissance épitaxiale du nanographène sur 3C-SiC(100)/Si(100). En particulier, nous avons démontré que la couche de graphène sur 3C-SiC(100)/Si(100) présente une dimension latérale nanométrique et des orientations cristallines différentes comme nous pouvons le voir dans la figure 5.4a [16]. La croissance de graphène sur un substrat ayant des domaines d'antiphase nous permet de multiplier les bords de marches et donc la densité des bords présents dans l'échantillon (figure 5.4c). L'existence des domaines d'antiphase lors de la croissance par épitaxie du 3C-SiC sur un substrat de silicium a été montrée dans l'étude publiée par Powell *et al.* en 1987 [17, 18]. Nous verrons par la suite dans ce chapitre que la présence des APDs ainsi que la croissance d'une couche de symétrie 6 sur une couche ayant un axe de symétrie d'ordre 4, favorisent la croissance de nanographène. Dans un tel échantillon, la signature électronique des états de bord devrait apparaître même dans des mesures macroscopiques en raison de leur forte densité.

Afin d'étudier la morphologie de cette couche à grande échelle nous avons effectué des mesures AFM (figure 5.4a). Sur cette image nous observons de larges terrasses qui correspondent aux domaines d'antiphase séparés par des bords de marche. Le profil de la figure 5.4b nous montre que ces bords de marche font ~ 9 nm de hauteur. Le graphène ne peut donc pas être continu d'un domaine d'antiphase à un autre ce qui nous permet d'avoir une densité de bord bien plus importante. Nous verrons par la suite que la structure cubique du substrat impose deux orientations différentes dans chaque domaine d'antiphase ce qui augmente encore plus la densité de bords.

La présence de nombreux domaines d'antiphase et la structure cubique du substrat SiC nous permet donc de synthétiser des échantillons de nanographène.

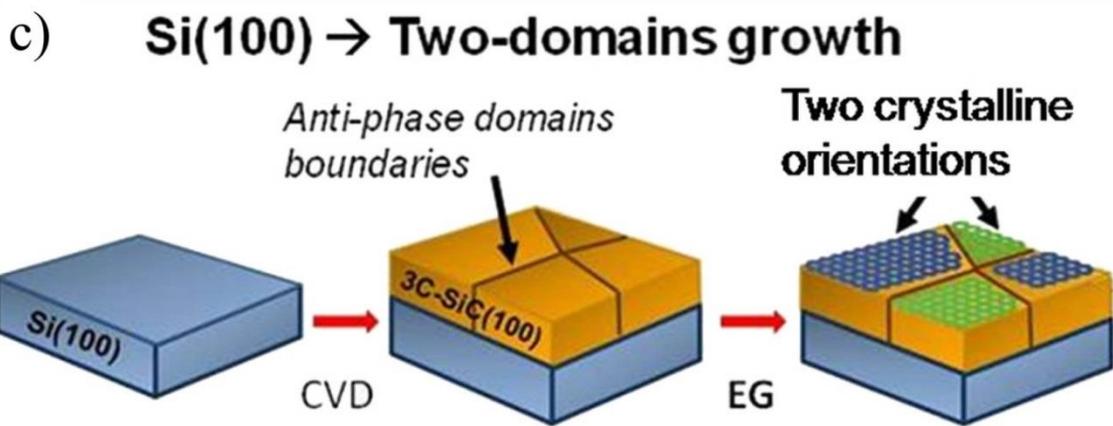
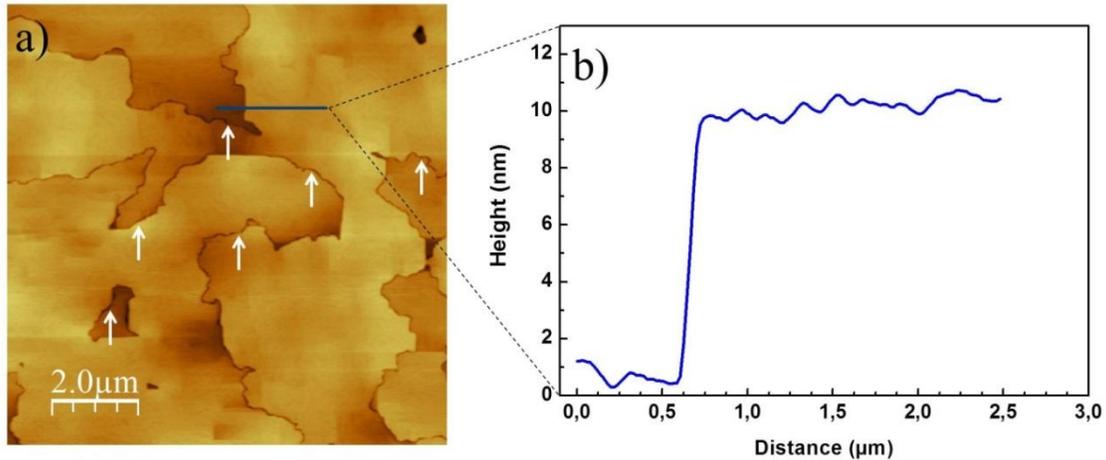


Figure 5.4 : *a)* image AFM du nanographène épitaxié sur 3C-SiC(100)/Si(100), les flèches blanches montrent les limites des domaines d'antiphase, *b)* Profil en hauteur pris le long de la ligne bleue, *c)* représentation schématique de la formation de nanographène à partir des domaines d'antiphase du 3C-SiC(100) qui sont formés à la surface du Si(100), images issues de [16].

