



HAL
open science

Vers des nano-électrodes sur semi-conducteurs grand gap. Graphène/SiC, silicène/graphène/SiC et Au/AlN/SiC. Epitaxie et caractérisation NC-AFM/KPFM

Hamza Ichou

► To cite this version:

Hamza Ichou. Vers des nano-électrodes sur semi-conducteurs grand gap. Graphène/SiC, silicène/graphène/SiC et Au/AlN/SiC. Epitaxie et caractérisation NC-AFM/KPFM. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30164 . tel-03954907

HAL Id: tel-03954907

<https://theses.hal.science/tel-03954907>

Submitted on 24 Jan 2023

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Hamza ICHOU

Le 30 septembre 2022

**Vers des nano-électrodes sur semi-conducteurs grand gap.
Graphène/SiC, silicene/graphène/SiC et Au/AlN/SiC. Epitaxie et
caractérisation NC-AFM/KPFM.**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unité de recherche :

CEMES - Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales

Thèse dirigée par

David MARTROU et Christian JOACHIM

Jury

M. Jerome LAGOUTE, Rapporteur

M. Abdelkarime OUERGHI, Rapporteur

Mme Brigitte CAUSAT, Examinatrice

M. Christian JOACHIM, Co-directeur de thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce travail de thèse ont été menés au centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales (CEMES, CNRS, UPR 8011) et sous la direction de David MARTROU et Christian JOACHIM. Le projet a été entièrement financé par l'agence nationale de la recherche (ANR-CHAMAN).

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse Mr. David MARTROU, et Mr. Christian JOACHIM pour leur aide et leur soutien durant cette thèse. J'aimerais également les remercier pour toutes les discussions scientifiques intéressantes et corrections. Chacun d'entre vous a donné de son temps, de son énergie et de son expertise pour nourrir aussi bien ce manuscrit que ma culture scientifique. Vous avez toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier M. Alain Couret, directeur du CEMES pour m'avoir permis de réaliser mes travaux de recherche dans d'excellentes conditions. Ainsi que tout les membres de la direction qui m'ont facilité les tâches administratives en particulier Aurore Pruvost, Élodie et Clémence Vidal.

Un grand remerciement à tous les membres de jury pour le temps qu'ils ont consacré pour corriger et examiner ma thèse.

Je remercie également Erik Dujardin et Jimmy Faria, pour toutes nos discussions et aides autour de la DUF pour bien mener les expériences.

Je tiens à remercier tous les chercheurs du groupe Nanosciences avec qui j'ai partagé de très bons moments durant ces trois ans de thèse. En particulier, Baris BULENT, Olivier GUILLERMET, Umamahesh THUPAKOLA, Hassan DENAWI, Mohannad ALCHAAR, Laureen MOREAUD, Taoufa, Sebastian.

Mes derniers remerciements vont à ma chère Nadia Arrousse et ma famille qui ont tout fait pour m'aider, et me soutenir dans ce long et difficile parcours.

Enfin, un grand merci à tous les membres du groupe GNS et les personnels du bâtiment Pico-Lab.

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	5
I Techniques expérimentales	9
Introduction	10
I.1 Présentation de l'usine UHV : DUF	10
I.1.1 La chambre de croissance	10
I.1.2 Le bâti de caractérisation à température ambiante (RT-AFM)	11
I.2 Épitaxie par jets moléculaires : principe et mécanismes	12
I.2.1 Principe et avantages de la MBE	12
I.2.2 Cellules d'évaporation thermique	15
I.2.3 Processus physico-chimiques en épitaxie par jets moléculaires	18
I.2.4 Différents mode de croissance cristalline	19
I.3 Technique de diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)	20
I.3.1 Principe	20
I.3.2 Informations tirées par une image RHEED	21
I.4 Le microscope à force atomique (AFM)	24
I.4.1 Principe	24
I.4.2 Les interactions entre la pointe et surface	25
I.4.3 Les modes de l'AFM	26
I.4.4 Mode non-contact FM-AFM sous UHV	28
I.5 Microscope à Sonde de Kelvin	32
I.5.1 Principe de la sonde kelvin	32
I.5.2 Fonctionnement	33
I.5.3 La boucle de régulation du KPFM	34
II Généralités et Caractérisation NC-AFM/KPFM du Graphène épitaxié sur SiC sous UHV	35
II.1 Introduction au graphène	36
II.1.1 L'atome du carbone et ses formes allotropiques	36

II.1.2	Le graphène idéal	37
II.2	Principales méthodes de synthèse du graphène	40
II.2.1	Exfoliation	40
II.2.2	Élaboration par CVD sur les métaux	41
II.2.3	Graphène sur SiC	42
II.2.4	Terminologie et techniques d'investigation théorique :	46
II.3	Caractérisation NC-AFM/KPFM des échantillons de graphène épitaxié	47
II.3.1	Caractérisation AFM à l'aire des échantillons	48
II.3.2	Caractérisation NC-AFM/KPFM de la surface sous ultra-vide	48
II.3.3	Caractérisation RHEED de la surface	49
II.3.4	Mesure des hauteurs par ajustement	49
II.3.5	Mesures NC-AFM/KPFM sous UHV et identification des structures	51
II.3.6	Caractérisation NC-AFM/KPFM des nano-îlots de graphène	57
II.4	Conclusion	58
III Croissance et Caractérisation NC-AFM/KPFM du silicène épitaxié sur graphène/SiC		61
	Introduction	62
III.1	Introduction au silicène	62
III.2	Principales méthodes de synthèse du silicène	64
III.2.1	Silicène épitaxié sur Ag(111)	66
III.3	Caractérisation NC-AFM/KPFM du silicène épitaxié sur graphène/SiC	68
III.3.1	Caractérisation NC-AFM/KPFM des échantillons de graphène épitaxié	68
III.3.2	Discussion et conclusion	74
IV Croissance d'or sur nitrure d'aluminium		75
	Introduction	76
IV.1	Le nitrure d'aluminium	76
IV.1.1	État d'art, applications et propriétés	76
IV.1.2	Structure cristalline et propriétés physiques	76
IV.1.3	Propriétés physiques	77
IV.2	Croissance des métaux sur AlN	79
IV.3	Protocole de croissance de l'Au sur AlN(0001)-(2×2)-N _{ad} /SiC	80
IV.3.1	Préparation du substrat 4H-SiC(0001)	80
IV.3.2	Croissance de l'AlN sur 4H-SiC(0001)	81
IV.3.3	Croissance d'Au sur AlN(0001) - (2×2)-N _{ad} :	82
IV.3.4	Caractérisation NC-AFM/KPFM après dépôt d'Au	85
IV.4	Discussion et conclusion	86
Conclusion et perspectives		89

Résumé	93
Abstract	95
Figures	102
Tableaux	103

Introduction

Faire passer un courant électrique à travers une seule et toujours la même molécule est un problème technique difficile envisagé dès le milieu des années 1970. L'idée qu'une molécule puisse être incorporée entre deux ou plusieurs électrodes a été avancée pour la première fois en 1974 par la proposition d'Aviram et Ratner [1] (Fig.1), selon laquelle une seule molécule peut agir comme un redresseur. Mark Ratner a déclaré plus tard que la réalisation d'une telle proposition se situait "quelque part entre la science-fiction et l'état de l'art". D'un point de vue expérimental, ce qui importe ici c'est la configuration de la jonction métal-molécule-métal du moment que l'expérimentateur soit sûr qu'il y a une seule et toujours la même molécule dans la jonction pendant la mesure.

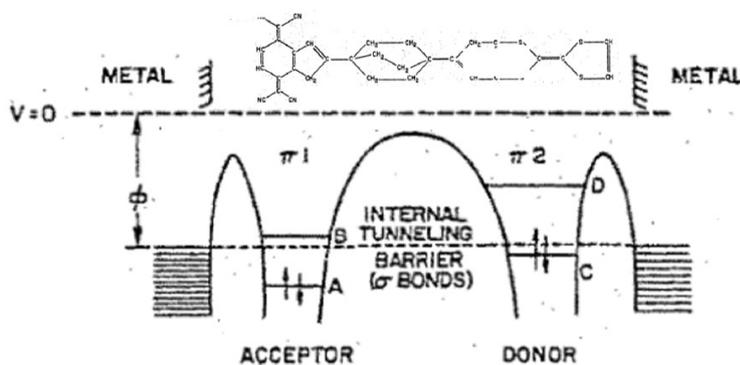


FIGURE 1 – Schéma illustrant la jonction métal-molécule-métal imaginée par Aviram et Ratner [1].

Plusieurs techniques ont été explorées pour mesurer le courant à travers une molécule unique. Selon la géométrie utilisée, ces techniques peuvent être divisées en deux grandes catégories : verticale ou plane. La géométrie verticale est atteinte essentiellement avec la microscopie STM avec une seule pointe (SPM) [2,3]. Parmi les nombreuses expériences avec cette technique, citons le commutateur électrique à un atome réalisé à l'aide du xénon à des températures cryogéniques [4,5], la première détermination expérimentale la conductance d'une seule molécule de fullerène (C_{60}) en 1995 [3] (Fig.2.a) puis les mesures de conductance et propriétés mécaniques d'une long chaîne moléculaire de poly-fluorine en la tirant vers le haut avec la pointe STM depuis la surface d'or [6,7] (Fig.2.b).

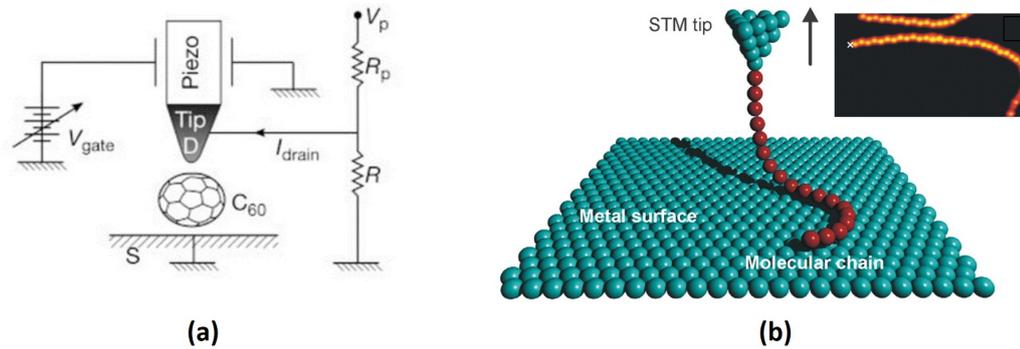


FIGURE 2 – (a) Première détermination expérimentale du point de contact électrique d’une seule molécule de C₆₀ [3]. (b) Mesures de conductance et propriétés mécaniques d’une seule molécule de poly-fluorine en le tirant vers le haut depuis la surface d’or [6].

La deuxième approche pour concevoir des jonctions métal-molécule-métal est la géométrie planaire. Le courant mesuré dans cette approche s’effectue dans le plan (Fig.4.a). Ces jonctions peuvent être réalisées à l’aide de plusieurs pointes STM par reprise de contact à l’échelle atomique (Fig.3.a) [8–17], par nano-lithographie [18–21] et par la technique des jonctions cassées [22–24], qui consiste à briser mécaniquement pour former la jonction. Notons que la nano-lithographie n’est à l’heure actuelle pas capable de respecter simultanément les critères de précision atomique et de propreté (à cause des restes de résine sur le support). De nombreuses études basées sur cette géométrie ont été réalisées. Citons à titre d’exemple le dispositif conçu par Gross et al. [25] à l’IBM. Les auteurs ont fait la croissance de fils moléculaires sur un film mince en NaCl(0001) épitaxié sur substrat isolant de GaAs (Fig.3.b). Ils ont tenté ensuite d’utiliser une pointe STM comme reprise de contact afin de mesurer la conductance à travers le fil mais cette tentative a échoué à cause de la nature non-épitaxiale des électrodes en chrome sur le NaCl(0001).

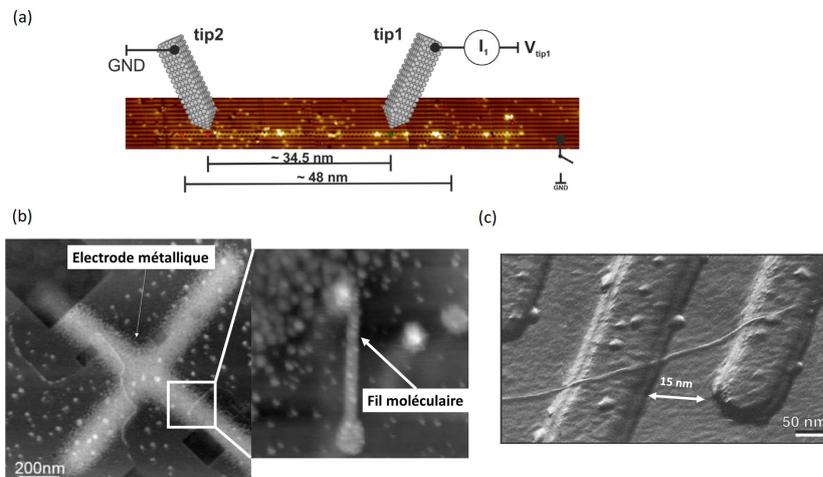


FIGURE 3 – (a) Image STM d’un fil de liaisons pendantes formé par une pointe STM. Issue de [6]. (b) Image NC-AFM du dispositif élaboré sur GaAs par Gross et al, montrant les électrodes en chrome et le fil moléculaire [25]. (c) Image AFM d’un tube de carbone sur un substrat de Si/SiO₂ entre deux électrodes de Pt séparés par 15 nm [19].

Le dispositif que nous ciblons doit adopter une géométrie plane, entièrement réalisé sous UHV afin d'éviter toute contamination de la surface qui pourrait nuire aux mesures de conductance. L'élaboration d'un tel dispositif doit répondre aux critères suivants [26] :

- La surface doit être atomiquement propre, plate et présenter de grandes terrasses avec une très faible densité de défauts.
- Le substrat doit permettre une croissance épitaxiale limitée d'un métal 2D pour réaliser les nano-pads.
- L'épaisseur des nanopads doit dans l'idéal être monoatomique (une ou deux couches (Fig.4.c) et bien contrôlée pour ne pas déformer la molécule aux contacts (Fig.4.b).
- Les nano-pads doivent être des nano-îlots isolés, de dimension latérale nanométrique, et si possible manipulable en AFM/STM et présenter une densité d'états électronique importante et continue.
- La technique d'imagerie doit être adaptée pour des substrats isolants ou semi-conducteurs à grand gap.
- Il faut également que l'interaction électronique entre la molécule et le métal des nano-pads soit ni trop forte pour ne pas perturber la densité d'état du métal, ni trop faible pour qu'un courant existe.

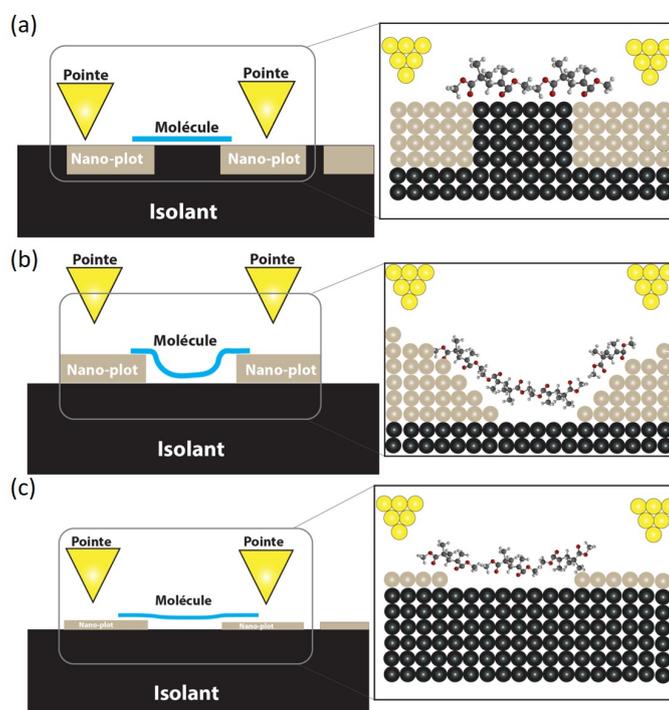


FIGURE 4 – (a) Schéma illustrant la géométrie plane idéale de la jonction métal-molécule-métal. (b) Si la hauteur des nano-plots est grande, la molécule est déformée et l'imagerie STM est difficile. (c) La géométrie intermédiaire nous ciblons, les îlots sont d'épaisseur monoatomique, de nature monocristallin.

Afin de répondre à ces critères, le groupe nanosciences au CEMES a développé un équipement

spécial qui vise à créer un dispositif en géométrie planaire entièrement réalisé sous ultravide. Ce dernier repose sur l'utilisation d'un substrat semi-conducteur à grand gap (AlN, SiC) sur lequel est déposé par épitaxie des nanopads conducteurs d'épaisseur monoatomique et de nature différentes (graphène, silicène, îlots d'or). Dans ce cadre, mon travail de thèse a consisté à faire croître, puis à étudier et caractériser les différents matériaux utilisés pour la partie "nano-pad" de la future jonction nanopad-molécule-nanopad sur semi-conducteur épais.

Dans **le premier chapitre**, nous présentons notre usine ultra vide et les différents postes qui le composent : la chambre de croissance par jets moléculaires (MBE), le bâti de caractérisation à température ambiante RT-AFM et la chambre de préparation. Ensuite, nous donnons une description détaillée du principe des différentes techniques de caractérisation et de croissance : l'épitaxie par jets moléculaires, la technique de diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED), la microscopie à force atomique en mode non-contact (NC-AFM), et la microscopie à sonde Kelvin (KPFM).

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation des nano-pads de graphène sur SiC élaborée par CVD. Le défi dans cette partie est l'identification des différentes structures du graphène (ZLG, QFMLG, BLG, EMLG) qui peuvent exister sur la surface du SiC et qui ont des propriétés structurales et électroniques différentes du graphène 2D idéal. Le principe de notre méthode est d'identifier des grandes marches de graphène élaboré par sublimation de silicium à haute température, en mesurant en NC-AFM/KPFM les hauteurs de marche h_i et le travail de sortie ϕ_i de chaque structure. À partir de ces deux données, on peut identifier le type des nano-îlots élaborés par CVD.

Le troisième chapitre et après les nano-îlots de graphène, nous avons également étudié l'épitaxie du silicène sur un vrai graphène 2D. Le premier défi était de démontrer la possibilité ou non de la croissance des nano-pads de silicène 2D.

Le quatrième chapitre traite la croissance 2D des nano-électrodes en or d'épaisseur contrôlée sur un film d'AlN(0001)- 2×2 reconstruit sous UHV. Ce système semble le plus prometteur et il a commencé à être étudié dans des travaux antérieurs au sein du groupe.

Enfin, nous terminons par **une conclusion** qui résume le travail effectué au cours de cette thèse et les perspectives à court et long terme envisagées pour chaque système nanopad-surface-nanopad.

Chapitre I

Techniques expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons d'abord les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la croissance, et caractérisation de nos échantillons : la chambre de croissance par jets moléculaires MBE (MBE, Molecular Beam Epitaxy), la technique de diffraction de haute énergie en incidence rasante RHEED (RHEED, Reflection High Energy Electron Diffraction), le microscope à force atomique en mode non-contact NC-AFM (NC-AFM, Non Contact Atomic Force Microscope), et enfin la microscopie à force de sonde Kelvin (KPFM, Kelvin Probe Force Microscope).

I.1 Présentation de l'usine UHV : DUF

Au CEMES, le groupe Nanoscience (GNS) a développé un équipement spécial permettant d'épitaxier et de caractériser les échantillons sous ultra-vide (10^{-10} - 10^{-11} Torr) appelé «DUF» [27] (Dinamo UHV Factory). Cet équipement est installé dans les salles propres du bâtiment «PicoLab» et il a été conçu pour filtrer les vibrations susceptibles de perturber les mesures ultra-sensibles. Cette usine est composée d'une chambre de croissance par jets moléculaires MBE dédié principalement à la croissance des substrats isolants ou semi-conducteurs (l'AIN sur SiC ou Si sur graphène/SiC dans notre cas), d'un spectromètre de masse modifié en évaporateur de molécules, d'une chambre de préparation utilisée pour dégazer les échantillons et les sondes AFM, d'un microscope Omicron STM/AFM (STM, Scanning Tunneling Microscope) qui opère à température variable (VT-STM/AFM) et d'un deuxième microscope Omicron STM/AFM opérant à température ambiante (RT-STM/AFM). Les différents postes de la DUF sont connectés entre eux via un tube de 7.5 m de longueur. Le transfert des échantillons entre les différents postes se fait à l'aide d'un chariot radio-contrôlé (Fig.I.4).

I.1.1 La chambre de croissance

La chambre de croissance (Fig I.1.a) est équipée d'un canon d'électrons RHEED, de neuf cellules thermiques d'effusions (contenant : Au, Ag, Mg, Al, Si, In,Ti, Ga, et *craqueur* H_2) et d'une jauge de pression indispensable pour les mesures de flux lors des calibrations. L'ultra-vide au sein de la chambre est atteint grâce à trois niveaux de pompage (Fig.I.1.a) :

- Une pompe à palette de type Roots ($600 \text{ m}^3/\text{h}$) pour atteindre une pression de l'ordre de 1.10×10^{-3} Torr.
- Une turbopompe (2800 l/s) pour atteindre un vide de 1.10×10^{-8} Torr.
- Une pompe ionique (1200 l/s), assisté par un sublimateur de titane, pour atteindre l'ultra-vide 3.10×10^{-10} Torr.

Le bâti de croissance est refroidi par l'azote liquide pour maintenir une pression de 1×10^{-10} Torr limitant la contamination de la surface qui pourra nuire la qualité cristalline des couches épitaxiées.

L'UHV (UHV, Ultra High Vacuum) est indispensable pour réaliser une épitaxie de très grande qualité cristalline mais également pour éviter toute contamination de la surface qui pourra nuire les caractérisations en NC-AFM. On contrôle la température des cellules thermiques par un écran tactile, fonctionnant avec une interface EYCON (Fig.I.2.a). Avec une telle interface on peut accéder à tous les paramètres de la MBE : la température du bâti de croissance, le flux d' NH_3 (lors de la croissance d' AlN), ouverture/fermeture des vannes et des caches, etc. L'échantillon est placé sur un disque porte-échantillon en molybdène (Fig.I.2.b) puis introduit au milieu de la chambre à l'aide d'un manipulateur à deux axes. Le réacteur en graphite (Fig.I.2.c), situé au-dessus de l'échantillon, permet d'atteindre des températures de croissance de l'ordre de 1250 °C. La mesure de ces températures est effectuée par un pyromètre IR et un thermocouple.

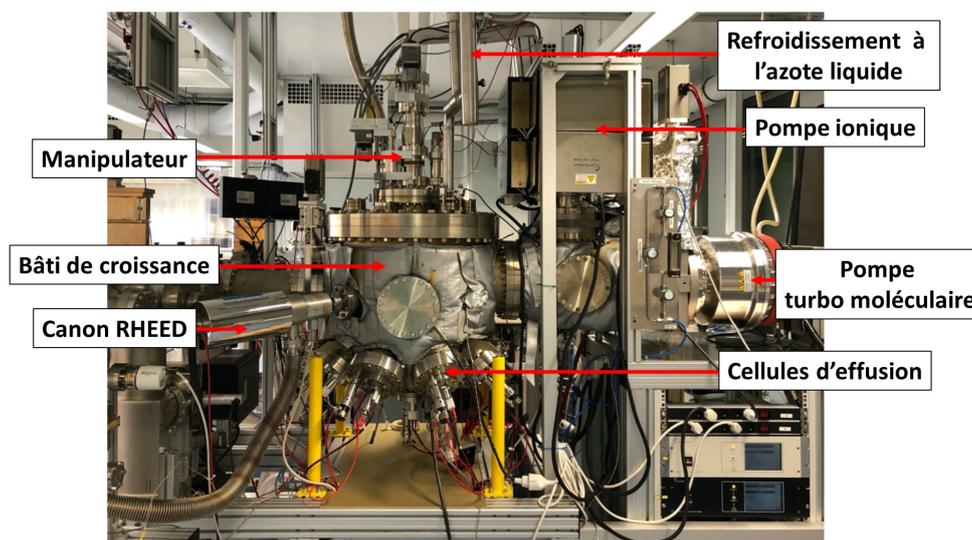


FIGURE I.1 – Bâti de croissance et ses composants.

I.1.2 Le bâti de caractérisation à température ambiante (RT-AFM)

Le bâti RT-AFM (RT, Room Temperature) est connecté à la chambre de croissance et les différents postes de la DUF via le tube sous UHV. L'isolation et la filtration des vibrations mécaniques est assurée par la plaque en marbre posé sur les pieds en mousse élastomère. Les postes de la DUF, à l'exception du bâti de croissance, sont posés sur une dalle découplée du reste du bâtiment. Des ressorts placés entre la chambre du microscope et le tube permettant de filtrer les vibrations mécaniques. La tête du microscope est également suspendue grâce à des ressorts amortie par courant Faucault, permettant l'obtention des mesures avec une grande stabilité (Fig.I.3).

Les mesures du signal laser sont assurées par une diode laser supraluminescente avec des intensités allant jusqu'à 5 *mW*. Le microscope est contrôlé via l'électronique SPECS-Nanonis, qui permet également la création d'une interface LabVIEW personnalisable.

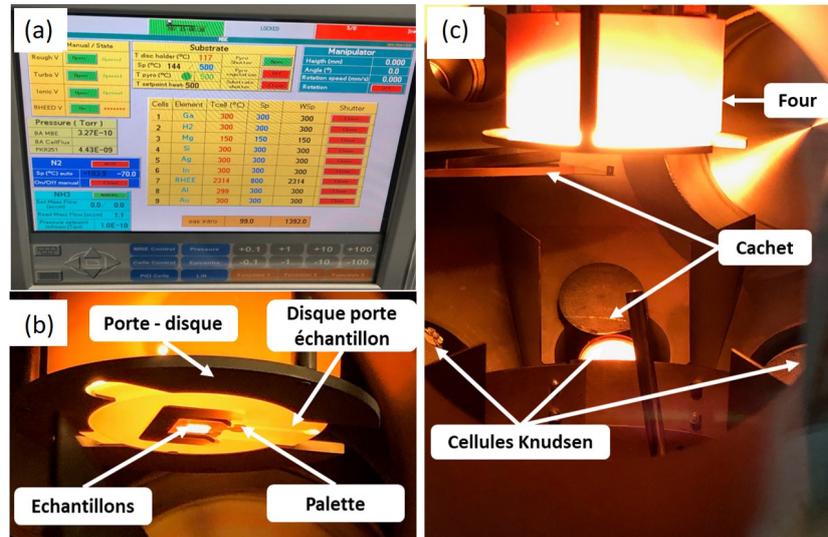


FIGURE I.2 – a) Photo du réacteur MBE lors d’une épitaxie. (b) Photo de l’échantillon positionnée sur un disque porte-échantillon à haute température. (c) Interface de contrôle EYCON.

I.2 Épitaxie par jets moléculaires : principe et mécanismes

L’épitaxie par jets moléculaires a été établie expérimentalement à la fin des années 1960 par L. Royer [28] pour désigner la juxtaposition de deux cristaux d’espèces différentes ayant des directions cristallographiques communes. Il s’agit d’une technique utilisée pour la réalisation des structures de couche ultra-mince et pour des matériaux variés allant des matériaux métalliques aux isolants [29].

I.2.1 Principe et avantages de la MBE

La technique d’épitaxie par jets moléculaires consiste à évaporer (ou sublimer) des atomes ou molécules à partir d’une source (cellule thermique d’effusion ou cellule Knudsen), qui contient les éléments à déposer pour ensuite les condenser sur la surface d’un substrat monocristallin. Pour garantir la pureté des matériaux déposés, des conditions d’ultra-haut vide sont nécessaires ($10^{-10} - 10^{-11}$ Torr). L’ultravide est généré et entretenu par un système de pompage adapté et par des panneaux cryogéniques refroidis à l’azote liquide.

La MBE permet d’atteindre des vitesses de croissance très lentes, de l’ordre d’une monocouche par seconde ($1\mu\text{m}/\text{h}$). Les conditions de pression et de température vont déterminer le libre parcours moyen des éléments évaporés. Ces conditions sont telles que le libre parcours moyen des espèces est supérieur à la distance source d’évaporation–substrat, afin qu’il ne se produise aucune interaction ou collision avant l’arrivée sur le substrat.

Les matériaux à épitaxier peuvent être évaporés à l’aide de cellules à effusion thermique, par effet Joule grâce à des résistances, des crackers qui permettent de briser des molécules sous forme gazeuse en les chauffant, ou par introduction directe du gaz précurseur. L’ouverture/fermeture

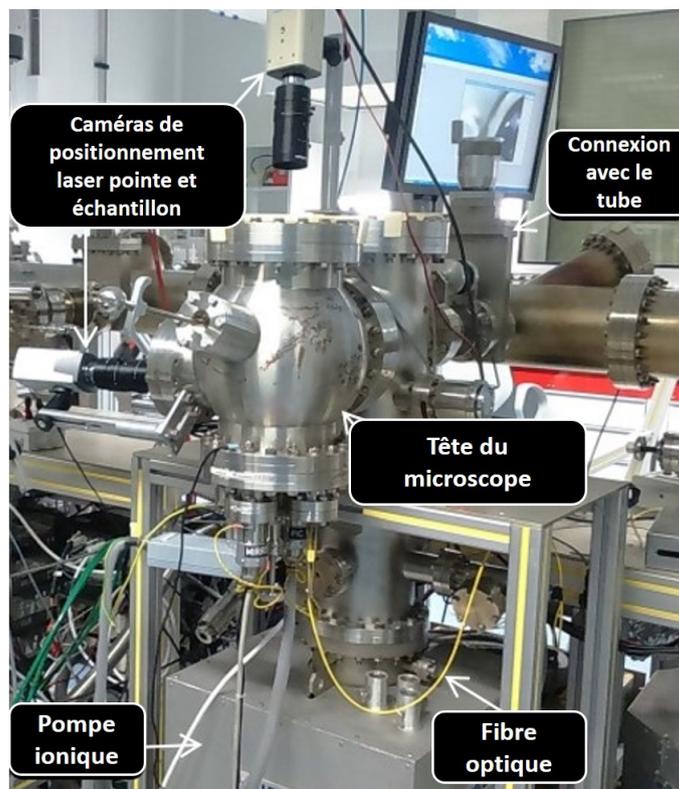


FIGURE I.3 – (a) Le bâti AFM et sa connexion avec le tube par une vanne manuelle.

des caches de chaque cellule thermique permettant de contrôler le flux.

Les éléments basiques d'une chambre de croissance MBE (Fig.I.5) sont (i) des cellules pour produire le flux moléculaire (ou atomiques) (ii) cachets pour activer/déactiver le faisceau moléculaire, (iii) Porte-disque avec four et thermocouple pour atteindre des hautes températures (1300 -1400 °C) (iv) des chambres intermédiaires pour le transfert et la préparation des échantillons afin de ne pas contaminer la chambre MBE, et (v) une technique de diffraction des électrons à haute (RHEED) ou basse (LEED) énergie afin de suivre «in situ» l'évolution de la surface durant la croissance. [30,31]

La MBE présente de nombreux intérêts par rapport à d'autres techniques populaires comme l'ALD (ALD, Atomic Layer Depositio), la pulvérisation cathodique et la MOCVD (MOCVD, MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy). Le Tableau. I.1 regroupe les avantages et inconvénients de chaque méthode :

- Possibilité de préparer la surface du substrat sous ultra-vide et le contrôle, à une monocouche près, de l'épaisseur des couches minces déposées.
- L'environnement UHV autorise la mise en œuvre de certaines techniques de contrôle de surface durant la croissance comme le RHEED, et le LEED (LEED, Low Energy Electron Diffraction).
- La faible consommation des matériaux sources et la sécurité.

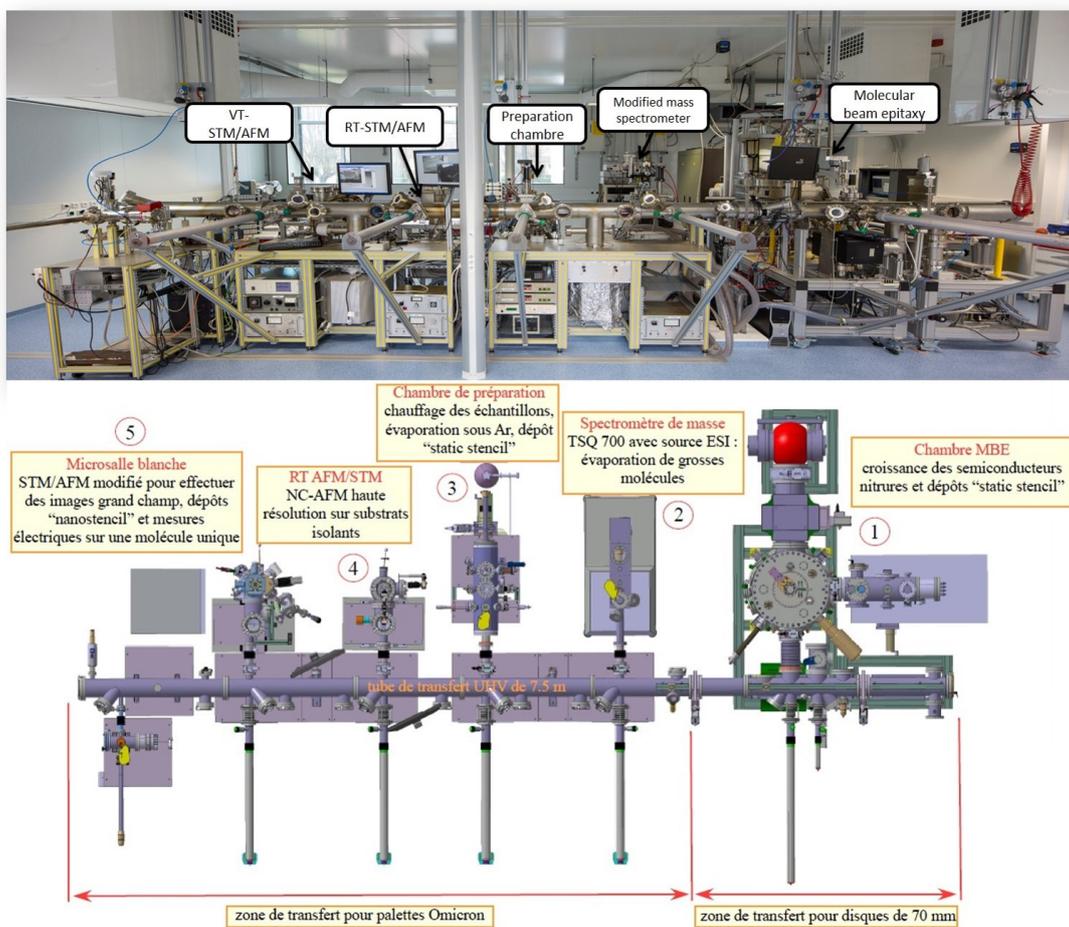


FIGURE I.4 – L'ensemble de l'usine «DUF» et ses différents postes (en bas, vue de dessus de la DUF).

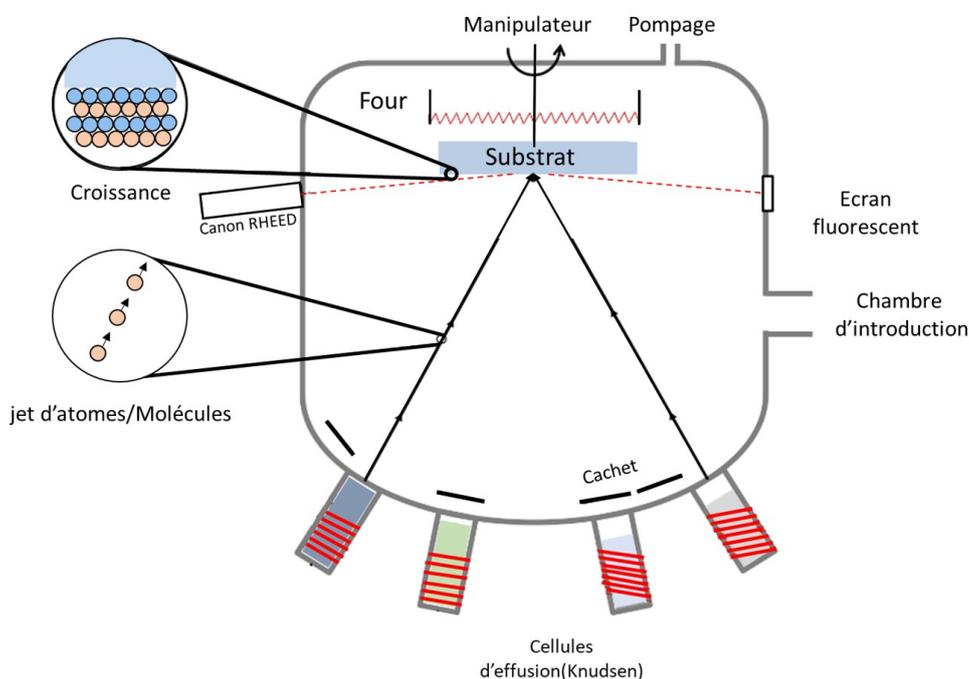


FIGURE I.5 – Représentation schématique d'une chambre MBE typique.

	Conformité	Défauts	Surface	Epaisseur
Pulvérisation	o	xx	oo	–
ALD	o	oo	ooo	ooo
MOCVD	ooo	oo	ooo	oo
EJM	xx	ooo	ooo	oo

TABLE I.1 – Comparaison de différentes méthodes de dépôt : avantages et inconvénients (o = bon , x = mauvais) [32].

I.2.2 Cellules d'évaporation thermique

Les cellules les plus utilisées génèrent des faisceaux atomiques par évaporation ou sublimation de matériaux appropriés, qui peuvent être des éléments (Si, Ga, Al, et Au..) ou des composés (CdS, InP...).

Les matériaux sources sont contenus dans des creusets généralement en nitrure de bore pyrolytique, en graphite de haute pureté, en quartz ou en acier inoxydable. Les creusets peuvent avoir des volumes de quelques cm^3 et ils sont chauffés par rayonnement grâce à des fils de tantale (Ta) qui, à leur tour, sont chauffés par effet joule. La température des creusets est mesurée par des thermocouples en contact avec le fond ou les parois des cellules. Des écrans de rayonnement constitués de feuilles de Ta entourent les creusets afin d'assurer l'isolation thermique des cellules, nécessaire pour minimiser la diaphonie thermique entre cellules adjacentes et afin d'améliorer leur

efficacité énergétique. La figure I.6 montre schématiquement une cellule d'évaporation thermique typique.

