



**HAL**  
open science

# Confinement et transfert de charges dans les systèmes îlots Au/AlN et îlots graphène/SiC

Mohanad Alchaar

► **To cite this version:**

Mohanad Alchaar. Confinement et transfert de charges dans les systèmes îlots Au/AlN et îlots graphène/SiC. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2020. Français. NNT : 2020TOU30287 . tel-03324975

**HAL Id: tel-03324975**

**<https://theses.hal.science/tel-03324975>**

Submitted on 24 Aug 2021

**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  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le 16 Décembre 2020 par :

**Mohanad ALCHAAR**

**Confinement et transfert de charges dans les systèmes îlots Au/AIN et  
îlots graphène/SiC**

---

---

### JURY

MICHEL GOIRAN  
BENJAMIN GRÉVIN  
RÉMI LAZZARI  
LAURENCE MASSON  
MURIEL SICOT  
ERIK DUJARDIN  
DAVID MARTROU

Professeur d'Université  
Directeur de Recherche  
Directeur de Recherche  
Professeure d'Université  
Chargée de Recherche  
Directeur de Recherche  
Chargé de Recherche

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examinatrice  
Directeur de Thèse  
Co-Directeur de Thèse

---

**École doctorale et spécialité :**

*SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00*

**Unité de Recherche :**

*CEMES-CNRS*

**Directeur(s) de Thèse :**

*Erik DUJARDIN et David MARTROU*

**Rapporteurs :**

*Benjamin GREVIN et Rémi LAZZARI*



# Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le cadre d'un doctorat au sein de l'École doctorale Science de la Matière (ED 482) de l'Université de Toulouse III Paul-Sabtier. Ils ont été réalisés sous la direction d'Erik DUJARDIN et David MARTROU, au sein du Groupe Nanosciences (GNS) au Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS, UPR 8011).

Je remercie tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de mon travail de thèse. Je tiens à remercier les deux rapporteurs de mes travaux, Benjamin GRÉVIN et Rémi LAZZARI, pour leur lecture minutieuse, leurs remarques constructives et leurs rapports détaillés. Je remercie également Michel GOIRAND pour avoir accepté la présidence du jury. Un grand merci à Laurence MASSON, que j'ai pu avoir en tant que professeure de Nanosciences en M2 à l'université Aix Marseille en 2016, d'avoir examiné mon travail de thèse. Merci à Muriel SICOT d'avoir accepté de participer à l'évaluation de mes quatre années de travaux.

Je remercie mes deux directeurs de thèse, Erik DUJARDIN et David MARTROU. Je vous remercie pour toutes ces années passées à vos côtés, je vous remercie pour tous ces moments, toujours enrichissants, pour votre écoute, votre soutien, et vos conseils tout au long de cette thèse et qui m'a permis de partager vos brillantes intuitions. Je vous remercie de m'avoir formé, fait confiance et soutenu. David, ta pédagogie ainsi que ton approche de la physique ont été précieuses, merci pour toutes nos discussions en général et celles autour de la rédaction du manuscrit, merci de m'avoir donné l'occasion de travailler sur l'usine sous ultra vide DUF en salle blanche durant ma thèse. Merci Erik, qui m'a remis sur le bon chemin à chaque fois que je m'en écartais, qui m'a donné la motivation d'aller jusqu'au bout de cette thèse. Je vous remercie de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et de la connaissance. Travailler à vos côtés aura été un honneur, merci pour tout le savoir que vous m'avez transmis. Grâce à vous, j'ai pu réalisé un de mes rêves : être docteur en sciences.

Je remercie également Bulent BARIS, Post Doc pendant 4 ans au sein du groupe GNS. Il a été patient pour me prodiguer d'innombrables conseils notamment lors de la formation sur la DUF. Tu m'as transmis tes connaissances et tu as répondu à toutes mes questions. Merci aux

longues sessions de discussion qui ont nourri aussi bien ce manuscrit que ma culture scientifique.

Je tiens à remercier Roland CORATGER, mon parrain d'enseignement, Olivier GUILLERMET, Corentin DURAND et Frédérique SAID qui m'ont aidé durant mes deux années d'enseignement à l'UPS à Toulouse. Merci également à tous les étudiants(e) que j'ai eu la chance d'encadrer durant mes deux années d'enseignement.

Je remercie les chercheurs, chercheuses, thésards et post-docs du groupe Nanosciences (GNS) dans lequel j'ai passé toutes ces années. En particulier, Sébastien GAUTHIER, directeur de recherche, qui a analysé mes résultats expérimentaux et permis la compréhension du transfert de charges par émission de champ.

Je remercie mes collègues : Laureen, Benoit, Hassan, Delphine, Thibaut, Janack, Amine, Upkar, Florian Dell'Ova, Guillaume, Élodie, Tawfa, Melvyn, We-hyo, Yohan, Seifallah, ainsi que ma collègue du bureau Kathrine Schneider, avec qui j'ai partagé mes moments de joie et de galère.

Je salue tous mes amis qui m'ont encouragé pendant ces années : Ali khreiss, Andre, Hamza Issa, Iman, Fatima, Joe. Je remercie particulièrement mes amis les plus proches, Mohmmad Ibrahim Issa, Abbas Hamadi, Bilal Fakih et Ali Ghadar, qui m'ont soutenus pendant toutes ces années. Je remercie bien sûr Charles Vitse pour son aide durant la rédaction et à Aurélien Demblans qui m'a aidé par sa curiosité scientifique à aller jusqu'au bout.

Pour finir, je tiens à souligner toute l'importance des membres de ma famille, je les remercie d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir soutenu.

Dr. Mohanad ALCHAAR

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Liste d'abréviations</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>I Techniques et méthodes expérimentales</b>	<b>17</b>
Introduction	18
I.1 La DiNaMo UHV Factory (DUF)	18
I.1.1 Le bâti de croissance (MBE)	18
I.1.2 Le bâti RT-AFM	20
I.2 Epitaxie par jets moléculaires	21
I.2.1 Principe	21
I.2.2 Processus de croissance	22
I.3 Diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED)	24
I.3.1 Principe	24
I.3.2 Reconstructions de surface et clichés RHEED	24
I.4 Microscopie à force atomique	26
I.4.1 Principe de fonctionnement	26
I.4.2 Les modes de l'AFM	28
I.4.3 AFM sous UHV en mode non-contact	29
I.5 Microscopie à Sonde de Kelvin	32
I.5.1 Fonctionnement	34
I.5.2 la boucle de régulation du KPFM	36
<b>II Croissance 2D de métaux sur nitrure d'aluminium</b>	<b>37</b>
Introduction	38
II.1 Le nitrure d'aluminium	38
II.1.1 Historique et applications	38
II.1.2 Structure cristalline et propriétés physiques	38
II.2 Préparation du substrat 4H-SiC(0001)	39

II.2.1	Préparation de l'échantillon	39
II.2.2	Protocoles de croissance du substrat 4H-SiC(0001)	39
II.3	Croissance du nitrure d'aluminium sur substrats 4H-SiC(0001)	41
II.3.1	Protocoles de croissance d'AlN	41
II.3.2	Caractérisation de la surface AlN(0001) par NC-AFM et KPFM	42
II.3.3	Reconstruction (2×2)-N <sub>ad</sub>	43
II.4	Croissance des métaux par EJM sur AlN	44
II.4.1	Croissance d'argent (Ag)	45
II.4.2	Croissance d'indium (In)	46
II.4.3	Croissance de magnésium (Mg)	47
II.5	Travaux de sortie d'AlN et des métaux	49
II.6	Conclusion	50
<b>III</b>	<b>Nano-îlots d'or monocouches sur le nitrure d'aluminium</b>	<b>51</b>
	Introduction	52
III.1	Croissance d'or sur une surface d'AlN contaminée	52
III.2	Croissance d'or sur une surface d'AlN propre	53
III.2.1	Conditions de dépôt	53
III.2.2	Caractérisation à température ambiante (NC-AFM)	53
III.2.3	Caractérisation à basse température (LT-AFM) et analyse du RHEED	54
III.3	Modèle atomique	55
III.4	Spectroscopies $\Delta f(V)$ et présence de charges	56
III.4.1	Transfert de charges par spectroscopie $\Delta f(V)$	57
III.4.2	Nano-îlot d'or chargé positivement	58
III.4.3	Nano-îlot d'or chargé négativement	59
III.4.4	Dynamique de décharge	60
III.4.5	Effet de la distance pointe-surface	60
III.5	Conclusion	62
<b>IV</b>	<b>Nano-îlots d'or épais sur SiO<sub>2</sub></b>	<b>63</b>
	Introduction	64
IV.1	Préparation des échantillons et caractérisation de la surface SiO <sub>2</sub> /Si	64
IV.1.1	Synthèse des nanoparticules d'or	64
IV.1.2	Préparation des échantillons	65
IV.2	Caractérisation des îlots d'Au/SiO <sub>2</sub> en NC-AFM et KPFM	65
IV.3	Injection de charges	66
IV.3.1	Méthode	66
IV.3.2	Injection des électrons	67
IV.3.3	Injection des trous	68

---

IV.4	Modèle et mécanisme d'injection par émission de champ . . . . .	69
IV.4.1	Modèle . . . . .	69
IV.4.2	Simulation numérique . . . . .	71
IV.4.3	Modèle d'AFM virtuel . . . . .	72
IV.4.4	Discussion sur le modèle d'injection . . . . .	73
IV.4.5	Dynamique de décharge . . . . .	74
IV.5	Conclusion . . . . .	77
<b>V</b>	<b>Nano-îlots de graphène sur SiC</b> . . . . .	<b>79</b>
	Introduction . . . . .	80
V.1	Le carbure de silicium . . . . .	80
V.2	Le graphène . . . . .	81
V.2.1	Structures cristallographique et électronique . . . . .	81
V.3	Techniques d'élaboration du graphène . . . . .	83
V.3.1	Croissance du graphène par sublimation de SiC . . . . .	83
V.3.2	Dépôt chimique en phase vapeur . . . . .	84
V.4	Hydrogénation (Quasi-free-standing monolayer) . . . . .	85
V.5	Calcul DFT des hauteurs de marches . . . . .	86
V.6	Couches de graphène par sublimation de 6H-SiC (GPNT) . . . . .	89
V.6.1	Description générale de la surface . . . . .	89
V.6.2	Caractérisation en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide . . . . .	90
V.7	Mesure des hauteurs de marche par ajustement . . . . .	93
V.7.1	Fonction topographique topo( $x$ ) avec $n$ marches . . . . .	93
V.7.2	Mesure des hauteurs de marche à l'aide de la fonction topo( $x$ ) . . . . .	94
V.7.3	Résultats sur les échantillons GPNT . . . . .	94
V.7.4	Discussion . . . . .	96
V.8	Nano-îlots de graphène par CVD (CRHEA) . . . . .	99
V.8.1	Description générale de la surface . . . . .	100
V.8.2	Caractérisation en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide . . . . .	100
V.8.3	Mesure de la hauteur des nano-îlots de graphène élaborés par CVD . . . . .	102
V.8.4	Discussion . . . . .	105
V.9	Conclusion . . . . .	106
	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>107</b>
	<b>Résumé</b> . . . . .	<b>111</b>
	<b>Abstract</b> . . . . .	<b>113</b>
	<b>Figures</b> . . . . .	<b>123</b>

Tableaux

125

# Liste d'abréviations

<i>Au</i>	Or.
<i>AlN</i>	Nitrure d'aluminium.
<i>Ag</i>	Argent.
<i>A</i>	Amplitude d'oscillation.
<i>AM</i>	Modulation d'amplitude.
<i>AGC</i>	Contrôleur Automatique de Gain.
<i>ADC</i>	Contrôle Automatique de Distance.
<i>CPD</i>	<i>Contact Potential Difference</i> , Différence de potentiel de contact.
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , Dépôt chimique en phase vapeur.
$C_1$	Capacité entre la pointe et l'îlot.
$C_2$	Capacité entre l'îlot et l'électrode arrière.
$C_\Sigma$	Capacité totale.
<i>DiNaMo</i>	Dispositif Nano-électrodes Molécule unique.
<i>DUF</i>	<i>DiNaMo UHV Factory</i> .
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i> , Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>EJM</i>	Epitaxie par jets moléculaire.
<i>EMLG</i>	<i>Epitaxial Monolayer Graphene</i> .
$E_G$	Bande interdite du SC.
$E_{vide}$	Energie du vide.
$E_{Fm/SC}$	Niveau de Fermi du métal/SC.
$E_C$	Niveau minimum de la bande de conduction du SC.
$E_V$	Niveau maximal de la bande de valence du SC.
$E_B$	Barrière de potentiel métal-SC.
$E$	<i>Electric field</i> , Champ électrique.
$e_{\phi_m}$	Travail de sortie du métal.
$e_{\phi_{SC}}$	Travail de sortie du semi-conducteur.
$e_\chi$	Affinité électronique du SC.

$eV$	Electron Volt.
<i>FEM</i>	<i>Finite Element Method</i> , Méthode des éléments finis.
<i>FM</i>	Modulation de fréquence.
$f$	Fréquence.
$f_0$	Fréquence de résonance.
<i>GaN</i>	Nitride de gallium.
<i>GNR</i>	Nano-ruban de graphène.
$H_2$	Dihydrogène.
<i>HOPG</i>	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> .
<i>In</i>	Indium.
$I$	Courant.
$I_{stat}$	Courant stationnaire.
<i>KBr</i>	Bromure de potassium.
<i>KPFM</i>	<i>Kelvin Probe Force Microscopy</i> , Microscope à sonde de Kelvin.
$k$	Constante de raideur.
<i>LT – STM</i>	<i>Low – temperature STM</i> .
<i>MBE</i>	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> .
<i>Mg</i>	Magnésium.
<i>ML</i>	<i>Monolayer</i> .
<i>MC</i>	Monocouche.
<i>MgO</i>	Oxyde de magnésium.
$m^*$	Masse effective.
<i>NC – AFM</i>	<i>Non – Contact Atomic Force Microscopy</i> , Microscope à force atomique en mode non-contact.
$NH_3$	Ammoniac.
$N$	Azote.
<i>NIXSW</i>	<i>Normal Incidence X – ray Standing Wave</i> , Onde stationnaire de rayon X à incidence normale.
<i>PLL</i>	<i>Phase Locked Loop</i> , Boucle à verrouillage de phase.
<i>PI</i>	<i>Proportionnel Integral</i> .
<i>PBE</i>	<i>Perdew – Burke – Ernzerhof Function</i> .
<i>Pd</i>	Palladium.
<i>QFMLG</i>	<i>Quasi Free Monolayer Graphene</i> .
$Q$	Facteur de qualité.
$Q(t)$	Charge en fonction du temps.
<i>RT – STM/AFM</i>	<i>Room Temperature STM AFM</i> .
<i>RHEED</i>	<i>Reflection High Energy electron Diffraction</i> , Diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante.
<i>sccm</i>	<i>Standar Cubic Centimeters per Minute</i> .

$SiC$	Carbure de silicium.
$SiO_2$	Dioxyde de silicium.
$STM$	<i>Scanning Tunnelling microscopy</i> , Microscope à effet tunnel.
$SC$	Semi-conducteur.
$S$	Surface d'émission effective.
$TEM$	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscope électronique en transmission.
$Ti$	Titane.
$UHV$	<i>Ultra High Vacuum</i> , Ultra-vide.
$VT - STM/AFM$	<i>Variation Temperature STM AFM</i> .
$V_D$	Barrière de potentiel SC-métal.
$V_{island}$	Potentiel de l'îlot.
$vdW$	<i>Van der Waals</i> .
$XSW - XPS$	<i>X - ray Standing Wave - excited Photoelectron Spectroscopy</i> , Spectroscopie photoélectronique excitée par ondes stationnaires aux rayons X.
$XRR$	<i>X - ray Reflectivity</i> , Réflectivité de rayon X.
$XRD$	<i>X - ray Diffraction</i> , Diffraction de rayon X.
$ZLG$	<i>Zero Layer Graphene</i> .
$ZCE$	Zone de charge d'espace.
$\varphi$	Déphasage.
$\Delta f$	Décalage de fréquence.
$\phi_{tip}$	Travail de sortie de la pointe.
$\phi_{sample}$	Travail de sortie de l'échantillon.
$\phi_{Au}$	Travail de sortie de l'or.
$\gamma_s$	Energie de surface du substrat.
$\gamma_m$	Energie de surface du matériau.
$\gamma_i$	Energie d'interface.
$\gamma$	Coefficient d'amortissement.
$\tau_1$ et $\tau_2$	Les deux temps de décharge.
$3D$	Tridimensionnel.
$2D$	Bidimensionnel.



# Introduction

Les technologies de la microélectronique sont, en grande partie, à l'origine des formidables progrès réalisés ces dernières décennies dans les domaines de l'informatique, des télécommunications et de l'imagerie. Après plus de 70 ans d'existence, le transistor, dispositif physique issu de principes liés à la physique des semi-conducteurs et à l'électromagnétisme, a transformé fondamentalement nos façons de communiquer. La découverte des matériaux semi-conducteurs et l'invention du transistor, a permis la fabrication des premiers composants électroniques. Dans les années 70, dans la société américaine Intel du co-fondateur Gordon Moore, deux ingénieurs, Ted Hoff et Federico Faggin, ont inventé le premier microprocesseur et ont prédit que le nombre de transistors basé sur des matériaux semi-conducteurs, continuerait de doubler tous les 18 mois : c'est le principe de la loi de Moore. Parmi les centaines de composants microélectroniques existants, on peut relever par exemple : les diodes, les transistors, les circuits électroniques, les processeurs, les microcontrôleurs, les microprocesseurs, et les mémoires électroniques.

Le premier effet transistor a été observé en 1947, dans les laboratoires de Bell par J. Bardeen, W. Brattain et W. Shockley, qui ont reçu le prix Nobel en 1956 pour cette découverte [1]. Depuis près d'un demi-siècle, les industriels de la microélectronique suivent la loi de Moore qui établit avec précision des objectifs de réduction en taille des transistors. Les progrès constants qu'ils ont réalisés, associés à une production massive de ces composants, ont permis de réduire radicalement les coûts des composants microélectroniques et donc de tous les produits ayant recours à ces composants. La miniaturisation et la réduction des coûts ont permis aux fabricants de proposer régulièrement de nouveaux produits moins chers et plus performants. Ainsi, notre "smartphone" dispose aujourd'hui d'une puissance de calcul bien supérieure à celle des premiers ordinateurs des années 50, qui tenaient à peine dans une pièce de plusieurs dizaines de mètres carrés.

Cette miniaturisation continue depuis quarante ans a mené les composants de la microélectronique à l'échelle du nanomètre qui est celle d'une seule molécule. En 1974, les deux scientifiques Aviram et Ratner proposent d'utiliser une molécule unique, connectée entre deux électrodes et qui permettrait de remplir la fonction d'une diode [2]. Dans le but de mesurer les propriétés électroniques d'une molécule unique en géométrie planaire, diverses techniques ont été explorées. Parmi ces techniques, on peut citer :

- Le microscope électronique en transmission (TEM), pour préparer et imager des contacts atomiques réalisés en irradiant des films minces métalliques sur des substrats de carbone vi-

treux [3,4],

- La technique des jonctions brisées [5–7], qui peut également être réalisée en géométrie verticale à l'aide d'une pointe STM,
- L'électromigration qui permet la création de nano-jonctions planaires [8],
- La lithographie électronique, associée au dépôt et à la gravure de métaux pour créer des électrodes coplanaires (procédé lift-off).

Les limitations de ces techniques sont liées aux conditions de réalisation qui peuvent induire une contamination organique de la surface. En plus, une variation de  $0.1 \text{ \AA}$  du placement de la molécule vis à vis de l'électrode, provoquent des variations importantes lors des mesures.

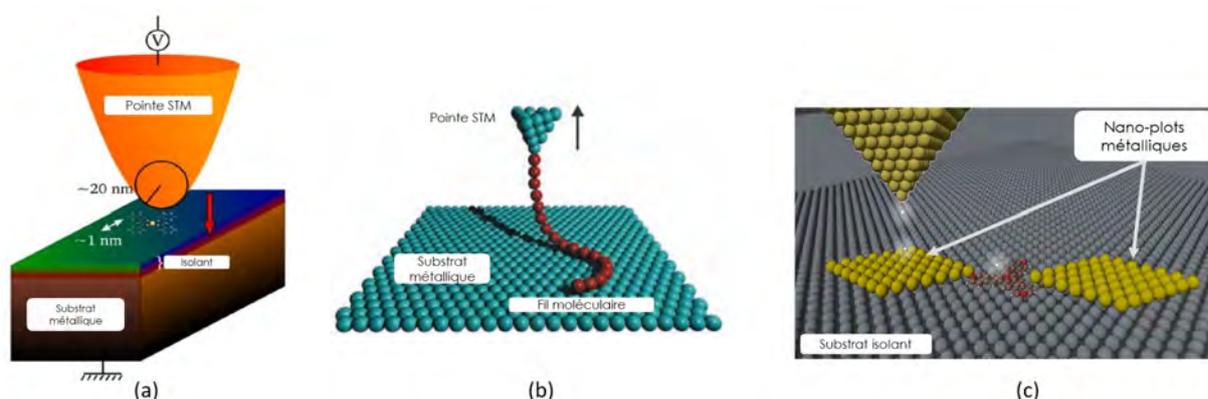


FIGURE 1 – (a) Spectroscopies STM à travers la molécule. (b) Tirage STM : un fil moléculaire est contacté à l'extrémité de la pointe STM, ce qui permet en tirant le fil de mesurer sa conductance en fonction de la longueur du fil [9]. (c) Mesure planaire : molécule connecter entre deux nano-plots métalliques sur un substrat isolant.

Historiquement, le microscope à effet tunnel (STM : scanning tunnelling microscopy) est la première méthode expérimentale permettant la mesure des propriétés électroniques d'une molécule unique. En positionnant, sous ultra-haute vide (UHV), une molécule entre une surface conductrice et une pointe STM, cette technique permet de réaliser des spectroscopies électroniques à travers la molécule, et ainsi d'identifier la cartographie et les énergies des états électroniques de la molécule.

De nombreuses études par STM ont été réalisées concernant des molécules sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices à faible gap. On peut noter : l'étude de molécules découplées du substrat métallique par un film isolant ultra mince [10, 11], le contrôle de la charge d'une molécule [12], et la caractérisation du contact entre l'extrémité d'un fil moléculaire et une surface métallique. Ces études montrent que les propriétés électroniques sont extrêmement sensibles à la conformation de la molécule et surtout à la structure du contact molécule-électrode [13].

Récemment, quelques équipes, ont réussi à tirer des molécules conjuguées hors du substrat et à avoir cette molécule connectée entre la pointe métallique et le substrat métallique, (Fig. 1 b) [9]. Dans ce cas-là, une mesure de transport le long de la molécule est réellement possible. Malheureusement, ce système n'est pas très stable et la molécule se détache rapidement. Cette

technique extrêmement délicate ne permet pas de faire une jonction qui soit stable dans le temps.

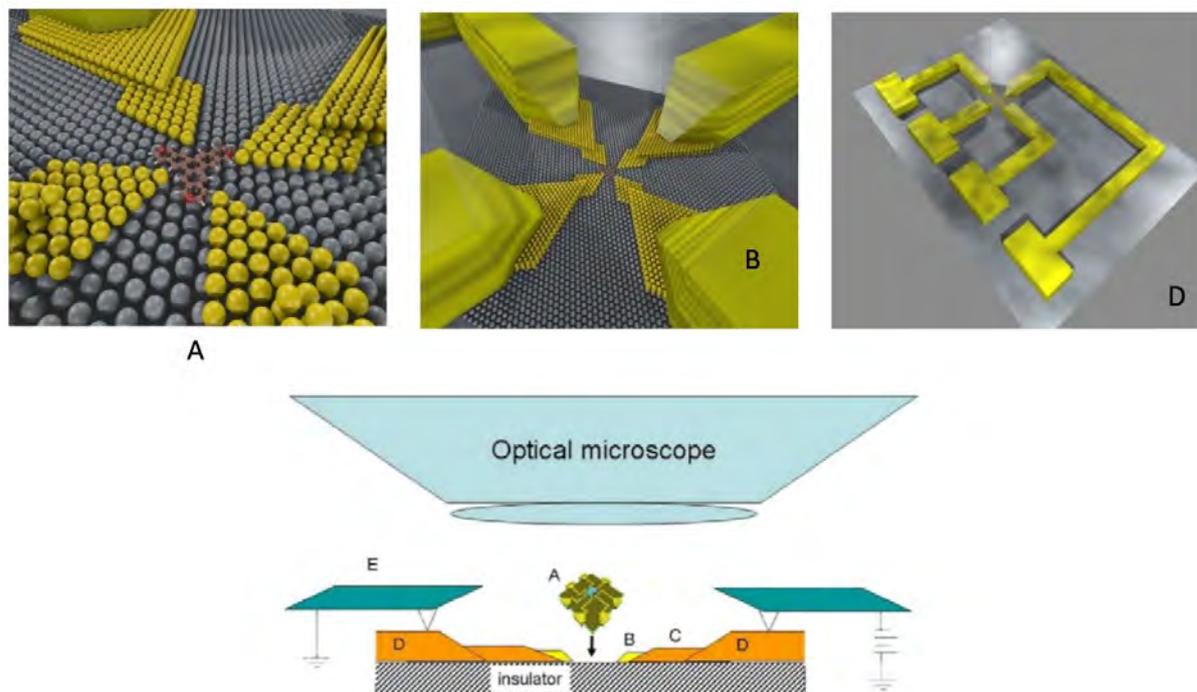


FIGURE 2 – Schéma représentant le dispositif de contact d’une molécule unique sous ultra-vide. À l’échelle nanométrique (A) la molécule est connectée aux plots métalliques (B) soit par contact direct, soit par des fil mono-atomiques. les plots métalliques sont connectés aux électrodes micrométriques (D) à l’aide de fils métalliques (C) déposés par nanostencil. Les électrodes micrométriques sont contactées à l’aide de peignes métalliques (E) électriquement reliées à l’extérieur de l’enceinte ultra-vide.

Pour stabiliser le système électrode-molécule-électrode, on peut envisager de repasser à plat, dans une configuration où deux îlots métalliques de faible épaisseur seraient pontés par une molécule. Ceci nous impose de réaliser la jonction sur un substrat isolant pour éviter un court-circuit entre les îlots (Fig. 1 c). Dans cette configuration, on peut imaginer injecter avec une pointe métallique des électrons, dans un des deux îlots qui traverseraient ensuite la molécule pour aller sur l’autre îlot non-chargé. Plusieurs contraintes techniques et questions scientifiques sont liés à cette approche et c’est dans ce cadre précis que s’inscrit mon travail de thèse.

Le défi scientifique pour l’élaboration de ce système de mesure est que l’épaisseur des îlots métalliques doit être contrôlée à l’échelle de la monocouche atomique pour pouvoir imager par microscopie champ proche la molécule située dans la jonction. La seule technique permettant l’observation de la molécule connectée et de sa charge éventuelle sur substrat isolant est la microscopie à force atomique en mode non contact (NC-AFM) couplée à la sonde de Kelvin (KPFM) sous ultra vide (UHV) pour laquelle le Groupe NanoSciences est un des leaders mondiaux.

Dans notre équipe, un projet visant à créer un dispositif de mesure des propriétés électroniques d’une molécule unique entièrement réalisé sous ultra-vide a vu le jour il y a maintenant une décennie [14,15]. Ce dispositif repose sur l’utilisation d’une surface semi-conductrice à grand gap,

le nitrure d'aluminium, sur laquelle est déposée une série de quatre électrodes. Ces électrodes font la jonction entre une molécule, positionnée à l'intersection des quatre nano-électrodes à l'aide de la pointe AFM et des micro-peignes permettant les mesures ex situ, voir figure (2). Le Groupe Nanosciences a regroupé les outils technologiques dans une usine sous ultra vide, la DiNaMo UHV Factory, qui sera décrite ultérieurement.

La difficulté scientifique majeure dans la mesure des propriétés électroniques d'une molécule ou d'un film moléculaire connecté à un ou plusieurs nano-îlots métalliques est de stabiliser la charge dans ces nano-îlots pendant un temps suffisamment long pour pouvoir effectuer diverses manipulations. L'objectif de cette thèse est une étude sur le confinement et le transfert de charges dans les systèmes nano-îlots Au sur AlN, des nanocristaux Au sur SiO<sub>2</sub> et l'étude de la structure des nano-îlots de graphène sur SiC.

**Le chapitre I** est consacré à la présentation de l'usine sous ultra-vide DUF ainsi que les techniques utilisées au cours de cette thèse : la croissance épitaxiale par jets moléculaires (EJM), la diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED), la microscopie à force atomique en mode non-contact (NC-AFM) et la microscopie par sonde de Kelvin (KPFM).

**Le chapitre II** présente la croissance par EJM de films minces d'AlN sur substrat 4H-SiC(0001), ainsi que la croissance de trois métaux : l'indium (In), l'argent (Ag) et le magnésium (Mg) sur la surface d'AlN(0001) reconstruite (2×2)-N<sub>ad</sub>. Les études NC-AFM ont permis de mettre en évidence les différentes modes de croissance de ces métaux.

**Le chapitre III** traite de la croissance de l'or sur AlN(0001) reconstruite (2×2)-N<sub>ad</sub> qui donne lieu à la formation de nano-îlots d'or d'une monocouche atomique d'épaisseur. Une étude approfondie basée sur les résultats expérimentaux (NC-AFM/KPFM) présente le contrôle de la charge d'un nano-îlot d'or. La technique de mesure et de transfert de charges électriques pour les deux polarités négative et positive sera démontrée.

**Le chapitre IV** expose la préparation et la caractérisation des échantillons, ainsi que le contrôle de la charge des nano-îlots d'or épais de plusieurs nm sur SiO<sub>2</sub>. Ces nano-îlots ont servi de système modèle pour développer la théorie d'injection de charge dans les îlots en NC-AFM. Les mécanismes de charge des îlots seront expliqués grâce à un modèle numérique basé sur le transfert de charge par émission de champ.

**Le chapitre V** présente l'étude NC-AFM/KPFM des couches de graphène obtenues par sublimation à haute température de 6H-SiC(0001). La mesure des hauteurs réelles de trois types de graphène, ZLG (Zero Layer Graphene), monolayer graphene (MLG) et QFMLG (Quasi-Free-Standing-Monolayer Graphene) sera expliquée ainsi que la mesure du travail de sortie de chaque couche. Ces mesures de hauteur serviront à l'identification des nano-îlots de graphène élaborés par CVD sur un substrat de 6H-SiC(0001). Deux différents types de nano-îlots de graphène se-

ront identifiés, EMLG/SiC et EMLG/ZLG.

Finalement, **le dernier chapitre** résume les résultats présentés dans cette thèse, et permet de discuter des perspectives de ce travail de thèse.



# Chapitre I

## Techniques et méthodes expérimentales

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>18</b>
<b>I.1 La DiNaMo UHV Factory (DUF)</b> . . . . .	<b>18</b>
I.1.1 Le bâti de croissance (MBE) . . . . .	18
I.1.2 Le bâti RT-AFM . . . . .	20
<b>I.2 Epitaxie par jets moléculaires</b> . . . . .	<b>21</b>
I.2.1 Principe . . . . .	21
I.2.2 Processus de croissance . . . . .	22
<b>I.3 Diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED)</b> <b>24</b>	<b>24</b>
I.3.1 Principe . . . . .	24
I.3.2 Reconstructions de surface et clichés RHEED . . . . .	24
<b>I.4 Microscopie à force atomique</b> . . . . .	<b>26</b>
I.4.1 Principe de fonctionnement . . . . .	26
I.4.2 Les modes de l'AFM . . . . .	28
I.4.3 AFM sous UHV en mode non-contact . . . . .	29
<b>I.5 Microscopie à Sonde de Kelvin</b> . . . . .	<b>32</b>
I.5.1 Fonctionnement . . . . .	34
I.5.2 la boucle de régulation du KPFM . . . . .	36

---

## Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées pendant cette thèse : l'usine sous ultra-vide DUF, la microscopie à force atomique en mode non contact (NC-AFM) et la microscopie à sonde Kelvin (KPFM).

### I.1 La DiNaMo UHV Factory (DUF)

Au CEMES, le bâtiment « Picolab », rassemble l'ensemble des équipements et des compétences nécessaires aux pico-technologies. Ce bâtiment a été conçu pour filtrer les vibrations mécaniques et électriques. Il existe deux salles blanches dans ce bâtiment.

Un équipement spécial, appelé DiNaMo UHV Factory (DUF) ou usine sous ultra-vide a été développé pendant 12 ans au sein du Groupe Nanosciences, permettant d'élaborer et de caractériser des échantillons sous UHV (Ultra High Vacuum) ( $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  Torr) (Fig. I.1). Cette « usine » est longue de 7,5 mètres et rassemble cinq postes de travail reliés entre eux au moyen d'un tube de transfert sous UHV. La DUF a été conçue pour l'élaboration de nano-électrodes connectées à une molécule unique. Elle est composée d'un bâti de croissance par épitaxie par jets moléculaires (MBE), d'un spectromètre de masse modifié en évaporateur moléculaire, d'une chambre de préparation, d'un microscope Omicron STM/AFM fonctionnant à température ambiante (RT-STM/AFM) et d'un microscope Omicron STM/AFM modifié fonctionnant initialement à température variable (VT-STM/AFM). Les cinq postes de la DUF sont reliés entre eux par un chariot radio-contrôlé qui circule le long du tube de la DUF. La particularité de la DUF est que l'échantillon est transféré du bâti de croissance où il est créé vers les autres postes de travail tout en restant sous UHV.

#### I.1.1 Le bâti de croissance (MBE)

Le bâti de croissance (Fig. I.2) est équipé d'un canon RHEED (dont on détaillera le principe dans la partie suivante), de neuf cellules d'effusion (contenant Ga, Al, In, Si, Mg, Ag, Au, H<sub>2</sub> et une vide) dont une en position axiale pour les dépôts stencils et d'une jauge Bayard-Alpert permettant la mesure de flux. Il est aussi équipé d'une pompe ionique (pompage : 1200 l/s) et d'une turbopompe de capacité de pompage de 2800 l/s couplée à une pompe primaire de type Roots (pompage : 600 m<sup>3</sup>/h). La température des cellules est contrôlée à l'aide d'une interface graphique EYCON avec écran tactile. Cette interface permet l'accès à tous les paramètres de la MBE : ouverture/fermeture des vannes et des caches des cellules ou du porte-échantillon, contrôle du flux de NH<sub>3</sub>, mesure de la température du bâti, etc. Durant la croissance, le bâti est refroidi à l'aide d'azote liquide afin de maintenir une pression résiduelle proche de  $10^{-10}$  Torr, limitant ainsi l'incorporation de molécules étrangères qui nuiraient à la qualité de la couche épitaxiée. L'échantillon est positionné à l'intérieur du bâti sur un manipulateur deux axes ( $\theta$ ;  $z$ ), permettant sa mise en rotation durant la croissance pour une répartition plus homogène des

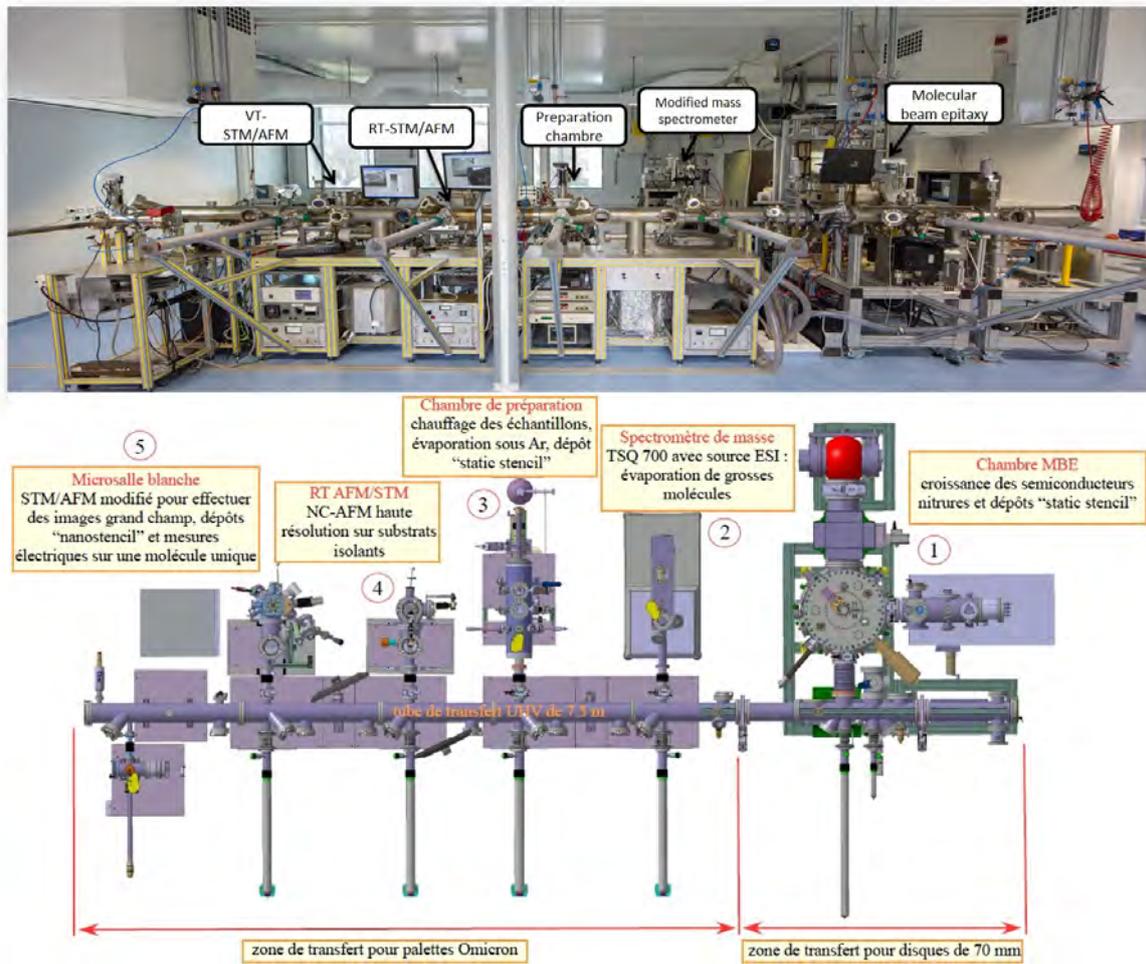


FIGURE I.1 – La DiNaMo UHV Factory, « DUF », composée de cinq postes de travail reliés entre eux par un tube sous UHV.

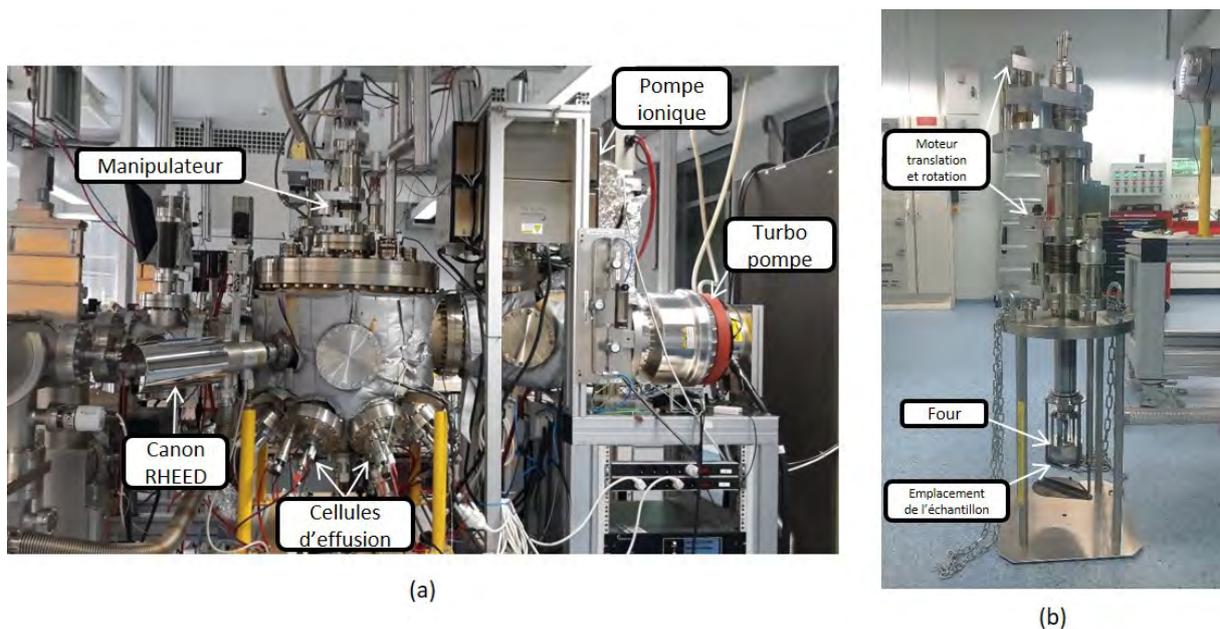


FIGURE I.2 – (a) Bâti de croissance et (b) son manipulateur

éléments. Le four, situé au-dessus de l'échantillon, permet d'atteindre une température maximum de 1100 °C sur l'échantillon. Des caches sont situés sur chaque cellule, obstruant leur ouverture, afin de pouvoir conserver les cellules à température d'évaporation sans contaminer l'échantillon ou le bâti. Un cache est également situé sous le porte-échantillon pour permettre de protéger le substrat lorsque cela est nécessaire.

### I.1.2 Le bâti RT-AFM

Le bâti du microscope RT-STM/AFM est fixé sur une plaque en marbre posé sur quatre pieds en Sylomer, qui filtrent et amortissent les vibrations. La figure (I.3) montre le microscope utilisé durant cette thèse. C'est un microscope Omicron STM/AFM fonctionnant sous UHV à température ambiante [14]. L'ensemble est équipé d'un pompage ionique et d'un pompage à sublimation de titane. La pression dans ce microscope est de l'ordre de  $5 \times 10^{-11}$  Torr. En plus, le microscope est découplé mécaniquement du reste de l'équipement par un raccord UHV flexible à coupelles soudées. Il est important d'obtenir une grande stabilité lors des acquisitions des images de la surface des échantillons. C'est pour cette raison que la tête du microscope est suspendue par des ressorts couplés à un amortissement par courants de Foucault induits dans des plaques de cuivre positionnées à proximité d'aimants. Le contrôle du microscope est effectué au moyen d'une électronique SPECS-Nanonis. Elle permet notamment de créer des interfaces de contrôle personnalisés à l'aide du logiciel de programmation Labview.

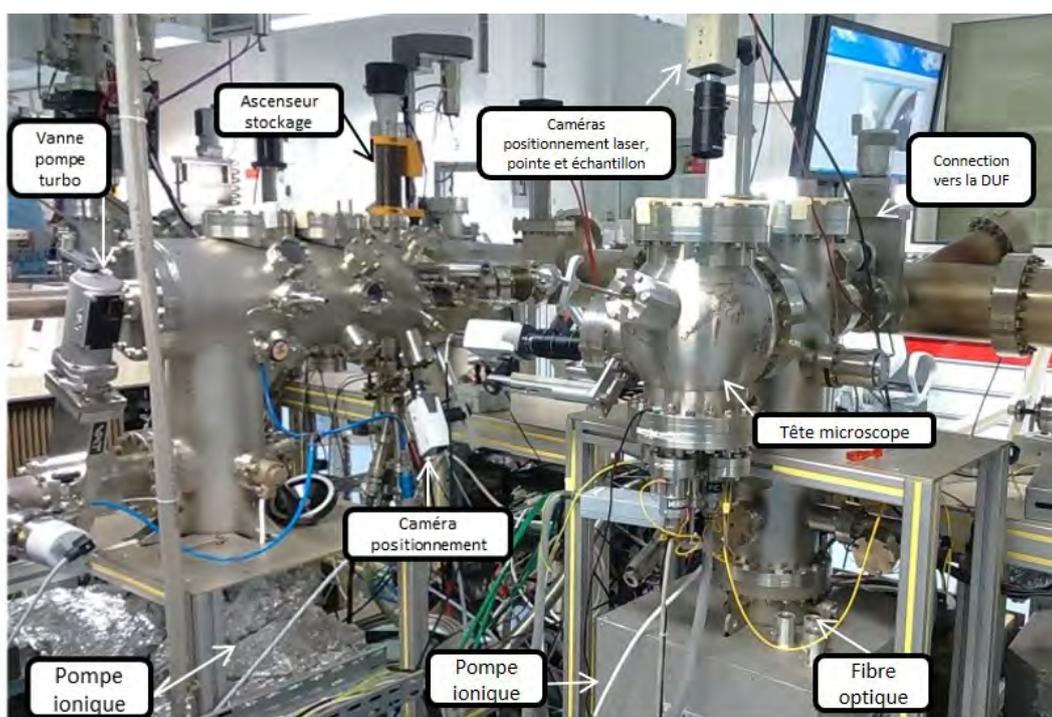


FIGURE I.3 – Chambre de préparation et le microscope Omicron RT-STM/AFM.

## I.2 Epitaxie par jets moléculaires

### I.2.1 Principe

Le terme « épitaxie » (du grec "épi" qui signifie "par-dessus" et "taxie" qui signifie "ordre") fut proposé dans les années 30 par le minéralogiste français L. Royer pour désigner la juxtaposition régulière de deux espèces cristallines. L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) (ou Molecular Beam Epitaxy, MBE) est une méthode de croissance dans un environnement ultravide ( $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  Torr) basée sur la réaction de flux moléculaires sur un substrat, permettant l'empilement de couches dont l'épaisseur peut varier du nanomètre à quelques microns. L'EJM permet de réaliser la croissance épitaxiale de couches fines de semiconducteurs, métaux ou isolants. Pour assurer une diffusion des espèces sur la surface du substrat, les vitesses de croissance typiques sont souvent inférieures à la monocouche par seconde, ce qui permet d'obtenir des surfaces de faible rugosité. On utilisera le terme homo-épitaxie si le matériau déposé est le même que le substrat et, dans le cas contraire, on parlera d'hétéroépitaxie.

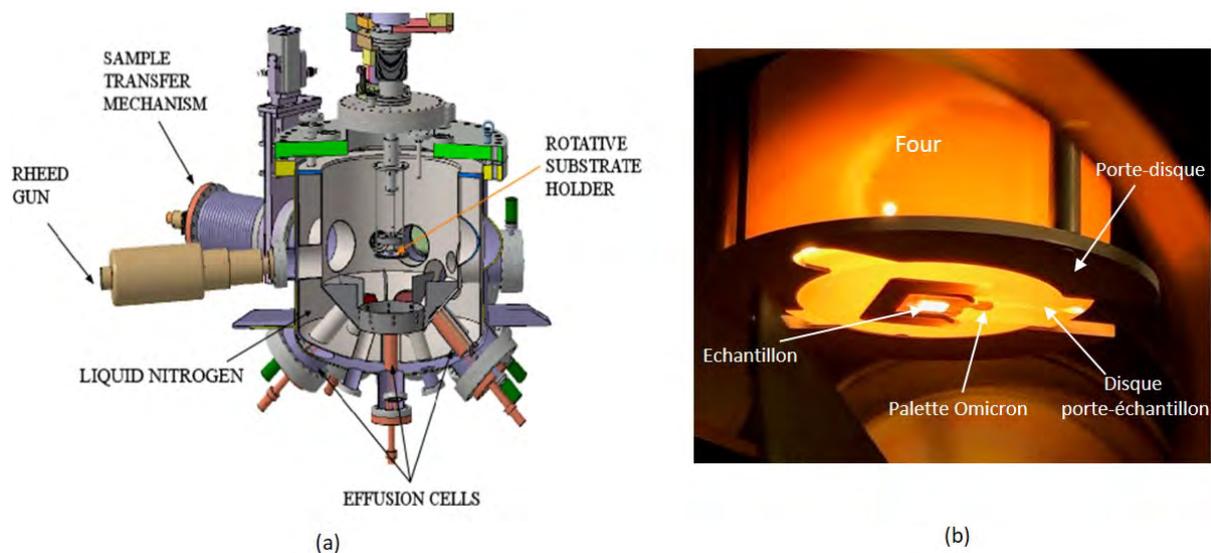


FIGURE I.4 – (a) Schéma du bâti de croissance EJM. (b) Photo du four durant une croissance : l'échantillon est fixé sur une palette Omicron, positionnée sur un disque porte-échantillon.

Les jets moléculaires provenant des cellules d'effusion contenant les éléments à déposer sont dirigés vers la surface du substrat qui est à une température appropriée pour l'épitaxie. En général, une partie de l'énergie des particules est perdue au moment de frapper la surface, ce qui fait qu'elles restent temporairement adsorbées. Le temps d'adsorption dépend de la température à laquelle se trouve la surface. Il peut être très court si la température est très élevée. Pendant cette phase d'adsorption, les atomes peuvent migrer sur la surface pour chercher un site favorable d'incorporation. Soit ils rejoignent d'autres atomes, soit ils vont s'incorporer au bord d'une marche déjà existante. La température du substrat est le paramètre essentiel activant les différents phénomènes qui se produisent à la surface durant une croissance. Pour la croissance du

nitrure d'aluminium, les atomes d'azote sont fournis par introduction direct d'un gaz précurseur : l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Le flux d'ammoniac s'exprime en sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) : dans nos conditions expérimentales, une quantité de 110 sccm équivaut à une pression de  $10^{-5}$  Torr dans le bâti de croissance.

La figure (I.4 a) présente un schéma de la chambre de croissance EJM. L'échantillon est placé sur un four radiatif au centre du bâti (Fig. I.4 b), et les cellules sont orientées en direction du substrat au point de convergence des flux. La température de l'ensemble disque-palette-échantillon est mesurée par un thermocouple situé au niveau du porte-disque (Fig. I.4 b). Un pyromètre infrarouge ex-situ permet également de mesurer la température de l'échantillon avec plus de précision. La température maximale atteinte par le four est de l'ordre de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondant à une température de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  pour l'échantillon.

### I.2.2 Processus de croissance

L'épitaxie est le dépôt d'une couche ordonnée sur un substrat monocristallin. Dans le cas de matériaux III/V, l'épitaxie consiste à faire interagir sous ultra-vide les éléments III et V. Les éléments III se condensent sur le substrat, et leur réévaporation est quasiment nulle, les éléments V n'étant incorporés que pour assurer la stoechiométrie de la couche en croissance. Cela implique que les éléments V sont en excès. En effet, l'épitaxie nécessite également que le matériau qui pousse soit ordonné, et donc que les espèces s'incorporent dans les sites qui leur correspondent dans le cristal. Les mécanismes de surface sont donc déterminants.