5.2.2 Caractérisation structurale du Graphène sur 3C-SiC/Si(100) : mesures LEEM et Micro-LEED

L'échantillon de graphène préparé selon le protocole exposé ci-dessus a été caractérisé en outre par la microscopie LEEM afin d'évaluer la distribution spatiale de l'épaisseur [15, 19]. La figure 5.3a montre une image LEEM typique de la surface graphène/SiC(100) où nous observons des joints de grain et un contraste uniforme à travers toute la surface étudiée ($10 \mu\text{m}^2$). D'autre part la présence de larges terrasses de graphène séparées par des traits noirs provient des domaines d'antiphase dans le substrat 3C-SiC(100). En effet, ces traits correspondent à des frontières de domaines d'antiphases (*AntiPhase Domain (APD) boundaries*). Ces domaines sont générés lors de la croissance du 3C-SiC, matériau composé polaire, sur le Si(100), substrat lui non polaire et donc propice à la présence de marches monoatomiques [20]. D'une

manière générale, les atomes de carbone situés aux bords de marche ont un nombre de coordination réduit et une liaison pendante supplémentaire par rapport aux atomes de volume. Par conséquent, la rupture de liaison peut se produire plus facilement en bord de marche. Il y a alors détachement des atomes de carbone, diffusion en surface, et ensuite graphitisation. En effet, la première couche de carbone apparaît préférentiellement aux bords des terrasses, et après recuit à haute température, la surface couverte par le graphène augmente avec la température. Ces observations démontrent que la graphitisation commence à partir des bords de marche et se propage graduellement vers le centre des terrasses.

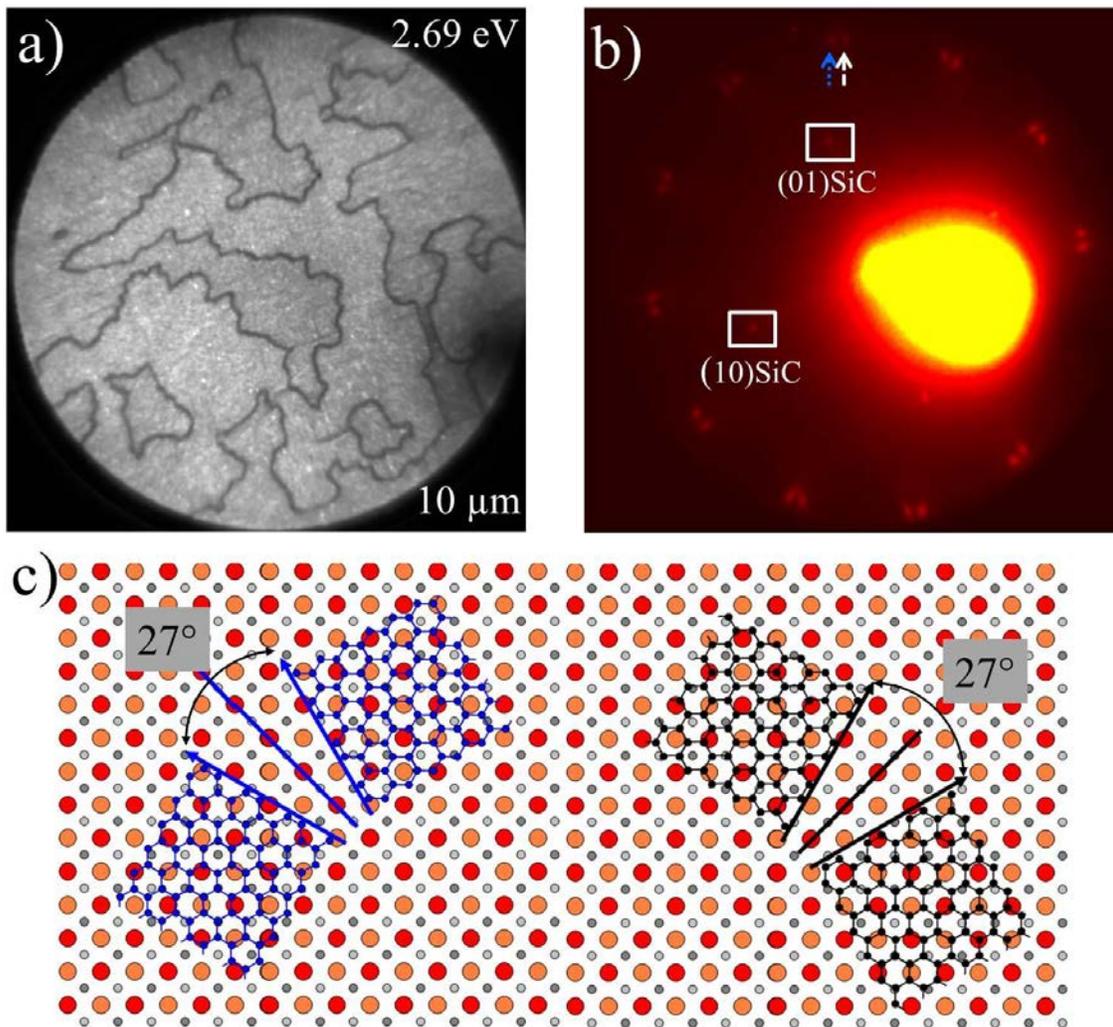


Figure 5.5 : **a)** Image LEEM du nanographène epitaxié sur 3C-SiC(100) ($10 \mu\text{m}^2$, $E = 2.69 \text{ eV}$) montrant de larges domaines séparés par des traits en noir, **b)** cliché μ -LEED (pris à $E=46 \text{ eV}$) de la même zone montrant la structure cubique du substrat 3C-SiC(100) (rectangles blancs) et quatre structures hexagonales différents (24 spots de diffractions indiqués par les flèches blanche et bleu) correspondant aux quatre réseaux du graphène présent dans notre échantillon, **c)** illustration schématique des 4 possibles orientations du réseau de graphène sur le substrat cubique 3C-SiC(100)/Si(100).