La température des cellules est réglée avec précision par des contrôleurs en boucle fermée qui assurent (i) une grande stabilité lors des mesures, (ii) des variations rapides de température, qui -de toute façon- sont affectées par l'inertie thermique des cellules. Pour calculer les flux du faisceaux tombant sur les substrats, une cellule d'évaporation peut être approximée par une cellule de Knudsen [33], où l'équilibre existe entre la vapeur et la phase solide (ou liquide). Selon la théorie de Knudsen [33] et de Langmuir [34] sur l'évaporation des liquides et solides, le flux Φ_e des espèces s'évaporant dans l'UHV par un orifice de surface A_e est donné par [30, 35, 36] :

$$\phi_e = A_e \cdot p(T) \left(\frac{N_A}{2\pi M k_B T} \right)^{1/2} \quad (\text{I.1})$$

avec N_A , k_B , M , et T sont, respectivement, la constante d'Avogadro, la constante de Boltzmann, la masse moléculaire des espèces évaporées et la température absolue des cellules.

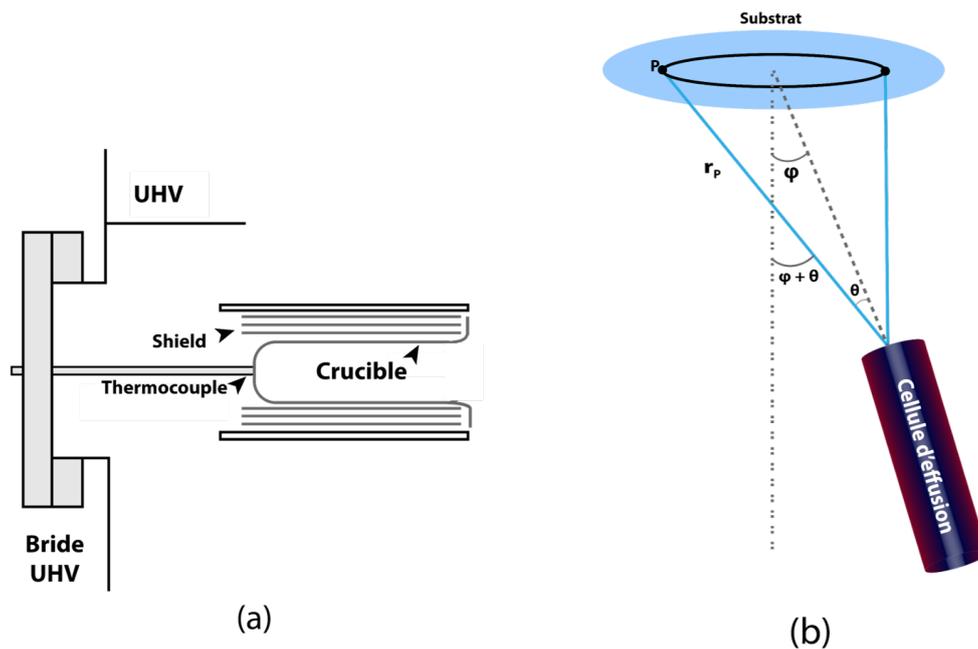


FIGURE I.6 – a) Schéma typique d'une cellule Knudsen. (b) Schéma de la dépendance du flux en fonction du substrat.

Le flux Φ_P qui atteint un point P de l'échantillon situé à une distance r_P de l'orifice et faisant un angle $(\theta + \phi)$ avec l'axe du substrat (Fig.I.6.b), est donné par [36] :

$$\Phi_P = \frac{\phi_e}{\pi} \frac{1}{r_P^2} \cos(\theta + \phi) \cos(\theta) \quad (\text{I.2})$$

Comme les cellules Knudsen ont des orifices trop petits pour donner des flux permettant d'obtenir des taux de croissance raisonnables (1 mm/h ou ML/s), on utilise généralement des

creusets avec des ouvertures relativement grandes. L'expression du flux provenant de ces creusets ne peut pas être prédite par les équations ci-dessus, en se basant uniquement sur l'équilibre entre la phase solide/liquide et la phase vapeur. Par contre, le flux dépend des détails géométriques des creusets, tels que les formes (par ex, conique ou cylindrique), les rapports hauteur/diamètre et la position relative des creusets par rapport au substrat [36]. Par conséquent, les flux réels sont généralement déduits des mesures (i) des pressions en utilisant des jauges d'ions ou (ii) ou par l'analyse des oscillations de l'intensité RHEED .

Les considérations ci-dessus sur la dépendance angulaire expliquent les raisons pour lesquelles les substrats et les disques porte-échantillons sont maintenus en rotation azimutale continue [37]. Comme nous l'avons montré précédemment, la dépendance des flux avec les températures des cellules à l'équilibre est décrite avec une bonne précision par des lois d'Arrhenius avec des constantes qui dépendent de la nature des matériaux. Ces constantes peuvent être trouvées dans la littérature (Honig et Kramer [38]) ou déduites expérimentalement par des cycles de calibration.

I.2.2.1 Calibration des cellules et loi d'Arrhenius

En cas d'ouverture ou changement de pièces au niveau des charges, cellules, ou dans le cas d'observation de toutes anomalies au niveau de la croissance, on mesure le flux des cellules à l'aide de la jauge Bayart-Alpert placée à coté du four en fonction de sa température (Fig.I.7.a). La relation entre la pression (flux) et la température à l'équilibre est donnée par la loi d'Arrhenius donnée par l'équation I.3. Par interpolation linéaire de l'équation I.4 on trouve l'énergie d'activation E_a :

$$P(T) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_b \cdot T}\right) \quad (\text{I.3})$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{E_a}{k_b T} \quad (\text{I.4})$$

On posant $y = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ et $x = 1/T$, on remarque qu'il s'agit de l'équation d'une droite dont le coefficient directeur est lié à l'énergie d'activation E_a par la relation suivante : $a = -\frac{E_a}{k_b}$.

T étant la température absolue de la cellule, P la pression mesurée par la jauge Biart-Alpert placée au centre de la chambre et k_b est la constante de Boltzman.

À titre d'exemple, en réalisant un fit linéaire (Fig.I.7.b) de l'équation I.4, on trouve que l'énergie d'activation du silicium est égale à $E_a = 4.10^{-11} J$.

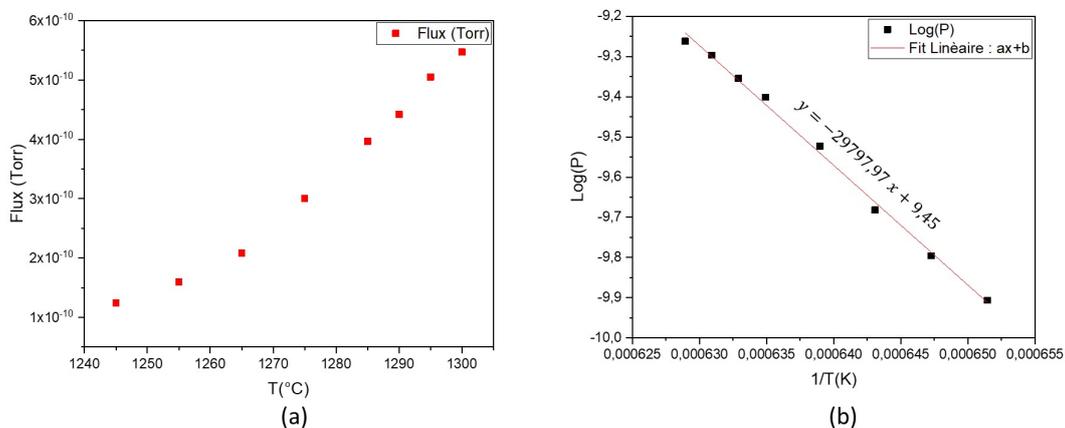


FIGURE I.7 – a) Exemple de calibration de la cellule de Si. (b) Fit linéaire de la courbe $\text{Log}(P)$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

I.2.3 Processus physico-chimiques en épitaxie par jets moléculaires

La croissance fait intervenir des processus de nature physico-chimiques distinct qui se produisent sur la surface, dont les plus élémentaire sont schématisés sur la figure I.8. Sur la surface du matériau, il existe différents sites d'incorporation d'atomes comme les marches atomiques, les centre de nucléation, et les défauts. Parmi ces processus on distingue :

- L'adsorption des atomes sur la surface, soit à travers un processus chimique ou physique.
- La migration des atomes adsorbés et leur dissociation.
- La nucléation des atomes sur des lacunes.
- La nucléation des atomes sur les bords de marche.
- La nucléation d'îlots.
- La désorption thermique des atomes non incorporées sur la surface.

Le processus physique principal qui régit la cinétique lors de la croissance est l'inter-diffusion des atomes, il est caractérisé par deux paramètres :

- Le coefficient de diffusion d'Einstein :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_b T}\right) \quad (\text{I.5})$$

Où E_d est l'énergie de la diffusion en surface, D_0 est la coefficient de diffusion et T la température absolue du substrat.

- Le taux de résidence moyen des adatoms en surface donnée par :

$$\tau = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (\text{I.6})$$

où k_b la constate de Boltzmann, ω_0 est la fréquence de vibration atomique, et T la température absolue de surface.

On calculant ces deux paramètres, on peut remonter à la longueur de diffusion moyenne λ , qui est définie comme étant la distance parcourue par l'adatom :

$$\lambda = \sqrt{2 \cdot \tau \cdot D} \quad (\text{I.7})$$

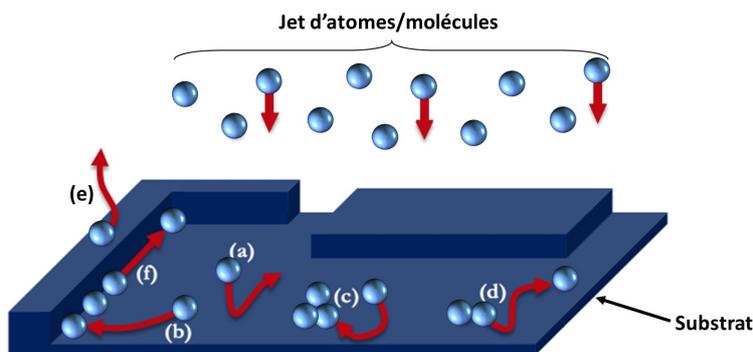


FIGURE I.8 – a) Les différents mécanismes mis en jeu pendant la croissance épitaxiale EJM.

I.2.4 Différents mode de croissance cristalline

Le processus d'épitaxie est basé essentiellement sur la capacité des atomes/adatoms qui doivent y participer à diffuser sur la surface. Lors de ce processus, les atomes sont disposés sur la surface du substrat, ou ils seront adsorbés soit physiquement (seules les forces de Van der Waals sont mis en jeu) ou chimiquement (s'il y a transfert d'électrons, donc création de liaison chimique). L'énergie libre du matériau déposée γ_m , du substrat γ_s , et de l'interface γ_i sont donc des paramètres cinétiques très importants lors de ce processus. En hétéro-épitaxie. Il y a trois mode de croissance (Fig.I.9) :

- Le mode de Volmer-Weber ($\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i < 0$) : ce mode 3D apparaît lorsque les atomes ou molécules sont fortement liées entre eux qu'avec le substrats. On rencontre ce mode souvent lors de la croissance des métaux et des isolants.
- Le mode de Frank-van der Merwe ($\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i > 0$) : ce mode dite bidimensionnelle (2D) est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés sur la surface est inférieur ou égale à celle entre la couche mince et le substrat.
- Le mode de Stranski-Krastanov ($\gamma_s - \gamma_m - \gamma_i \sim 0$) : est un mode intermédiaire entre la croissance couche par couche (2D) et par îlots (3D). Après formation de la première couche, ou quelques monocouche, les couches d'après sont sous forme d'îlots. Ce mode peut être expliqué comme suit : lorsque l'énergie d'interface est très grande, on favorise une croissance couche par par couche, mais à partir d'une certaine épaisseur critique l'énergie de liaison entre les couches et le substrat devient faible ce qui va favoriser la formation des îlots .

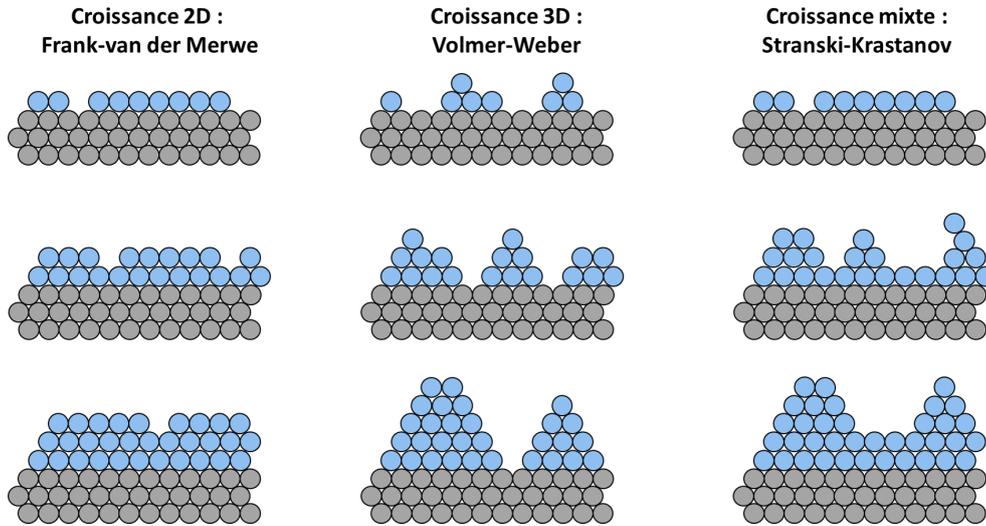


FIGURE I.9 – Les modes de croissance lors d'une épitaxie.

I.3 Technique de diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED)

La technique de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED pour Reflexion High Energy Electron Diffraction) a été inventée en 1928 par Nshikawa et Kikuchi [39] qui s'est imposée comme un outil indissociable aux différents types de systèmes ultravide, comme la MBE, CVD ("Chemical Vapor Diposition"), ou encore l'ALD. Cette technique, simple à mettre en œuvre, est compatible aux conditions UHV nécessaire pour faire la croissance et permet de fournir en temps réel des informations sur l'évolution de la surface de l'échantillon sans interrompre la réaction.

I.3.1 Principe

Le RHEED (Fig.I.10) est composé essentiellement d'un canon à électrons de haute énergie. Le faisceau d'électrons est accéléré sous haute tension (15 keV dans notre cas) et orienté sur une surface avec un faible angle d'incidence (entre 1° et 4°). Sous incidence rasante et avec des surfaces lisses les électrons peuvent émerger dans le cristal et peuvent atteindre des profondeurs de quelques MLs (1nm de profondeur). Les électrons diffractés font fluorescer un écran et le cliché peut ensuite être numérisé à l'aide d'une caméra ultra sensible.

La condition de Laue implique que les vecteurs d'onde du faisceau diffracté sont déterminé par l'intersection des lignes du réseau réciproque ou des points avec la sphère d'Ewald (Fig.I.10.a).

Dans la pratique, le faisceau incident a une dispersion de la longueur d'onde, aussi bien qu'une légère divergence. En raison de ces deux imperfections, la sphère d'Ewald présente une certaine épaisseur Δk . L'intersection des lignes du réseau réciproque avec cette sphère donne des bâtonnets verticaux (Fig.I.10.b). De plus, les droites du réseau réciproque ne sont pas fines. L'élargissement provient essentiellement de l'effet d'agitation thermique et de la taille finie des terrasses.

Le rayon de la sphère d'Ewald est donné par le module du vecteur d'onde $k_{incident} = k_{reflchis} = 2\pi/\lambda$, qui peut être calculer en insérant dans cette relation la longueur d'onde de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E + E^2 \cdot c^2}} \quad (I.8)$$

o

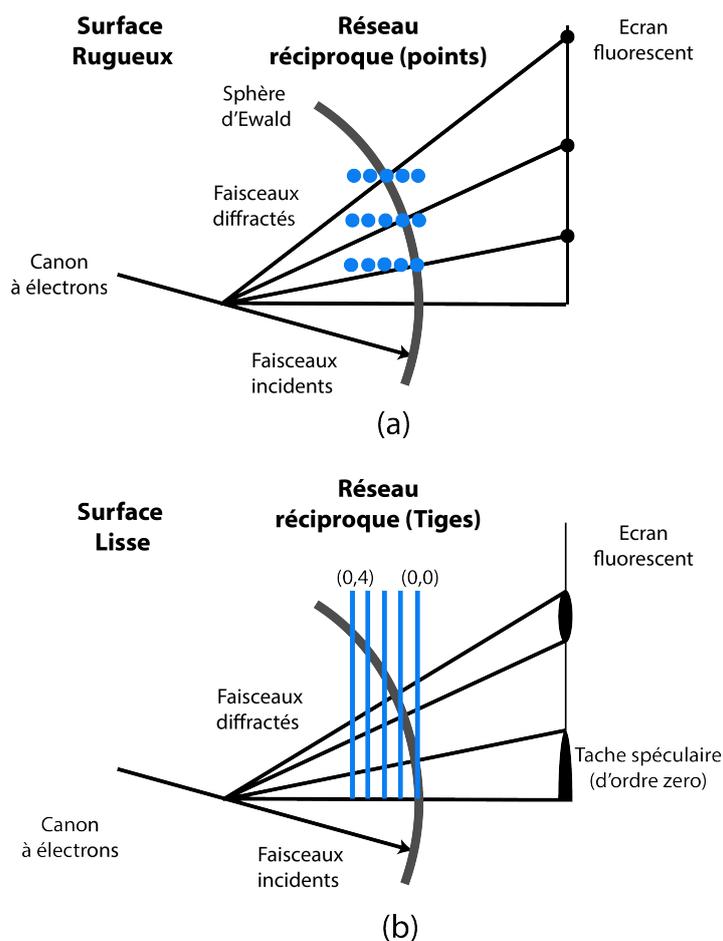


FIGURE I.10 – a) Représentation schématique de l'origine de la tache de diffraction RHEED à partir d'un surface rugueux (haut) et surface lisse (bas).

Le cliché RHEED contient, en plus de la tache spéculaire (la partie du faisceau n'ayant pas subi de diffraction) des figures de diffraction, ayant une taille, une intensité et une forme différentes qui dépendent essentiellement de l'état de la surface (lisse ou rugueux) (Fig.I.10).

I.3.2 Informations tirées par une image RHEED

I.3.2.1 Cristallinité

Le cliché RHEED fournit des informations sur la qualité des couches épitaxiées. La figure I.11 présentent 3 images RHEED correspondant respectivement à un matériau amorphe (Fig.I.11.a),

ou on observe un halo unique (pas d'ordre cristallin), un matériau polycristalline (Fig.I.11.b) caractérisé par des anneaux de Debye-Scherrer (diffraction dans toutes les directions cristallines) et dernièrement un matériau monocristallin (Fig.I.11.c) est caractérisé par des raies de diffractions.

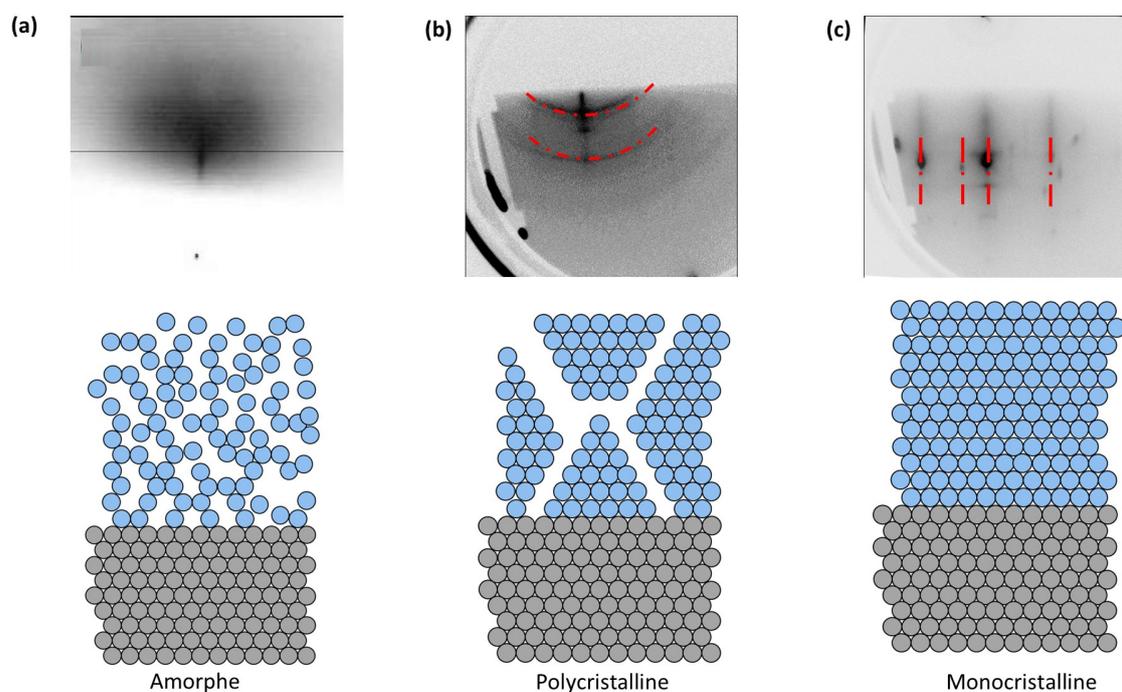


FIGURE I.11 – Images RHEED pour des surfaces de différentes cristallinités : (a) Amorphe. (b) Polycristalline. (c) Monocristalline.

I.3.2.2 Mode de croissance

On peut donner une analyse plus au moins précise sur le mode de croissance à partir d'une figure de diffraction RHEED. L'intensité du faisceau réfléchi est sensible à la rugosité de la surface. Si la surface présente une faible densité de marche alors l'intensité du cliché est très importante. Une surface lisse est aussi caractérisée par des raies obliques nommées "lignes de Kikuchi" (Fig.I.12.a), qui résultent de l'interaction élastique entre les électrons et la surface, montrent que la couche est plane. Dans le cas d'une surface rugueuse, la diffraction des électrons se fait en transmission à travers ces rugosités (diminution de l'intensité du signal transmis) et les figures de diffractions sont constitués de taches nommées "les taches de Bragg" (Fig.I.12.c).

I.3.2.3 Reconstruction

Une autre information intéressante que l'on peut déduire d'un cliché RHEED est le phénomène de reconstruction. Au niveau de la surface, il y a rupture de symétrie par rapport au volume, ce qui induit la présence de liaisons dites "pendantes", qui tentent de s'apparier entre eux

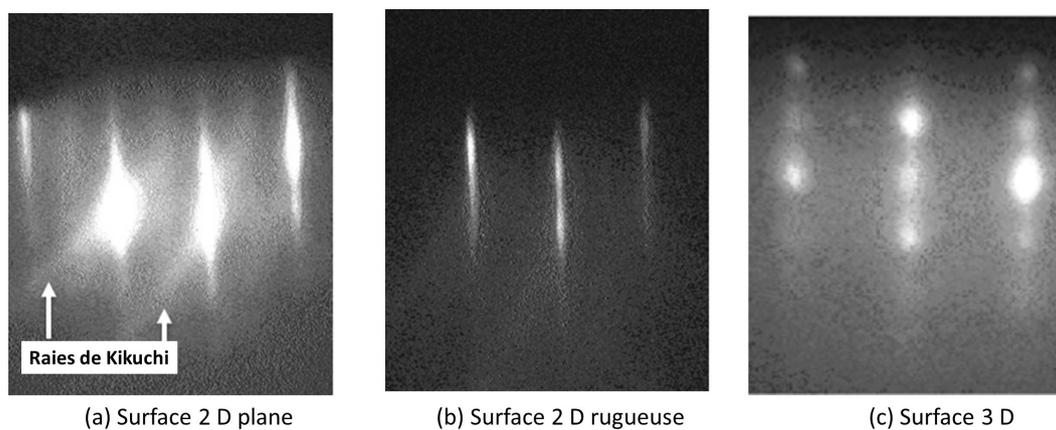


FIGURE I.12 – Cliché de diffraction RHEED. (a) cas d'une surface plane. (b) cas d'une surface 2D rugueuse. (c) Cas d'une surface 3D.

afin de minimiser l'énergie de surface. Cette reconstruction induit une nouvelle maille surfacique différente de celle du volume.

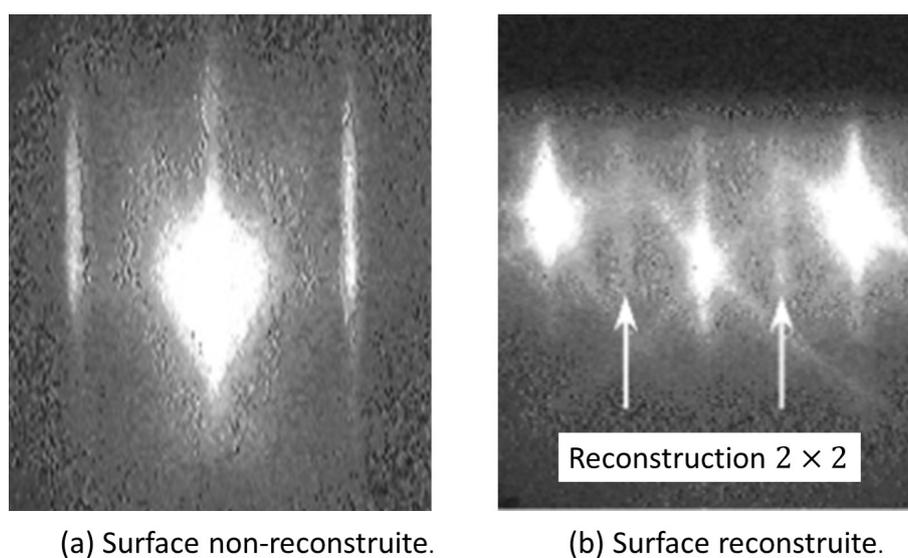


FIGURE I.13 – Cliché de diffraction RHEED. (a) cas d'une surface non reconstruite. (b) cas d'une surface reconstruite 2×2 .

I.4 Le microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique AFM (AFM, Atomic Force Microscopy), a été inventé et développé en 1986 par les chercheurs d'IBM [40,41]. L'AFM est un microscope de haute résolution qui permet la caractérisation et l'observation des surfaces isolantes ou conductrices, organique ou inorganique [42] dans un milieu liquide ou ultra-vide à une échelle allant du micro-mètre à celle de l'atome.

I.4.1 Principe

Le microscope à force atomique permet d'analyser une surface point par point à l'aide d'un balayage avec une sonde. Le principe de fonctionnement de l'AFM est simple (Fig.I.16.a) : une pointe très fine positionnée à l'extrémité d'une poutre flexible (micro-levier) (voir Fig.I.15) balaie (mouvements X_{ech} , Y_{ech}) une surface à courte distance. Un faisceau laser est envoyé sur l'arrière du micro-levier, puis il est récolté à l'aide d'un détecteur 4 cadrans. L'analyse des déformations du cantilever induite par les forces pointe-surface, permet de détecter le parcours de la sonde et explorer les forces d'interactions entre cette dernière et la surface de l'échantillon. La régulation de la distance pointe-surface (mouvement Z_{ech}) est effectuée à l'aide d'une boucle de rétro-contrôle donnant accès au profil isoforce de la surface. Ceci permet d'acquérir une image topographique de la surface.

La résolution atteinte avec cette technique est directement liée à la forme de l'apex. Dans le cas idéal, l'apex est constitué d'un seul atome à son extrémité, en interaction avec les atomes de la surface, mais cette conditions est difficile à atteindre, la pointe à toujours une forme sphérique de rayon nanométrique (Fig.I.16.a)

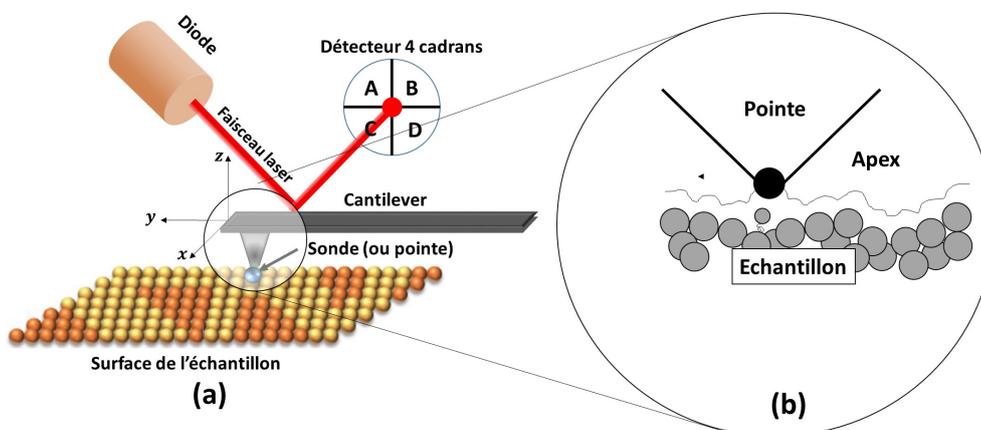


FIGURE I.14 – (a) Illustration du Principe de la microscopie à force atomique. (b) Schéma illustratrice de l'apex proche de la surface.

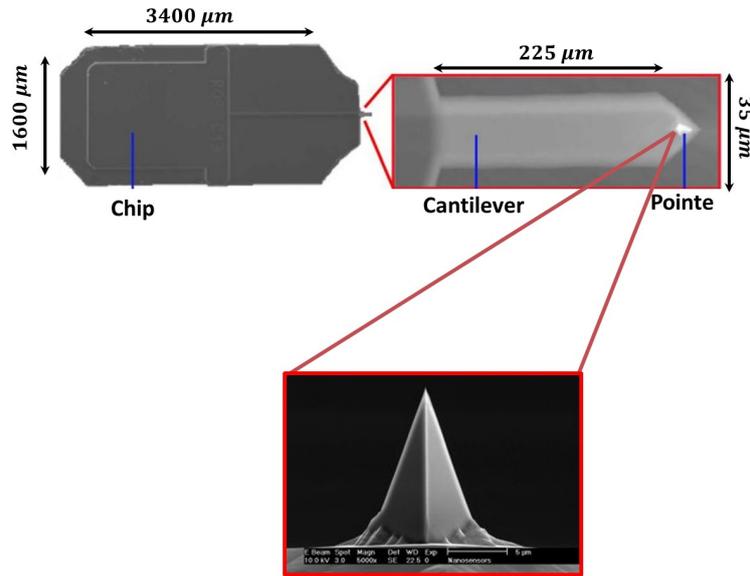


FIGURE I.15 – Image MEB et dimensions du constructeur [43] de l'ensemble : Chip, cantilever et pointe.

I.4.2 Les interactions entre la pointe et surface

Lorsque la pointe s'approche de la surface, son oscillation est modifiée par les forces pointe-surface. Ces forces sont classées en deux catégories suivant la distance pointe-surface : des forces ayant une courte portée comme les forces chimiques et répulsives (< 1 nm) et des forces de longue portée (> 100 nm) comme les interactions électrostatiques et de Van der Waals (Fig.I.16).

Forces de type Van der Waals

Les forces de Van der Waals agissant sur des distances de 1 nm jusqu'à une centaine de nanomètres. L'origine de ces forces sont les fluctuations du moment dipolaire de chaque atome de la sonde et la surface. Dans le régime attractif, une force de van der Waals entre une pointe sphérique et une surface plane infini ($d \ll R$) peut être approximée par l'équation I.9 [44] :

$$F_{vdW}(z) = -\frac{A_H \cdot R}{6 \cdot z^2} \quad (\text{I.9})$$

d : la distance pointe-surface, R : le rayon de l'apex, A_H : la constante de Hamaker.

Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques sont dues à la présence de charges électriques sur la surface et d'une différence de potentiel entre la pointe et la surface. Le système pointe-échantillon peut être modélisé en utilisant un condensateur à plaques parallèles avec une énergie $U_{elec} = \frac{1}{2} C \cdot V^2$, où C désigne la capacité du condensateur et V la tension appliquée entre la sonde et l'arrière de l'échantillon. En l'absence de charges libres, la force électrostatique est exprimée par :

$$\vec{F}_{elec} = +\nabla U_{elec} \vec{z} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \vec{z} + CV \frac{\partial V}{\partial z} \vec{z} \quad (\text{I.10})$$

Cependant, l'AFM est sensible aux forces agissant perpendiculairement à la surface de l'échantillon, par conséquent le gradient spatial se réduit à une dérivée unidimensionnelle :

$$F_{elec} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \vec{z} \quad (\text{I.11})$$

Il est intéressant de noter que la force électrostatique est toujours attractive, car $\frac{\partial C}{\partial z} < 0$ et s'il existe une différence de potentiel de contact V_{CPD} , V doit être remplacé par $V = U_{DC} - V_{CPD}$ où U_{DC} représente la tension imposée et le V_{CPD} est relié aux travaux de sorties de la sonde ϕ_{pointe} et l'échantillon ϕ_{sample} , par la relation suivante $V_{CPD} = \frac{\phi_{pointe} - \phi_{sample}}{|q|}$, où q étant la charge élémentaire.

Pour une pointe sphérique de rayon R , séparée d'une distance d de la surface, la force électrostatique est donnée par les équations I.12 et I.13 [45] :

$$F_{elec}(z) = -\frac{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot V^2}{z(z+R)} \quad (\text{I.12})$$

pour $z \ll R$:

$$F_{elec}(z) = -\frac{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot V^2}{z} \quad (\text{I.13})$$

Forces chimiques

Ces forces sont dues aux interactions atome-atome qui s'exercent entre l'atome positionnée à l'extrémité de la pointe et un atome de la surface situé en regard avec celle-ci. Les modèles de potentiel utilisés pour décrire les liaisons chimiques sont le potentiel de Morse [44] :

$$V_{Morse} = -E_{liaison} [2 \cdot e^{-\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)}] \quad (\text{I.14})$$

et le potentiel de Lennard-Jones [44] :

$$V_{Lennard-Jones} = -E_{liaison} \left[\frac{2 \cdot z^6}{\sigma^6} - \frac{z^{12}}{\sigma^{12}} \right] \quad (\text{I.15})$$

Ces deux potentiels décrivent une liaison chimique avec une énergie de liaison $E_{liaison}$ séparé par une distance d'équilibre σ . Le potentiel de Morse a un paramètre supplémentaire, qui est la longueur de décomposition κ . Il faut bien noter que ces forces sont responsables de la résolution atomique, il suffit que la pointe (extrêmement fine) soit très proche de la surface ($\approx 3 \text{ \AA}$).

I.4.3 Les modes de l'AFM

Il existe deux principaux modes de l'AFM : le mode statique et le mode dynamique.

Le mode de fonctionnement par contact (statique) :

Le mode de fonctionnement par contact est un mode statique et il est considéré comme la façon la plus simple d'utiliser l'AFM. Le cantilever est maintenu en contact permanent avec la surface de l'échantillon. Ce mode peut également fonctionner dans un environnement liquide [47, 48]. Un autre avantage est la simplicité de la relation qui existe entre le signal mesuré et

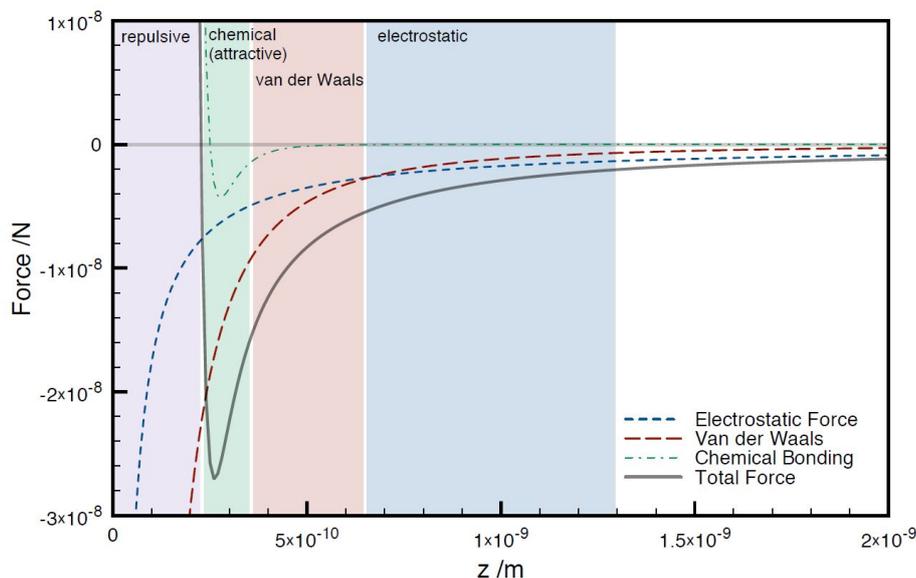


FIGURE I.16 – Les forces de surface qui s'exercent sur la sonde en fonction de la distance. Image issue de [46]

la topographie. Le mode de contact permet également l'étude des forces de frottement [49], l'élasticité, la déformation et d'autres propriétés mécaniques des surfaces étudiées à l'échelle nanométrique [50, 51].

Le mode dynamique :

Dans les modes dynamiques de l'AFM, la pointe est positionnée à proximité de la surface et elle est excitée mécaniquement près de la résonance f_0 . Le mouvement du cantilever est décrit à l'aide de quatre variables caractéristiques : la fréquence de résonance f_0 , l'amplitude A , le déphasage excitation-oscillation φ , et le facteur de qualité Q de la pointe. Chacune de ces propriétés peuvent être utilisées comme canal d'information de la force d'interaction. En d'autres termes, l'interaction de la surface modifie les propriétés de l'oscillateur, ce qui entraîne des changements d'amplitude, de fréquence ou de phase.

Les interactions pointe-surface peut être détectées de deux manières en mode dynamique : la technique de modulation en amplitude (AM-AFM) [52, 53] ou par modulation de fréquence (FM-AFM) appelé également non-contact (NC-AFM) [42, 54–57] (Fig. I.17).

AM-AFM : Le mode **AM-AFM** peut, en principe, être utilisé soit dans la partie attractive, soit dans la partie répulsive de l'interaction pointe-échantillon. Dans ce mode, la fréquence et l'amplitude sont maintenues constantes, et les variations d'amplitude du cantilever sont détectées. Ces variations sont dues essentiellement aux interactions pointe-surface. L'oscillation est maintenue par un tube piézoélectrique et elle est excitée par l'électronique de contrôle.

NC-AFM : Le nc-AFM est une variation de l'AFM où l'interaction entre la pointe et l'échantillon est mesurée sans établir de contact mécanique entre la pointe et l'échantillon. Le NC-AFM est principalement utilisé en mode de modulation de fréquence FM-AFM. En FM-AFM, le can-

tilever oscille à sa fréquence de résonance, en s'approchant de la surface, et due aux interactions pointe-surface, cette fréquence est modifiée de Δf . Ceci est réalisé en maintenant un déphasage constant de $\pi/2$ entre l'excitation et l'oscillation de sortie, de sorte que l'excitation du cantilever reste en résonance, même en présence d'une force externe. Le déphasage est maintenu à $\pi/2$ grâce à la PLL ("Phase-Locked Loop"). Cette méthode présente également d'autres avantages par rapport à l'AM-AFM. Premièrement, comme le décalage de fréquence est mesuré directement et que l'amplitude de l'oscillation du cantilever est maintenue constante par une boucle de régulation supplémentaire, les effets des interactions conservatrices et non conservatrices entre la pointe et l'échantillon peuvent être séparés. Deuxièmement, le problème lié "saut au contact" est résolu, ce qui permet de faire une imagerie sans dégradation de la pointe ni de la surface.

En enregistrant les changements de la distance pointe-surface au cours du balayage, on réalise une imagerie topographique de la surface à petite échelle.