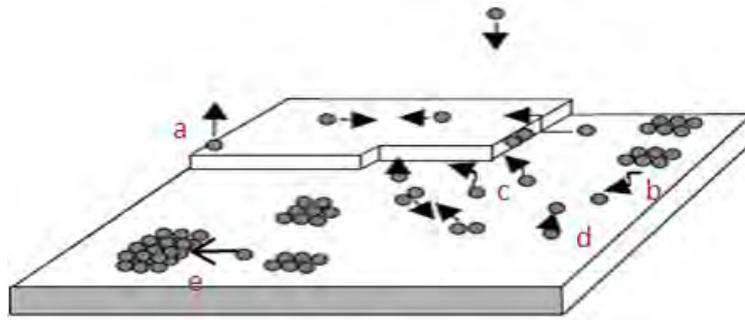


FIGURE I.5 – Mécanismes de surface, (a) Désorption des atomes non incorporés. (b) Dissociation. (c) Incorporation en bords de marche. (d) Diffusion des adatoms sur la surface. (e) Nucléation.

La figure (I.5) représente les différents processus qui peuvent avoir lieu à la surface pendant la croissance. Au cours de la croissance, les atomes déposés sur le substrat sont dans un premier temps adsorbés physiquement (seules les forces de Van der Waals entrent alors en jeu). Pour une température de substrat donnée, les atomes ont une certaine mobilité : ils diffusent sur la surface (d) avant de s'incorporer dans le cristal. Cette incorporation peut avoir lieu au bord d'une marche atomique (c), ou mener à la nucléation d'un îlot sur la surface (e). Il existe une probabilité non nulle que l'atome désorbe avant d'avoir pu s'incorporer (a). L'importance des phénomènes de diffusion de surface vient de la capacité des adatoms à s'incorporer sur le site

le plus favorable pour obtenir une bonne qualité du cristal. La température de croissance qui fournit l'énergie nécessaire à la diffusion est donc un paramètre très important.

### I.2.2.1 Modes de croissance en hétéroépitaxie

Dans le cas de la croissance d'un matériau en désaccord de maille avec le substrat, il faut prendre en compte plusieurs paramètres pour bien comprendre les différents modes de croissance. Ces paramètres sont les énergies de surface  $\gamma$ , le désaccord des paramètres de maille et les coefficients élastiques du matériau déposé qui détermineront l'énergie élastique stockée dans la couche. Au début de la croissance, l'énergie élastique du système est faible, puisque la couche déposée est très fine. Par conséquent, ce sont les énergies de surface et d'interface qui vont diriger la morphologie de la couche. Dans la plupart des cas observés, la croissance des couches minces peut s'effectuer suivant l'un des trois modes suivant : Frank-Van der Merwe, Volmer-Weber et Stranski-Krastanov. Ces trois modes (Fig.I.6), dépendent de l'énergie libre de surface du substrat  $\gamma_s$ , du matériau déposé  $\gamma_m$  et de l'énergie d'interface  $\gamma_i$ .

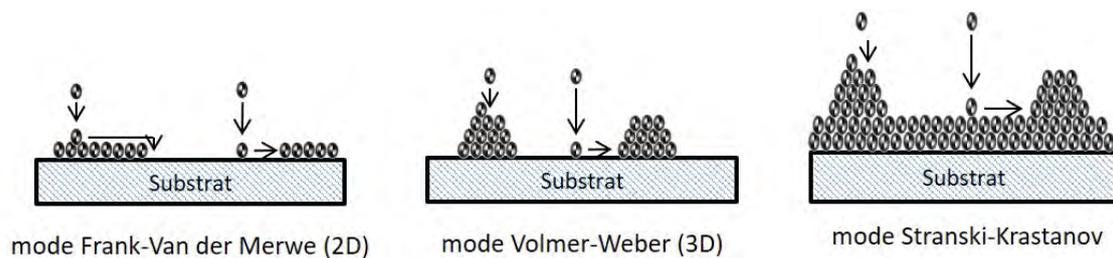


FIGURE I.6 – Schémas des trois modes de croissance. À gauche, croissance couche par couche. Au centre, croissance en îlots. À droite, croissance d'une couche puis îlots.

Les trois modes sont :

1 - Le mode bidimensionnel (2D) dit croissance de type Frank-Van der Merwe (couche par couche). Dans le cas d'une croissance 2D idéale, la croissance de la couche N ne se fait que lorsque la couche (N-1) a été totalement remplie. La surface reste alors atomiquement plane, ici  $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i > 0$ .

2 - Le mode de croissance tridimensionnel (3D) ou Volmer-Weber. Dans ce cas, les atomes de la phase vapeur, en se condensant sur la surface du substrat, peuvent nucléer et former des îlots 3D. Ce mode apparaît quand les atomes sont plus fortement liés entre eux qu'ils ne le sont avec le substrat, ici  $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i < 0$ .

3 - Le mode Stranski-Krastanov (combinaison des deux modes précédents). La croissance débute couche par couche puis, au-delà d'une certaine épaisseur critique, elle devient 3D, ici  $\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i \sim 0$ .

## I.3 Diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED)

### I.3.1 Principe

La diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante, Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) permet de contrôler in situ l'état de la surface (Fig. I.7). Les diagrammes de diffraction donnent en direct des informations sur la rugosité de la surface, et sur les reconstructions de surface. Le système de diffraction RHEED est composé d'un canon à électrons, d'un écran phosphorescent et d'une caméra (CCD). Les électrons sont accélérés avec une tension de 15 keV, le faisceau interagit avec la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence rasant de 1 à 3 ° pour être en partie diffusé, le reste étant transmis, réfléchi ou diffracté.

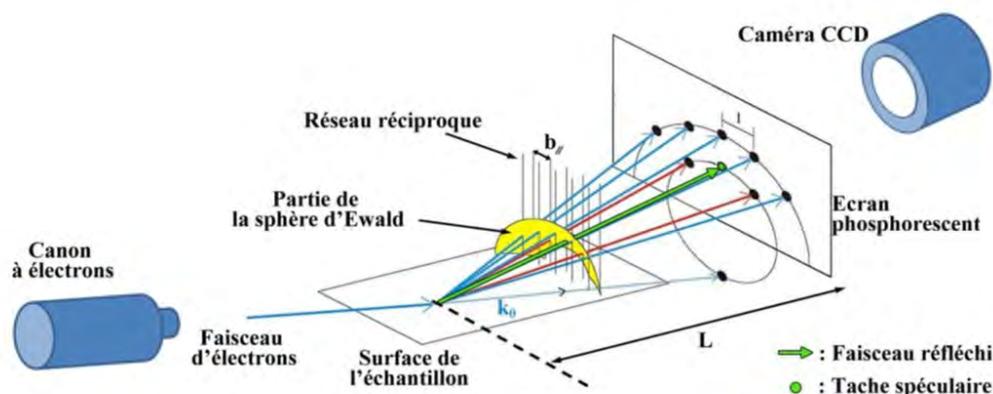


FIGURE I.7 – Schéma du système RHEED et principe de diffraction de surface. Construction de l'image de diffraction en supposant un appareillage parfait. Une sphère d'Ewald infiniment fine et une surface parfaite (tiges infiniment fines). Les points noirs indiquant les points d'interaction des tiges avec la sphère, et les taches de diffraction correspondantes sur l'écran.

### I.3.2 Reconstructions de surface et clichés RHEED

L'incidence rasante du faisceau d'électrons permet de ne sonder que quelques monocouches sous la surface. Le réseau de la partie sondée est assimilé à un réseau 2D. Le réseau réciproque est alors composé de tiges perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Dans la pratique, le faisceau d'électrons incidents présente une dispersion en longueur d'onde, ainsi qu'une légère divergence. En raison de ces deux imperfections, la sphère d'Ewald a une épaisseur non nulle. L'intersection des droites du réseau réciproque avec cette sphère d'Ewald conduit donc à des bâtonnets verticaux. De plus, les droites du réseau réciproque ne sont pas infiniment fines, l'élargissement de ces droites provenant de l'agitation thermique, de la taille finie des terrasses et de la longueur de cohérence du faisceau. Le cliché de diffraction correspond donc à des raies de diffraction d'épaisseur non nulle.

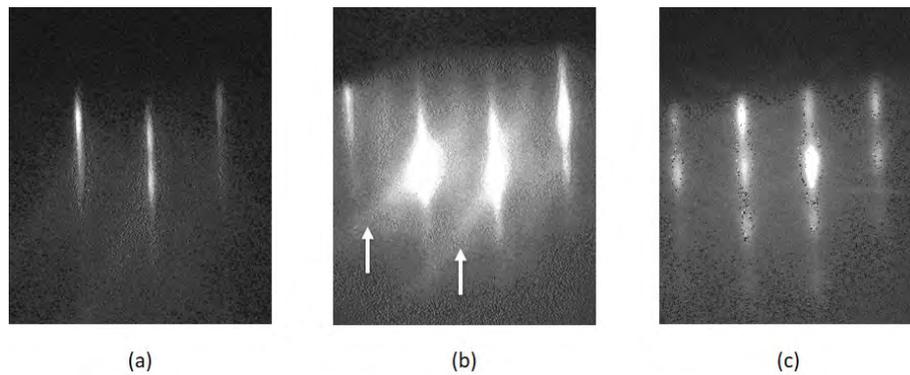


FIGURE I.8 – Clichés de diffraction RHEED dans des différents cas. (a) surface 2D rugueuse, (b) 2D plane (les flèches blanches indiquent une très bonne qualité cristalline et une bonne planéité), (c) 3D.

Différents paramètres peuvent être pris en compte pour évaluer la qualité de la surface. Si la surface est monocristalline mais légèrement rugueuse à l'échelle atomique, le diagramme RHEED présente des raies de diffraction comme sur la figure (I.8 a). Dans le cas d'une surface lisse à l'échelle atomique, on observe aussi sur les clichés RHEED des lignes claires plus ou moins larges, verticales ou obliques, additionnées aux raies de structure, pointées par les flèches sur la figure (I.8 b). Ces lignes sont dues à la canalisation des électrons dans le réseau direct de la surface. Elles n'apparaissent que dans le cas d'une couche présentant à la fois une très bonne qualité cristalline et une bonne planéité [16]. Ces bandes sont appelées lignes de Kikuchi. Quand la surface est rugueuse (des îlots 3D), la diffraction se fait en transmission à travers les rugosités, et les clichés RHEED sont constitués de taches (taches de Bragg) correspondant aux différents plans du réseau 3D direct, (Fig. I.8 c). Enfin, le fond diffus présent entre les raies de diffraction est lié à l'élargissement des tiges du réseau réciproque. Plus ce fond diffus est intense, plus la surface est rugueuse à l'échelle atomique.

On peut obtenir une image en positionnant une rangée de lignes du réseau réciproque perpendiculairement au faisceau incident, c'est-à-dire aligner le faisceau incident avec une rangée atomique dans l'espace direct. On obtient plusieurs clichés de diffraction en tournant l'échantillon par rapport au faisceau incident, c'est-à-dire à chaque fois qu'on s'aligne avec une rangée atomique, (Fig. I.9 a). La distance entre ces rangées est inversement proportionnelle à la distance entre les raies du diagramme RHEED. La mesure de l'angle entre les différents clichés, accompagnée de l'écart entre les raies pour chaque direction, permet de construire le réseau réciproque ainsi que le réseau direct.

Dans le cas où l'échantillon d'AlN(0001) présente une reconstruction de surface avec une maille  $n$  et  $m$  fois plus grande que la surface non reconstruite suivant les axes  $[01\bar{1}0]$  et  $[12\bar{3}0]$ , des sous-réseaux composés de  $n - 1$  et  $m - 1$  raies dites "secondaires" suivant les directions  $[01\bar{1}0]$  et  $[12\bar{3}0]$  respectivement sont formés sur le cliché RHEED (Fig. I.9 b).

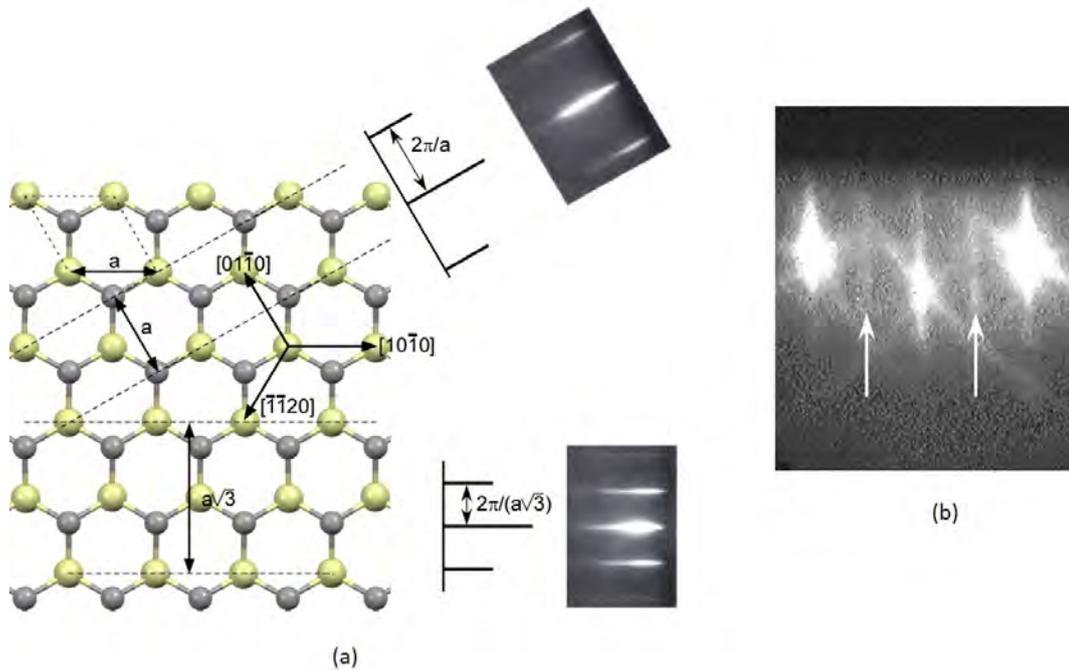


FIGURE I.9 – (a) Schéma de clichés RHED obtenus suivant les directions  $[01\bar{1}0]$  (haut) et  $[12\bar{3}0]$  (bas) d'un réseau hexagonal. (b) Cliché RHED d'une surface reconstruite  $(2 \times 2)$  d'AlN suivant la direction  $[01\bar{1}0]$ . Les flèches blanches pointent les raies secondaires de la reconstruction  $(2 \times 2)$ .

## I.4 Microscopie à force atomique

### I.4.1 Principe de fonctionnement

La microscopie à force atomique, est une technique de microscopie en champ proche développée en 1986 par Binnig, Quate et Geber [17]. La technique consiste à approcher une pointe extrêmement fine à proximité de la surface, et d'utiliser comme principe physique l'interaction locale entre la pointe et la surface. Le microscope à force atomique (AFM) permet d'obtenir des images allant jusqu'à la résolution atomique sur différents types de surface : conductrices, semi-conductrices ou isolantes. L'avantage principal de cette technique vient du fait qu'on peut travailler facilement dans différents environnements : à l'air, en milieu liquide et même sur des organismes vivants ou biologiques ou sous UHV, comme dans notre cas.

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un levier et la surface d'un échantillon. Dans le cas d'un AFM à détection optique, la déflexion induite par ces forces est détectée au moyen d'un faisceau laser envoyé à l'arrière du cantilever et réfléchi en direction d'une photodiode à quatre quadrants (Fig. I.10). Pour avoir accès à la topographie de la surface, il est nécessaire d'inventorier les forces en présence et de comprendre leur action sur le mouvement de la pointe. Selon la distance pointe-substrat, plusieurs forces interviennent. Les forces peuvent se classer en deux catégories : les forces à longue portée ( $> 100$  nm) qui sont les interactions de Van der Waals et les forces électrostatiques, et les forces à courtes portée ( $< 1$  nm) comme les forces chimiques

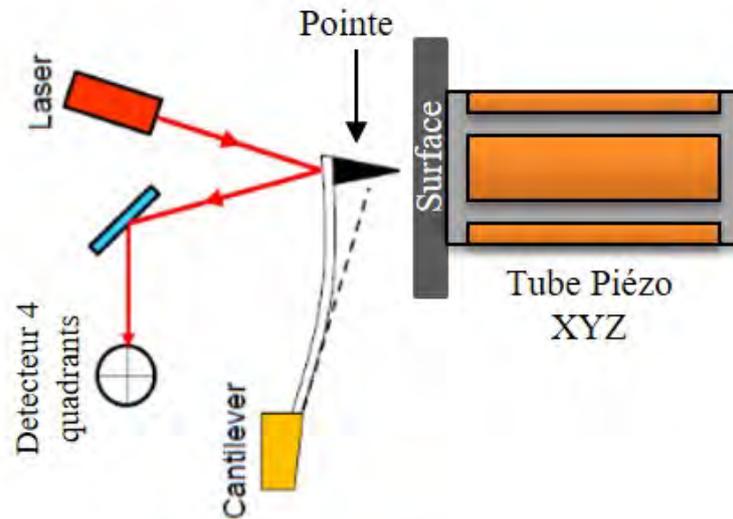


FIGURE I.10 – Schéma de la détection optique d'un NC-AFM. La déflexion du cantilever est mesurée à l'aide du faisceau laser réfléchi sur la face arrière de la pointe et du détecteur quatre quadrants. Le tube piézoélectrique permet de déplacer de façon tridimensionnelle l'échantillon.

et répulsives. La figure (I.11) montre les valeurs ainsi que les forces dominantes en fonction de la distance pointe-surface sous ultra-vide.

#### Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques (courbe bleue (Fig. I.11)) sont à longue portée et sont attractives. Il est possible de compenser les forces électrostatiques de surface grâce au mode KPFM qui sera décrit dans la section suivante.

#### Forces de van der Waals

Les forces de van der Waals (courbe rouge (Fig. I.11)) sont des forces attractives à longue portée agissant sur des distances comprises entre 1 et 100 nm. Elles ont pour origine trois interactions dipolaires différentes : l'interaction entre dipôles permanents, l'interaction dipôle permanent-dipôle induit et l'interaction dipôle induit-dipôle induit qui correspond à la polarisation instantanée créée par les fluctuations de la densité électronique autour du noyau. Les interactions de van der Waals sont plus faibles que les forces électrostatiques.

#### Forces chimiques

Les forces chimiques sont des forces à courte portée attractive et interviennent lorsque la distance pointe-surface est inférieure à 1 nm. Ce sont ces forces qui sont responsables de la résolution atomique en AFM.

#### Forces répulsives

Les forces répulsives, s'établissent pour des distances très faibles et sont liées à la répulsion coulombienne et à l'impossibilité de l'interpénétration des orbitales électroniques (principe d'exclusion de Pauli).

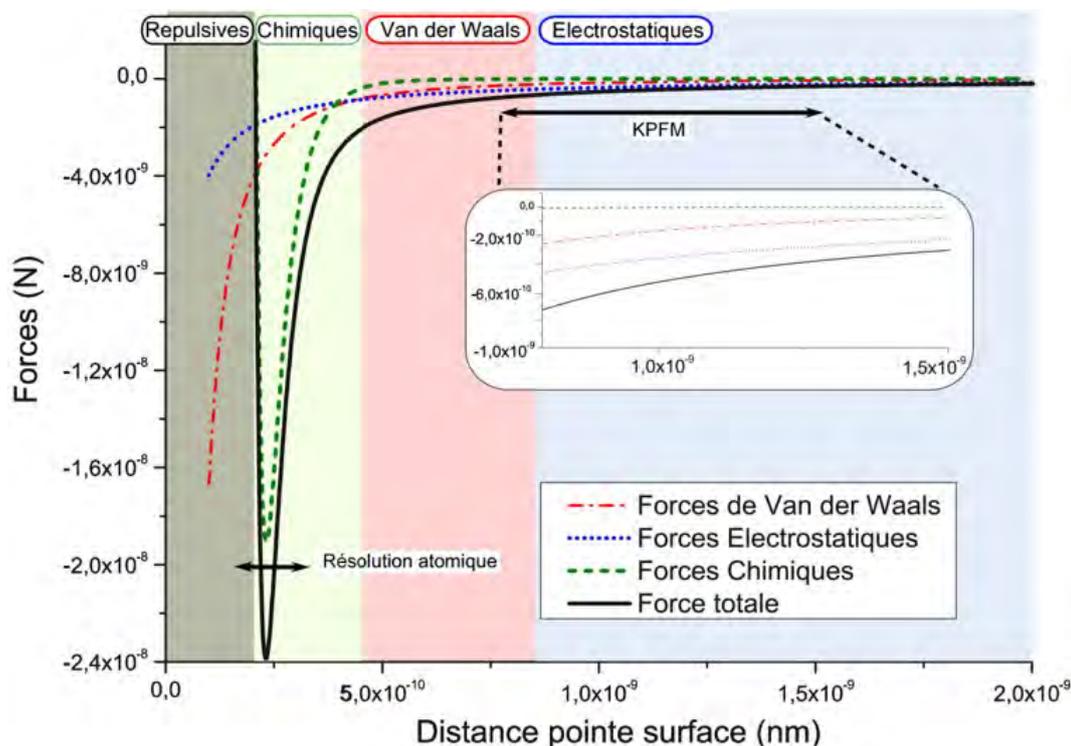


FIGURE I.11 – Dépendance en distance entre la pointe et la surface, (a) des différentes forces mesurées, avec les zones des forces dominantes. Tiré de [18].

#### I.4.2 Les modes de l'AFM

Il existe deux principaux modes de l'AFM : le mode statique et le mode dynamique. En mode statique, la pointe est en contact avec la surface en permanence durant le balayage, pendant que la boucle de régulation de la distance pointe-surface maintient constante la déflexion du cantilever et donc la force qui s'exerce entre la pointe et la surface. En mode de fonctionnement dynamique, le cantilever oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, et la force entre la pointe et la surface est également régulée. Quatre variables caractérisent l'oscillation du cantilever : la fréquence de vibration à la résonance  $f_0$ , l'amplitude d'oscillation  $A$ , le facteur de qualité  $Q$  et le déphasage entre l'oscillation et l'excitation  $\varphi$ .

Il y a deux modes de fonctionnement dynamiques : le mode modulation d'amplitude (AM-AFM) ou tapping [19, 20] et le mode modulation de fréquence appelé également non-contact (NC-AFM) [21–23]. Dans le premier mode, la pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, et l'amplitude et la phase sont maintenues constantes en ajustant la distance pointe-surface à l'aide de boucles de régulation. Le second mode, dit non-contact a été développé pour pouvoir fonctionner en détectant des variations de fréquence de résonance sans qu'il y ait contact entre la pointe et la surface. Dans ce mode, l'amplitude et le déphasage sont maintenus constants par deux boucles de régulation, et la distance pointe-surface est ajustée afin de maintenir constante le décalage  $\Delta f$  entre la fréquence de résonance  $f_0$  du cantilever loin de la surface et sa fréquence de résonance lorsqu'il est en interaction avec la surface. Ce mode et son principe

de fonctionnement seront brièvement expliqués dans la section suivante.

### I.4.3 AFM sous UHV en mode non-contact

À l'origine, ce mode a été introduit en 1991 par Albrecht *et al.*. Il a pris son essor à partir de 1995 après la démonstration de sa capacité à obtenir un contraste à l'échelle atomique sur la reconstruction (7×7) du silicium (111) [24]. Le mode non-contact de l'AFM présente de nombreux avantages. Il est l'unique mode en AFM dynamique compatible avec l'environnement UHV [25], et il peut être utilisé dans d'autres conditions. Ce mode a permis d'obtenir la résolution atomique sur tout type d'échantillons tels que des surfaces métalliques, semi-conductrices et isolantes.

Loin de la surface, la pointe oscille à sa fréquence propre de résonance  $f_0$  avec une amplitude maintenue constante  $A_0$ . Lorsque la pointe s'approche de la surface, cette fréquence de résonance  $f_0$  est modifiée sous l'influence des interactions pointe-surface décrites précédemment. Un décalage en fréquence  $\Delta f(t) = f(t) - f_0$  de la fréquence d'oscillation vers des valeurs inférieures à  $f_0$  est observé ( $\Delta f(V) < 0$ ). Expérimentalement, pour obtenir une image topographique le décalage en fréquence  $\Delta f$  est maintenu constant durant le balayage au-dessus de la surface. En ajustant la distance entre la pointe et la surface par le biais d'un tube piézoélectrique et en enregistrant la tension appliquée sur ce tube, une image topographique pourra être réalisée.

Durant cette thèse, les surfaces sont caractérisées dans le mode NC-AFM en modulation de fréquence. En faisant quelques simplifications, la dynamique de la sonde oscillante peut être assimilée à un oscillateur harmonique en présence d'un champ de forces externe. La sonde sera modélisée comme un oscillateur harmonique amorti ponctuel avec masse effective  $m^*$ , une constante de ressort  $k$  et un coefficient d'amortissement  $\gamma$  introduit par Giessibl [22]. L'équation générale de cet oscillateur est la suivante :

$$m^* \ddot{z} = -kz - \gamma + F(t) \quad (\text{I.1})$$

La fréquence de résonance avec  $2\pi f_0 = \omega_0$  est :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (\text{I.2})$$

et le coefficient d'amortissement est :

$$\gamma = \frac{m^* \omega_0}{Q} \quad (\text{I.3})$$

avec  $Q$  étant le facteur de qualité. Sous UHV, ce facteur prend des valeurs élevées à cause de la disparition des frottements dans à l'air.

Pour chaque image NC-AFM acquise, le décalage en fréquence  $\Delta f$  et l'amplitude d'oscillation pic à pic sont donnés. Ces paramètres permettent d'estimer la distance relative pointe-surface. Avec une même pointe, la distance pointe-surface pour une image obtenue à  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$  et  $A$

= 5 nm sera plus grande que pour une image réalisée à  $\Delta f = -50$  Hz et  $A = 5$  nm. De la même façon,  $z$  sera plus petit pour  $\Delta f = -5$  Hz et  $A = 5$  nm que pour  $\Delta f = -5$  Hz et  $A = 2$  nm. On peut comparer les forces qui s'appliquent sur la pointe pour deux images en utilisant la relation suivante :

$$A_1^{\frac{3}{2}} \Delta f_1 = A_2^{\frac{3}{2}} \Delta f_2 \quad (\text{I.4})$$

Le mode non-contact est sensible au gradient de la force  $\frac{\partial F}{\partial z}$  tel que :

$$\frac{\Delta f}{f_0} \simeq -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (\text{I.5})$$

Giessibl a montré qu'il était possible de calculer le décalage en fréquence grâce à la relation [26] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{A_0 k \pi} \int_0^{2\pi} F[d_0 + A_0 \sin(2\pi f t)] \sin(2\pi f t) dt \quad (\text{I.6})$$

Où  $d_0$  est la distance minimale d'approche. La relation (I.6) est applicable pour n'importe quelle amplitude d'oscillation en respectant la condition  $\frac{\Delta f}{f_0} \ll 1$ .

#### 1.4.3.1 Les boucles de régulations du NC-AFM

L'AFM en mode non-contact repose sur l'utilisation de 3 boucles de régulation, (Fig. 1.12). Ces boucles servent à maintenir constants le décalage en fréquence  $\Delta f$ , l'amplitude  $A$  et le déphasage  $\varphi$  entre l'excitation et l'oscillation. Le signal d'entrée des boucles est donné par la photodiode, et il est du type sinusoïdal  $z(t) = A(t) \sin(w(t)t)$  modulé en amplitude et en fréquence. Les trois boucles sont : une boucle PLL (Boucle à verrouillage de phase, Phase Locked Loop), une boucle AGC (contrôleur Automatique de Gain) et ADC (Contrôleur Automatique de Distance). À l'aide du signal sinusoïdal, toutes les informations fournies par le NC-AFM sont extraites et l'oscillation est maintenue, en réinjectant le signal d'excitation du cantilever ( $e(t)$ ) et le signal de variation de la distance pointe-surface ( $D(t)$ ) à des excitateurs en céramique piézoélectrique.

##### La boucle PLL

Elle ajuste en permanence une fonction sinusoïdale  $Ref(t)$  au signal  $z(t)$  de même fréquence et fixe sa phase  $\varphi$  de façon à maintenir un déphasage  $\Delta\varphi$  de  $\pi/2$ , avec le signal exciteur du cantilever [27]. Cette boucle extrait et transmet à la boucle ADC le décalage en fréquence  $\Delta f(t) = f(t) - f_0$  en temps réel.

##### La boucle AGC

Elle a pour rôle de maintenir l'amplitude d'oscillation du cantilever à l'amplitude de consigne  $A_c$  fixée par l'opérateur, en délivrant un signal de dissipation  $W(t)$  qui est calculé via une boucle de régulation PI (Proportionnel Integral). Ce signal est multiplié à la référence sinusoïdale  $Ref(t)$  pour produire le signal d'excitation  $e(t)$  délivré à l'excitateur piézoélectrique du cantilever. Les bruits provenant, entre autres, du détecteur quatre quadrants sont éliminés par l'utilisation du

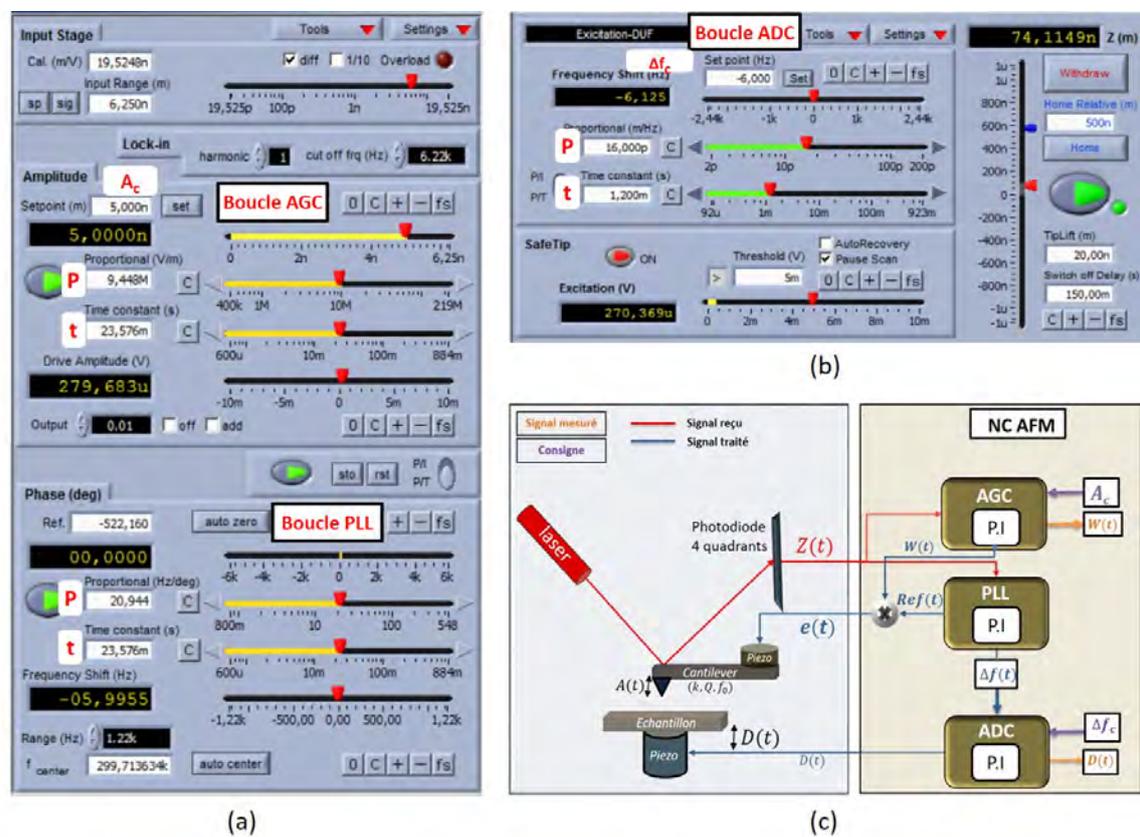


FIGURE I.12 – Interface de contrôle Nanonis des trois boucles de régulation AGC, PLL (a), et ADC (b). (c) Schéma simplifié des boucles de régulation d'un AFM en mode non-contact.

signal de référence  $Ref(t)$  fourni par le PLL.

### La boucle ADC

Cette boucle sert à réguler la distance pointe-surface  $D(t)$  en comparant le décalage de la fréquence de résonance en temps réel  $\Delta f(t)$  à une fréquence consigne  $\Delta f_c$ . L'évaluation du signal  $D(t)$  de la distance pointe-surface fournit l'image topographique de la surface.

Les figures (I.12 a) et (I.12 b) présentent l'interface de contrôle des trois boucles de régulation. Expérimentalement, des images en NC-AFM sont obtenues par le choix des deux valeurs de consigne  $A_c$  et  $\Delta f_c$  et par le réglage des différentes boucles via les contrôleurs proportionnel intégral (PI), où  $P$  est le gain proportionnel et  $I$  est le gain intégral. Le réglage de ces deux paramètres est important car il permet de s'adapter aux différents genres de surfaces à imager.

### I.4.3.2 Le cantilever et la pointe

Trois paramètres caractérisent un cantilever : la fréquence de résonance  $f_0$ , la constante de raideur  $k$  et le facteur de qualité  $Q$ . Ces paramètres varient d'un type de cantilever à un autre. En général, une fréquence de résonance et un facteur de qualité élevés sont les signes d'une pointe de bonne qualité.

Pour cette thèse, nous avons utilisé principalement deux types de cantilevers adaptés au mode non-contact, tous fabriqués en silicium :

**PPP-QNCHR** : Point Probe Plus - High Quality-Factor -Non-Contact / Tapping Mode - High Resonance Frequency Reflex Coating. Le facteur de qualité est élevé, autour  $Q \simeq 40000$ , et les fréquences de résonances sont comprises entre  $300 \text{ kHz}$  et  $330 \text{ kHz}$ .

**PPP-NCHPt** : Point Probe Plus - Non-Contact / Tapping Mode - High Resonance Frequency - PtIr5 Coating. Ils disposent d'un revêtement de platine iridié (PtIr) sur les deux faces pour améliorer la conduction électrique. Ces pointes ont été utilisées pour faire du KPFM. Le facteur de qualité est plus faible  $Q \simeq 20000$  et la fréquence de résonance  $f_0$  autour de  $300 \text{ kHz}$ .

Les cantilevers sont fixés sur des porte-cantilevers Omicron avec une colle epoxy-conductrice. La fixation du cantilever est importante pour éviter l'introduction de fréquences de vibration parasites dans les boucles de régulation et pour ne pas diminuer le facteur de qualité. Après collage des cantilevers, ils sont séchés à l'étuve, introduits sous UHV et dégazés à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant deux heures.

## I.5 Microscopie à Sonde de Kelvin

La topographie avec résolution atomique est obtenue en NC-AFM en explorant les forces à très courte portée : il est donc nécessaire de minimiser les forces à longue portée. Les forces électrostatiques peuvent être réduites en appliquant une tension constante entre la pointe et la surface pour un échantillon homogène. Le mode KPFM introduit en 1991 [28, 29] est un mode dérivé du NC-AFM. Il permet de compenser les forces électrostatiques en temps réel et à chaque

point de la surface. Le KPFM provient de la méthode de la sonde Kelvin introduite en 1898 par Lord Kelvin [30] pour mesurer la différence de potentiel de contact (CPD) entre deux électrodes en métal. Le CPD entre deux matériaux dépend de la différence de travail de sortie qui est définie comme l'énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau au niveau du vide. Le travail de sortie peut être évalué selon l'approche développée par le groupe de Baldereschi [31–33].

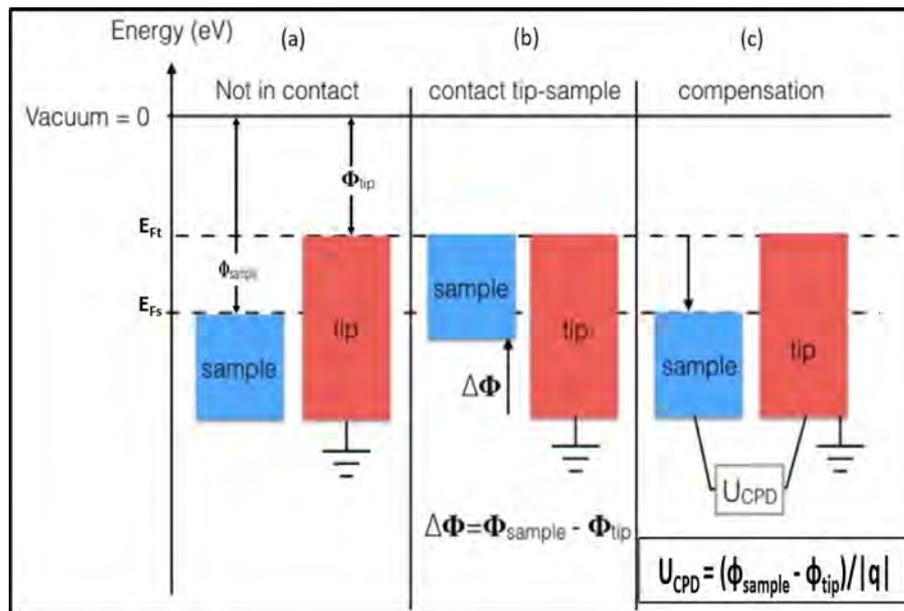


FIGURE I.13 – Principe du KPFM. La pointe et l'échantillon non connectés (a), au contact, les niveaux de Fermi s'alignent (b), le potentiel de contact qui apparaît entre la pointe et l'échantillon électriquement connectés est compensé (c) en appliquant une tension sur l'échantillon  $V^* = (\phi_{tip} - \phi_{sample})/q$ .

Plus précisément, la méthode de Kelvin mesure un potentiel « électrochimique » ou de contact entre une sonde métallique et un échantillon métallique avec différents de travaux de sortie. La valeur de la tension Kelvin obtenue par KPFM sur les échantillons mesure la différence des travaux de sortie entre l'échantillon et la pointe [34].

Le principe de cette méthode est présenté sur la figure (I.13). Lorsque deux matériaux initialement neutres et isolés sont connectés électriquement, leurs niveaux de Fermi s'alignent. Un transfert de charge entre les deux électrodes se produit et il y a apparition d'une différence de potentiel de contact (CPD) égale à  $(\phi_{tip} - \phi_{sample})/q$  avec  $q$  la charge élémentaire. Ce CPD génère un champ électrique et une force entre la pointe et l'échantillon. En appliquant une tension  $U_{CPD}$  opposée de même valeur, il est possible de compenser ce potentiel et de ramener le système à sa configuration isolée où le champ électrique et la force disparaissent. La mesure KPFM est basée sur la compensation du CPD.

### I.5.1 Fonctionnement

Il existe deux modes de KPFM : le mode à modulation d'amplitude (AM) et le mode à modulation de fréquence (FM) qui peuvent être couplés avec le NC-AFM. Durant cette thèse, seul le mode FM KPFM a été utilisé. La force électrostatique qui apparaît entre la pointe et la surface est donnée par :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \quad (\text{I.7})$$

où  $U$  est la tension entre la surface et la pointe.

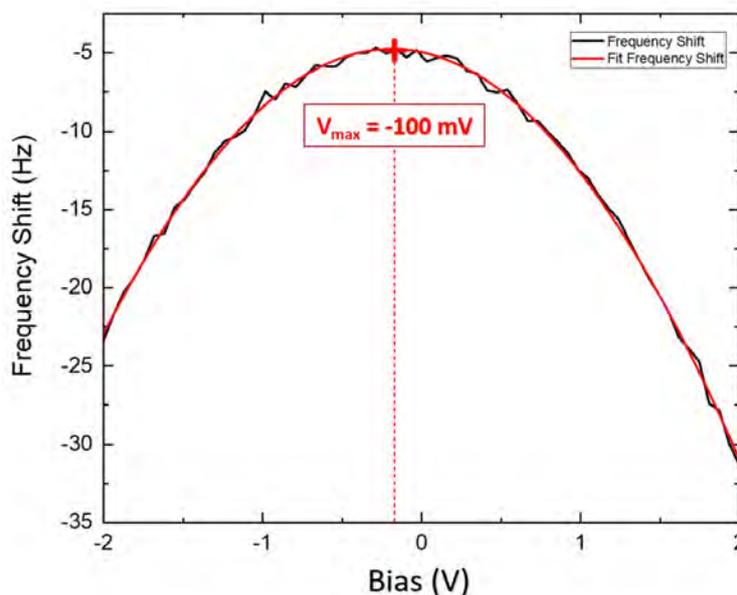


FIGURE I.14 – Décalage de la fréquence  $\Delta f$  en fonction de la tension  $V$  appliquée sur la palette porte-échantillon.

La figure (I.14) présente une courbe de décalage de la fréquence en fonction de la tension  $V$  appliquée sur la palette porte-échantillon.

La tension correspondant au sommet de la parabole minimise les forces électrostatiques. Cette tension correspond à  $U_{CPD} = \Delta\phi/q$ . Néanmoins, cette mesure est locale et ne peut être utilisée que lorsque l'échantillon est homogène. Dans le cas où la surface présente des variations de composition ou de charge, il est nécessaire de minimiser la force électrostatique en chaque point d'acquisition. Le mode FM-KPFM est alors utilisé. Ce mode utilise une tension sinusoïdale d'amplitude  $U_{KPFM}$  et de fréquence  $f_{KPFM}$  qui est appliqué en plus de la tension  $U_{DC}$ . La tension entre la pointe et la surface devient donc :

$$U = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{q} + U_{KPFM} \cos(2\pi f_{KPFM} t) \quad (\text{I.8})$$

En combinant les équations (Eq. I.7) avec (Eq. I.8), on obtient la force électrostatique appli-

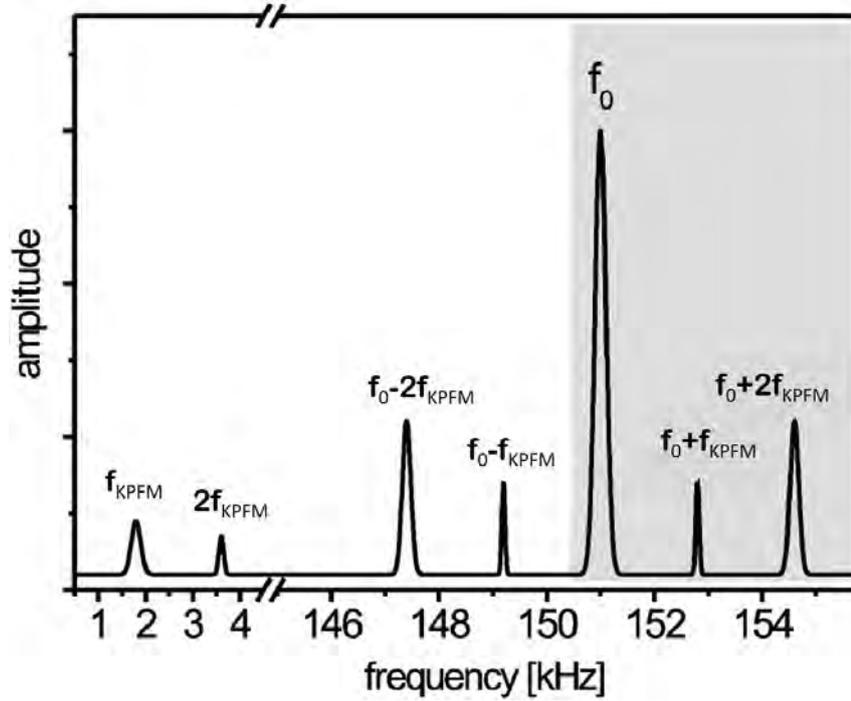


FIGURE I.15 – Spectre en fréquence de l'oscillation de la pointe [35]. Apparition de pics aux fréquences  $f_{KPFM}$  et  $2f_{KPFM}$  induits par la force électrostatique. Les pics à  $f_0 \pm f_{KPFM}$  et  $f_0 \pm 2f_{KPFM}$  proviennent de la modulation de  $f_0$  par  $F_{el}$ .

quée sur le cantilever :

$$F_{el} = \frac{1}{2} \left[ \left( U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{q} \right)^2 + \frac{1}{2} U_{KPFM}^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{I.9})$$

$$+ \frac{\partial C}{\partial z} \left( U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{q} \right) U_{KPFM} \cos(2\pi f_{KPFM} t) \quad (\text{I.10})$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{KPFM}^2 \cos(2 \times 2\pi f_{KPFM} t) \quad (\text{I.11})$$

Le premier terme (Eq. I.9) montre qu'on peut minimiser la force électrostatique en appliquant une tension entre la pointe et l'échantillon de façon à compenser  $\frac{\Delta\phi}{q}$ . Le deux autres termes (Eq. I.10 et Eq. I.11) présentent la partie dynamique de fréquences  $f_{KPFM}$  et  $2f_{KPFM}$  respectivement. Le mode KPFM en modulation de fréquence dépend du gradient de la force (Eq. I.7), qui est modulée par la tension de fréquence  $f_{KPFM}$ . En plus des composantes à  $f_{KPFM}$  et à  $2f_{KPFM}$ , des composantes à  $f_0 \pm f_{KPFM}$  et  $f_0 \pm 2f_{KPFM}$  apparaissent sur la figure (I.15). Des pics sur l'amplitude d'oscillation apparaissant aux petites valeurs de fréquence sont induits par la force électrostatique, alors que les pics autour de  $f_0$  ( $f_0 \pm f_{KPFM}$  et  $f_0 \pm 2f_{KPFM}$ ) proviennent de la modulation de  $f_0$  par la force électrostatique, (Fig. I.15). En mode FM-KPFM, le pic à  $f_0 + f_{KPFM}$  est utilisé pour trouver la valeur de  $U_{CPD}$ . En effet, lorsque ce pic est égal à 0, la

valeur de  $U_{dc}$  est égale à  $U_{CPD}$  (Eq. I.10). L'ajustement de la valeur de  $U_{dc}$  est réalisé par une boucle PI apparaissant dans le module KPFFM décrit ci-après.

### I.5.2 la boucle de régulation du KPFFM

La figure (I.16 a) représente le schéma de la boucle de régulation du FM-KPFFM ajouté au NC-AFM et de la figure (I.16 b). Cette boucle est composée d'un amplificateur à détection synchrone (Lock In Amplifier, LIA), qui va permettre d'extraire le pic  $f_0 + f_{KPFFM}$  du reste du signal. Une tension de polarisation alternative  $U_{KPFFM}$  à la fréquence  $f_{KPFFM}$  est additionnée à la tension de polarisation continue  $U_{dc}$ . Durant l'acquisition d'une image topographique, une image du potentiel Kelvin de la surface peut être réalisée en enregistrant la tension  $U_{dc}$  appliquée point par point à l'échantillon.

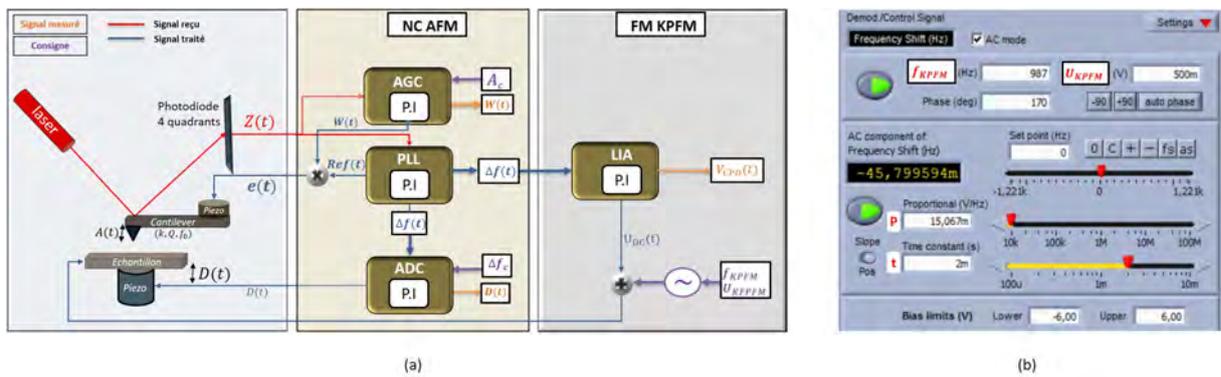


FIGURE I.16 – (a) Schéma simplifié des boucles de régulation d'un AFM en mode non-contact et du mode FM-KPFFM. (b) Interface de contrôle Nanonis du KPFFM.

# Chapitre II

## Croissance 2D de métaux sur nitrure d'aluminium

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>38</b>
<b>II.1 Le nitrure d'aluminium</b> . . . . .	<b>38</b>
II.1.1 Historique et applications . . . . .	38
II.1.2 Structure cristalline et propriétés physiques . . . . .	38
<b>II.2 Préparation du substrat 4H-SiC(0001)</b> . . . . .	<b>39</b>
II.2.1 Préparation de l'échantillon . . . . .	39
II.2.2 Protocoles de croissance du substrat 4H-SiC(0001) . . . . .	39
<b>II.3 Croissance du nitrure d'aluminium sur substrats 4H-SiC(0001)</b> . . . . .	<b>41</b>
II.3.1 Protocoles de croissance d'AlN . . . . .	41
II.3.2 Caractérisation de la surface AlN(0001) par NC-AFM et KPFM . . . . .	42
II.3.3 Reconstruction $(2 \times 2)$ -N <sub>ad</sub> . . . . .	43
<b>II.4 Croissance des métaux par EJM sur AlN</b> . . . . .	<b>44</b>
II.4.1 Croissance d'argent (Ag) . . . . .	45
II.4.2 Croissance d'indium (In) . . . . .	46
II.4.3 Croissance de magnésium (Mg) . . . . .	47
<b>II.5 Travaux de sortie d'AlN et des métaux</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>II.6 Conclusion</b> . . . . .	<b>50</b>

---

## Introduction

Ce chapitre présente la croissance de métaux sur la surface de nitrure d'aluminium. La première partie est consacrée à l'élaboration des couches AlN(0001) reconstruite  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  sur substrat 4H-SiC(0001). Dans la deuxième partie, on présente la croissance des trois métaux différents sur AlN(0001) : l'indium, l'argent et le magnésium.

## II.1 Le nitrure d'aluminium

### II.1.1 Historique et applications

Le nitrure d'aluminium, AlN, est un semi-conducteur à grand gap de 6.2 eV, le plus élevé de la famille des III-V. C'est un isolant électrique possédant une forte résistance électrique à température ambiante. L'AlN est également un matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation et à l'abrasion. Il a des applications comme substrat en optoélectronique, dans le domaine des ultraviolets, et en électronique haute fréquence ( $> 400$  GHz). Ce sont ces caractéristiques et notamment son gap élevé qui a conduit le groupe GNS à le choisir comme substrat pour le développement des expériences dans le domaine de l'électronique moléculaire.