Afin d'étudier la structure cristalline de notre échantillon, nous avons effectué des clichés μ -LEED avec une taille de sonde micrométrique. Cette image nous montre la présence de deux contributions différentes (figure 5.5b). La première provient de la structure cubique du substrat 3C-SiC(100) (rectangles blancs), tandis que la deuxième découle de 4 réseaux hexagonaux (flèches bleue et blanche) confirmant la présence de graphène. L'origine des 24 spots est illustrée par les schémas de la figure 5.6b où nous montrons que le graphène peut croître suivant quatre orientations différentes [13, 21, 22]. En effet, Chaika et al. ont observé par des mesures STM que le graphène épitaxié sur 3C-SiC(001) avait 4 orientations possibles. Le réseau cristallin du graphène peut croître à $+13.5^\circ$ et -13.5° par rapport aux deux orientations du 3C-SiC(001) ($[110]$ et $[1-10]$). Dans notre cas nous pensons avoir le même type de croissance avec deux réseaux orientés à $\pm 13.5^\circ$ par rapport à la direction $[110]$ et $[1-10]$ ce qui expliquerait la présence des 24 spots dans le cliché μ -LEED. D'autre part nous avons aussi trouvé des zones avec 12 taches de diffractions (encadré figure 5.6a). Dans ce cas, le faisceau d'électrons incidents ne diffracte que dans un domaine d'antiphase. Ceci est envisageable car la taille du faisceau du μ -LEED ($1\mu\text{m}$) est inférieure à la taille des domaines d'antiphase. C'est-à-dire que nous ne pouvons détecter la présence que de deux réseaux hexagonaux de graphène tournés de $\pm 13.5^\circ$ par rapport à l'axe $[110]$ (ou $[1-10]$) d'un unique domaine de 3C-SiC.

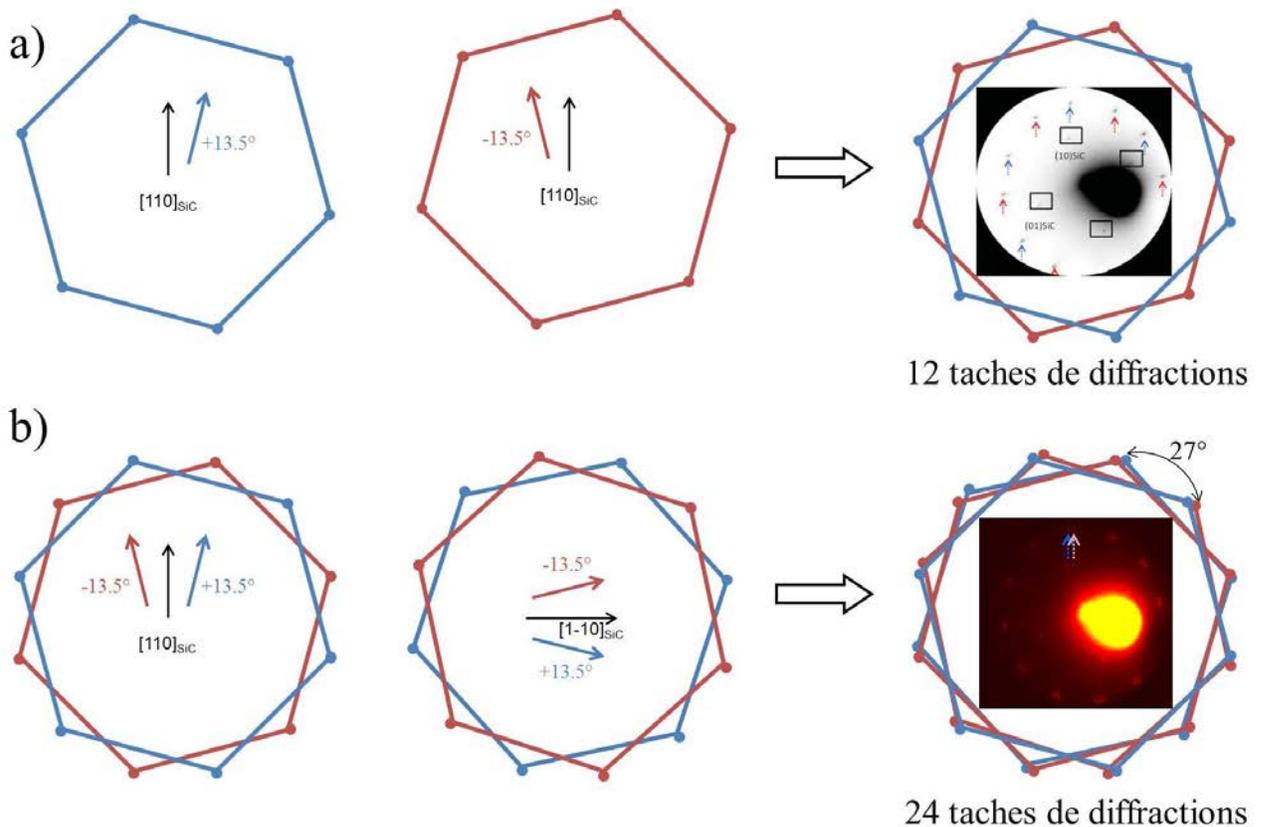


Figure 5.6 : représentation schématique de l'origine des taches de diffraction dans les clichés LEED (encadré) pour le cas **a)** de 12 taches observé [13] et **b)** 24 taches de diffraction. Nous considérons 2 domaines de graphène orientés de $\pm 13.5^\circ$ par rapport à un seul domaine du 3C-SiC pour le cas **a)** et deux domaines tournés de 90° l'un par rapport à l'autre pour le cas **b)**.