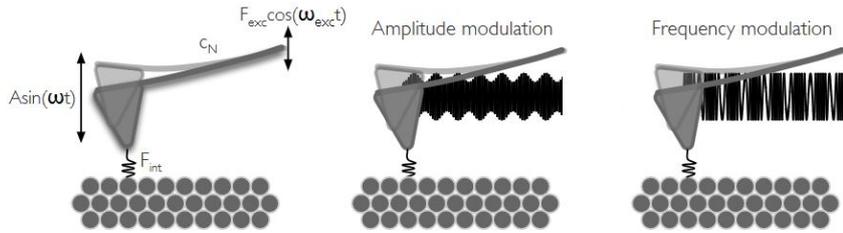


FIGURE I.17 – Modes de modulation AM-FM(au milieu) et FM-FM (à droite).
Tiré de [46]

I.4.4 Mode non-contact FM-AFM sous UHV

Le mode NC-AFM est l'unique mode en AFM dynamique qui peut opérer sous les conditions d'ultra-vide [58], et il peut être utilisé dans d'autres conditions.

Durant cette thèse, les surfaces sont caractérisées dans le mode NC-AFM en modulation de fréquence. Le cantilever peut être considéré comme un oscillateur harmonique amorti :

$$m^* \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{m w_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = \sum Forces \quad (I.16)$$

m^* est la masse effective, k la constante de raideur, w_0 de pulsation et Q le facteur de qualité.

La fréquence de résonance d'un tel oscillateur f_0 est donnée par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (I.17)$$

On peut aussi appliquer en plus des forces interagissant avec la pointe, une force sinusoïdale

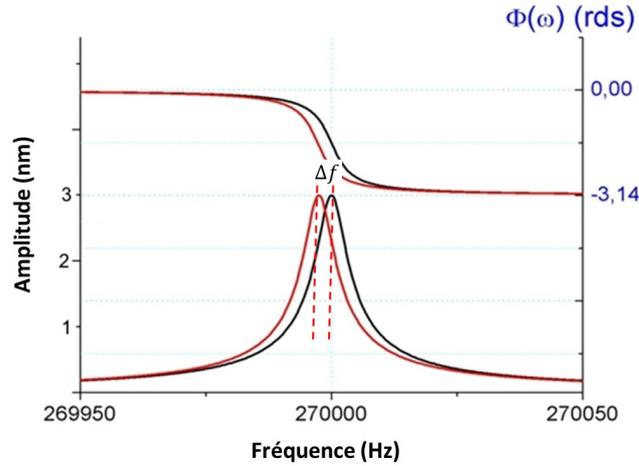


FIGURE I.18 – Les courbe expérimentales lors des spectroscopies $A(f)$ et $\phi(f)$. Loin de la surface, la pointe oscille à sa fréquence de résonance (courbe noir), et s'approchant la courbe est décalée (courbe rouge).

qui varie au cours du temps. L'équation I.16 devient :

$$m^* \frac{d^2z}{dt^2} + \frac{mw_0}{Q} \frac{dz}{dt} + kz = F_{ps} + F_0 \cos(\omega t) \quad (\text{I.18})$$

F_{ps} représente la somme des forces entre la pointe et la surface, et F_0 l'amplitude de la force sinusoïdale appliquée.

Dans la limite des faibles amplitudes, valide quand le gradient des forces est très petit comparé à l'amplitude, l'expression de la constante de raideur k_{eff} devient :

$$k_{eff} = k - \frac{\partial F}{\partial z} \quad (\text{I.19})$$

Et le décalage de fréquence Δf est donné par :

$$\Delta f = \frac{f_0}{m_{eff}} - \frac{k_{eff}}{m_{eff}} = \frac{\frac{\partial F_{int}}{\partial z}}{m_{eff}} \quad (\text{I.20})$$

Pour un fonctionnement à des grandes amplitudes, Giessibl [59] a montré, en utilisant la théorie de perturbation et autres approches pour résoudre l'équation du mouvement, qu'il était possible de calculer le décalage en fréquence. En générale il est relié à la force d'interaction pointe-surface F_{ts} par :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{A_0 k \pi} \int_0^{2\pi} F_{ts} [d + A_0 \sin(2\pi ft)] \sin(2\pi ft) dt \quad (\text{I.21})$$

d étant la distance la plus proche. Le décalage de fréquence pour les grandes amplitudes dépend effectivement des conditions de fonctionnement, telles que l'amplitude A_0 et les caractéristiques du cantilever.

Afin de remonter au comportement des forces en fonction de la distance dans ce régime. Sader et Jarvis ont montré analytiquement qu'on peut inverser l'équation I.21. On obtient alors l'équation sous la forme intégrale suivante :

$$F(z) = 2k \int_z^\infty \left[\left(1 + \frac{A_0^{1/2}}{8\sqrt{\pi(t-z)}}\right) \frac{\Delta f}{f_0} - \frac{A_0^{3/2}}{\sqrt{2(t-z)}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta f}{f_0} \right) \right] dt \quad (\text{I.22})$$

Dans la pratique et pour éviter les problèmes mathématiques liés à la convergence de l'intégral proche de l'infini, on intègre jusqu'à une valeur de z_0 qui correspond à $\Delta f(z) = 0$ (pas d'interactions). Pour comparer les résultats expérimentales obtenus sous différentes conditions, Giessibl a introduit le facteur de fréquence normalisée γ_0 , :

$$\gamma(z, A_0) = \frac{kA_0^{3/2}}{f_0} \Delta f(z, A_0) \quad (\text{I.23})$$

I.4.4.1 Les boucles de régulations du mode NC-AFM

Afin de maintenir constants l'écart en fréquence Δf , l'amplitude d'oscillation et le déphasage φ , trois boucle de régulation sont nécessaires (Fig.I.19) :

La boucle PLL

La boucle à verrouillage de phase (PLL) mesure en temps réel la fréquence d'oscillation. L'écart en fréquence Δf est ensuite envoyé à la boucle ADC.

La boucle AGC

L'amplitude d'oscillation est maintenue constante par une boucle de contrôle de gain automatique (AGC).

La boucle ADC

La boucle ADC permet d'ajuster la distance entre la pointe et la surface $D(t)$ en comparant en temps réel le décalage en fréquence Δf à une fréquence consigne Δf_c . En enregistrant la distance $D(t)$ pixel par pixel permet de fournir une image topographique de la surface.

En pratique, les images en NC-AFM sont acquises en choisissant deux consignes A_c et Δf_c et en ajustant les paramètres des boucles via des contrôleurs PI. Le réglage de ces deux paramètres est primordial pour s'adapter aux différents surfaces. Par conséquent, l'utilisateur doit ajuster les paramètres P et t de manière appropriée lors des acquisitions avec la perspective principale d'éviter un contact violent avec la surface..

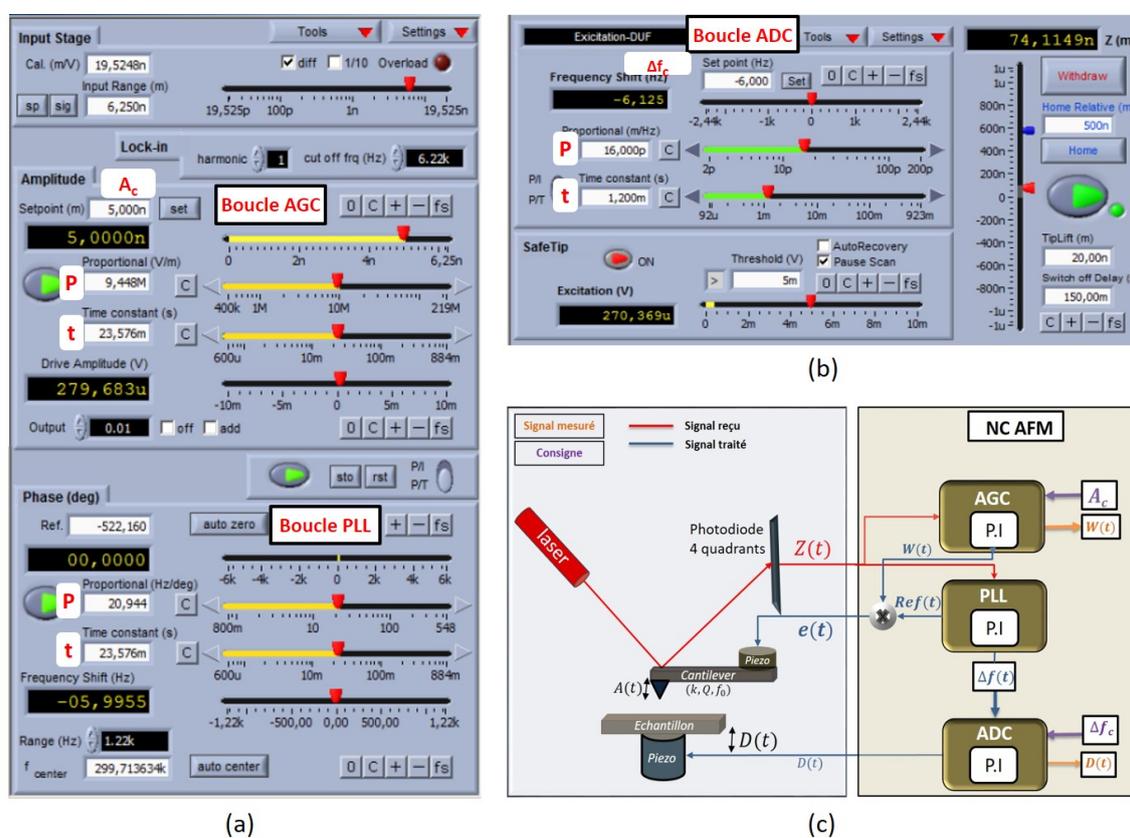


FIGURE I.19 – Les fenêtres de contrôle du Nanonis (a) AGC (b) ADC. (c) Schéma simplifié des différents boucle de régulations avec les signaux mesurés.

I.5 Microscope à Sonde de Kelvin

I.5.1 Principe de la sonde kelvin

La microscopie à sonde de Kelvin KPFM (KPFM, Kelvin Probe Force Microscope) est une technique qui permet de cartographier le potentiel locale de la surface. Ce concept a été introduit par Lord Kelvin [60] pour mesurer la différence de travail de sortie entre deux plats métalliques.

Il a été adapté ensuite pour être utilisé avec les techniques d'AFM en 1991 par Nonnemacher et al [61, 62], qui ont réalisé la possibilité d'utiliser le cantilever comme étant un électrode de référence afin de mesurer le travail de sortie des surfaces avec une haute résolution spatiale.

Avant d'entamer le principe de fonctionnement du KPFM en détail, il est important de définir le travail de sortie d'un matériau. Ce dernier est défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron depuis son niveau de Fermi jusqu'à un point localisé à l'infini (niveau de vide).

$$\phi_{metal} = E_{vide} - E_f \quad (I.24)$$

Avec E_{vide} est l'énergie du niveau de vide et E_f est l'énergie du niveau de Fermi.

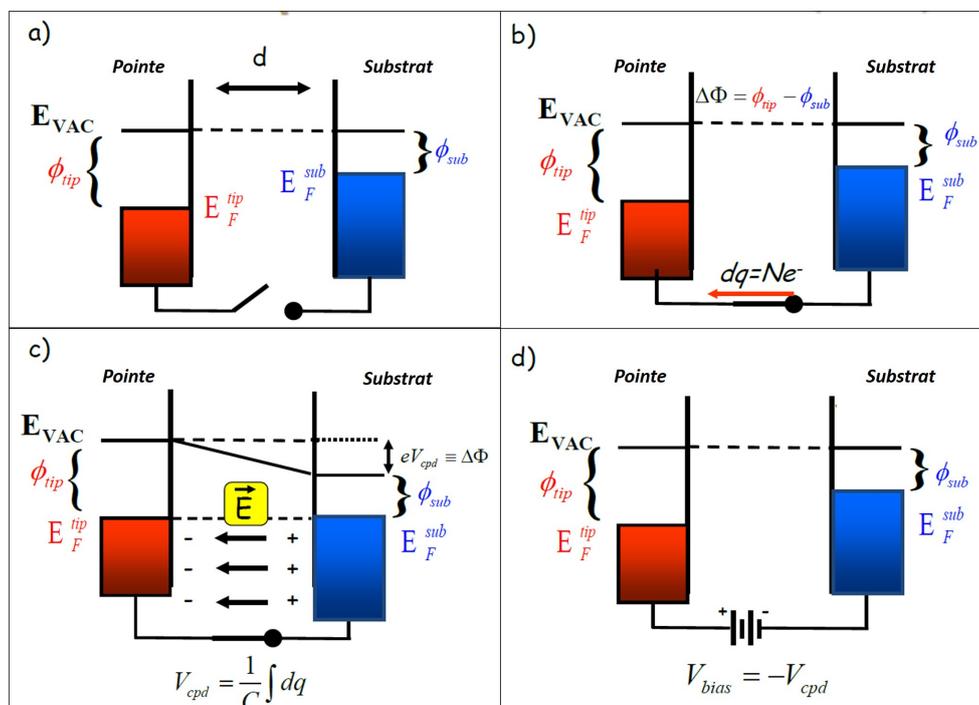


FIGURE I.20 – Principe du KPFM. (a) La pointe et l'échantillon sont éloignés (b) Contact. (c) Un potentiel de contact apparaît entre la pointe et l'échantillon V_{cpd} . (d) Compensation du potentiel créé lors du contact $V_{bias} = -V_{cpd}$.

I.5.2 Fonctionnement

Après avoir défini le travail de sortie d'un matériau, on peut maintenant introduire le principe de fonctionnement du KPFM. On distingue deux modes de fonctionnement du KPFM : le mode à modulation d'amplitude (AM) et le mode à modulation de fréquence (FM). Seul le mode FM KPFM a été utilisé durant les manipulations. La force électrostatique qui existe entre une pointe et la surface est donnée par $F_{elec} = +\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}U^2$.

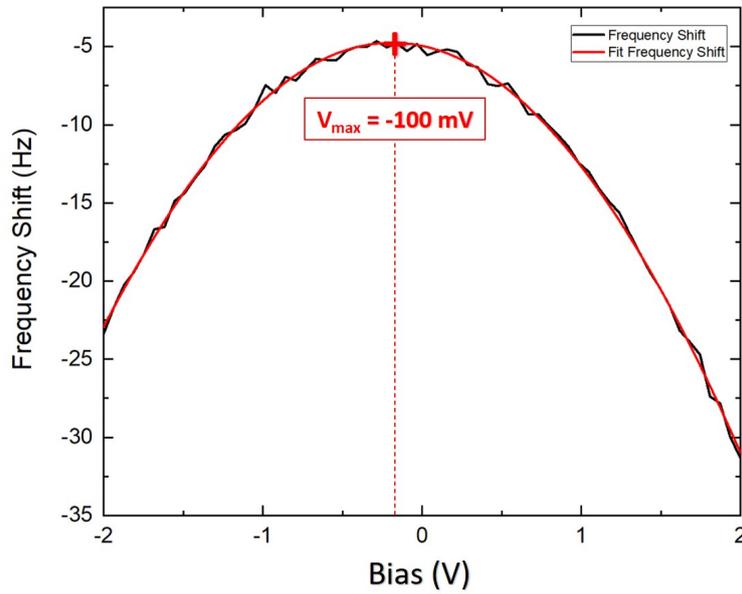


FIGURE I.21 – Courbe expérimentale Δf vs V_{bias} (en noir) et son fit correspondant (en rouge).

Le contrôleur SPM-Nanonis permet d'effectuer des mesures spectroscopiques de Δf en fonction de la tension à une distance $d_{pointe-surface}$ constante. La figure I.21 présente la courbe Δf en fonction de la tension V appliquée. Pour minimiser les forces électrostatiques en NC-AFM, on applique une tension V_{max} (voir courbe I.21) entre la pointe et l'échantillon, qui correspond au sommet de la courbe $\Delta f = f(V)$. Cette tension correspond au potentiel de contact (CPD) $U_{CPD} = \Delta\phi/q$. Cependant, cette mesure est locale et ne peut pas être utilisée que lorsque l'échantillon est homogène. Dans le cas d'une surface hétérogène, ou présente des charges à la surface (molécules, défauts, ou contaminations), les forces électrostatiques doivent être minimiser en chaque point de la surface. Le mode FM-KPFM est alors utilisé. Dans ce mode une tension sinusoïdale d'amplitude U_{KPFM} et de fréquence f_{KPFM} sont appliquées. La tension U_{KPFM} s'ajoutent de la tension U_{DC} . La tension totale est donnée par :

$$U = U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{q} + U_{KPFM}\cos(2\pi f_{KPFM}t) \quad (\text{I.25})$$

Les équations I.22 et I.25 permettent d'obtenir la force électrostatique appliquée sur la pointe :

$$F_{elec} = \frac{1}{2} \left[\left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{q} \right)^2 + \frac{1}{2} U_{KPFM}^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (I.26)$$

$$+ \frac{\partial C}{\partial z} \left(U_{dc} - \frac{\Delta\phi}{q} \right) U_{KPFM} \cos(2\pi f_{KPFM} t) \quad (I.27)$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} U_{KPFM}^2 \cos(2 \times 2\pi f_{KPFM} t) \quad (I.28)$$

L'expression de la force après modulation est composée de trois composantes. Le premier est statique I.26 et peut être minimiser en choisissant $U_{DC} = \Delta\phi/e$. Les deux autres termes de l'équation I.27 et I.28 en f_{KPFM} et $2 \times f_{KPFM}$ sont dynamiques. La fréquence de modulation appliquée f_{KPFM} est généralement choisie entre une centaine de Hz à quelques kHz. La tension appliquée induit alors une modulation à la force électrostatique par des fréquence f_{KPFM} , $2f_{KPFM}$... Ce qui résulte ensuite à moduler la fréquence de résonance du cantilever f_0 .

I.5.3 La boucle de régulation du KPFM

Le signal KPFM est mesuré en ajoutant une boucle de régulation supplémentaire avec un amplificateur à détection synchrone (LIA) aux trois boucles NC-AFM. La boucle LIA récupère le signal Δf du PLL (Fig.I.22.a). Ce signal est ensuite modulé par la fréquence de référence f_{KPFM} entrée par l'expérimentateur. L'amplitude du pic $f_0 + f_{KPFM}$ est extraite puis minimisée en appliquant une tension U_{dc} pour laquelle $A(f_{KPFM}) = 0$ à l'aide d'un régulateur PI. La cartographie KPFM est obtenue en enregistrant pixel par pixel la tension U_{dc} appliquée sur chaque point de la surface.

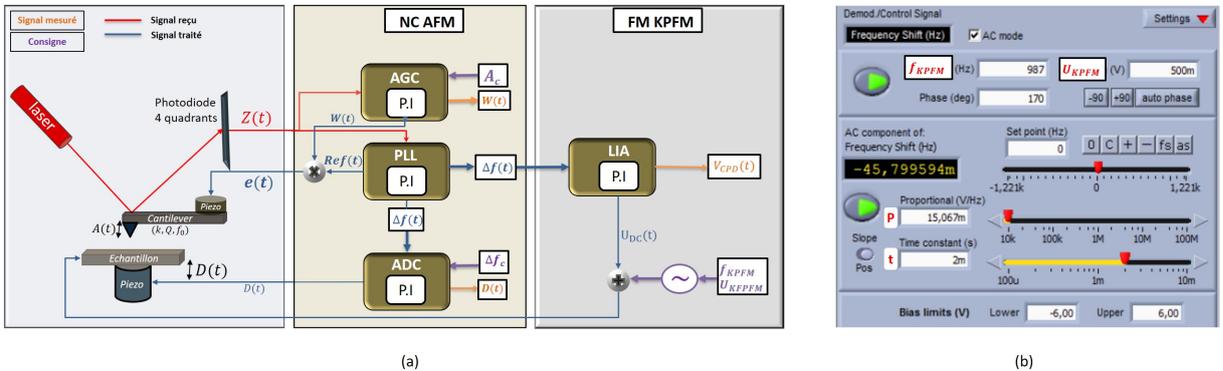


FIGURE I.22 – (a) Schéma illustrant les boucles de régulation NC-AFM/KPFM. (b) Interface Nanonis du KPFM.

Chapitre II

Généralités et Caractérisation

NC-AFM/KPFM du Graphène épitaxié sur SiC sous UHV

Introduction

Ce chapitre est consacré aux premiers résultats sur les nano-pads de graphène en croissance sur SiC. On commence par l'état de l'art du graphène, ensuite on donne un aperçu général sur les principales caractéristiques structurales du graphène théorique, ses propriétés électroniques ainsi que les techniques d'élaboration du graphène : par exfoliation mécanique, par dépôt chimique en phase vapeur CVD (CVD, Chemical vapor deposition) et par graphitisation du carbure de silicium SiC. Une attention particulière a été portée à l'obtention du graphène par graphitisation du 6H-SiC, la méthode qui a été adoptée dans ce travail de thèse. Enfin, nous présenterons les résultats de caractérisations structurales obtenues en NC-AFM couplé à la sonde KPFM et dans un environnement UHV.

II.1 Introduction au graphène

II.1.1 L'atome du carbone et ses formes allotropiques

Le carbone est un élément non métallique de numéro atomique $Z = 6$. La configuration électronique du carbone dans son état fondamental s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède alors quatre électrons sur sa couche externe, donnant naissance à trois hybridations distinctes : sp^1 , sp^2 et sp^3 . Une illustration géométrique de ces hybridations est représentée sur la figure II.1.

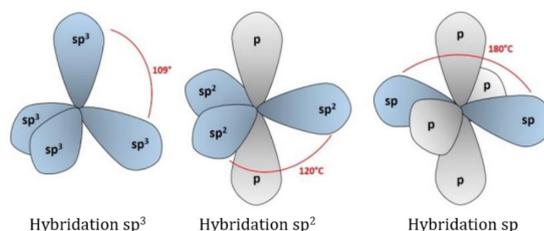


FIGURE II.1 – Les différentes orbitales formées par le carbone. Images issues de [63].

Cet élément tétra-valent engendrent plusieurs phases cristallines massives et dont la dimensionnalité s'échelonne entre 0 D et 3 D. Le tableau II.1 présentent les formes allotropiques possibles de l'atome du carbone selon le type de son hybridation.

Hybridation	sp^1	sp^2	$sp^{2+\epsilon}$	$sp^{2+\epsilon}$	sp^3
Dimension	1D	2D	1D	0D	3D
Phase cristalline	Carbyne	Graphite	Nanotube de carbone	Fllerite	Diamant

TABLE II.1 – Dimensionnalité et structure cristalline des allotropies du carbone en fonction de d'hybridation.

Notons que seule l'hybridation sp^2 entre les atomes du carbone qui engendre une variété allotropique bidimensionnelle (2D), c'est "le graphite", un empilement hexagonal de plusieurs

plans atomiques intitulé "graphène".

II.1.2 Le graphène idéal

Le terme "graphène" est utilisé pour désigner un plan d'atomes de carbone hybridés sp^2 , ayant une structure hexagonale. Il est considéré comme la seule forme bidimensionnel des allotropies du carbone. L'idée de l'existence d'un matériau 2D stable est impossible thermodynamiquement d'après les travaux de Landau et Peirls en 1930. Novoselov et Geim [64] ont pu isoler pour la première fois un feuillet de graphène dans des conditions ambiantes, en utilisant la technique d'exfoliation mécanique. Sa découverte expérimentale a déclenché un énorme intérêt au niveau de la recherche scientifique sur le plan fondamental et appliqué grâce à ces propriétés physiques exceptionnelles et fascinantes. Cependant, les études théoriques sur le graphène ont débuté bien avant la première découverte expérimentale par le travail de P.R. Wallace [65] en 1947 dans une étude consacrée à la structure de bande et J.W. McClure en 1956 [66].

II.1.2.1 Structure cristalline

La géométrie plane du graphène résulte des liaisons covalentes entre un atome de carbone avec ces trois proches voisins à travers les orbitales hybridés sp^2 . Les orbitales p_z forment des liaisons π perpendiculaire au plan, responsables de la conduction électronique (voir Fig.II.2.b).

La structure cristallographique du graphène est caractérisée par un réseau de bravais trigonal ayant un motif de deux atomes identiques A et B par maille élémentaire, chacun forment un sous-réseau hexagonal (Fig.II.2.a). Les deux sous-réseaux sont décalés d'une distance de $a_{C-C} = 142 \text{ pm}$, la distance C-C retrouvée dans les structures hybridées sp^2 . Les vecteurs de base du cristal formé \vec{a}_G, \vec{b}_G sont définis par :

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

Les constantes de maille dans le plan sont $||\vec{a}_G|| = ||\vec{b}_G|| = 2,456 \text{ \AA}$. Dans le réseau réciproque, les vecteurs de base sont donnés par :

$$\vec{a}_G^* = \frac{2\pi}{3a_{C-C}}(1, \sqrt{3}), \vec{b}_G^* = \frac{2\pi}{3a_{C-C}}(1, -\sqrt{3}) \quad (\text{II.2})$$

où $|\vec{a}_G^*| = |\vec{b}_G^*| = \frac{4\pi}{3a} \cong 2.95 \text{ \AA}^{-1}$ et l'angle entre \vec{b}_1^* et \vec{b}_2^* vaut 120° .

Ces deux vecteurs définissent la première zone de Brouillon (ZB). Les points K et K' (points de Dirac) au coin de la 1^{ère} ZB (Fig.II.2.c) sont de haute symétrie et ils sont très importants pour la compréhension de la structure de bande du graphène. Les coordonnées des deux points K et K' dans le réseau réciproque sont données par :

$$K = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right), K' = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{3a} \right). \quad (\text{II.3})$$

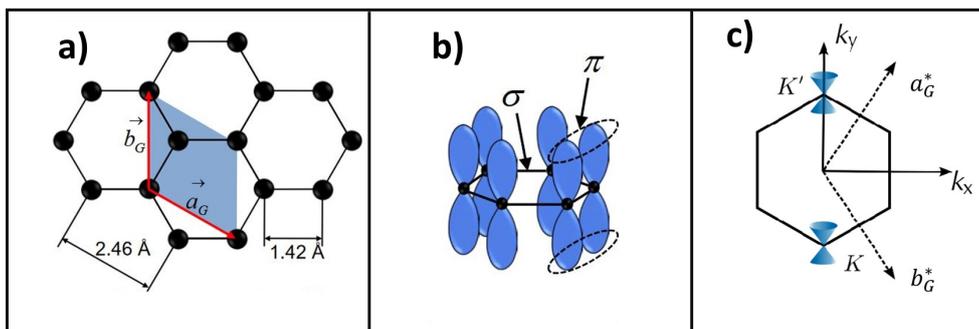


FIGURE II.2 – (a) Structure cristalline du graphène. (b) Représentation des liaisons σ et les orbitales π . (c) La première zone de Brouillon et les coins de cette zone (K et K').

II.1.2.2 Structure électronique

La première étude théorique de la structure des bandes remonte aux années quarante par les travaux de Wallace [65]. En se basant sur l'hypothèse des «liaisons fortes», Wallace a pu estimer l'énergie $\varepsilon(k)$ d'un plan de graphène.

L'hamiltonien dans cette approximation s'écrit :

$$H = -t. \sum_{\langle i,j \rangle} |\psi_A^i \rangle \langle \psi_B^j| + h.c \quad (\text{II.4})$$

t étant l'énergie du saut entre les premiers atomes voisins, et elle est égale à $\approx 2,66$ eV. $\psi_{A/B}^k(\vec{r})$ sont les fonctions d'onde de Bloch du réseau A et du réseau B . La résolution de l'équation de Schrodinger aux valeurs propres $H|\psi_k \rangle = E|\psi_k \rangle$ permet d'obtenir la relation de dispersion $\varepsilon(k)$ pour les bandes $\pi(\varepsilon_-(k))$ et $\pi^*(\varepsilon_+(k))$:

$$\varepsilon_{\pm}(\vec{k}) = \pm t. (3 + 2\cos(\sqrt{3}k_x a) + 4\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a)\cos(\frac{3}{2}k_y a))^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Les deux signes $+$ et $-$ correspond à la bande de valence et de conduction. La figure II.3.a illustre graphiquement une représentation graphique de cette relation. Les bandes de valence et de conduction se rapprochent au niveau de Fermi (0 eV) aux extrémités de la 1^{ère} zone de Brouillon (voir Fig.II.3). Remarquons que cette propriété fait du graphène un semi-métal, et un semi-conducteur à gap nul. Pour décrire la relation de dispersion proche des points de Dirac, un développement limité au premier ordre du vecteur d'onde \vec{k} réduit la relation de dispersion

générale, donnée par l'équation II.5 [67–69], on trouve alors :

$$\varepsilon(k) = \hbar v_F |\delta k| \quad (\text{II.6})$$

$v_F = \frac{\sqrt{3}a.t}{2\hbar} = 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ étant la vitesse de Fermi, \hbar est la constante de Planck réduite. Cette équation décrit un cône appelé "cône de Dirac". Il est similaire à la relation de dispersion des particules relativistes (photons), d'où l'analogie utilisée souvent entre les porteurs de charges du graphène et les fermions de masse nulle décrits par l'équation de Dirac. La linéarité de cette relation de dispersion $\varepsilon(k)$ est unique au graphène monocouche. Cependant, cette relation disparaît pour le graphène formé par deux couches et devient analogue à celle du graphite à partir d'une dizaine de couche [68].

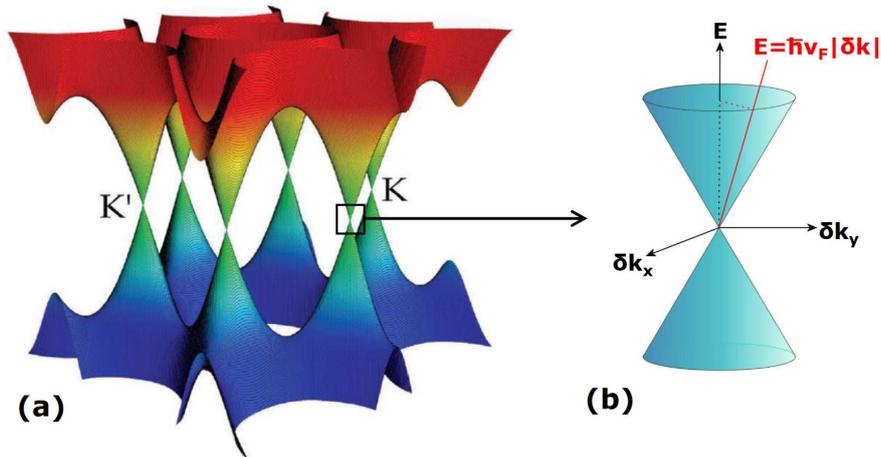


FIGURE II.3 – (a) Représentation graphique en 3 dimensions de la relation structure de bande du graphène idéale . (b) Les deux bandes se rejoignent aux extrémités de la zone de Brouillon [70].

II.1.2.3 Propriétés du graphène

Propriétés mécaniques

Le graphène possède d'excellentes propriétés mécaniques. Le module de Young du graphène est égal à 1 TPa, soit cinq fois plus grand à celui de l'acier, sa résistance à la rupture est de l'ordre de à $48000 \text{ kN.m.kg}^{-1}$, qui est 300 fois plus grand que celle des alliages de fer [71].

Propriétés thermiques

Le graphite est connu pour sa conductivité thermique élevée, mais celle-ci augmente encore lorsque le nombre de couches diminue. Le graphène monocouche produit par exfoliation à une conductivité thermique de 5000 W/mK [72,73]. Cette valeur de conductivité est bien supérieure à tous les matériaux utilisés en microélectronique traditionnelle (Si, SiO₂, Cu...).

Propriétés optiques

Un plan de graphène est presque transparent à la lumière, car un plan réfléchit 97,7 % de

la lumière blanche, quelle que soit la longueur d'onde incidente. La transparence d'un groupe de plans, varie d'une manière linéaire avec l'épaisseur, ce qui permet de calculer le nombre de feuillets de graphène [74].

Applications du graphène

Comme nous l'avons décrit précédemment, le graphène possède des propriétés remarquables qui ouvrent un large portail d'applications. La grande mobilité des porteurs dans le graphène permet son application dans les composants électroniques, comme les transistors de très haute fréquence [75–77]. Grâce à sa grande conductivité thermique, le graphène peut être utilisé dans des circuits intégrés assurant ainsi une grande dissipation de la chaleur générée lors de leur fonctionnement [78].

II.2 Principales méthodes de synthèse du graphène

Dans cette section, nous allons décrire les trois techniques d'élaboration du graphène les plus populaires : par exfoliation, par CVD et par graphitisation du SiC. Une description détaillée de la croissance épitaxiale du graphène par graphitisation du carbure de silicium (SiC), la technique qui a été utilisée pour la croissance des échantillons étudiés dans cette thèse.

II.2.1 Exfoliation

La technique d'exfoliation est basée sur la rupture des liaisons de type électrostatique (Van Der Waals) qui existent entre les différentes couches dans le graphite. Ce processus peut être réalisé par deux voies possibles : par voie sèche ou en phase liquide.

II.2.1.1 Exfoliation sèche

L'exfoliation mécanique d'un échantillon HOPG (HOPG, Highly Oriented Pyrolytic Graphite) avec un scotch fut la première technique de synthèse qui a été utilisée par Novoselov et Geim. Le principe de cette technique consiste à exfolier une tranche de graphite en appliquant un ruban adhésif puis on décolle et on colle le ruban plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur la plus fine possible (Fig II.4). Le graphène exfolié est déposé sur le substrat (sur SiO₂ par exemple). En revanche, les caractéristiques électroniques du graphène exfolié sont fortement influencées par la nature du substrat choisi (présence d'impuretés).

L'exfoliation reste à ce jour une méthode efficace et pratique qui conduit à l'obtention du graphène avec une meilleure qualité électronique et structurale. Cependant, la détermination et le contrôle du nombre de couches n'est pas évident et n'est pas adaptée à l'échelle industrielle, et en plus il ne permet pas une production massive du graphique.

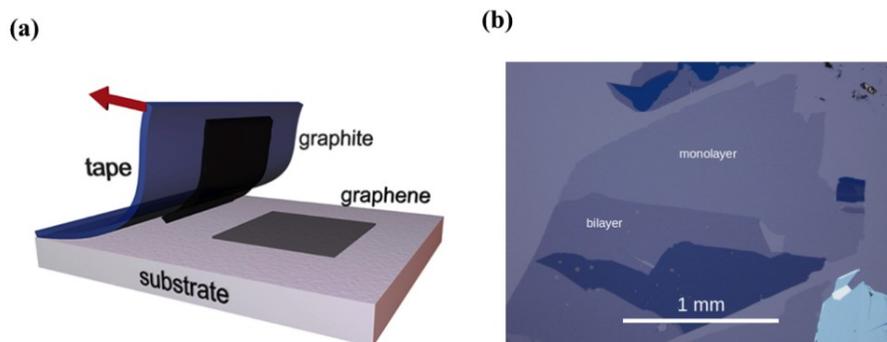


FIGURE II.4 – Illustration de la méthode d'exfoliation mécanique [79]. (b) Image optique d'une couche de graphène sur SiO_2 [80].

II.2.1.2 Exfoliation à l'état liquide

Le principe de cette technique s'appuie sur la dissolution du graphite dans des solvants organique comme le méthylpyrrolidone (DMF) ou la N-méthylpyrrolidone (NMP) par l'intermédiaire d'un bain ultrason. Les ondes ultrasons vont créer un état de cavitation défini par la formation de bulles, qui vont pouvoir casser les liaisons de type Van der Waals qui réagit entre les différents plans atomiques dans le graphite. La stabilisation des plans en suspension se fait par le solvant afin d'empêcher leur réaggrégation. Par conséquent, Il est nécessaire d'ajouter une étape de centrifugation afin d'éliminer les particules les plus épaisses.

II.2.2 Élaboration par CVD sur les métaux

Parmi les méthodes utilisées pour la croissance du graphène, on trouve le dépôt chimique en phase vapeur CVD (CVD, Chemical Vapor Deposition) qui s'est avérée être l'une des méthodes les plus prometteuses pour fabriquer des couches de graphène de même taille que le substrat. L'élaboration du graphène peut se faire sur une variété de surfaces métalliques comme les métaux de transition, tel que le Cu, Ni, Ru, et Ir [81–83]. Le principe de la technique est simple : un gaz précurseur carboné (le méthane ou propanol à titre d'exemple) est envoyé à la surface d'un échantillon dans la chambre de croissance avec une pression et débit optimisé. Ce gaz réagit avec la surface du substrat métallique à une température élevée (environ $1000\text{ }^\circ\text{C}$). La molécule du gaz précurseur est adsorbé, puis dissocié sur la surface du métal étudié qui joue le rôle du catalyseur. Les atomes du carbone forment le graphène selon deux mécanismes essentiels qui dépendent de plusieurs paramètres comme la solubilité du carbone dans le substrat. Quand la solubilité est faible (cuivre par exemple), les atomes de carbone fixés sur la surface se réorganisent pour former le graphène d'une façon surfacique. En effet, vu le pouvoir non soluble, les atomes de C ne diffusant pas, ou très peu, sur la surface du métal. Cette méthode favorise la croissance de graphène monocouche, car une fois la surface est recouvert de la première couche, la surface métallique perd son pouvoir catalytique et limite la vitesse de formation de couches supérieures

(Fig.II.5).

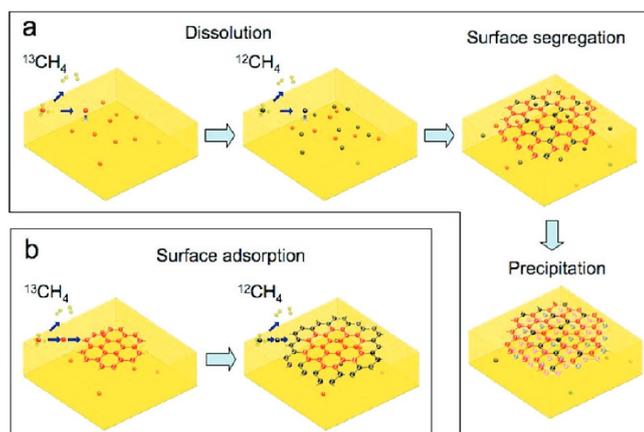


FIGURE II.5 – Schéma représentatif du mécanisme surfacique lors d'une synthèse CVD sur un substrat de cuivre. D'après Li et al. [84].

Dans le cas où la solubilité du carbone est importante (Ni par exemple), le mécanisme de formation du graphène est différent. Les atomes de carbone adsorbés à la surface diffusent dans le volume. Après refroidissement du substrat un phénomène de ségrégation/précipitation des atomes de C à la surface puis nucléation de graphène est produite, à cause de la diminution de solubilité(Fig. II.6).