### II.1.2 Structure cristalline et propriétés physiques

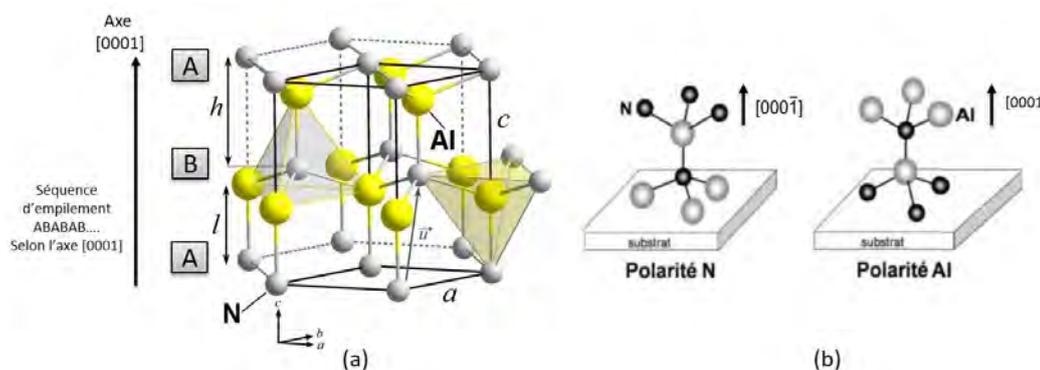


FIGURE II.1 – (a) Structure hexagonale wurtzite de l'AlN, les atomes d'aluminium et les atomes d'azote sont en environnement tétraédrique. (b) Représentation d'une polarité N et Al de l'AlN en phase hexagonale.

L'AlN existe sous deux formes cristallines : la structure Würtzite (hexagonale) et la structure Zinc Blende (cubique). La forme Zinc Blende est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes d'azote et d'aluminium décalés d'un quart du vecteur (111). La structure AlN Würtzite est de type 2H et les paramètres de maille correspondants sont  $a = 3.11 \text{ \AA}$  et  $c = 4.98 \text{ \AA}$ , (Fig. II.1 a). L'empilement des couches se fait selon la séquence ABABAB, un atome retrouvant sa position originale tous les deux bicouches selon la direction  $[000\bar{1}]$ . Dans la structure AlN-2H, les atomes de N et Al présentent un arrangement atomique tétraédrique. Deux polarités de la

surface (0001) se distinguent (Fig. II.1 b) : les atomes de la colonne V sont au sommet de la face(000 $\bar{1}$ ) nommée polarité N, et dans la seconde, les atomes de la colonne III (Al) sont au sommet de la face (0001), nommée polarité Al.

## II.2 Préparation du substrat 4H-SiC(0001)

### II.2.1 Préparation de l'échantillon

La première étape consiste à préparer le substrat 4H-SiC(0001) avant son introduction dans la MBE. Le substrat SiC est rincé à l'acétone et l'éthanol, puis on le fixe sur le porte-échantillon Omicron percé au centre (Fig. II.2 a) en utilisant des lamelles en tantale qui sont soudées sur le porte-échantillon (Fig. II.2 b) au moyen d'une soudeuse par point. Une fois le substrat bien fixé, on le rince une dernière fois à l'éthanol et on le place sur le disque porte-échantillon avant de l'introduire dans la MBE (Fig. II.2 c).

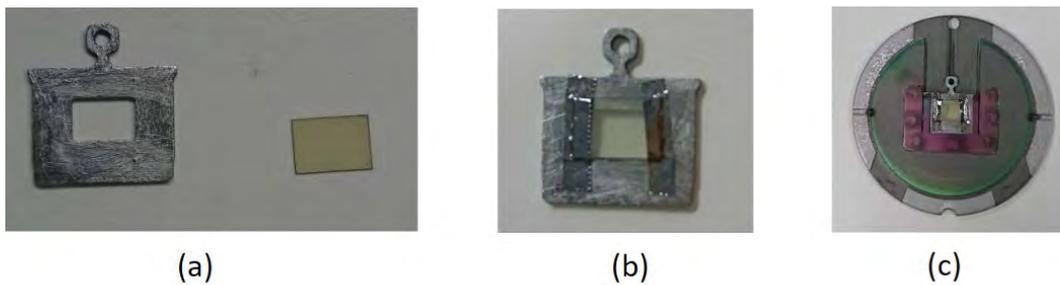


FIGURE II.2 – (a) Porte-échantillon Omicron percé en son centre et échantillon SiC. (b) L'échantillon du SiC est fixé à une palette à l'aide de deux lamelles de tentales soudées par point. (c) Le porte-échantillon est placé sur le disque porte-échantillon avant introduction sous ultra-vide.

### II.2.2 Protocoles de croissance du substrat 4H-SiC(0001)

	Si (111)	SiC (0001)	AlN (0001)
$a$ (Å)	3.840	3.082	3.112
Désaccord de paramètre de maille ( $\frac{\Delta a}{a}$ ) avec l'AlN	19 %	1 %	0 %
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}/K$ )	2.59	4.3	4.2
Densité de dislocation de l'AlN sur ( $/\mu m^2$ )	400	20	-

TABLE II.1 – Paramètres de maille  $a$ , désaccords paramétriques, les coefficients de dilatation thermique et la densité de dislocation des substrats utilisés pour l'épitaxie de nitrure III-V.

Le choix du substrat SiC et le protocole de croissance ont fait l'objet d'une étude poussée dans la thèse de Florian CHAUMETON au sein du groupe GNS [36]. Ce dernier a montré que le fort

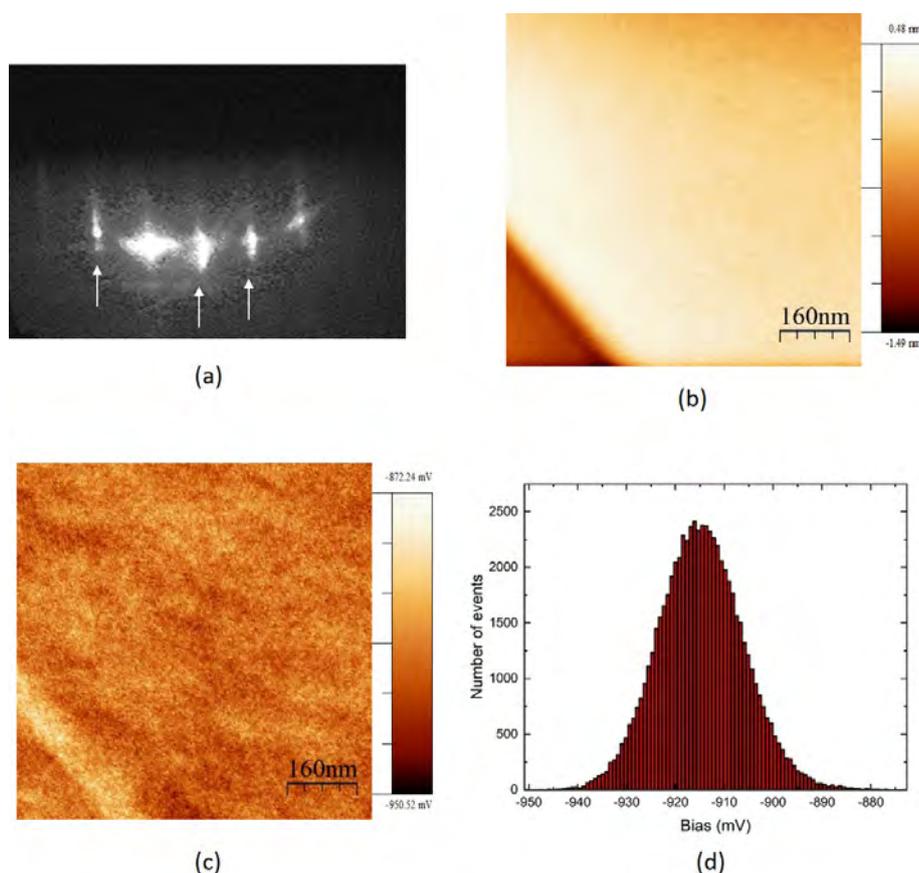


FIGURE II.3 – (a) Cliché RHEED de la surface 4H-SiC au cours de sa préparation, les flèches pointent les raies de diffractions de la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ . (b) Image topographique par NC-AFM d'une surface de 4H-SiC obtenue après une série de cinq cycles. La surface présente de larges terrasses bien lisses de reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ . (c) Image KPFM correspondant à l'image NC-AFM. (d) Histogramme du potentiel Kelvin de la surface correspondant à l'image KPFM de la surface SiC. Paramètres des images : taille  $(800 \times 800) \text{ nm}^2$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -10 \text{ Hz}$ .

désaccord de paramètre de maille entre le silicium et l'AlN induit trop de contraintes et de défauts dans les films d'AlN. Par contre, l'utilisation du substrat de carbure silicium hexagonal (nH-SiC) qui a un paramètre de maille et un coefficient de dilatation thermique très proche de l'AlN s'est révélée particulièrement bénéfique, car cela a permis d'obtenir des couches épitaxiées AlN(0001) présentant de grandes terrasses et une faible densité de défauts. Le tableau (II.1) présente les désaccords de paramètres de maille entre l'AlN et les substrats Si(111) et 6H-SiC(0001), ainsi que leurs coefficients de dilatation thermique. Les densités de dislocations mesurées par NC-AFM sur les couches AlN épitaxiées sur substrat Si(111) et 6H-SiC(0001) montrent la forte influence des paramètres structuraux sur la qualité de la couche AlN.

Suivant le protocole mis au point par F. CHAUMETON, la première étape consiste à enrichir la surface du substrat 4H-SiC(0001) avec du silicium pour obtenir la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ . Le protocole de croissance consiste, tout d'abord, à chauffer le substrat à une température de  $1050 \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$  afin de désorber les contaminants présents à la surface de l'échantillon. La cellule

de silicium est chauffée à une température de 1290 °C correspondant à un flux de  $4.55 \times 10^{-10}$  Torr et à une vitesse de croissance d'environ 0.1 MC/min. La surface est enrichie en silicium en réalisant plusieurs cycles de dépôt-recuit consistant en une minute de dépôt de silicium suivi d'un recuit de 10 minutes, à une température de  $1050 \pm 50$  °C.

En moyenne, cinq cycles sont nécessaires pour faire apparaître la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30° sur le cliché RHEED, comme présenté sur la figure (II.3 a). Au fur et à mesure des cycles, les raies s'affinent ce qui suggère à une augmentation de l'aire des domaines de cette reconstruction. Les études NC-AFM confirment la présence de grandes terrasses homogènes et très peu rugueuses (3 Å), (Fig. II.3 b). La résolution atomique a été obtenue sur la surface [36, 37]. L'image KPFM de la figure (II.3 c) montre un potentiel homogène sur toute la surface qui vaut  $-905 \pm 15$  mV.

## II.3 Croissance du nitrure d'aluminium sur substrats 4H-SiC(0001)

### II.3.1 Protocoles de croissance d'AlN

Les couches minces d'AlN ont été préparées sur substrats 4H-SiC dans le bâti d'épitaxie par jets moléculaires (EJM) sous flux d'aluminium et dans une atmosphère riche en ammoniac [37, 38]. La croissance de l'AlN se fait en trois étapes :

#### Première étape

Après l'obtention de la reconstruction  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°, la température de l'échantillon est laissée à  $1050 \pm 50$  °C. On injecte ensuite de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) dans la chambre d'épitaxie à un flux de 120 sccm et, dans le même temps, on dépose l'aluminium avec un flux de  $2.5 \times 10^{-9}$  Torr (température de la cellule d'aluminium égale à 1020 °C), ce qui correspond à une vitesse de croissance de 10 nm/h. Cette faible vitesse de croissance permet de contrôler la rugosité initiale de la couche AlN. Cette première étape de croissance à 10 nm/h dure 20 min. Les clichés RHEED

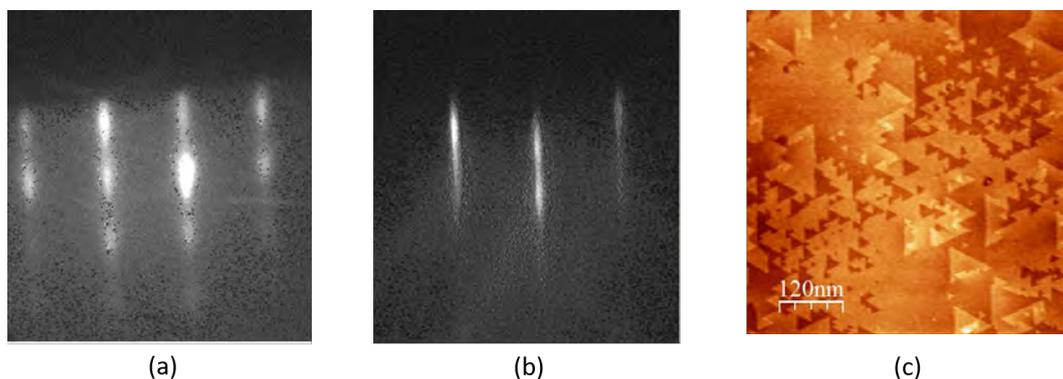


FIGURE II.4 – (a) Cliché de diffraction RHEED d'une surface d'AlN au début de la croissance. (b) Cliché RHEED, de la surface d'AlN à la fin de la croissance. (c) Image NC-AFM ( $600 \times 600$ ) nm<sup>2</sup> d'une surface AlN. Paramètres image :  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -20$  Hz.

pris au début de cette étape font apparaître des raies larges en forme de collier de perles (Fig. II.4 a), indiquant une surface rugueuse. Ces raies s'affinent au fur et à mesure du dépôt pour

laisser place à un cliché 2D à la fin de cette étape.

### Deuxième étape

En gardant le même flux d'ammoniac, on augmente le flux de l'aluminium à  $1.8 \times 10^{-8}$  Torr, ce qui correspond à une vitesse de 100 nm/h pour une température de la cellule d'aluminium égale à 1120 °C. Cette étape est poursuivie pendant une heure et permet donc la croissance de 100 nm d'AlN(0001).

### Troisième étape

Dans cette dernière étape qui dure 30 minutes, on redescend le flux d'aluminium à celui de la première étape et sous même flux de  $\text{NH}_3$ . Ceci permet de terminer la croissance de l'AlN à 10 nm/h et ainsi d'obtenir de façon reproductible de grandes terrasses et une des reconstructions ( $2 \times 2$ ) de l'AlN. À la fin de la croissance, l'épaisseur du film d'AlN obtenue est compris entre 100 et 130 nm.

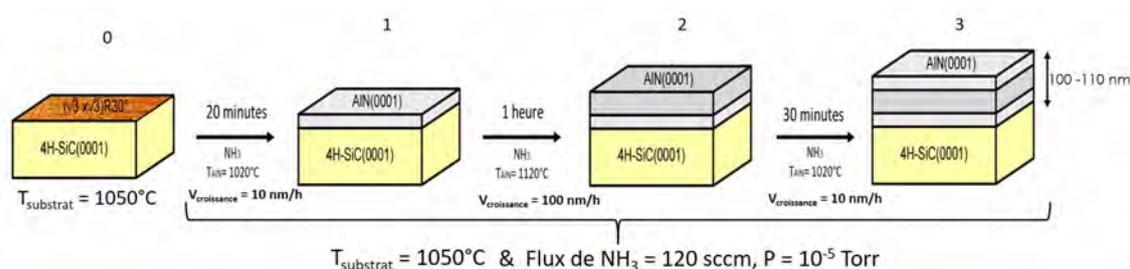


FIGURE II.5 – Protocoles de croissance d'AlN.

En fin de croissance, le flux d'aluminium est coupé et la température de l'échantillon descendue à 300 °C. Lors de la descente en température de l'échantillon de 1050 °C à 950 °C, le flux d'ammoniac est graduellement diminué de 120 sccm à 0 sccm, pour éviter l'augmentation de la rugosité de la surface d'AlN. La figure (II.4 b) montre le cliché RHEED où les raies de diffractions sont fines à la fin de ces trois étapes. Cela signifie que la surface AlN est monocristalline mais légèrement rugueuse à l'échelle atomique. La figure (II.4 c) présente l'image NC-AFM de la surface d'AlN obtenue à l'aide de ce procédé. Des grandes terrasses sont observées avec des bords triangulaires.

## II.3.2 Caractérisation de la surface AlN(0001) par NC-AFM et KPFM

Une surface d'un échantillon d'AlN épitaxié sur 4H-SiC est présentée sur l'image NC-AFM (Fig. II.6 a). Des grandes terrasses sont observées avec des bords triangulaires de hauteur de marche de 2.5 Å comme le montre le profil topographique de la figure (II.6 c). L'image KPFM, (Fig. II.6 b) montre un potentiel Kelvin homogène ( $-3.3 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ ), (Fig. II.6 d). On observe généralement sur les surfaces d'AlN un potentiel négatif qui peut varier de -2 V à -3.5 V, en fonction de la pointe utilisée et de son histoire.

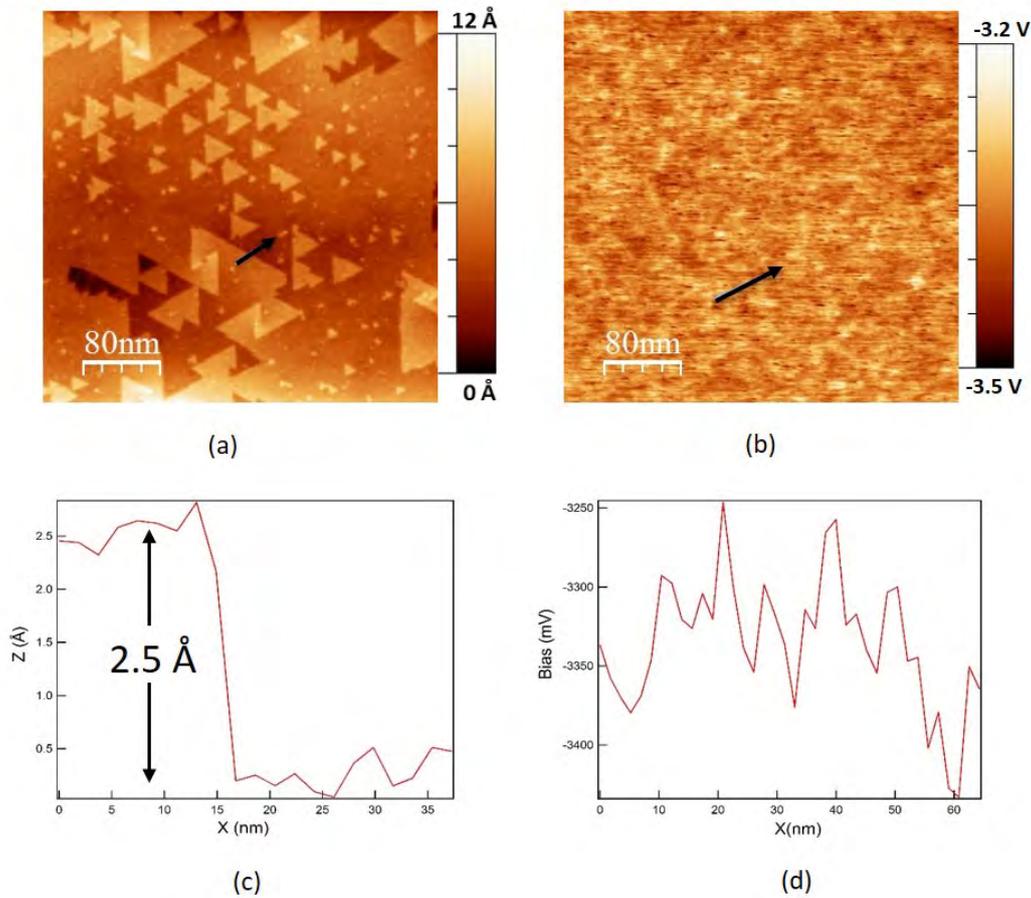


FIGURE II.6 – (a) Image NC-AFM de la surface d'AlN. (b) Image KPFM d'AlN(0001). Profil topographique (c) et profil du potentiel Kelvin (d) suivant la flèche noire. Paramètres des images : taille  $(400 \times 400) \text{ nm}^2$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -15 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ .

### II.3.3 Reconstruction $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>

Grâce aux études en NC-AFM à température ambiante, F. CHAUMETON a obtenu la résolution atomique sur l'AlN(0001) [38]. Des études des surfaces d'AlN élaborées à une vitesse de 100 nm/h ont montré un fort désordre à l'échelle atomique. Lorsque la fin de la croissance est réalisée à une vitesse de 10 nm/h, la surface présente une reconstruction  $(2 \times 2)$  observable au RHEED in situ lors de la croissance et par imagerie NC-AFM à température ambiante (Fig. II.7 a). Le profil topographique (Fig. II.7 b) suivant la flèche montre une corrugation de 20 à 30 pm avec un bruit d'environ 5 pm. La périodicité mesurée est de  $6 \text{ Å} \pm 0.5 \text{ Å}$ , correspondant à la reconstruction  $(2 \times 2)$  :  $2 \times a_{AlN} = 6.16 \text{ Å}$ . À l'aide de calculs ab-initio DFT couplés à des calculs thermodynamiques, CHAUMETON et al. [38] ont montré que la reconstruction obtenue avec une vitesse de croissance de 10 nm/h était la reconstruction  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>. Cette reconstruction, (Fig. II.7 c et d), a la particularité de ne pas être hydrogénée, avec la présence d'un atome d'azote supplémentaire par maille  $(2 \times 2)$  très réactif d'un point de vue chimique.

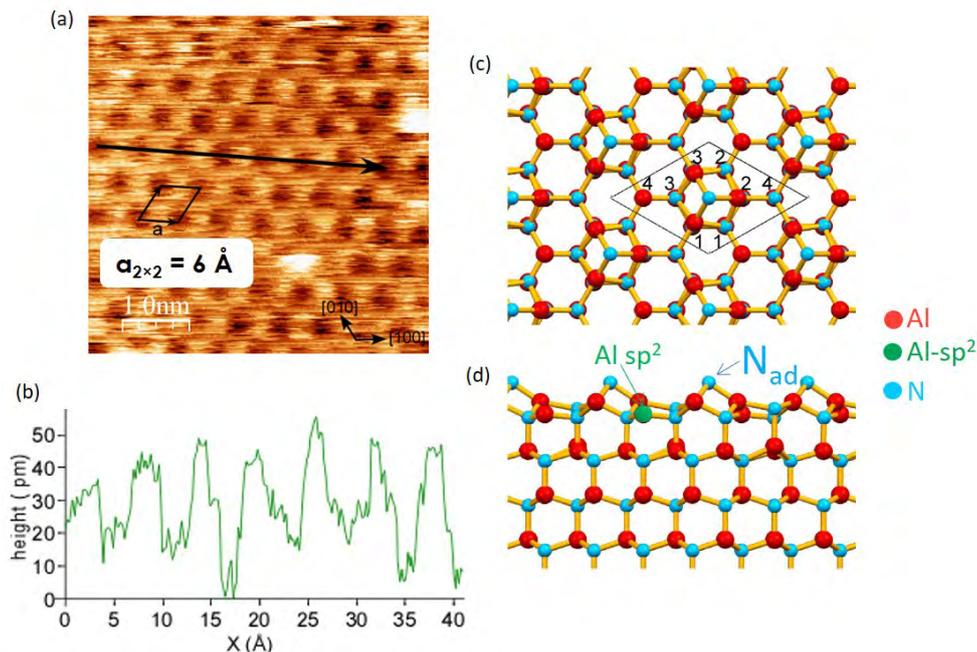


FIGURE II.7 – (a) Image NC-AFM haute résolution de  $(5 \times 5) \text{ nm}^2$  de la reconstruction  $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$  d'AlN(0001) réalisées à 300 K. (b) Profil topographique suivant la flèche de l'image NC-AFM. (c) Vue de dessus et (d) de profil de la reconstruction  $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$  calculée en DFT. Les atomes d'aluminium et d'azote sont représentés en rouges et bleus. Paramètres des images :  $A = 8 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -25 \text{ Hz}$ . (Figure issue de [38]).

## II.4 Croissance des métaux par EJM sur AlN

Aucune des études réalisées jusqu'à présent sur la croissance des métaux sur AlN, (Pd [39], Al [39, 40], Ti [41]) ne décrit le mode de croissance de ces métaux. Dans notre recherche de la croissance d'îlots métalliques bidimensionnels (2D) sur les substrats isolants AlN(0001), nous avons étudié, par NC-AFM/KPFM, plusieurs métaux. Dans un premier temps, nous avons étudié la croissance de l'indium, en raison de son faible désaccord de paramètre de maille avec l'AlN, (Tableau II.2). Dans un deuxième temps, nous avons étudié la croissance d'argent (Ag) sur AlN(0001). Dans un troisième temps, notre choix s'est porté sur le magnésium, connu pour croître de façon 2D sur GaN [42]. En effet, la croissance par EJM à température ambiante a été réalisée par l'équipe de S. VEZIAN au CRHEA et les études STM ont montré la formation d'îlots 2D de plusieurs centaines de nanomètres de large et d'une à deux monocouches d'épaisseur.

	AlN (0001)	In	Mg	Ag
$a$ (Å)	3.112	3.25	3.21	4.0857
$c$ (Å)	4.97	4.94	5.21	-

TABLE II.2 – Paramètres de maille  $a$  et  $c$ , pour l'AlN(0001) et pour les différents matériaux : indium, magnésium et argent.

Dans le cas de notre étude, les dépôts de ces métaux ont été faits sur deux types de surfaces

AlN. Lorsque la croissance des métaux est faite immédiatement après la croissance de l'AlN reconstruite  $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$ , on parlera d'une "surface propre". Après plusieurs jours sous UHV, la reconstruction  $(2 \times 2)$  d'AlN n'est plus visible au RHEED, indiquant que l'atome d'azote en surface a réagi chimiquement avec les éléments présents sous UHV principalement  $\text{H}_2$ . On appellera ces surfaces des "surfaces contaminées".

#### II.4.1 Croissance d'argent (Ag)

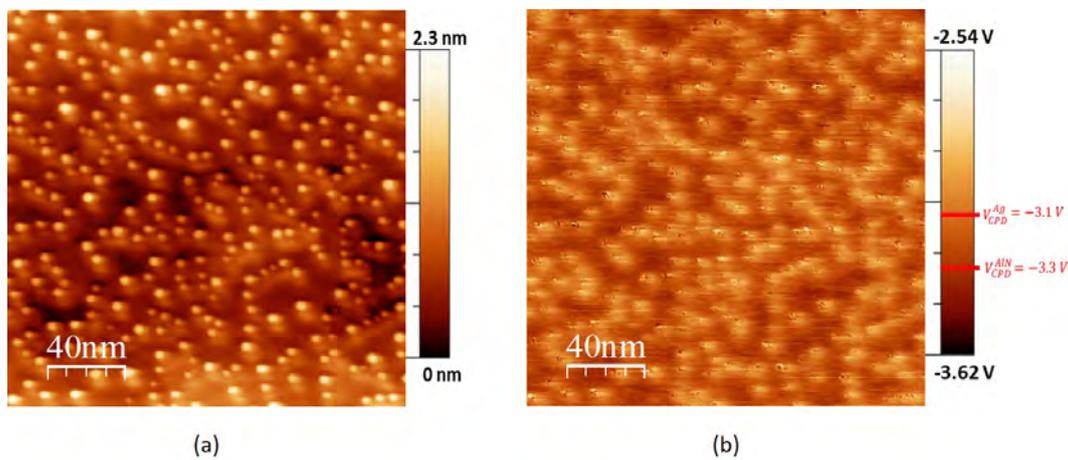


FIGURE II.8 – Image NC-AFM (a) et KPFM (b) d'une surface propre d'AlN après dépôt d'argent. Paramètres des images : taille  $(200 \times 200) \text{ nm}^2$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -8 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ .

Le dépôt d'argent est réalisé sur une surface d'AlN(0001) fraîchement préparée. Les images NC-AFM (II.8 a) et KPFM (II.8 b) présentent une surface d'AlN après la croissance de l'Ag réalisé à  $P_{Ag} = 9 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ ,  $T_{AlN} = 250^\circ\text{C}$  pendant un temps de dépôt de 60 secondes. La croissance de l'argent forme des clusters 3D de 1 à 2 nm de hauteur et 3 à 8 nm de diamètre. Cette hauteur ne permet pas une bonne résolution de la zone entre les clusters, cependant les raies caractéristiques de la reconstruction  $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$  subsistent lors du dépôt. On observe que les bords de marches de l'AlN sont toujours présents et décorés par des nanoclusters, ce qui conduit à une organisation locale en rangées suivant la direction  $[10\bar{1}0]$ . Ces observations sont en faveur de l'absence de couche de mouillage par les atomes d'argent et d'une faible interaction entre le métal et l'AlN(0001).

L'image KPFM, (Fig. II.8 b), fournit des informations sur la nature de la surface. Le potentiel Kelvin sur les nanoclusters est plus élevé que celui de la surface d'AlN(0001) de reconstruction  $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$ . Le potentiel Kelvin à la surface entre les nanoclusters d'Ag est égale à  $-3.2 \text{ V} \pm 0.1 \text{ V}$ , ce qui est dans la plage des valeurs mesurées pour une surface propre de l'AlN(0001). Les valeurs du potentiel Kelvin obtenues sur les nanoclusters de l'Ag ne sont pas homogènes, elles sont affectées par la résolution du KPFM qui est comprise entre 5 et 20 nm. Ces valeurs obtenues sur ces petits nanoclusters sont considérées comme des valeurs qualitatives mais non

quantitatives. Le travail de sortie de l'argent est supérieur à celui de l'AlN puisque les clusters apparaissent plus brillants que la surface en KPFM.

## II.4.2 Croissance d'indium (In)

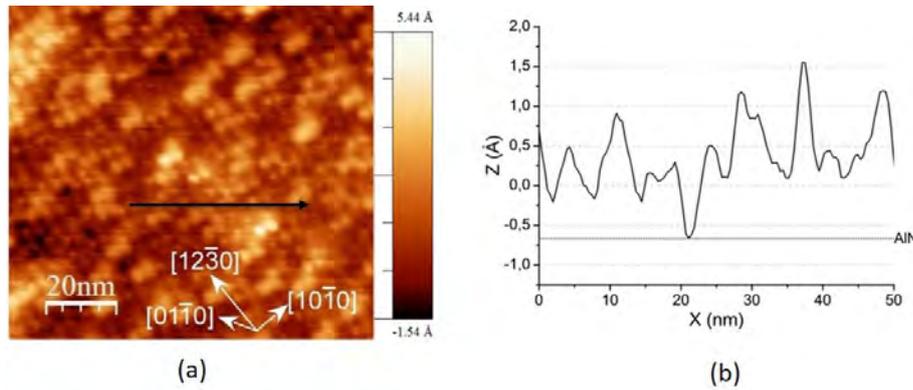


FIGURE II.9 – (a) Image NC-AFM d'une surface AlN contaminée après dépôt d'indium. (b) Profil topographique suivant la flèche noire de l'image (a). La croissance est suivant le mode réactif, puis 3D. Paramètres image : taille :  $(500 \times 500) \text{ nm}^2$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -45 \text{ Hz}$ .

La croissance de l'indium sur la surface contaminée d'AlN (0001) a été étudiée, pour une température du substrat AlN comprise entre  $0^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  et pour une pression de l'indium allant de  $0.5$  à  $1.1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$  [36]. L'image NC-AFM (II.9 a) présente une surface d'AlN après un dépôt d'indium réalisé à  $P_{In} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ ,  $T_{AlN} = 100^\circ\text{C}$  pendant un temps de dépôt de 180 secondes. La surface présente une couche de mouillage qui est formée de rangées de 1 à 2 Å de hauteur par rapport à l'AlN, (Fig. II.9 b). Aucune organisation bien définie n'est observée à l'intérieur de ces rangées. Une première couche se forme sur toute la surface de l'échantillon. Il est probable que les atomes d'indium réagissent préférentiellement avec les atomes d'azote présents à la surface de l'AlN reconstruite pour former un composé de type In-N, sur lequel des îlots 3D d'indium croissent. La couche de mouillage reste stable après un recuit à  $650^\circ\text{C}$ , signe d'une interaction très forte entre l'indium et l'AlN.

Pour un temps de dépôt ou un flux plus important, on observe la formation des nanoclusters d'indium sur la couche de mouillage. Le paramètre important, qui influe sur la taille et la densité des nanoclusters d'indium, est la température du substrat  $T_{AlN}$ . La figure (II.10) présente le résultat d'une croissance qui a été effectuée à  $T_{AlN} = 50^\circ\text{C}$ ,  $P_{In} = 1.10^{-8} \text{ Torr}$ , pendant un temps de dépôt de 40 secondes. Les images NC-AFM et KPFM (II.10 a et b) de  $(150 \times 150) \text{ nm}^2$  présentent la surface de l'échantillon où l'indium forme des nanoclusters 3D avec une densité élevée. La hauteur varie de 0.5 à 5 nm et le diamètre de 5 à 15 nm. Ils sont séparés d'une distance maximale de 20 nm. La figure (II.10 c) présente le profil topographique d'un îlot 3D de 3.2 nm de hauteur. Les nanoclusters présentent une différence de potentiel Kelvin avec la surface d'environ -150 mV, visible sur le profil du potentiel Kelvin de la figure (II.10 d). Ces résultats indiquent que l'indium n'est donc pas un candidat idéal pour obtenir des îlots 2D isolés sur l'AlN.

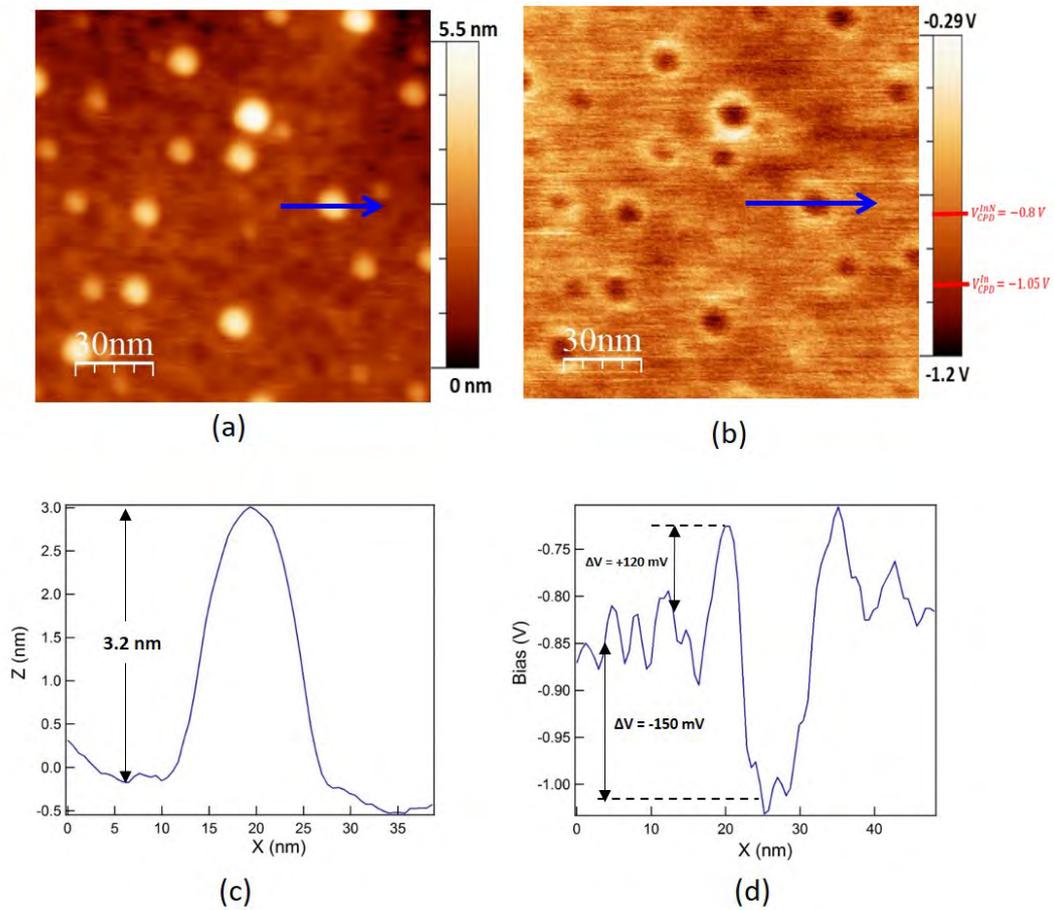


FIGURE II.10 – (a) Image NC-AFM (b) et KPFM (c) de  $(150 \times 150) \text{ nm}^2$  d'une surface d'AlN(0001) après un dépôt d'indium. La surface d'AlN est couverte d'une couche de mouillage In-N sur laquelle reposent des îlots 3D. Les îlots 3D d'indium apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin par rapport au film de  $-150 \text{ mV}$  et présentent une auréole localisée à la périphérie de valeur  $\Delta U = +120 \text{ mV}$ . Profil topographique (d) et du potentiel Kelvin (e), suivant la flèche bleue. Paramètres des images :  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -5 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 851 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ .

### II.4.3 Croissance de magnésium (Mg)

Nous avons déposé du magnésium sur l'AlN(0001) dont la croissance couche par couche a déjà été observée sur GaN(0001) [42]. La croissance de magnésium sur une surface propre et contaminée d'AlN(0001) a été étudiée pour une valeur de la température d'AlN comprise entre  $30^\circ\text{C}$  et  $160^\circ\text{C}$ , une pression de magnésium de  $4 \pm 2 \times 10^{-9} \text{ Torr}$  et un temps de dépôt compris entre 30 et 90 secondes [36]. Les expériences ont montré qu'il n'y a pas de différence selon que le dépôt soit fait sur une surface propre ou contaminée de l'AlN. La croissance de Mg commence par la formation d'une couche de mouillage, probablement formée par la réaction d'atomes de Mg et d'azote de la surface AlN(0001) de reconstruction  $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$ . La température est un paramètre important qui influe sur la taille et la densité des îlots de magnésium qui se développent sur cette couche de mouillage.

L'image NC-AFM (II.11 a) présente les îlots 2D obtenus pour une température  $T_{AlN} = 155$

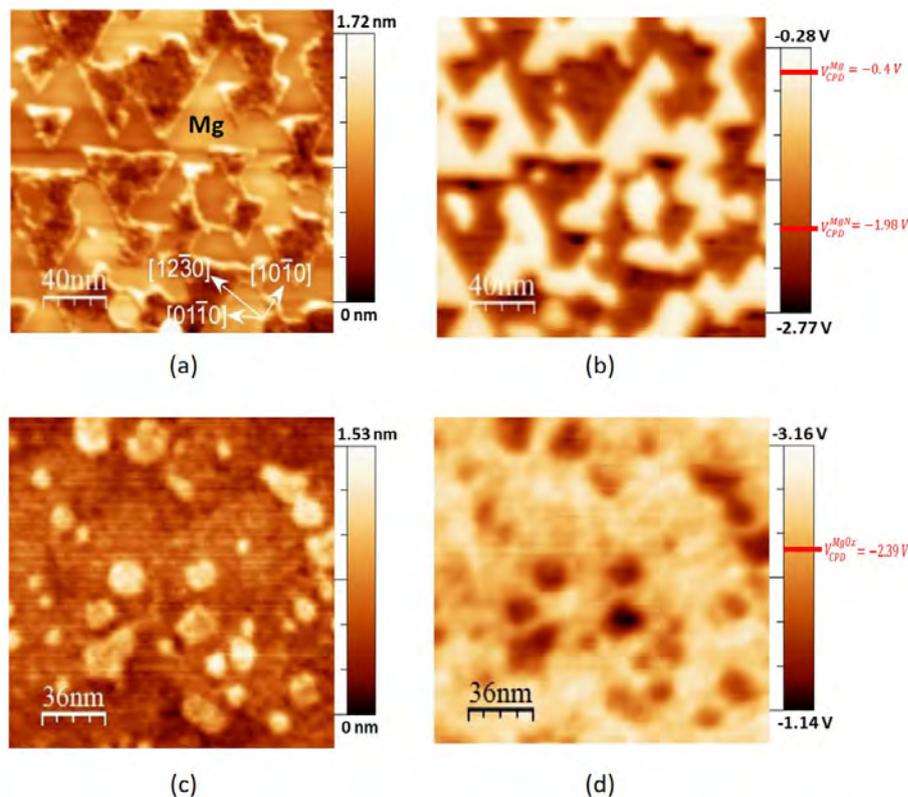


FIGURE II.11 – Image NC-AFM (a) et KPFM (b) de la surface de Mg/AlN(0001) juste après le dépôt. Image NC-AFM (c) et KPFM (d) de la surface de Mg/AlN(0001) acquises 5 jours après le dépôt. Paramètres des images :  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -15 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 1.1 \text{ V}$ . Taille : (a) et (b) :  $(200 \times 200) \text{ nm}^2$ , (c) et (d) :  $(160 \times 160) \text{ nm}^2$ .

°C. Ces îlots s'étendent sur plusieurs dizaines de nanomètres avec une hauteur comprise entre  $2.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$  et  $5.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$  qui correspond, respectivement à une et deux couches atomiques. Le contraste observé sur l'image KPFM, (Fig. II.11 b) montre la différence entre les îlots triangulaires et les zones situées entre ces îlots. La différence de potentiel Kelvin entre les îlots de Mg et la couche de mouillage est :  $\Delta U_{CPD}^{Mg-AlN} = \Delta U_{CPD}^{Mg} - \Delta U_{CPD}^{AlN} = 1.4 \pm 0.1 \text{ V}$ .

Les échantillons sont observés par NC-AFM/KPFM sous UHV et, après quelques jours, le potentiel Kelvin sur les îlots de magnésium a changé fortement : il est devenu négatif par rapport à la couche de mouillage, ce qui indique une modification chimique des îlots de Mg. Les figures NC-AFM (II.11 c) et KPFM (II.11 d) présentent des îlots isolés de Mg enregistrés cinq jours après le dépôt. Dans ce cas, la différence de potentiel Kelvin est :  $\Delta U_{CPD}^{Mg(old)-AlN} = \Delta U_{CPD}^{Mg(old)} - \Delta U_{CPD}^{AlN} = -1.4 \pm 0.2 \text{ V}$ . Le magnésium est un matériau très réactif notamment à l'oxygène. Après quelques jours sous UHV, une oxydation des îlots de Mg pourrait se produire avec les molécules résiduelles telles que  $H_2O$  ou  $O_2$ . Une observation similaire a été rapportée et analysée lors de l'oxydation de nanoparticules de Pd formées sur du graphite [34]. La transformation des îlots de Mg en îlots oxydés de type  $MgO_x$  empêche leur utilisation en tant qu'électrodes métalliques, mais elle pourrait offrir la possibilité de créer une couche de nucléation pour la croissance de

MgO sur la surface de l'AlN(0001).

## II.5 Travaux de sortie d'AlN et des métaux

La différence de potentiel de contact entre deux matériaux dépend de la différence de travail de sortie, comme présentée dans la section (§ I.5). Dans le but de connaître le travail de sortie de nos pointes, un échantillon de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) a été imagé en NC-AFM, dont le travail de sortie est égale à 4.475 eV est connu pour être insensible à la contamination. Sur HOPG et sous UHV, les pointes neuves donnent systématiquement une tension Kelvin de  $V_{HOPG}^* = -50 \pm 100$  mV. En utilisant la relation  $V^* = (\phi_{tip} - \phi_{sample})/q$ , une valeur de  $\phi_{tip} = V_{HOPG}^* + \phi_{HOPG} \approx 4.4$ eV sera considérée pour la suite.

Surface	Travail de sortie (eV) calculé à partir des valeurs de KPFM	Travail de sortie (eV) dans la littérature
Surface propre d'AlN (0001) (2×2)-N <sub>ad</sub>	2.3 ± 0.3	1.4 [43]
Couche de mouillage In	3.2 ± 0.3	-
Couche de mouillage Mg	1.3 ± 0.3	-
Îlots Mg 2D sur la couche de mouillage Mg	3.7 ± 0.3	Mg (0001) : 3.67 [44]
Îlots MgO <sub>x</sub> 2D sur la couche de mouillage Mg	0.9 ± 0.3	MgO (200) : 4.94

TABLE II.3 – *Travaux de sortie calculé à partir des mesures KPFM, de la couche d'AlN (2×2)-N<sub>ad</sub>, d'indium et du magnésium.*

Une évaluation globale de la barre d'erreur du potentiel KPFM a été calculée en se basant sur les valeurs de KPFM mesurées sur environ 30 surfaces d'AlN fraîchement préparées. Cette barre d'erreur est liée à la variation du travail de sortie de la pointe. En fonction des surfaces étudiées et des événements de contact entre la pointe et la surface, le travail de sortie de la pointe évolue. L'analyse sur 30 pointes utilisées pour imagier la surface AlN(0001) nous a permis de définir cette barre d'erreur égale à ± 300 mV. Le tableau II.3 présente les valeurs du travail de sortie calculées pour la surface AlN (0001) (2×2)-N<sub>ad</sub>, pour les couches de mouillage et pour les îlots métalliques 2D.

Le travail de sortie estimé pour une couche d'AlN non dopée de 200 nm d'épaisseur est supérieur de 0.9 V à la valeur théorique calculée à partir de l'alignement du niveau d'hydrogène [43]. Ceci indique probablement un effet de la surface reconstruite (2×2)-N<sub>ad</sub>. Le travail de sortie des îlots bidimensionnels de magnésium est supérieur à celui de la surface AlN(0001). Pour le MgO<sub>x</sub>, la valeur est très éloignée de celle du MgO massif, ceci est probablement dû à la mauvaise qualité des îlots de Mg oxydés à température ambiante.

## II.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il est possible d'obtenir une surface d'AlN atomiquement propre présentant de grandes terrasses, en partant d'un substrat 4H-SiC(0001). La reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  de l'AlN(0001) apparaît dans les conditions expérimentales correspondant à une vitesse de croissance de 10 nm/h.

La nature de la surface d'AlN(0001) joue un rôle fondamental dans le mode de croissance des métaux sur l'AlN. Les métaux sont déposés immédiatement sur une surface propre de l'AlN, c'est-à-dire sur la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  de l'AlN. Cependant, si le dépôt est effectué un ou plusieurs jours après la croissance, il s'avère que la surface est contaminée, modifiant le mode de croissance des métaux.

La croissance de trois métaux : l'indium (In), l'argent (Ag) et le magnésium (Mg) a été faite sur AlN(0001)  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ . Le dépôt d'indium (In) sur une surface d'AlN(0001) contaminée conduit à la formation d'une couche de mouillage, suivie d'un mode de croissance 3D. L'argent forme des clusters tri-dimensionnels et réagit peu avec la reconstruction  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ . Le mode de croissance est de type Volmer-Weber. Pour le magnésium (Mg), une couche de mouillage a été observée sur la surface propre et contaminée suivie d'un mode de croissance 2D. Les dépôts des espèces métalliques comme l'indium, le magnésium et l'argent sur l'AlN ne correspondent pas à nos attentes, c'est-à-dire des îlots 2D isolés sans couche de mouillage.

# Chapitre III

## Nano-îlots d'or monocouches sur le nitruure d'aluminium

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>52</b>
<b>III.1 Croissance d'or sur une surface d'AlN contaminée</b> . . . . .	<b>52</b>
<b>III.2 Croissance d'or sur une surface d'AlN propre</b> . . . . .	<b>53</b>
III.2.1 Conditions de dépôt . . . . .	53
III.2.2 Caractérisation à température ambiante (NC-AFM) . . . . .	53
III.2.3 Caractérisation à basse température (LT-AFM) et analyse du RHEED . . . . .	54
<b>III.3 Modèle atomique</b> . . . . .	<b>55</b>
<b>III.4 Spectroscopies <math>\Delta f(V)</math> et présence de charges</b> . . . . .	<b>56</b>
III.4.1 Transfert de charges par spectroscopie $\Delta f(V)$ . . . . .	57
III.4.2 Nano-îlot d'or chargé positivement . . . . .	58
III.4.3 Nano-îlot d'or chargé négativement . . . . .	59
III.4.4 Dynamique de décharge . . . . .	60
III.4.5 Effet de la distance pointe-surface . . . . .	60
<b>III.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>62</b>

---

## Introduction

Le dépôt d'une fraction de monocouche d'or à la surface propre AlN(0001) reconstruite  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  donne lieu à la formation de nano-îlots d'or d'une monocouche d'épaisseur. Ce chapitre présentera les différentes étapes de fabrication de ces nano-îlots d'or, ainsi que l'étude de leur charge par NC-AFM/KPFM.

### III.1 Croissance d'or sur une surface d'AlN contaminée

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus après le dépôt d'or sur la surface AlN(0001) stockée sous UHV pendant 24 heures, c'est-à-dire sur une surface dite "contaminée" puisque la reconstruction  $(2 \times 2)$  d'AlN n'est plus visible au RHEED.

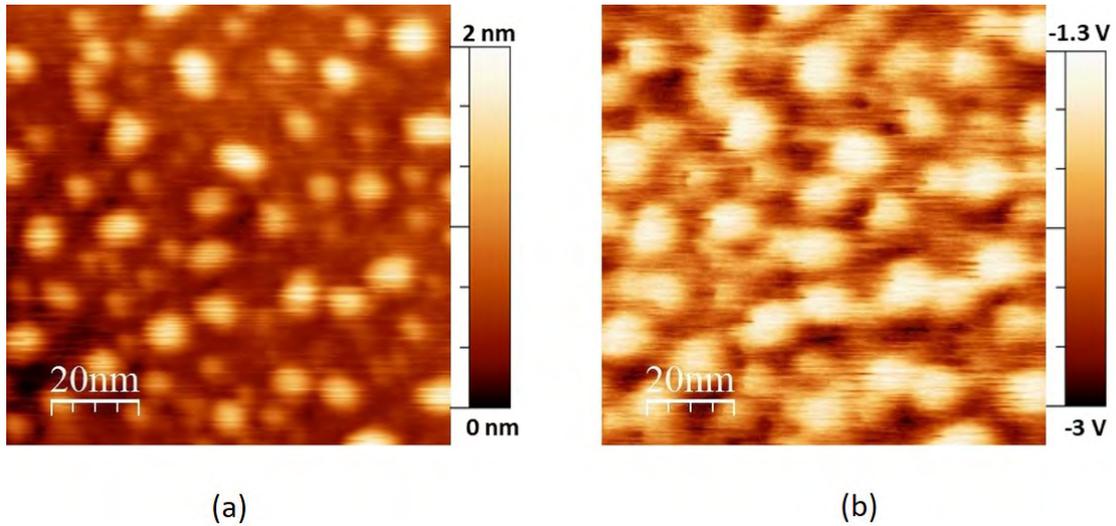


FIGURE III.1 – Image NC-AFM (a), KPFM (b), du dépôt d'or sur AlN(0001) contaminée. Paramètres des images : taille  $(400 \times 400)$  nm<sup>2</sup>,  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -15$  Hz,  $f_{KPFM} = 957$  Hz,  $U_{KPFM} = 1$  V.