5.2.3 Étude des états vibrationnels du nanographène par spectroscopie Raman

Par la suite nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour étudier le comportement vibrationnel de l'échantillon. Avant la croissance du graphène, nous avons mesuré le spectre Raman du substrat 3C-SiC(100) synthétisé par CVD sur Si(100) (figure 5.7, courbe noire). Les pics correspondants au deuxième ordre du SiC sont bien présents. Après la croissance, nous notons clairement dans le spectre bleu de la figure 5.7 la présence des modes typiques du graphène. Le pic G provenant des phonons de symétrie E_{2g} proche du point Γ apparaît à 1600 cm^{-1} tandis que les phonons de symétrie A_{1g} se trouvent à 2740 cm^{-1} (pic 2D). La présence de ces pics confirme le succès de la croissance par épitaxie du graphène sur 3C-SiC. Par ailleurs nous avons identifié deux autres pics, D et D' à 1370 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} respectivement qui attestent, tout comme l'élargissement des pics G et 2D, de la présence de défauts et de désordre dans notre couche de graphène. L'importante intensité du pic D nous indique une faible cohérence cristalline, ce qui est en accord avec la forte densité de bords à la surface de l'échantillon [23]. La taille cristalline peut être estimée grâce au ratio des intensités I_G/I_D du spectre Raman. D'après le travail empirique de Pimenta *et al.* [24] elle est de l'ordre de 20 nm pour notre graphène épitaxié sur 3C-SiC(100)/Si(100). Cette petite taille de graphène peut être intrinsèque à la formation d'une phase hexagonale sur une surface à symétrie cubique. La croissance du graphène sur 3C-SiC a lieu à travers la formation de cristallites de nanographène comme nous le voyons grâce à l'apparition des pics D et D' dans le spectre Raman. Ces pics peuvent avoir deux origines : (i) une augmentation des ruptures des liaisons C-C dans le graphène, (ii) une plus forte densité des états de bords. D'autre part l'élargissement du pic G et 2D dans les spectres Raman découle du possible confinement des phonons à cause du désordre existant dans notre couche de graphène.

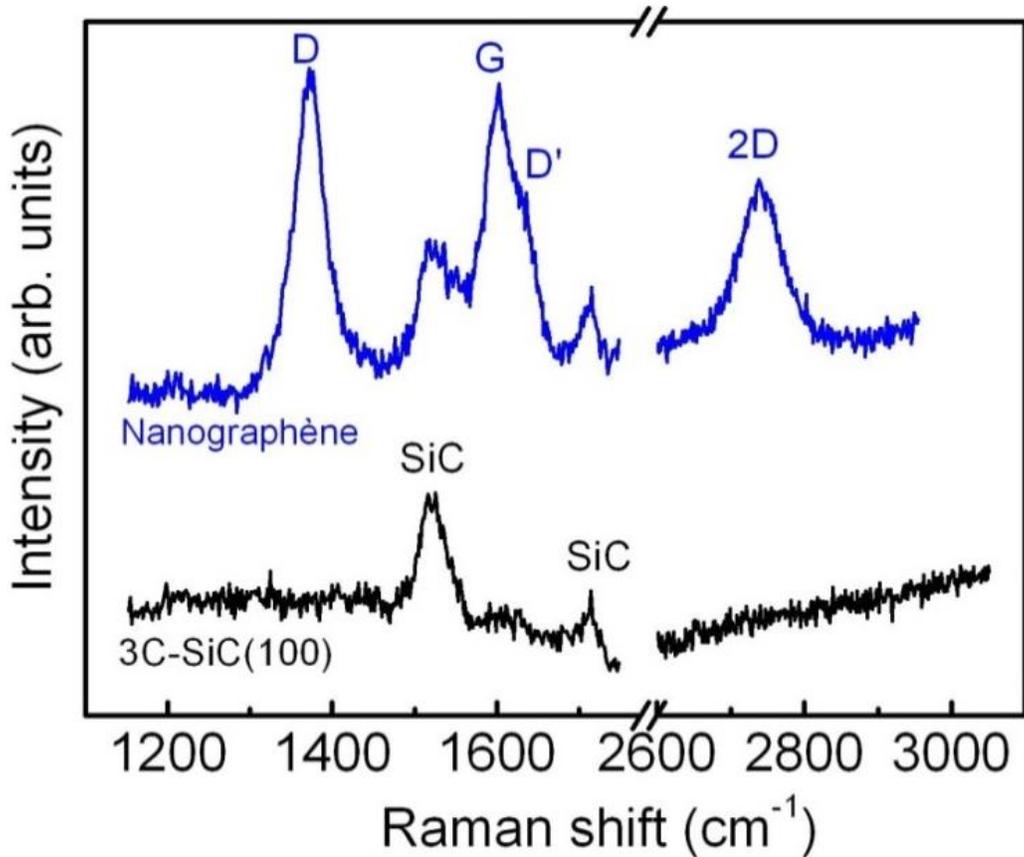


Figure 5.7 : Spectre Raman issu du substrat 3C-SiC(100) avant la croissance du graphène (courbe noire) et après la croissance du graphène par décomposition thermique du substrat (courbe bleue).

5.3 Étude des propriétés électroniques du nanographène

5.3.1 Photoémission à haute résolution du nanographène sur 3C-SiC(100)

Pour étudier la composition chimique de notre échantillon, nous avons utilisé la photoémission des rayons X (XPS) ce qui nous a permis de savoir combien de couches de graphène nous avons mais aussi de montrer l'absence de la reconstruction de surface du SiC.

En effet les spectres de photoémission issus du niveau de cœur C-1s présents dans la figure 5.8 nous montrent l'existence de deux contributions différentes. En utilisant des photons de basse énergie dans un mode très sensible à la surface ($h\nu = 340$ eV) nous ne voyons que la contribution du graphène. En augmentant l'énergie de photon (à $h\nu = 510$ eV) nous voyons apparaître une faible contribution du substrat.

Les spectres ont été déconvolués utilisant une approche dite de Doniach-Sunjic après avoir fait une soustraction d'un fond parabolique. Les spectres bruts sont illustrés par des disques rouges tandis que la décomposition totale issue de la déconvolution des spectres par des fonctions Voigt est identifiable par la courbe noire. Nous avons utilisé pour les deux spectres (panneaux du haut et du bas) une fonction Voigt avec un paramètre d'asymétrie de 0.09 (paramètre α) et une largeur à mi-hauteur de 0.48 eV pour la contribution du graphène (G à 284.6 eV).