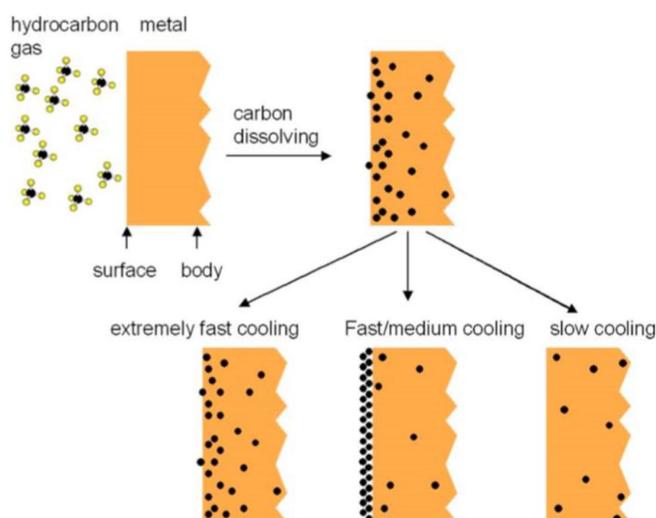


FIGURE II.6 – Schéma de ségrégation/précipitation des atomes de carbone selon la vitesse de refroidissement [83].

II.2.3 Graphène sur SiC

L'élaboration du graphène peut se faire avec une deuxième méthode intéressante, il s'agit de la graphitisation de la surface d'un substrat en SiC à des températures très élevées et dans

un milieu contrôlé. L'observation de la formation de graphite sur des surfaces 6H-SiC(0001) et 6H-SiC(000 $\bar{1}$) a été réalisé pour la première fois par l'équipe de Van Bommel et al [85] en 1975. Le principe de cette technique est très différent des autres méthodes (exfoliation, CVD). En effet, le graphène est ici directement épitaxié et généré à partir du substrat de SiC qui, une fois chauffé à haute température (typiquement de 1000 °C à 1500 °C), il y a sublimation des atomes de silicium. Les atomes de carbone ayant une température de sublimation plus élevée restent sur la surface et se réorganisent pour former des couches graphitiques. La cinétique de ce processus est différente si la sublimation se fait sur la face Si ou sur la face C du SiC.

L'avantage de la graphitisation sur SiC est de pouvoir travailler directement sur le substrat et qu'aucun transfert vers un substrat n'est nécessaire. De plus, l'aire des feuillets de graphène est très large et peut couvrir tout le substrat en choisissant les conditions optimales. Cette méthode d'élaboration est compatible avec les technologies à base de silicium actuelles. Par conséquent, le graphène épitaxié est un excellent candidat pour de futures applications en nanoélectronique.

Dans ce chapitre nous allons caractériser en NC-AFM /KPFM les différentes structures du graphène qui peuvent exister sur la surface après graphitisation, et seront décrits en détails plus loin dans la section II.3.

II.2.3.1 Le carbure de silicium

Structure cristalline du SiC

Le carbure de silicium est un matériau semi-conducteur constitué d'un empilement de bicouches élémentaires alterné de plans de Si et de C (Fig II.7.b). Du point de vue électronique, le carbure de silicium fait partie de la catégorie des matériaux semi-conducteurs à grand gap variant de 2,4 eV (3C-SiC) à 3,3 eV (2H-SiC).

Le SiC cristallise sous plusieurs états appelés *polytypes*. Toutes ces formes allotropiques ont en commun un réseau hexagonal compact d'atomes de silicium (respectivement carbone), la moitié des sites tétraédriques sont occupés de façon ordonnée par les atomes de carbone (respectivement silicium). L'hybridation sp^3 entre les atomes de carbone et de silicium permet de former des sites ayant une géométrie tétraédrique (Fig.II.7.a).

La notation usuelle dite de Ramsdell (voir tableau II.2) est utilisée pour définir un polytype précis dont le nombre correspondant aux nombres de biplans dans la cellule unité suivant l'axe [0001], suivi de l'initial du réseau de Bravais auquel appartient le polytype (C pour cubique, H pour hexagonal et R pour rhomboédrique). Il est d'usage de considérer que chaque structure de SiC peut être décrite comme un empilement de bicouches Si-C de symétrie hexagonale.

Cependant, cette notation ne définit pas précisément la séquence d'empilement. Pour cela, à l'aide des lettres A,B,C on peut définir chaque polytype par la position des plans atomiques. Ces lettres correspondent aux positions d'empilement des plans hexagonaux compact suivant l'axe c . Cependant, pour les polytypes à longue périodicité, cette notation devient compliquée.

La propriété la plus intéressante de ce cristal est sa large bande interdite, plus la largeur de

Notation de Ramsdell	Séquence	Structure
SiC-3C	ABC	Réseau Cubique
SiC-4H	ABCA	Réseau Hexagonale
SiC-6H	ABCACB	Réseau Hexagonale

TABLE II.2 – Notation de Ramsdell pour certains polytypes.

bande est grande plus l'énergie thermique nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à celle de conduction est importante. Sa dissipation facile de chaleur, son fort champ de claquage permet son utilisation dans le domaine de l'électronique de puissance et de hautes fréquences comme les transistors, mais aussi pour la fabrication des diodes lumineuses à large spectre d'émission.

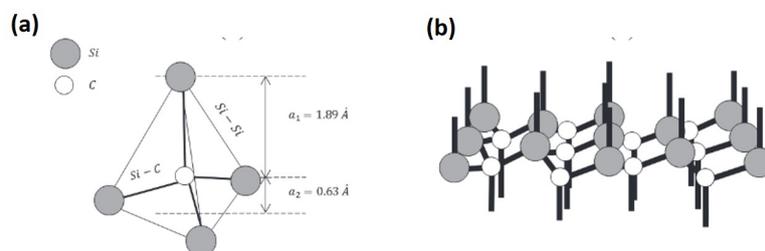


FIGURE II.7 – (a) Représentation de la géométrie du tétraèdre formé par l'atome C et trois atomes de Si. (b) Représentation graphique du bicouche SiC.

Structure du 6H-SiC

Le substrat en 6H-SiC(0001) est composé de 6 bi-couches Si-C (*ABCACB*) et cristallise en un réseau de Bravais hexagonal 3D avec 12 atomes de base (6 atomes de silicium et 6 atomes de carbone (Fig.II.9), où chaque atome de carbone (respectivement silicium) occupe un site tétraédrique entouré par 4 atomes de C (respectivement Si). Les paramètres de maille dans le réseau direct pour le 6H-SiC(0001) ont été obtenues par diffraction de rayons X [86] et les valeurs mesurées sont : $a_{SiC} = b_{SiC} = 3.0813 \text{ \AA}$ et $c_{SiC} = 15.1198 \text{ \AA}$. Chaque biplan Si-C contient un plan d'atomes de Si et un plan d'atomes de C. Les atomes de carbone dans ce biplan forment un réseau hexagonal 2D. La densité planaire des atomes de carbone n_{SiC}^C présents dans ce double plan mixte Si-C est $0.122 \text{ atomes/\AA}^2$.

Lorsqu'on chauffe la surface du 6H-SiC(0001) à des différentes températures, elle développe des reconstructions variées comme : 1×1 , 3×3 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ et $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$, qui apparaît avant la formation du graphène.

II.2.3.2 Graphène épitaxié

Sous vide

La graphitisation du substrat sous vide et à haute température (typiquement 1200°C) permet de former des feuillets de graphène sur la surface du 6H-SiC. Plusieurs chercheurs ont amélioré cette technique de manière contrôlée [87-90]. D'abord, le recuit sous vide du SiC conduit à la

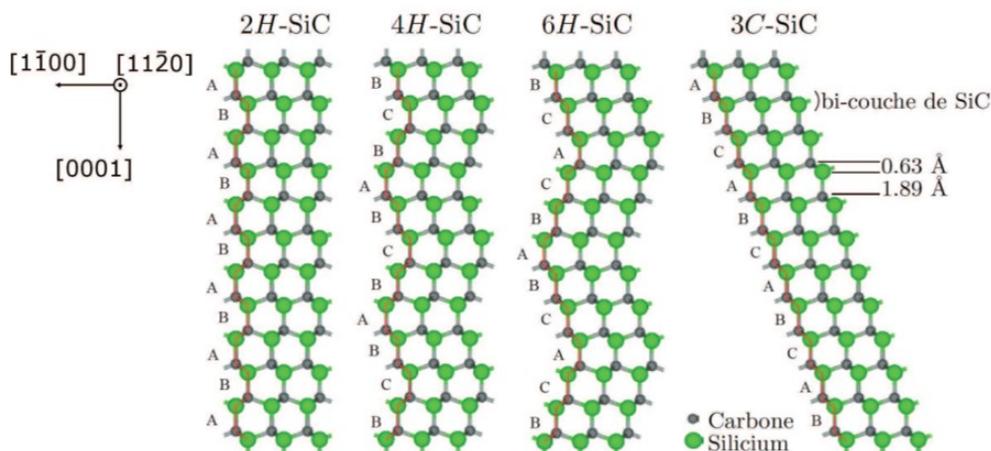


FIGURE II.8 – Représentation en coupe des polytypes de SiC les plus populaires : 2H, 4H, 6H et 3C.

sublimation des atomes de Si. Ensuite, les atomes de C qui restent sur la surface du SiC se réorganisent pour former la couche tampon, appelée dans la littérature "ZLG" (Fig.II.9.a) (ZLG, Zero Layer Graphene). Les atomes de C dans la couche tampon ne sont pas tous découplés du substrat et environ 30% de ces atomes forment des liaisons covalentes avec le substrat d'après les calculs DFT établis par Emstev et al [91, 92] (Fig.II.9.a). En continuant le recuit, une deuxième couche se développe au-dessous de la ZLG initial, c'est cette couche qui a des propriétés électroniques proches du graphène "idéal" nommée "EMLG" (Fig.II.9.b) (EMLG, Epitaxial MonoLayer Graphene). Néanmoins, la qualité des couches obtenues sous ultra-vide est limitée à cause de la présence de petits domaines de graphène d'épaisseurs différentes [81, 89]. En pratique, les recuits se font par bombardement d'électrons, par chauffage résistif du courant direct ou par rayonnement. La température est généralement déterminée avec un pyromètre infrarouge et un thermocouple placé au niveau du disque porte échantillons.

Sous pression atmosphérique d'hydrogène

La couche tampon ZLG perturbe les caractéristiques du monolayer du graphène épitaxié en dessus (EMLG). Afin de réduire l'effet de cette couche tampon sur les propriétés du graphène épitaxié, un traitement à l'hydrogène est donc nécessaire. Riedl et al [93] ont montré qu'il est possible de découpler le graphène du SiC par un procédé d'intercalation de l'hydrogène. En effet, le recuit de l'échantillon dans un environnement d'hydrogène à des pression atmosphériques permet d'introduire des atomes hydrogène à l'interface SiC/ZLG. La ZLG devient alors une couche découplée du substrat avec des propriétés proches de celle du graphène isolé. Cette couche est appelée dans la littérature la "QFMLG" (Fig.II.9.b et .c) (QFMLG, Quasi Free Monolayer Graphene). Les feuillets obtenus avec ce processus d'intercalation ont des propriétés très proches du graphène idéal (relation de dispersion linéaire).

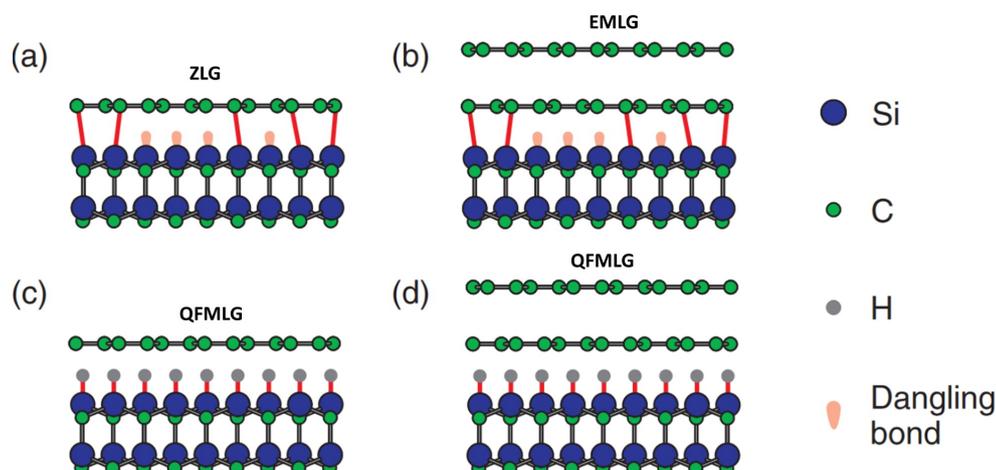


FIGURE II.9 – Représentation en coupe de (a) la ZLG et (b) l'EMLG. Après l'intercalation hydrogène (c) et (d) la ZLG est découplée du substrat et donne naissance à une nouvelle structure "QFMLG". D'après Riedl et al [93].

II.2.4 Terminologie et techniques d'investigation théorique :

II.2.4.1 Les structures associées au graphène sur 6H-SiC(0001)

L'obtention d'une couche de graphène est difficile, les méthodes de synthèse telle que la sublimation du 6H-SiC, permettent d'obtenir un empilement de plusieurs plans. De ce fait, une terminologie spécifique a été établie afin de distinguer entre les différentes structures. Parmi ces structures, on distingue :

- BLG (Bi-layer Graphene) : Pour désigner un empilement de deux couches de graphène. Ce BL peut être libre ou reposant sur un substrat.
- ZLG (Zero layer graphene) ou couche tampon : C'est la structure riche en carbone à l'interface. Environ 30% des atomes de carbone de cette couche forment des liaisons chimiques avec les atomes du substrat SiC.
- EMLG (Epitaxial Mono Layer Graphene) : C'est la couche de graphène qui pousse sur la ZLG, elle est découplée du SiC à travers la ZLG.
- QFMLG (Quasi Free Mono Layer Graphene) : Désigne la couche en suspension sur le substrat du SiC terminée par des atomes d'hydrogène.
- FLG (Few-Layer graphene) : C'est le terme utilisé pour désigner un empilement de deux à cinq plans de graphène.

II.2.4.2 Techniques d'investigation théorique : Calculs DFT

Dans cette partie, nous présentons un calcul de la théorie de la densité fonctionnelle DFT (DFT, Density Functional Theory) dans l'approximation PBE +VdW des deux structures QFMLG et EMLG effectué par Sforzini et al [94]. Ces calculs ont été validés expérimentalement par des mesures NIXSW (NIXSW, Normal Incidence X-ray Standing Wavefield Absorption) par la même

équipe.

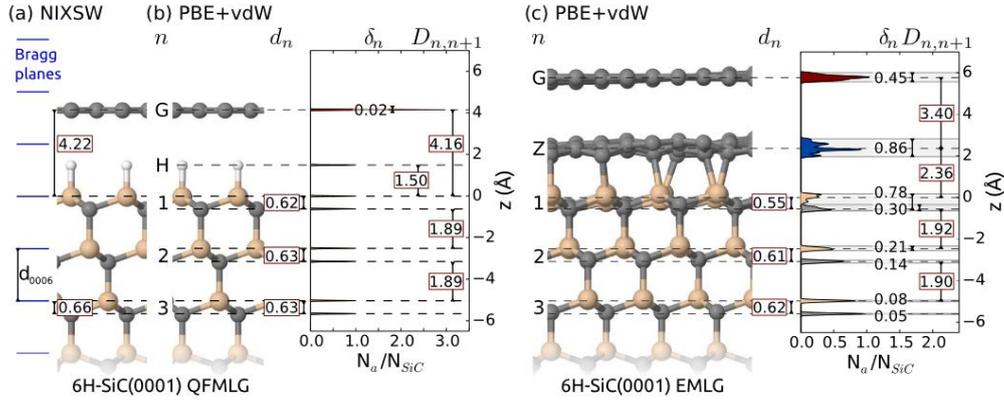


FIGURE II.10 – (a) Les hauteurs d’adsorption mesurées par NIXSW sur la couche QFMLG. Calculs DFT (PBE+vdW) pour (b) la structure QFMLG et pour (c) la structure EMLG sur 6H-SiC(0001). Issue de [94].

La hauteur mesurée théoriquement entre la QFMLG et le plan SiC en dessous, est de 4.16 ± 0.06 Å (Fig.II.10.a et .b) en bon accord avec la hauteur mesurée par NIXSW (4.22 ± 0.06 Å). Les ondulations de la couche de graphène sont très faibles (0.02 Å), ceci montre bien que la couche est découplée du substrat par les atomes d’hydrogène. La hauteur théorique mesurée entre l’EMLG et la ZLG est 3.40 ± 0.06 Å (Fig.II.10.c). La rugosité de la couche EMLG est très importante (0.45 Å), ceci est due à l’effet de la ZLG en dessous. Cette dernière est fortement liée au substrat par des liaisons covalentes (environ 30% des atomes de carbone sont liés au substrat), on peut aussi déduire la hauteur de la ZLG par rapport à la première couche SiC qui vaut 2.36 Å.

Toutes les mesures NC-AFM/KPFM réalisée au cours de la thèse seront comparées avec ces hauteurs calculées en DFT et validées expérimentalement par les mesures NIXSW pour caractériser les différents types de graphène.

La croissance du ZLG, EMLG ou QFMLG peut se faire sur une grande terrasse ou sur une marche SiC, dans la figure II.11 on a classé toutes les configurations possibles de ces structures sur SiC avec les mesures des hauteurs correspondantes.

II.3 Caractérisation NC-AFM/KPFM des échantillons de graphène épitaxié

Dans cette section, une série d’échantillons de 6H-SiC (0001) graphitisés vont être caractérisés sous UHV par la microscopie à force atomique en mode non-contact et la microscopie à sonde Kelvin. Ces échantillons ont été élaborés par sublimation 6H-SiC(0001) à haute température et fournie par le start-up GPNT de Barcelone.

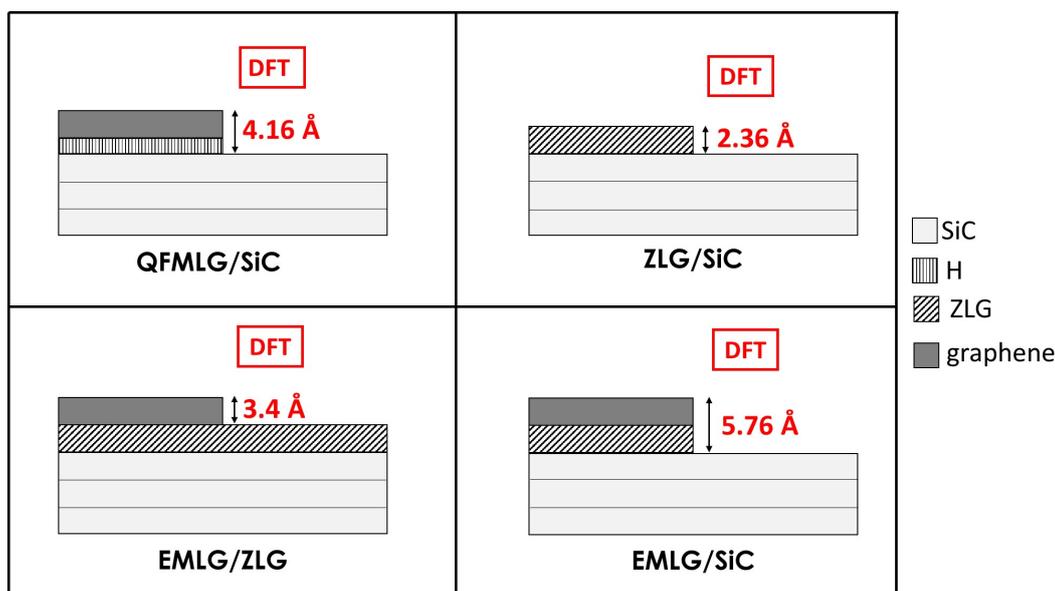


FIGURE II.11 – Illustration des différents configurations possibles avec les hauteurs correspondantes trouvées par calculs DFT de Sforzini et al [94].

II.3.1 Caractérisation AFM à l'aire des échantillons

La surface du SiC a été d'abord caractérisé en AFM à l'aire au sein du GPNT. La figure II.12.a présente une image topographique à grande échelle ($30 \mu\text{m}$), qui montrent que la surface de l'échantillon est composée de plusieurs terrasses de largeurs inférieures à $4 \mu\text{m}$. L'image de phase sur la même figure montre que la surface est composée de deux matériaux ayant une composition chimique différente. La hauteur de ces marches varie entre 9 nm et 21 nm. À petite échelle (Fig.II.12.c) l'AFM révèle l'existence de marches de hauteur inférieure à 0.8 \AA difficile à caractériser avec précision.

II.3.2 Caractérisation NC-AFM/KPFM de la surface sous ultra-vide

Après avoir dégazé les échantillons dans le four MBE à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, une première caractérisation NC-AFM/KPFM à grand champs a été réalisée pour tirer une idée générale sur la surface du 6H-SiC(0001). Sur ces images, on peut reconnaître le graphène et le SiC. En effet, le graphène présente une surface de faible rugosité (lisse) sur les images topographiques par rapport au SiC (rugueux) (Fig.II.13). La coupe topographique réalisée sur l'image NC-AFM montre l'existence de trois marches de hauteurs différentes ainsi que la difficulté rencontrée d'extraire la hauteur sans ajustement (Fig.II.13.b). En plus, les images Kelvin (Fig.II.13.c) montrent que la surface du graphène est homogène alors qu'il n'en est pas pour le SiC (présence de deux atomes Si et C sur un plan SiC de la surface).

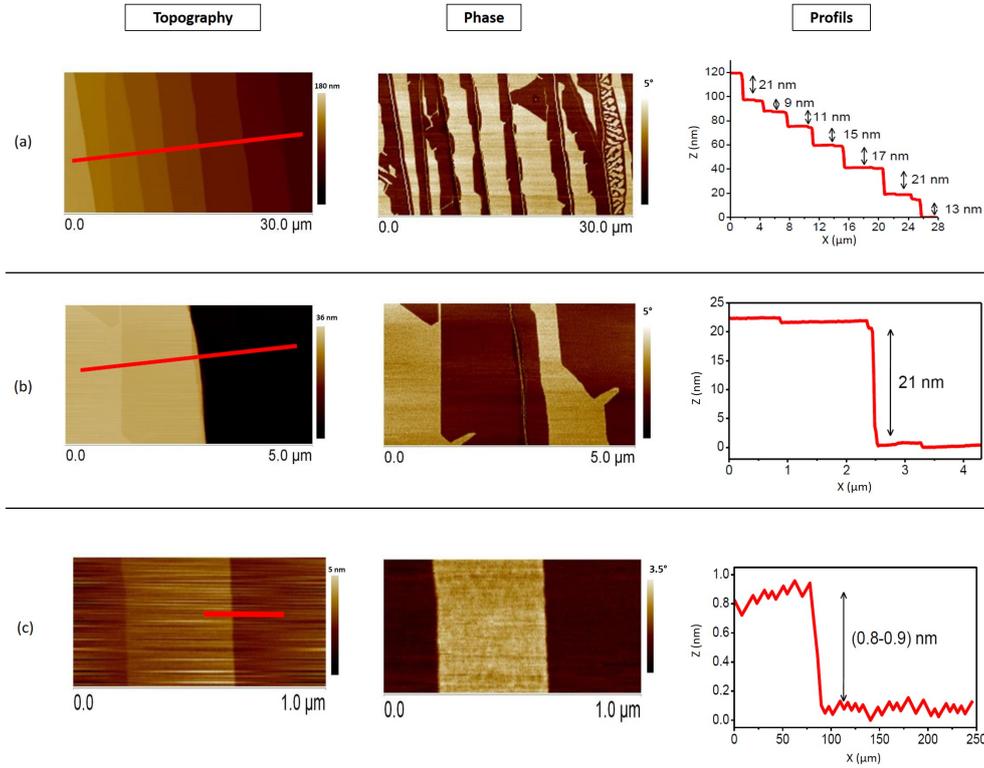


FIGURE II.12 – Images AFM à l'aire de la surface du graphène épitaxié sur SiC(0001). (a) (b) (c) Images topographique et de phase de la surface à différentes échelles (resp. $30\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$) .

II.3.3 Caractérisation RHEED de la surface

Afin d'identifier le graphène sur la surface, une caractérisation RHEED a été réalisée dans la MBE. L'analyse des images RHEED nous a permis de trouver le paramètre de maille du SiC et du graphène selon les deux directions cristallographiques $[010\bar{1}]$ (Fig.II.14.a) et $[210\bar{3}]$. Pour obtenir tous les raies de diffraction caractéristiques du graphène et du SiC, nous avons enregistré une vidéo RHEED et ensuite nous avons additionné les différentes images de la vidéo.

Direction $[010\bar{1}]$

Le tableau II.14.b représente les distances relatives $d = 1/a$ dans le réseau réciproque et les distances équivalentes a dans le réseau direct, ainsi que les incertitudes sur les mesures. Les raies 2 et 6 correspondent à une tache de diffraction d'ordre 2, on moyennant les valeurs du paramètre de maille dans le réseau direct, on trouve : $a_{\text{Graphene}} = 2.465 \pm 0.066\ \text{Å}$ pour le graphène. Les raies 1 et 7 correspondent au paramètre de maille du SiC : $a_{\text{SiC}} = 3.061 \pm 0.07\ \text{Å}$.

II.3.4 Mesure des hauteurs par ajustement

Afin de déterminer les hauteurs mesurées en NC-AFM/KPFM, nous avons utilisé la fonction $topo(x)$ donnée par l'équation II.7 afin de réaliser des fits non-linéaires sur plusieurs profils topographiques, ensuite on réalise un fit gaussien sur chaque profil dans le but de déterminer

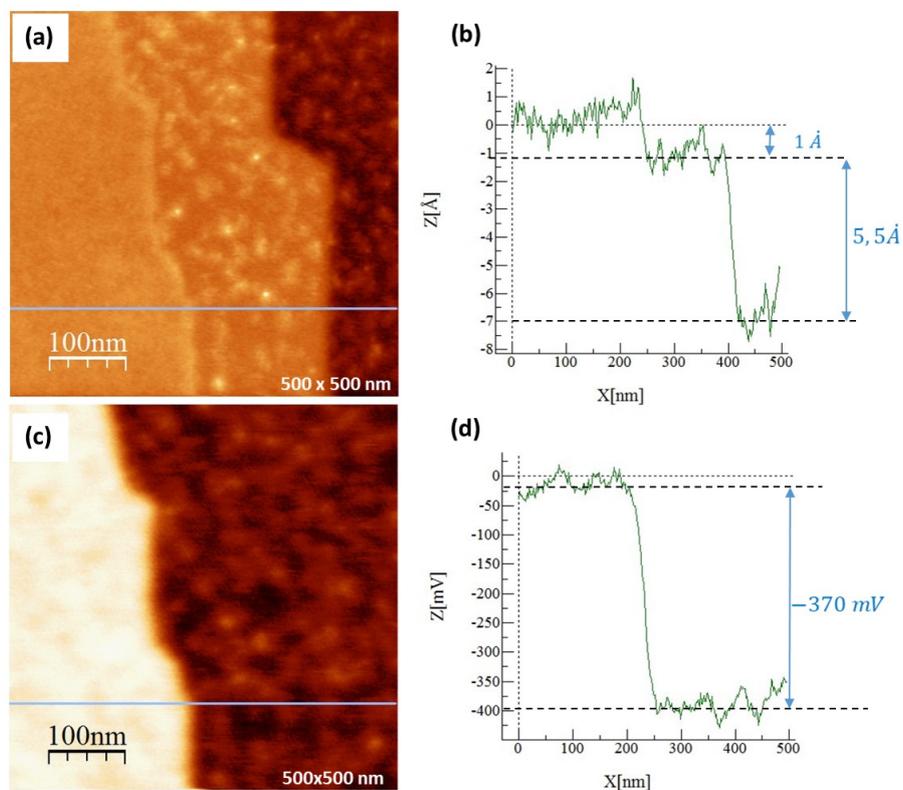


FIGURE II.13 – (a) Image NC-AFM de la surface du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) sous UHV. (b) Coupe topographique montrant l'existence de trois marches de hauteurs différentes. (c) Image KPFM de la surface du graphène (à gauche) et SiC (à droite). (d) Coupe réalisée sur l'image KPFM.

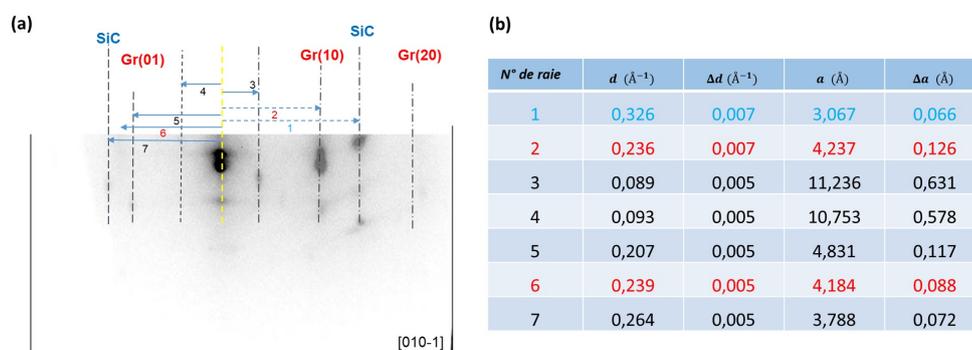


FIGURE II.14 – (a) Image RHEED de la surface élaborée par sublimation Si dans la direction $[010\bar{1}]$. (b) Analyse des raies et détermination des paramètres de maille du graphène.

l'histogramme des hauteurs. La précision en utilisant cette méthode est d'environ 0.23 \AA .

$$topo(x) = b(x) + |h_i| \sum_1^n sign(h_i) \times \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \times arctan \frac{x - x_i}{r} \right] \quad (\text{II.7})$$

h_i est la hauteur de la marche, $b(x)$ le fond topographique, x_i la coordonnée de la marche, et r l'élargissement de la marche.

La figure II.15 montre une représentation graphique de la fonction $topo(x)$ et un exemple du fit sur une marche quelconque de l'échantillon.

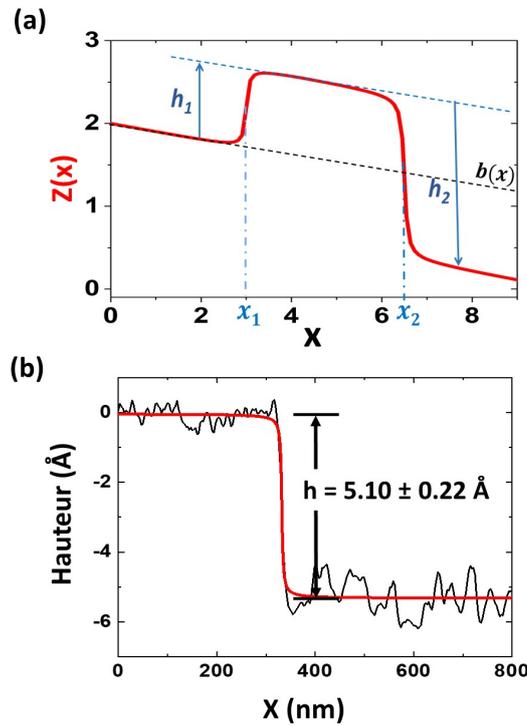


FIGURE II.15 – (a) Représentation graphique de la fonction $topo(x)$ utilisée pour réaliser des fits non-linéaires. (b) Un exemple du fit sur une marche.

II.3.5 Mesures NC-AFM/KPFM sous UHV et identification des structures

La surface des échantillons a été caractérisée en NC-AFM couplé au KPFM dans un environnement UHV. Le but est d'extraire les marches d'une hauteur inférieure à 1 nm. À partir de cette hauteur, on peut identifier le type de graphène. Le travail de sortie est extraite simultanément et permet de confirmer cette identification structurale.

II.3.5.1 Caractérisation NC-AFM/KPFM de la marche 1

La surface des échantillons présente plusieurs marches de hauteurs différentes, afin d'identifier le type du graphène épitaxié sur SiC. L'imagerie NC-AFM dans la figure II.16.a montre une

marche qui sépare deux régions sur la surface de rugosité différente. Une coupe topographique a été réalisée dans la figure II.16.b et en utilisant le fit à l'aide de la fonction $topo(x)$ on trouve que la hauteur de cette marche est de $5.1 \pm 0.22 \text{ \AA}$. En faisant une étude statistique sur toutes les coupes topographiques possibles le long de cette marche, on trouve l'histogramme des hauteurs représentées sur la figure II.16.c. Un fit gaussien permet d'extraire la hauteur de la marche, qui vaut $5.15 \pm 0.22 \text{ \AA}$.

À l'aide du microscope à sonde Kelvin, on obtient simultanément une cartographie de la surface avec la topographie. La figure II.16.e montre deux contrastes pour les deux régions, ce qui signifie qu'il s'agit bien de deux zones de composition chimique différente. Le potentiel de contact CPD (CPD, Contact Potentiel Difference) mesuré entre les deux terrasses est d'environ $-372 \pm 10 \text{ mV}$ (Fig.II.16.f).

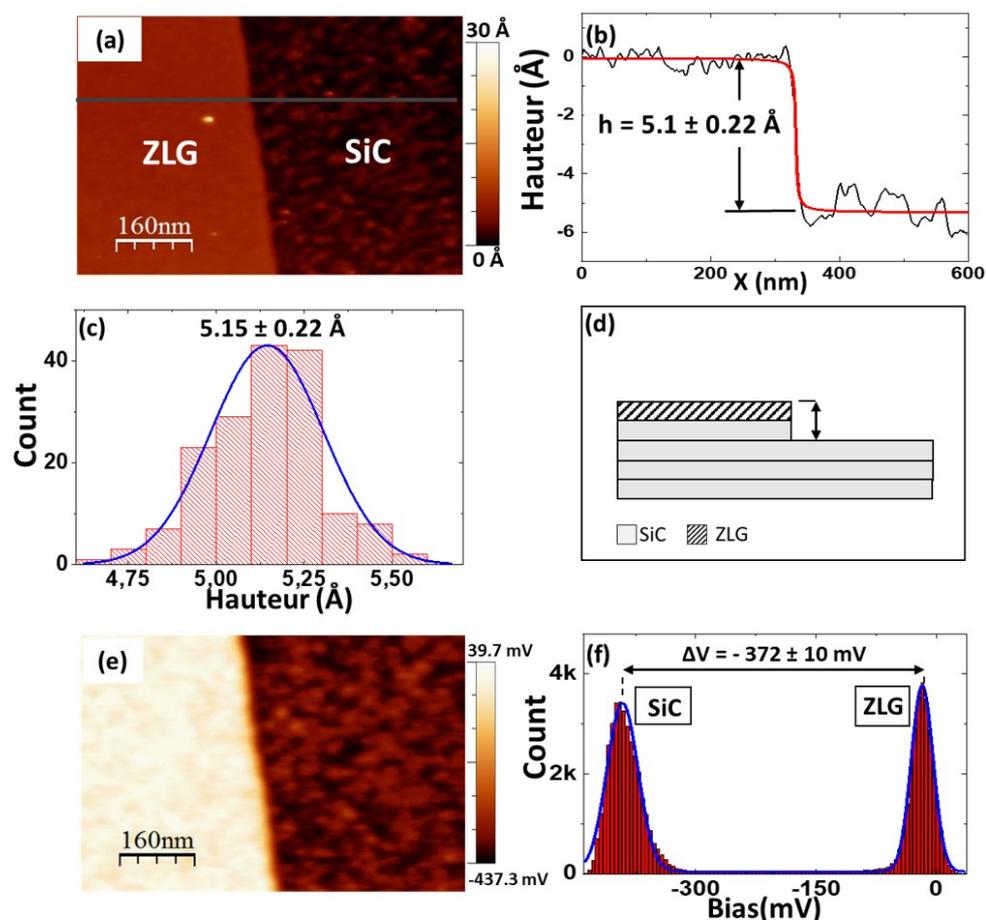


FIGURE II.16 – (a) Image NC-AFM de la surface. (b) Une coupe topographique (noir) et son fit avec la fonction $topo(x)$ (en rouge). (c) Histogramme des hauteurs avec un fit gaussien (en bleu) (d) Représentation schématique de la structure ZLG/6H-SiC. (e) Cartographie KPFM de la surface. (f) Histogramme des potentiels Kelvin.

II.3.5.2 Discussion

En comparant la hauteur trouvée pour cette marche ($5.15 \pm 0.22 \text{ \AA}$) avec les résultats théoriques de Sforzini et al [94], on en déduit que cette valeur correspond à la hauteur mesurée entre la ZLG posée sur une marche de SiC (2.53 \AA). On peut alors déduire en soustrayant la valeur de la marche SiC à la valeur trouvée, on déduit la hauteur de la ZLG, qui vaut $2.62 \pm 0.5 \text{ \AA}$, en bonne corrélation avec les données expérimentales obtenues par XSW-XPS [95] ($2.4 \pm 0.5 \text{ \AA}$) et STM [96] ($2.6 \pm 0.5 \text{ \AA}$). Le travail de sortie de la ZLG est évalué en utilisant la relation : $V^* = \frac{\phi_{pointe} - \phi_{chantillon}}{q}$. Le ϕ_{pointe} a été mesurée sur une surface HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) sous UHV et en utilisant plusieurs pointes métalliques. On a trouvé que la valeur moyenne du travail de sortie de la pointe vaut $\approx 4.4 \text{ eV}$. Le travail de sortie de la ZLG est alors déduit et donne $4.417 \pm 0.05 \text{ eV}$.

II.3.5.3 Caractérisation NC-AFM/KPFM d de la marche 2

L'imagerie NC-AFM sur d'autres zones de la même surface (Fig.II.17.a) a révélé une autre structure intéressante. Sur la figure II.17.a nous observons une marche entre deux régions de contraste KPFM différent (Fig.II.17.e). Un fit non-linéaire avec la fonction $topo(x)$ sur chaque pixel de l'image permet d'obtenir l'histogramme des hauteurs représenté dans la figure II.17.c. On déduit alors que la hauteur de la marche est de $4.09 \pm 0.11 \text{ \AA}$. Le CPD entre les deux régions est $205 \pm 10 \text{ mV}$. En utilisant le travail de sortie de la pointe métallique, on déduit le travail de sortie de la zone ayant un contraste brillant est de $4.417 \pm 0.05 \text{ eV}$.

II.3.5.4 Discussion

Cette hauteur de marche mesurée en NC-AFM est très proche de la valeur trouvée par les calculs DFT (4.16 \AA) [94] et par les mesures NIXSW ($4.22 \pm 0.06 \text{ \AA}$) qui correspond à la distance qui sépare une QFMLG du SiC terminé par des atomes d'hydrogène. Notons que la hauteur entre les atomes d'hydrogène et le SiC n'est pas détecté par une pointe nc-AFM. Le travail de sortie de la QFMLG est déduit de la même manière en utilisant une pointe métallique (4.4 eV), on trouve $4.63 \pm 0.05 \text{ eV}$ en accord avec le résultat trouvé par la spectroscopie de fluorescence résolu en temps et en espace (4.65 eV) [97] et la spectroscopie par sonde Kelvin [98] ($4.76 \pm 0.05 \text{ eV}$).

II.3.5.5 Caractérisation NC-AFM/KPFM de la marche 3

Une troisième marche a été trouvée (Fig II.18.a) sur la surface. Après la réalisation des fits sur chaque coupe topographique, on trouve l'histogramme des hauteurs (Fig.II.18.c) La mesure de la hauteur donne une valeur de $6.86 \pm 0.14 \text{ \AA}$. Les deux régions ont un contraste KPFM similaire, ce qui montre que la surface est homogène (même composition chimique). Le CPD de cette région donne une valeur de $-429 \pm 50 \text{ mV}$.