La croissance de l'or sur une surface de l'AlN(0001) contaminée a été étudiée pour une température d'AlN comprise entre 400°C et 600°C et pour une pression de vapeur d'or comprise entre  $1.3 \times 10^{-9}$  Torr et  $1.1 \times 10^{-8}$  Torr [45]. L'image NC-AFM (III.1 a) présente la croissance de l'or sur une surface de l'AlN contaminée réalisée à  $P_{Au} = 1.3 \times 10^{-9}$  Torr,  $T_{AlN} = 500^\circ\text{C}$  pendant un temps de dépôt de 2 minutes. Aucune couche de mouillage n'est observée pour les différentes croissances d'or. On observe la formation des nanoclusters d'or 3D, dont la hauteur varie entre 1 et 1.2 nm et le diamètre entre 5 et 15 nm. La taille et la densité des nanoclusters d'or dépendent de la température du substrat  $T_{AlN}$ .

L'image KPFM (III.1 b) donne le potentiel Kelvin des zones entre les nanoclusters de l'or de valeur  $-2.8 \pm 0.2$  V, ce qui correspond aux valeurs mesurées sur l'AlN. De plus, on peut mesurer la différence de potentiel Kelvin entre les plus gros nanoclusters d'or et la surface de l'AlN :

$\Delta U_{CPD}^{Au-AlN} = \Delta U_{CPD}^{Au} - \Delta U_{CPD}^{AlN} = 1.0 \pm 0.1$  V. En conclusion, la croissance d'or sur une surface AlN(0001) contaminée donne lieu à une croissance 3D de type Volmer Weber.

## III.2 Croissance d'or sur une surface d'AlN propre

### III.2.1 Conditions de dépôt

Immédiatement après la croissance de l'AlN(0001), la température de l'échantillon est abaissée jusqu'à 500 °C, température à laquelle l'or est déposé. Ce dépôt est fait avec un flux d'Au de  $5 \times 10^{-9}$  Torr pendant deux minutes.

### III.2.2 Caractérisation à température ambiante (NC-AFM)

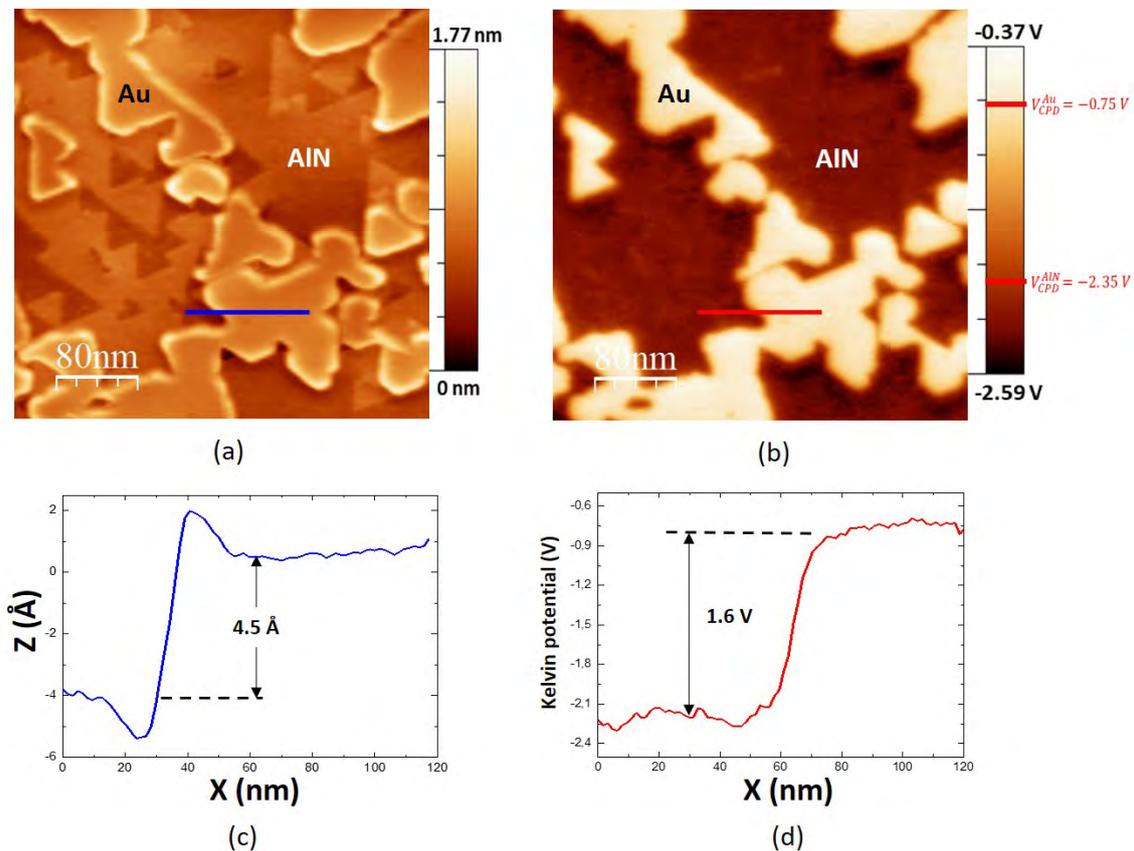


FIGURE III.2 – Image NC-AFM (a), KPFM (b) de  $(400 \times 400)$  nm<sup>2</sup>, des nano-îlots d'or sur AlN(0001) reconstruite  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub>. Profil topographique (c) et profil du potentiel Kelvin (d). Paramètres des images : (a) et (b) :  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -15$  Hz,  $f_{KPFM} = 957$  Hz,  $U_{KPFM} = 1$  V.

L'image NC-AFM (III.2 a) présente la surface des nano-îlots d'or sur l'AlN(0001)  $(2 \times 2)$ -N<sub>ad</sub> obtenus à température ambiante. De larges nano-îlots d'or isolés les uns des autres sont formés sur la surface d'AlN. Ces nano-îlots sont alignés avec les bords de marche de l'AlN(0001) et ont une hauteur de 4.5 Å (Fig. III.2 c) Sur l'image KPFM de la même surface, (Fig. III.2 b) on



d'images dans le domaine angulaire représenté par la région grise sur la figure (III.3 b). Celui-ci inclut la direction  $[21\bar{3}0]$  du réseau de taches blanches (rouge) et la direction  $[94\bar{1}30]$  de la super-structure (vert). Si on considère que la distance à l'origine de la raie de l'AlN  $[21\bar{3}0]$  est inversement proportionnelle à  $a_{AlN}\sqrt{3}$ , la distance moyenne entre les atomes d'or se calcule à partir de  $a_{AlN} / a_{Au} = 1.14 \pm 0.03$  ce qui donne  $a_{Au} = 2.73 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Le paramètre de maille de la super-structure  $d_{Au}$  à partir de  $a_{AlN}\sqrt{3} / d_{Au} = 0.24 \pm 0.01 \text{ \AA}$  donne  $d_{Au} = 22.4 \pm 1 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs expérimentales.

### III.3 Modèle atomique

Pour comprendre l'origine de la stabilisation de la monocouche d'or sur AlN(0001), sa structure atomique a été calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par Benoit EYDOUX (GNS) [49]. Sur la reconstruction  $(2 \times 2)\text{-}N_{ad}$ , 21 atomes d'or sont présentés, qui se relaxent de manière à faire apparaître les motifs triangulaires et hexagonaux comme décrits sur la figure (III.3 b).

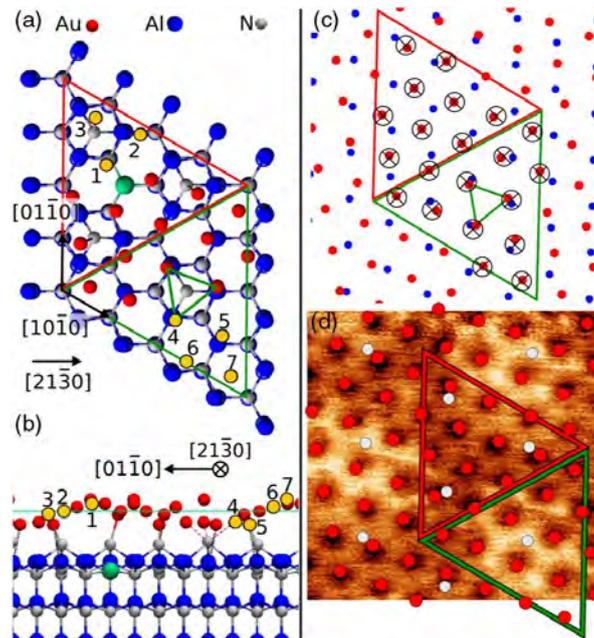


FIGURE III.4 – (a) Structure atomique de Au/AlN(0001), numérotation des atomes d'or en sept groupes distincts. (b) Projection de la maille DFT selon la direction  $[2\ 1\ \bar{3}\ 0]$  permettant de visualiser les différentes hauteurs d'atomes d'or par rapport au plan moyen Au. (c) Comparaison du modèle relaxé avec les positions atomiques expérimentales (croix noires). Seuls les atomes d'or (rouge) et le sous-réseau d'aluminium (bleu) sont représentés. (d) Comparaison de la maille DFT relaxée avec l'image NC-AFM à résolution atomique, les points blancs indiquant la position des atomes  $N_{ad}$  [48].

Les vingt-et-un atomes d'or peuvent être réduits en sept groupes de trois atomes comme numérotés sur la figure (III.4 a). Chaque atome se transforme en un autre par rotation de  $120^\circ$  autour des axes de symétrie 3. Cette brisure de symétrie divise aussi cette maille en deux grands

triangles, rouge et vert. La figure (III.4 b) présente la projection selon la direction  $[21\bar{3}0]$  indiquant que la monocouche d'or est très déformée et suppose une forte interaction avec le substrat.

Selon l'étude [48], la présence d'azote entre l'or et la couche d'aluminium de terminaison de l'AlN est indispensable à l'adhésion qui se fait principalement par des liaisons chimiques entre atomes d'or et d'aluminium ainsi qu'entre atomes d'or et d'azote  $N_{ad}$ . Ceci a pour effet de charger la mono-couche d'or négativement. Lorsque la surface est contaminée, il n'y a plus la possibilité de faire ces liaisons et on observe une croissance 3D.

### III.4 Spectroscopies $\Delta f(V)$ et présence de charges

Le transfert de charge se fait en effectuant des spectroscopies  $\Delta f(V)$  à une distance constante entre la pointe et l'échantillon. Dans notre cas, la tension de polarisation est appliquée à l'échantillon et la pointe est mise à la masse. Avant le transfert, la courbe grise de la figure (III.5) montre une courbe parabolique, caractéristique de la force capacitive entre la pointe et une surface neutre. En présence d'une charge négative, la parabole se décale vers les tensions positives (courbe orange), et inversement en présence d'une charge positive (courbe bleue). La spectroscopie  $\Delta f(V)$  permet ainsi de déterminer la présence de charges sur un nano-îlot d'or.

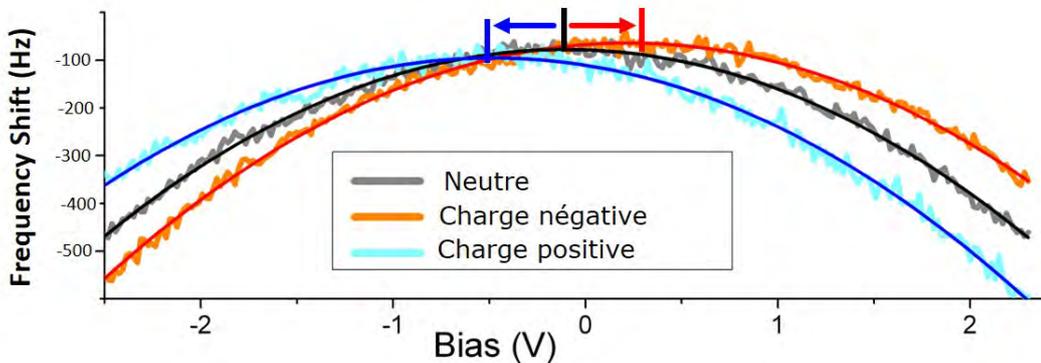


FIGURE III.5 – La spectroscopie  $\Delta f(V)$  montre la variation du décalage en fréquence en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon. En présence d'une charge négative, la parabole est déplacée vers les tensions positives (courbe orange) par rapport à une surface neutre (courbe grise), et inversement pour une charge positive.

La figure (III.6 a) présente le schéma de la technique de mesure et de transfert de charges électriques. Les spectroscopies expérimentales  $\Delta f(V)$  de la figure (III.6 b), montrent une comparaison entre le potentiel Kelvin de la surface AlN(0001) et celle des nano-îlots d'or. Dans un premier temps, la pointe est positionnée sur la surface AlN. La boucle de régulation de distance est désactivée et la pointe est approchée de la surface de 2 nm. En enregistrant le décalage en fréquence durant cette spectroscopie, la tension de polarisation est augmentée de -1 V à -6 V (courbe rouge (Fig. III.6 b) celle d'AlN) et revient à -1 V (courbe bleue). La forme de ces courbes est parabolique, l'aller et le retour sont superposés, le maximum de cette parabole donne le potentiel Kelvin de l'AlN égale à -3.5 V. Dans un second temps, la pointe est positionnée au

centre du nano-îlot d'or. La tension de polarisation est augmentée de 0 V à -4 V et revient à 0V. Le maximum de la parabole vaut -2 V correspondant donc au potentiel Kelvin mesuré sur les nano-îlots. La différence de potentiel Kelvin entre les nano-îlots d'or non chargés et l'AlN vaut  $\Delta V = 1.5$  V.

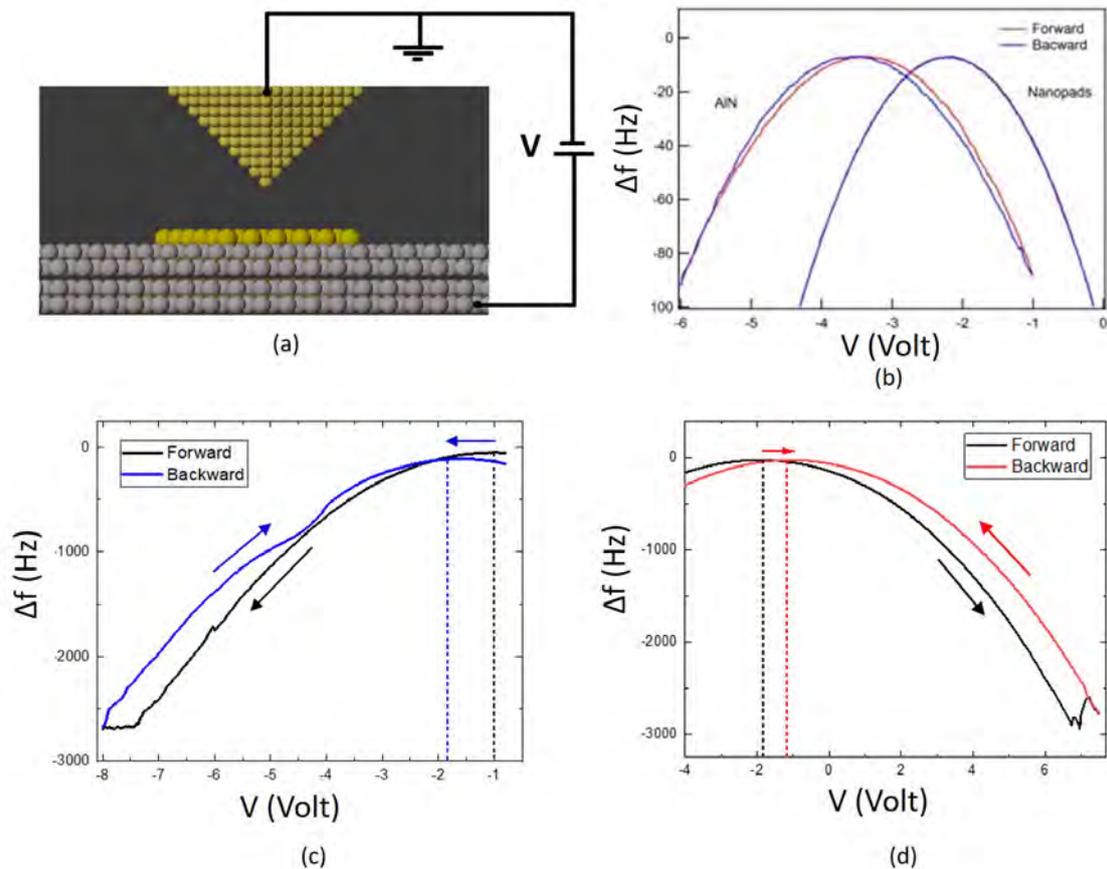


FIGURE III.6 – (a) Schéma de la pointe du microscope NC-AFM proche de la surface d'or qui montre la technique utilisée pour mesurer le potentiel Kelvin de la surface et le transfert de charges électriques. (b) Comparaison entre le potentiel Kelvin d'un nano-îlot d'or et de la surface AlN, courbes  $\Delta f(V)$  (Bias spectroscopie). Transfert de la charge électrique pour un nano-îlot d'or isolé, dans le cas d'injection des trous (c) et des électrons (d), respectivement.

#### III.4.1 Transfert de charges par spectroscopie $\Delta f(V)$

Dans ce qui va suivre, la charge électrique d'un nano-îlot d'or est modifiée en utilisant la spectroscopie  $\Delta f(V)$ . En positionnant la pointe au centre d'un large nano-îlot métallique d'or isolé, la tension de polarisation est diminuée de -1 V à -8 V, courbe noire (Fig. III.6 c) et augmentée jusqu'à -1 V avec la même rampe en tension (Fig. III.6 c). Durant ce balayage en tension, on voit clairement qu'à -7.5 V, la courbe noire dévie de son comportement parabolique en suivant un plateau de  $\Delta f$ . De -8 V jusqu'à -1 V, la courbe bleue reste parabolique, mais elle est décalée vers des valeurs négatives (Décalage de -1 V) par rapport à la courbe noire. Ce décalage indique que le nano-îlot d'or est chargé positivement, c'est-à-dire que les électrons sont

transférés du nano-îlot vers la pointe du microscope et ce transfert s'est fait à partir de  $V_{Sample} = -7.5$  V.

La figure (III.6 d) présente le transfert de charges dans le sens inverse, c'est-à-dire de la pointe du microscope vers le nano-îlot d'or. Cette fois, la tension de polarisation est augmentée de -4 V à +7 V, courbe noire (Forward) et revient à -4 V de nouveau (Backward). Dans ce cas aussi, la courbe noire dévie de son comportement parabolique en suivant un plateau  $\Delta f$ . De 7 V jusqu'à -4 V, la courbe rouge reste parabolique, mais elle est décalée vers des valeurs positives (Décalage de +1 V). Ce décalage indique que le nano-îlot d'or est chargé négativement.

### III.4.2 Nano-îlot d'or chargé positivement

La figure (III.7 a) présente des images NC-AFM et KPFM d'une surface AlN(0001) décorée avec des nano-îlots d'or. Sur cette surface, on se focalise sur le nano-îlot d'or isolé au centre de

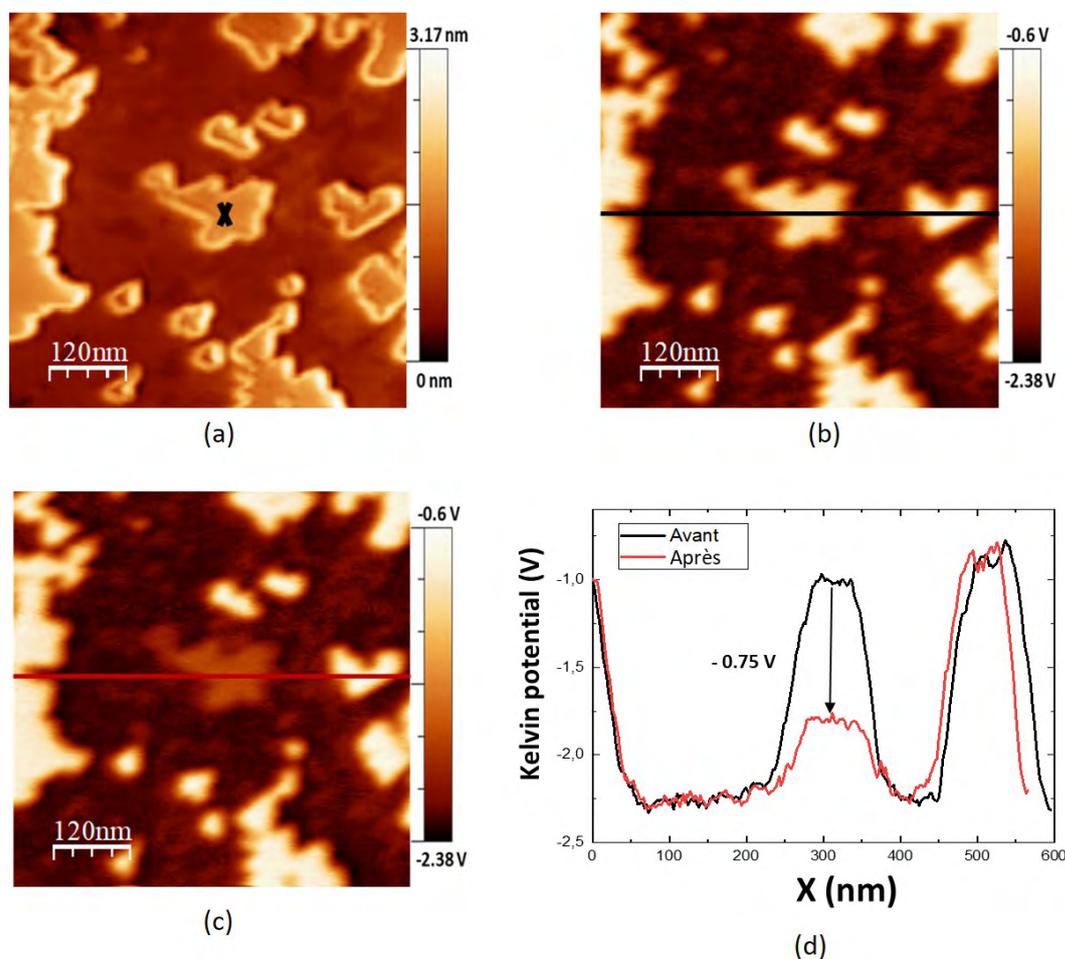


FIGURE III.7 – (a) Image topographique NC-AFM, (b) image potentiel Kelvin correspondante des nano-îlots d'or sur AlN(0001). Le nano-îlot au centre a été chargé selon le transfert de charge de la courbe (Fig. III.6 c). (c) Image potentiel Kelvin de la même zone à temps  $t = 0$  h juste après le transfert de charges (injection des trous). (d) Profils du potentiel Kelvin avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le transfert de charges. Paramètres des images : taille ( $600 \times 600$ )  $\text{nm}^2$ ,  $A = 2$  nm,  $\Delta f = -35$  Hz,  $f_{KPFM} = 1047$  Hz,  $U_{KPFM} = 1.2$  V.

la figure.

La figure (III.7 d) présente les deux courbes du potentiel Kelvin avant (courbe noire) et après (courbe rouge) l'expérience de charges. Lorsqu'on compare les courbes associées aux profils Kelvin de ce nano-îlot, on trouve qu'avant le transfert, le nano-îlot d'or était à - 1 V (courbe rouge (Fig. III.7 d)). Cette valeur diminue immédiatement à - 2.3 V après le transfert de charge ( $t = 0$  h), c'est le cas d'injection des trous. Le nano-îlot est plus sombre comparé à son état initial. On remarque aussi que les autres îlots d'or non chargés gardent leur potentiel Kelvin initial : cette observation indique qu'il n'y a pas de transfert de charges via l'AlN entre les nano-îlots entourant l'îlot chargé.

### III.4.3 Nano-îlot d'or chargé négativement

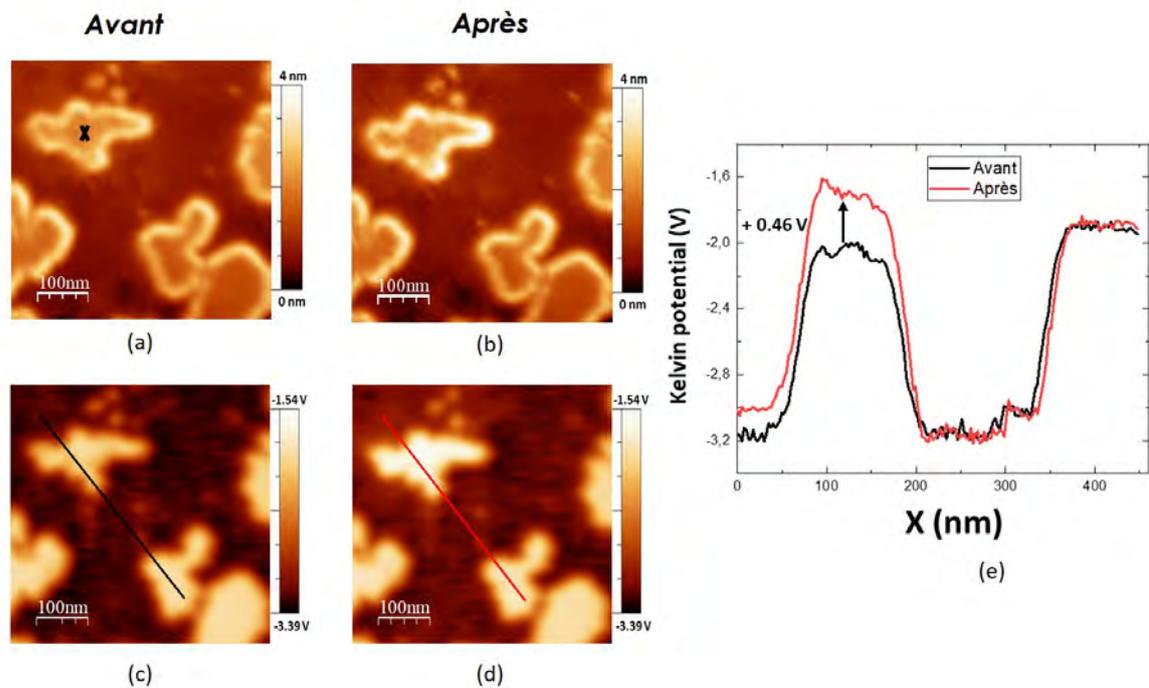


FIGURE III.8 – (a) et (b) Images topographiques NC-AFM avant et après le transfert de charges respectivement, (c) et (d) images KPFM correspondantes des nano-îlots d'or sur AlN(0001). Le nano-îlot d'Or marqué par une croix noire a été chargé selon le transfert de charges de la courbe (Fig. III.6 d). (e) Profils du potentiel Kelvin avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le transfert de charges (injection des électrons). Paramètres des images : taille ( $500 \times 500$ ) nm<sup>2</sup>,  $A = 2$  nm,  $\Delta f = -7$  Hz,  $f_{KPFM} = 973$  Hz,  $U_{KPFM} = 1.1$  V.

La figure (III.8) présente des images NC-AFM et KPFM d'une surface d'Or/AlN avant et après avoir effectué le transfert de charges (injections des électrons) sur un nano-îlot d'Or. La pointe du NC-AFM est positionnée au centre du nano-îlot métallique, des spectres expérimentaux  $\Delta f(V)$  sont enregistrés en appliquant une rampe en tension positive, comme montré sur la figure (III.6 d). On obtient deux paraboles aller-retour qui ne sont pas superposées. Le décalage de la parabole vers les tensions positives indique que le nano-îlot est chargé négativement, c'est-à-dire

que des électrons sont transférés de la pointe vers le nano-îlot d'Au. Les images topographiques (III.8 a et b) montrent que le nano-îlot d'or reste identique avant et après l'injection des électrons. Alors que les images KPFM (III.8 c et d) montrent que le nano-îlot d'or est plus brillant par rapport à son état initial. Lorsque on compare les courbes qui présentent les profils Kelvin du nano-îlot, on trouve qu'avant de commencer cette expérience, le nano-îlot d'or était à - 2 V (courbe noire de la figure III.8 e). Cette valeur a augmenté de 0.4 V (courbe rouge de la figure III.8 e) après l'injection de trous, les autres nano-îlots présents sur cette image ayant toujours le même potentiel Kelvin.

#### III.4.4 Dynamique de décharge

Après la charge d'un nano-îlot d'or élaboré sur AlN, on observe une décroissance temporelle de son potentiel Kelvin  $U_{KPFM}$ . Comme ce potentiel est proportionnel à la charge du nano-îlot, on a ainsi une mesure directe de la charge du nano-îlot en fonction du temps. Les courbes de décharge  $U_{KPFM}(t)$  peuvent être ajustées par une fonction bi-exponentielle, la courbe rouge de la figure (Fig. III.9 b et c) est l'ajustement par la fonction :

$$U_{KPFM}(t) = U_0 + U_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{1(+/-)}}\right) + U_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{2(+/-)}}\right) \quad (\text{III.1})$$

avec  $\tau_{1(+/-)}$  et  $\tau_{2(+/-)}$  les deux temps de décharge caractéristiques après une charge positive ou négative du nano-îlot.

Expérimentalement, on mesure des temps de décharge de l'ordre de plusieurs heures. Pour le nano-îlot chargé positivement, la charge du nano-îlot d'or a été modifiée jusqu'à - 2.2 V. Au début, le nano-îlot se décharge très vite, la charge valant - 1.6 V après 45 min, soit une diminution de 0.53 V depuis le transfert de charges dans le nano-îlot. Puis la décharge est plus lente, avec une diminution de 0.63 V pendant 39.8 heures, jusqu'à atteindre un plateau de - 1 V. Les paramètres de la courbe rouge de l'ajustement par la fonction bi-exponentielle sont présentés dans le tableau de la figure (Fig. III.9 b) où  $\tau_{1(+)} = 0.28 \text{ h} \pm 0.02 \text{ h}$  et  $\tau_{2(+)} = 14 \text{ h} \pm 0.7 \text{ h}$ .

Pour le nano-îlot chargé négativement  $\tau_{2(-)} = 1.6 \pm 0.4 \text{ h}$  et  $\tau_{1(-)} = 0.05 \pm 0.006 \text{ h}$ .

#### III.4.5 Effet de la distance pointe-surface

Le transfert de charges entre le nano-îlot d'or et la pointe AFM dépend de la distance entre eux. La figure (III.10) présente une série de spectroscopies  $\Delta f(V)$  entre -10 V et 6 V réalisée en approchant la pointe par pas de 1 Å, en commençant à une distance de 16 Å. La séquence d'acquisition des spectroscopies  $\Delta f(V)$  est la suivante :

- 1-  $V_{KPFM}$  à  $V_{max} = 6 \text{ V}$  (courbe noire)
- 2-  $V_{max}$  à  $V_{min} = - 10 \text{ V}$  (courbe rouge)
- 3-  $V_{min}$  à  $V_{KPFM}$  (courbe noire)

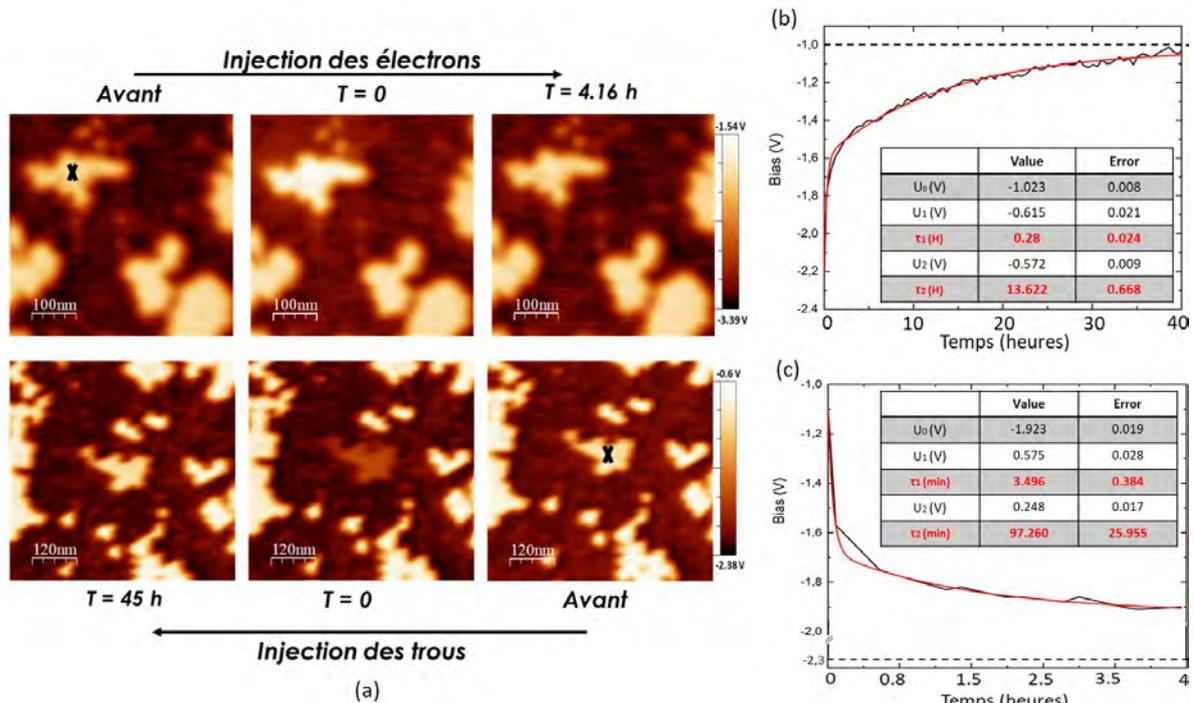


FIGURE III.9 – (a) Images KPFM des nano-îlots d’Au sur AlN(0001) dans le cas d’injection des électrons et des trous. L’évolution du potentiel Kelvin après l’expérience du transfert de charges mesuré au dessus d’un nano-îlot chargé dans le cas d’injection des trous (b) (40 Heures) et des électrons (c) (4 Heures). Les courbes rouges sont l’ajustement par la fonction bi-exponentielle (III.1). Les mesures sont effectuées à température ambiante.

Lorsque la distance pointe-nano-îlot est grande, les courbes  $\Delta f(V)$  aller (noire) et retour (rouge) se superposent parfaitement (voir Spectro 1 et Spectro 2) : on retrouve le comportement parabolique habituel. En approchant par pas de 1 Å, on observe à partir de Spectro 3 un décalage entre les courbes aller et retour. Ce décalage est très marqué à partir de Spectro 4 et s’accompagne d’un plateau en  $\Delta f(V)_+$  au delà d’une valeur de tension-seuil  $V_{seuil+}$  sur la courbe aller, et de même sur la courbe retour, avec le plateau  $\Delta f(V)_-$  en dessous de  $V_{seuil-}$ . On observe que les valeurs  $\Delta f(V)_+$  et  $\Delta f(V)_-$  sont légèrement différentes et ne dépendent pas de  $d$ , alors que  $V_{seuil+}$  et  $V_{seuil-}$  suivent une variation linéaire lorsque la distance pointe-nano-îlot est en dessous d’une distance critique. Ces informations renseignent en partie sur le mécanisme de transfert de charge. La dépendance linéaire des  $V_{seuil}$  en fonction de  $d$  permet d’exclure un transfert de charge par effet tunnel, car dans ce cas la dépendance serait exponentielle.

Ces premières expériences d’injection de charges dans les nano-îlots d’or sur AlN(0001) ont été répétées sur un autre système constitué d’îlots d’or plus épais (10 à 20 nm) déposés sur une surface de  $SiO_2$  isolant. Nous verrons dans le chapitre suivant que l’ensemble de ces résultats nous a permis de trouver le mécanisme d’injection de charges, validé par un modèle théorique et des simulations numériques.

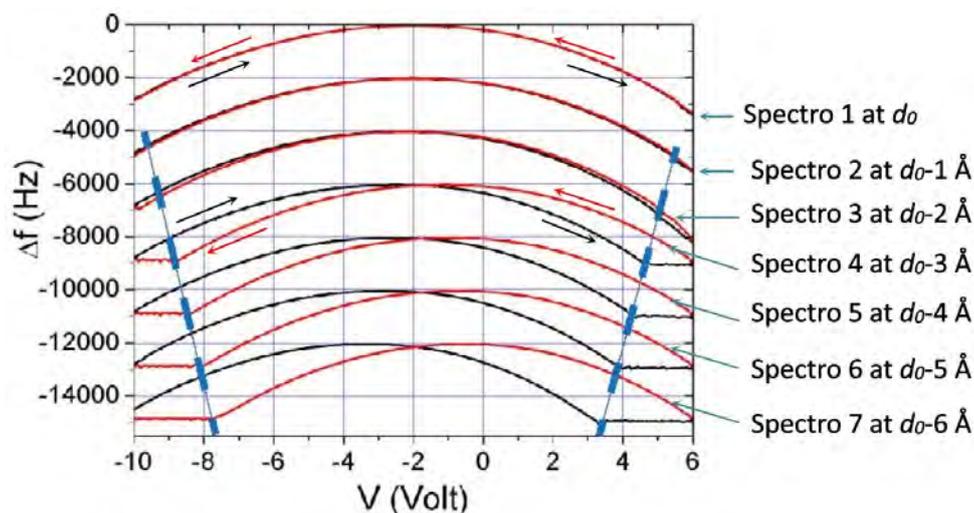


FIGURE III.10 – Spectroscopie  $\Delta f(V)$  en fonction de la distance pointe - substrat. De haut en bas, la pointe a été approchée de la surface de 1 nm à 1,6 nm par des pas de 0,1 nm. Les spectres ont été décalés verticalement de - 2 kHz pour plus de clarté. Les courbes noires (aller) sont mesurées avant les courbes rouges (retours).

### III.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre la croissance des nano-îlots d'or de une monocouche atomique d'épaisseur sur la surface AlN(0001). La croissance est de type 3D lorsque le dépôt se fait sur une surface d'AlN contaminée. Par contre, si ce dernier est déposé immédiatement après la préparation d'une surface d'AlN(0001)  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  parfaitement propre, on observe la croissance 2D des nano-îlots métalliques isolés de l'épaisseur d'une monocouche atomique, sans formation d'une couche de mouillage. L'adhésion de la couche d'or se fait principalement par des liaisons chimiques entre les atomes d'or et d'aluminium, ainsi qu'entre atomes d'or et d'azote  $N_{ad}$ .

Nous avons présenté aussi la technique de transfert et de mesure de charges électriques en analysant les spectroscopies  $\Delta f(V)$  de décalage en fréquence en fonction de la tension appliquée. Les transferts de charges dans les deux polarités négative et positive ont été démontrés. En comparant les images topographiques et le potentiel Kelvin, on constate que seul le nano-îlot sur lequel on fait l'injection de charges change de potentiel Kelvin, ce qui confirme qu'il n'y a pas de fuites de charges d'un nano-îlot d'or vers un autre à travers le substrat AlN..

# Chapitre IV

## Nano-îlots d'or épais sur SiO<sub>2</sub>

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>64</b>
<b>IV.1 Préparation des échantillons et caractérisation de la surface SiO<sub>2</sub>/Si</b>	<b>64</b>
IV.1.1 Synthèse des nanoparticules d'or . . . . .	64
IV.1.2 Préparation des échantillons . . . . .	65
<b>IV.2 Caractérisation des îlots d'Au/SiO<sub>2</sub> en NC-AFM et KPFM</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>IV.3 Injection de charges</b> . . . . .	<b>66</b>
IV.3.1 Méthode . . . . .	66
IV.3.2 Injection des électrons . . . . .	67
IV.3.3 Injection des trous . . . . .	68
<b>IV.4 Modèle et mécanisme d'injection par émission de champ</b> . . . . .	<b>69</b>
IV.4.1 Modèle . . . . .	69
IV.4.2 Simulation numérique . . . . .	71
IV.4.3 Modèle d'AFM virtuel . . . . .	72
IV.4.4 Discussion sur le modèle d'injection . . . . .	73
IV.4.5 Dynamique de décharge . . . . .	74
<b>IV.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>77</b>

---

## Introduction

Ce chapitre présente le contrôle de la charge des nano-îlots d'or sur  $\text{SiO}_2$ . La première partie décrit la préparation et la caractérisation des échantillons. Dans la deuxième partie, on présente le contrôle de la charge des nanocristaux d'or. Enfin, nous présenterons le modèle analytique basé sur le transfert de charge par émission de champ qui permet d'expliquer les mécanismes de charges d'un îlot.

### IV.1 Préparation des échantillons et caractérisation de la surface $\text{SiO}_2/\text{Si}$

#### IV.1.1 Synthèse des nanoparticules d'or

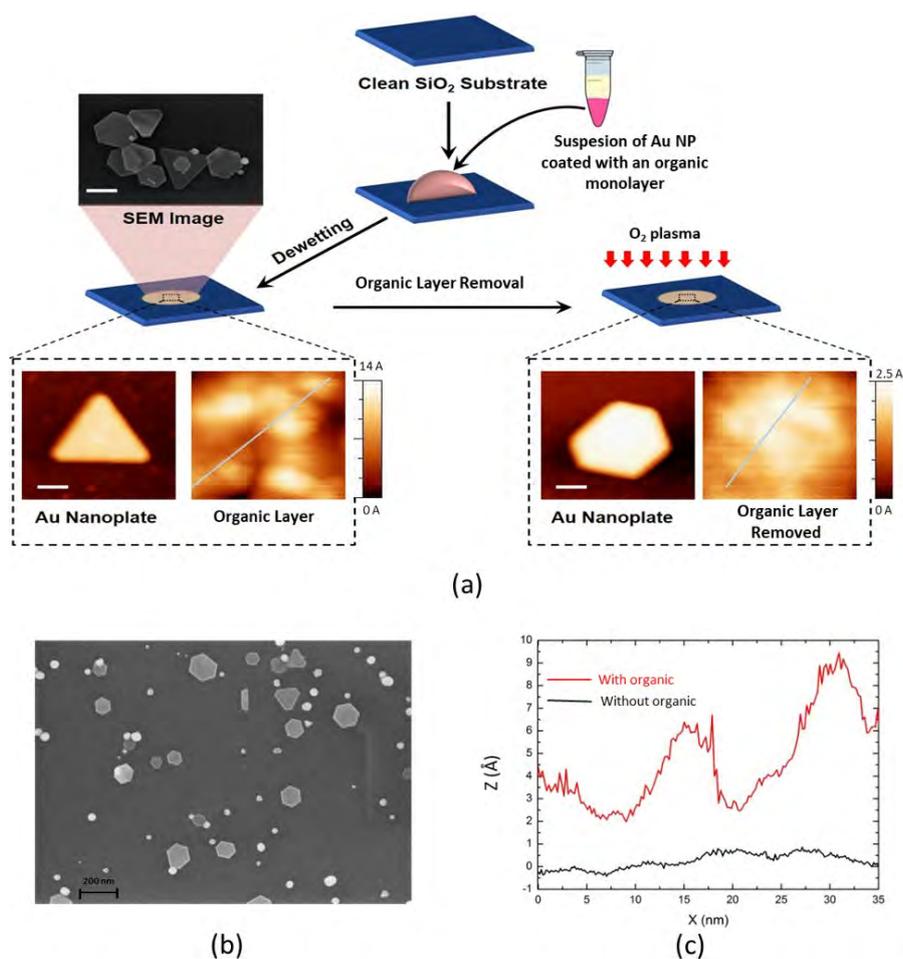


FIGURE IV.1 – (a) Préparation des échantillons : après le dépôt d'une gouttelette de solution organique de nanoparticules d'or, l'échantillon est caractérisé par SEM et NC-AFM. (b) Image SEM d'une surface de  $\text{SiO}_2$  avec des nanocristaux d'or de formes triangulaires et hexagonales. (c) Profil topographique de la surface des îlots d'or fait par NC-AFM, avant (courbe rouge), après (courbe noire), le traitement du plasma  $\text{O}_2$ .

Les nanocristaux d'or 2D ont été synthétisés par Janak PRASAD (GNS) [50]. Brièvement,  $HAu^{111}Cl_4$  est réduit à la surface de germes d'or précurseurs en solution aqueuse par l'hydroxylamine et en présence de protéines. Une solution de 270  $\mu$ L contenant des germes d'Au de 8 nm de diamètre, 7.4  $\mu$ M de protéines alphaRep G8 conçues, pour avoir une affinité maximale pour les facettes Au(111) à pH 5 et 7.4 mM de buffer de phosphate de sodium et 3.7 mM d'hydroxylamine sont mélangés avec 250  $\mu$ L de la solution de 5 mM  $HAu^{111}Cl_4$ . Le mélange final est agité à 900 tr/min pendant deux minutes puis laissé au repos pendant 2 h à température ambiante. La suspension colloïdale résultante est purifiée par centrifugation et remise en suspension dans 1 mL d'eau MilliQ [50].

### IV.1.2 Préparation des échantillons

Une gouttelette de 20  $\mu$ L de solution de nanocristaux 2D d'or est déposée et séchée sur un substrat de SiO<sub>2</sub> thermique de 100 nm d'épaisseur. Après le dépôt de la solution colloïdale, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage, révélant des îlots de formes triangulaires ou hexagonales, (Fig. IV.1 b). Après recuit sous UHV à 200°C pendant une nuit, les échantillons sont ensuite caractérisés en NC-AFM à température ambiante [51] et sous ultra-vide en utilisant des cantilevers PPP-NCHPt de Nanosensors [52] recouverts d'une couche de Platinum-Iridium, de fréquence de résonance  $f_0 = 300$  kHz, de rigidité nominale  $K = 42$  N/m et de facteur de qualité autour de 20000 (cf Fig. IV.1 a). L'imagerie NC-AFM sous UHV montre une rugosité de 6 Å à la surface des ces îlots d'or, probablement due à la présence des protéines utilisées pour la synthèse de ces îlots d'or. Les échantillons sont de nouveau mis à l'air pour subir un traitement par plasma  $O_2$ . Une fois ce traitement effectué, les échantillons sont à nouveau caractérisés par NC-AFM après être recuit sous UHV à 200°C pendant une nuit. la rugosité à la surface de ces îlots d'or traités par plasma  $O_2$  a diminué pour atteindre une valeur de 1 Å (cf Fig IV.1 c). Cette diminution de rugosité de 6 à 1 Å montre que la contamination organique a été enlevée par le traitement sous plasma  $O_2$ .

## IV.2 Caractérisation des îlots d'Au/SiO<sub>2</sub> en NC-AFM et KPFM

L'image NC-AFM (IV.2 a) présente un îlot d'or sur une surface de SiO<sub>2</sub> obtenue à température ambiante. Le profil topographique, courbe noire de la figure (IV.2 c), montre une dimension latérale d'environ 150 nm et une hauteur de  $18 \pm 1$  nm. Cette mesure est en accord avec les mesures d'AFM à l'air. L'image KPFM (IV.2 b) montre un contraste entre l'îlot d'or et la surface SiO<sub>2</sub>. Le potentiel Kelvin sur l'îlot d'or a une valeur égale à  $-0.33$  V  $\pm$  0.02 V, alors que celui sur la surface SiO<sub>2</sub> est positif avec une valeur de  $200 \pm 100$  mV.

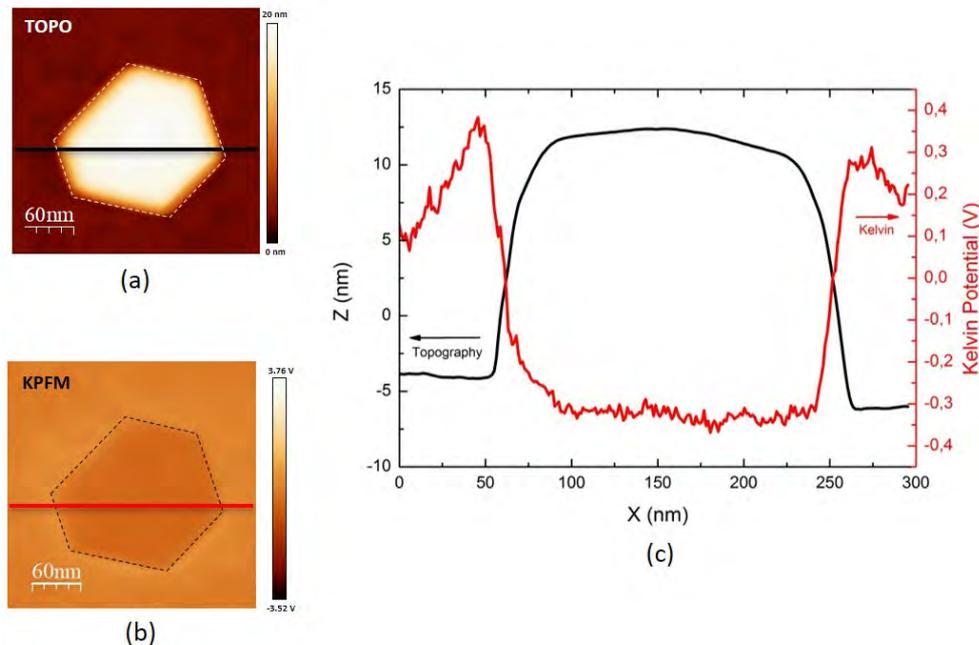


FIGURE IV.2 – Images NC-AFM (a) et KPFM (b) d'un îlot d'or sur SiO<sub>2</sub>. (c) Profils topographiques (noir) et du potentiel Kelvin (rouge). La hauteur de l'îlot est de 18 nm et le potentiel Kelvin égale à -0.33 V. Paramètres des images : taille (300 × 300) nm<sup>2</sup>,  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -10$  Hz,  $f_{KPFM} = 957$  Hz,  $U_{KPFM} = 1$  V.

### IV.3 Injection de charges

#### IV.3.1 Méthode

La modification de la charge des îlots a été réalisée au moyen de la pointe NC-AFM, (Fig. IV.3 a). Les îlots d'or sur SiO<sub>2</sub> sont chargés selon la procédure suivante : la pointe du microscope est positionnée au-dessus de l'îlot d'or présenté sur la figure (IV.3 b) en forme 3D, dont la hauteur est de 20 nm. La méthode de transfert de charges commence par la première étape qui est la désactivation de la boucle de régulation de distance, afin que la pointe reste à hauteur constante. Dans cette expérience, la distance entre l'extrémité de la pointe et la surface est d'environ 2 nm.