Pour le spectre à 510 eV d'énergie de photon, nous avons eu besoin d'un pic supplémentaire pour ajuster correctement le spectre. Ce pic apparaissant à une énergie de liaison plus faible (283.1 eV) est attribué aux liaisons Si-C présentes dans le substrat 3C-SiC(100) subjacent (SiC). La décomposition du spectre XPS du niveau de cœur C-1s montre l'absence de la couche d'interface entre le substrat 3C-SiC(001) et la couche de graphène. Seules les deux composantes avec des énergies de liaison correspondantes au substrat SiC et la couche de graphène sont présentes.

Afin d'estimer l'épaisseur du film de graphène à partir de données de photoémission, en supposant que l'échantillon de graphène sur SiC puisse être modélisé comme un substrat semi-infini de SiC avec une surcouche de graphène uniforme, nous utilisons le rapport entre l'intensité des composantes G et SiC. Ce ratio, dans notre cas, correspond à une épaisseur d'environ 5 couches de graphène. Nous voyons une grande similitude avec la croissance de graphène sur la face carbone du SiC [25].

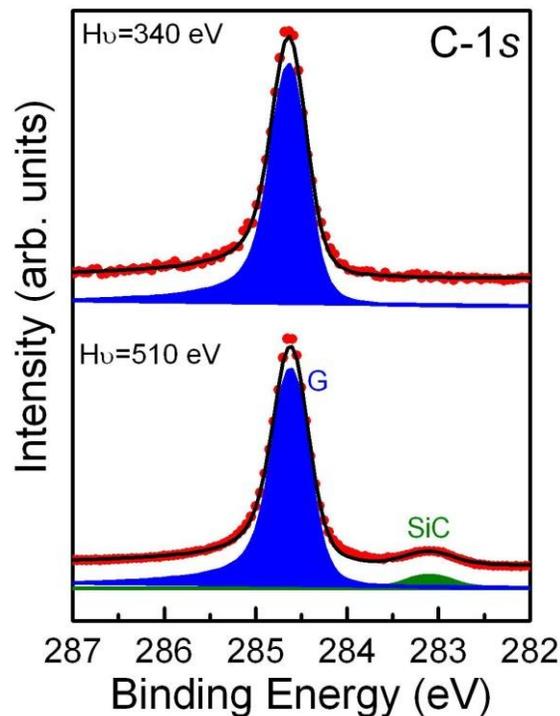


Figure 5.8 : Spectres de photoémission à deux énergies de photon différentes : 340 eV pour être plus sensible en surface (panneau du haut) et 510 eV pour sonder plus en profondeur l'échantillon (panneau du bas).

5.3.2 États de bords dans le graphène/3C-SiC(100) : Absorption des rayons X

Afin d'étudier les états électroniques vides de notre échantillon, et en particulier chercher l'influence d'éventuels états de bord nous avons fait des mesures d'absorption de rayons X. Nous pouvons effectivement penser que dans un échantillon avec de grandes cristallites de graphène la contribution de ces états de bord est trop faible pour être mesurée alors que dans un échantillon de nanographène cette contribution se trouverait renforcée. Les mesures NEXAFS (en mode courant-échantillon) au seuil du carbone ont été faites en utilisant un faisceau de rayons X polarisé linéairement et en faisant varier l'angle d'incidence (voir figure 5.9a). Ainsi en mesurant le courant entre l'échantillon et la masse nous pouvons reconstituer directement le spectre d'absorption (voir chapitre 2). Les spectres bruts issus du nanographène/3C-SiC(100) après normalisation sont présents dans la figure 5.9b. Dans le processus d'absorption, les électrons sont excités à partir de la couche électronique K vers les orbitales π^* et σ^* inoccupées, en fonction de l'orientation du vecteur de polarisation du photon incident par rapport au plan du graphène (encadré de la figure 5.9b). En effet nous voyons dans nos spectres l'empreinte des

hybridations sp^2 du carbone qui correspond à la transition des électrons C-1s vers les orbitales inoccupées π^* et σ^* à 285.4 eV et 291.6 eV respectivement.

Cependant nous observons clairement dans le spectre à incidence rasante ($\theta = 15^\circ$) la présence d'un nouvel état dans la transition π^* dans la forme d'un épaulement à 283.6 eV d'énergie de photon (flèche noire) [26]. Cette contribution est plus accentuée quand nous nous trouvons en incidence rasante lorsque la contribution de la transition π^* est à son maximum mais elle est toujours visible aux autres angles mesurés. Cette composante de plus basse énergie peut être attribuée aux états de bord (*edge states*) du nanographène [27, 28].