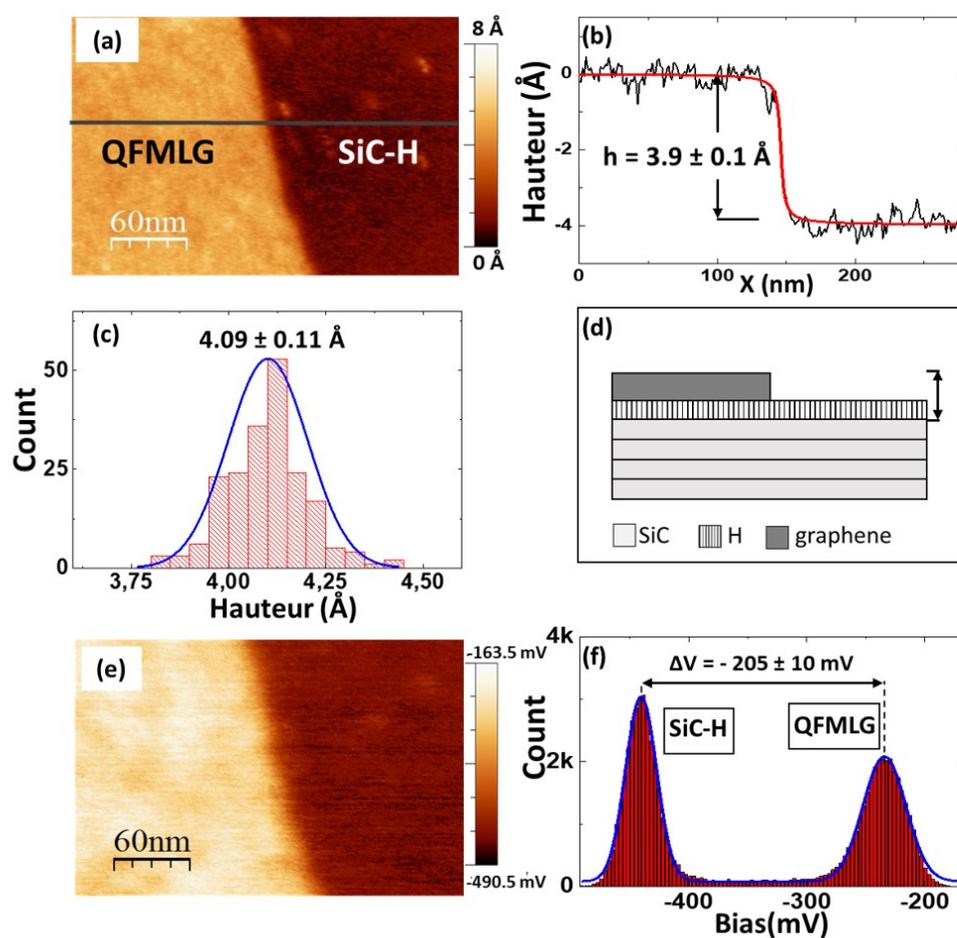


FIGURE II.17 – (a) Image NC-AFM de la surface. (b) Une coupe topographique (noir) et son fit avec la fonction $\text{topo}(x)$ (en rouge). (c) Histogramme des hauteurs avec un fit gaussien (en bleu) (d) Représentation schématique de la structure QFMLG/6H-SiC terminée par des atomes d'hydrogène. (e) Cartographie KPFM de la surface. (f) Histogramme des potentiels Kelvin.

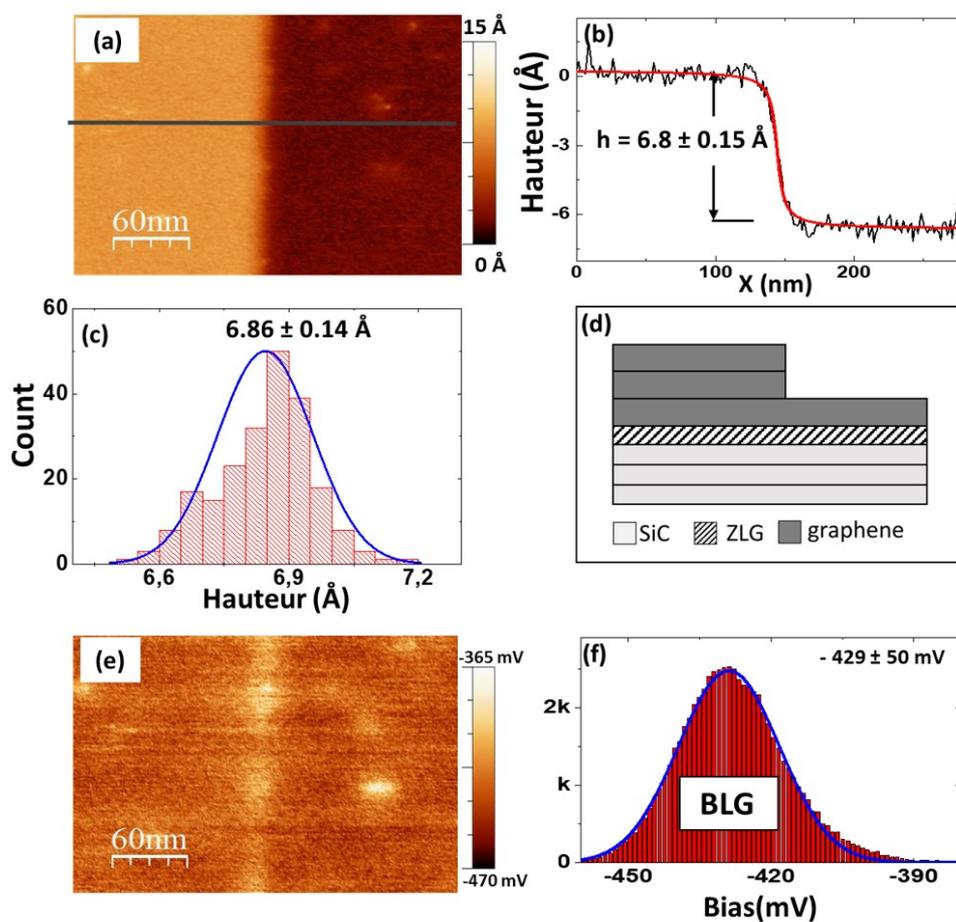


FIGURE II.18 – (a) Image NC-AFM de la surface. (b) Une coupe topographique (noir) et son fit avec la fonction topo (x) (en rouge). (c) Histogramme des hauteurs avec un fit gaussien (en bleu) (d) Représentation schématique de la structure BLG/ZLG. (e) Cartographie KPFM de la surface. (f) Histogramme des potentiels Kelvin.

II.3.5.6 Discussion

La hauteur de cette marche est attribuée à l'empilement de deux couches de graphène suspendues sur la couche tampon (ZLG). La légère différence entre notre mesure et les mesures calculées entre deux plans de graphène dans le graphite (6.7 Å) est due à l'effet des forces Van Der Waals exercé par les autres couches de graphène dans le graphite.

II.3.6 Caractérisation NC-AFM/KPFM des nano-îlots de graphène

Une autre série d'échantillons élaborés par CVD ont été fournis par le laboratoire du CRHEA. Le processus de fabrication du graphène a été largement étudié par l'équipe d'Adrien Michon [99]. L'échantillon fut ensuite caractérisé en NC-AFM/KPFM sous UHV, et on utilisant les hauteurs d'adsorption et les travaux de sorties mesurés pour les grandes marches, on a pu identifier la nature de ces îlots.

II.3.6.1 Caractérisation et discussion

L'image AFM II.19 à l'air ambiante et à grande échelle montrent la croissance des nano-îlots de graphène synthétisés sur des substrats de SiC avec une densité d'environ un nano-îlot par micromètre carré. Tous les nano-îlots semblent isolés avec des dimensions typiquement inférieures à 100 nm.

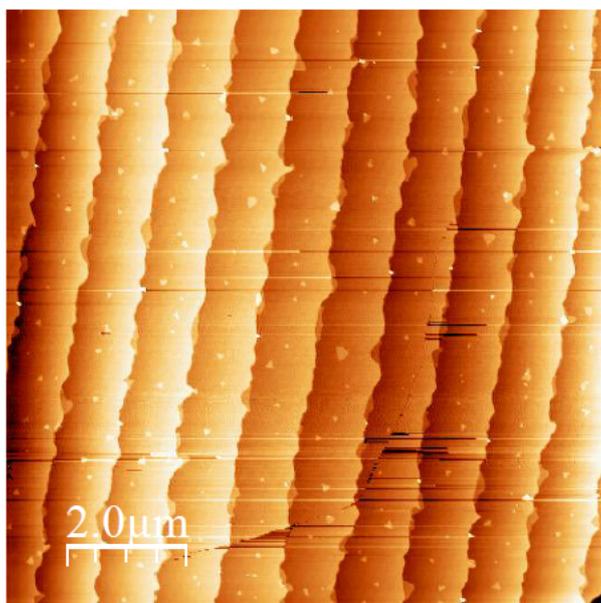


FIGURE II.19 – Image AFM à grand champ des nano-îlots de graphène élaborés par CVD.

Les techniques de spectroscopie utilisées dans la littérature pour identifier les marches sont inutiles pour explorer le type des nano-îlots à cause de leurs petites tailles (≈ 60 nm). Le NC-AFM couplé au KPFM reste alors un outil puissant pour caractériser les nano-îlots en combinant les informations données par les hauteurs et les travaux de sortie des différentes structures. La figure II.20.a montre un nano-îlot de graphène sur du SiC et une marche avec leurs images KPFM. À partir de l'image topographique de l'îlots (Fig.II.20.c) nous pouvons constater que la taille des îlots est d'environ 60 nm^2 . La hauteur d'adsorption est de $3.69 \pm 0.11 \text{ \AA}$, cette hauteur correspond à la distance entre une couche de graphène suspendue sur la ZLG comme illustré sur la figure II.20.f. En comparant le CPD de la zone brillante avec celle trouvée dans la marche 1 discutée dans la section précédente, on peut déduire que l'îlot représentée sur la figure II.20.c croit sur une terrasse de ZLG. La courbe noir sur la figure II.20.d correspond à une coupe

topographique et son fit (rouge) avec la fonction $\text{topo}(x)$. L'analyse ligne par ligne de toutes les coupes topographiques possibles permet de trouver l'histogramme des hauteurs (Fig II.20.e). L'image KPFM II.20.b réalisée à grand champ permet de distinguer les grandes terrasses (ZLG et SiC) alors que la figure à petite échelle (Fig.II.20.g et Fig.II.20.h) est difficile à interpréter à cause des contaminations observées sur les bords de l'îlot.

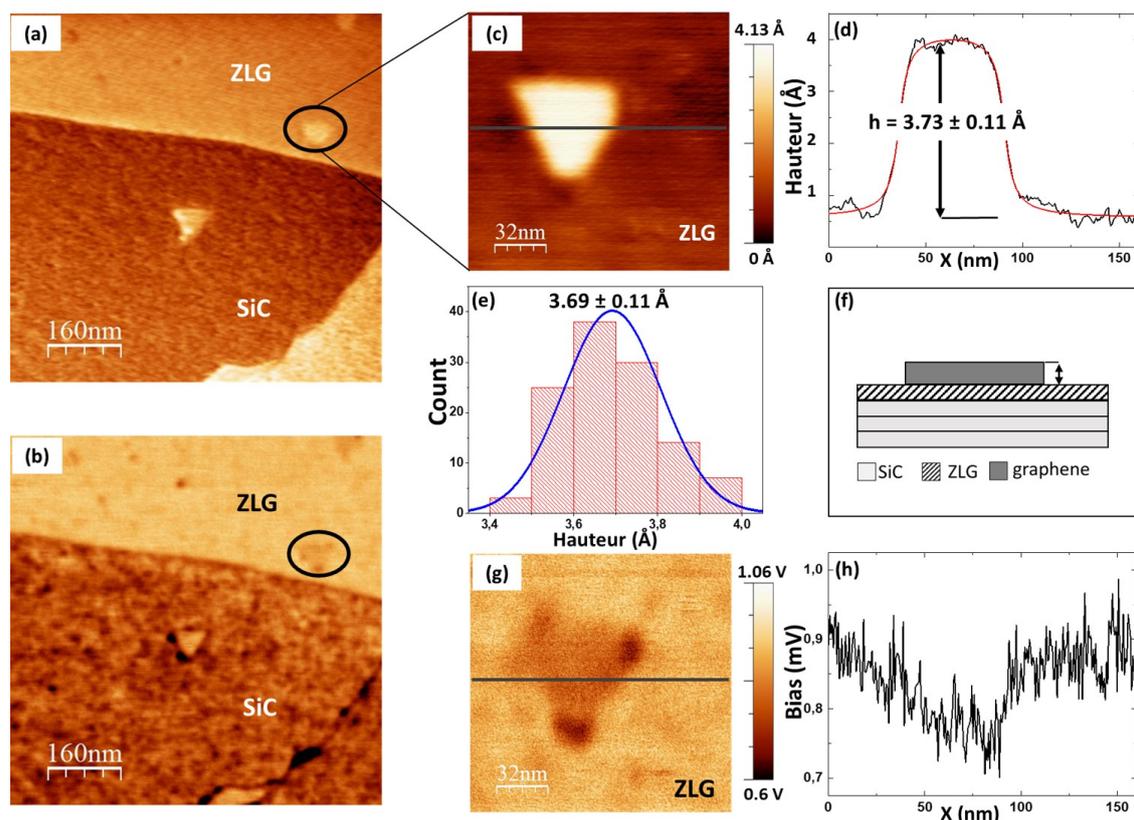


FIGURE II.20 – (a) Image NC-AFM ($600 \times 600 \text{ nm}^2$) de la surface de l'échantillon.(b) Image KPFM de la surface à grand champ. (c) Image NC-AFM de l'îlot($150 \times 150 \text{ nm}^2$). (d) Coupe topographique de l'îlot (noir) et son fit avec la fonction $\text{topo}(x)$ (rouge). (e) Histogramme des hauteurs réalisées sur l'îlot. (f) Représentation schématique de la structure identifiée. (g) Image KPFM de l'îlot ($150 \times 150 \text{ nm}^2$). (h) Coupe KPFM sur l'îlot.

II.4 Conclusion

En combinant la microscopie à force atomique en mode non-contact avec la microscopie à sonde Kelvin dans un milieu UHV, on a mesuré la hauteur d'adsorption et le travail de sortie des différentes structures du graphène. L'analyse des profils topographiques de chaque marche nous a permis d'identifier quatre structures avec une précision sub-nanométrique : la couche tampon (ZLG), la QFMLG, et la BLG. On a trouvé une hauteur de $2.62 \pm 0.22 \text{ \AA}$ pour ZLG, $4.09 \pm 0.11 \text{ \AA}$ pour la QFMLG et $6.8 \pm 0.14 \text{ \AA}$ pour une bi-couche de graphène. La cartographie KPFM nous a permis d'accéder aux propriétés électroniques de ces structures. On a mesuré un travail

de sortie de 4.417 ± 0.22 eV pour la ZLG, 4.630 ± 0.05 eV pour la QFMLG et 4.828 ± 0.05 eV pour la BLG.

Pour l'échantillon préparé par CVD, on a identifié des nano-îlots de dimension inférieure à 60 nm épitaxiés sur des terrasses de SiC et de ZLG. La hauteur d'un îlot est de 3.69 ± 0.11 Å et correspond à la hauteur entre une couche de graphène suspendue sur la couche tampon ZLG. Cette mesure locale est très difficile en utilisant les techniques de spectroscopie usuelles à cause de la dimension des îlots (<60 nm).

Le tableau II.3 regroupe les différents résultats des hauteurs et travaux de sortie trouvés lors des mesures nc-AFM/KPFM pour la QFMLG et la ZLG comparés aux valeurs trouvées dans la littérature :

<i>Type</i>	Expériences		Références			
	Hauteur (Å)	Travail de sortie (eV)	Hauteur (Å)			
ZLG	2.62 ± 0.22	4.42 ± 0.05	2.6 ± 0.4	[96]		
			2.4 ± 0.5	[95]		
			2.36	[94]		
QFMLG	4.09 ± 0.11	4.63 ± 0.05	4.16	[94]	4.65	[97]
			4.22 ± 0.06	[94]	4.79 ± 0.05	[98]

TABLE II.3 – Comparaison entre les valeurs de la hauteur et travail de sortie trouvés dans la littérature et ceux trouvés dans les mesures nc-AFM/KPFM.

Nos résultats fournissent une méthode fiable et directe pour identifier les nano-îlots de graphène sur des surfaces isolantes, qui peuvent jouer le rôle des nano-pads bidimensionnels pour les futurs transistors moléculaires.

Chapitre III

Croissance et Caractérisation

NC-AFM/KPFM du silicène épitaxié sur graphène/SiC

Introduction

Après avoir caractérisé les nano-pads en graphène, une question s'est naturellement posée : pourquoi ne pas essayer la croissance des nano-pads en silicène sur graphène. Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter une sélection des travaux rapportés dans la littérature, ce qui permet de construire le contexte de notre travail sur le silicène. Après une discussion générale sur les premières prédictions théoriques des monocouches de Si métastables, nous nous concentrons sur les études concernant la tentative de synthèse de l'allotrope bidimensionnel du Si sur substrat de graphène. Enfin, nous allons présenter nos travaux de recherches sur la possibilité de croissance de silicène sur un substrat inerte tel que le graphène sur 4H-SiC.

III.1 Introduction au silicène

Le silicène est l'analogie du graphène avec des atomes de silicium. Ce nouveau matériau bi-dimensionnel arbore une structure hexagonale similaire au graphène. Il a été montré qu'une structure stable nécessite une sortie du plan de certains atomes. Il est à noter qu'avant la découverte du silicène, des mesures de photo-émission sur des nano-rubans de silicène ont mis en évidence des propriétés électroniques du même type que le graphène [100–102].

Takeda et Shiraishi [103] ont été les premiers à étudier théoriquement la possibilité d'un arrangement 2D des atomes de Si, au moyen des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En utilisant l'analogie qui existe avec l'arrangement hexagonal des atomes de C dans le graphite, ils ont supposé qu'une monocouche de Si pouvait posséder le même arrangement hexagonal, comme illustré sur la figure III.1.

Comme le silicium n'est pas connu pour former une hybridation de type sp^2 plates, les calculs sont maintenus en considérant que les deux atomes non équivalents situés sur le côté de la cellule unitaire, "A" et "B", de se relaxer hors du plan. Takeda et Shiraishi ont trouvé que la structure la plus stable correspond à un réseau hexagonal d'atomes de Si à faible structure alternée et que la configuration plane est énergétiquement défavorable. Ils ont rapporté également que la structure en équilibre a un paramètre de maille $a = 3.855 \text{ \AA}$ et une alternance de $\Delta = 0.53 \text{ \AA}$. Cette alternance est sensiblement différente de celle trouvée dans un plan de Si(111), dans lequel le déplacement vertical des atomes de Si est égal à $\Delta = 0.78 \text{ \AA}$. Cette différence est attribuée au caractère mixte des orbitales $sp^2 - sp^3$ dans une monocouches de Si.

Malgré les résultats intéressants présentés dans les travaux de Takeda et Shiraishi, le silicène, terme qui a été inventé par Guzmán-Verri et Lew Yan Voon en 2007 [105], a été ignoré pendant plus d'une décennie. Ces résultats intéressants ont été reproduits pour la première fois en 2009 par Cahangirov et al [106]. Dans leur travail, ils ont trouvé une valeur de Δ proche de celle déjà rapportée, c'est-à-dire $\Delta = 0.44 \text{ \AA}$. Dans ce travail la stabilité de la structure hexagonale déformée a été étudiée en détail en calculant les modes de vibration pour la structure planaire et la structure alternée.

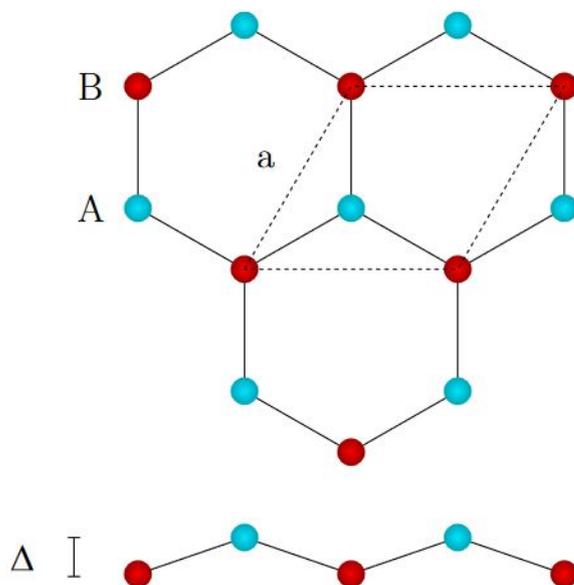


FIGURE III.1 – Vue de dessus et vue latérale de la structure hexagonale prédite pour le silicène libre. "A" et "B" désignent les deux sites non équivalents dans la cellule unitaire du silicène, le paramètre Δ caractérise la structure alternée du silicène, et "a" est le paramètre de la cellule unitaire (losange en pointillés) [104].

D'autre part, Cahangirov et al [106] ont calculé les modes de vibration pour les structures planes et déformées. Sur la figure III.2 on trouve toutes les branches optiques et acoustiques pour la structure alternée avec des fréquences positives, alors que le mode ZO (mode optique hors du plan) de la structure planaire présente des fréquences imaginaires près du point γ .

Le mode ZO correspond au déplacement des atomes "A" et "B" hors du plan dans des directions opposées, et la fréquence négative pour le mode ZO est la signature de l'instabilité de la structure plane, par contre, l'absence de fréquences négatives pour la forme légèrement alternée montre la méta-stabilité de la structure alternée. Désormais, chaque fois qu'on nomme la forme libre FS (FS, Free Standing) du silicène, on fait toujours référence à la structure alternée, sauf indication contraire. Néanmoins, cette forme allotropique 2D légèrement alternée du silicium est moins stable que sa forme brute, comme on peut le déduire à partir de leurs énergies de cohésion 5,16 (FS silicène) et 5,41 (Si massif) eV par atome [106].

Dans le même travail, Cahangirov et al ont également discuté les propriétés électroniques du FS silicène. Dans la figure III.3, la structure de bande électronique a été rapportée ainsi que la densité d'état (DOS) du FS silicène. De même que pour le graphène, les bandes π et π^* se croisant au point $K - K'$ de la zone de Brouillon au niveau de Fermi ($E = 0$) présentent un caractère semi-métallique. Près du croisement, les deux bandes ont une dispersion linéaire, ce qui signifie que les porteurs de charges se comportent comme des fermions de Dirac sans masse. Il est possible d'estimer la vitesse de Fermi, en faisant un fit linéaire des bandes π et π^* :

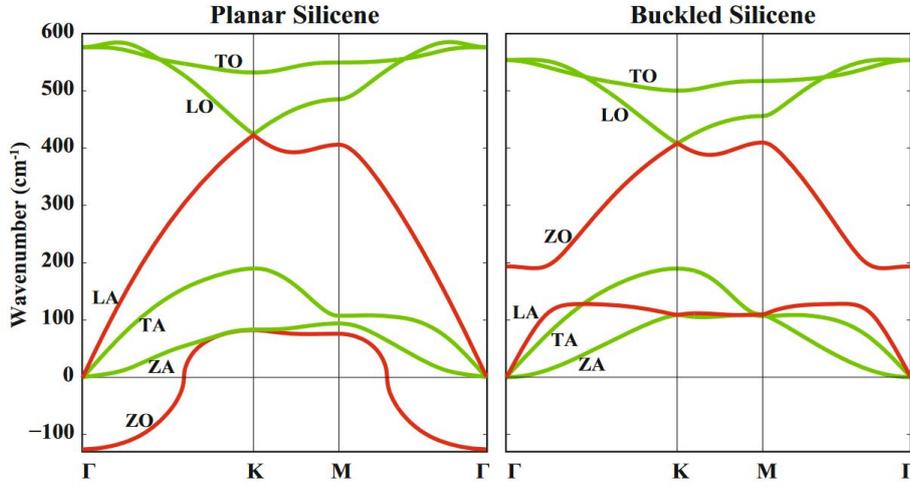


FIGURE III.2 – Phonons du silicène planaire et alterné. Les modes acoustiques et optiques hors plan, transversaux et longitudinaux sont désignés par ZA, TA, LA, ZO, TO et LO, respectivement. Les modes LA et ZO changent de manière significative lors de la transformation structurale. Ces modes sont représentés par des lignes rouges pour attirer l’attention sur ce changement. D’après [107]

$$v_F = \frac{E(q)}{\hbar|q|} \quad (\text{III.1})$$

q est le vecteur d’onde électronique, E est l’énergie et \hbar est la constante de Planck réduite. En procédant ainsi, Cahangirov et al ont obtenu $V_f \approx 10^6 \text{m/s}$, comparable à la vitesse de Fermi mesurée dans le graphène.

D’autres propriétés intéressantes ont été prédites pour le silicène. Par exemple, comme le Si présente un couplage spin-orbite plus important que le carbone, respectivement 0,036 eV et 0,008 eV [108], il a été supposé que le silicène pourrait présenter un effet Hall quantique [109, 110].

Toutes ces prédictions théoriques sur le silicène ont lancé la quête pour sa réalisation expérimentale. Peu de temps après la publication des prédictions sur les propriétés du silicène, la synthèse réussie des structures de Si 1D et 2D a été annoncée sur plusieurs substrats, par exemple Ag(110) [101, 111], Ag(111) [102, 112], ZrB₂(0001) [113], HOPG [114, 115] et MoS₂ [116]. Dans les sections suivantes, nous discutons les observations expérimentales rapportées pour la croissance du silicène sur certains de ces substrats.

III.2 Principales méthodes de synthèse du silicène

La première preuve de l’existence d’une monocouche de silicium aux propriétés optiques anormales (absorbance optique à 280 nm et pic de photoluminescence à 434 nm) a été donnée en utilisant l’exfoliation chimique du disiliciure de calcium ($CaSi_2$) avec du chlorhydrate de propylamine

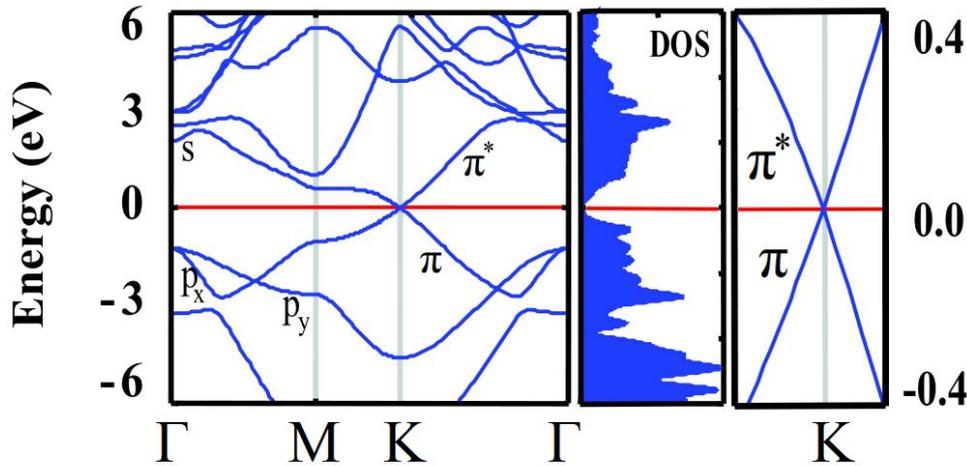


FIGURE III.3 – Structure des bandes et la densité d'états (DOS) du silicène FS. Un agrandissement de la structure de bande autour du point K est également montré, dans lequel le croisement linéaire des bandes π et π^* est visible. D'après le travail de Cahangirov et al [106].

($C_3H_{10}CLN$) [117,118]. Cependant, il a été rapporté que contrairement au graphène, le silicène ne peut pas être obtenu par exfoliation mécanique [101]. Le silicène doit alors être déposé par épitaxie par MBE [119] ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [120]. Les études sur le silicène se sont d'abord concentrées sur sa croissance sur les substrats : Ag(001) [121], Ag(110) [102] et Ag(111) [122–124]. La croissance de nanorubans de silicène a été rapportée au début mais l'obtention de feuilles de silicène plus grandes a ensuite été démontré par une combinaison de microscopie à effet tunnel (STM), de spectroscopie de photo-émission à résolution angulaire (ARPES) et DFT. Cependant, de sérieuses controverses sont rapidement apparues sur l'origine des diverses reconstructions de surface observées, notamment la (4×4) , $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$, et $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ par rapport à Ag(111) [125–129].

Les calculs théoriques ont démontré que la bande de dispersion linéaire observée dans les expériences ARPES pouvait provenir des états d'hybridation entre le silicène et la surface d'Ag(111) [127]. En outre, sa stabilité impressionnante a été attribuée de façon certaine à des liaisons covalentes avec le substrat [130,131]. Il a été signalé également que le cône de Dirac dans le silicène sur une surface Ag(111) était détruit en raison de la distorsion de la cellule cristalline du silicène et de la forte hybridation des bandes à l'interface silicène/Ag(111) par dépliage des bandes [132]. La dispersion linéaire observée en ARPES a été attribuée alors au substrat d'Ag, au lieu du silicène [127]. Par conséquent, les recherches se sont naturellement déplacées vers substrats métalliques alternatifs tels que Ir(111), Ru (0001), Pt(111), Pb(111), et Au(111). Là encore, de fortes interactions avec les substrats ont été démontrées théoriquement et expérimentalement.

Plus récemment, pour surmonter à ces limitations, diverses expériences ont été menées sur des substrats inertes à base de carbone tels que le graphène pyrolytique hautement orienté (HOPG) [114,133]. La limitation de taille du silicène provient également de la présence des densités de

défauts élevées sur le substrat HOPG, qui favorisent à la fois l'intercalation du silicium sous la surface supérieure (même à température ambiante), entraînant la formation de silicène enterré [134, 135] et la nucléation préférentielle d'amas 3D qui trouve son origine de la transition entre la croissance couche par couche et la croissance de Volmer-Weber.

III.2.1 Silicène épitaxié sur Ag(111)

En 2012, Vogt et al [123] ont démontré la preuve expérimentale de la formation d'un réseau hexagonale 2D d'atomes de silicium sur un monocristal d'Ag(111), qui présente une structure électronique similaire à celle du graphène. L'incertitude initiale dans les mesures STM du silicène sur Ag(111) [100] a été élucidée par la suite comme étant très probablement due aux paramètres de croissance de ce cristal, en particulier la température du substrat [136]. Cependant, il est maintenant considéré que, parmi les nombreux arrangements atomiques possibles du réseau hexagonal, les reconstructions (3×3) [123] et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [137, 138], par rapport au silicène (1×1) , présentent des propriétés électroniques compatibles avec celles du silicène libre. Dans les deux reconstructions (3×3) et $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, la formation de silicène sur Ag(111) est obtenue par dépôt de Si à partir d'une source de sublimation sous ultravide [123, 137–139]. Les différences entre les deux systèmes dépendent de la température, de vitesse de dépôt et d'effets des substrats, qui seront abordés dans les sections suivantes.

Reconstruction (3×3)

La reconstruction (3×3) du silicène est réalisée sur un monocristal d'Ag(111). La vitesse de dépôt de Si doit être contrôlée (≈ 1 ML/heure) et le substrat d'Ag maintenu entre 220 °C et 260 °C [136]. Préparés de cette manière, des feuillets de silicène de plusieurs centaines de nanomètres carrés sont formés [123, 131, 139]. L'image STM peut être expliquée en plaçant les atomes avec une structure en nid d'abeille 2D au-dessus des atomes d'argent de telle sorte que la cellule unitaire du silicène coïncide avec celle de l'Ag. Dans cette configuration les atomes de Si sont soit positionnés entre les atomes d'Ag ou au dessus des atomes d'Ag. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du silicène sur Ag(111) montrent que le contraste des images STM résulte de la superposition d'atomes de Si sur des atomes d'Ag, ce qui correspond à une reconstruction (4×4) et (3×3) par rapport aux réseaux d'Ag(111) et de silicène respectivement (Fig.III.5). Comme on peut le voir sur la figure III.4.c, la périodicité de l'Ag est de 0.29 nm alors qu'elle est de 1.14 nm pour le silicène, soit quatre fois plus grande.

Reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$

La reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ du silicène sur Ag(111) (Fig. III.6.c) est formée avec des taux de dépôt de silicium plus élevés que dans le cas de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Le substrat est maintenu à 220 °C et un flux de Si de 3ML/heure [137, 138]. Sous ces conditions, de grandes feuilles de silicène sont formés au-dessus de la surface Ag(111). Ceci est observé sur la figure III.6.a et la coupe topographique correspondante sur la figure III.6.b.

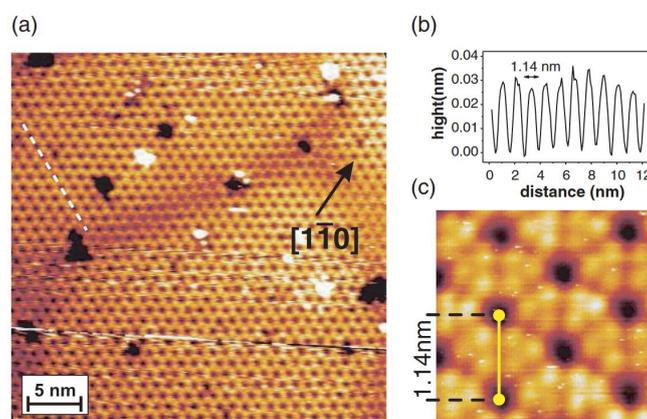


FIGURE III.4 – (a) Image STM à grande échelle de la structure (4×4) de silicène sur Ag(111). (b) Coupe topographique correspondant aux pointillés de l'image STM. (c) Image haute résolution (3×3) de la reconstruction (4×4) . D'après [123].

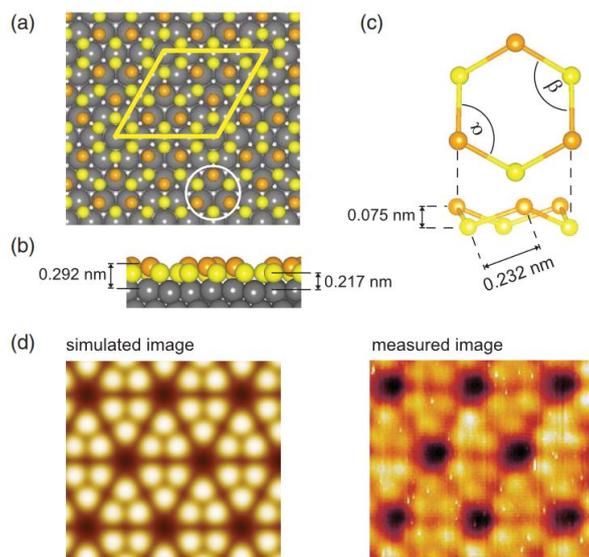


FIGURE III.5 – (a) Positions des atomes de Si (jaune et orange) dans la reconstruction du silicène (3×3) sur Ag(111) (gris). (b) Vue latérale de la figure (a). (c) Modèle d'un hexagone de silicène du cercle en (a) montrant la distance entre les atomes de Si alternés $\Delta = 0.075$ nm. (d) Comparaison des images STM simulées (à gauche) et mesurées (à droite). D'après [123].

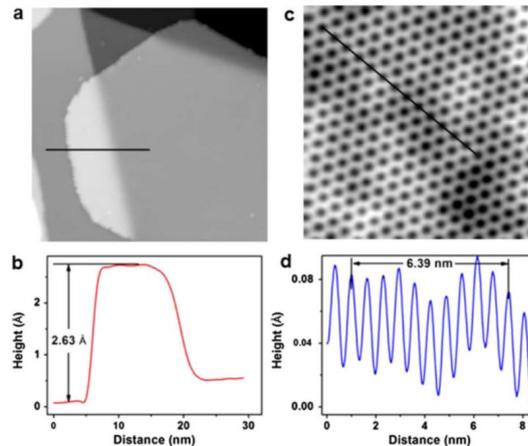


FIGURE III.6 – (a) Positions des atomes de Si (jaune et orange) dans la reconstruction du silicène (3×3) sur Ag(111) (gris). (b) Vue latérale de (a). (c) Modèle d'un hexagone de silicène du cercle en (a) montrant la distance entre les atomes de Si alternés $\Delta = 0.075$ nm. (d) Comparaison des images STM simulées (à gauche) et mesurées (à droite). D'après [123].

III.3 Caractérisation NC-AFM/KPFM du silicène épitaxié sur graphène/SiC

Après avoir identifié les différentes structures du graphène élaborées sur 4H-SiC(0001) dans le chapitre précédent. Nous avons introduit dans la chambre d'épitaxie MBE un deuxième échantillon élaboré par sublimation Si. On a réalisé 3 dépôts de silicium avec différentes conditions de croissance sur le même échantillon. Après chaque dépôt Si, l'échantillon est caractérisé en NC-AFM/KPFM.

III.3.1 Caractérisation NC-AFM/KPFM des échantillons de graphène épitaxié

Descriptif général de la surface avant dépôt :

Avant dépôt Si, la caractérisation de cet échantillon en NC-AFM/KPFM a révélé que :

- La surface est formée de façon générale de grandes terrasses dont les dimensions peuvent être supérieures au micromètre. Des petites terrasses sont également présentes et se succèdent souvent aux bords de marche des grandes terrasses.
- La hauteur des bords de marche est assez variable pouvant aller de quelques Angström à des dizaines de nanomètre.
- Deux types de terrasses sont cependant dominantes sur la surface. Le premier type de terrasses est lisse et il est associé au graphène. Le second type est rugueux et il est associé à la surface de SiC. Un contraste KPFM est visible entre les deux terrasses (Fig. III.7.a .b et.c).

Rappelons que l'ensemble de ces images a été obtenu avec une pointe Si (non-désoxydées).