Pour la polarité positive, la tension de polarisation est augmentée de -3 V à 8 V et revient à -3 V avec la même rampe en tension ; le shift en fréquence est enregistré durant le balayage (courbes noire et rouge), (Fig. IV.3 c). On voit clairement qu'à 6 V, la courbe noire (forward) dévie de son comportement parabolique en suivant un plateau  $\Delta f$  constant autour de -550 Hz. De 8 V jusqu'à -3 V, la courbe rouge (backward) reste parabolique, et elle est décalée vers des valeurs positives (décalage de 2 V) par rapport à la courbe noire. Ce décalage indique que l'îlot est chargée négativement, c'est-à-dire que les électrons sont transférés de la pointe AFM vers ce dernier, ce transfert s'effectuant à partir de  $V_{tip} = 6$  V.

Pour la polarité négative, la tension de polarisation est variée de 10 V à -6 V et revient à 10 V, le décalage en fréquence étant enregistré durant le balayage (courbes verte et rouge), (Fig. IV.3 d). Comme dans le cas de la polarité positive, on voit que la courbe verte (forward) dévie

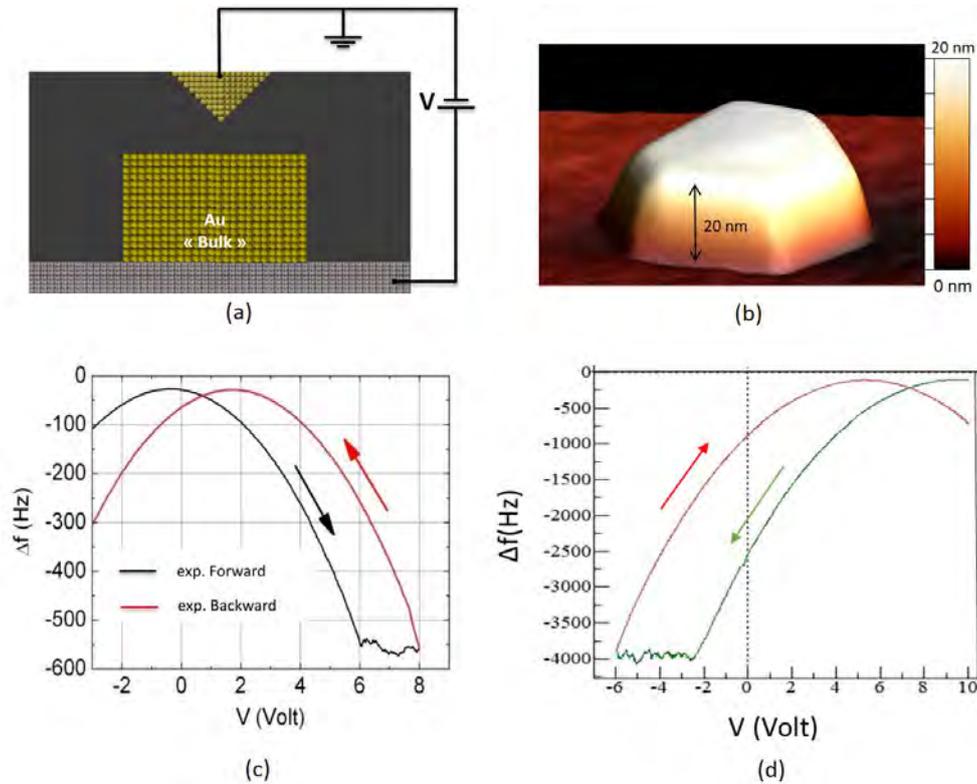


FIGURE IV.3 – (a) Schéma de la pointe du NC-AFM en dessus de la surface d'or. (b) Vue 3D d'un îlot d'or d'une hauteur de 20 nm. (c) Courbes  $\Delta f(V)$  dans la polarité positive, (d) courbes  $\Delta f(V)$  dans la polarité négative, mesurées sur l'îlot d'or de la figure (IV.2).  $\Delta f = -7$  Hz et  $z = -2$  nm.

de son comportement parabolique à  $-2$  V en suivant un plateau  $\Delta f$  constant autour de  $-4000$  Hz. De  $-6$  V jusqu'à  $10$  V, la courbe rouge (backward) reste parabolique, et est décalée vers des valeurs négatives de  $4$  V par rapport à la courbe verte. Ce décalage indique que l'îlot est chargé positivement, c'est-à-dire que les électrons ont été extraits de l'îlot vers la pointe AFM, ce transfert apparaissant à partir de  $V_{tip} = -2$  V.

### IV.3.2 Injection des électrons

La figure (IV.4) montre l'état de l'îlot d'or avant et après la modification de sa charge. Des spectres expérimentaux  $\Delta f(V)$  sont enregistrés en appliquant une rampe en tension positive, comme montré sur la figure (IV.3 c). Dans un premier temps, on compare les images topographiques avant et après le transfert de charges, (Fig. IV.4 a et c) et on voit que la hauteur est identique sur les deux images. Les profils topographiques,  $Z(\text{nm})$ , présentés sur la figure (IV.4 e) confirment que la topographie de l'îlot est identique, sans modification de la hauteur ni de la dimension de l'îlot après le transfert de charges.

Dans un second temps, on compare les images KPFM avant et après le transfert de charges. Une forte modification du contraste de l'îlot d'or est visible après le transfert : comme le montre la figure (IV.4 d), l'îlot apparaît plus brillant par rapport à son état initial, (Fig. IV.4 b). Les

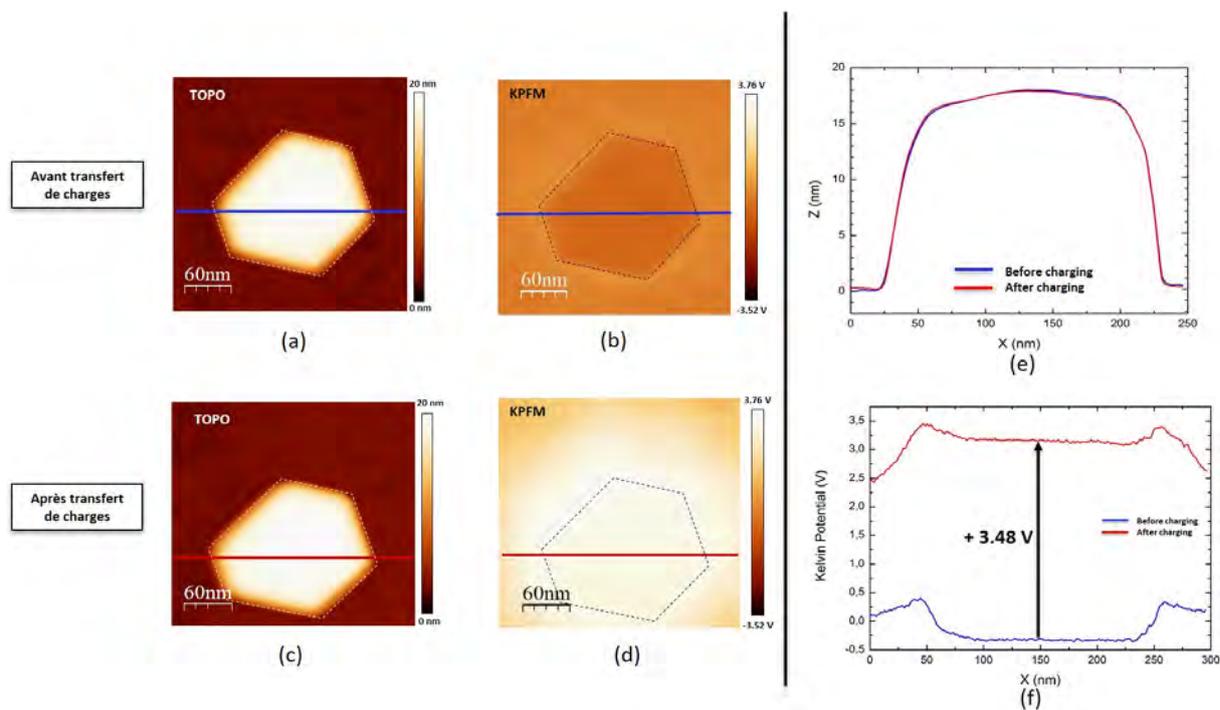


FIGURE IV.4 – Images topographiques NC-AFM et images du potentiel Kelvin correspondantes, avant (a) et (b), après (c) et (d), la modification de la charge de l'îlot Au/SiO<sub>2</sub>. (e) Profils topographique (Z(nm)) et (f) profils du potentiel Kelvin, avant (courbes bleues) et après (courbes rouges) l'injection des électrons dans l'îlot d'or. Paramètres des images : taille (300 × 300) nm<sup>2</sup>,  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -10$  Hz,  $f_{KPFM} = 957$  Hz,  $U_{KPFM} = 1$  V.

profils du potentiel Kelvin avant et après la modification de la charge, présentés sur la figure (IV.4 f), nous donnent plus d'informations sur l'état de charge de l'îlot. Initialement, le potentiel Kelvin était de -330 mV, et il passe à +3.15 V, soit une différence du potentiel Kelvin égale à +3.48 V. Cela signifie que des électrons sont injectés par la pointe du microscope vers l'îlot, qui se charge donc négativement.

### IV.3.3 Injection des trous

Dans ce cas, des spectres expérimentaux  $\Delta f$  (V) sont enregistrés en appliquant sur l'îlot une rampe en tension négative. Comme dans le cas du transfert de charges dans la polarité positive, il n'y a pas des modifications sur les images topographiques, la hauteur et la forme de l'îlot n'ont pas changé, voir figures (IV.5 a et c). Ce qui est confirmé par les courbes de profil Z(nm) avant (bleue) et après (rouge) la modification de la charge présentées sur la figure (IV.5 e).

Par contre, en comparant les images KPFM, on voit que l'îlot d'or est devenu plus sombre, après injection de la charge positive, (Fig. IV.5 d). Les profils Kelvin apportent des informations quantitatives sur la variation du potentiel Kelvin, et sont représentés par la figure (IV.5 f) par la courbe bleue (avant) et rouge (après le transfert de charges). Une différence de potentiel Kelvin  $\Delta V = -4$  V a été mesurée sur la surface de l'îlot d'or. Cela signifie que des électrons ont été

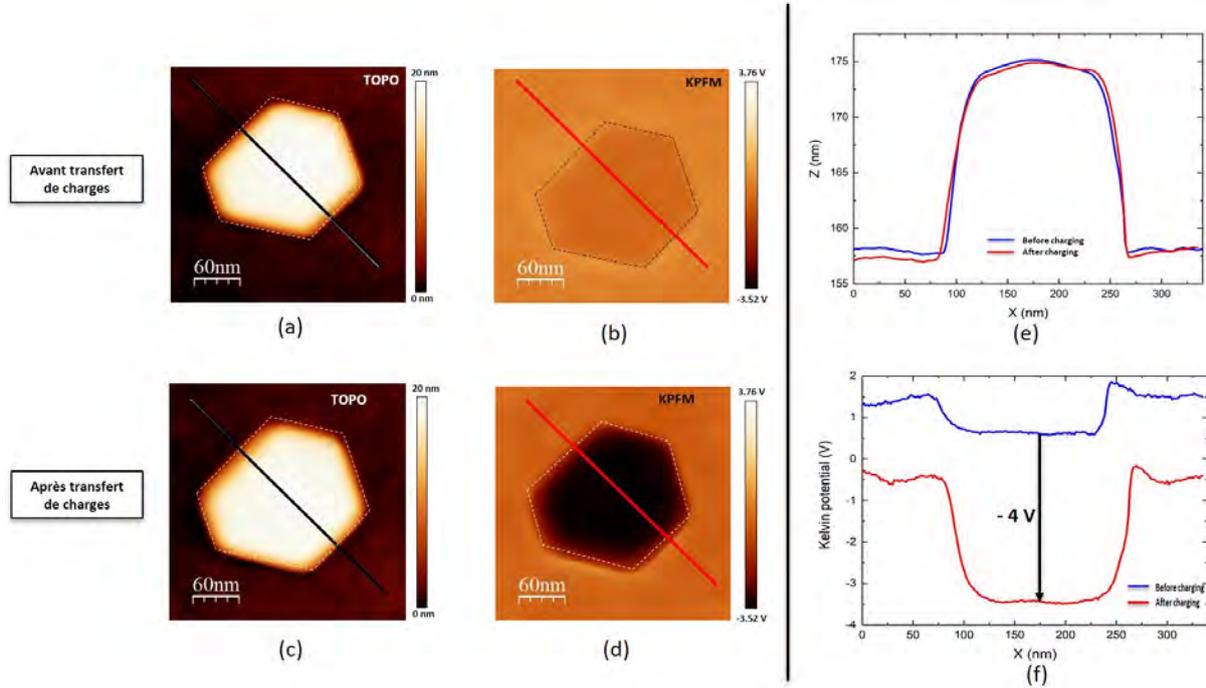


FIGURE IV.5 – Images topographiques NC-AFM et images du potentiel Kelvin correspondantes, avant (a) et (b), après (c) et (d), la modification de la charge de l'îlot Au/SiO<sub>2</sub>. (e) Profils topographique (Z(nm)) et (f) profils du potentiel Kelvin, avant (courbes bleues) et après (courbes rouges) l'extrait des électrons dans l'îlot d'or (injection des trous). Paramètres des images : taille (300 × 300) = nm<sup>2</sup>, A = 5 nm, Δf = - 7 Hz, f<sub>KPFM</sub> = 957 Hz, U<sub>KPFM</sub> = 1 V.

transférés de l'îlot d'or vers la pointe du microscope.

## IV.4 Modèle et mécanisme d'injection par émission de champ

### IV.4.1 Modèle

A partir des résultats expérimentaux obtenus sur ce système Au/SiO<sub>2</sub>, Sébastien GAUTHIER a développé un modèle analytique et une simulation numérique pour déterminer ce qui fixe le seuil de tension auquel l'injection de charge a lieu et ce qui explique la stabilisation de la charge dans les îlots d'or sur SiO<sub>2</sub>. On considère la situation illustrée dans la figure (IV.6 a) [53]. La jonction entre la pointe et l'électrode arrière est soumise à une rampe en tension :  $V = V_0 + \gamma t$ . Le champ électrique entre la pointe et l'îlot métallique est approximativement linéaire :  $E_z(t) = V_{island}(t)/b$ , avec  $b$  la distance entre la pointe et la surface de l'îlot d'or. Pour un champ électrique suffisamment élevé, un courant électrique est émis par la pointe.  $I$  est donné par l'équation standard de Fowler-Nordheim [54] :

$$I(E_z) = AS\phi^{-1}E_z^2 \exp\left(\frac{-Bv(f)\phi^{3/2}}{E_z}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec les constantes  $A = 1.541434 \times 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$  et  $B = 6.830890 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V nm}^{-1} \times E_z/\phi^2$  et le facteur de correction  $v(f) = 1 - f + \frac{1}{6} \ln(f)$  avec  $f = 1.439964 \text{ eV}^2 \text{ V}^{-1} \text{ nm} \times E_z/\phi^2$ , qui prend en compte la déformation de la barrière triangulaire de Fowler-Nordheim dans le cas d'un potentiel classique.  $\phi$  est le travail de sortie de la pointe et  $S$  est la surface d'émission effective. Ce courant d'émission provoque l'accumulation de charges dans l'îlot, suivant l'équation :

$$Q(t) = - \int_0^t I(t') dt' \quad (\text{IV.2})$$

L'îlot est couplé de manière capacitive à la pointe et à l'électrode arrière qui supporte le substrat isolant. Le potentiel de l'îlot est donné par l'équation :

$$V_{island}(t) = V_{island}(0) + \beta Q(t) + \alpha V(t) \quad (\text{IV.3})$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  dépendant de la capacité reliant les trois électrodes. La combinaison de ces équations donne l'équation suivante :

$$\frac{dE_z}{dt} = \frac{\alpha\gamma}{b} - \frac{\beta I(E_z)}{b} \quad (\text{IV.4})$$

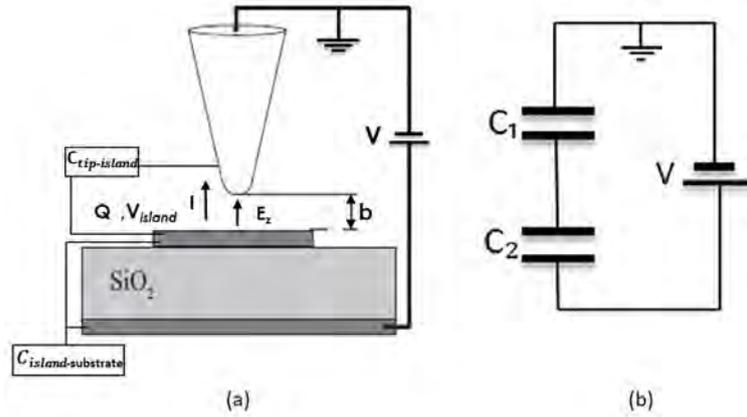


FIGURE IV.6 – (a) La pointe est positionnée au-dessus du centre d'un îlot métallique sur un isolant qui est supporté par l'électrode arrière. (b) Circuit équivalent.

L'équation (IV.4) peut être utilisée pour comprendre le comportement qualitatif de  $E_z$ . Le premier terme dans le deuxième membre de l'équation est le terme de polarisation, lié à la tension de polarisation  $V$  appliquée à l'échantillon. Le deuxième est le terme de charge, qui décrit la réduction du champ électrique due à l'accumulation de charges provenant du courant émis par émission du champ. Au début de la rampe en polarisation, le courant d'émission est nul. Le champ augmente linéairement avec la rampe  $\frac{\alpha\gamma}{b}$ , jusqu'à devenir suffisamment grand pour qu'un courant apparaisse entre la pointe et l'îlot. Après cela, le terme de charge compense

rapidement le terme de polarisation et le champ devient constant. La solution stationnaire de l'équation est obtenue pour  $\frac{dE_z}{dz} = 0$  :

$$I_{stat} = \frac{\alpha\gamma}{\beta} \quad (\text{IV.5})$$

$I_{stat}$  dépend de la rampe en tension, de  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont liés à la capacité des trois électrodes. Il faut bien noter que lorsque  $V$  est négative, des électrons peuvent être émis de l'îlot métallique vers la pointe. Dans ce cas, on applique la même équation en utilisant cette fois le travail de sortie de l'îlot,  $\phi_{Au}$ .

#### IV.4.2 Simulation numérique

L'équation (IV.4) est simulée en utilisant Matlab/Simulink [55]. Les expressions de  $\alpha$  et  $\beta$  sont obtenues en considérant que le système peut être modélisé par deux capacités en série, (Fig. IV.6 b). Dans notre cas, la pointe est positionnée près du centre d'un grand îlot métallique, rendant le couplage capacitif direct entre la pointe et l'électrode arrière négligeable. On obtient  $\alpha = \frac{C_2}{C_\Sigma}$  et  $\beta = \frac{1}{C_\Sigma}$ , où  $C_1$  est la capacité entre la pointe et l'îlot, alors que  $C_2$  est la capacité entre l'îlot et l'électrode arrière, et  $C_\Sigma = C_1 + C_2$ . Avec ce modèle, le décalage du potentiel Kelvin induit par une charge  $Q$  est donné par  $\Delta V^* = -\frac{Q}{C_2}$  [56].

$C_1$  et  $C_2$  sont estimées par la méthode des éléments finis (FEM) [57], avec une pointe constituée d'une calotte sphérique de rayon de 10 nm, d'un cône de demi-angle de  $10^\circ$  et une hauteur  $H = 300$  nm. La pointe est positionnée à  $b = 2.6$  nm (cette valeur donne le meilleur ajustement de l'expérience) au-dessus du centre d'un îlot métallique circulaire de rayon 80 nm et d'épaisseur de 20 nm, adsorbé sur un film de  $SiO_2$  de permittivité diélectrique égale à 3.9 et d'épaisseur de 200 nm. Ces paramètres sont choisis en accord avec les données expérimentales, Fig.(IV.2).

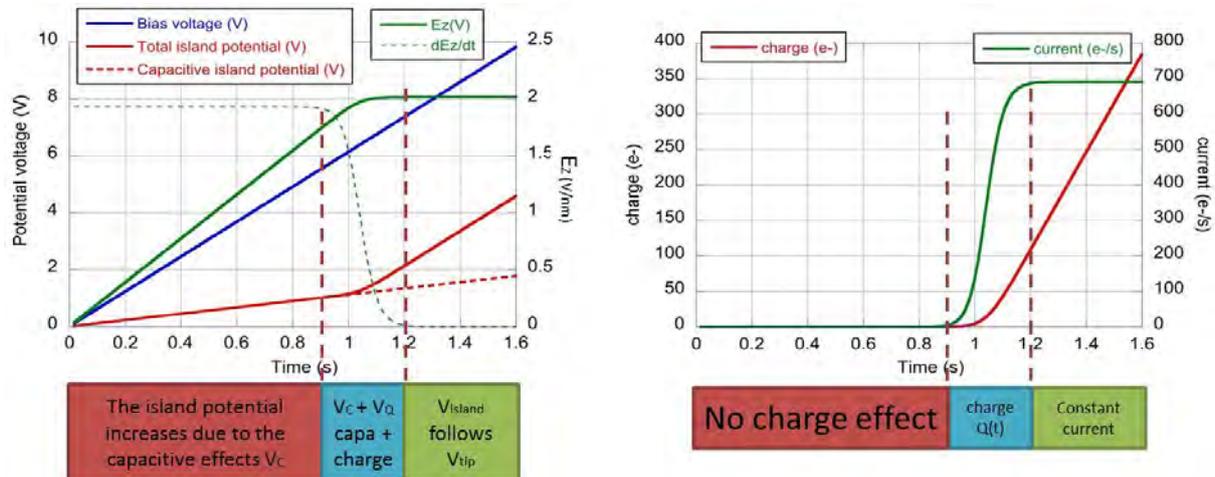


FIGURE IV.7 – Résultats de la simulation numérique.  $\phi = 4.4$  eV,  $b = 2.6$  nm,  $C_1 = 4$  aF,  $C_2 = 18$  aF,  $\gamma = 6.14$  V/s et  $S = 6.28$  nm<sup>2</sup>

Les résultats de la simulation numérique sont présentés sur la figure (IV.7). La courbe bleue est la tension de polarisation appliquée à la pointe : dans la zone de polarisation, nous voyons que le potentiel de l'îlot  $V_{island}$  augmente en raison du couplage capacitif, ainsi que le champ électrique qui augmente linéairement en fonction du temps comme le montre la courbe verte de la figure (IV.7). Dans cette zone, le courant émis est nul, jusqu'à un seuil de polarisation d'environ 6.5 V. Au delà de ce seuil le champ électrique commence à devenir constant alors que le courant et la charge augmentent rapidement. Après cela, le courant se stabilise à une valeur de 691 q/s, le potentiel de l'îlot suit le potentiel de la pointe, et la charge augmente linéairement avec le potentiel de l'îlot. En utilisant l'expression (IV.5) avec les paramètres donnés dans la légende de la figure (IV.7), on trouve que  $I_{stat} = \frac{\alpha\gamma}{\beta b} = \frac{C_2\gamma}{q} = 691 \text{ q/s}$ , en accord avec la simulation. La zone de charge s'étend de 6.5 V à 10 V, ce qui correspond au transfert d'environ 400 électrons de la pointe vers l'îlot. Dans ce qui suit, on montre que ces résultats peuvent être affinés par des simulations qui tiennent compte de l'oscillation du cantilever et du calcul des spectroscopies en tension  $\Delta f(V)$ .

### IV.4.3 Modèle d'AFM virtuel

Les spectroscopies  $\Delta f(V)$  représentées par des courbes en cercle ouvert dans la figure (IV.8) ont été simulées avec un AFM virtuel. L'outil de simulation contient les boucles de régulation qui maintiennent l'oscillation du cantilever à sa fréquence de résonance propre et à une amplitude d'oscillation constante [58, 59]. Tous les paramètres utilisés pour ce calcul sont donnés dans la figure (IV.7). La force électrostatique est modélisée par l'expression proposée par Hudlet et al. [60] et corrigé par Law et al. [61]. Les forces de van der Waals entre la pointe et le substrat sont également incluses mais leur influence reste négligeable, puisque l'interaction est largement dominée par la force électrostatique dans la zone de charge.

Le spectre  $\Delta f(V)$  (forward, courbe noire) de la figure (IV.8 a) est bien reproduit avec une amplitude d'oscillation  $A = 7 \text{ nm}$ , une distance  $b = 2.6 \text{ nm}$  et un travail de sortie de la pointe  $\phi = 4.4 \text{ eV}$ . La courbe simulée (cercles verts) de  $\Delta f(V)$  montre une forme parabolique dans la zone de polarisation, alors que dans la zone de charge, on retrouve le plateau en  $\Delta f$  observé expérimentalement.

Les spectres expérimentaux  $\Delta f(V)$  de la figure (IV.8 b) sont obtenus sur le même îlot, une heure après le spectre de la figure (IV.8 a). La rampe en tension de polarisation est inversée. La courbe backward (rouge) est légèrement décalée vers la polarisation négative, révélant une injection de charges positives : des électrons ont été émis de la surface de l'îlot vers la pointe. Le spectre forward expérimental (courbe noire) peut être simulé (courbe de cercles verts) avec les mêmes paramètres que pour la figure (IV.8 a), mais en utilisant  $\phi = 5.26 \text{ eV}$ , le travail de sortie de l'Au(111) [46]. Environ 50 électrons ont ainsi été transférés de l'îlot d'or vers la pointe.

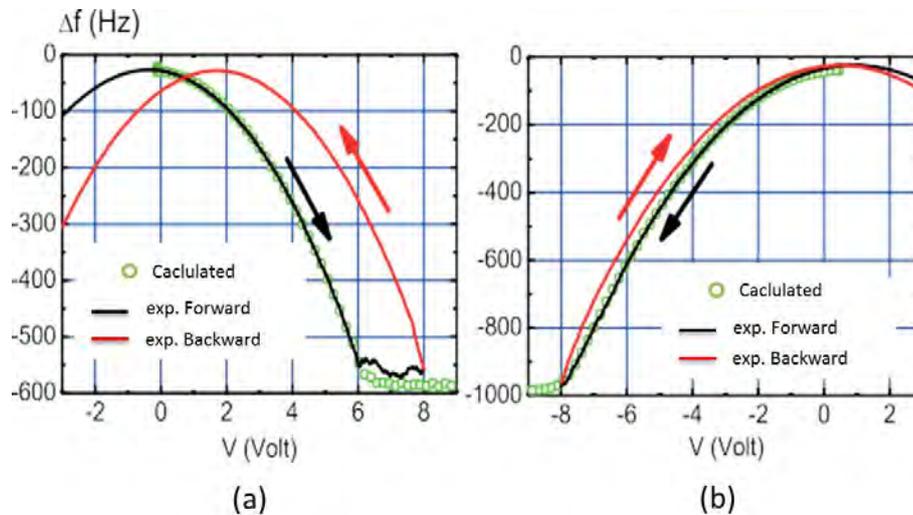


FIGURE IV.8 – Courbes  $\Delta f(V)$  mesurer sur l'îlot d'or de la figure (IV.2).  $\Delta f = -7$  Hz et  $\Delta z = -2$  nm. (a) Charge négative et (b) charge positive. Les courbes noires sont enregistrées avant les courbes rouges, les courbes en cercles ouverts sont simulées avec un AFM virtuel.

#### IV.4.4 Discussion sur le modèle d'injection

Les nano-îlots d'Au sont métalliques et portent une densité d'état quasi continue ; aucun gap dans le spectre d'excitation (blocage de Coulomb, niveaux moléculaires quasi discrets, etc.) ne peut rendre compte du transfert de charge auto-limité. Le potentiel de l'îlot considéré dans ce travail est quantifié en unités de  $\delta V = \beta q = q/C_2 = 9$  mV. Nous estimons que notre microscope NC-AFM peut facilement atteindre ce niveau de précision pour la mesure de la tension de Kelvin, conformément à l'estimation du bruit indiquée dans la réf [62]. Ceci rend possible le comptage du nombre de charges élémentaires injectées dans l'îlot. Mais notre méthode permet également de contrôler la charge dans l'îlot avec la même précision, c'est-à-dire jusqu'à la charge élémentaire, en réduisant la vitesse de la rampe en tension et, par conséquent, le courant de charge. Malgré la tension de polarisation élevée qui est appliquée,  $E_z^{max}$  atteint des valeurs plutôt modérées (2 - 2.7 V/nm), comparables aux champs couramment appliqués sur les métaux en microscopie à effet tunnel. Cela suggère que notre procédure de charge peut également être appliquée à des objets plus fragiles tels que des molécules.

La tension restante est localisée entre l'îlot et l'électrode arrière et augmente linéairement avec la tension de polarisation pendant la phase de charge. Cette observation ouvre la voie à un autre type d'expérience où les propriétés électriques du film isolant peuvent être étudiées localement. Dans notre système basé sur  $\text{SiO}_2$ , les charges qui sont injectées dans les îlots fuient vers l'électrode arrière polarisée sur une échelle de temps relativement longue. Les mécanismes sous-jacents peuvent être caractérisés en surveillant la variation du potentiel Kelvin, pour différents états de charge et de paramètres, tels que la taille des îlots ou l'épaisseur du film isolant.

#### IV.4.5 Dynamique de décharge

Dans cette partie, on présente la dynamique de décharge des îlots d'or. Sur un îlot d'or, on a fait plusieurs transferts de charges pour les deux polarités, dans le but d'étudier la dynamique de décharge. À partir d'images topographiques, on obtient les dimensions latérales de cet îlot, 230 nm de largeur et de 13 nm de hauteur. Les figures (IV.9) et (IV.10) présentent l'évolution du potentiel Kelvin de l'îlot d'or, dans les deux cas, pour l'injection des charges négatives et positives pendant 19.5 heures.

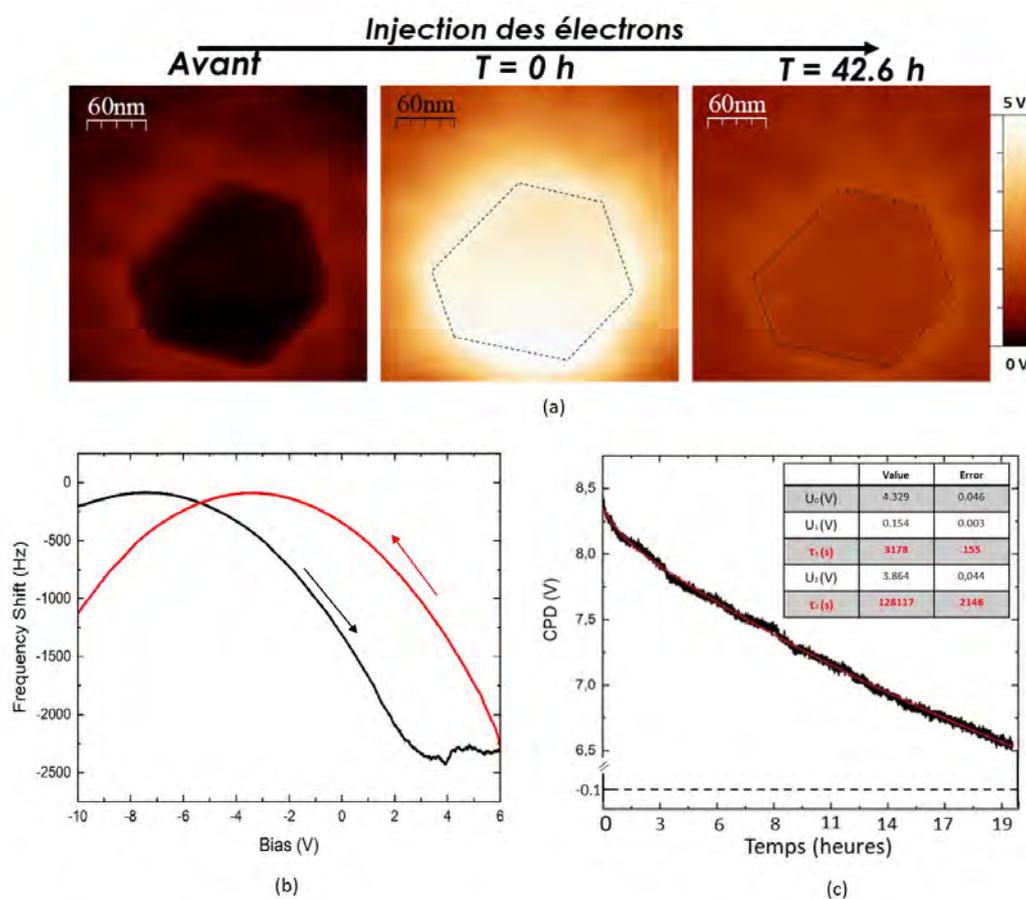


FIGURE IV.9 – (a) Images KPFM de l'îlot Au/SiO<sub>2</sub> avant, à  $t = 0$  h et à  $t = 42.6$  h, de l'injection des électrons. (b) Courbe  $\Delta f(V)$  dans la polarité positive mesurée sur un îlot d'or. La courbe noire est enregistrée avant la courbe rouge. (c) L'évolution du potentiel Kelvin pendant 19.5 heures, après l'expérience de manipulation de charges mesuré au dessus d'un îlot chargé positivement. La courbe rouge est l'ajustement par la fonction bi-exponentielle (IV.6). Les mesures sont effectuées à température ambiante.

La charge de cet îlot a été réalisée au moyen de la pointe NC-AFM. Dans le cas d'injection des électrons, (Fig. IV.9 a), la tension de polarisation est augmentée de -10 V à 6 V et revient à -10 V de nouveau; le décalage en fréquence est enregistré durant le balayage (courbes noire et rouge). On voit clairement qu'à 2.3 V, la courbe noire (forward) dévie de son comportement parabolique en suivant un plateau de  $\Delta f(V)$ . De 6 V jusqu'à -10 V, la courbe rouge (backward)

reste parabolique, et qu'elle est décalée vers des valeurs positives (décalage de 4.5 V) par rapport à la courbe noire. Le transfert des électrons s'effectue vers l'îlot à partir d'une tension de 2.3 V, (Fig. IV.9 b).

Pour le transfert des électrons, (Fig. IV.9 c) le potentiel de l'îlot d'or initialement négatif (-0.33 V) a été modifié jusqu'à 8.4 V pour ( $t = 0$  h), ce qui correspond à l'injection de quelques centaines d'électrons. Ce dernier commence à se décharger pendant des heures : le potentiel est égal à 7.8 V après 4 heures, puis continue à diminuer de la même manière en gardant la même pente. Le potentiel de l'îlot atteint 6.5 V à  $t = 19.5$  heures et continue à descendre doucement jusqu'à ce qu'on décide d'arrêter la surveillance de l'évolution de décharge en reculant la pointe loin de l'îlot.

L'évolution du potentiel Kelvin dans le cas des îlots d'Au/SiO<sub>2</sub> est similaire à celle observée lors de la décharge des nano-îlots d'or sur AlN. On observe une décroissance temporelle du potentiel Kelvin  $U_{KPFM}$  au dessus de l'îlot. Comme ce potentiel est proportionnel à la charge de l'îlot, on a ainsi une mesure directe de la charge de l'îlot en fonction du temps. Les courbes de décharge  $U_{KPFM}(t)$  peuvent être ajustées par une fonction bi-exponentielle. La courbe rouge de la figure (IV.9 c) est l'ajustement par la fonction :

$$U_{KPFM}(t) = U_0 + U_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{1(+/-)}}\right) + U_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_{2(+/-)}}\right) \quad (\text{IV.6})$$

avec  $\tau_{1(+/-)}$  et  $\tau_{2(+/-)}$  les deux temps de décharge caractéristiques après une charge positive ou négative de l'îlot.

Expérimentalement, on mesure des temps de décharge de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures,  $\tau_{2(-)} = 35 \pm 0.6$  h pour l'îlot chargé positivement. Mais  $\tau_{1(-)} = 0.88 \pm 0.04$  h, est assez court.

Pour le transfert des trous, (Fig. IV.10 a), la tension de polarisation est augmentée de 5 V à -10 V et revient à 5 V de nouveau. Le décalage en fréquence est enregistré durant le balayage (courbes noire et rouge), On voit clairement qu'à -7 V, la courbe noire (forward) dévie de son comportement parabolique en suivant un plateau de  $\Delta f(V)$ . De -10 V jusqu'à 5 V, la courbe rouge (backward) reste parabolique, et est décalée vers des valeurs négatives (décalage de -4 V) par rapport à la courbe noire. Le transfert des électrons s'effectue vers la pointe à partir d'une tension de -7 V, (Fig. IV.10 b).

La figure (IV.10 c) présente l'évolution du potentiel kelvin du même îlot d'or chargé positivement, la charge a été modifiée jusqu'à -7 V. L'îlot se décharge très vite au début : le potentiel vaut -5.3 V après 4 heures. Puis la décharge est plus lente avec une pente plus faible, jusqu'à une valeur de -4.1 V à  $t = 19.5$  heures. Les paramètres de la courbe rouge de l'ajustement par la fonction bi-exponentielle sont présentés dans le tableau de la figure (IV.10 c), où  $\tau_{1(+)} = 0.62 \pm 0.005$  h et  $\tau_{2(+)} = 10.85 \pm 0.08$  h.

En comparant la dynamique de décharge pour les deux systèmes, (i) les nano-îlots d'or sur

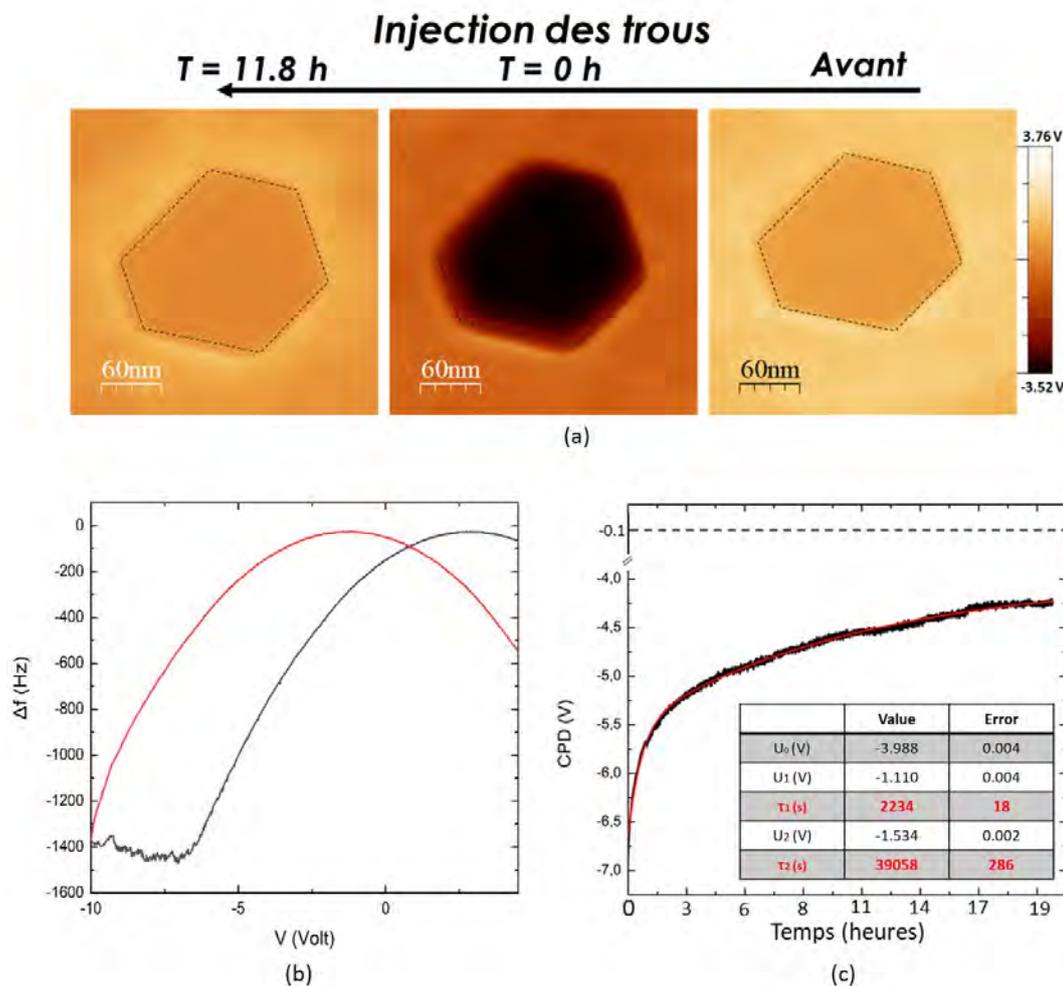


FIGURE IV.10 – (a) Images KPFM de l'îlot Au/SiO<sub>2</sub> avant, à  $t = 0 \text{ h}$  et à  $t = 11.8 \text{ h}$ , de l'injection des trous. (b) Courbe  $\Delta f(V)$  dans la polarité négative mesurée sur un îlot d'or. La courbe noire est enregistrée avant la courbe rouge. (c) L'évolution du potentiel Kelvin après l'expérience de manipulation de charges mesuré au dessus d'un îlot chargé négativement. La courbe rouge est l'ajustement par la fonction bi-exponentielle (IV.6). Les mesures sont effectuées à température ambiante.

AlN(0001) et (ii) les nanocristaux d'or sur SiO<sub>2</sub>, on constate que les valeurs des  $\tau_{1(AIN)}$  sont plus petites que celles de  $\tau_{1(SiO_2)}$ . Ceci signifie que les îlots d'or se déchargent plus vite dans un premier temps juste après l'injection de charges. Dans un second temps, les nano-îlots Au/AlN se stabilisent plus vite que celle des îlots Au/SiO<sub>2</sub>. Cela signifie qu'il y a une très faible fuite des électrons dans le cas du système Au/AlN par rapport au système Au/SiO<sub>2</sub>. Ceci montre que l'AlN est un isolant de grand qualité, permettant de réaliser le transfert de charge à travers une molécule tout en évitant la fuite à travers le substrat de charges entre deux îlots adjacents.

## IV.5 Conclusion

Nos résultats montrent que la charge des îlots métalliques se fait par émission de champ à partir de la pointe AFM, et qu'elle peut être contrôlée avec précision en réalisant des courbes de spectroscopie  $\Delta f(V)$ . La procédure de charge fonctionne pour les deux polarités, les électrons pouvant être émis de la pointe vers l'îlot ou inversement.

Le modèle analytique et les simulations numériques montrent que l'augmentation du potentiel durant la charge de l'îlot conduit à un courant de charge et à un champ électrique constants entre la pointe et l'îlot. Nos mesures suggèrent que cette méthode peut être utilisée pour définir le potentiel de l'îlot avec une précision de l'ordre de 10 mV, correspondant au transfert d'un seul électron par îlot.

La modification du potentiel électrostatique ouvre la voie à des expériences originales, telles que l'étude du transfert de charges à travers un fil moléculaire reliant deux réservoirs de potentiels différents, ou l'exploration locale des mécanismes de fuite de charges vers la couche isolante.



# Chapitre V

## Nano-îlots de graphène sur SiC

### Sommaire

---

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>80</b>
<b>V.1 Le carbure de silicium</b> . . . . .	<b>80</b>
<b>V.2 Le graphène</b> . . . . .	<b>81</b>
V.2.1 Structures cristallographique et électronique . . . . .	81
<b>V.3 Techniques d'élaboration du graphène</b> . . . . .	<b>83</b>
V.3.1 Croissance du graphène par sublimation de SiC . . . . .	83
V.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur . . . . .	84
<b>V.4 Hydrogénation (Quasi-free-standing monolayer)</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>V.5 Calcul DFT des hauteurs de marches</b> . . . . .	<b>86</b>
<b>V.6 Couches de graphène par sublimation de 6H-SiC (GPNT)</b> . . . . .	<b>89</b>
V.6.1 Description générale de la surface . . . . .	89
V.6.2 Caractérisation en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide . . . . .	90
<b>V.7 Mesure des hauteurs de marche par ajustement</b> . . . . .	<b>93</b>
V.7.1 Fonction topographique $\text{topo}(x)$ avec $n$ marches . . . . .	93
V.7.2 Mesure des hauteurs de marche à l'aide de la fonction $\text{topo}(x)$ . . . . .	94
V.7.3 Résultats sur les échantillons GPNT . . . . .	94
V.7.4 Discussion . . . . .	96
<b>V.8 Nano-îlots de graphène par CVD (CRHEA)</b> . . . . .	<b>99</b>
V.8.1 Description générale de la surface . . . . .	100
V.8.2 Caractérisation en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide . . . . .	100
V.8.3 Mesure de la hauteur des nano-îlots de graphène élaborés par CVD . . . . .	102
V.8.4 Discussion . . . . .	105
<b>V.9 Conclusion</b> . . . . .	<b>106</b>

---

## Introduction

Ce chapitre commence par un rappel sur les caractéristiques essentielles du substrat carbure de silicium (SiC), des propriétés électroniques et de la structure cristallographique du graphène. Nous proposons ensuite une description des différentes techniques d'élaboration permettant d'obtenir du graphène. L'objectif de ce chapitre est de présenter la mesure directe de la hauteur de trois types de graphène, ZLG (Zero Layer Graphene), MLG (monolayer graphene) et QFMLG (Quasi-Free-Standing-Monolayer Graphene) et les propriétés électroniques de chaque surface, et identifier les types des nano-îlots de graphène.

### V.1 Le carbure de silicium

En 1824, le carbure de silicium a été découvert de façon accidentelle par J. J. Berzélius [63] au cours d'une expérience pour produire du diamant. Le SiC est un matériau synthétique qui n'a été découvert à l'état naturel qu'en 1905 par Moissan [64] dans les fragments d'une météorite trouvée au fond du cratère Diablo Canyon (Arizona). Le carbure de silicium est un semi-conducteur composé de carbone et de silicium dont le motif cristallographique contient autant de Si que de C. Il a une large bande interdite qui peut varier de 2.4 eV pour la structure cubique 3C-SiC à 3.35eV pour la structure hexagonale 2H-SiC. Les autres polytypes possèdent des gaps intermédiaires. Les différentes formes cristallines du SiC, appelées polytypes, sont montrées sur la figure (V.1).

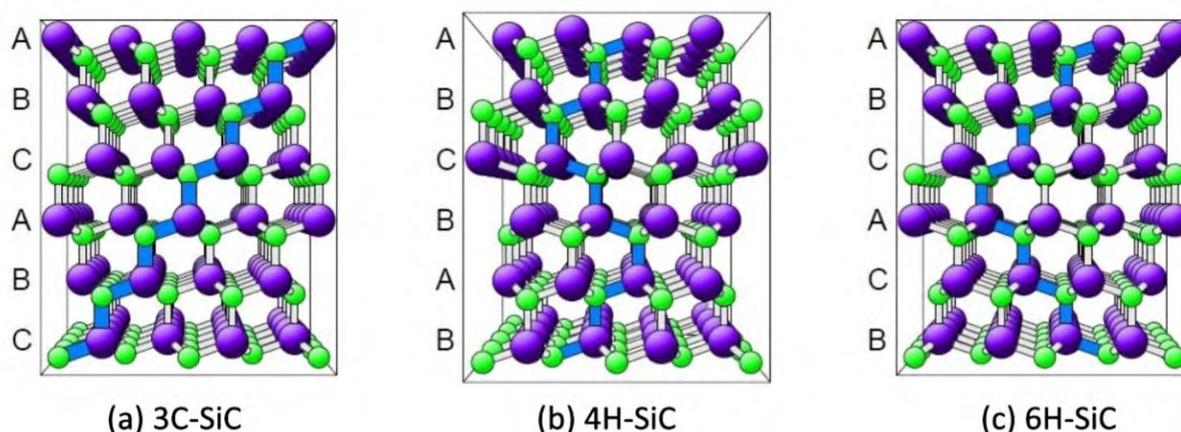


FIGURE V.1 – Les différentes structures cristallographiques du SiC. (a) Polytype cubique 3H. Polytypes hexagonaux : (b) 4H et (c) 6H. Images issues de [65].

Les principaux polytypes du SiC sont cubique 3C-SiC (Fig. V.1a) ou hexagonaux 4H-SiC (Fig. V.1b) et 6H-SiC (Fig. V.1c). La première lettre indique si l'empilement est de type cubique à face centrée (C) ou hexagonale compacte (H) et le nombre indique la périodicité de l'empilement : ABC (3), ABCB (4) et ABCACB (6). Sa grande résistance chimique en fait un candidat intéressant pour les applications de type capteurs. Il est principalement employé dans les com-

posants optoélectroniques et, de nos jours, également utilisé pour la fabrication du graphènes supportés, selon un procédé qui est décrit dans la partie suivante.

## V.2 Le graphène

Pour la première fois, en 1840, le scientifique allemand Schafhaeutl a découpé des feuillets de graphite par intercalation (insertion des petites molécules entre les feuillets de carbone, et exfoliation des feuillets de graphène). Le graphène a été décrit théoriquement en tant que monocouche de graphite dans les années 1950 [66]. En 1975, des atomes de silicium ont été sublimés par Van Bommel et al. à partir d'un substrat de carbure de silicium (SiC (0001)) sous ultra-vide à haute température pour obtenir une monocouche de graphène [67]. Le graphène a été isolé pour la première fois en 2004 par Novoselov travaillant avec Geim [68], en utilisant la technique d'exfoliation mécanique avec un ruban adhésif à partir d'un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG).

La définition de « graphène » est non seulement utilisée pour les couches individuelles, mais aussi pour des bicouches du graphène et quelques couches (3 à 10 couches) [69]. Le graphène a une transparence optique et des conductivités électrique et thermique élevées, des propriétés mécaniques uniques et une haute mobilité électronique très sensible à l'adsorption de molécules [70].