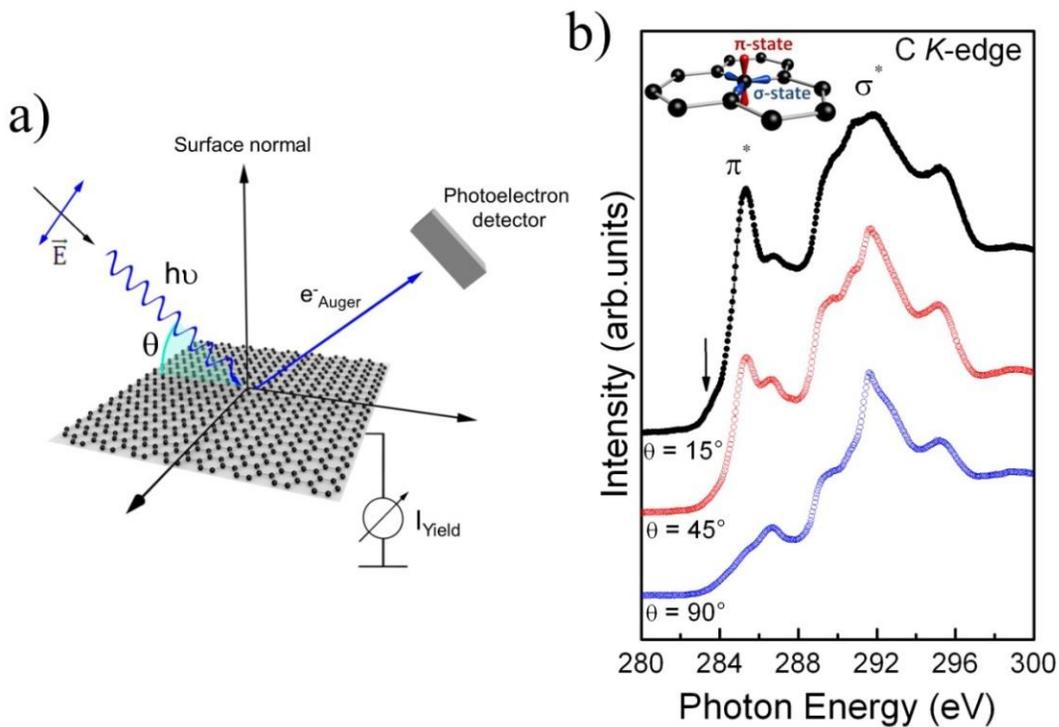


Figure 5.9 : a) Illustration schématique de l'acquisition des spectres NEXAFS, b) Spectre NEXAFS du seuil du carbone mesuré à plusieurs angles d'incidence (15° , 45° et 90° pour les courbes noire, rouge et bleu respectivement).

Pour mettre en évidence la présence de ces états vides dans le nanographène, nous avons comparé les transitions C-1s – π^* du graphène sur 3C-SiC(100) et celle du graphène sur 4H-SiC(0001) « standard » synthétisé sous les mêmes conditions de croissance (pression et température). Dans le spectre Raman du graphène standard (voir figure 3.1.4, PG) le pic D est faible, ce qui indique la faible densité de défauts et donc la faible densité des bords [24]. Le spectre NEXAFS du graphène sur 4H-SiC présent dans la figure

5.10a (courbe noire) montre un pic intense à 285,5 eV qui correspond à la transition électronique à partir du seuil du carbone aux états π^* de la bande de conduction au voisinage du point K de la zone de Brillouin. Ce pic est bien plus intense que celui présent dans le spectre du graphène/3C-SiC (courbe bleu) suggérant une diminution importante du nombre de liaisons sp^2 entre atomes de carbone, en raison de la forte concentration des bords et de la présence de défauts dans cet échantillon de nanographène.

De plus, l'épaule à 283,6 eV visible dans le spectre NEXAFS du graphène sur 3C-SiC mais absent du spectre de graphène sur 4H-SiC indique que nous avons ainsi rendu visible un état électronique vide correspondant au bord du nanographène/3C-SiC [27, 28]. En effet nous avons estimé plus haut la taille des cristallites de nanographène comme étant de l'ordre de 20 nm. Dans le graphène sur 4H-SiC(0001) « standard » elle est de l'ordre de 500 nm. En prenant un modèle simple de cristallites carrées nous voyons que nous obtenons une amplification d'un facteur 25 de tout signal éventuel venant des bords, justifiant ainsi notre observation.

Pour étudier plus en profondeur cette nouvelle contribution, nous avons procédé à la déconvolution de la transition π^* du nanographène (figure 5.10b). Deux fonctions gaussiennes dont celle pour la nouvelle contribution à 283.6 eV (bleu) et celle pour les états π^* à 285.4 eV (rouge) sont clairement nécessaires pour déconvoluer le spectre brut (cercles bleus). Puisque le NEXAFS détecte les états inoccupés de l'échantillon, cette nouvelle contribution nous informe de la présence d'un état partiellement rempli au niveau de Fermi qui est attribué aux bords du graphène. Ce qui est en parfait accord avec des études théoriques ou d'autres résultats expérimentaux [24, 27]. Nous notons également un léger changement dans l'énergie de cet état de bord par rapport à celle observée dans les nanorubans de graphène synthétisé par CVD [28]. Ce qui peut s'expliquer par la différence de l'environnement chimique du graphène (présence d'oxygène), l'interaction avec le substrat, et la présence du transfert de charge du substrat vers les états de bord.