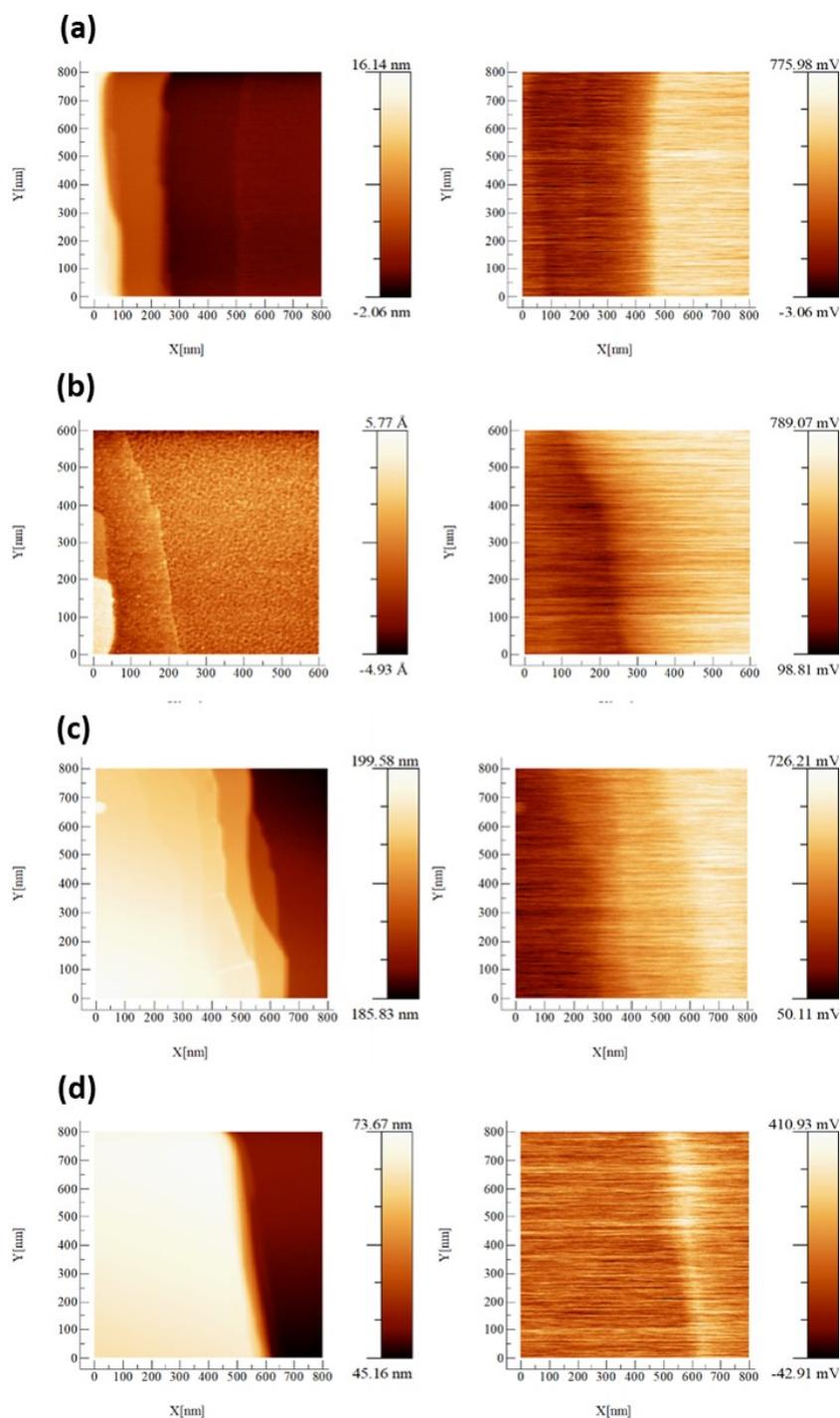


FIGURE III.7 – (a) (b) (c) (d) Images NC-AFM et KPFM des différentes régions de la surface. Paramètres de l'image : 800×800 , $\Delta f = -20$ Hz, $A = 5$ nm, $A_{KPFM} = 500$ mV, $f_{KPFM} = 957$ Hz.

Premier dépôt sur graphène épitaxié :

Le premier dépôt de silicium a été effectué à $P_{Si} = 4.10^{-10}$ Torr, $T_{Substrat} = 120$ °C et un temps de dépôt $\tau = 8$ min.

La figure III.8.a présente une image NC-AFM de la surface après premier le dépôt. La surface est composée de deux terrasses A et B séparé par une marche de 8.00 Å de hauteur et de rugosité différente (lisse pour la zone A (graphène) et rugueux pour la zone B). Un îlot de silicium de petite taille et d'une hauteur de 8.20 Å apparaît sur la région B (Fig.III.8.a et .b). En raison de sa petite taille, le contraste KPFM apparaît très faible sur la figure III.8.c. L'image KPFM haute résolution donne une différence de potentiel $\Delta V = 311$ mV entre l'îlot et la région B. Le CPD entre la région A et B est évalué à $\Delta V = 400 \pm 10$ mV, qui est plus grande que la valeur trouvée entre le SiC et la ZLG (-370 ± 10 mV). Rappelons que le CPD est indépendant de l'historique et l'état de la pointe. Cette valeur du CPD n'a pas été trouvée lors des caractérisations du graphène sur 4H-SiC. Par conséquent, la zone "A" est identifié comme étant le graphène et la zone "B" est celle du SiC. La légère différence observée entre le CPD du ZLG/SiC (-370 mV) et le CPD entre A/B (-400 mV) est attribuée aux atomes Si de la source qui enrichissent la face Si du SiC.

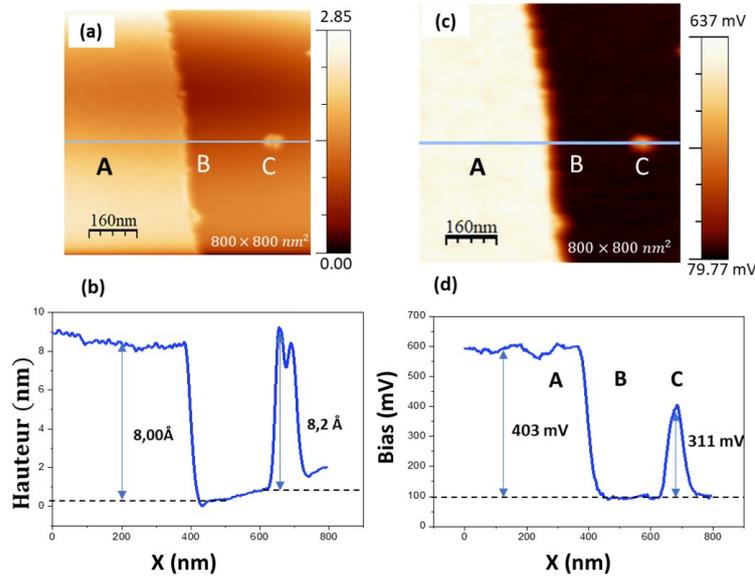


FIGURE III.8 – (a) Image NC-AFM de la surface après le premier dépôt de Si. (b) Profil topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. (c) Image KPFM de la surface. (d) Profil du potentiel Kelvin correspondant au trait bleu de l'image KPFM. Paramètres de l'image : 800×800 nm², $\Delta f = -20$ Hz, $A = 5$ nm, $A_{KPFM} = 500$ mV, $f_{KPFM} = 957$ Hz.

Deuxième dépôt sur graphène épitaxié :

En réalisant un deuxième dépôt à température ambiante pendant $\tau = 8$ min et un flux de silicium de $P_{Si} = 6.10^{-10}$ Torr.

L'image NC-AFM illustré sur la figure III.9.a, la coupe topographique et son histogramme correspondant (Fig.III.9.b et .e) montrent que la taille (141 nm) et la hauteur (0.94 nm) des îlots a augmenté avec le taux de couverture, ce qui est normal puisqu'on a augmenté le temps

d'exposition du silicium. Les îlots de silicium sur le graphène adoptent une forme en flocon. Aucune orientation préférentielle n'a été observée par rapport au graphène. On augmentant le taux de couverture on voit aussi que le silicium croit sur le bord de marche. Cette forme en "flocon" est similaire à celle des cristaux dendritiques obtenue dans les simulations numériques de la croissance des îlots régie par l'agrégation limitée par la diffusion (DLA) [140]. Dans la DLA, on suppose que les adatoms diffusent de manière aléatoire et se fixent aux agrégats de manière irréversible. Ce processus est applicable à l'agrégation dans tout système où la diffusion est le principal moyen de transport de matière. L'image KPFM (Fig.III.9.b), la cartographie d'une coupe (Fig.III.9.d) et l'histogramme des potentiels (Fig.III.9.f) montrent que le CPD entre la région A (SiC) et B (Graphène) est modifié, ce qui indique la présence d'une autre structure du graphène. En réalisant un fit gaussien sur l'histogramme des potentiels, on trouve une différence $\Delta V = -194 \pm 10$ mV entre le graphène et le SiC, et un CPD de 200 mV entre le flocon de Si et le graphène. Le silicium qui pousse sur le bord à le même CPD que l'îlot (trait en rouge sur la figure III.9.d).

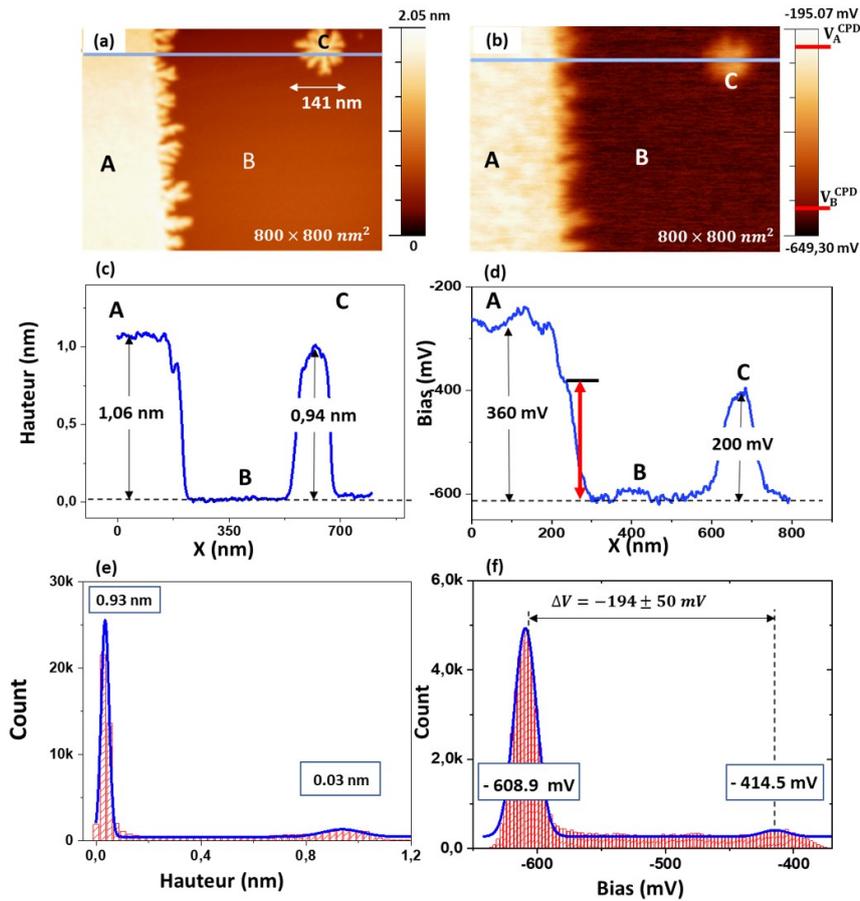


FIGURE III.9 – (a) Image NC-AFM de la surface après le deuxième dépôt de Si. (b) Image KPFM de la surface. (c) Profil topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM) (d) Coupe correspondant au trait bleu de l'image KPFM. (e) Histogramme des hauteurs avec fit gaussien. (f) Histogramme des potentiels avec fit gaussien. Paramètres de l'image : 800×800 , $\Delta f = -20$ Hz, $A = 5$ nm, $A_{KPFM} = 500$ mV, $f_{KPFM} = 957$ Hz.

En imageant une autre région de l'échantillon, on voit clairement que le silicium pousse également sur les bords de marche entre le graphène et le SiC (voir Fig.III.10.a et .c).

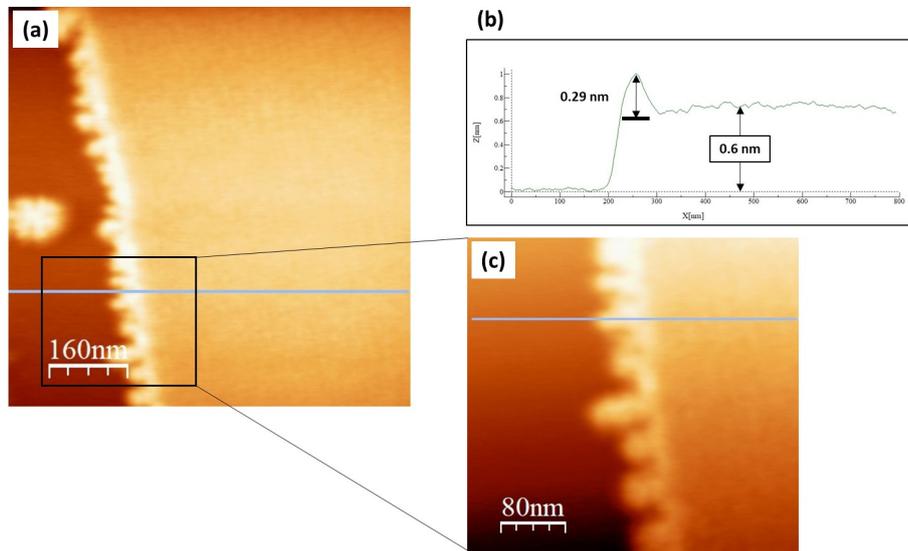


FIGURE III.10 – (a) Image KPFM de la surface après le deuxième dépôt. (b) Une coupe topographique de l'image NC-AFM (trait bleu). (c) Zoom sur les bords de marche entre le graphène et SiC.

En réalisant un zoom sur le flocon, on voit très bien la forme dendritique. La coupe topographique réalisée au centre de l'îlot montre que le flocon est composé de quatre couches atomiques de silicium. La hauteur de chaque couche est d'environ 0.3 nm, ce qui donne une hauteur totale du flocon de 1.2 nm (Fig.III.11.a et Fig.III.11.b).

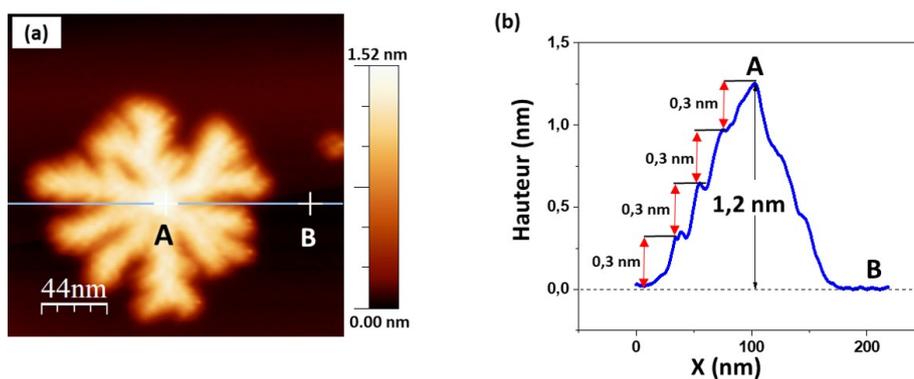


FIGURE III.11 – (a) Image NC-AFM de la surface après le deuxième dépôt de Si. (b) Coupe topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. Paramètres de l'image : $220 \times 220 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$.

Troisième dépôt sur graphène épitaxié :

Le dépôt n°3 a été réalisé à température ambiante pendant 8 min avec un flux Si de $P_{Si} = 5.10^{-10}$ Torr. La figure III.12.a et III.12.b présentent une image NC-AFM de la surface obtenu pour un décalage de fréquence fixé à $\Delta f = -20$ Hz et la coupe topographique correspondante au trait bleu. On remarque que la surface des îlots et leur nombre a augmenté avec le taux de couverture Si. Le scan après le troisième dépôt devient difficile car la pointe, également en Si, interagit avec les flocons ce qui change son état et déclenche la rétraction de la pointe. La hauteur de la zone "A" et les flocons a légèrement augmenté par rapport au deuxième dépôt ainsi que le CPD (voir Fig.III.13.a et .b) entre l'îlot et le graphène ($\Delta V = 419$ mV), ceci montre que les propriétés électroniques des flocons changent en fonction de leur taille.

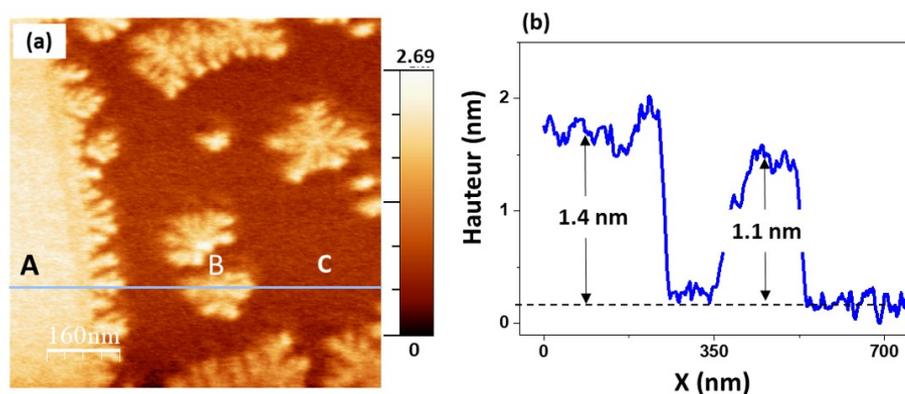


FIGURE III.12 – (a) Image NC-AFM de la surface après le troisième dépôt de Si. (b) Coupe topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. Paramètres de l'image : 800×800 nm², $\Delta f = -20$ Hz, $A = 5$ nm.

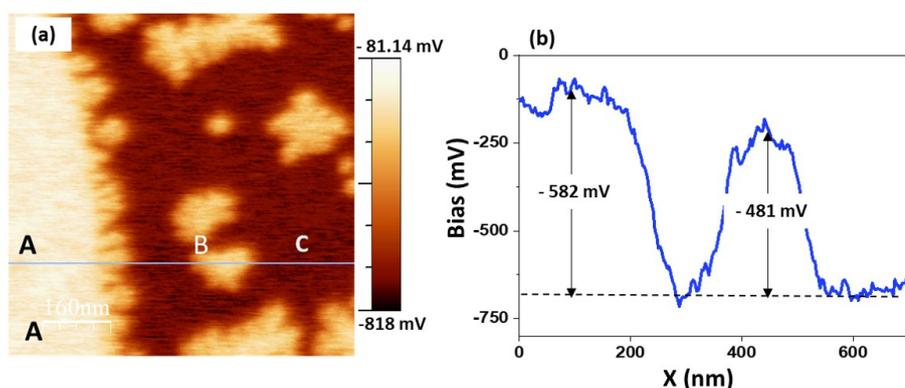


FIGURE III.13 – (a) Image KPFM de la surface après le troisième dépôt de Si. (b) Profil du potentiel correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. Paramètres de l'image : 800×800 nm², $\Delta f = -20$ Hz, $A = 5$ nm, $A_{KPFM} = 500$ mV, $f_{KPFM} = 957$ Hz.

III.3.2 Discussion et conclusion

Nos résultats montrent que le silicène ne peut pas croître sur un substrat de graphène épitaxié sur SiC. Cela peut être dû à la faible énergie de liaison du Si sur le graphène. Pour le Si, l'hybridation de type sp^3 est plus stable théoriquement que la configuration bidimensionnelle dans le silicène. Ainsi, les adatoms de Si adoptent naturellement une structure tridimensionnelle sur les substrats inertes. Pour la croissance d'un réseau de silicène bidimensionnel, il est nécessaire de lier les atomes de Si au substrat de manière suffisamment forte pour surmonter l'inconvénient de la formation de liaisons bidimensionnelles.

Pour conclure, nous avons examiné la croissance du Si sur le graphène à différents taux de couverture. Des îlots 3D de Si ont été observés à des températures de dépôt inférieures à 100 °C. Les îlots avaient une épaisseur de 1 nm pour le taux de couverture le plus élevé (3ème dépôt). La croissance des îlots de Si était principalement régie par la DLA. Pour la croissance du silicène, le substrat doit avoir une plus grande énergie de liaison pour les adatoms de Si afin de surmonter l'inconvénient énergétique de la formation de liaisons bidimensionnelles de Si par rapport aux liaisons tridimensionnelles.

Chapitre IV

Croissance d'or sur nitrure d'aluminium

Introduction

Au cours des dernières décennies, la croissance des composés à base des nitrures *III/V* a été largement étudiée. La recherche s'est progressivement portée vers les matériaux semi-conducteurs comme le *GaN* et *AlN*. Ce chapitre résume en partie la structure du nitrure d'aluminium ainsi que ses propriétés physiques et chimiques. Ensuite, nous décrivons la croissance 2D d'un métal (Au) sur l'*AlN(0001) (2×2)-N_{ad}* reconstruit. Et pour finir, on présente nos résultats de caractérisation NC-AFM/KPFM des îlots d'Au monoatomiques sur le nitrure d'aluminium tant important pour la nanofabrications des plots de contact en version planaire pour l'électronique moléculaire.

IV.1 Le nitrure d'aluminium

IV.1.1 État d'art, applications et propriétés

Les hétérostructures réalisées avec des composés de nitrure d'*AlN* et de *GaN* sont à la base de nombreux dispositifs en optoélectronique tels que les diodes électroluminescentes ou les laser [141, 142], dans l'électronique de haute puissance et de haute fréquence avec les transistors à haute mobilité électronique HEMT (HEMT, High Electron Mobility Transistor) [143, 144], dans l'information quantique à l'état solide [145, 146], et dans les systèmes micro- et nano-électromécaniques en raison de leurs propriétés piézoélectriques [147, 148]. Une condition préalable importante est que ces dispositifs doivent être alimentés de manière optimale avec de bons contacts électriques. Il est connu que les procédés technologiques habituels, tels que la croissance d'électrodes métalliques après pré-traitement au NO_2 , créent de nombreux défauts à l'interface entre les couches de nitrure et les électrodes métalliques. Ces défauts détériorent considérablement l'injection de charges avec l'apparition d'effets transitoires [149, 150]. Pour les HEMTs, ces défauts peuvent également induire des pièges de charge à l'interface métal-semiconducteur, ce qui dégradent la conduction des contacts ohmiques. Le contrôle de ces interfaces est donc important pour gagner en reproductibilité et en fiabilité des dispositifs actifs.

Le composé *AlN* est également un bon candidat dans le domaine de l'électronique moléculaire. En effet, sa large bande interdite directe de 6,2 eV [151, 152] associée à la possibilité de contrôler sa surface au niveau atomique par MBE en font un bon substrat isolant pour fabriquer des dispositifs moléculaires basés sur des molécules uniques.

IV.1.2 Structure cristalline et propriétés physiques

Le nitrure d'aluminium se présente sous deux phases cristallines polytypes : une structure stable du point de vue thermodynamique de type "*wurtzite*" (ou hexagonal) et une structure métastable de type "blende de zinc". La structure en blende de zinc, de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, est composée de deux réseaux cubiques *fcc* décalés par $\frac{1}{4}(1, 1, 1)$. L'empilement de cette phase est *ABCABC* selon la direction [111]. La structure dite "*wurtzite*", de groupe d'espace ($P6_3mc$),

correspond à deux réseaux hexagonaux compacts (hcp). Les deux réseaux sont décalés d'un vecteur $\frac{5}{8} \times (0, 0, 1)$ suivant l'axe cristallographique $[0001]$ (axe \vec{c}) (Figure IV.1). Cette phase est formée par une alternance de plan (0001) $ABABA$ selon $[0001]$, ceci correspond à un polytype dite "2H" (Figure IV.1.c).

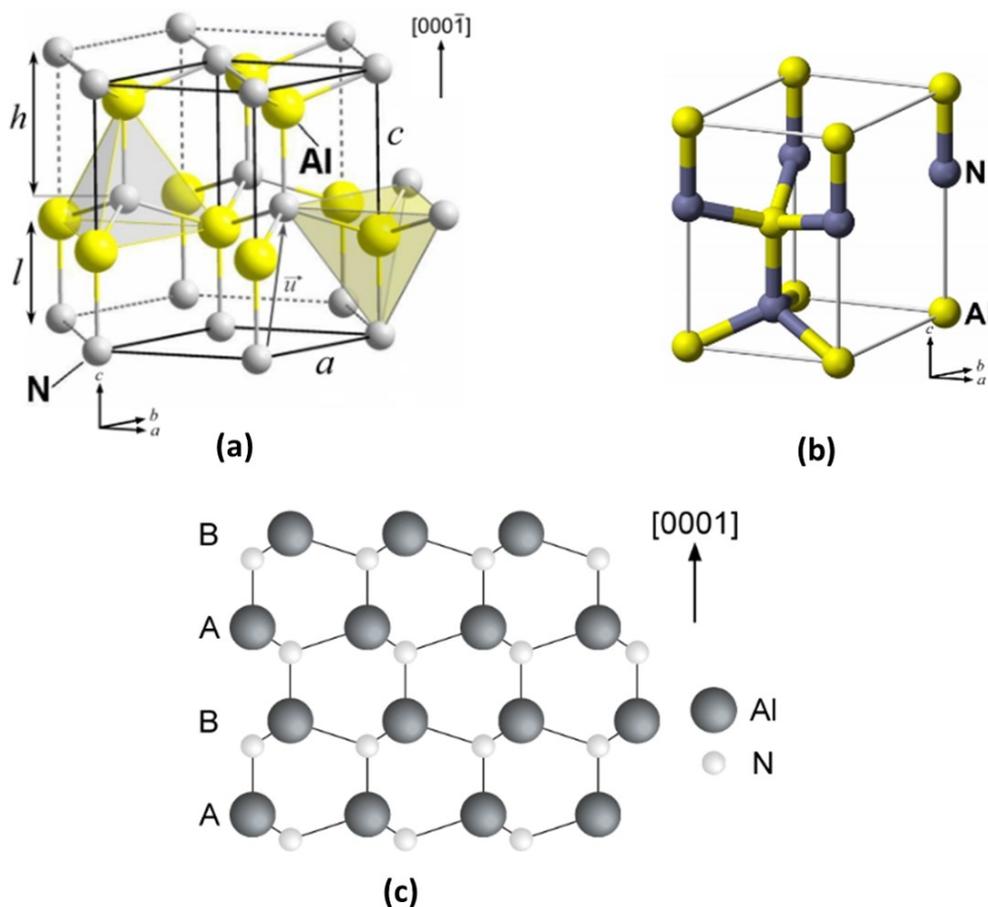


FIGURE IV.1 – (a) La phase wurtzite du nitrure d'aluminium indiquent les sites tétraédriques formés par les atomes d'Al et N. (b) La cellule élémentaire de la phase hexagonale. (c) Vue en coupe de l'alternance des plans $ABAB$ selon la direction $[0001]$. Image issue de [56].

IV.1.3 Propriétés physiques

Propriétés optoélectroniques :

Le principe des composés électroniques utilisés en optoélectronique repose sur la recombinaison radiative des porteurs de charge entre les bandes. L'AlN possède une structure de bande à gap directe (Fig. IV.2) avec une large bande interdite de 6.2 eV. Au centre de la zone de Brillouin Γ , et par effet d'interaction spin-orbite et du champ cristallin, la bande de valence se divise en trois bandes alors que la bande de conduction est composée d'une seule bande. Les transitions entre ces bandes génèrent des paires électrons-trous. Afin de mettre en évidence ces paires électrons-

trous et de déterminer leurs énergies, des expériences de photoluminescence, de réflectivité et d'adsorption sont nécessaires [153, 154].

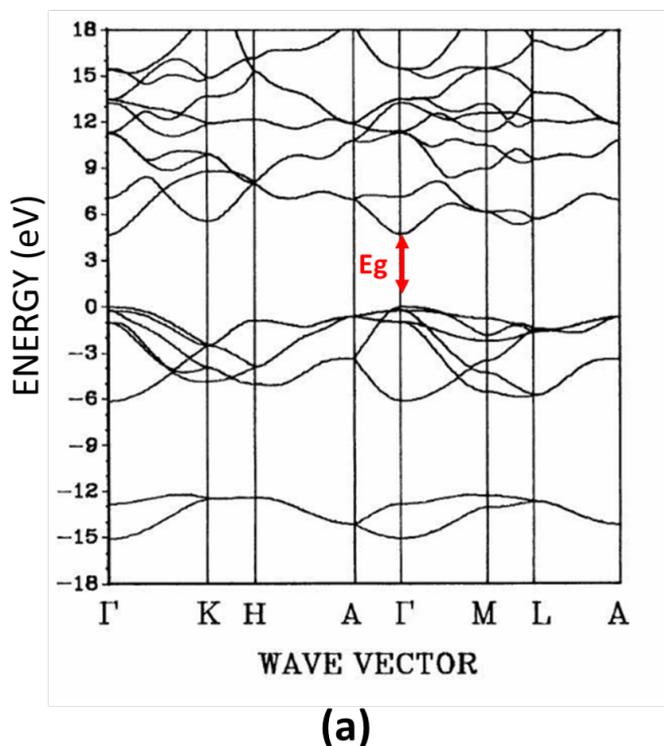


FIGURE IV.2 – (a) Diagramme de bandes de l'AlN. Issue de [155].

Propriétés thermiques :

Le nitrure d'aluminium possède une conductivité thermique très élevée à température ambiante. Ces propriétés thermiques ont été étudiées par Slack et al [156] (Tableau IV.3). Les mesures expérimentales de la conductivité thermique sur des monocristaux à haute pureté est de l'ordre de $3.3 \text{ W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 300K [157, 158].

T (K)	0,4	0,6	1	2	4	6	10	15	20	30
λ ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,0038	0,0097	0,032	0,21	1,08	2,4	5,7	10,2	15	20
T (K)	45	60	100	150	200	300	400	600	1000	1800
λ ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	23	22	17,5	11	6,5	2,85	1,8	0,96	0,48	0,24

FIGURE IV.3 – La conductivité thermique du nitrure d'aluminium en fonction de la température absolue dans la plage [0.4 K, 1800 K]. D'après [156].

Propriétés piézoélectriques et acoustiques :

L'AlN est un matériau piézoélectrique, c'est à dire que sous l'action d'une contrainte mécanique, les atomes se déplacent entraînant une modification des moments dipolaires dans la structure. La contrainte mécanique induit une polarisation piézoélectrique qui s'additionnent à la polarisation spontanée [56, 159, 160].

IV.2 Croissance des métaux sur AlN

Bien que l'interface entre les électrodes métalliques et la surface des nitrures présente un grand intérêt pour les applications technologiques actuelles, très peu d'études sur la croissance des métaux sur l'AlN ont été menées et aucune de ces études n'a décrit le mode de croissance de ces métaux. L'élaboration des métaux sur isolants peut conduire à des différentes morphologies comme des amas 3D (plus souvent), cette situation résulte du bilan énergétique de l'interface ou des films minces [56, 161].

La première étape de l'étude menée au sein du groupe, a été de comparer la croissance de différents métaux sur la surface d'AlN. Les métaux sont déposés dans une chambre de croissance MBE par évaporation thermique à très faible taux de couverture. Après la croissance du métal considéré, l'échantillon est ensuite transporté sous UHV vers la chambre de caractérisation NC-AFM/KPFM. La topographie des îlots métalliques et de la surface permet de distinguer les différents modes de croissance tels que la croissance tridimensionnelle (3D), bidimensionnelle (2D) avec ou sans couche réactive. Les observations ont suggéré que la contamination de la surface d'AlN (0001), qui se produit lorsque l'échantillon est conservé dans l'UHV pendant quelques jours, a un effet sur le mode de croissance des métaux. Ces observations par NC-AFM sont couplées à des mesures KPFM, donnant accès aux propriétés électroniques de la surface à savoir le travail de sortie des îlots métalliques déposés sur la surface de l'AlN (0001). Le choix des métaux a d'abord été guidé par la recherche du plus faible désaccord de paramètres de maille entre le métal et l'AlN a_{metal}/a_{AlN} .

Khoussa et al. [162] ont étudié avec succès le dépôt de quatre métaux : In, Ag, Mg et Au sur la surface reconstruite de AlN(0001) (22)- N_{ad} . Comme indiqué dans le tableau IV.1, différents modes de croissance ont été observés :

- Pour l'Ag sur une surface AlN propre et l'Au sur une surface AlN contaminée, des nanoclusters 3D sont observés, correspondant à un mode de croissance Volmer-Weber.
- Pour In sur surface propre ou contaminée, il y a formation d'une couche de mouillage où In forme des nanoclusters 3D.
- Pour le Mg sur une surface propre ou contaminée, il y a formation d'une couche de mouillage, suivie d'une croissance 2D de nano-îlots de Mg d'une à deux monocouches atomiques.
- Pour l'Au sur de l'AlN propre, on observe des îlots 2D monoatomiques de grande taille fortement liés à la surface.

La mesure de la tension Kelvin de la surface des îlots sur la couche du nitrure d'aluminium permet d'estimer leurs travaux de sortie. Elles diffèrent significativement des valeurs du métal massif sauf pour les îlots de Mg, qui est en bon accord avec la valeur expérimentales du Mg(0001).

AlN(001)	Propre	Contaminé
Ag	3D	-
In	-	Couche de mouillage + 3D
Au	2D	3D
Mg	Couche de mouillage + 2D	Couche de mouillage + 2D

TABLE IV.1 – Modes de croissance des métaux sur AlN propre et contaminé : Ag, In, Au, et Mg . [162]

IV.3 Protocole de croissance de l’Au sur AlN(0001)-(2×2)-N_{ad}/SiC

IV.3.1 Préparation du substrat 4H-SiC(0001)

Les substrats SiC sont nettoyés chimiquement à l’acétone et l’éthanol afin d’éliminer les restes des microsoudures par point qui reste lors de la fixation de l’échantillon sur le support Omicron (Fig IV.5.a et .b) avant de les introduire dans la chambre de croissance. L’ouverture carré au centre du porte échantillon permet une meilleurs absorption du rayonnement émis par le four dans le but d’atteindre les hautes températures requise pour la croissance. Une fois nettoyé et soudé, l’échantillons est placé sur le disque porte-échantillon et ensuite introduit dans le SAS du bâti de croissance (Fig.IV.5.c).

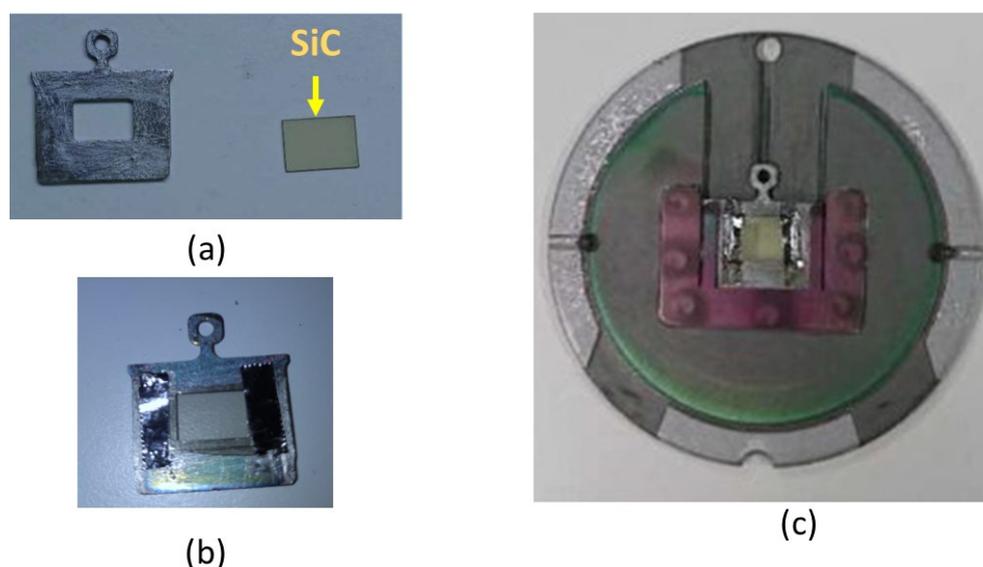


FIGURE IV.4 – (a) Substrat SiC et son porte échantillons. (b) Fixation de l’échantillon sur le support Omicron à l’aide d’une soudure par point. (c) Fixation du support Omicron sur le disque porte-échantillon.

Le choix du SiC comme substrat de croissance pour l’AlN a été étudié par Floriant CHAUMETON [56], qui a fait une étude comparative entre le Si et le SiC et il a démontré la possibilité de croissance de l’AlN sur SiC avec une très faible densité de défauts. Après avoir dégazé l’échantillon pendant une nuit à 500 °C sous UHV, le substrat est porté à une température de 1070 ± 50°C afin de désorber thermiquement l’oxyde native présent sur la surface. Ensuite, on enrichit la

surface de SiC par des cycles d'une minute de dépôt-recuit de silicium à très faible flux ($\approx 5.10^{-10}$ Torr). Après six cycles de dépôt Si on fait apparaître la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (1/3 de monocouche de silicium adsorbé), nécessaire pour la croissance d'AlN. Les raies fines et intenses présenté sur la figure IV.5.a indique la présence de la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, ainsi que des raies de Kikuchi qui montrent que la surface obtenue est quasiment plane et présentent des terrasses de très faible rugosité comme illustrée sur la figure RHEED et NC-AFM (Fig.IV.5). Les cycles dépôt-recuit sont nécessaire pour l'organisation des adatoms de silicium sur la surface.

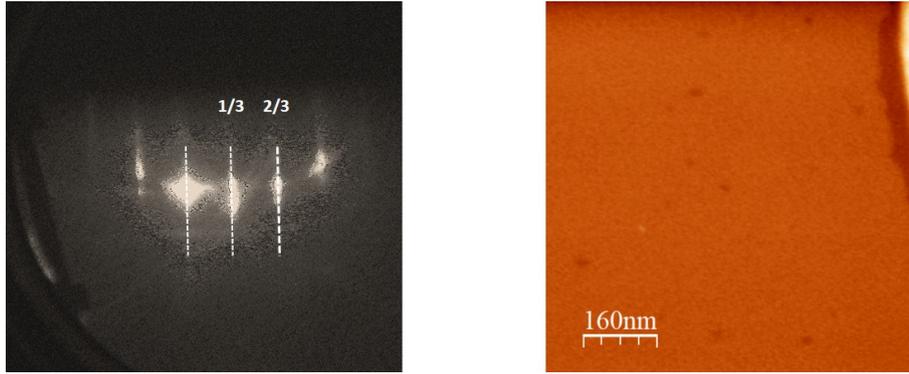


FIGURE IV.5 – (a) Cliché RHEED indiquant la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ après 6 cycle de dépôt Si à très faible flux et un recuit de 10 minutes après chaque dépôt. (b) Image NC-AFM de la surface après les six de dépôt Si. Paramètres de l'image NC-AFM : Paramètre de l'image : $(800 \times 800 nm^2)$, $\Delta f = -5 Hz$, $A = 5 nm$, $A_{KPFM} = 500 mV$, $f_{KPFM} = 937 Hz$.

IV.3.2 Croissance de l'AlN sur 4H-SiC(0001)

Les films minces du nitrure d'aluminium sur 4H-SiC, ont été réalisée dans le bâti de croissance MBE. La recette de croissance a été développé par Floriant Chaumeton au sein du groupe en 2015 [163, 164]. Le protocole se déroule en trois étapes :

Première étape : $\tau = 30$ min

Après avoir obtenue la reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ sur le 4H-SiC, l'échantillon, maintenu à une température $T_{Four} = 1070 \pm 50^\circ C$, est exposé simultanément à un flux de 120 sccm d'ammoniac (NH_3) (gaz précurseur) et un flux d'aluminium de 2.5×10^{-10} Torr ($T_{Al} = 1040^\circ C$). La vitesse de croissance durant cette étape est de 10 nm/h. Une faible vitesse de croissance dans les premiers stage de nucléation permet d'obtenir une faible rugosité des premières couches d'AlN. Le cliché de diffraction RHEED sur la figure IV.6.a révèle une croissance 3D durant la croissance des premiers couches (quelques seconds après le dépôt). Après 10 minutes de croissance, les raies s'affinent, indiquant que la surface présente une faible rugosité (2D) (Fig.IV.6.b) [56, 57].