### V.2.1 Structures cristallographique et électronique

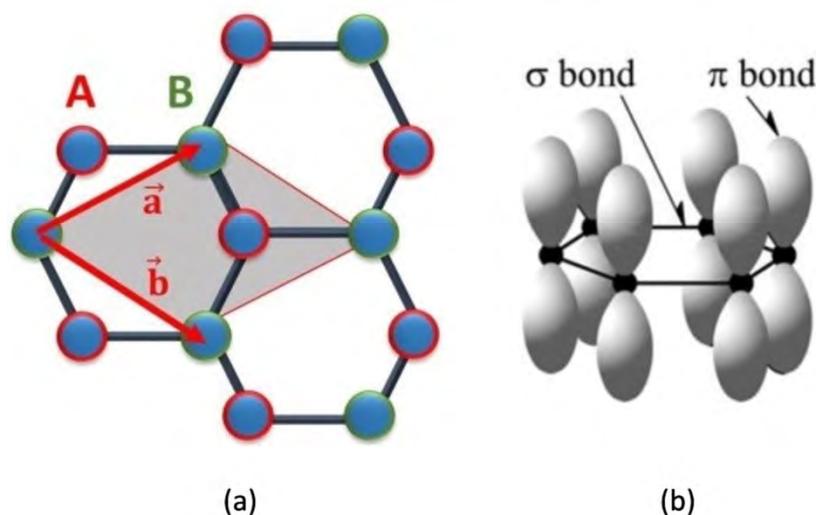


FIGURE V.2 – (a) Structure cristallographique du graphène. La maille élémentaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de  $60^\circ$ . Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins. (b) Diagramme schématisant les liaisons  $\sigma$  dans le plan de graphène et des orbitales  $\pi$  perpendiculaires à ce plan. Images issues de [71].

Le graphène est un feuillet élémentaire de graphite d'épaisseur monoatomique, consistant en un arrangement périodique bidimensionnel d'atomes de carbone. Il peut être considéré comme le

bloc de base de toutes les formes graphitiques. Par exemple, une couche de graphène peut être enroulée en nanotube de carbone unidimensionnel ou empilée sur d'autres couches de graphène pour former du graphite tridimensionnel. La maille élémentaire contient deux atomes A et B, correspondant chacun à un sous-réseau différent d'atomes équivalents, représenté par la forme grisée de la Fig. (V.2 a). Les vecteurs du réseau dans l'espace direct sont définis par :

$$\vec{a} = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \vec{b} = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \quad (\text{V.1})$$

avec  $a$  la distance interatomique égale à 1.42 Å, d'où les dimensions de la maille  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a\sqrt{3} = 2.46$  Å [72].

Chaque atome de carbone dans le graphène est lié de façon covalente à trois autres atomes à travers des liaisons  $\sigma$  d'orbitales hybrides  $sp^2$  (Fig. V.2). Les orbitales  $p_z$  perpendiculaires au plan du graphène, forment des liaisons  $\pi$  qui sont responsables de la conduction électronique parallèlement au plan du graphène. Les bandes de valence  $\pi$  et  $\pi^*$  se croisent aux coins de la première zone de Brillouin, c'est à dire aux points K et K'. La structure de bande du graphène est représentée à la figure (V.3). Pour du graphène non dopé, le niveau de Fermi (0 eV) se trouve aux intersections de deux bandes (K et K'); la bande de valence est remplie tandis que la bande de conduction est vide. La relation de dispersion des bandes d'énergie est la suivante :

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

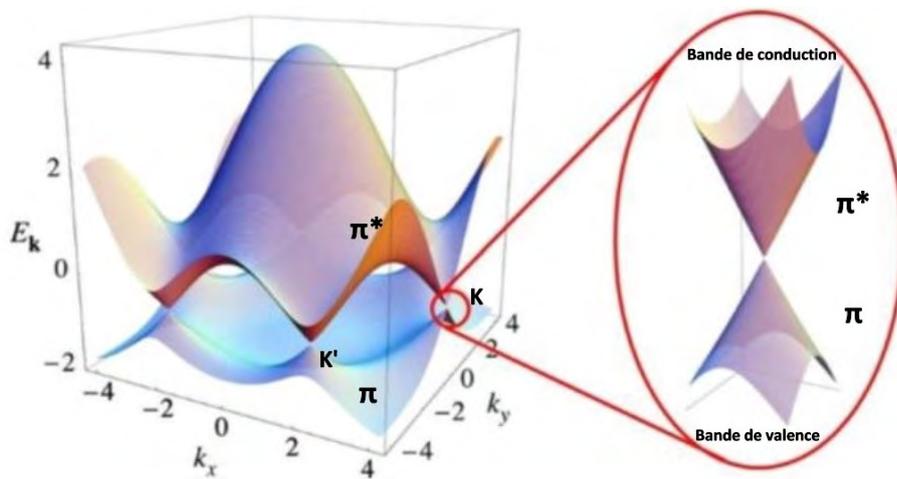


FIGURE V.3 – Dispersion électronique du graphène : spectre de l'énergie en fonction des vecteurs d'onde  $k_x$  et  $k_y$ . L'agrandissement au voisinage d'un point K ou K' montre le cône de Dirac où les bandes de valence et de conduction se rejoignent [73].

Où  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ , K est le vecteur du réseau réciproque. L'indice "+" (respectivement "-")

correspond à la bande de conduction (respectivement bande de valence).

Des propriétés électroniques remarquables sont conférées au graphène par sa structure électronique particulière. La plus importante étant la très grande mobilité électronique dans le graphène, qui peut atteindre  $\mu \simeq 1 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  [74] à température ambiante. Cette valeur de la mobilité correspond au cas d'une monocouche de graphène produite par exfoliation mécanique et suspendue entre deux électrodes. Pour un graphène obtenu par CVD sur métal, l'ordre de grandeur de la mobilité électronique d'un film de graphène varie  $\mu \simeq 3000$  et  $5000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  [75–77], alors que sur un substrat de SiC  $\mu \simeq 900 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  [78] à 300 K.

### V.3 Techniques d'élaboration du graphène

Il semble important de discuter des différentes techniques d'élaboration du graphène puisque sa qualité et ses performances sont fortement liées au processus de production. Il existe plusieurs techniques permettant d'obtenir un ou des feuillets de graphène : l'exfoliation thermique ou chimique, l'exfoliation mécanique [68], la sublimation du Si sur la surface 6H-SiC(0001) [67, 78, 79] et le dépôt par voie chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) sur un substrat métallique (Cu, Ni) [80–83] ou sur 6H-SiC(0001) [84]. Nous examinerons dans la prochaine partie les principales techniques d'élaboration permettant d'obtenir du graphène avec de bonnes propriétés électroniques, en nous concentrant également sur leurs avantages et leurs limites.

#### V.3.1 Croissance du graphène par sublimation de SiC

La croissance d'un feuillet de graphène sur substrat nH-SiC repose sur le fait que les atomes de silicium sont plus volatils que les atomes de carbone. En chauffant le substrat de SiC, les atomes de silicium de la surface se subliment, laissant des atomes de carbone, qui formeront la couche de graphène. Le SiC hexagonal est un matériau très faiblement polaire : la surface nH-SiC(0001) est terminée par des atomes de silicium liés à trois carbones du plan inférieur, alors que la surface nH-SiC(000 $\bar{1}$ ) est terminée par des atomes de carbone liés à trois silicium du plan inférieur. Le processus de graphitisation diffère suivant la face utilisée (C ou Si), que ce soit en termes de cinétique ou de structure cristallographique du graphène. L'évaporation du silicium commence à 800 °C [67]. La surface nH-SiC(0001) terminée Si [79] présente deux reconstructions entre 1050 et 1250°C sous UHV : la  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$  qui présente  $\frac{1}{3}$  MC (monocouche) de silicium additionnel, et la  $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ , qui est enrichie en C. L'augmentation de la température à 1400 °C active la formation de graphite. D'autres études suggèrent que la croissance du graphène par sublimation du Si produit du graphène de meilleure qualité sous atmosphère d'argon, au lieu de l'UHV [78]. Dans ce cas, la croissance doit être effectuée à des températures plus élevées (1650°C) par rapport à la température sous UHV pour le même temps de croissance.

Les reconstructions de surface et la cinétique de croissance pour les faces Si et C de la surface

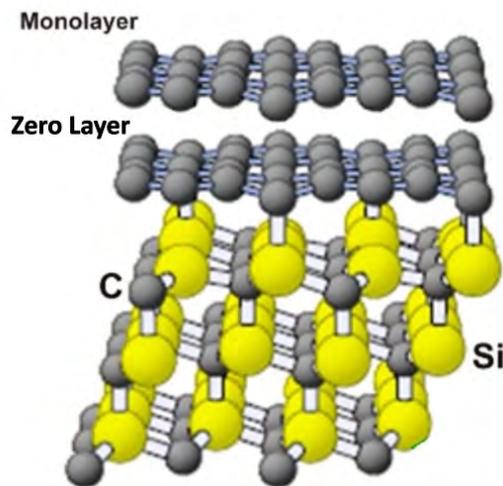


FIGURE V.4 – Vue 3D de la zéro layer graphène (ZLG) et de la monocouche de graphène (ML) apparaissant à la surface de nH-SiC(0001) après sublimation à haute température [85].

du substrat SiC sont différentes. Dans le cas de la face Si, une première couche riche en C croît. Celle-ci est connue sous le nom de Zero Layer Graphene (ZLG). La ZLG comprend des liaisons  $sp^3$  entre les atomes de C et les atomes de Si du substrat. Tandis que la couche suivante de graphène qui croît sur la ZLG est connue sous le nom de monocouche de graphène (Monolayer, ML), et est liée à la ZLG par des forces de Van der Waals, (Fig.V.4).

### V.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Une autre technique utilisée pour la croissance du graphène est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur du métal [80–82] avec une source de carbone externe, qui permet une production sur de larges surfaces [75]. Le principe de la croissance de graphène par CVD sur substrat métallique est relativement simple. Un précurseur carboné, tel que le méthane par exemple, est amené à la surface d'un substrat métallique porté à une température élevée. La molécule d'hydrocarbure est adsorbée puis dissociée à la surface du métal qui joue le rôle de catalyseur. Les atomes de carbone issus de la décomposition catalytique sont mobiles et peuvent former du graphène suivant deux mécanismes, en fonction de leur solubilité dans le métal considéré. Quand celle-ci n'est pas négligeable (par exemple dans le cuivre), la croissance du graphène se fait par dissolution/ségrégation. Alors que lorsque la solubilité du C est très faible (par exemple dans le nickel), la croissance se fait par CVD catalysée sur la surface du métal. Ces études ont inspiré de nouvelles méthodes pour obtenir du graphène sur SiC par croissance directe à partir d'une source de carbone externe, en ultravide (UHV) dans un réacteur à épitaxie par jets moléculaire (EJM) [83] ou dans une atmosphère d'hydrogène avec un réacteur CVD [86,87].

La croissance CVD du graphène sur SiC sous hydrogène a démontré que la qualité du graphène dépend fortement de la pression de croissance. Des pressions plus élevées favorisent des surfaces plus lisses et une résistivité électrique des feuillets plus faible [84].

## V.4 Hydrogénation (Quasi-free-standing monolayer)

Les propriétés électroniques des feuillets de graphène obtenus par sublimation sont perturbées soit par la présence de la ZLG (Si-face) ou de défauts (C-face). Le traitement à l'hydrogène des films de graphène élaborés sur la face Si, a été étudié par Riedl et al. [88] qui ont démontré la possibilité de découpler le graphène du SiC par intercalation d'atomes d'hydrogène. En effet, le recuit de l'échantillon sous  $H_2$  à des pressions atmosphériques et des températures d'environ  $700^\circ C$  introduit de l'hydrogène à l'interface, qui se lie avec les atomes de silicium du substrat et remplace toutes les liaisons entre le substrat et la ZLG, transformant ainsi la ZLG en une couche de graphène  $sp^2$  quasi « libre ». Cette monocouche de graphène quasi autoportée est nommée "quasi-freestanding monolayer graphene" (QFMLG). Les films de graphène ainsi obtenus bénéficient du découplage avec le substrat, sans les défauts observés sur la face C, et apparaissent donc comme un compromis intéressant pour améliorer les propriétés électroniques du graphène sur SiC.

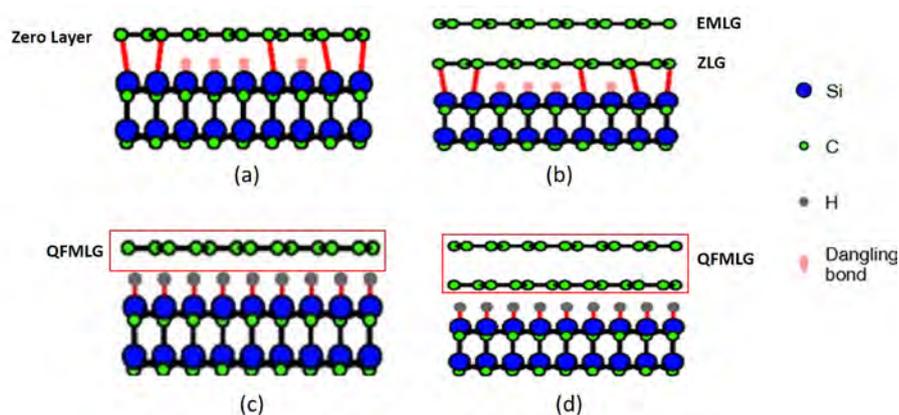


FIGURE V.5 – Modèles en vue latérale de la reconstruction  $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30 de SiC(0001) supportant (a) la ZLG ; (b) la ZLG et une monocouche de graphène épitaxial (EMLG) ; (c) une couche de graphène quasi autoportée (QFMLG) après intercalation d'hydrogène ; (d) la QFMLG et une monocouche de graphène découplées du substrat. Images issues de [88].

Environ 30 % des atomes de carbone de la ZLG sont liés aux atomes de Si de la surface SiC(0001) comme l'illustre la Figure (V.5 a) [89,90]. Ces liaisons C-Si empêchent les bandes  $\pi$  avec la dispersion linéaire typique du graphène de se développer dans cette couche. La figure (V.5 b) montre la deuxième couche de carbone qui croît sur la ZLG : cette couche est appelée Epitaxial Monolayer Graphene (EMLG). Découplée du substrat, elle se comporte électroniquement comme une monocouche du graphène. L'un des principaux responsables de la réduction de la mobilité du graphène EMLG sur SiC(0001) est la diffusion par les défauts de la ZLG.

Afin de découpler les couches de graphène épitaxié du substrat SiC, une élimination des liaisons covalentes à l'interface est indispensable. La figure (V.5 c et d) montre la couche ZLG et la monocouche de graphène EMLG après l'intercalation d'hydrogène qui produit le découplage de la ZLG. En effet, les atomes d'hydrogène migrent sous la ZLG, cassent les liaisons covalentes

entre C et Si et se lie aux atomes de Si (passage de la figure (V.5 a) à (V.5 c)). Des résultats cohérents ont été observés pour la monocouche de graphène épitaxiée, qui se transforme en bicouche de graphène lors du traitement à l'hydrogène (passage de la figure (V.5 b) à (V.5 d)).

En résumé, l'hydrogène peut migrer entre le graphène épitaxié et la couche d'interface, se lier aux atomes de Si de la surface du SiC(0001) et découpler le graphène épitaxié de son substrat. Les films de graphène à " $n$ " couche se transforment en films de graphène à  $(n + 1)$  couches où  $n = 0, 1, 2, 3$ . L'intercalation ouvre la possibilité de produire du graphène épitaxié quasi-suspendu sur de grandes surfaces des substrats de SiC. L'hydrogène intercalé est préservé dans les conditions ambiantes et jusqu'à 700°C. Le processus d'intercalation est technologiquement bien adapté et représente une voie très prometteuse vers la nano-électronique à base de graphène épitaxié. L'identification directe de ces différents types de graphène reste un défi expérimental tant la variation de leurs propriétés est subtile par rapport à la répétabilité de leur production.

## V.5 Calcul DFT des hauteurs de marches

Sforzini et al. [91] ont présenté un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant d'évaluer la hauteur des différents types de graphène (QFMLG et EMLG).

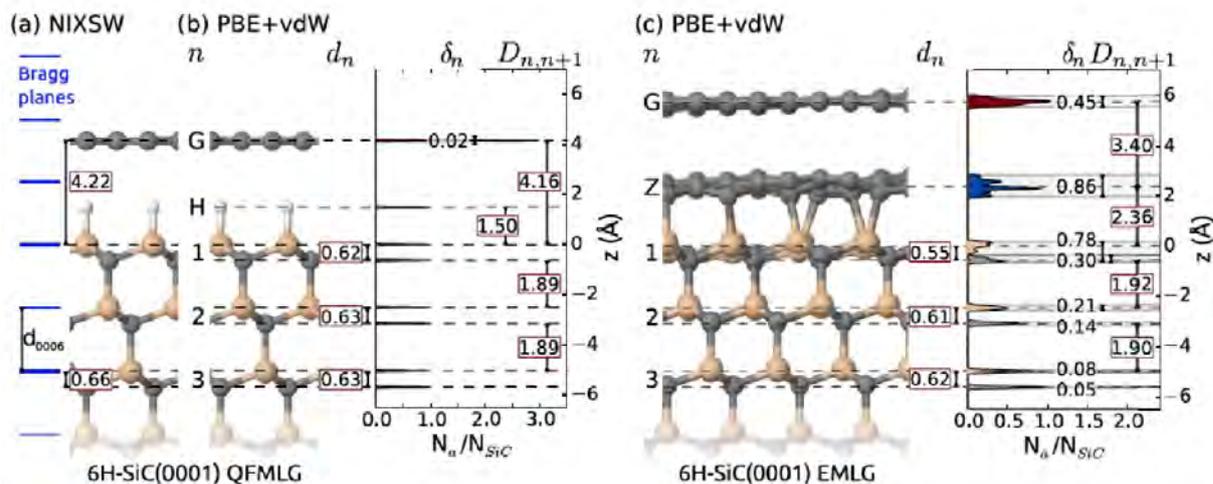


FIGURE V.6 – (a) Distances verticales mesurées par NIXSW sur la QFMLG. La position des plans de Bragg autour de la surface est indiquée par des lignes bleues. Structure atomique calculée par DFT dans l'approximation PBE + VdW pour (b) QFMLG et pour (c) EMLG sur 6H-SiC (0001) et les histogrammes du nombre d'atomes  $N_a$  par rapport aux coordonnées atomiques ( $z$ ) relatives à la couche de Si la plus haute (élargissement gaussien : 0,02 Å).  $N_a$  est normalisé par  $N_{SiC}$ , le nombre d'atomes dans la cellule unitaire du SiC.  $D_{n,n+1}$  est la distance entre la couche  $n$  et  $n + 1$ ,  $d_n$  donne la distance Si-C à l'intérieur de la bicouche SiC  $n$ , et  $\delta_n$  est l'ondulation de la couche  $n$ . Toutes les valeurs sont données en Å [91] PBE est la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof.

Ce calcul a été validé en comparant la hauteur calculée en DFT avec celle mesurée expérimentalement par absorption d'onde stationnaire de rayons X à incidence normale (NIXSW). De plus, les résultats de la hauteur d'adsorption du graphène sur les différents types de substrats

ont été comparés avec ceux issus de la littérature.

Les figures (V.6 a) et (V.6 b et c) comparent la hauteur mesurée par NIXSW de la QFMLG et celle calculée par DFT pour la QFMLG et EMLG, respectivement, avec l'approximation PBE + vdW (Perdew-Burke-Ernzerhof + van der Waals). Cette figure présente également un histogramme des coordonnées atomiques  $z$  (Å) relatives à la couche supérieure de Si, normalisée par le nombre d'atomes dans la cellule unitaire de SiC. Sur la même figure, des lignes d'histogramme sont élargies en utilisant une gaussienne d'une largeur de 0.02 Å.

Pour la QFMLG, (Fig. V.6 a), une distance de 1.89 Å a été trouvée entre les bicouches de SiC. La distance Si-C pour la bicouche supérieure de SiC est de 0,62 Å et celle dans le solide est égale à 0.63 Å, en bon accord avec le résultat expérimental ( $0.66 \pm 0.06$  Å). La distance entre la couche supérieure de Si et la couche de graphène est de  $4.16 \pm 0.06$  Å pour le 6H-SiC, là encore en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement de  $4.22 \pm 0.06$  Å. Nous notons que cette hauteur est approximativement égale à la somme des rayons vdW du carbone et de l'hydrogène (plus la distance Si-H d'environ 1.50 Å) et indique ainsi l'absence d'interactions autre que l'interaction vdW. L'ondulation de 0.02 Å de la couche de graphène est très faible. Pour la couche d'hydrogène et toutes les couches inférieures, l'ondulation est  $< 10^{-2}$  Å.

La situation est très différente pour l'EMLG, (Fig. V.6 c). On observe une ondulation significative de la couche de graphène [92,93]. Dans l'EMLG, l'interface entre le SiC et le graphène est formée par la ZLG partiellement liée de manière covalente. Cette couche d'interface est ondulée de 0,86 Å, conduisant à une rugosité de la couche de graphène de 0,45 Å, ainsi qu'à une forte dilatation de 0,78 Å dans la couche supérieure de Si. La distance intercouche (1,92 Å) entre les bicouches du substrat supérieur est augmentée par rapport à la valeur apparente, tandis que la distance Si-C à l'intérieur de la bicouche de SiC la plus élevée est sensiblement réduite. En résumé, les calculs fournissent une description validée de l'interface graphène-SiC, car ils reproduisent quantitativement les distances NIXSW mesurées pour le QFMLG [92,94]. La figure (V.7) résume tous les modèles de marches possibles qu'on peut obtenir à partir des calculs DFT et des mesures NIXSW pour la QFMLG/SiC, la ZLG/SiC, la EMLG/SiC et la EMLG/ZLG.

Dans la suite de ce chapitre, ces hauteurs seront comparées avec la mesure directe obtenue lors de la caractérisation en NC-AFM/KPFM, réalisée sur deux types des échantillons :

- 1- Couches de graphène obtenues par sublimation de 6H-SiC (GPNT).
- 2- Nano-îlots de graphène obtenus par CVD sur 6H-SiC (CRHEA).

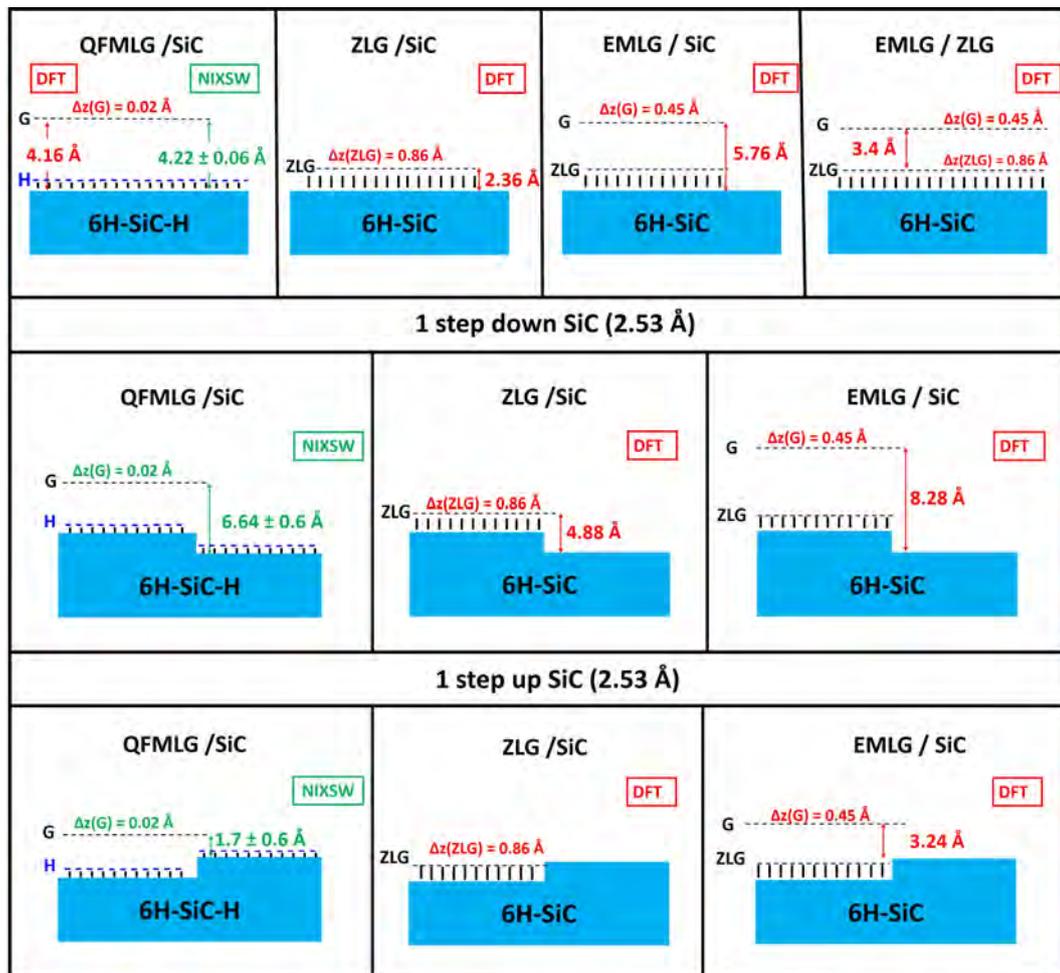


FIGURE V.7 – Schéma de tous les modèles possibles obtenus à partir des calculs DFT et des mesures NIXSW pour la QFMLG/SiC, la ZLG/SiC, et la EMLG/ZLG.

## V.6 Couches de graphène par sublimation de 6H-SiC (GPNT)

Des échantillons de graphène/SiC(0001) préparés par sublimation à haute température ont été fournis par la start-up GPNT pour être caractérisés en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide par notre équipe.

### V.6.1 Description générale de la surface

Les caractéristiques principales du substrat de 6H-SiC(0001) sont : semi-isolant, désorientation par rapport à l'axe (0001) de  $0,02^\circ$ , épaisseur  $500.4 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 1.2 \times 10^{11} \Omega.\text{cm}$  et taille =  $(8 \times 8) \text{mm}^2$ .

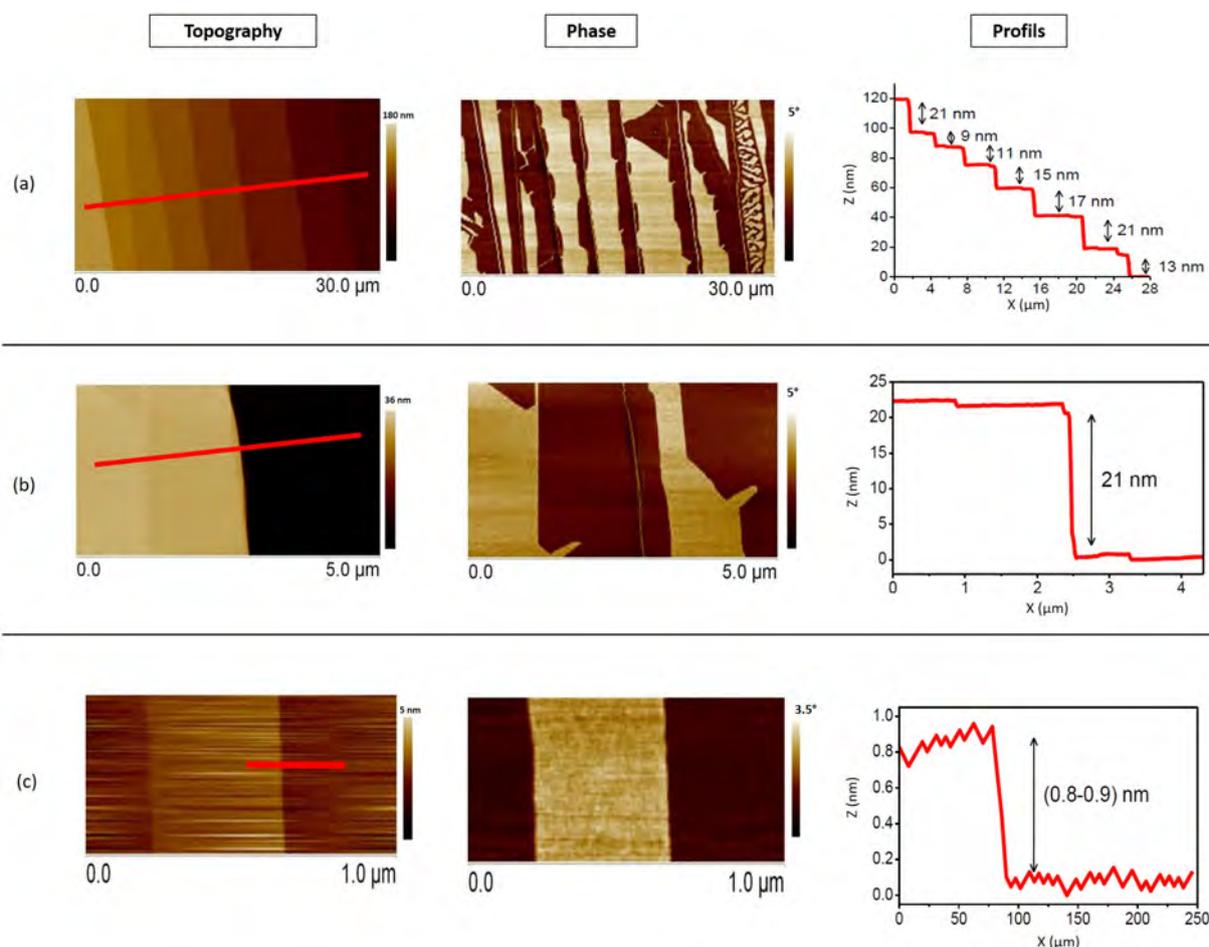


FIGURE V.8 – Caractérisation en AFM à l'air, image topographique, image de phase et profils topographiques suivant la ligne rouge, d'un échantillon de graphène obtenu par sublimation de SiC (GPNT). (a) Taille  $(30 \times 30) \mu\text{m}^2$ . (b) Taille  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ . (c) Taille  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ .

La figure (V.8) présente les images topographiques, les images de phase et les profils topographiques correspondant à différentes échelles, obtenus en AFM à l'air. Sur la figure (V.8 a) à grande échelle  $(30 \times 30) \mu\text{m}^2$ , l'image topographique montre que la surface est composée de différentes terrasses, où la densité de marches est importante. La largeur de ces terrasses est infé-

rière à  $4 \mu\text{m}$ , les hauteurs varient entre 10 et 20 nm, (Fig. V.8 a). L'image de phase montre une surface partiellement graphitisée où le graphène pousse le long des bords de marche sous forme simple ou multicouche alors que le reste de la terrasse est couvert de la ZLG. Pour une échelle de  $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ , (Fig. V.8 b), le profil topographique montre une marche de 21 nm de hauteur. Les régions claires de l'image de phase correspondent au SiC ou à la ZLG. La figure (V.8 c) à l'échelle de  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ , montre une marche de hauteur de 0.8 - 0.9 nm (profil topographique) entre deux terrasses. La présence de graphène a aussi été révélée par la cartographie RAMAN de ces échantillons.

### V.6.2 Caractérisation en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide

Les échantillons de graphène/6H-SiC(0001) ont été caractérisés en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide. On s'intéresse aux marches de faible hauteur ( $< 1 \text{ nm}$ ), comme celle présentée dans la figure (V.8 c). L'observation de ces échantillons a révélé que la surface est formée de grandes terrasses dont les dimensions peuvent être supérieures au micromètre. De petites terrasses sont également présentes et se succèdent entre ces grandes terrasses. La hauteur de marche est variable, pouvant aller de quelques ångströms à des dizaines de nanomètres. L'ensemble des images a été obtenu avec une pointe métallique. Nous mesurons simultanément la hauteur et la différence de potentiel de contact d'une couche de graphène formée sur le substrat 6H-SiC(0001).

#### Marche 1

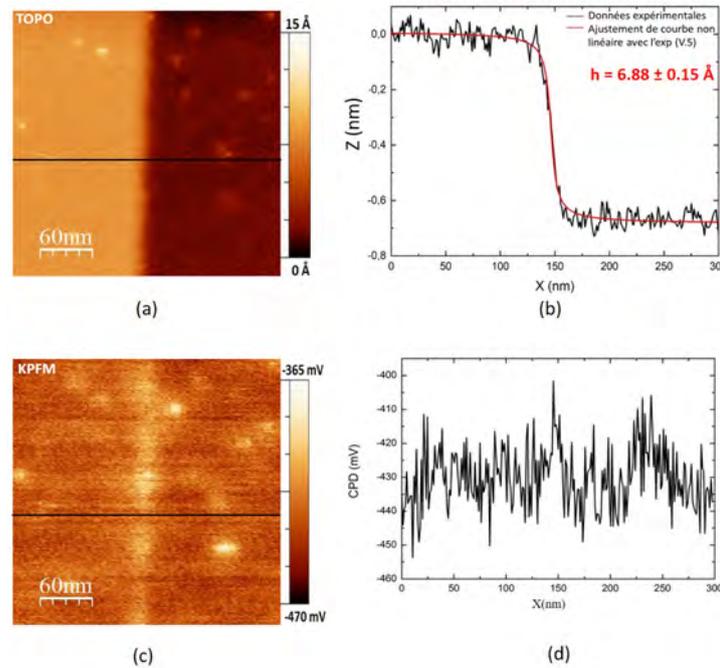


FIGURE V.9 – Marche 1 : surface de l'échantillon graphène/SiC (0001). (a) Image NC-AFM. (b) Profil topographique (courbe noire), et sa courbe d'interpolation (rouge) en utilisant l'équation (V.5). (c) Image KPFM. (d) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images :  $f_0 = 294.107 \text{ kHz}$ ,  $Q = 19890$ , taille  $(300 \times 300) \text{ nm}^2$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -15 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 500 \text{ mV}$ .

L'image NC-AFM ( $300 \times 300$ ) nm<sup>2</sup> de la figure (V.9 a) montre deux zones de séparation : sombre (basse) et brillante (haute). La courbe noire de la figure (V.9 b) représente un profil topographique et son ajustement avec la fonction (V.5) (courbe rouge). La hauteur entre ces deux terrasses vaut 6.88 Å. L'image KPFM (Fig. V.9 c) montre un même contraste entre les deux zones, ce qui signifie que nous avons deux terrasses qui sont formées par le même type de matériau, avec une différence de potentielle de contact égale à  $-430 \pm 15$  mV (Fig. V.9 d).

### Marche 2

De la même manière, l'image NC-AFM ( $300 \times 300$ ) nm<sup>2</sup> (Fig. V.10 a) montre une marche entre deux terrasses. La courbe noire de la figure (V.10 b) correspond au profil topographique et à son ajustement avec la fonction (V.5) en rouge. Une hauteur de 3.9 Å est mesurée entre ces deux terrasses. L'image KPFM (Fig. V.10 c) montre un contraste entre les deux terrasses (la zone A apparaît plus brillante que la zone B). Ce qui signifie que les deux terrasses sont formées de deux matériaux différents, avec une différence de potentiel de contact égale à  $-200 \pm 10$  mV (Fig. V.10 d).

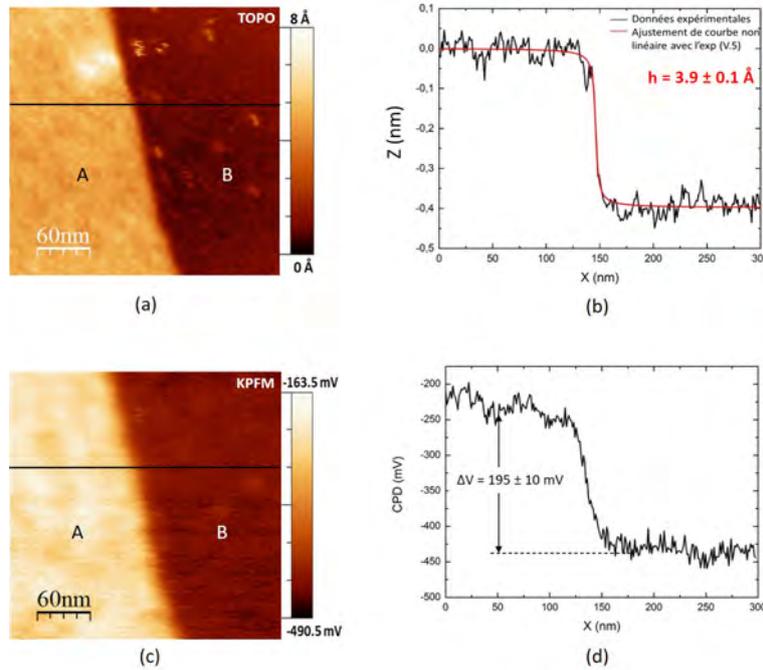


FIGURE V.10 – Marche 2 : surface de l'échantillon de graphène/SiC (0001). (a) Image NC-AFM. (b) Profil topographique (courbe noire), et sa courbe d'interpolation (rouge) en utilisant l'équation (V.5). (c) Image KPFM. (d) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images :  $f_0 = 294.107$  kHz,  $Q = 19890$ , taille ( $300 \times 300$ ) nm<sup>2</sup>,  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -20$  Hz,  $f_{KPFM} = 957$  Hz,  $U_{KPFM} = 500$  mV.

### Marche 3

l'image NC-AFM ( $800 \times 800$ ) nm<sup>2</sup> (Fig. V.11 a) montre une marche entre deux terrasses. La courbe noire de la figure (V.11 b) correspond au profil topographique et à son ajustement avec la fonction (V.5) en rouge. Une hauteur de 5.1 Å est mesurée entre ces deux terrasses. L'image

KPFM (Fig. V.11 c) montre un contraste entre les deux terrasses. Ce qui signifie que les deux terrasses sont formées de deux matériaux différents, avec une CPD égale à  $-370 \pm 10$  mV (Fig. V.11 d).

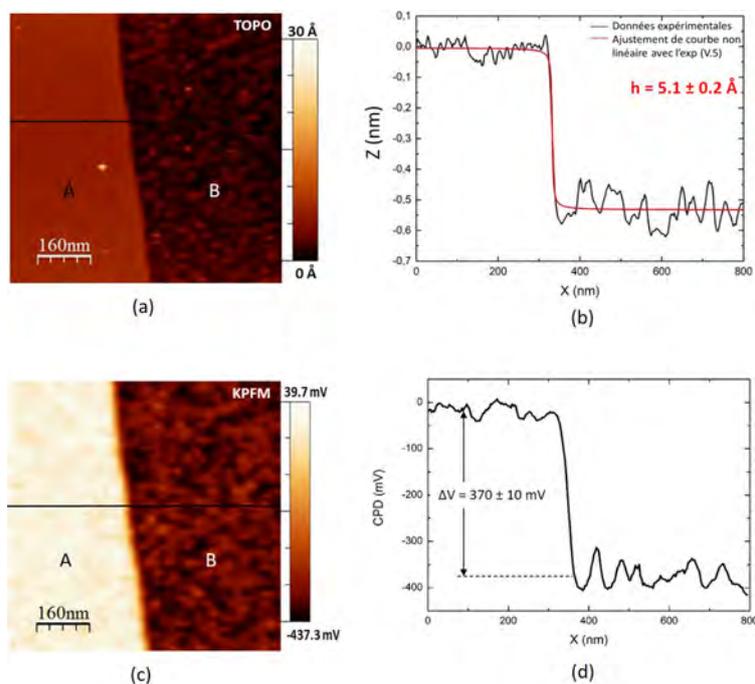


FIGURE V.11 – Marche 3 : surface de l'échantillon graphène/SiC (0001). (a) Image NC-AFM. (b) Profil topographique (courbe noire), et sa courbe d'interpolation (rouge) en utilisant l'équation (V.5). (c) Image KPFM. (d) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images :  $f_0 = 294.121$  kHz,  $Q = 19921$ , taille  $(800 \times 800) \text{ nm}^2$ ,  $A = 5$  nm,  $\Delta f = -20$  Hz,  $f_{KPFM} = 957$  Hz,  $U_{KPFM} = 500$  mV.

Pour identifier le type de chacune des terrasses qui se forment autour de ces trois marches, une analyse plus précise de la hauteur de chaque marche est nécessaire. Pour cette raison, nous avons développé une méthode d'ajustement qui consiste à analyser les profils topographiques ligne par ligne sur toute l'image NC-AFM.

## V.7 Mesure des hauteurs de marche par ajustement

Nous présentons ici la méthode utilisée pour obtenir des mesures précises de la hauteur des marches qui permettra une comparaison sans ambiguïté aux modèles connus. L'analyse de profil, ligne par ligne, avec une fonction d'ajustement spécifique aboutit à une mesure de la hauteur avec une précision inférieure à 0.2 Å.

### V.7.1 Fonction topographique topo(x) avec n marches

La fonction (V.3) présente une allure similaire à une marche à la coordonnée  $x_i$  et de hauteur  $h_i$ . Le paramètre  $r$  rend compte de l'élargissement du bord de marche.

$$step(x, x_i, h_i) = h_i \times \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \times \arctan \frac{(x - x_i)}{r} \right] \quad (V.3)$$

Une courbe topographique  $z(x)$  ayant une succession de  $n$  marches s'écrit alors :

$$topo(x) = b(x) + \sum_{i=1}^n step(x, x_i, h_i) \quad (V.4)$$

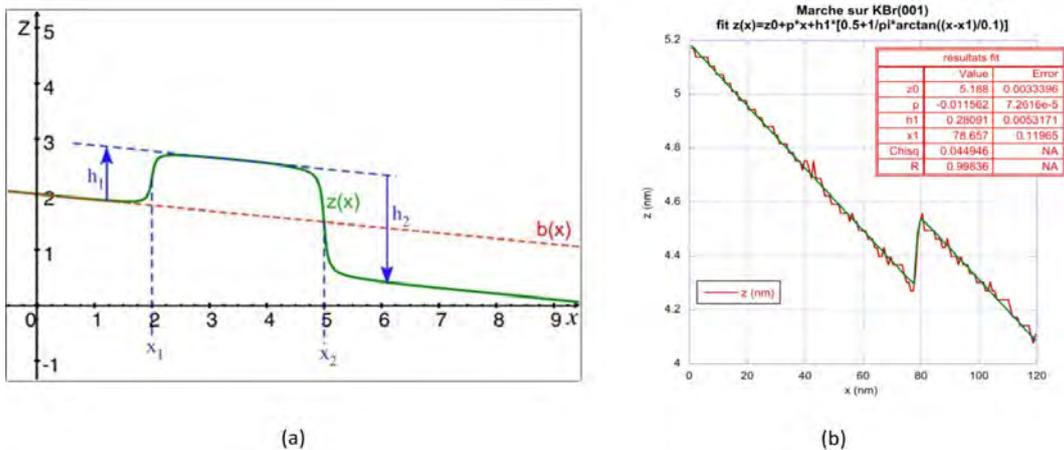


FIGURE V.12 – (a) Courbe topographique  $z(x)$  en vert obtenu en utilisant la fonction  $topo(x)$ . (b) Coupe topographique  $z(x)$  (en rouge) à la surface de KBr(001) avec une marche et extrapolation avec la fonction  $topo(x)$  (en vert).

La fonction  $b(x)$  rend compte du fond topographique. En général c'est une fonction affine où :  $b(x) = z_0 + p \times x$ , mais cela peut aussi être une fonction parabolique dans le cas des images

à grande échelle pour tenir compte de la déformation non linéaire du tube piézoélectrique. Dans cette fonction, les hauteurs  $h_i$  sont positives pour les marches montantes et négatives pour les marches descendantes, vues dans le sens de la direction  $x$ . La figure (V.12 a) montre une courbe topographique calculée avec la fonction  $topo(x)$  avec les paramètres affichés dans le Tableau V.1.

$b(x)$	$x_1$	$h_1$	$x_2$	$h_2$	$r$
$2 - 0.1 \times x$	2	1	5	-2	0.5

TABLE V.1 – Paramètres utilisés pour tracer la courbe topographique de la figure (V.12 a).

### V.7.2 Mesure des hauteurs de marche à l'aide de la fonction $topo(x)$

La mesure des hauteurs de marche sur une coupe expérimentale  $z(x)$  présentant du bruit peut être difficile. On peut alors utiliser la fonction  $topo(x)$  pour ajuster  $z(x)$  et obtenir les valeurs  $h_i$  et  $x_i$ . De plus, lorsque les hauteurs  $|h_i|$  sont identiques en valeur absolue, la fonction  $topo(x)$  s'écrit alors :

$$topo(x) = b(x) + |h_i| \times \sum_{i=1}^n \text{signe}(h_i) \times \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \times \arctan\left(\frac{x - x_i}{r}\right) \right] \quad (\text{V.5})$$

avec  $\text{signe}(h_i) = 1$  pour une marche montante et  $-1$  pour une marche descendante.

La procédure pour un bon ajustement se fait en deux étapes :

1. Détermination des paramètres  $z_0$  et  $p$  du fond  $b(x)$ , grâce à un ajustement sur la partie avant la marche avec la fonction  $b(x) = z_0 + p \times x$ .

2. Détermination des valeurs de  $h_1$  et  $x_1$  en utilisant la fonction  $topo(x)$  adaptée au nombre de marches et en reportant les valeurs  $z_0$  et  $p$  déterminés auparavant.

Dans le cas simple d'une marche sur KBr, la figure (V.12 b) présente l'ajustement d'une coupe à la surface de KBr(001), avec la présence d'une marche montante et d'un fond topographique linéaire peu bruité. On observe une très bonne interpolation et la détermination de  $h_{KBr} = 2.8$  nm avec une précision de  $0.05 \text{ \AA}$ . Le paramètre  $r$  a été fixé à  $0.1$  et rend bien compte du profil de marche. En appliquant cette méthode sur le profil topographique de la marche 1, on obtient la courbe rouge de la figure (V.9 b), qui donne une valeur  $h = 6.88 \pm 0.15 \text{ \AA}$ . De même, pour le profil topographique de la marche 2, une valeur de  $h = 3.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$  est obtenue (Fig. V.10 a) et une valeur  $h = 5.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$  pour le profil topographique de la marche 3 (Fig. V.11 a).

### V.7.3 Résultats sur les échantillons GPNT

Nous présentons dans cette partie les mesures précises de la hauteur des trois marches présentées dans la partie (§ V.6.2). Pour chaque marche de chacune des images topographiques, on a tracé et analysé les profils ligne par ligne avec la fonction d'ajustement spécifique. Les valeurs des

hauteurs obtenues sont ensuite analysées avec un histogramme qui est assimilé à une distribution gaussienne.

### Marche 1

La figure (V.13 a) présente l'histogramme des valeurs mesurées pour la hauteur de la marche 1. Un fit gaussien de cet histogramme, permet de déterminer la hauteur de la marche 1 qui vaut  $6.86 \pm 0.14 \text{ \AA}$ .

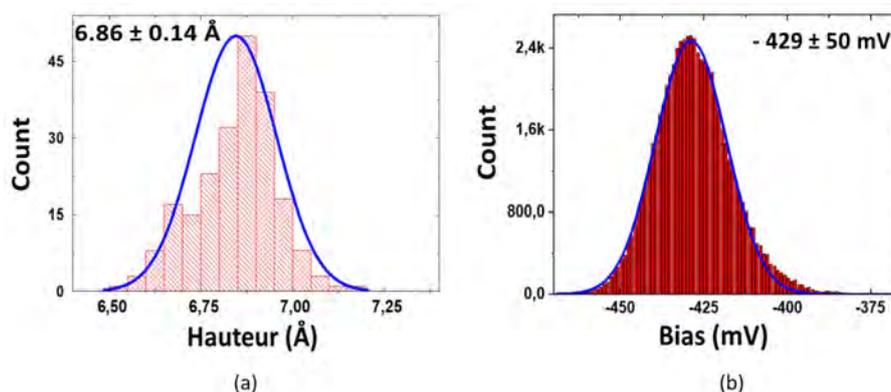


FIGURE V.13 – (a) Histogramme du bord de la marche 1 qui correspond à l'image (V.9). (b) Histogramme du potentiel Kelvin de l'image KPFM avec un fit gaussien.

À partir de l'image KPFM (Fig. V.9 c), un histogramme du potentiel Kelvin peut être tracé. Un fit gaussien de cet histogramme donne la valeur moyenne du potentiel Kelvin qui vaut  $-429 \pm 10 \text{ mV}$ , voir figure (V.13 b). Le type de cette terrasse sera identifié dans la partie suivante.

### Marche 2

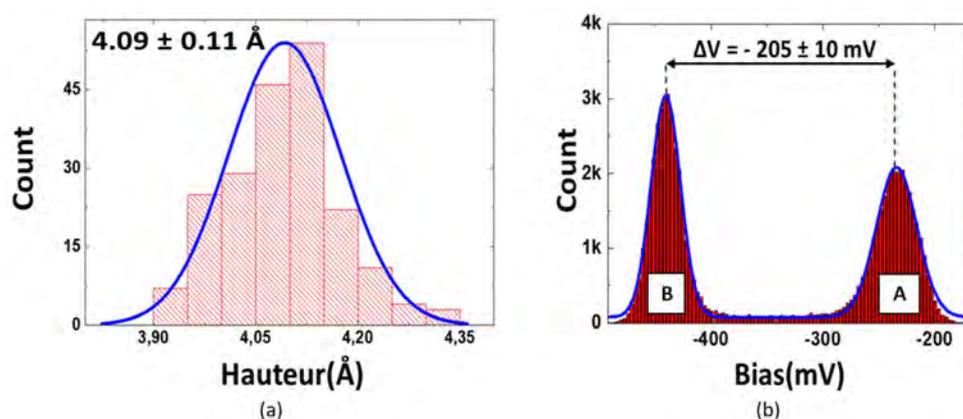


FIGURE V.14 – (a) Histogramme du bord de la marche 2 qui correspond à l'image (V.10). (b) Histogramme du potentiel Kelvin de l'image KPFM avec un fit à deux gaussiennes.

La figure (V.14 a) présente l'histogramme des valeurs mesurées pour la hauteur de la marche 2. Un fit gaussien de cet histogramme permet de déterminer la hauteur de la marche 2 qui vaut  $4.09 \pm 0.11 \text{ \AA}$ . À partir de l'image KPFM (Fig. V.10 c), l'histogramme du potentiel Kelvin peut être tracé pour les deux zones A et B. Un fit avec deux gaussiennes de cet histogramme donne

la valeur moyenne du potentiel Kelvin des deux zones qui composent la surface. Pour la zone A, une valeur de  $-234.21 \pm 10$  mV a été mesurée alors que pour la zone B, le potentiel Kelvin est égale à  $-440.44 \pm 10$  mV, voir figure (V.14 b). Le type de ces deux terrasses sera identifié dans la partie suivante.