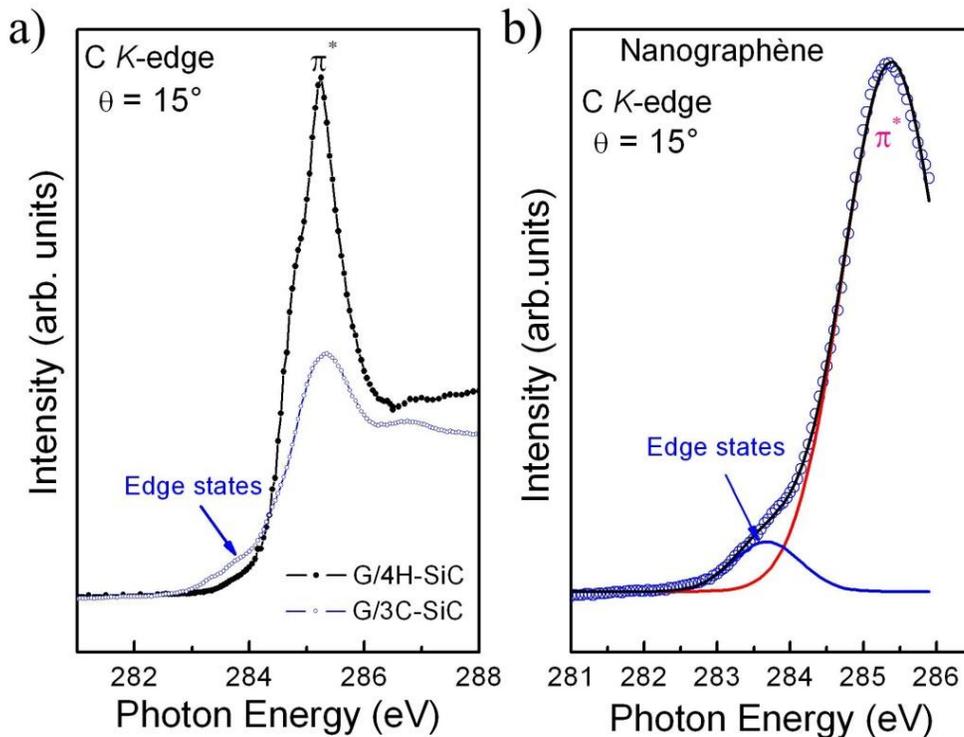


Figure 5.10 : *a)* transition $\pi\text{-}\pi^*$ du spectre NEXAFS à incidence rasante mesurée sur l'échantillon (en bleu, nanographène sur 3C-SiC(100)) et sur du graphène vierge épitaxié sur 4H-SiC(0001) (courbe noire), *b)* spectre NEXAFS du nanographène sur 3C-SiC(100) déconvolué à l'aide de deux gaussiennes, en rouge pour les états π^* et en bleu pour les états de bords (edge states).

5.4 Conclusion

En résumé, nous avons étudié le nanographène sur un substrat 3C-SiC(100) avec la spectroscopie de photoémission et l'absorption des rayons X fournissant des informations sur les états vides et notamment sur les états de bords du graphène. La spectroscopie Raman et $\mu\text{-LEED}$ a montré la présence de nanographène épitaxiale sur 3C-SiC(100) avec un arrangement hexagonal de quatre domaines de graphène. Les données de spectroscopie de photoémission aux rayons X montrent une interface nette entre la couche de nanographène et le substrat. Nous constatons également une signature caractéristique de l'état de bord de graphène dans la transition π^* du nanographène.

Caractériser les états de bords correspondants aux structures en armchair et zigzag pourrait jouer un rôle crucial dans la compréhension de la réactivité chimique, des propriétés magnétiques et électroniques des nanomatériaux à base de carbone.

La production à grande échelle de nanographène a une grande importance de par ses nombreuses propriétés chimiques et physiques qui découlent du confinement quantique et des effets de bord. Par exemple le nanographène peut avoir une bande interdite et présenter des propriétés semi-conductrices qui sont essentielles pour de nombreuses applications, telles que des dispositifs photovoltaïques et d'autres systèmes optoélectroniques.

5.5 Références

1. K. S. Novoselov *et al.*, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. **438**, 197 (2005).
2. M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
3. C. Stampfer *et al.*, Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056403 (2009).
4. C. Berger *et al.*, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*. **312**, 1191 (2006).
5. J. Hicks *et al.*, A wide-bandgap metal–semiconductor–metal nanostructure made entirely from graphene. *Nat. Phys.* **9**, 49–54 (2012).
6. A. Tejeda, A. Taleb-Ibrahimi, W. de Heer, C. Berger, E. H. Conrad, Electronic structure of epitaxial graphene grown on the C-face of SiC and its relation to the structure. *New J. Phys.* **14**, 125007 (2012).
7. K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*. **54**, 17954 (1996).
8. Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Phys. Rev. B*. **71**, 193406 (2005).
9. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920–1923 (1996).
10. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*. **319**, 1229–1232 (2008).
11. Y. Shimomura, Y. Takane, K. Wakabayashi, Electronic States and Local Density of States in Graphene with a Corner Edge Structure. *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 054710 (2011).
12. M. Ridene, J. C. Girard, L. Travers, C. David, A. Ouerghi, STM/STS investigation of edge structure in epitaxial graphene. *Surf. Sci.* **606**, 1289 (2012).
13. A. Ouerghi *et al.*, Sharp interface in epitaxial graphene layers on 3C-SiC(100)/Si(100) wafers. *Phys. Rev. B*. **83**, 205429 (2011).
14. M. Portail, M. Zielinski, T. Chassagne, S. Roy, M. Nemoz, Comparative study of the role of the nucleation stage on the final crystalline quality of (111) and (100) silicon carbide films deposited on silicon substrates. *J. Appl. Phys.* **105**, 083505 (2009).
15. A. Ouerghi *et al.*, Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers. *ACS Nano*. **6**, 6075 (2012).
16. A. Ouerghi *et al.*, Epitaxial graphene on single domain 3C-SiC(100) thin films grown on off-axis Si(100). *Appl. Phys. Lett.* **101**, 021603 (2012).

17. J. A. Powell *et al.*, Improved β -SiC heteroepitaxial films using off-axis Si substrates. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 823 (1987).
18. P. Pirouz, C. M. Chorey, J. A. Powell, Antiphase boundaries in epitaxially grown β -SiC. *Appl. Phys. Lett.* **50**, 221 (1987).
19. H. Hibino *et al.*, Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons. *Phys. Rev. B.* **77**, 075413 (2008).
20. H. Kroemer, Polar-on-nonpolar epitaxy. *J. Cryst. Growth.* **81**, 193–204 (1987).
21. A. N. Chaika *et al.*, Continuous wafer-scale graphene on cubic-SiC(001). *Nano Res.* **6**, 562–570 (2013).
22. A. N. Chaika *et al.*, Rotated domain network in graphene on cubic-SiC(001). *Nanotechnology.* **25**, 135605 (2014).
23. Z. Ni *et al.*, Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate. *Phys. Rev. B.* **77**, 115416 (2008).
24. M. A. Pimenta *et al.*, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276 (2007).
25. U. Starke, C. Riedl, Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000-1) : from surface reconstructions to carbon electronics. *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 134016 (2009).
26. J. A. Brandes *et al.*, Carbon K-edge XANES spectromicroscopy of natural graphite. *Carbon.* **46**, 1424–1434 (2008).
27. S. Entani *et al.*, Growth of nanographite on Pt(111) and its edge state. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153126 (2006).
28. V. L. J. Joly *et al.*, Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B.* **81**, 245428 (2010).