Deuxième étape : $\tau = 1$ heure

Le flux d'ammoniac n'est pas changé durant cette étape. On augment la température (flux) d'Al à $1140^\circ C$ (1.8×10^{-8} Torr). Après une heure de croissance, on obtient un film d'AlN de 100 nm d'épaisseur [56, 57].

Troisième étape : $\tau = 30$ min

La dernière étape consiste à diminuer le flux d'Al à 2.5×10^{-10} Torr toujours avec le même flux d' NH_3 , on revient alors à une vitesse de croissance de 10 nm/h. Le cliché RHEED dans la figure IV.6.c montre la reconstruction (2×2) . Les raies de Kikuchi indique que la surface est 2D après avoir déposé une épaisseur de 110 nm d'AlN [56, 57].

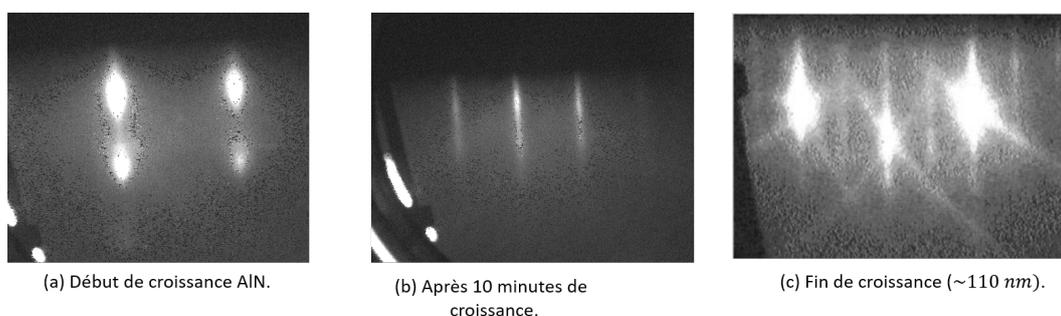


FIGURE IV.6 – (a) Cliché RHEED après quelques secondes de croissance. (b) Après dix minute de croissance, les raies s'affinent (2D) (c) La reconstruction (2×2) apparaît en fin de croissance.

Après la fin de la troisième étape, le cachet de la cellule d'Al est fermé et la température de l'échantillon est descendu à 500 °C, par contre le flux d'ammoniac est diminué progressivement lors de la descente en température du four (afin éviter les problèmes de fissuration des couches [56, 57]).

IV.3.2.1 Caractérisation NC-AFM/KPFM de la surface d'AlN avant dépôt d'Au

La figure IV.7 représente une image NC-AFM de la surface après le dépôt de d'environ 110 nm d'AlN. On constate que la surface se compose de grandes terrasses (supérieur à 100×100 nm²). La coupe topographique (le trait noir) représenté sur la figure IV.7.c donne une hauteur de 2.1 Å, ce qui correspond à des terrasses monoatomique. L'image KPFM représentée par la figure IV.7.b est homogène, ce qui montre que la surface est propre atomiquement. Le CPD est déduit à partir de l'histogramme des potentiels Kelvin représenté sur la figure IV.7.d. de l'image KPFM (Fig.IV.7). On mesure généralement un CPD sur l'AlN qui varie entre -2.1 V et -3.5 V. Cette valeur dépend de l'historique de la pointe utilisée durant le scan.

IV.3.3 Croissance d'Au sur AlN(0001) - (2×2) -N_{ad} :

Comme nous l'avons discuté dans la section IV.2, le choix de l'or s'est avéré un candidat exceptionnel pour une croissance 2D sur la reconstruction réactive (2×2) -N_{ad} de l'AlN. La croissance de l'Au a été largement étudié dans notre groupe par les travaux de Eydoux, Alchaar et Chaumeton, qui ont mis en place un protocole de croissance reproductible pour avoir des îlots 2D.

Le protocole de croissance est comme suit : après avoir terminé la croissance du film d'AlN d'une épaisseur de 110 nm, la température du substrat est diminué jusqu'à atteindre 500 °C, et la cellule d'Au est porté à une température de 1105 °C, ce qui correspond à un flux de $\approx 5 \times 10^{-9}$

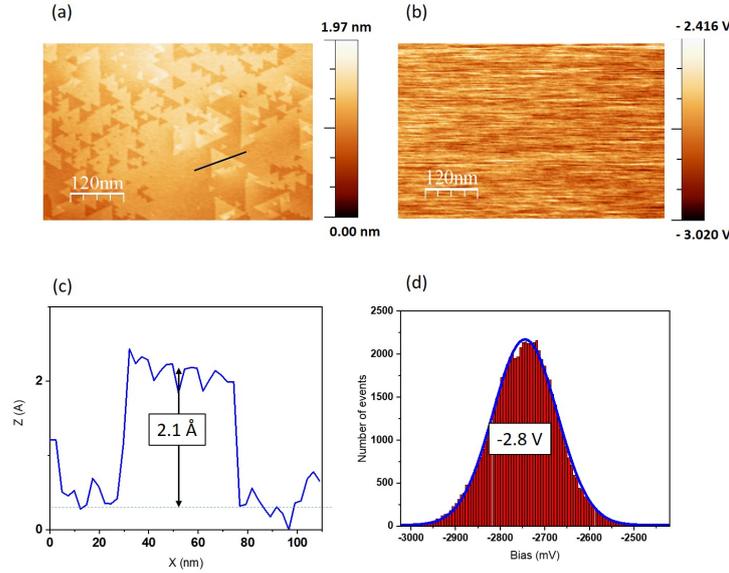


FIGURE IV.7 – (a) Image NC-AFM de la surface d’AlN après la croissance de 110 nm. (b) Image KPFM de la surface. (c) Coupe topographique réalisée sur le bord de marche d’une terrasses (trait noir sur l’image NC-AFM). (d) Histogramme avec fit gaussien des potentiels Kelvin, traduisant l’homogénéifié de la surface. Paramètres de l’image NC-AFM : $(600 \times 600 \text{ nm}^2) \Delta f = -8 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$, $A_{KPFM} = 1 \text{ V}$.

Torr. La durée du dépôt d’Au est variée entre 2 min 30s et 2 min, selon l’intensité des raies caractéristiques de l’Au et de la moirée.

Le diagramme RHEED présenté par la figure IV.8, construit par sommation d’une dizaine d’images (les raies caractéristique de l’Au et de la moirée sont très fine), indique la présence des raies caractéristiques de la surface d’AlN[21 $\bar{3}$ 0] (en bleu). Les traits en vert sont caractéristique de la moirée et les raies d’Au[21 $\bar{3}$ 0] sont indiqués en rouge. Un modèle basé sur des calculs DFT a été proposé par Benoit et al [165], qui s’est appuyé sur des images NC-AFM à hautes résolution et à très basse température (5K). Nous pouvons distinguer sur la figure IV.9 un réseau hexagonal de points noirs espacés d’une distance de $2.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Il faut noter que le contraste est inversé sur cette figure, en fait, les points noirs correspondent aux atomes d’Au. La modulation observée à grande échelle est caractéristique de la moirée (superposition des deux mailles hexagonales de l’AlN et de l’Au). Ce modèle a révélé que certains atomes d’Au créent des liaisons avec l’adatom d’azote et l’Al dans la configuration sp^2 de la surface reconstruite AlN (0001) $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$. Selon ce modèle, la présence d’azote entre l’Au et la couche d’Al en dessous est indispensable à l’adhésion des îlots, l’origine de cette adhésion sont les liaisons chimiques créés entre les atomes d’Au et d’Al d’une part et entre l’Au et l’azote N_{ad} d’une autre part.

La distance entre le raie de l’AlN [21 $\bar{3}$ 0] est proportionnelle à $\sqrt{3} \cdot a_{AlN}$, le rapport des distances entre a_{AlN} et a_{Au} se déduit du cliché de diffraction et donne $\frac{a_{AlN}}{a_{Au}} = 1.14 \pm 0.03$, ce qui donne le paramètre de maille du réseau de l’Au $a_{Au} = 2.73 \text{ \AA}$.

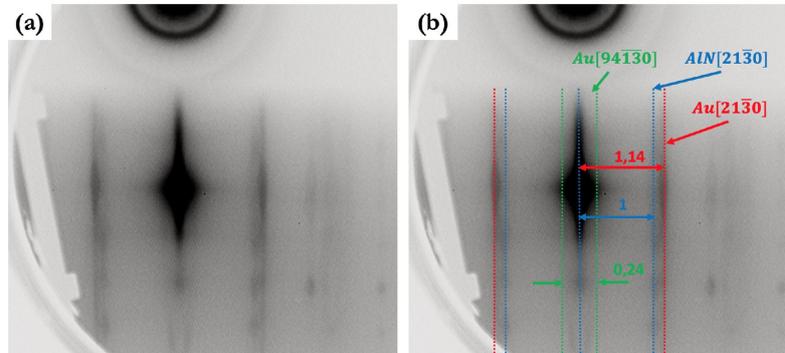


FIGURE IV.8 – (a) Addition des images RHEED après le dépôt d'or et à température ambiante. (b) Identification des raies : Moirée en vert, AlN en bleu et l' $\text{Au}[21\bar{3}0]$ en rouge.

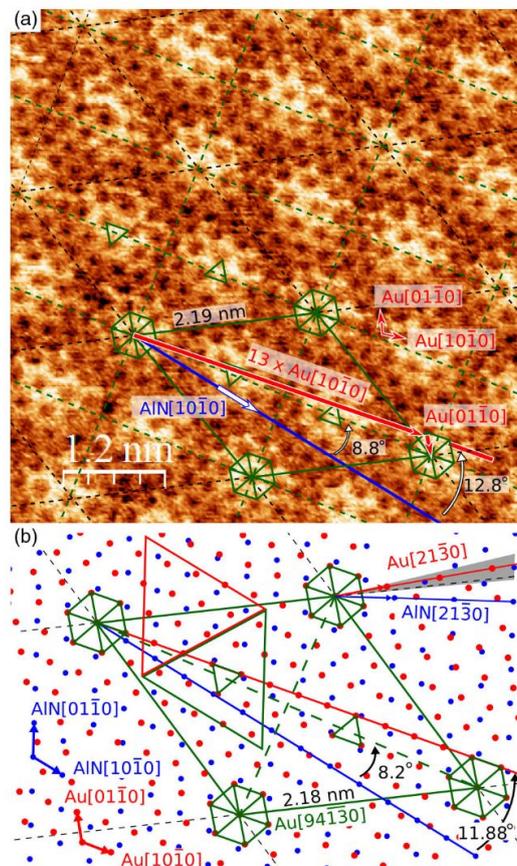


FIGURE IV.9 – (a) Image NC-AFM réalisée à très basse température (5K). (b) Modèle de base qui a servi aux calculs DFT. D'après [165]

IV.3.4 Caractérisation NC-AFM/KPFM après dépôt d'Au

1^{er} dépôt d'or sur AlN : $T_{Four} = 500\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ min } 30\text{ s}$, $P_{Au} = 1 \times 10^{-9}\text{ Torr}$, $T_{Au} = 1105\text{ °C}$:

La figure IV.10 présente une image NC-AFM montrant la présence des nano-îlots d'Au d'une épaisseur de 4.4 Å comme l'indique la coupe topographique réalisée entre une couche d'Au et une terrasse d'AlN(0001) représenté sur la figure IV.10.b. La surface latérale des îlots d'Au varient entre 10 et 100 nm.

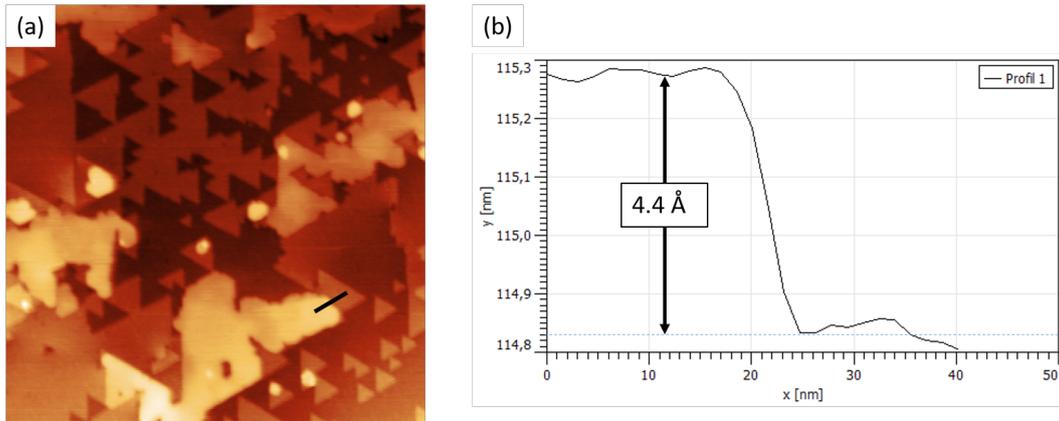


FIGURE IV.10 – (a) : Paramètre de l'image : $(400 \times 400\text{ nm}^2)$, $\Delta f = -30\text{ Hz}$, $A = 5\text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500\text{ mV}$, $f_{KPFM} = 937\text{ Hz}$.

2^{ème} dépôt d'or sur AlN : $T_{Four} = 500\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ min}$, $T_{Au} = 1180\text{ °C}$.

On augmentant la température de la cellule d'Au à 1180 °C , on remarque que la surface est entièrement recouverte d'Au sans formation d'amas 3D (Fig.IV.11.a). L'image KPFM (Fig.IV.11.b) montre la difficulté d'imagerie à cause des interactions entre la pointe en Si et l'Au, et l'homogénéité du contraste indique de la surface est entièrement recouvert par l'Au.

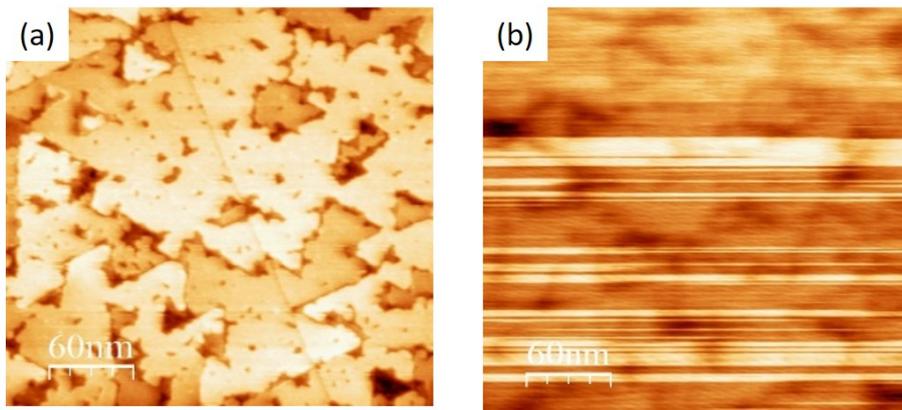


FIGURE IV.11 – (a) Paramètre de l'image : $(300 \times 300\text{ nm}^2)$, $\Delta f = -7\text{ Hz}$, $A = 5\text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500\text{ mV}$, $f_{KPFM} = 978\text{ Hz}$.

3^{ème} dépôt d'or sur AlN : $T_{Four} = 480\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ min } 30\text{ s}$, $T_{Au} = 1105\text{ °C}$.

La température du substrat joue un rôle fondamentale dans la cinétique des atomes, en

diminuant cette dernière à 490 °C on favorise la croissance de deux couches atomique d'au, comme indiqué sur la figure IV.12.a et IV.12.b. La coupe topographique au milieu (trait bleu) permet d'extraire l'épaisseur des deux îlots en même temps.

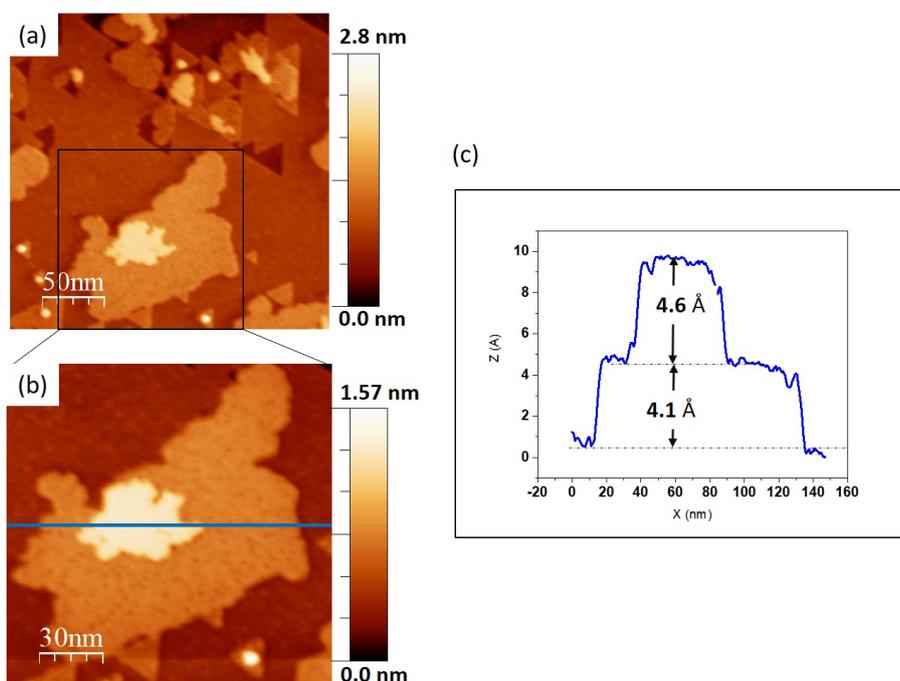


FIGURE IV.12 – (a) : Paramètre de l'image : $(250 \times 250 \text{ nm}^2)$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $A = 2.5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 977 \text{ Hz}$. Deuxième image : $(150 \times 150 \text{ nm}^2)$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $A = 1.5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 977 \text{ Hz}$.

4ème dépôt de 20 nm d'au sur AlN : $T_{Au} = 1195 \text{ °C}$, $T_{Four} = 539 \text{ °C}$, $P = 5.77 \times 10^{-9}$ Torr.

Dans les mêmes conditions de température du four, on a déposé une épaisseur de 20 nm d'or sur un échantillon Au/AlN/SiC oxydé. Le NC-AFM dans ce cas est inutile car les hauteurs des îlots dépassent les 80 nm, d'où l'utilisation du MEB. La figure IV.13.a représente une image grand champ, indiquant la dispersion aléatoire des îlots sur l'oxyde d'AlN. La hauteur des îlots formée après la croissance varie entre 10 et 80 nm comme l'indique les mesures sur la figure IV.13.b.

IV.4 Discussion et conclusion

La possibilité d'obtenir une surface d'AlN atomiquement propre sur 4H-SiC est alors démontrée et améliorée, qui présentant une très faible densité de défaut au niveau de surface. La qualité cristalline du SiC et le faible accord de maille sont les facteurs clés pour atteindre l'objectif initial de la croissance à savoir : faible densité de défaut et larges terrasses. Les terrasses d'AlN peuvent atteindre $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Dans nos conditions expérimentales, la reconstruction $(2 \times 2)\text{-N}_{ad}$ est privilégiée et a pu être confirmée expérimentalement par les taches de diffraction RHEED et

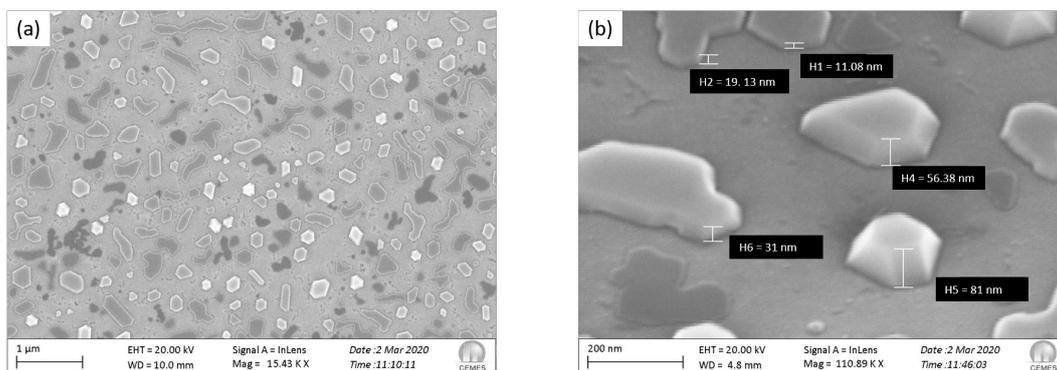


FIGURE IV.13 – (a) Image MEB à grand champ montrant la distributions des îlots sur la surface d'AlN oxydée après 20 nm de dépôt d'Au. (b) Zoom sur les îlots d'or et mesure des hauteurs.

NC-AFM à haute résolution et théoriquement grâce au calculs DFT qui ont permis l'exploration de 21 reconstructions possibles sur l'AlN, dont huit sont stables dans nos conditions de croissance. Cette reconstruction correspond à une vitesse de croissance de 100 nm/h durant la deuxième étape et 10 nm/h pour la première et troisième étape.

Ensuite, nous avons démontré la possibilité de croissance des îlots métalliques 2D d'Au d'une épaisseur monoatomique et isolés. L'adhésion et la stabilisation de cette couche d'Au est due principalement aux liaisons chimiques entre atomes d'Au et Al d'une part (site accepteur), et d'autre part entre Au et les atomes d'azote N_{ad} (site donneur). L'adhésion du métal sur AlN possède deux contributions, la première est spécifique à la polarité du substrat et trouve son origine des charges requises pour annuler la divergence électrostatique et l'autre concerne la formation des liaisons chimiques ou ioniques entre les atomes du métal et du substrat. Cette deuxième contribution existe aussi dans les matériaux polaires. L'étude de l'effet de la température du substrat sur la croissance des îlots est envisagée, et nous avons démontré qu'une température du four à 470 °C permet la croissance d'une couche 2D sur l'AlN et le début de nucléation d'une deuxième couche sur la première d'épaisseur monoatomique (4.4 Å). L'augmentation du flux d'Au pendant 2 min permet de couvrir entièrement la surface d'AlN. On dépose 20 nm d'Au, on obtient des îlots facettés d'épaisseur allant jusqu'à une centaine de nanomètres.

Les îlots d'Au isolés peuvent servir de réservoir d'électrons pour faire des manipulations de charges et le mode 2D est compatible à la réalisation des nano-pads monocristallins pour les dispositifs de l'électronique moléculaire.

Conclusion et perspectives

L'étude des jonctions nanopad-molécule-nanopad sur substrats semi-conducteurs à large gap est primordiale pour la conception des dispositifs à base d'une seule molécule. Grâce aux progrès des techniques expérimentales (AFM, STM) et à l'élaboration de nouveaux matériaux ayant des propriétés remarquables, il devient possible de mesurer la conductance à travers une molécule unique afin d'explorer ses propriétés et de les exploiter ensuite pour la réalisation des dispositifs dotés de fonctionnalités adaptées aux applications de l'électronique.

L'objectif de cette thèse était d'étudier de nouveaux matériaux pour réaliser les nanopads de contact pour ces dispositifs. Ces derniers doivent être d'épaisseur monoatomique, atomiquement propres et compatibles avec un mode de croissance bidimensionnel sur substrats semi-conducteurs à grand gap tel que : le SiC et l'AlN.

Dans le chapitre II, nous avons caractérisé la surface du 6H-SiC(0001) après la croissance d'une couche de graphène élaborée par sublimation de silicium. En utilisant la microscopie à force atomique sans contact couplée à la microscopie à sonde Kelvin en ultra vide, nous avons démontré la présence de trois structures : la couche tampon ZLG, la QFMLG, et la BLG en mesurant les hauteurs et les travaux de sortie de chaque structure. Les techniques de caractérisation standard comme le STM, TEM, NIXSW, XSW-XPS et XRR restent insuffisantes pour une identification structurale des îlots de graphène ayant des dimensions inférieures à 100 nm. Sur la base des mesures directes de la hauteur et de le travail de sortie effectué sur les grandes terrasses, nous sommes maintenant en mesure d'identifier la nature des îlots de dimension nanométrique présents sur la surface du 6H-SiC(0001). Cette caractérisation est d'un intérêt primordial pour l'optimisation de la croissance du graphène pour des applications futures. Les perspectives à court terme sont l'injection des charges (électron ou trou) à partir d'une pointe AFM dans un îlot isolé (Fig. IV.14.a), l'étude des propriétés électroniques en fonction de la taille des îlots, et la connexion des îlots via des nano-rubans ou molécule (Fig. IV.14.b).

Dans le chapitre III, nous avons tenté la croissance épitaxiale des îlots de silicène sur graphène, en utilisant les mêmes conditions de croissance du silicène sur métaux. Nous avons démontré que la croissance est tridimensionnelle et se fait sous forme de flocons ayant des branches fractales. Ce travail ouvre une nouvelle voie vers l'optimisation des conditions de croissance 2D du silicène.

Le dernier système étudié dans cette thèse est l'Au/AlN/SiC. Les nano-îlots d'or ont une épaisseur monoatomique et de dimension latérale allant d'une dizaine à une centaine de nano-

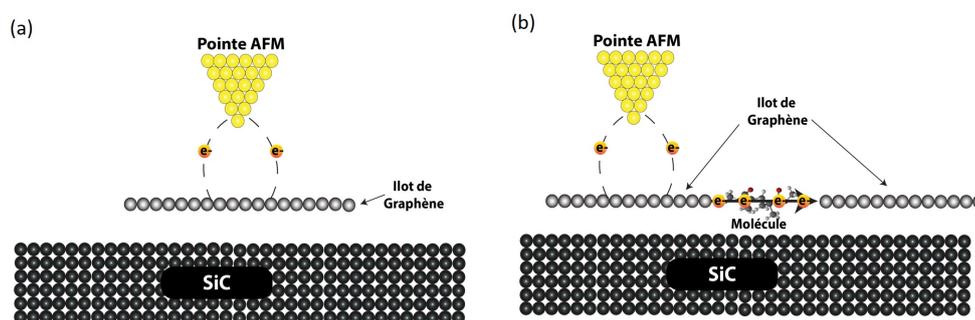


FIGURE IV.14 – (a) Schéma illustrant les expériences de transfert de charges qui peuvent être étudié. (b) Après avoir étudié le contrôle de charge d'un îlot unique, on peut envisager de connecter deux îlots par une molécule et étudier la conductance à travers cette dernière.

mètres. Ils remplissent alors une partie des critères nécessaires pour réaliser des nanopads et les intégrer dans un dispositif avec une seule molécule. On a tenté de charger les îlots par des électrons et des trous (Fig.IV.15.a) afin d'étudier les fuites éventuelles au travers des défauts de l'AlN mais cette étude reste à compléter par un modèle théorique capable d'expliquer les phénomènes mise en jeu. À la fin de notre thèse et pour préparer l'apport d'un fil moléculaire sur nos nano-îlots, nous avons tenté au sein du groupe de synthétiser des nano-rubans de graphène (GNRs) d'abord sur Au(111) (Fig.IV.15.b et IV.15.c). Pour s'assurer de la compatibilité de cette technique de synthèse sur surface, nous avons systématiquement optimisé ces températures afin de rester inférieures à celles de notre technique de dépôt des nano-îlots d'or sur AlN(0001). Ces études ouvrent également des perspectives sur l'étude des effets de charge d'un nano-îlot vers un autre connecté par un GNR ou une seule molécule (Fig.IV.15.d).

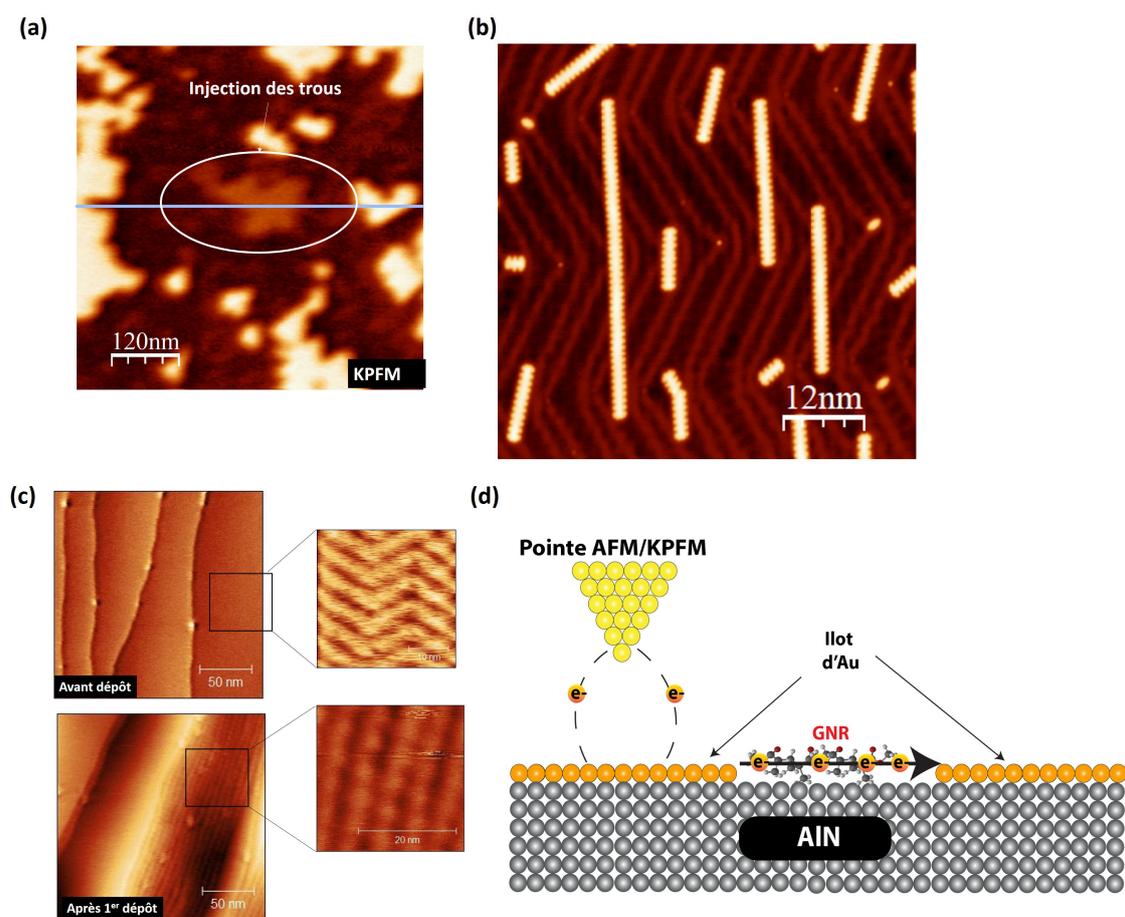


FIGURE IV.15 – (a) Image NC-AFM de la surface d'or avant (haut) et après (en bas) dépôt de molécules DBBA lors des calibrations de l'évaporateur. (b) Image STM de longues GNRs de graphène sur Au(111) réalisée au laboratoire. (c) Image KPFM d'un nano-îlot d'or sur AlN(0001) après injection de charges (trou). (d) Perspective envisagée si on réussit à synthétiser les GNRs sur le système Au/AlN(0001).

Résumé

L'objectif ultime de ce travail est l'élaboration puis la caractérisation de nouveaux matériaux utilisés pour réaliser des nanopads destinés à l'électronique moléculaire. Ces nanopads doivent répondre à des critères stricts pour stabiliser, sans déformation et avec une précision atomique, la molécule dans la jonction nanopad-surface-nanopad.

En combinant la microscopie à force atomique sans contact (nc-AFM) et la microscopie à sonde Kelvin (KPFM) dans un environnement ultravide (UHV), nous avons mesuré la hauteur et le travail de sortie d'une monocouche de graphène sur la face Si du 6H-SiC (0001). Ces mesures nous ont permis d'identifier trois structures de graphène : La ZLG (couche tampon), la QFMLG et la BLG. Contrairement aux autres méthodes de spectroscopie, le nc-AFM couplé à une sonde KPFM nous a permis ensuite d'identifier directement des îlots de graphène aux premiers stades de nucléation, élaborée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le système graphène/SiC/graphène est prometteur pour la réalisation des jonctions en géométrie planaire.

Dans la deuxième partie de cette thèse nous avons exploré la croissance de nanopads en silicène dans une chambre d'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Nous avons démontré que la croissance du silicium sur graphène n'est pas bidimensionnelle et conduit à la formation des amas 3D ayant des branches fractales.

Enfin, nous avons déposé par MBE des nano-îlots d'or sur un film mince d'AlN. Ce système est très prometteur et répond à un grand nombre de critères pour réaliser un dispositif à une seule molécule. Les nano-îlots d'or sont d'épaisseur monoatomique et peuvent être chargés électriquement avec la pointe AFM de manière contrôlée. Il reste alors, à titre de perspective, à synthétiser des nano-rubans moléculaires de graphène sur cette surface pour préparer les mesures de conductance.

Mots clés : Microscopie à force atomique mode non contact, Microscopie à sonde Kelvin, électronique moléculaire, Nano-pads métalliques, Semi-conducteur à large gap, Graphène, Silicène, îlots d'or sur nitrure d'aluminium.

Abstract

The ultimate goal of this work is the elaboration and characterization of new materials used to realize nanopads for molecular electronics. These nanopads must meet strict criteria to stabilize, without deformation and with atomic precision, the molecule on the nanopad-surface-nanopad junction.

By combining non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) and Kelvin probe microscopy (KPFM) in ultra high vacuum environment (UHV), we directly measure the height and work function of graphene monolayer on the Si-face of 6H-SiC(0001) with a precision that allows us to differentiate three different types of graphene structures : Zero layer graphene (ZLG), Quasi free-standing monolayer graphene (QFMLG) and Bilayer graphene (BLG). Unlike any other available technique, the local nc-AFM/KPFM dual probe makes it possible to directly identify the nature of nanometer-sized graphene islands that constitute the early nuclei of graphene monolayer grown on 6H-SiC(0001) by chemical vapour deposition.

In the second part of this thesis we explored the growth of silicon nanopads by molecular beam epitaxy. We have shown that the growth of silicon on graphene is not two-dimensional and leads to the formation of 3D clusters with fractal branches. Then, we deposited gold nanoislands on an AlN(0001) thin film by molecular beam epitaxy. This system is very promising and meets many of the criteria required for single molecule devices. The gold islands are mono-atomic and can be electrically charged with the AFM tip. It remains then to synthesize graphene nano-ribbons (GNRs) on this surface and measure the conductance of the GNRs.

Keywords : Force probe microscopy, Kelvin probe microscopy, molecular beam epitaxy, Aluminium nitride, Graphene, Silicene, Gold nano-island.