### Marche 3

En appliquant cette méthode à la troisième marche, on obtient l'histogramme de la figure (V.15 a) qui permet de déterminer la hauteur de la marche 3 de  $5.15 \pm 0.22$  Å. À partir de

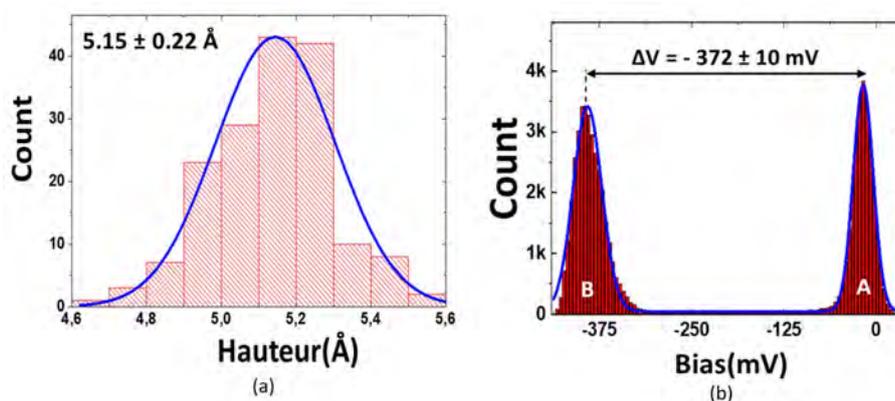


FIGURE V.15 – (a) Histogramme du bord de la marche 3 qui correspond à l'image (V.11). (b) Histogramme du potentiel Kelvin de l'image KPFM avec un fit à deux gaussiennes.

l'image KPFM (Fig. V.11 c), l'histogramme du potentiel Kelvin donne la valeur moyenne du potentiel Kelvin des deux zones : pour la zone A, une valeur de  $-17.73 \pm 10$  mV a été mesurée, alors que pour la zone B, le potentiel Kelvin est égal à  $-391.27 \pm 10$  mV, voir figure (V.15 b). Le type de ces deux terrasses sera identifié dans la partie suivante.

### V.7.4 Discussion

La sublimation à haute température des échantillons de SiC(0001) induit différents types de surfaces qui sont soit la ZLG, la QFMLG ou la EMLG dans le cas de structures se rapprochant du graphène, soit le Si-H en l'absence de formation de ces structures. Leurs hauteurs spécifiques ont été mesurées par différentes techniques telles que la microscopie à effet tunnel [93,95,96] ou l'onde stationnaire à rayons X à incidence normale (NIXSW) [91]. Le STM ne fournit pas de mesure de la hauteur réelle en raison de l'effet électronique résultant de la différence de densité locale d'état entre le substrat et la couche de graphène. NIXSW est une technique non locale qui fournit une hauteur moyenne sur l'ensemble de la zone sondée. À partir des images NC-AFM et en mesurant la hauteur des marches par ajustement, on peut accéder directement à la valeur des hauteurs de marches avec précision et les comparer avec les mesures et les calculs de la littérature.

La figure (V.16) présente une comparaison des hauteurs sur les différentes couches EMLG/ZLG, QFMLG/SiC et ZLG/SiC par les trois techniques, NIXSW, DFT et NC-AFM. Les mesures ex-

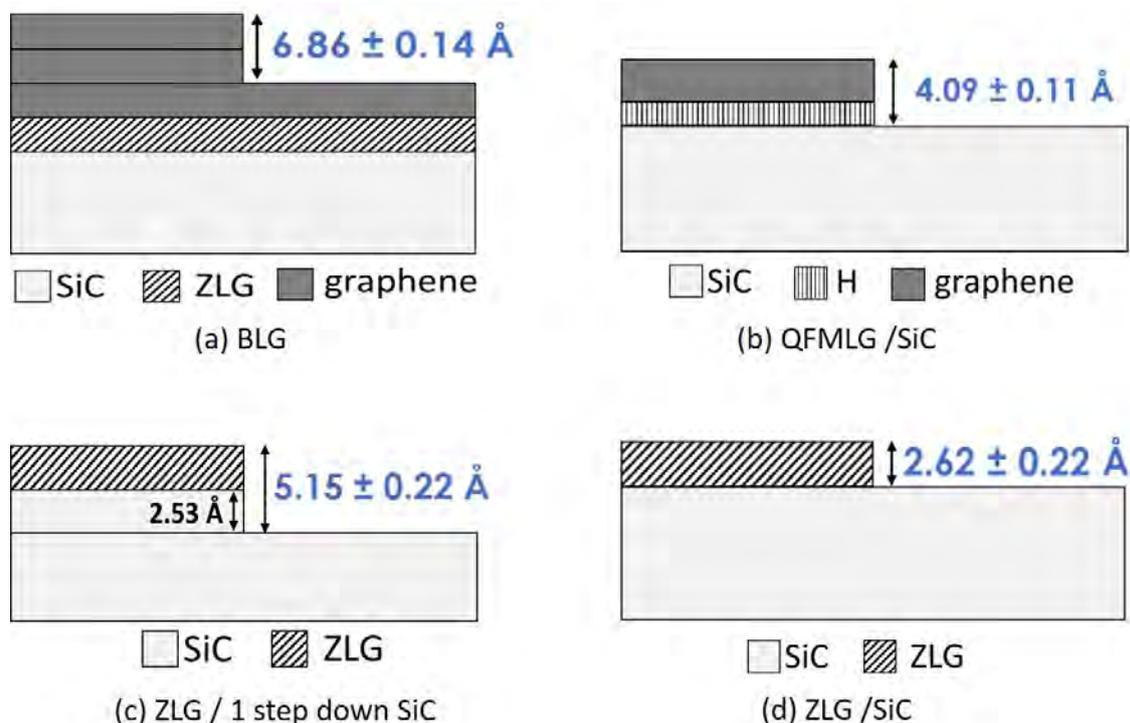


FIGURE V.16 – Les distances verticales obtenues expérimentalement par NC-AFM pour : (a) la bicouche de graphène en utilisant les informations obtenues à partir de la marche 1, (b) la QFMLG/SiC en utilisant les informations de la marche 2, (c) la ZLG/ une marche de SiC en utilisant les informations de la marche 3 et (d) la ZLG/SiC. Un pas de SiC vers le bas est égal à 2.53 Å. Une première mesure expérimentale de la hauteur du ZLG donne une valeur égale à 2.62 Å.

périmentales en NC-AFM de la hauteur de la marche 1 est de  $6.86 \pm 0.14$  Å et les deux terrasses ont le même potentiel Kelvin de  $-429 \pm 10$  mV. La valeur de la hauteur trouvée correspond à la hauteur d'une bicouche de graphène, (Fig. V.16 a), en accord avec la valeur obtenue en utilisant la technique de la spectroscopie photoélectronique excitée par ondes stationnaires aux rayons X en combinaison avec la réflectivité des rayons X (XSW-XPS-XRR) :  $6.75 \pm 0.21$  Å [92]. Donc à partir des mesures NC-AFM, on déduit que la hauteur d'une monocouche de graphène est de  $3.43 \pm 0.14$  Å, en accord avec la distance interplanaire dans le graphite, qui est fixée par les forces de Van der Waals ( $3.35$  Å) [97]. La valeur mesurée ici est très proche de celle calculée en DFT ( $3.4$  Å [91]) et par calculs Ab Initio [90]. Elle est aussi en accord avec la valeur mesurée en AFM fonctionnant en modulation de fréquence ( $3.4$  Å) [98] et avec les données de diffraction des rayons X [99].

À partir des mesures expérimentales en NC-AFM, la hauteur de la marche 2 est de  $4.09 \pm 0.11$  Å, (Fig. V.16 b). En comparant cette valeur à la distance entre une couche de graphène et la surface SiC calculée en DFT ( $4.16$  Å [91]) et celle mesurée en NIXSW ( $4.22 \pm 0.06$  Å [91]), on peut dire que la hauteur mesurée en NC-AFM est la hauteur de QFMLG/SiC. Dans ce cas, une différence de potentiel de contact  $\Delta U_{A-B} = -206.23$  mV existe entre la couche de graphène

QFMLG et la surface SiC.

Pour la hauteur de la marche 3, on a trouvé une valeur de  $5.15 \pm 0.22 \text{ \AA}$  mesurée expérimentalement en NC-AFM, (Fig. V.16 c). Cette hauteur correspond à la hauteur entre la ZLG et une marche de SiC dont la valeur trouvée par DFT est  $4.88 \text{ \AA}$  [91].

La hauteur d'une marche de SiC dans le solide est de  $2.53 \text{ \AA}$ . Or, la hauteur de la marche 3 est de  $5.15 \pm 0.22 \text{ \AA}$ . On peut calculer la hauteur de la couche ZLG égale à  $2.62 \pm 0.22 \text{ \AA}$ . Cette valeur correspond à celle calculée par DFT ( $2.53 \text{ \AA}$  [91]) et est en accord avec celle obtenue en utilisant la technique XSW-XPS en combinaison avec la XRR :  $2.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$  [92] et le STM :  $2.6 \pm 0.4 \text{ \AA}$  [95]. Dans ce cas, une différence de potentiel de contact  $\Delta U_{A-B} = -373.54 \text{ mV}$  est mesurée entre la couche ZLG et la surface d'une marche de SiC.

Pour rappel, le travail de sortie de nos pointes a été mesuré grâce à un échantillon de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) qui a été imagé en NC-AFM, dont le travail de sortie a déjà été mesuré  $\phi_{HOPG} = 4.475 \pm 0.005 \text{ eV}$  [100]. Sur HOPG et sous UHV, les pointes donnent systématiquement une tension Kelvin de  $V_{HOPG}^* = -50 \pm 100 \text{ mV}$ . En utilisant la relation  $V^* = (\phi_{tip} - \phi_{sample}) / |q|$ , une valeur de  $\phi_{tip} = V_{HOPG}^* + \phi_{HOPG} \approx 4.4 \text{ eV}$ . Le tableau V.2 présente une comparaison entre les valeurs dans la littérature et les valeurs mesurées en NC-AFM/KPFM de la hauteur des différents types de graphène et leur travaux de sortie.

	Hauteur (Å) dans la littérature	Hauteur (Å) mesurée en NC-AFM	Rugosité (Å)	Travail de sortie (eV) dans la littérature	Travail de sortie (eV) calculé à partir des valeurs de KPFM
ZLG	DFT : 2.36 [91]	$2.62 \pm 0.22$	0.34	-	$4.417 \pm 0.05$
	STM : $2.6 \pm 0.4$ [95]				
	XSW-XPS-XRR : $2.4 \pm 0.5$ [92]				
	XSW-XPS-XRR : $2.1 \pm 0.1$ [92]				
QFMLG	DFT : 4.16 [91]	$4.09 \pm 0.11$	0.27	4.65 [101], 4.79 $\pm$ 0.05 [102]	$4.63 \pm 0.05$
	NIXSW : $4.22 \pm 0.06$ [91]				
MLG	DFT : 3.4 [91]	$3.43 \pm 0.14$	0.28	4.55 $\pm$ 0.02 [103], 4.14 [101], 4.16 $\pm$ 0.05 [102]	-
	AFM : 3.4 [98]				
	XRD : 3.51 [99]				
	STM/TEM : $3.3 \pm 0.2$ [96]				
BLG	XSW-XPS-XRR : $6.75 \pm 0.21$ [92]	$6.86 \pm 0.14$	0.28	4.44 $\pm$ 0.02 [103]	$4.828 \pm 0.05$

TABLE V.2 – Comparaison entre les valeurs dans la littérature et les valeurs mesurées en NC-AFM et KPFM, de la hauteur des différents types de graphène et leur travaux de sortie.

## V.8 Nano-îlots de graphène par CVD (CRHEA)

Des échantillons de graphène/SiC(0001) préparés par CVD ont été fournis par l'équipe d'Adrien Michon du laboratoire CRHEA. Une particularité de cette technique, par rapport à la sublimation, est la possibilité de maîtriser les premiers instants de la nucléation du film de graphène et ainsi, de produire des nano-îlots de graphène de tailles comprises entre 20 et 200 nm de côté. Nous avons appliqué la méthode précédente pour identifier la nature des nano-îlots de graphène produits lors de la nucléation.

### V.8.1 Description générale de la surface

La croissance du graphène à partir d'un flux de propane dans un environnement d'hydrogène, (dépôt chimique en phase vapeur propane-hydrogène (CVD)) sur SiC est différente des autres méthodes de croissance. Elle offre la possibilité d'obtenir diverses structures de graphène (ZLG, EMLG, QFMLG) sur la face Si en fonction des conditions de croissance. Des films continus de graphène ont été élaborés sur des substrats 6H-SiC(0001) [104]. Toutefois en interrompant le protocole après quelques minutes, la CVD donne accès aux nucléis qui prennent la forme de nano-îlots qui nous intéressent ici.

Les croissances ont été menées dans un réacteur CVD à paroi chaude, chauffé résistivement et en utilisant l'hydrogène comme un gaz porteur et du propane en tant que source de carbone [105]. Avant la croissance, les substrats ont été recuits sous argon pendant 5 min à 1500 °C afin d'obtenir des marches de SiC uniformes. Les croissances ont été effectuées sous un flux laminaire de 20 slm (standard liter per minute) d'hydrogène. Après une montée en puissance jusqu'à la température de croissance, et un plateau de 5 min sous hydrogène, le graphène a été épitaxié en ajoutant du propane à l'hydrogène pendant 5 min. Après la croissance, les échantillons ont été refroidis à température ambiante sous hydrogène pur (vitesse de refroidissement d'environ 2 °C/min). Michon et al. [104] ont exploré les effets de la pression et de la température de croissance en faisant croître des échantillons à des pressions allant de 50 à 800 mbar et à des températures allant de 950 °C à 1650 °C.

### V.8.2 Caractérisation en NC-AFM et KPFM sous ultra-vide

L'observation en NC-AFM et en KPFM sous ultra-vide de ces échantillons a révélé que la surface est formée de petites terrasses sur lesquelles on observe une quantité faible de nano-îlots de graphène triangulaires. La taille de ces îlots de graphène est de 60 nm à 80 nm de largeur et leur hauteur est de quelques Angstrom. L'ensemble des images a été obtenu avec une pointe silicium. Nous mesurons simultanément la hauteur et la différence de potentiel de contact des îlots de graphène formés sur la surface.

#### Nano-îlot A

Dans un premier temps, on présente des images à grande échelle. L'image NC-AFM de (800×800) nm<sup>2</sup> et l'image KPFM correspondante (Fig. V.17 a et b) présentent trois îlots triangulaires de graphène sur la surface de l'échantillon. Sur l'image KPFM, les îlots apparaissent plus clairs que la reste de la surface. La différence de potentiel Kelvin entre ces îlots et la surface de l'échantillon est d'environ 330 mV, ce qui signifie qu'il y a deux types différents de surfaces.

Nous nous intéressons particulièrement à l'îlot "A" visible sur la figure (V.17 a) sur une surface rugueuse. Les figures (V.17 c et d) présentent les images NC-AFM de (150×150) nm<sup>2</sup> et KPFM de l'îlot "A". La taille de cet îlot triangulaire est de 80 nm de largeur, et la hauteur est d'environ 6 Å, (Fig. V.17 e). Sur l'image KPFM, l'îlot est plus clair que la surface. La différence

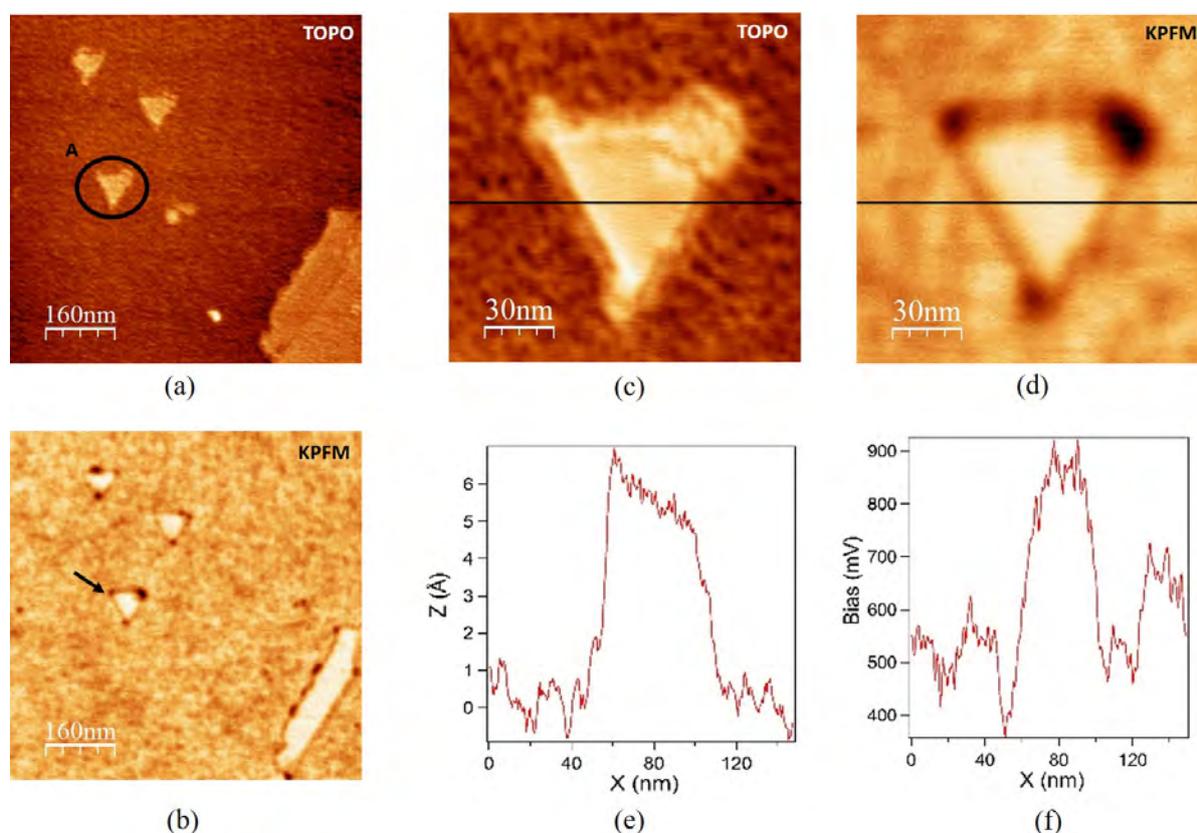


FIGURE V.17 – (a) Image topographique ( $800 \times 800$ )  $\text{nm}^2$ , (b) image KPFM correspondante de la surface de l'échantillon du graphène/SiC. (c) Image topographique NC-AFM ( $150 \times 150$ )  $\text{nm}^2$ , (d) image KPFM correspondante de l'îlot "A". (e) Profils topographique. (f) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images :  $f_0 = 303.77 \text{ kHz}$ ,  $Q = 35540$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ .

du potentiel Kelvin est la même, environ 340 mV, (Fig. V.17 f).

### Nano-îlot B

L'image NC-AFM de ( $800 \times 800$ )  $\text{nm}^2$  et l'image KPFM correspondante (Fig. V.18 a et b) présentent deux îlots triangulaires de graphène. Deux types de surface sont observés en NC-AFM. Nous pouvons clairement les distinguer dans l'image KPFM où la surface lisse apparaît plus claire que la surface rugueuse. On s'intéresse aux deux îlots de graphène observés sur ces deux types de surfaces.

Les figures (V.18 c et d) présentent les images NC-AFM de ( $160 \times 160$ )  $\text{nm}^2$  et l'image KPFM correspondante de l'îlot "B". La taille de cet îlot triangulaire est de 60 nm de largeur, et sa hauteur est d'environ 3.2 Å, (Fig. V.18 e). Sur l'image KPFM, l'îlot est plus sombre que la surface. La différence du potentiel Kelvin est d'environ -100 mV, (Fig. V.18 f).

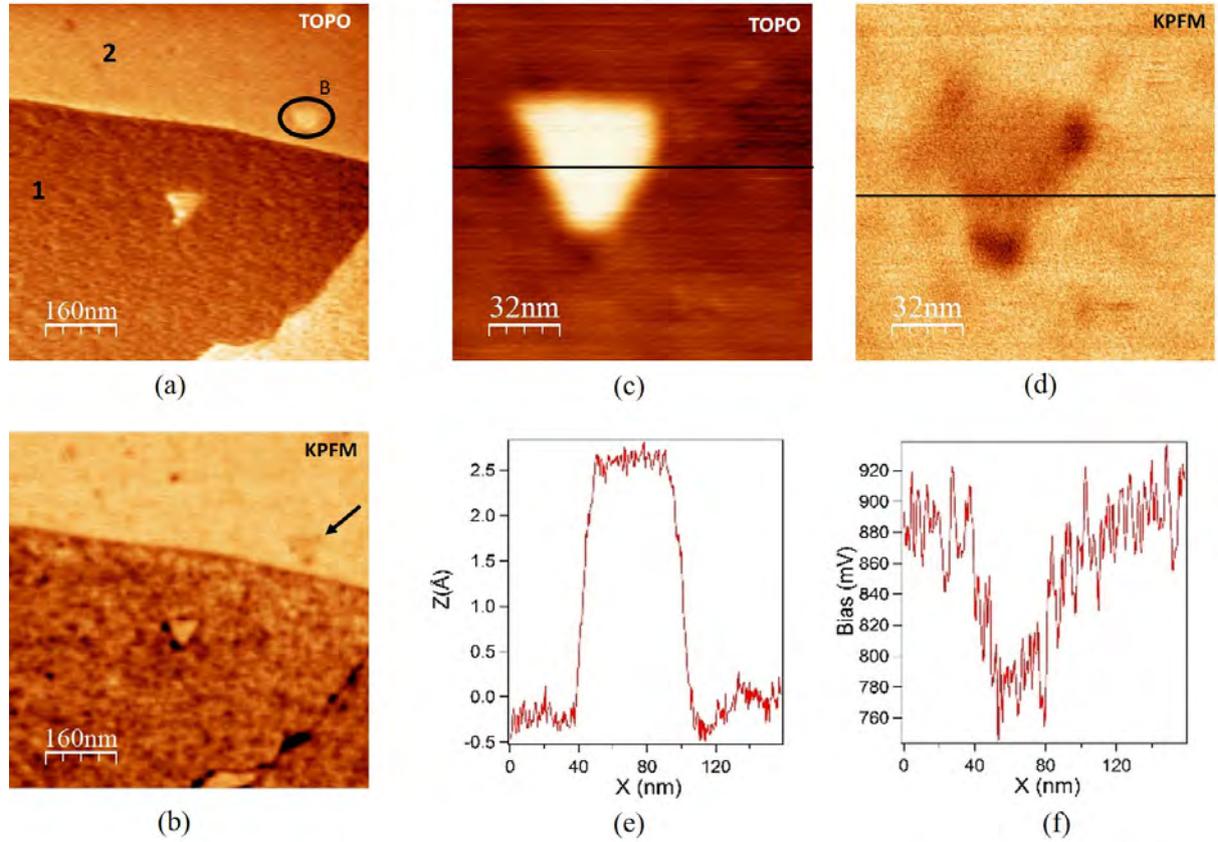


FIGURE V.18 – (a) Image topographique ( $800 \times 800$ )  $\text{nm}^2$ , (b) image KPFM correspondante de la surface de l'échantillon du graphène/SiC. (c) Image topographique NC-AFM ( $160 \times 160$ )  $\text{nm}^2$ , (d) image KPFM correspondante de l'îlot "B". (e) Profils topographique. (f) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images :  $f_0 = 303.77 \text{ kHz}$ ,  $Q = 35540$ ,  $A = 5 \text{ nm}$ ,  $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ ,  $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ ,  $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ .

### V.8.3 Mesure de la hauteur des nano-îlots de graphène élaborés par CVD

La figure (V.19 a) présente l'image NC-AFM grand champ du graphène sur SiC, ainsi que la coupe qui passe par l'îlot "A" (ligne 1). On remarque un fort niveau de bruit et un fond parabolique. La mesure de la hauteur est alors délicate. On utilise la procédure décrite à la section précédente. Dans un premier temps, il faut déterminer la fonction  $b(x) = z_0 + p \times x + b \times x^2$ , en extrapolant sur le fond en dehors de l'îlot, comme le montre la figure (V.19 b).

Après avoir déterminé la fonction  $b(x)$ , on utilise la fonction  $\text{topo}(x)$  adaptée à un îlot pour déterminer sa hauteur  $h_1$  :

$$\text{topo}(x) = b(x) + |h_1| \times \left[ \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \times \arctan \frac{(x - x_1)}{0.1} \right) - \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \times \arctan \frac{(x - x_2)}{0.1} \right) \right] \quad (\text{V.6})$$

Le résultat est présenté par la courbe bleue de la figure (V.19 c). On obtient alors une valeur de  $5.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$  pour un seul profil topographique.

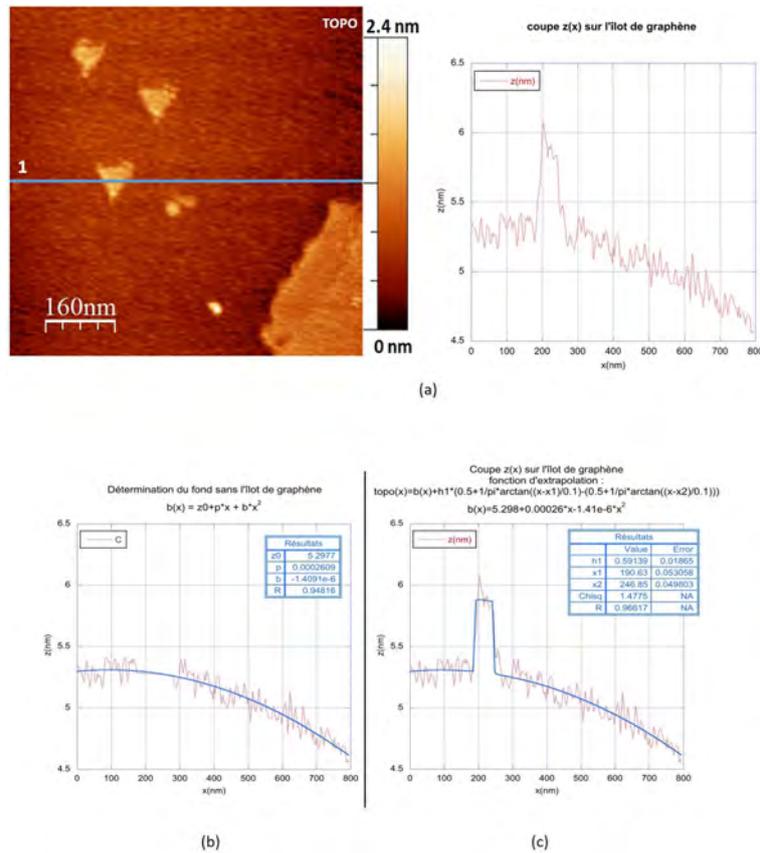


FIGURE V.19 – (a) Image NC-AFM du graphène sur SiC et coupe suivant la ligne 1 sur un îlot de graphène. (b) Détermination des paramètres du fond  $b(x) = z_0 + p \times x + b \times x^2$  par extrapolation du fond sans l'îlot. (c) Détermination de la hauteur de l'îlot de graphène en extrapolant avec la fonction  $topo(x)$  adaptée à un îlot.

Dans la suite de cette partie, on présente les mesures précises de la hauteur de deux îlots de graphène présentés au paragraphe V.8.2. Pour chaque îlot de chacune des images topographiques, on a tracé et analysé les profils ligne par ligne avec la fonction d'ajustement spécifique.

### Nano-îlot A

La figure (V.20 a) présente l'histogramme des valeurs mesurées pour la hauteur de l'îlot A. Un fit gaussien permet de déterminer la hauteur de l'îlot qui vaut  $6.28 \pm 0.52 \text{ \AA}$ . À partir de l'image KPFM (Fig. V.17 f), nous pouvons déterminer une valeur moyenne du potentiel Kelvin : pour l'îlot "A", une valeur de  $870 \pm 25 \text{ mV}$  a été mesurée, alors que pour la surface voisine, le potentiel Kelvin est égale à  $520 \pm 25 \text{ mV}$ . Le type de l'îlot et de la surface sera identifié dans la partie suivante.

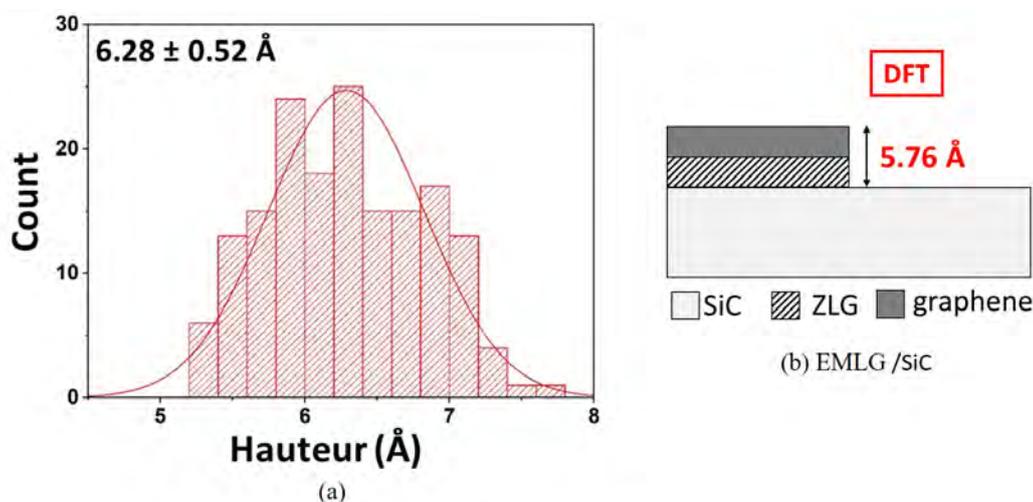


FIGURE V.20 – (a) Histogramme de la hauteur de l'îlot "A" qui correspond à l'image (V.17 c). (b) Comparaison de la distance verticale calculé en DFT avec celle obtenue expérimentalement en NC-AFM pour la surface EMLG/SiC.

### Nano-îlot B

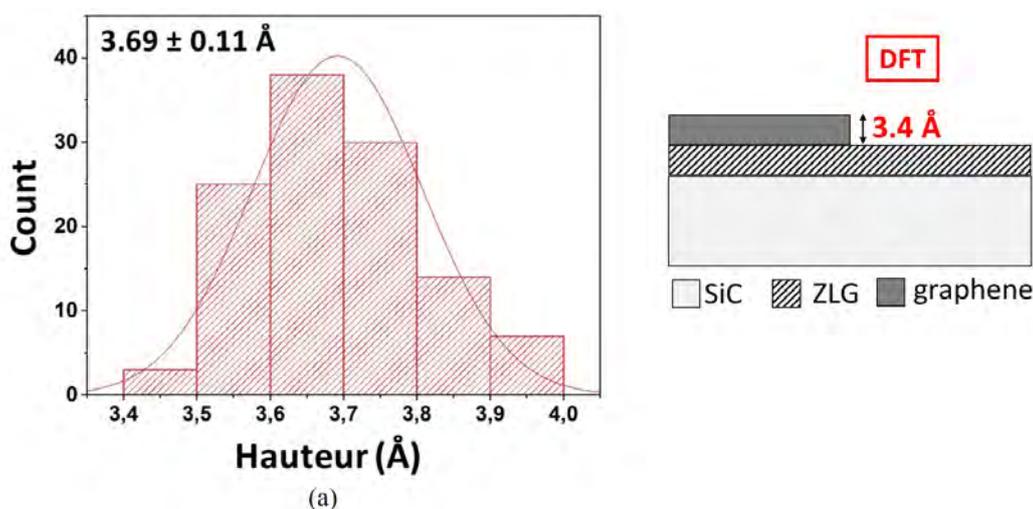


FIGURE V.21 – (a) Histogramme de la hauteur de l'îlot "B" qui correspond à l'image (V.18 c). (b) Comparaison de la distance verticale calculé en DFT avec celle obtenue expérimentalement en NC-AFM pour la surface EMLG/ZLG.

La figure (V.21 a) présente l'histogramme des valeurs mesurées pour la hauteur de l'îlot B.

Un fit gaussien permet de déterminer la hauteur de l'îlot qui vaut  $3.69 \pm 0.11 \text{ \AA}$ . À partir de l'image KPFM (Fig. V.18 f), nous pouvons déterminer une valeur moyenne du potentiel Kelvin : pour l'îlot "B", une valeur de  $800 \pm 20 \text{ mV}$  a été mesurée, alors que pour la surface voisine, le potentiel Kelvin est égale à  $900 \pm 20 \text{ mV}$ . Le type de l'îlot et de la surface sera identifié dans la partie suivante.

#### V.8.4 Discussion

La mesure expérimentale en NC-AFM de la hauteur de l'îlot "A" est de  $6.28 \pm 0.52 \text{ \AA}$ , avec une différence de potentiel de contact  $\Delta U_{A\text{-surface}} = 325 \pm 25 \text{ mV}$ . L'incertitude sur la hauteur de l'îlot provient non seulement du nombre limité de profils exploitables mais aussi d'une plus grande variabilité intrinsèque liée aux défauts structuraux notamment aux bords. Deux configurations semblent possibles EMLG/SiC ou QFMLG/SiC. L'îlot "A" est sur une surface rugueuse qui ressemble à celle de la zone A sur la figure (V.11) de la marche 3 c'est-à-dire une surface SiC. En comparant la hauteur mesurée avec la distance entre une couche de graphène et la surface SiC calculée en DFT ( $5.76 \text{ \AA}$  [91]) et celle-ci mesurée en utilisant la technique XSW-XPS en combinaison avec la XRR ( $5.82 \pm 0.21 \text{ \AA}$  [92]), on peut déduire que la hauteur mesurée en NC-AFM correspond à la configuration EMLG/SiC, (Fig. V.20 b).

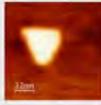
Type de surface	Image	Taille de l'îlot (nm)	Hauteur mesurée en NC-AFM (Å)	Différence de travail de sortie calculée à partir des valeurs de KPFM (eV)
EMLG/SiC		80	$6.28 \pm 0.52$	$0.3 \pm 0.025$
EMLG/ZLG		60	$3.69 \pm 0.11$	$0.1 \pm 0.05$

FIGURE V.22 – Les valeurs mesurées en NC-AFM et KPFM, de la hauteur de deux différents types des îlots de graphène et la différence de leur travaux de sortie par rapport à la surface.

La figure (V.18 a) présente un îlot triangulaire de graphène déposé sur une surface rugueuse (surface 1) de la même nature que celui observé sur la figure (V.17 c), c'est-à-dire du SiC, avec un potentiel Kelvin de  $500 \text{ mV}$ . La différence de potentiel Kelvin entre la zone (1) et (2) est de  $340 \text{ mV}$  en accord avec celle entre la ZLG et le SiC trouvé pour la marche 3 (Fig. V.15 a). De plus, on a montré que la surface lisse de la marche 3 correspond à la ZLG et que son potentiel Kelvin est plus grand que la surface SiC. Nous pouvons déduire alors que la surface (2) est de la ZLG, avec un potentiel de  $840 \text{ mV}$ . La hauteur de l'îlot "B", est de  $3.69 \pm 0.11 \text{ \AA}$ , avec un potentiel de  $740 \text{ mV}$ . En comparant cette hauteur à la distance mesurée entre une couche de graphène et la ZLG calculé en DFT ( $3.4 \text{ \AA}$  [91]) et celle-ci mesurée en XRD ( $3.51 \text{ \AA}$  [99]), on peut déduire

que la hauteur mesurée en NC-AFM correspond à la configuration EMLG/ZLG, (Fig. V.21 b). Le tableau présenté à la figure (V.22) résume la hauteur de deux différents types de nano-îlots de graphène et la différence de leur travaux de sortie par rapport à celui de la surface.

## V.9 Conclusion

Nous avons présenté, au début de ce chapitre, les techniques les plus communes utilisées pour élaborer du graphène. On s'intéresse à deux approches de la croissance de graphène sur nH- SiC(0001) : la décomposition thermique du SiC, également connue sous le nom de technique de sublimation, et la croissance à partir d'une source de carbone externe (CVD) dénommée croissance directe. En utilisant ces deux techniques sur la face Si du substrat 6H-SiC (0001), une première couche riche en C est élaborée, c'est la Zero Layer Graphene (ZLG). La couche suivante de graphène élaboré sur le ZLG est la monocouche de graphène épitaxié (EMLG). Le graphène peut être découplé du SiC par intercalation d'atomes d'hydrogène. C'est ce qui donne une couche de graphène quasi autosupportée, connue sous le nom quasi-free-standing monolayer graphène (QFSLG).

Des calculs en DFT (PBE + vdW), prédisent avec précision la hauteur d'adsorption de QFMLG, en accord avec les mesures NIXSW. Ces résultats numériques confirmés par diffraction de rayons X montrent qu'en comparaison avec EMLG, QFMLG est une couche de graphène très plate avec une densité électronique très homogène à l'interface.

Nous avons présenté dans ce chapitre des mesures directes de la hauteur réelle de ces trois types de graphène par microscopie à force atomique sans contact (NC-AFM) couplée au KPFM sous ultra-vide. Nous mesurons simultanément la hauteur et la différence de potentiel de contact d'une couche déposée sur un substrat. Deux types d'échantillons ont été étudiés : (i) Des couches de graphène obtenues par sublimation à haute température de 6H-SiC(0001), avec un taux de couverture d'environ une demi monocouche et (ii) des nano-îlots de graphène élaborés par CVD sur 6H-SiC(0001). L'analyse de profil ligne par ligne avec une fonction d'ajustement spécifique donne une mesure de la hauteur. Notre méthode est suffisamment précise pour permettre une identification sans ambiguïté de la QFMLG ( $4.09 \pm 0.11 \text{ \AA}$ ), de la ZLG ( $2.62 \pm 0.22 \text{ \AA}$ ) et de la bicouche de graphène ( $6.86 \pm 0.14 \text{ \AA}$ ). Nous avons identifié que la hauteur d'un îlot de graphène sur SiC est de  $6.28 \pm 0.52 \text{ \AA}$  et d'un îlot de graphène sur ZLG est de  $3.69 \pm 0.11 \text{ \AA}$ . L'analyse des images KPFM montre que la différence des travaux de sortie entre ces différents types de graphène est comprise entre 200 et 400 meV.

# Conclusion et perspectives

Le transfert de charges dans des nano-objets bidimensionnels métalliques déposés sur une surface isolante a été étudié dans le contexte plus large de la réalisation d'un dispositif électronique à une seule molécule, sous ultra-vide. Nous nous sommes particulièrement attachés à (i) trouver des systèmes de nano-îlots métalliques d'épaisseur monoatomique pour être commensurable avec une molécule unique qui y serait connectée; (ii) explorer un protocole d'injection de charges dont la sensibilité permette de déposer quelques électrons par îlot et (iii) mettre au point une méthodologie de caractérisation structurale des différents types de graphène sur 6H-SiC(0001).

Une première étude consacrée à la croissance de 4 métaux (magnésium, indium, argent et or) sur AlN(0001) par épitaxie par jet moléculaire a mis en évidence l'effet primordial de l'interface métal-AlN sur les modes de croissance. Cette étude en NC-AFM a montré que seul l'or déposé sur la surface AlN(0001) reconstruite  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  donnait lieu à une croissance bidimensionnelle avec la formation de nano-îlots d'épaisseur monoatomique. Ces nano-îlots ont été chargés électriquement de manière contrôlée et sans contact en NC-AFM puis caractérisés par KPFM. Une attention particulière a été portée au suivi de la dynamique de décharge. Nous avons ainsi montré que l'AlN est un isolant de grande qualité qui évite la fuite de charges d'un nano-îlot vers ses voisins via le substrat et qui permet de stocker les charges sur les nano-îlots d'or pendant plusieurs dizaines d'heures.

Nous avons ensuite réalisé des expériences de charge sur des nanocristaux d'or de 20 nm d'épaisseur déposés sur une couche isolante de SiO<sub>2</sub> thermique. Ces îlots étant macroscopiquement métalliques, un modèle analytique couplé à des simulations numériques a permis de montrer que le transfert de charges se fait par émission de champ entre la pointe du NC-AFM et l'îlot métallique. En principe, la quantité de charges injectée dans un îlot métallique peut être contrôlée avec une précision de l'ordre de 10 mV, qui correspond au transfert d'un seul électron.

Enfin, nous avons étudié les systèmes graphène/6H-SiC(0001) et nano-îlot de graphène/6H-SiC(0001). Des couches de graphène préparées par sublimation à haute température de 6H-SiC(0001) ont été fournies par le laboratoire GPNT (CSIC, Madrid). Des nano-îlots de graphène élaborés par CVD sur un substrat de 6H-SiC(0001) ont été fournis par A. Michon (CNRS-

CRHEA). Nous avons mis au point une méthode d'analyse ligne par ligne des images NC-AFM du graphène sur SiC avec une fonction d'ajustement spécifique. Nous avons ainsi pu montrer qu'une mesure directe et précise de la hauteur de la couche de graphène était possible en NC-AFM. Grâce aux données KPFM nous avons identifié de manière univoque 3 types de graphène. La ZLG présente une hauteur égale à  $2.62 \pm 0.22$  Å. La QFMLG est caractérisée par une hauteur de  $4.09 \pm 0.11$  Å. La bicouche de graphène mesure  $6.86 \pm 0.14$  Å de hauteur. L'analyse des images KPFM montre que la différence des travaux de sortie entre ses différents types de graphène est comprise entre 200 et 400 meV.

Dans un deuxième temps, nous avons appliqué notre méthode aux nano-îlots de graphène dont la petite taille et les défauts de bords rendent l'identification plus délicate. Nous avons pu identifier 2 types d'îlots de graphène. La hauteur d'un îlot de graphène sur SiC est de  $6.28 \pm 0.52$  Å. Un îlot de graphène sur ZLG est caractérisé par une hauteur de  $3.69 \pm 0.11$  Å.

Ce travail de thèse ouvre des perspectives à des expériences originales concernant les nano-îlots d'Au/AlN, telles que l'étude du transfert de charges à travers un fil moléculaire reliant deux nano-îlots d'or considérés comme deux nanos sources de potentiels différents (Fig. V.23 a). La prochaine étape sera, par exemple, de synthétiser des nano-rubans de graphène (GNRs) à la surface des nano-îlots d'or en utilisant le protocole de synthèse par réaction d'Ullman sur la surface Au(111) à 400°C [106], (Fig. V.23 b). Ensuite, il s'agira de placer un GNR entre 2 nano-îlots et, d'étudier le transfert de charge le long d'un de ces nano-rubans en injectant quelques électrons dans un des nano-îlots et en suivant l'évolution de la distribution de charges dans la jonction.

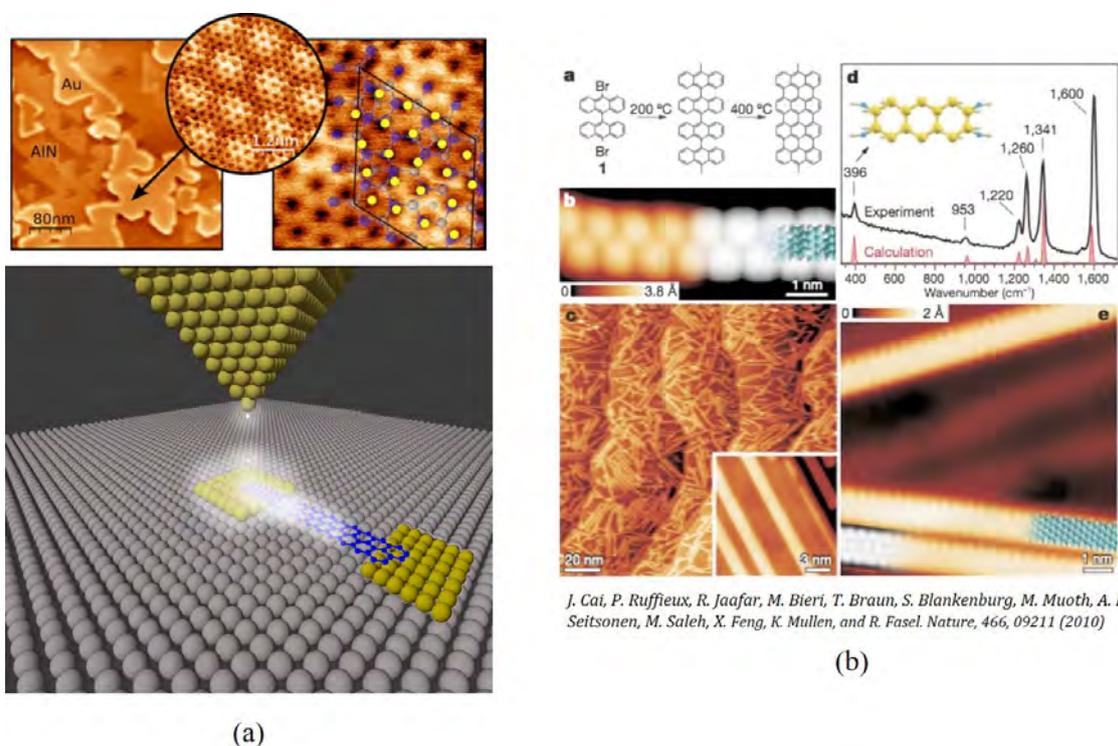


FIGURE V.23 – (a) Transfert de charges à travers un fil moléculaire reliant deux nano-îlots d'or sur une surface isolante de nitrure d'aluminium (Au/AlN). (b) Nano-rubans de graphène (GNRs) synthétiser sur une surface Au(111) [106].

Grâce à ce travail de thèse, plusieurs perspectives peuvent être envisager concernant les nano-îlots de graphène. Toutefois, une première étape indispensable est d'obtenir des îlots de graphène sur des substrats véritablement isolants comme la nitrure d'aluminium (AlN) et le saphir. Ensuite, on pourra envisager de synthétiser et manipuler des nano-rubans de graphène (GNRs) en utilisant le même protocole de synthèse sur une surface Au(111) [106], pour placer un GNR entre 2 nano-îlots de graphène. Une étude possible consistera à étudier le contact entre le ruban du graphène et l'îlot du graphène qui peut être soit par  $\pi$  stacking, soit covalent. Enfin, on envisagera des expériences du transfert de charges à travers ces GNRs reliant deux îlot de graphène (Fig. V.24 a).

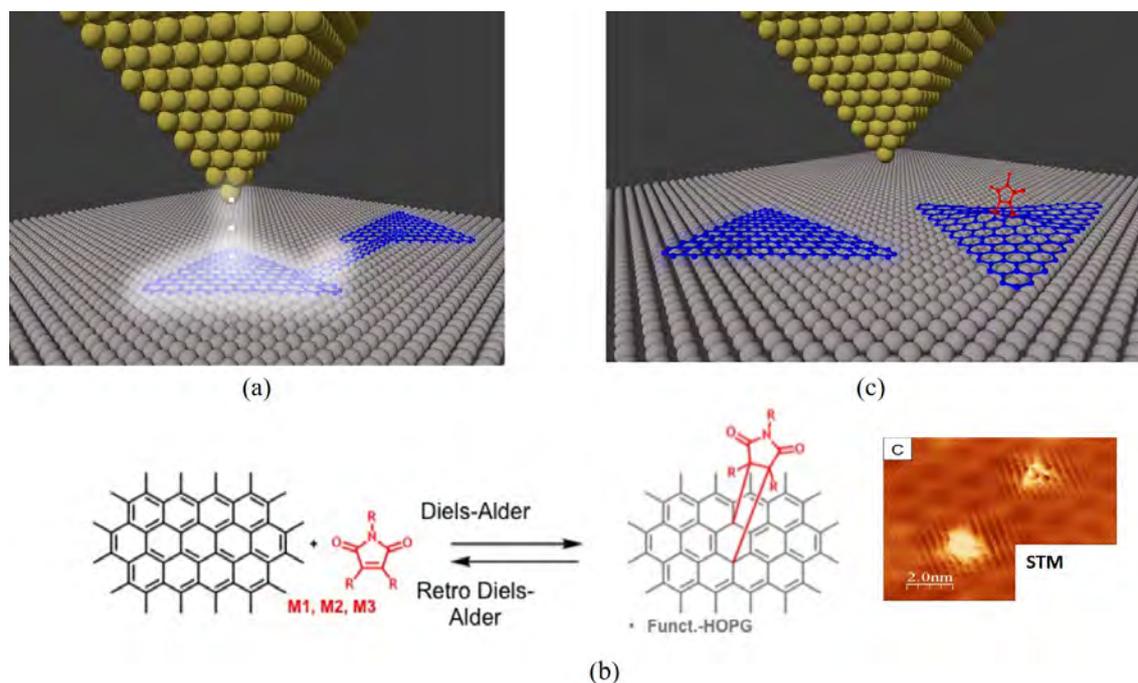


FIGURE V.24 – (a) Transfert de charges à travers un fil moléculaire reliant deux nano-îlots de graphène sur un substrat isolant. (b) Description de la réaction Diels-Alder comme exemple de cycloaddition sur graphène pur. Ici, le graphène est considéré comme un diène qui réagit avec une molécule diénophile [107]. (c) Étudier les propriétés électroniques des îlots de graphène sur isolant, avant et après une modification d’une seule molécule.

L’îlot de graphène en tant que tel est un objet intéressant. En effet en STM, des îlots de graphène sur métaux ont montré des états électroniques confinés et, par ailleurs, on sait qu’on peut modifier le graphène à l’échelle atomique. Selon des études réalisées par les chimistes de notre groupe [107, 108], du graphène sur Cu(111) peut être fonctionnalisé de manière contrôlée par des réactions de photo-cycloaddition avec une monocouche d’un diénophile maléimide (Fig. V.24 b). Ce greffage covalent modifie les propriétés électronique du graphène. Donc, on peut imaginer étudier les propriétés électroniques de l’îlot de graphène sur isolant, avant et après une modification avec une seule molécule (Fig. V.24 c), en combinant les techniques NC-AFM/KPFM et les techniques 4 STM à basse température, disponible dans le groupe GNS.

# Résumé

L'étude du confinement et du transfert de charges au sein de nano-objets métalliques déposés sur un substrat isolant constitue un enjeu majeur d'un point de vue scientifique et technologique. Un tel système pourrait servir de réservoir d'électrons en vue d'étudier le transfert dans un fil moléculaire. Durant cette thèse, la technique utilisée est la microscopie à force atomique en mode non contact (NC-AFM) fonctionnant sous ultra vide (UHV) et couplée à la sonde de Kelvin (KPFM), permettant la mesure et le transfert des charges électriques.

Le substrat isolant utilisé dans cette thèse est le nitrure d'aluminium AlN(0001) élaboré par épitaxie par jets moléculaires (EJM). Une première étude de croissance de 4 métaux (Mg, In, Ag et Au) par EJM a mis en évidence l'importance primordiale de la surface AlN(0001) sur les modes de croissance. Cette étude a permis de montrer que seul l'or déposé sur la surface AlN(0001) reconstruite  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  donnait lieu à une croissance bidimensionnelle (2D) avec formation de nano-îlots de une monocouche d'épaisseur. L'analyse d'images NC-AFM à résolution atomique obtenues à 5K, couplée à des calculs DFT montre que la stabilisation des nano-îlots d'or est due à la formation de liaison chimique entre l'or et la surface AlN(0001).