Conclusions et perspectives

La découverte du graphène a ouvert une nouvelle voie mais a aussi soulevé des défis majeurs dans la communauté scientifique. La très haute mobilité du graphène est évidemment un point positif. Toutefois les applications en micro et nanoélectronique imposent d'une part la possibilité de moduler la densité des porteurs, intrinsèquement basse dans le graphène et, d'autre part d'ouvrir une bande interdite, intrinsèquement manquante. Cela demande donc la modification des propriétés du graphène.

Ceci nous a mené à nous poser plusieurs questions. Premièrement, comment pouvons-nous augmenter sa densité de porteurs de manière considérable et permanente? Nous avons choisi le dopage chimique par des atomes d'azote. Ceci nous a permis d'augmenter la densité de charge d'un facteur quatre. Cependant, pour comprendre l'effet exact de ce dopage chimique l'identification claire des différentes configurations d'azote dans nos échantillons était importante car les propriétés électroniques du graphène épitaxié sont modifiées grâce à la substitution d'atomes d'azote dans la maille du graphène. Seul l'azote incorporé dans la configuration dite graphitique a un effet de dopage. En revanche la formation de défauts supplémentaires issus de la présence d'azote incorporé en configurations dites pyridinique et pyrrolique favorise l'incorporation de molécules environnantes et donc, la fonctionnalisation du graphène comme nous avons pu le voir au chapitre 3. En cherchant à augmenter la densité des dopants dans le graphène, nous avons développé une voie générale pour la synthèse directe de graphène découplé sur un substrat $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ exposée dans la deuxième partie du chapitre 3. Effectivement, lorsque nous avons modifié les conditions de croissance (suppression de flux Si) nous avons pu synthétiser du graphène découplé sans devoir passer par des transferts qui altèrent et détériorent les propriétés intrinsèque du graphène.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1 de ce manuscrit, la croissance de graphène sur la face silicium du SiC génère une couche d'interface qui détériore les performances du graphène. Est-il possible de contourner ce problème ? Outre la croissance sous atmosphère d'azote nous avons choisi d'investiguer l'effet de l'oxygène en tant que dopant. Dans un premier temps nous avons étudié l'évolution du graphène épitaxié sur SiC(0001) après un processus d'oxydation atomique. Grâce aux expériences menés au synchrotron et au laboratoire, nous avons pu étudier le comportement de l'oxygène atomique lorsqu'il rentre en contact avec du graphène sur SiC(0001). Ainsi nous avons démontré la pénétration des atomes d'oxygène dans le substrat et le découplage partiel de l'interface. Des résultats similaires ont été observés

lors de l'utilisation d'oxygène moléculaire. Etant moins réactif, l'oxygène moléculaire ne pénètre pas dans le substrat et le découplage est moins important comme nous avons pu le voir au chapitre 4.

Le confinement latéral est aussi un moyen de modifier les propriétés électroniques et fonctionnaliser le graphène (et éventuellement d'ouvrir une bande interdite). D'ailleurs l'importance accrue attribuée aux nanorubans de graphène et notamment le rôle joué par les bords (zigzag ou armchair) de ceux-ci dans les propriétés électroniques a attiré notre attention. Caractériser les états de bords correspondants aux structures en armchair et zigzag pourrait jouer un rôle crucial dans la compréhension de la réactivité chimique, des propriétés magnétiques et électroniques des nanomatériaux à base de carbone. Nous constatons dans nos échantillons une signature caractéristique de l'état de bord de graphène dans la transition π^* du nanographène. Nous avons donc pu identifier un nouvel état provenant des bords du graphène.

L'ensemble de ces études nous ont mené vers une compréhension plus profonde des propriétés du graphène sur SiC et la manière de les modifier. Cependant il nous reste beaucoup de chemin à faire pour utiliser un jour le graphène dans la nanoélectronique. Le nombre d'articles publiés chaque année atteste l'importance du sujet.

Plusieurs voies s'ouvrent à l'étude dans les années à venir suite à ce travail :

1) Nous avons vu avec l'étude du dopage avec l'azote que nous avons plusieurs configurations possibles pour l'azote mais que seul l'azote graphitique influe sur le dopage. Il faudrait donc pouvoir augmenter la contribution de cette configuration dans les échantillons dopés. D'autre part nous cherchons constamment à augmenter la qualité (défauts, taille de cristallites) du graphène/SiC que nous fabriquons. Ces deux considérations nous ont amené à faire l'acquisition d'un nouveau four. Depuis 2013, les échantillons ne sont plus synthétisés dans un four à bombardement électronique mais dans un four à induction radiofréquence. Ceci nous a permis de faire des croissances à pression ambiante et donc d'améliorer considérablement la qualité du graphène. Sous un flux d'azote, nous pouvons envisager d'incorporer un pourcentage plus important d'azote graphitique et donc d'avoir un dopage bien plus important dans nos échantillons.

2) Ce nouveau four de croissance a permis non seulement d'obtenir du graphène de haute qualité mais aussi des multicouches de graphène. Ces multicouches peuvent présenter des structures de bandes électronique particulières suivant le type d'empilement (rhomboédrique ou Bernal). On peut donc envisager de faire des échantillons avec par exemple uniquement l'empilement rhomboédrique. Nous pouvons aussi envisager d'intercaler de l'oxygène atomique entre les différentes couches pour les isoler et améliorer encore leurs propriétés électroniques.

3) D'autre part, à l'IMPMC nous avons fait l'acquisition d'un spectromètre Raman qui peut se coupler à un microscope à sonde local (AFM ou STM). Ceci nous permettra de faire des mesures TERS (*Tip Enhanced Raman Spectroscopy*) qui consistent à collecter des informations sur les états vibrationnels localement à l'échelle de dizaines de nm. Cette technique pourrait nous servir pour étudier les bords du graphène qui, comme nous l'avons vu, attirent énormément l'attention. Le nanographène deviendrait donc le candidat idéal pour ce type d'étude.