Table des figures

1	Schéma illustrant la jonction métal-molécule-métal imaginée par Aviram et Ratner [1].	5
2	(a) Première détermination expérimentale du point de contact électrique d'une seule molécule de C ₆₀ [3]. (b) Mesures de conductance et propriétés mécaniques d'une seule molécule de poly-fluorine en le tirant vers le haut depuis la surface d'or [6].	6
3	(a) Image STM d'un fil de liaisons pendantes formé par une pointe STM. Issue de [6]. (b) Image NC-AFM du dispositif élaboré sur GaAs par Gross et al, montrant les électrodes en chrome et le fil moléculaire [25]. (c) Image AFM d'un tube de carbone sur un substrat de Si/SiO ₂ entre deux électrodes de Pt séparés par 15 nm [19].	6
4	(a) Schéma illustrant la géométrie planaire idéale de la jonction métal-molécule-métal. (b) Si la hauteur des nano-plots est grande, la molécule est déformée et l'imagerie STM est difficile. (c) La géométrie intermédiaire nous ciblons, les îlots sont d'épaisseur monoatomique, de nature monocristallin.	7
I.1	Bâti de croissance et ses composants.	11
I.2	a) Photo du réacteur MBE lors d'une épitaxie. (b) Photo de l'échantillon positionnée sur un disque porte-échantillon à haute température. (c) Interface de contrôle EYCON.	12
I.3	(a) Le bâti AFM et sa connexion avec le tube par une vanne manuelle.	13
I.4	L'ensemble de l'usine «DUF» et ses différents postes (en bas, vue de dessus de la DUF).	14
I.5	Représentation schématique d'une chambre MBE typique.	15
I.6	a) Schéma typique d'une cellule Knudsen. (b) Schéma de la dépendance du flux en fonction du substrat.	16
I.7	a) Exemple de calibration de la cellule de Si. (b) Fit linéaire de la courbe Log(P) en fonction de l'inverse de la température absolue.	18
I.8	a) Les différents mécanismes mis en jeu pendant la croissance épitaxiale EJM.	19
I.9	Les modes de croissance lors d'une épitaxie.	20

I.10	a) Représentation schématique de l'origine de la tache de diffraction RHEED à partir d'une surface rugueuse (haut) et surface lisse (bas).	21
I.11	Images RHEED pour des surfaces de différentes cristallinités : (a) Amorphe. (b) Polycristalline. (c) Monocristalline.	22
I.12	Cliché de diffraction RHEED. (a) cas d'une surface plane. (b) cas d'une surface 2D rugueuse. (c) Cas d'une surface 3D.	23
I.13	Cliché de diffraction RHEED. (a) cas d'une surface non reconstruite. (b) cas d'une surface reconstruite 2×2 .	23
I.14	(a) Illustration du Principe de la microscopie à force atomique. (b) Schéma illustratrice de l'apex proche de la surface.	24
I.15	Image MEB et dimensions du constructeur [43] de l'ensemble : Chip, cantilever et pointe.	25
I.16	Les forces de surface qui s'exercent sur la sonde en fonction de la distance. Image issue de [46]	27
I.17	Modes de modulation AM-FM (au milieu) et FM-FM (à droite). Tiré de [46]	28
I.18	Les courbes expérimentales lors des spectroscopies $A(f)$ et $\phi(f)$. Loin de la surface, la pointe oscille à sa fréquence de résonance (courbe noir), et s'approchant la courbe est décalée (courbe rouge).	29
I.19	Les fenêtres de contrôle du Nanonis (a) AGC (b) ADC. (c) Schéma simplifié des différents boucles de régulations avec les signaux mesurés.	31
I.20	Principe du KPFM. (a) La pointe et l'échantillon sont éloignés (b) Contact. (c) Un potentiel de contact apparaît entre la pointe et l'échantillon V_{cpd} . (c) Compensation du potentiel créée lors du contact $V_{bias} = -V_{cpd}$.	32
I.21	Courbe expérimentale Δf vs V_{bias} (en noir) et son fit correspondant (en rouge).	33
I.22	(a) Schéma illustrant les boucles de régulation NC-AFM/KPFM. (b) Interface Nanonis du KPFM.	34
II.1	Les différentes orbitales formées par le carbone. Images issues de [63].	36
II.2	(a) Structure cristalline du graphène. (b) Représentation des liaisons σ et les orbitales π . (c) La première zone de Brillouin et les coins de cette zone (K et K').	38
II.3	(a) Représentation graphique en 3 dimensions de la relation structure de bande du graphène idéal. (b) Les deux bandes se rejoignent aux extrémités de la zone de Brillouin [70].	39
II.4	Illustration de la méthode d'exfoliation mécanique [79]. (b) Image optique d'une couche de graphène sur SiO_2 [80].	41
II.5	Schéma représentatif du mécanisme surfacique lors d'une synthèse CVD sur un substrat de cuivre. D'après Li et al. [84].	42
II.6	Schéma de ségrégation/précipitation des atomes de carbone selon la vitesse de refroidissement [83].	42

II.7 (a) Représentation de la géométrie du tétraèdre formé par l'atome C et trois atomes de Si. (b) Représentation graphique du bicouche SiC.	44
II.8 Représentation en coupe des polytypes de SiC les plus populaires : 2H, 4H, 6H et 3C.	45
II.9 Représentation en coupe de (a) la ZLG et (b) l'EMLG. Après l'intercalation hydrogène (c) et (d) la ZLG est découplée du substrat et donne naissance à une nouvelle structure "QFMLG". D'après Riedl et al [93].	46
II.10 (a) Les hauteurs d'adsorption mesurées par NIXSW sur la couche QFMLG. Calculs DFT (PBE+vdW) pour (b) la structure QFMLG et pour (c) la structure EMLG sur 6H-SiC(0001). Issue de [94].	47
II.11 Illustration des différentes configurations possibles avec les hauteurs correspondantes trouvées par calculs DFT de Sforzini et al [94].	48
II.12 Images AFM à l'aire de la surface du graphène épitaxié sur SiC(0001). (a) (b) (c) Images topographique et de phase de la surface à différentes échelles (resp. 30 μm , 5 μm et 1 μm)	49
II.13 (a) Image NC-AFM de la surface du graphène épitaxié sur 6H-SiC(0001) sous UHV. (b) Coupe topographique montrant l'existence de trois marches de hauteurs différentes. (c) Image KPFM de la surface du graphène (à gauche) et SiC (à droite). (d) Coupe réalisée sur l'image KPFM.	50
II.14 (a) Image RHEED de la surface élaborée par sublimation Si dans la direction $[010\bar{1}]$. (b) Analyse des raies et détermination des paramètres de maille du graphène.	50
II.15 (a) Représentation graphique de la fonction $topo(x)$ utilisée pour réaliser des fits non-linéaire. (b) Un exemple du fit sur une marche.	51
II.16 (a) Image NC-AFM de la surface. (b) Une coupe topographique (noir) et son fit avec la fonction $topo(x)$ (en rouge). (c) Histogramme des hauteurs avec un fit gaussien (en bleu) (d) Représentation schématique de la structure ZLG/6H-SiC. (e) Cartographie KPFM de la surface. (f) Histogramme des potentiels Kelvin.	52
II.17 (a) Image NC-AFM de la surface. (b) Une coupe topographique (noir) et son fit avec la fonction $topo(x)$ (en rouge). (c) Histogramme des hauteurs avec un fit gaussien (en bleu) (d) Représentation schématique de la structure QFMLG/6H-SiC terminée par des atomes d'hydrogène. (e) Cartographie KPFM de la surface. (f) Histogramme des potentiels Kelvin.	54
II.18 (a) Image NC-AFM de la surface. (b) Une coupe topographique (noir) et son fit avec la fonction $topo(x)$ (en rouge). (c) Histogramme des hauteurs avec un fit gaussien (en bleu) (d) Représentation schématique de la structure BLG/ZLG. (e) Cartographie KPFM de la surface. (f) Histogramme des potentiels Kelvin.	55
II.19 Image AFM à grand champ des nano-ilots de graphène élaborés par CVD.	57

II.20 (a) Image NC-AFM ($600 \times 600 \text{ nm}^2$) de la surface de l'échantillon. (b) Image KPFM de la surface à grand champ. (c) Image NC-AFM de l'îlot ($150 \times 150 \text{ nm}^2$). (d) Coupe topographique de l'îlot (noir) et son fit avec la fonction $\text{topo}(x)$ (rouge). (e) Histogramme des hauteurs réalisées sur l'îlot. (f) Représentation schématique de la structure identifiée. (g) Image KPFM de l'îlot ($150 \times 150 \text{ nm}^2$). (h) Coupe KPFM sur l'îlot.	58
III.1 Vue de dessus et vue latérale de la structure hexagonale prédite pour le silicène libre. "A" et "B" désignent les deux sites non équivalents dans la cellule unitaire du silicène, le paramètre Δ caractérise la structure alternée du silicène, et "a" est le paramètre de la cellule unitaire (losange en pointillés) [104].	63
III.2 Phonons du silicène planaire et alterné. Les modes acoustiques et optiques hors plan, transversaux et longitudinaux sont désignés par ZA, TA, LA, ZO, TO et LO, respectivement. Les modes LA et ZO changent de manière significative lors de la transformation structurelle. Ces modes sont représentés par des lignes rouges pour attirer l'attention sur ce changement. D'après [107]	64
III.3 Structure des bandes et la densité d'états (DOS) du silicène FS. Un agrandissement de la structure de bande autour du point K est également montré, dans lequel le croisement linéaire des bandes π et π [Pleaseinsertintopreamble] est visible. D'après le travail de Cahangirov et al [106].	65
III.4 (a) Image STM à grande échelle de la structure (4×4) de silicène sur Ag(111). (b) Coupe topographique correspondant aux pointillés de l'image STM. (c) Image haute résolution (3×3) de la reconstruction (4×4). D'après [123].	67
III.5 (a) Positions des atomes de Si (jaune et orange) dans la reconstruction du silicène (3×3) sur Ag(111) (gris). (b) Vue latérale de la figure (a). (c) Modèle d'un hexagone de silicène du cercle en (a) montrant la distance entre les atomes de Si alternés $\Delta = 0.075 \text{ nm}$. (d) Comparaison des images STM simulées (à gauche) et mesurées (à droite). D'après [123].	67
III.6 (a) Positions des atomes de Si (jaune et orange) dans la reconstruction du silicène (3×3) sur Ag(111) (gris). (b) Vue latérale de (a). (c) Modèle d'un hexagone de silicène du cercle en (a) montrant la distance entre les atomes de Si alternés $\Delta = 0.075 \text{ nm}$. (d) Comparaison des images STM simulées (à gauche) et mesurées (à droite). D'après [123].	68
III.7 (a) (b) (c) (d) Images NC-AFM et KPFM des différentes régions de la surface. Paramètres de l'image : 800×800 , $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$	69

III.8 (a) Image NC-AFM de la surface après le premier dépôt de Si. (b) Profil topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM). (c) Image KPFM de la surface. (d) Profil du potentiel Kelvin correspondant au trait bleu de l'image KPFM. Paramètres de l'image : $800 \times 800 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$	70
III.9 (a) Image NC-AFM de la surface après le deuxième dépôt de Si. (b) Image KPFM de la surface. (c) Profil topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM) (d) Coupe correspondant au trait bleu de l'image KPFM. (e) Histogramme des hauteurs avec fit gaussien. (f) Histogramme des potentiels avec fit gaussien. Paramètres de l'image : 800×800 , $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$	71
III.10(a) Image KPFM de la surface après le deuxième dépôt. (b) Une coupe topographique de l'image NC-AFM (trait bleu). (c) Zoom sur les bords de marche entre le graphène et SiC.	72
III.11(a) Image NC-AFM de la surface après le deuxième dépôt de Si. (b) Coupe topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. Paramètres de l'image : $220 \times 220 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$	72
III.12(a) Image NC-AFM de la surface après le troisième dépôt de Si. (b) Coupe topographique correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. Paramètres de l'image : $800 \times 800 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$	73
III.13(a) Image KPFM de la surface après le troisième dépôt de Si. (b) Profil du potentiel correspondant au trait bleu de l'image NC-AFM. Paramètres de l'image : $800 \times 800 \text{ nm}^2$, $\Delta f = -20 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$	73
IV.1 (a) La phase wurtzite du nitrure d'aluminium indiquent les sites tétraédriques formés par les atomes d'Al et N. (b) La cellule élémentaire de la phase hexagonale. (c) Vue en coupe de l'alternance des plans <i>ABAB</i> selon la direction [0001]. Image issue de [56].	77
IV.2 (a) Diagramme de bandes de l'AlN. Issue de [155].	78
IV.3 La conductivité thermique du nitrure d'aluminium en fonction de la température absolue dans la plage [0.4 K, 1800 K]. D'après [156].	78
IV.4 (a) Substrat SiC et son porte échantillons. (b) Fixation de l'échantillons sur le support Omicron à l'aide d'une soudure par point. (c) Fixation du support Omicron sur le disque porte-échantillon.	80
IV.5 (a) Cliché RHEED indiquant la reconstruction ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$) après 6 cycle de dépôt Si à très faible flux et un recuit de 10 minutes après chaque dépôt. (b) Image NC-AFM de la surface après les six de dépôt Si. Paramètres de l'image NC-AFM : Paramètre de l'image : ($800 \times 800 \text{ nm}^2$), $\Delta f = -5 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 937 \text{ Hz}$	81

IV.6 (a) Cliché RHEED après quelques secondes de croissance. (b) Après dix minute de croissance, les raies s'affinent (2D) (c) La reconstruction (2×2) apparait en fin de croissance.	82
IV.7 (a) Image NC-AFM de la surface d'AlN après la croissance de 110 nm. (b) Image KPFM de la surface. (c) Coupe topographique réalisée sur le bord de marche d'une terrasses (trait noir sur l'image NC-AFM). (d) Histogramme avec fit gaussien des potentiels Kelvin, traduisant l'homogénéifié de la surface. Paramètres de l'image NC-AFM : $(600 \times 600 \text{ nm}^2)$ $\Delta f = -8 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $f_{KPFM} = 957 \text{ Hz}$, $A_{KPFM} = 1 \text{ V}$	83
IV.8 (a) Addition des images RHEED après le dépôt d'or et à température ambiante. (b) Identification des raies : Moirée en vert, AlN en bleu et l'Au[21 $\bar{3}$ 0] en rouge.	84
IV.9 (a) Image NC-AFM réalisée à très basse température (5K). (b) Modèle de base qui a servi aux calculs DFT. D'après [165]	84
IV.10(a) : Paramètre de l'image : $(400 \times 400 \text{ nm}^2)$, $\Delta f = -30 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 937 \text{ Hz}$	85
IV.11(a) Paramètre de l'image : $(300 \times 300 \text{ nm}^2)$, $\Delta f = -7 \text{ Hz}$, $A = 5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 978 \text{ Hz}$	85
IV.12(a) : Paramètre de l'image : $(250 \times 250 \text{ nm}^2)$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $A = 2.5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 977 \text{ Hz}$. Deuxième image : $(150 \times 150 \text{ nm}^2)$, $\Delta f = -15 \text{ Hz}$, $A = 1.5 \text{ nm}$, $A_{KPFM} = 500 \text{ mV}$, $f_{KPFM} = 977 \text{ Hz}$	86
IV.13(a) Image MEB à grand champ montrant la distributions des îlots sur la surface d'AlN oxydée après 20 nm de dépôt d'Au. (b) Zoom sur les îlots d'or et mesure des hauteurs.	87
IV.14(a) Schéma illustrant les expériences de transfert de charges qui peuvent être étudié. (b) Après avoir étudié le contrôle de charge d'un îlot unique, on peut envisager de connecter deux îlots par une molécule et étudier la conductance à travers cette dernière.	90
IV.15(a) Image NC-AFM de la surface d'or avant (haut) et après (en bas) dépôt de molécules DBBA lors des calibrations de l'évaporateur. (b) Image STM de longues GNRs de graphène sur Au(111) réalisée au laboratoire. (c) Image KPFM d'un nano-îlot d'or sur AlN(0001) après injection de charges (trou). (d) Perspective envisagée si on réussit à synthétiser les GNRs sur le système Au/AlN(0001).	91

Liste des tableaux

I.1	Comparaison de différentes méthodes de dépôt : avantages et inconvénients (o = bon , x = mauvais) [32].	15
II.1	Dimensionnalité et structure cristalline des allotropies du carbone en fonction de d'hybridation.	36
II.2	Notation de Ramsdell pour certains polytypes.	44
II.3	Comparaison entre les valeurs de la hauteur et travail de sortie trouvés dans la littérature et ceux trouvées dans les mesures nc-AFM/KPFM.	59
IV.1	Modes de croissance des métaux sur AlN propre et contaminé : Ag, In, Au, et Mg . [162]	80

Bibliographie

- [1] A. Aviram and M.A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29 :277, 1974.
- [2] A. Aviram, C. Joachim, and M. Pomerantz. Evidence of switching and rectification by a single molecule effected with a scanning tunneling microscope. *Chemical Physics Letters*, 146(6) :490–495, May 1988.
- [3] Christian Joachim, James K. Gimzewski, Reto R. Schlittler, and Corinne Chavy. Electronic Transparency of a Single C 60 Molecule. *Physical Review Letters*, 74(11) :2102–2105, March 1995.
- [4] D. M. Eigler, C. P. Lutz, and W.E. Rudge. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *nature*, 352 :600–603, 1991.
- [5] Ali Yazdani, D. M. Eigler, and N. D. Lang. Off-resonance conduction through atomic wires. *Science*, 272(5270) :1921–1924, 1996.
- [6] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill. Conductance of a Single Conjugated Polymer as a Continuous Function of Its Length. *Science*, 323(5918) :1193–1197, February 2009.
- [7] Matthias Koch, Francisco Ample, Christian Joachim, and Leonhard Grill. Voltage-dependent conductance of a single graphene nanoribbon. *Nature Nanotechnology*, 7(11) :713–717, November 2012.
- [8] Philipp Jaschinsky, Jakob Wensorra, Mihail Ion Lepsa, Josef Mysliveček, and Bert Voigtländer. Nanoscale charge transport measurements using a double-tip scanning tunneling microscope. *Journal of Applied Physics*, 104(9) :094307, 2008.
- [9] Jens Baringhaus, Mikkel Settnes, Johannes Aprojanz, Stephen R. Power, Antti-Pekka Jauho, and Christoph Tegenkamp. Electron interference in ballistic graphene nanoconstrictions. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :186602, May 2016.
- [10] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, and al. E exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons. *Nature*, 506 :349–354, 2014.
- [11] R. Thamankar, T. L. Yap, K. E. J. Goh, C. Troadec, and C. Joachim. Low temperature nanoscale electronic transport on the mos2 surface. *Applied Physics Letters*, 103(8) :083106, 2013.

- [12] Shengyong Qin, Tae-Hwan Kim, Yanning Zhang, Wenjie Ouyang, Hanno H. Weitering, Chih-Kang Shih, Arthur P. Baddorf, Ruqian Wu, and An-Ping Li. Correlating electronic transport to atomic structures in self-assembled quantum wires. *Nano Letters*, 12(2) :938–942, 2012. PMID : 22268695.
- [13] Mateusz Wojtaszek, Jakub Lis, Rafal Zuzak, Bartosz Such, and Marek Szymonski. Inversion layer on the ge(001) surface from the four-probe conductance measurements. *Applied Physics Letters*, 105(4) :042111, 2014.
- [14] C. L. Petersen, F. Grey, I. Shiraki, and S. Hasegawa. Microfour-point probe for studying electronic transport through surface states. *Applied Physics Letters*, 77(23) :3782–3784, 2000.
- [15] Sven Just, Marcus Blab, Stefan Korte, Vasily Cherepanov, Helmut Soltner, and Bert Voigtländer. Surface and step conductivities on si(111) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :066801, Aug 2015.
- [16] Guowen Kuang, Shi-Zhang Chen, Weihua Wang, Tao Lin, Keqiu Chen, Xuesong Shang, Pei Nian Liu, and Nian Lin. Resonant charge transport in conjugated molecular wires beyond 10 nm range. *Journal of the American Chemical Society*, 138(35) :11140–11143, 2016. PMID : 27551865.
- [17] Marek Kolmer, Piotr Olszowski, Rafal Zuzak, Szymon Godlewski, Christian Joachim, and Marek Szymonski. Two-probe STM experiments at the atomic level. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(44) :444004, November 2017.
- [18] S. Tans, M. Devoret, H. Dai, A. , Thess, Richard E. Smalley, L. J. Geerligs, and Cees Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386 :474–477, 1997.
- [19] V Rousset, S Itoua, C Joachim, F Tsobnang, B Rousset, and H H Pham. Fabrication of submicrometre buried gold - palladium wires on using electron beam lithography. *Nanotechnology*, 7(2) :144–152, jun 1996.
- [20] K. Liu, Ph. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, S. Sun, and J. Michl. Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography. *Applied Physics Letters*, 80(5) :865–867, 2002.
- [21] M S M Saifullah, T Ondar uhu, D K Koltsov, C Joachim, and M E Welland. A reliable scheme for fabricating sub-5 nm co-planar junctions for single-molecule electronics. *Nanotechnology*, 13(5) :659–662, sep 2002.
- [22] J. Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using Nb-Sn “break” junctions. *Journal of Applied Physics*, 58(10) :3888, 1985.
- [23] 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.

-
- [24] 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.
- [25] L. Gross, R. R. Schlittler, G. Meyer, L.-a. Fendt, F. Diederich, Th. Glatzel, S. Kawai, S. Koch, and E. Meyer. Contacting self-ordered molecular wires by nanostencil lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(3) :C4D34, 2010.
- [26] 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.
- [27] D. Martrou, L. Guiraud, R. Laloo, B. Pecassou, P. Abeilhou, O. Guillermet, E. Dujardin, S. Gauthier, J. Polesel Maris, M. Venegas, A. Hinault, A. Bodin, F. Chaumeton, A. Piednoir, H. Guo, and T. Leoni. The DUF Project : A UHV Factory for Multi-Interconnection of a Molecule Logic Gates on Insulating Substrate. In Christian Joachim, editor, *Atomic Scale Interconnection Machines*, pages 35–52. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [28] M. L. Royer. Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 51 :7–159, 1928.
- [29] A. Y. Cho. Film deposition by molecular-beam techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 8(5) :S31–S38, 1971.
- [30] Alan Colli, Faustino Martelli, and Silvia Rubini. Chapter 3 - growth of semiconductor nanowires by molecular beam epitaxy. In Mohamed Henini, editor, *Molecular Beam Epitaxy*, pages 55–93. Elsevier, Oxford, 2013.
- [31] Mohamed Henini. Molecular beam epitaxy from research to mass-production — part 1. *III-Vs Review*, 9(3) :32–34, 1996.
- [32] John Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 69(2) :1674, 2006.
- [33] M Knudsen. Die maximale verdampfungsgeschwindigkeit des quecksilbers. *Ann Phys (Leipzig)*, 47 :697–708, 1914.
- [34] I Langmuir. The vapor pressure of metallic tungsten. *Phys Rev II*, 329 :42, 1913.
- [35] A.Y Cho and J.R Arthur. "molecular beam epitaxy. *Solid State ChemI*, 10 :157–192, 1975.
- [36] A. M Herman and H . Sitter. "*Molecular beam epitaxy*. 1996.
- [37] Z. R. Wasilewski, G. C. Aers, A. J. SpringThorpe, and C. J. Miner. Studies and modeling of growth uniformity in molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9(1) :120–131, 1991.
- [38] RE. Honig and DA Kramer. "vapor pressure data for selected elements". *RCA Review*, 30 :285–305, 1969.

- [39] S. Nishikawa and S. Kikuchi. "diffraction of cathode rays by calcite". *Nature*, 122 :726–726, 1928.
- [40] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, 1986.
- [41] G Binnig, Ch Gerber, E Stoll, T. R Albrecht, and C. F Quate. Atomic resolution with atomic force microscope. *Europhysics Letters (EPL)*, 3(12) :1281–1286, jun 1987.
- [42] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact atomic force microscopy*. Springer, springer edition, 2002.
- [43] Nanosensors TM. see nanosensors tm.
- [44] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd edn edition, 1991.
- [45] L. Olsson, N. Lin, V. Yakimov, and R. Erlandsson. A method for in situ characterization of tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction. *Journal of Applied Physics*, 48 :4060, 1998.
- [46] Sarah Anne Burke. Building foundations for molecular electronics : growth of organic molecules on alkali halides as prototypical insulating substrates, 2008.
- [47] J. K. H. Hörber and M. J. Miles. Scanning probe evolution in biology. *Science*, 302(5647) :1002–1005, 2003.
- [48] F. Ohnesorge and G. Binnig. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. *Science*, 260(5113) :1451–1456, 1993.
- [49] G. Meyer and N. M. Amer. Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical beam deflection atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 57(20) :2089–2091, 1990.
- [50] Franz J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart. Subatomic features on the silicon (111)-(7×7) surface observed by atomic force microscopy. *Science*, 289(5478) :422–425, 2000.
- [51] S. P. Jarvis, H. Yamada, S.I. Yamamoto, H. Tokumoto, and J. B. Pethica. Direct mechanical measurement of interatomic potentials. *Nature*, 384 :247–249, 1996.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3) :949–983, July 2003.

-
- [55] S Morita, F. J. Giessibl, and R. Wiesendanger. *Noncontact atomic force microscopy volume 2*, volume 2. Springer, springer edition, 2009.
- [56] 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.
- [57] Mohanad Alchaar. *Confinement et transfert de charges dans les systèmes îlots Au/AlN et îlots graphène/SiC*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2020.
- [58] 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.
- [59] F. J. Giessibl. Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy. *Physical Review B*, 56(24) :16010–16015, December 1997.
- [60] L. Kelvin, G. Fitzgerald, and W. Francis. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine*, 46(82), 1898.
- [61] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied physics Letters*, 58(25) :2921–2923, May 1991.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *APS*, 71 :622–634, May 1947.
- [66] J. W. McClure. Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.*, 104 :666–671, Nov 1956.
- [67] M. O. Goerbig. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Rev. Mod. Phys.*, 83 :1193–1243, Nov 2011.
- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065) :197–200, Nov 2005.
- [69] Edward McCann. Electronic properties of monolayer and bilayer graphene. *NanoScience and Technology*, page 237–275, 2011.
- [70] 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.

- [71] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887) :385–388, 2008.
- [72] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3) :902–907, 2008. PMID : 18284217.
- [73] Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Denis L. Nika, Samia Subrina, Evghenii P. Pokatilov, Chun Ning Lau, and Alexander A. Balandin. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Materials*, 9 :555–558, 2010.
- [74] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881) :1308–1308, 2008.
- [75] Joydeep Basu, Jayanta Kumar Basu, and Tarun Kanti Bhattacharyya. The evolution of graphene-based electronic devices. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 1(3) :201–223, 2010.
- [76] Y.-M Lin, Christos Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, Damon Farmer, Hsin-Ying Chiu, Alfred Grill, and Phaedon Avouris. 100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 327 :662, 02 2010.
- [77] Lei Liao, Jingwei Bai, Rui Cheng, Yung-Chen Lin, Shan Jiang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Top-gated graphene nanoribbon transistors with ultrathin high-k dielectrics. *Nano Letters*, 10(5) :1917–1921, 2010. PMID : 20380441.
- [78] Ravi Prasher. Graphene spreads the heat. *Science*, 328(5975) :185–186, 2010.
- [79] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6) :063124, 2007.
- [80] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nanoscience and Technology*, pages 11–19, 2009.
- [81] P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater*, 7 :406–411, 2008.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.

-
- [85] 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.
- [86] A. Bauer, J. Kräußlich, L. Dressler, P. Kuschnerus, J. Wolf, K. Goetz, P. Käckell, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. High-precision determination of atomic positions in crystals : The case of $6h$ - and $4h$ -sic. *Phys. Rev. B*, 57 :2647–2650, Feb 1998.
- [87] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, and J.Y. Veullen. Electron states of mono- and bilayer graphene on sic probed by scanning-tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 76 :041403, 2007.
- [88] J. Penuelas, A. Ouerghi, D. Lucot, C. David, J. Gierak, H. Estrade-Szwarckopf, and C. Andreazza-Vignolle. Surface morphology and characterization of thin graphene films on sic vicinal substrate. *Phys. Rev. B*, 79 :033408, Jan 2009.
- [89] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrli, 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.
- [90] Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer. Ultrathin epitaxial graphite : 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52) :19912–19916, 2004.
- [91] 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.
- [92] Alexander Mattausch and Oleg Pankratov. Ab initio study of graphene on sic. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :076802, Aug 2007.
- [93] 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.
- [94] 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 $6H - SiC (0001)$. *Physical Review Letters*, 114(10), March 2015.
- [95] 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.

- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97(22) :223109, 2010.
- [101] Bernard Aufray, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Hamid Oughaddou, Christel Léandri, Benedicte Ealet, and Guy Le Lay. Graphene-like silicon nanoribbons on ag(110) : A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, 96(18) :183102, 2010.
- [102] Paola De Padova, Claudio Quaresima, Carlo Ottaviani, Polina M. Sheverdyeva, Paolo Moras, Carlo Carbone, Dinesh Topwal, Bruno Olivieri, Abdelkader Kara, Hamid Oughaddou, Bernard Aufray, and Guy Le Lay. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, 96(26) :261905, 2010.
- [103] K. Takeda and K. Shiraishi. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Phys. Rev. B*, 50 :14916–14922, Nov 1994.
- [104] A. Curcella. *From silicen to Si films and clusters : silicon growth on Ag and layered materials studied by STM, GIXD and DFT*. PhD thesis, Université Sorbonne, 2020.
- [105] Gian G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Phys. Rev. B*, 76 :075131, Aug 2007.
- [106] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :236804, Jun 2009.
- [107] Seymour Cahangirov, Hasan Sahin, Guy Le Lay, and Angel Rubio. *Introduction to the Physics of Silicene and other 2D Materials*. Springer, Cham, 2017.
- [108] G.F. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, and J.G. Mavroides. Spin-orbit interaction in graphite. *Carbon*, 4(3) :433–440, 1966.
- [109] Cheng-Cheng Liu, Wanxiang Feng, and Yugui Yao. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :076802, Aug 2011.

-
- [110] Motohiko Ezawa. Spin valleytronics in silicene : Quantum spin hall–quantum anomalous hall insulators and single-valley semimetals. *Phys. Rev. B*, 87 :155415, Apr 2013.
- [111] M. R. Tchalala, H. Enriquez, A. J. Mayne, A. Kara, G. Dujardin, M. A. Ali, and H. Oughaddou. Atomic structure of silicene nanoribbons on ag(110). *Journal of Physics : Conference Series*, 491 :012002, 2014.
- [112] Hanna Enriquez, Abdelkader Kara, Andrew J Mayne, Gérald Dujardin, Haik Jamgotchian, Bernard Aufray, and Hamid Oughaddou. Atomic structure of the ($\sqrt{3}$) \times ($\sqrt{3}$) of silicene on ag(111) surface. *Journal of Physics : Conference Series*, 491 :012004, mar 2014.
- [113] Antoine Fleurence, Rainer Friedlein, Taisuke Ozaki, Hiroyuki Kawai, Ying Wang, and Yukiko Yamada-Takamura. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :245501, Jun 2012.
- [114] Maurizio De Crescenzi, Isabelle Berbezier, Manuela Scarselli, Paola Castrucci, Marco Abbarchi, Antoine Ronda, Fatme Jardali, Jejune Park, and Holger Vach. Formation of silicene nanosheets on graphite. *ACS Nano*, 10(12) :11163–11171, 2016. PMID : 28024331.
- [115] Aleksey Nezhdanov, Dmitry Filatov, Dmitry Antonov, S. Zubkov, Aleksandr Mashin, and Alexey Ershov. The morphology, electron structure, and optical properties of self-assembled silicon nanostructures on the surface of highly oriented pyrolytic graphite. *Semiconductors*, 45 :56–60, 01 2011.
- [116] Daniele Chiappe, Emilio Scalise, Eugenio Cinquanta, Carlo Grazianetti, Bas van den Broek, Marco Fanciulli, Michel Houssa, and Alessandro Molle. Two-dimensional si nanosheets with local hexagonal structure on a mos2 surface. *Advanced Materials*, 26(13) :2096–2101, 2014.
- [117] Han Lin, Wujie Qiu, Jianjun Liu, Luodan Yu, Shanshan Gao, Heliang Yao, Yu Chen, and Jianlin Shi. Silicene : Wet-chemical exfoliation synthesis and biodegradable tumor nanomedicine. *Advanced Materials*, 31(37) :1903013, 2019.
- [118] Hideyuki Nakano, Takuya Mitsuoka, Masashi Harada, Kayo Horibuchi, Hiroshi Nozaki, Naoko Takahashi, Takamasa Nonaka, Yoshiki Seno, and Hiroshi Nakamura. Soft synthesis of single-crystal silicon monolayer sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(38) :6303–6306, 2006.
- [119] Yuting Nie, Stepan Kashtanov, Huilong Dong, Youyong Li, Yanyun Ma, and Xuhui Sun. Stable silicene wrapped by graphene in air. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(36) :40620–40628, 2020. PMID : 32786246.
- [120] Tomáš Hartman and Zdeněk Sofer. Beyond graphene : Chemistry of group 14 graphene analogues : Silicene, germanene, and stanene. *ACS Nano*, 13(8) :8566–8576, 2019. PMID : 31294962.
- [121] C. Léandri, H. Oughaddou, B. Aufray, J.M. Gay, G. Le Lay, A. Ranguis, and Y. Garreau. Growth of si nanostructures on ag(001). *Surface Science*, 601(1) :262–267, 2007.

- [122] Baojie Feng, Zijing Ding, Sheng Meng, Yugui Yao, Xiaoyue He, Peng Cheng, Lan Chen, and Kehui Wu. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on ag(111). *Nano Letters*, 12(7) :3507–3511, 2012. PMID : 22658061.
- [123] Patrick Vogt, Paola De Padova, Claudio Quaresima, Jose Avila, Emmanouil Frantzeskakis, Maria Carmen Asensio, Andrea Resta, Bénédicte Ealet, and Guy Le Lay. Silicene : Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :155501, Apr 2012.
- [124] Jincheng Zhuang, Xun Xu, Haifeng Feng, Zhi Li, Xiaolin Wang, and Yi Du. Honeycomb silicon : a review of silicene. *Science Bulletin*, 60(18) :1551–1562, 2015.
- [125] Chun-Liang Lin, Ryuichi Arafune, Kazuaki Kawahara, Mao Kanno, Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Maki Kawai, and Noriaki Takagi. Substrate-induced symmetry breaking in silicene. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :076801, Feb 2013.
- [126] Yakun Yuan, Ruge Quhe, Jiaxin Zheng, Yangyang Wang, Zeyuan Ni, Junjie Shi, and Jing Lu. Strong band hybridization between silicene and ag(111) substrate. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 58 :38–42, 2014.
- [127] Yun-Peng Wang and Hai-Ping Cheng. Absence of a dirac cone in silicene on ag(111) : First-principles density functional calculations with a modified effective band structure technique. *Phys. Rev. B*, 87 :245430, Jun 2013.
- [128] C. Hogan, O. Pulci, P. Gori, F. Bechstedt, D. S. Martin, E. E. Barritt, A. Curcella, G. Prévot, and Y. Borenstein. Optical properties of silicene, si/ag(111), and si/ag(110). *Phys. Rev. B*, 97 :195407, May 2018.
- [129] Seymour Cahangirov, Martha Audiffred, Peizhe Tang, Amilcare Iacomino, Wenhui Duan, Gabriel Merino, and Angel Rubio. Electronic structure of silicene on ag(111) : Strong hybridization effects. *Phys. Rev. B*, 88 :035432, Jul 2013.
- [130] A. Curcella, R. Bernard, Y. Borenstein, A. Resta, M. Lazzeri, and G. Prévot. Structure and stability of silicene on ag(111) reconstructions from grazing incidence x-ray diffraction and density functional theory. *Phys. Rev. B*, 99 :205411, May 2019.
- [131] Ryuichi Arafune, Chun-Liang Lin, Kazuaki Kawahara, Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and Maki Kawai. Structural transition of silicene on ag(111). *Surface Science*, 608 :297–300, 2013.
- [132] H Liu, J Gao, and J Zhao. Silicene on substrates : interaction mechanism and growth behavior. *Journal of Physics : Conference Series*, 491 :012007, mar 2014.
- [133] Y. Baba, I. Shimoyama, N. Hirao, and T. Sekiguchi. Structure of ultra-thin silicon film on hopg studied by polarization-dependence of x-ray absorption fine structure. *Chemical Physics Letters*, 594 :64–68, 2014.

-
- [134] F. Ronci, S. Colonna, R. Flammini, M. De Crescenzi, M. Scarselli, M. Salvato, I. Berbezier, F. Jardali, C. Lechner, P. Pochet, H. Vach, and P. Castrucci. High graphene permeability for room temperature silicon deposition : The role of defects. *Carbon*, 158 :631–641, 2020.
- [135] I. Kupchak, F. Fabbri, M. De Crescenzi, M. Scarselli, M. Salvato, T. Delise, I. Berbezier, O. Pulci, and P. Castrucci. Scanning tunneling microscopy and raman evidence of silicene nanosheets intercalated into graphite surfaces at room temperature. *Nanoscale*, 11 :6145–6152, 2019.
- [136] H Jamgotchian, Y Colignon, N Hamzaoui, B Ealet, J Y Hoarau, B Aufray, and J P Bibérian. Growth of silicene layers on ag(111) : unexpected effect of the substrate temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(17) :172001, apr 2012.
- [137] Lan Chen, Cheng-Cheng Liu, Baojie Feng, Xiaoyue He, Peng Cheng, Zijing Ding, Sheng Meng, Yugui Yao, and Kehui Wu. Evidence for dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :056804, Aug 2012.
- [138] Lan Chen, Hui Li, Baojie Feng, Zijing Ding, Jinglan Qiu, Peng Cheng, Kehui Wu, and Sheng Meng. Spontaneous symmetry breaking and dynamic phase transition in monolayer silicene. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :085504, Feb 2013.
- [139] Chun-Liang Lin, Ryuichi Arafune, Kazuaki Kawahara, Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and Maki Kawai. Structure of silicene grown on ag(111). *Applied Physics Express*, 5(4) :045802, mar 2012.
- [140] Ilia A. Solov'yov, Andrey V. Solov'yov, Nouari Kébaili, Albert Masson, and Catherine Bréchnac. Thermally induced morphological transition of silver fractals. *physica status solidi (b)*, 251(3) :609–622, 2014.
- [141] Yoshitaka Taniyasu and Makoto Kasu. Origin of exciton emissions from an AlN p-n junction light-emitting diode. *Applied Physics Letters*, 98 :131910, 2011.
- [142] S. Zhao, A. T. Connie, M. H. T. Dastjerdi, X. H. Kong, Q. Wang, M. Djavid, S. Sadaf, X. D. Liu, I. Shih, H. Guo, and Z. Mi. Aluminum nitride nanowire light emitting diodes : Breaking the fundamental bottleneck of deep ultraviolet light sources. *Scientific Reports*, 5 :8332, 2015.
- [143] M. Gonschorek, J.-F. Carlin, E. Feltin, M. A. Py, and N. Grandjean. High electron mobility lattice-matched AlInN/GaN field-effect transistor heterostructures. *Applied Physics Letters*, 89 :062106, 2006.
- [144] Guowang Li, Bo Song, Satyaki Ganguly, Mingda Zhu, Ronghua Wang, Xiaodong Yan, Jai Verma, Vladimir Protasenko, Huili Grace Xing, and Debdeep Jena. Two-dimensional electron gases in strained quantum wells for AlN/GaN/AlN double heterostructure field-effect transistors on AlN. *Applied Physics Letters*, 104 :193506, 2014.

- [145] J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley, A. Janotti, B. B. Buckley, C. G. Van de Walle, and D. D. Awschalom. Quantum computing with defects. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 :8513–8518, 2010.
- [146] J. B. Varley, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Defects in AlN as candidates for solid-state qubits. *Physical Review B*, 93 :161201, 2016.
- [147] H. P. Loeb, M. Klee, C. Metzmacher, W. Brand, R. Milsom, and P. Lok. Piezoelectric thin AlN films for bulk acoustic wave (BAW) resonators. *Materials Chemistry and Physics*, 79 :143–146, 2003.
- [148] Sotiris C. Masmanidis, Rassul B. Karabalin, Iwijn De Vlaminck, Gustaaf Borghs, Mark R. Freeman, and Michael L. Roukes. Multifunctional Nanomechanical Systems via Tunably Coupled Piezoelectric Actuation. *Science*, 317 :780–783, 2007.
- [149] O. Lazăr, J.G. Tartarin, B. Lambert, C. Moreau, and J.L. Roux. Correlation between transient evolutions of the gate and drain currents in algan/gan technologies. *Microelectronics Reliability*, 55(9) :1714–1718, 2015. Proceedings of the 26th European Symposium on Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis.
- [150] Séraphin Dieudonné Nsele, Laurent Escotte, Jean-Guy Tartarin, Stéphane Piotrowicz, and Sylvain L. Delage. Broadband frequency dispersion small-signal modeling of the output conductance and transconductance in alinn/gan hemts. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(4) :1372–1378, 2013.
- [151] S. Strite and H. Morkoç. GaN, AlN, and InN : A review. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 10 :1237, July 1992.
- [152] J. Li, K. B. Nam, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Pierre Carrier, and Su-Huai Wei. Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN. *Applied Physics Letters*, 83 :5163–5165, 2003.
- [153] J. I. Pankove. Optical processes in semiconductors,. *Dover Publications Inc. numbernd édition (22 novembre 1976)s*, page 448, 1971.
- [154] Arnaud Claudel. *ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE NITRURE D'ALUMINIUM AIN PAR CVD HAUTE TEMPERATURE EN CHIMI CHLOREE*. PhD thesis, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [155] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Phys. Rev. B*, 48 :4335–4351, Aug 1993.
- [156] Glen A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl, and J.W. Vandersande. The intrinsic thermal conductivity of ain. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 48(7) :641–647, 1987.
- [157] D. I. Florescu, V. M. Asnin, Fred H. Pollak, A. M. Jones, J. C. Ramer, M. J. Schurman, and I. Ferguson. Thermal conductivity of fully and partially coalesced lateral epitaxial overgrown gan/sapphire (0001) by scanning thermal microscopy. *Applied Physics Letters*, 77(10) :1464–1466, 2000.

-
- [158] Oleg Kovalenkov, V. Soukhoveev, Vladimir Ivantsov, A. Usikov, and V. Dmitriev. Thick aln layers grown by hype. *Journal of Crystal Growth*, 281 :87–92, 07 2005.
- [159] Kazuo Tsubouchi and Nobuo Mikoshiba. Zero-temperature-coefficient saw devices on aln epitaxial films. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 32 :634–644, 1985.
- [160] H.P Loebel, M Klee, C Metzmacher, W Brand, R Milsom, and P Lok. Piezoelectric thin aln films for bulk acoustic wave (baw) resonators. *Materials Chemistry and Physics*, 79(2-3) :143–146, 2003.
- [161] B. Eydoux. *Etude théorique de la réactivité de la reconstruction (2×2) de l'AlN(0001)*. PhD thesis, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2017.
- [162] 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.
- [163] 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.
- [164] 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 (2×2) reconstructions of the polar AlN(0001) surface. *Physical Review B*, 94 :165305, 2016.
- [165] Benoit Eydoux, Bulent Baris, Hassan Khoussa, Olivier Guillermet, Sébastien Gauthier, Xavier Bouju, and David Martrou. Stabilization of Au Monatomic-High Islands on the (2×2) – N ad Reconstructed Surface of Wurtzite AlN(0001). *Physical Review Applied*, 8(4), October 2017.