Ces nano-îlots d'or 2D sur AlN(0001) ont pu être chargé positivement ou négativement lors d'expériences NC-AFM : la signature caractéristique de la charge est observée lors de spectroscopies  $\Delta f(V)$ , avec le décalage du potentiel CPD lié à la charge injectée. Le suivi temporel du potentiel Kelvin sur un îlot chargé permet de mesurer un temps de décroissance de plusieurs jours, signe que le substrat AlN est un très bon isolant.

Afin de comprendre le mécanisme de charge de ces îlots métalliques par NC-AFM, ces expériences de charges ont été reproduites sur des nanocristaux d'or de 20 nm d'épaisseur déposés sur une couche isolante de SiO<sub>2</sub> thermique. Un modèle analytique couplé à des simulations numériques a permis de montrer que l'injection de charge se fait par émission de champ entre la pointe et l'îlot métallique. Ces calculs montrent qu'il est possible de contrôler à l'électron près la quantité de charge injectée dans un îlot métallique.

La dernière partie de cette thèse est consacrée à la mesure par NC-AFM/KPFM de la hauteur de trois types de graphène (ZLG, EMLG et QFMLG) et deux îlots de graphène. L'étude est faite sur deux types d'échantillons : des nano-îlots de graphène élaborés par CVD sur un substrat de 6H-SiC(0001) et des couches de graphène obtenues par sublimation à haute température de 6H-SiC(0001), avec un taux de couverture d'environ une demi monocouche. L'analyse

des images NC-AFM a permis de déterminer la hauteur de la couche tampon (ZLG) égale à 2,62 Å, de la couche de graphène épitaxiée sur la couche tampon (EMLG), égale à 4,09 Å, ainsi que d'une bicouche de graphène égale à 6,86 Å. La hauteur d'un îlot de graphène sur SiC est de  $6.28 \pm 0.52$  Å et un îlot de graphène sur ZLG est caractérisé par une hauteur de  $3.69 \pm 0.11$  Å.

Mots clés : Nitrure d'aluminium, nano-îlots métalliques, transfert de charges électriques, graphène, microscopie à force atomique en mode non contact, microscopie à sonde Kelvin, épitaxie par jets moléculaire.

# Abstract

The study of confinement and charge transfer within metallic nano-objects deposited on an insulating substrate is a major challenge from a scientific and technological viewpoint. Such a system could serve as a reservoir of electrons to study the transfer in a molecular wire. During this thesis, the technique used is non-contact atomic force microscopy (NC-AFM) connected under ultra-high vacuum (UHV) and coupled to the Kelvin probe (KPFM), allowing the measurement and transfer of electric charges.

The insulating substrate used in this thesis is aluminum nitride AlN (0001) prepared by molecular beam epitaxy (MBE). A first growth study of four metals (Mg, In, Ag and Au) by MBE has highlighted the fundamental importance of the AlN (0001) surface on the growth modes. This study showed that only the gold deposited on the AlN (0001)  $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$  reconstructed surface gave rise to two-dimensional (2D) growth with the formation of nano-islands a thick monolayer. The analysis of NC-AFM images at atomic resolution obtained at 5K, coupled with DFT calculations, shows that the stabilization of the gold nano-islands are due to the formation of a chemical bond between the gold and the AlN surface (0001).

These 2D gold nano-islands on AlN (0001) could have been positively or negatively charged during NC-AFM experiments : the characteristic signature of the charge is observed during  $\Delta f$  (V) spectroscopies, with the offset of the CPD potential linked to the injected load. Time tracking of the Kelvin potential on a charged island makes it possible to measure a decay time of several days, a sign that the AlN substrate is a very good insulator. In order to understand the charge mechanism of these metallic islands by NC-AFM, these charge experiments were reproduced on 20 nm thick gold nanocrystals deposited on an insulating layer of thermal SiO<sub>2</sub>. An analytical model coupled with numerical simulations made it possible to show that the charge injection takes place by field emission between the tip and the metallic island. These calculations show that it is possible to control with ready electron the amount of charge injected into a metallic island.

The last part of this thesis is devoted to the measurement by NC-AFM / KPFM of the height of three types of graphene (ZLG, EMLG and QFMLG) and two islands of graphene. The study is carried out on two types of samples : nano-islands of graphene grown by CVD on a 6H-SiC(0001) substrate and graphene layers obtained by high temperature sublimation of 6H-SiC(0001), with a half monolayer coverage rate. Analysis of the NC-AFM images made it possible to determine

the height of the buffer layer (ZLG) equal to  $2.62 \text{ \AA}$ , of the epitaxial layer graphene on the buffer layer (EMLG), equal to  $4.09 \text{ \AA}$ , as well as a bilayer graphene equal to  $6.86 \text{ \AA}$ . The height of an island of graphene on SiC is  $6.28 \pm 0.52 \text{ \AA}$  and an island of graphene on ZLG is characterized by a height of  $3.69 \pm 0.11 \text{ \AA}$ .

Keywords : Aluminum nitride, metallic nano-islands, electric charge transfer, graphene, non-contact atomic force microscopy, Kelvin probe microscopy, molecular beam epitaxy.

# Table des figures

1	(a) Spectroscopies STM à travers la molécule. (b) Tirage STM : un fil moléculaire est contacté à l'extrémité de la pointe STM, ce qui permet en tirant le fil de mesurer sa conductance en fonction de la longueur du fil [9]. (c) Mesure planaire : molécule connecter entre deux nano-plots métalliques sur un substrat isolant. . . .	12
2	Schéma représentant le dispositif de contact d'une molécule unique sous ultra- vide. À l'échelle nanométrique (A) la molécule est connectée aux plots métalliques (B) soit par contact direct, soit par des fil mono-atomiques. les plots métalliques sont connectés aux électrodes micrométriques (D) à l'aide de fils métalliques (C) déposés par nanostencil. Les électrodes micrométriques sont contactées à l'aide de peignes métalliques (E) électriquement reliées à l'extérieur de l'enceinte ultra- vide.	13
I.1	La DiNaMo UHV Factory, « DUF », composée de cinq postes de travail reliés entre eux par un tube sous UHV. . . . .	19
I.2	(a) Bâti de croissance et (b) son manipulateur . . . . .	19
I.3	Chambre de préparation et le microscope Omicron RT-STM/AFM. . . . .	20
I.4	(a) Schéma du bâti de croissance EJM. (b) Photo du four durant une croissance : l'échantillon est fixé sur une palette Omicron, positionnée sur un disque porte- échantillon. . . . .	21
I.5	Mécanismes de surface, (a) Désorption des atomes non incorporés. (b) Dissocia- tion. (c) Incorporation en bords de marche. (d) Diffusion des adatomes sur la surface. (e) Nucléation. . . . .	22
I.6	Schémas des trois modes de croissance. À gauche, croissance couche par couche. Au centre, croissance en îlots. À droite, croissance d'une couche puis îlots. . . . .	23
I.7	Schéma du système RHEED et principe de diffraction de surface. Construction de l'image de diffraction en supposant un appareillage parfait. Une sphère d'Ewald infiniment fine et une surface parfaite (tiges infiniment fines). Les points noirs in- diquant les points d'interaction des tiges avec la sphère, et les taches de diffraction correspondantes sur l'écran. . . . .	24
I.8	Clichés de diffraction RHEED dans des différentes cas. (a) surface 2D rugueuse, (b) 2D plane (les flèches blanches indiquent une très bonne qualité cristalline et une bonne planéité), (c) 3D. . . . .	25

I.9	(a) Schéma de clichés RHHED obtenus suivant les directions $[01\bar{1}0]$ (haut) et $[12\bar{3}0]$ (bas) d'un réseau hexagonal. (b) Cliché RHHED d'une surface reconstruite $(2\times 2)$ d'AlN suivant la direction $[01\bar{1}0]$ . Les flèches blanches pointent les raies secondaires de la reconstruction $(2\times 2)$ . . . . .	26
I.10	Schéma de la détection optique d'un NC-AFM. La déflexion du cantilever est mesurée à l'aide du faisceau laser réfléchi sur la face arrière de la pointe et du détecteur quatre quadrants. Le tube piézoélectrique permet de déplacer de façon tridimensionnelle l'échantillon. . . . .	27
I.11	Dépendance en distance entre la pointe et la surface, (a) des différentes forces mesurées, avec les zones des forces dominantes. Tiré de [18]. . . . .	28
I.12	Interface de contrôle Nanonis des trois boucles de régulation AGC, PLL (a), et ADC (b). (c) Schéma simplifié des boucles de régulation d'un AFM en mode non-contact. . . . .	31
I.13	Principe du KPFM. La pointe et l'échantillon non connectés (a), au contact, les niveaux de Fermi s'alignent (b), le potentiel de contact qui apparaît entre la pointe et l'échantillon électriquement connectés est compensé (c) en appliquant une tension sur l'échantillon $V^* = (\phi_{tip} - \phi_{sample}) / q$ . . . . .	33
I.14	Décalage de la fréquence $\Delta f$ en fonction de la tension $V$ appliquée sur la palette porte-échantillon. . . . .	34
I.15	Spectre en fréquence de l'oscillation de la pointe [35]. Apparition de pics aux fréquences $f_{KPFM}$ et $2f_{KPFM}$ induits par la force électrostatique. Les pics à $f_0 \pm f_{KPFM}$ et $f_0 \pm 2f_{KPFM}$ proviennent de la modulation de $f_0$ par $F_{el}$ . . . . .	35
I.16	(a) Schéma simplifié des boucles de régulation d'un AFM en mode non-contact et du mode FM-KPFM. (b) Interface de contrôle Nanonis du KPFM. . . . .	36
II.1	(a) Structure hexagonale wurtzite de l'AlN, les atomes d'aluminium et les atomes d'azote sont en environnement tétraédrique. (b) Représentation d'une polarité N et Al de l'AlN en phase hexagonale. . . . .	38
II.2	(a) Porte-échantillon Omicron percé en son centre et échantillon SiC. (b) L'échantillon du SiC est fixé à une palette à l'aide de deux lamelles de tentales soudées par point. (c) Le porte-échantillon est placé sur le disque porte-échantillon avant introduction sous ultra-vide. . . . .	39

II.3	(a) Cliché RHEED de la surface 4H-SiC au cours de sa préparation, les flèches pointent les raies de diffractions de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°. (b) Image topographique par NC-AFM d'une surface de 4H-SiC obtenue après une série de cinq cycles. La surface présente de larges terrasses bien lisses de reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°. (c) Image KPFM correspondant à l'image NC-AFM. (d) Histogramme du potentiel Kelvin de la surface correspondant à l'image KPFM de la surface SiC. Paramètres des images : taille $(800 \times 800)$ nm <sup>2</sup> , $A = 5$ nm, $\Delta f = -10$ Hz. . . . .	40
II.4	(a) Cliché de diffraction RHEED d'une surface d'AlN au début de la croissance. (b) Cliché RHEED, de la surface d'AlN à la fin de la croissance. (c) Image NC-AFM $(600 \times 600)$ nm <sup>2</sup> d'une surface AlN. Paramètres image : $A = 5$ nm, $\Delta f = -20$ Hz. . . . .	41
II.5	Protocoles de croissance d'AlN. . . . .	42
II.6	(a) Image NC-AFM de la surface d'AlN. (b) Image KPFM d'AlN(0001). Profil topographique (c) et profil du potentiel Kelvin (d) suivant la flèche noire. Paramètres des images : taille $(400 \times 400)$ nm <sup>2</sup> , $A = 5$ nm, $\Delta f = -15$ Hz, $f_{KPFM} = 957$ Hz, $U_{KPFM} = 1$ V. . . . .	43
II.7	(a) Image NC-AFM haute résolution de $(5 \times 5)$ nm <sup>2</sup> de la reconstruction $(2 \times 2)$ -N <sub>ad</sub> d'AlN(0001) réalisées à 300 K. (b) Profil topographique suivant la flèche de l'image NC-AFM. (c) Vue de dessus et (d) de profil de la reconstruction $(2 \times 2)$ -N <sub>ad</sub> calculée en DFT. Les atomes d'aluminium et d'azote sont représentés en rouges et bleus. Paramètres des images : $A = 8$ nm, $\Delta f = -25$ Hz. (Figure issue de [38]). . . . .	44
II.8	Image NC-AFM (a) et KPFM (b) d'une surface propre d'AlN après dépôt d'argent. Paramètres des images : taille $(200 \times 200)$ nm <sup>2</sup> , $A = 5$ nm, $\Delta f = -8$ Hz, $f_{KPFM} = 957$ Hz, $U_{KPFM} = 1$ V. . . . .	45
II.9	(a) Image NC-AFM d'une surface AlN contaminée après dépôt d'indium. (b) Profil topographique suivant la flèche noire de l'image (a). La croissance est suivant le mode réactif, puis 3D. Paramètres image : taille : $(500 \times 500)$ nm <sup>2</sup> , $A = 5$ nm, $\Delta f = -45$ Hz. . . . .	46
II.10	(a) Image NC-AFM (b) et KPFM (c) de $(150 \times 150)$ nm <sup>2</sup> d'une surface d'AlN(0001) après un dépôt d'indium. La surface d'AlN est couverte d'une couche de mouillage In-N sur laquelle reposent des îlots 3D. Les îlots 3D d'indium apparaissent avec une différence de potentiel Kelvin par rapport au film de -150 mV et présentent une auréole localisée à la périphérie de valeur $\Delta U = +120$ mV. Profil topographique (d) et du potentiel Kelvin (e), suivant la flèche bleue. Paramètres des images : $A = 5$ nm, $\Delta f = -5$ Hz, $f_{KPFM} = 851$ Hz, $U_{KPFM} = 1$ V. . . . .	47

II.11 Image NC-AFM (a) et KPFM (b) de la surface de Mg/AlN(0001) juste après le dépôt. Image NC-AFM (c) et KPFM (d) de la surface de Mg/AlN(0001) acquises 5 jours après le dépôt. Paramètres des images : $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -15 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1.1 \text{ V}$ . Taille : (a) et (b) : $(200 \times 200) \text{ nm}^2$ , (c) et (d) : $(160 \times 160) \text{ nm}^2$ . . . . .	48
III.1 Image NC-AFM (a), KPFM (b), du dépôt d'or sur AlN(0001) contaminée. Paramètres des images : taille $(400 \times 400) \text{ nm}^2$ , $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -15 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ . . . . .	52
III.2 Image NC-AFM (a), KPFM (b) de $(400 \times 400) \text{ nm}^2$ , des nano-ilots d'or sur AlN(0001) reconstruite $(2 \times 2)$ - $N_{ad}$ . Profil topographique (c) et profil du potentiel Kelvin (d). Paramètres des images : (a) et (b) : $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -15 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ . . . . .	53
III.3 (a) Image NC-AFM de taille $(5 \times 5) \text{ nm}^2$ à basse température (5 K) de Au/AlN. (b) Le modèle correspondant avec des réseaux hexagonaux rouges et bleus représentant la couche Au et les atomes Al de la surface AlN(0001), respectivement. Les directions $[10\bar{1}0]$ de AlN et Au sont colorées en bleu et rouge, respectivement. La supercellule du motif moiré est représentée par des lignes vertes. La zone ombrée en (b) correspond au domaine angulaire couvert par le motif RHEED reconstruit. (c) Diagramme RHEED reconstruit durant la croissance d'Au/AlN [48]. . . . .	54
III.4 (a) Structure atomique de Au/AlN(0001), numérotation des atomes d'or en sept groupes distincts. (b) Projection de la maille DFT selon la direction $[2 \ 1 \ \bar{3} \ 0]$ permettant de visualiser les différentes hauteurs d'atomes d'or par rapport au plan moyen Au. (c) Comparaison du modèle relaxé avec les positions atomiques expérimentales (croix noires). Seuls les atomes d'or (rouge) et le sous-réseau d'aluminium (bleu) sont représentés. (d) Comparaison de la maille DFT relaxée avec l'image NC-AFM à résolution atomique, les points blancs indiquant la position des atomes $N_{ad}$ [48]. . . . .	55
III.5 La spectroscopie $\Delta f(V)$ montre la variation du décalage en fréquence en fonction de la tension appliqué sur l'échantillon. En présence d'une charge négative, la parabole est déplacée vers les tensions positives (courbe orange) par rapport à une surface neutre (courbe grise), et inversement pour une charge positive. . . . .	56
III.6 (a) Schéma de la pointe du microscope NC-AFM proche de la surface d'or qui montre la technique utilisée pour mesurer le potentiel Kelvin de la surface et le transfert de charges électriques. (b) Comparaison entre le potentiel Kelvin d'un nano-îlot d'or et de la surface AlN, courbes $\Delta f(V)$ (Bias spectroscopie). Transfert de la charge électrique pour un nano-îlot d'or isolé, dans le cas d'injection des trous (c) et des électrons (d), respectivement. . . . .	57

III.7 (a) Image topographique NC-AFM, (b) image potentiel Kelvin correspondante des nano-îlots d'or sur AlN(0001). Le nano-îlot au centre a été chargé selon le transfert de charge de la courbe (Fig. III.6 c). (c) Image potentiel Kelvin de la même zone à temps $t = 0$ h juste après le transfert de charges (injection des trous). (d) Profils du potentiel Kelvin avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le transfert de charges. Paramètres des images : taille $(600 \times 600) \text{ nm}^2$ , $A = 2 \text{ nm}$ , $\Delta f = -35 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 1047 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1.2 \text{ V}$ . . . . .	58
III.8 (a) et (b) Images topographiques NC-AFM avant et après le transfert de charges respectivement, (c) et (d) images KPFM correspondantes des nano-îlots d'or sur AlN(0001). Le nano-îlot d'Au marqué pas une croix noire a été chargé selon le transfert de charges de la courbe (Fig. III.6 d). (e) Profils du potentiel Kelvin avant (courbe noire) et après (courbe rouge) le transfert de charges (injection des électrons). Paramètres des images : taille $(500 \times 500) \text{ nm}^2$ , $A = 2 \text{ nm}$ , $\Delta f = -7 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 973 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1.1 \text{ V}$ . . . . .	59
III.9 (a) Images KPFM des nano-îlots d'Au sur AlN(0001) dans le cas d'injection des électrons et des trous. L'évolution du potentiel Kelvin après l'expérience du transfert de charges mesuré au dessus d'un nano-îlot chargé dans le cas d'injection des trous (b) (40 Heures) et des électrons (c) (4 Heures). Les courbes rouges sont l'ajustement par la fonction bi-exponentielle (III.1). Les mesures sont effectuées à température ambiante. . . . .	61
III.10 Spectroscopie $\Delta f(V)$ en fonction de la distance pointe - substrat. De haut en bas, la pointe a été approchée de la surface de $1 \text{ nm}$ à $1,6 \text{ nm}$ par des pas de $0,1 \text{ nm}$ . Les spectres ont été décalés verticalement de $-2 \text{ kHz}$ pour plus de clarté. Les courbes noires (aller) sont mesurées avant les courbes rouges (retours). . . . .	62
IV.1 (a) Préparation des échantillons : après le dépôt d'une gouttelette de solution organique de nanoparticules d'or, l'échantillon est caractérisé par SEM et NC-AFM. (b) Image SEM d'une surface de $\text{SiO}_2$ avec des nanocristaux d'or de formes triangulaires et hexagonales. (c) Profil topographique de la surface des îlots d'or fait par NC-AFM, avant (courbe rouge), après (courbe noire), le traitement du plasma $\text{O}_2$ . . . . .	64
IV.2 Images NC-AFM (a) et KPFM (b) d'un îlot d'or sur $\text{SiO}_2$ . (c) Profils topographiques (noir) et du potentiel Kelvin (rouge). La hauteur de l'îlot est de $18 \text{ nm}$ et le potentiel Kelvin égale à $-0.33 \text{ V}$ . Paramètres des images : taille $(300 \times 300) \text{ nm}^2$ , $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -10 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ . . . . .	66
IV.3 (a) Schéma de la pointe du NC-AFM en dessus de la surface d'or. (b) Vue 3D d'un îlot d'or d'une hauteur de $20 \text{ nm}$ . (c) Courbes $\Delta f(V)$ dans la polarité positive, (d) courbes $\Delta f(V)$ dans la polarité négative, mesurées sur l'îlot d'or de la figure (IV.2). $\Delta f = -7 \text{ Hz}$ et $z = -2 \text{ nm}$ . . . . .	67

IV.4 Images topographiques NC-AFM et images du potentiel Kelvin correspondantes, avant (a) et (b), après (c) et (d), la modification de la charge de l'îlot Au/SiO <sub>2</sub> . (e) Profils topographique (Z(nm)) et (f) profils du potentiel Kelvin, avant (courbes bleues) et après (courbes rouges) l'injection des électrons dans l'îlot d'or. Paramètres des images : taille (300 × 300) nm <sup>2</sup> , A = 5 nm, Δf = - 10 Hz, f <sub>KPFM</sub> = 957 Hz, U <sub>KPFM</sub> = 1 V. . . . .	68
IV.5 Images topographiques NC-AFM et images du potentiel Kelvin correspondantes, avant (a) et (b), après (c) et (d), la modification de la charge de l'îlot Au/SiO <sub>2</sub> . (e) Profils topographique (Z(nm)) et (f) profils du potentiel Kelvin, avant (courbes bleues) et après (courbes rouges) l'extrait des électrons dans l'îlot d'or (injection des trous). Paramètres des images : taille (300 × 300) = nm <sup>2</sup> , A = 5 nm, Δf = - 7 Hz, f <sub>KPFM</sub> = 957 Hz, U <sub>KPFM</sub> = 1 V. . . . .	69
IV.6 (a) La pointe est positionnée au-dessus du centre d'un îlot métallique sur un isolant qui est supporté par l'électrode arrière. (b) Circuit équivalent. . . . .	70
IV.7 Résultats de la simulation numérique. φ = 4.4 eV, b = 2.6 nm, C <sub>1</sub> = 4 aF, C <sub>2</sub> = 18 aF, γ = 6.14 V/s et S = 6.28 nm <sup>2</sup> . . . . .	71
IV.8 Courbes Δf(V) mesurer sur l'îlot d'or de la figure (IV.2). Δf = - 7 Hz et Δz = - 2 nm. (a) Charge négative et (b) charge positive. Les courbes noires sont enregistrées avant les courbes rouges, les courbes en cercles ouverts sont simulées avec un AFM virtuel. . . . .	73
IV.9 (a) Images KPFM de l'îlot Au/SiO <sub>2</sub> avant, à t = 0 h et à t = 42.6 h, de l'injection des électrons. (b) Courbe Δf(V) dans la polarité positive mesurée sur un îlot d'or. La courbe noire est enregistrée avant la courbe rouge. (c) L'évolution du potentiel Kelvin pendant 19.5 heures, après l'expérience de manipulation de charges mesuré au dessus d'un îlot chargé positivement. La courbe rouge est l'ajustement par la fonction bi-exponentielle (IV.6). Les mesures sont effectuées à température ambiante. . . . .	74
IV.10(a) Images KPFM de l'îlot Au/SiO <sub>2</sub> avant, à t = 0 h et à t = 11.8 h, de l'injection des trous. (b) Courbe Δf(V) dans la polarité négative mesurée sur un îlot d'or. La courbe noire est enregistrée avant la courbe rouge. (c) L'évolution du potentiel Kelvin après l'expérience de manipulation de charges mesuré au dessus d'un îlot chargé négativement. La courbe rouge est l'ajustement par la fonction bi-exponentielle (IV.6). Les mesures sont effectuées à température ambiante. . . . .	76
V.1 Les différentes structures cristallographiques du SiC. (a) Polytype cubique 3H. Polytypes hexagonaux : (b) 4H et (c) 6H. Images issues de [65]. . . . .	80

V.2	(a) Structure cristallographique du graphène. La maille élémentaire contient deux atomes de carbone et les vecteurs du réseau forment un angle de $60^\circ$ . Ces atomes sont équivalents parce qu'ils ont le même nombre d'atomes voisins. (b) Diagramme schématique des liaisons $\sigma$ dans le plan de graphène et des orbitales $\pi$ perpendiculaires à ce plan. Images issues de [71]. . . . .	81
V.3	Dispersion électronique du graphène : spectre de l'énergie en fonction des vecteurs d'onde $K_x$ et $K_y$ . L'agrandissement au voisinage d'un point K ou K' montre le cône de Dirac où les bandes de valence et de conduction se rejoignent [73]. . . . .	82
V.4	Vue 3D de la zéro layer graphene (ZLG) et de la monocouche de graphène (ML) apparaissant à la surface de nH-SiC(0001) après sublimation à haute température [85].	84
V.5	Modèles en vue latérale de la reconstruction $6(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30 de SiC(0001) supportant (a) la ZLG ; (b) la ZLG et une monocouche de graphène épitaxial (EMLG) ; (c) une couche de graphène quasi autoportée (QFMLG) après intercalation d'hydrogène ; (d) la QFMLG et une monocouche de graphène décollées du substrat. Images issues de [88]. . . . .	85
V.6	(a) Distances verticales mesurées par NIXSW sur la QFMLG. La position des plans de Bragg autour de la surface est indiquée par des lignes bleues. Structure atomique calculée par DFT dans l'approximation PBE + VdW pour (b) QFMLG et pour (c) EMLG sur 6H-SiC (0001) et les histogrammes du nombre d'atomes $N_a$ par rapport aux coordonnées atomiques ( $z$ ) relatives à la couche de Si la plus haute (élargissement gaussien : 0,02 Å). $N_a$ est normalisé par $N_{SiC}$ , le nombre d'atomes dans la cellule unitaire du SiC. $D_{n,n+1}$ est la distance entre la couche $n$ et $n + 1$ , $d_n$ donne la distance Si-C à l'intérieur de la bicouche SiC $n$ , et $\delta_n$ est l'ondulation de la couche $n$ . Toutes les valeurs sont données en Å [91] PBE est la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof. . . . .	86
V.7	Schéma de tous les modèles possibles obtenus à partir des calculs DFT et des mesures NIXSW pour la QFMLG/SiC, la ZLG/SiC, et la EMLG/ZLG. . . . .	88
V.8	Caractérisation en AFM à l'air, image topographique, image de phase et profils topographiques suivant la ligne rouge, d'un échantillon de graphène obtenu par sublimation de SiC (GPNT). (a) Taille ( $30 \times 30$ ) $\mu m^2$ . (b) Taille ( $5 \times 5$ ) $\mu m^2$ . (c) Taille ( $1 \times 1$ ) $\mu m^2$ . . . . .	89
V.9	Marche 1 : surface de l'échantillon graphène/SiC (0001). (a) Image NC-AFM. (b) Profil topographique (courbe noire), et sa courbe d'interpolation (rouge) en utilisant l'équation (V.5). (c) Image KPFM. (d) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images : $f_0 = 294.107$ kHz, $Q = 19890$ , taille ( $300 \times 300$ ) nm <sup>2</sup> , $A = 5$ nm, $\Delta f = -15$ Hz, $f_{KPFM} = 957$ Hz, $U_{KPFM} = 500$ mV. . . . .	90

V.10	Marche 2 : surface de l'échantillon de graphène/SiC (0001). (a) Image NC-AFM. (b) Profil topographique (courbe noire), et sa courbe d'interpolation (rouge) en utilisant l'équation (V.5). (c) Image KPFM. (d) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images : $f_0 = 294.107 \text{ kHz}$ , $Q = 19890$ , taille $(300 \times 300) \text{ nm}^2$ , $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 500 \text{ mV}$ . . . . .	91
V.11	Marche 3 : surface de l'échantillon graphène/SiC (0001). (a) Image NC-AFM. (b) Profil topographique (courbe noire), et sa courbe d'interpolation (rouge) en utilisant l'équation (V.5). (c) Image KPFM. (d) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images : $f_0 = 294.121 \text{ kHz}$ , $Q = 19921$ , taille $(800 \times 800) \text{ nm}^2$ , $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 500 \text{ mV}$ . . . . .	92
V.12	(a) Courbe topographique $z(x)$ en vert obtenu en utilisant la fonction $\text{topo}(x)$ . (b) Coupe topographique $z(x)$ (en rouge) à la surface de KBr(001) avec une marche et extrapolation avec la fonction $\text{topo}(x)$ (en vert). . . . .	93
V.13	(a) Histogramme du bord de la marche 1 qui correspond à l'image (V.9). (b) Histogramme du potentiel Kelvin de l'image KPFM avec un fit gaussien. . . . .	95
V.14	(a) Histogramme du bord de la marche 2 qui correspond à l'image (V.10). (b) Histogramme du potentiel Kelvin de l'image KPFM avec un fit à deux gaussiennes. . . . .	95
V.15	(a) Histogramme du bord de la marche 3 qui correspond à l'image (V.11). (b) Histogramme du potentiel Kelvin de l'image KPFM avec un fit à deux gaussiennes. . . . .	96
V.16	Les distances verticales obtenues expérimentalement par NC-AFM pour : (a) la bicouche de graphène en utilisant les informations obtenues à partir de la marche 1, (b) la QFMLG/SiC en utilisant les informations de la marche 2, (c) la ZLG/une marche de SiC en utilisant les informations de la marche 3 et (d) la ZLG/SiC. Un pas de SiC vers le bas est égal à $2.53 \text{ \AA}$ . Une première mesure expérimentale de la hauteur du ZLG donne une valeur égale à $2.62 \text{ \AA}$ . . . . .	97
V.17	(a) Image topographique $(800 \times 800) \text{ nm}^2$ , (b) image KPFM correspondante de la surface de l'échantillon du graphène/SiC. (c) Image topographique NC-AFM $(150 \times 150) \text{ nm}^2$ , (d) image KPFM correspondante de l'îlot "A". (e) Profils topographique. (f) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images : $f_0 = 303.77 \text{ kHz}$ , $Q = 35540$ , $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ . . . . .	101
V.18	(a) Image topographique $(800 \times 800) \text{ nm}^2$ , (b) image KPFM correspondante de la surface de l'échantillon du graphène/SiC. (c) Image topographique NC-AFM $(160 \times 160) \text{ nm}^2$ , (d) image KPFM correspondante de l'îlot "B". (e) Profils topographique. (f) Profil du potentiel Kelvin. Paramètres des images : $f_0 = 303.77 \text{ kHz}$ , $Q = 35540$ , $A = 5 \text{ nm}$ , $\Delta f = -20 \text{ Hz}$ , $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$ , $U_{KPFM} = 1 \text{ V}$ . . . . .	102
V.19	(a) Image NC-AFM du graphène sur SiC et coupe suivant la ligne 1 sur un îlot de graphène. (b) Détermination des paramètres du fond $b(x) = z_0 + p \times x + b \times x^2$ par extrapolation du fond sans l'îlot. (c) Détermination de la hauteur de l'îlot de graphène en extrapolant avec la fonction $\text{topo}(x)$ adaptée à un îlot. . . . .	103

---

V.20 (a) Histogramme de la hauteur de l'îlot "A" qui correspond à l'image (V.17 c).	
(b) Comparaison de la distance verticale calculé en DFT avec celle obtenue expérimentalement en NC-AFM pour la surface EMLG/SiC. . . . .	104
V.21 (a) Histogramme de la hauteur de l'îlot "B" qui correspond à l'image (V.18 c).	
(b) Comparaison de la distance verticale calculé en DFT avec celle obtenue expérimentalement en NC-AFM pour la surface EMLG/ZLG. . . . .	104
V.22 Les valeurs mesurées en NC-AFM et KPFM, de la hauteur de deux différents types des îlots de graphène et la différence de leur travaux de sortie par rapport à la surface. . . . .	105
V.23 (a) Transfert de charges à travers un fil moléculaire reliant deux nano-îlots d'or sur une surface isolante de nitrure d'aluminium (Au/AlN). (b) Nano-rubans de graphène (GNRs) synthétiser sur une surface Au(111) [106]. . . . .	109
V.24 (a) Transfert de charges à travers un fil moléculaire reliant deux nano-îlots de graphène sur un substrat isolant. (b) Description de la réaction Diels-Alder comme exemple de cycloaddition sur graphène pur. Ici, le graphène est considéré comme un diène qui réagit avec une molécule diénophile [107]. (c) Étudier les propriétés électroniques des îlots de graphène sur isolant, avant et après une modification d'une seule molécule. . . . .	110



# Liste des tableaux

II.1	<i>Paramètres de maille <math>a</math>, désaccords paramétriques, les coefficients de dilatation thermique et la densité de dislocation des substrats utilisés pour l'épitaxie de nitrure III-V.</i>	39
II.2	<i>Paramètres de maille <math>a</math> et <math>c</math>, pour l'<math>AlN(0001)</math> et pour les différents matériaux : indium, magnésium et argent.</i>	44
II.3	<i>Travaux de sortie calculé à partir des mesures KPFM, de la couche d'<math>AlN(2 \times 2)</math>-<math>N_{ad}</math>, d'indium et du magnésium.</i>	49
V.1	<i>Paramètres utilisés pour tracer la courbe topographique de la figure (V.12 a).</i>	94
V.2	<i>Comparaison entre les valeurs dans la littérature et les valeurs mesurées en NC-AFM et KPFM, de la hauteur des différents types de graphène et leur travaux de sortie.</i>	99



# Bibliographie

- [1] W. Shockley, J. Bardeen, and W. Brattain. The first transistor. *Bell Laboratories (Dec. 16, 1947)*, 1947.
- [2] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29 :277, 1974.
- [3] V. Rodrigues and D. Ugarte. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Physical Review B*, 63(7) :073405, January 2001.
- [4] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, 395(October) :2–5, 1998.
- [5] J. Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using Nb-Sn “break” junctions. *Journal of Applied Physics*, 58(10) :3888, 1985.
- [6] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. Weber, M. Mayor, and H. Löhneysen. Driving Current through Single Organic Molecules. *Physical Review Letters*, 88(17) :176804, April 2002.
- [7] T. Leoni. *Contribution à l'étude des contacts atomiques et moléculaires ponctuels*. PhD thesis, Université de la Méditerranée-Aix-Marseille II, 2009.
- [8] H. Park, Andrew K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2) :301, 1999.
- [9] Leif Lafferentz, Francisco Ample, Hao Yu, Stefan Hecht, Christian Joachim, and Leonhard Grill. Conductance of a single conjugated polymer as a continuous function of its length. *Science*, 323 :1193–1197, 2009.
- [10] J. Repp, G. Meyer, S. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim. Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Physical Review Letters*, 94(2) :026803, January 2005.
- [11] G. V. Nazin, X. H. Qiu, and W. Ho. Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge. *Science*, 302(October) :77–81, 2003.
- [12] T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, and S. Gauthier. Controlling the Charge State of a Single Redox Molecular Switch. *Physical Review Letters*, 106(21) :216103, May 2011.

- [13] Francesca Moresco, Leo Gross, Micol Alemani, Karl-Heinz Rieder, Hao Tang, André Gourdon, and Christian Joachim. Probing the Different Stages in Contacting a Single Molecular Wire. *Physical Review Letters*, 91(3) :036601, July 2003.
- [14] C Joachim, D Martrou, M Rezeq, C Troadec, Deng Jie, N Chandrasekhar, and S Gauthier. Multiple atomic scale solid surface interconnects for atom circuits and molecule logic gates. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(8) :084025, March 2010.
- [15] C. Joachim. *Atomic Scale Interconnection Machines*. Springer, 2012.
- [16] A. Ichimiya and P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, December 2004.
- [17] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, 1986.
- [18] A. Hinaut. *Etude par Microscopie à Force Atomique en Mode Non Contact et par Microscopie à Sonde de Kelvin de Dérivés du Triphénylène sur KBr(001) dans l’Ultra Vide*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2012.
- [19] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10) :4723, 1987.
- [20] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. a. Walters, P. E. Hillner, M. Bezanilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley, and V. Elings. Tapping mode atomic force microscopy in liquids. *Applied Physics Letters*, 64(13) :1738, 1994.
- [21] S Morita, F. J. Giessibl, and R. Wiesendanger. *Noncontact atomic force microscopy volume 2*, volume 2. Springer, springer edition, 2009.
- [22] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3) :949–983, July 2003.
- [23] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact atomic force microscopy*. Springer, springer edition, 2002.
- [24] F. J. Giessibl. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7X7) Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*, 267(5194) :68–71, January 1995.
- [25] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, and P. Grütter. Frequency modulation detection using highQ cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 668(May 2013), 1991.
- [26] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24) :16010–16015, December 1997.
- [27] Jérôme Polesel-Maris, Miguel Venegas de la Cerda, David Martrou, and Sébastien Gauthier. Noise in frequency-modulation dynamic force microscopy. *Physical Review B*, 79(23) :1–23, June 2009.

- [28] J. M. R. Weaver and D. W. Abraham. High resolution atomic force microscopy potentiometry. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 9(9) :1559–1561, 1991.
- [29] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied physics Letters*, 58(25) :2921–2923, May 1991.
- [30] L. Kelvin, G. Fitzgerald, and W. Francis. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine*, 46(82), 1898.
- [31] C. J. Fall, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Deriving accurate work functions from thin-slab calculations. *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :2689–2696, January 1999.
- [32] C. Sgiarovello, N. Binggeli, and A. Baldereschi. Influence of surface morphology on the si(100) and (111) ionization potentials. *Phys. Rev. B*, 64 :195305, 2001.
- [33] I. Borriello, G. Cantele, D. Ninno, G. Iadonisi, M. Cossi, and V. Barone. Ab initio study of electron affinity variation induced by organic molecule adsorption on the silicon (001) surface. *Phys. Rev. B*, 76 :035430, 2007.
- [34] E. Palacios-Lidón, C. R. Henry, and C. Barth. Kelvin probe force microscopy in surface chemistry : Reactivity of pd nanoparticles on highly oriented pirolytic graphite. *ACS Catal.*, 4 :1838–1844, June 2014.
- [35] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström, and L. Eng. Accuracy and resolution limits of Kelvin probe force microscopy. *Physical Review B*, 71(12) :1–9, March 2005.
- [36] F. Chaumeton. *Croissance par épitaxie par jets moléculaires de films de nitrure d’aluminium sur substrats de silicium et de carbure de silicium étudiés par microscopie à force atomique en mode non contact et par microscopie à sonde de kelvin sous ultra vide*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2015.
- [37] Florian Chaumeton, Sébastien Gauthier, and David Martrou. In-situ NC-AFM measurements of high quality AlN(0001) layers grown at low growth rate on 4h-SiC(0001) and Si(111) substrates using ammonia molecular beam epitaxy. *AIP Advances*, 5(6) :067108, June 2015.
- [38] Florian Chaumeton, Roberto Robles, Miguel Pruneda, Nicolás Lorente, Benoit Eydoux, Xavier Bouju, Sébastien Gauthier, and David Martrou. Noncontact atomic force microscopy and density functional theory studies of the  $(2 \times 2)$  reconstructions of the polar AlN(0001) surface. *Physical Review B*, 94 :165305, 2016.
- [39] E. F. McCullen, H. E. Prakasam, Wenjun Mo, R. Naik, K. Y. S. Ng, L. Rimai, and G. W. Auner. Electrical characterization of metal/AlN/Si thin film hydrogen sensors with Pd and Al gates. *Journal of Applied Physics*, 93(9) :5757, 2003.
- [40] M. O. Aboelfotoh, R. S. Kern, S. Tanaka, R. F. Davis, and C. I. Harris. Electrical characteristics of metal/AlN/n-type 6H-SiC(0001) heterostructures. *Applied Physics Letters*, 69(19) :2873, 1996.

- [41] B. L. Ward, J. D. Hartman, E. H. Hurt, K. M. Tracy, R. F. Davis, and R. J. Nemanich. Schottky barrier height and electron affinity of titanium on AlN. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(4) :2082, 2000.
- [42] S. Pezzagna, S. Vézian, J. Brault, and J. Massies. Layer-by-layer epitaxial growth of mg on gan(0001). *Appl. Phys. Lett.*, 92 :233111, June 2008.
- [43] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer. Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions. 423 :626–628, June 2003.
- [44] N. D. Lang and W. Kohn. Theory of Metal Surfaces : Work Function. 3 :1215–1223, February 1971.
- [45] Hassan Khoussa, Bulent Baris, Mohanad Alchaar, Florian Chaumeton, Mostefa Ghamnia, Sébastien Gauthier, and David Martrou. Morphology and work function of in, ag, mg, and au nano-islands grown on aln(0001) surface. *physica status solidi (b)*, page 1700482. 1700482.
- [46] G. V. Hansson and S. A. Flodström. Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold. *Phys. Rev. B*, 18 :1572–1585, 1978.
- [47] V De Renzi, R. Rousseau, D. Marchetto, R. Biagi, S. Scandolo, and U. del Pennion. Metal Work-Function Changes Induced by Organic Adsorbates : A Combined Experimental and Theoretical Study. 95 :046804, July 2005.
- [48] Benoit Eydoux, Bulent Baris, Hassan Khoussa, Olivier Guillermet, Sébastien Gauthier, Xavier Bouju, and David Martrou. Stabilization of Au Monatomic-High Islands on the  $(2 \times 2) - N$  ad Reconstructed Surface of Wurtzite AlN(0001). *Physical Review Applied*, 8(4), October 2017.
- [49] B. Eydoux. *Etude théorique de la réactivité de la reconstruction  $(2 \times 2)$  de l'AlN(0001)*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2017.
- [50] Janak Prasad, Sébastien Viollet, Kargal L. Gurunatha, Agathe Urvoas, Agathe C. Fournier, Marie Valerio-Lepiniec, Cécile Marcelot, Bulent Baris, Philippe Minard, and Erik Dujardin. Directed evolution of artificial repeat proteins as habit modifiers for the morphosynthesis of (111)-terminated gold nanocrystals. *Nanoscale*, 11 :17485–17497, 2019.
- [51] Scienta omicron, taunusstein, germany.
- [52] See [www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com) for more information on the cantilevers.
- [53] Bulent Baris, Mohanad Alchaar, Janak Prasad, Sébastien Gauthier, Erik Dujardin, and David Martrou. Controlling the electric charge of gold nanoplatelets on an insulator by field emission nc-AFM. *Applied Physics Letters*, 112(11) :113101, March 2018.
- [54] W. P. Dyke and J. K. Trolan. Field emission : Large current densities, space charge, and the vacuum arc. *Phys. Rev.*, 89 :799–808, Feb 1953.
- [55] Matlab 6.5 with simulink 5.0.

- [56] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter, S. Studenikin, P. Poole, and A. Sachrajda. Detection of Single-Electron Charging in an Individual InAs Quantum Dot by Noncontact Atomic-Force Microscopy. *Physical Review Letters*, 94(5) :1–4, February 2005.
- [57] Comsol 5.2a.
- [58] Jérôme Polesel-Maris, Miguel Venegas de la Cerda, David Martrou, and Sébastien Gauthier. Noise in frequency-modulation dynamic force microscopy. *Physical Review B*, 79(23) :1–23, June 2009.
- [59] Jérôme Polesel-Maris and Sébastien Gauthier. A virtual dynamic atomic force microscope for image calculations. *Journal of Applied Physics*, 97(4) :044902, 2018/01/07 2005.
- [60] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, and J. Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B*, March 1998.
- [61] B. M. Law and F. Rieutord. Electrostatic forces in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 66(035402), 2002.
- [62] H. Diesinger, D. Deresmes, and T. Mélin. Noise performance of frequency modulation kelvin force microscopy. *Phys. Rev. B*, 5 :1–18, January 2014.
- [63] J. J. Berzelli. *Ann. Der Phys. Und Chemie*, 1 :169, 1824.
- [64] H Moissan. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences. 140 :405–406, 1905.
- [65] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz. Sic surface reconstruction : relevancy of atomic structure for growth technology. *Surface Review and Letters*, 6 :1129–1141, 1999.
- [66] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *APS*, 71 :622–634, May 1947.
- [67] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren. Leed and auger electron observations of the sic(0001) surface. *Surface Science*, 48 :463–472, 1975.
- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(8) :666–669, October 2004.
- [69] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nanoscience and Technology*, pages 11–19, 2009.
- [70] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 :197–200, November 2005.
- [71] J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20(8) :323202, 2008.

- [72] Peter Trucano and Ruey Chen. Structure of graphite by neutron diffraction. *Nature*, 258 :136–137, 1975.
- [73] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :109–162, 2009.
- [74] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A.K. Geim. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Lett.*, 11 :2396–2399, 2011.
- [75] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y. J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol*, 5 :574–578, 2010.
- [76] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B.H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457 :706–710, 2009.
- [77] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, and R.S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324 :1312–1314, 2009.
- [78] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater*, 8 :203–207, March 2009.
- [79] I. Forbeaux, J. M Themlin, and J. M Debever. Heteroepitaxial graphite on  $6h$ -SiC(0001) : interface formation through conduction-band electronic structure. *Phys. Rev. B*, 58 :16396–16406, 1998.
- [80] P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater*, 7 :406–411, 2008.
- [81] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.*, 9 :30–35, 2009.
- [82] Qingkai Yi, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, P. Chen Yong, and Shin-Shem Pei. Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :113103, 2008.
- [83] E. Moreau, F. J. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey, and X. Wallart. Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source. *physica status solidi (a)*, 207 :300–303, 2010.

- [84] M. Portail, A. Michon, S. Vézian, D. Lefebvre, S. Chenot, E. Roudon, M. Zielinski, T. Chasagne, A. Tiberj, J. Camassel, and Y. Cordier. Growth mode and electric properties of graphene and graphitic phase grown by argon-propane assisted cvd on 3c-sic/si and 6h-sic. *Journal of Crystal Growth*, 349 :27–35, 2012.
- [85] Gholam Reza Yazdi, Tihomir Iakimov, and Rositsa Yakimova. Epitaxial graphene on sic : A review of growth and characterization. *Crystals*, 6, 2016.
- [86] J. Hwang, C.I. Shields, V.B.and Thomas, S. Shivaraman, D. Hao, M. Kim, A.R. Woll, G.S. Tompa, and M.G. Spencer. Epitaxial growth of graphitic carbon on c-face sic and sapphire by chemical vapor deposition (cvd). *J Cryst Growth*, 312 :3219–3224, 2010.
- [87] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P.E. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, and J.M. Baranowski. Graphene epitaxy by chemical vapor deposition on sic. *Nano Lett.*, 11 :1786–1791, 2011.
- [88] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke. Quasi-free-standing epitaxial graphene on sic obtained by hydrogen intercalation. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :246804, 2009.
- [89] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, and J. D. Riley. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on sic0001 surfaces : A comparative photoelectron spectroscopy study. *Phys. Rev. B*, 77 :155303, 2008.
- [90] Alexander Mattausch and Oleg Pankratov. Ab initio study of graphene on sic. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :076802, 2007.
- [91] J. Sforzini, L. Nemeč, T. Denig, B. Stadtmüller, T.-L. Lee, C. Kumpf, S. Soubatch, U. Starke, P. Rinke, V. Blum, F. C. Bocquet, and F. S. Tautz. Approaching Truly Freestanding Graphene : The Structure of Hydrogen-Intercalated Graphene on 6 H – SiC ( 0001 ). *Physical Review Letters*, 114(10), March 2015.
- [92] J. D. Emery, B. Detlefs, H. J. Karmel, L. O. Nyakiti, D. K. Gaskill, M. C. Hersam, J. Zegenhagen, and M. J. Bedzyk. Chemically resolved interface structure of epitaxial graphene on sic(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 111 :215501, November 2013.
- [93] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K. V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram, and S. Heun. Revealing the atomic structure of the buffer layer between sic(0001) and epitaxial graphene. *Carbon*, 51 :249–254, August 2013.
- [94] L. Nemeč, V. Blum, P. Rinke, and M. Scheffler. Thermodynamic equilibrium conditions of graphene films on sic. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :065502, August 2013.
- [95] G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, E. A. A. Jarvis, M. D. Stiles, T. Li, P. N. First, and J.A. Stroscio. Imaging the interface of epitaxial graphene with silicon carbide via scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76 :235416, 2009.

- [96] J. Borysiuk, R. Bożek, W. Strupiński, A. Wysmolek, K. Grodecki, R. Stepniewski, and J.M. Baranowski. Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4h-sic(0001). *Journal of Applied Physics*, 105 :023503, 2009.
- [97] M.S. Seehra and A.S. Pavlovic. X-ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity, and optical microscopy studies of coal-based graphites. *Carbon*, 31 :557–564, 2009.
- [98] T. Filleter, K. V. Emtsev, Th. Seyller, and R. Bennewitz. Local work function measurements of epitaxial graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :133117, 2008.
- [99] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J. Y. Veillen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. Electronic structure of epitaxial graphene layers on sic : Effect of the substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 99 :126805, 2007.
- [100] W. N. Hansen and G. J. Nansen. Standard reference surfaces for work function measurements in air. *Surface Science*, 481 :172, 2002.
- [101] D. Gugel, D. Niesner, C. Eickhoff, S. Wagner, M. Weinelt, and T. Fauster. Two-photon photoemission from image-potential states of epitaxial graphene. *2D Mater.*, 2 :045001, 2015.
- [102] S. Mammadov, J. Ristein, J. Krone, C. Raidel, M. Wanke, V. Wiesmann, F. Speck, and T. Seyller. Work function of graphene multilayers on sic(0001). *2D Mater.*, 4 :015043, 2017.
- [103] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, and O. Kazakova. Standardization of surface potential measurements of graphene domains. *Scientific Reports*, 3 :2597, 2013.
- [104] A. Michon, S. Vézian, E. Roudon, D. Lefebvre, M. Zielinski, T. Chassagne, and M. Portail. Effects of pressure, temperature, and hydrogen during graphene growth on SiC(0001) using propane-hydrogen chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 113(20) :203501, 2013.
- [105] A. Michon, S. Vézian, A. Ouerghi, M. Zielinski, T. Chassagne, and M. Portail. Direct growth of few-layer graphene on 6h-sic and 3c-sic/si via propane chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :171909, 2010.
- [106] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Müllen, and Roman Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305) :470–473, July 2010.
- [107] Lakshya Daukiya, Cristina Mattioli, Dominique Aubel, Samar Hajar-Garreau, François Vonau, Emmanuel Denys, Günter Reiter, Jonas Fransson, Elsa Perrin, Marie-Laure Bocquet, Cristina Bena, André Gourdon, and Laurent Simon. Covalent functionalization by cycloaddition reactions of pristine defect-free graphene. *ACS Nano*, 11 :627–634, 2017.
- [108] Miao Yu, Chong Chen, Qi Liu, Cristina Mattioli, Hongqian Sang, Guoqiang Shi, Wujun Huang, Kongchao Shen, Zhuo Li, Pengcheng Ding, Pengfei Guan, Shaoshan Wang, Ye Sun,

---

Jinping Hu, André Gourdon, Lev Kantorovich, Flemming Besenbacher, Mingshu Chen, Fei Song, and Federico Rosei. Long-range ordered and atomic-scale control of graphene hybridization by photocycloaddition. *Nature Chemistry*, 12 :1035–1041, 2020.