

Élaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation

Eléonore Moreau

Directeur de thèse : Dominique Vignaud (IEMN) Examineurs : Maria-Carmen Asensio (Synchrotron SOLEIL)

Rapporteurs : Laurence Magaud (IN)
Laurent Simon (IS2M)

Erik Dujardin (CEMES)
Xavier Wallart et Gilles Dambrine (IEMN)

Projet ANR Xp-Graphène :

Elaboration et caractérisation de nano-composants à base de graphène (cf. thèse de Nan Meng : nano-rubans de graphène pour des transistors à haute fréquence de coupure)

Moyens mis en œuvre :

- Bâti de croissance sous ultraviolette
- Analyse XPS
- Synchrotron SOLEIL pour les mesures UPS et XPS
- Autres collaborations pour : spectrométrie Raman, effet Hall, AFM, STM

I. Introduction au graphène

1. Caractéristiques du graphène
2. Etat de l'art de son élaboration
3. Objectifs de la thèse

II. Conditions expérimentales

1. Présentation du bâti de croissance
2. Techniques de caractérisation
3. Préparation du substrat

III. Résultats obtenus

1. Croissance à 1050°C
2. Croissance sous flux Si à 1150°C

IV. Conclusion et perspectives

I. Introduction au graphène

1. Caractéristiques du graphène
2. Etat de l'art de son élaboration
3. Objectifs de la thèse

II. Conditions expérimentales

1. Présentation du bâti de croissance
2. Techniques de caractérisation
3. Préparation du substrat

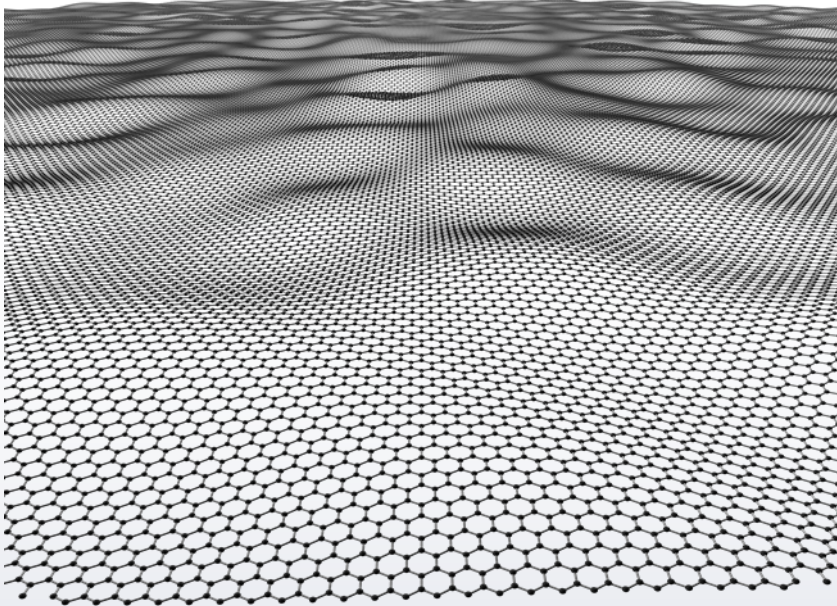
III. Résultats obtenus

1. Croissance à 1050°C
2. Croissance sous flux Si à 1150°C

IV. Conclusion et perspectives

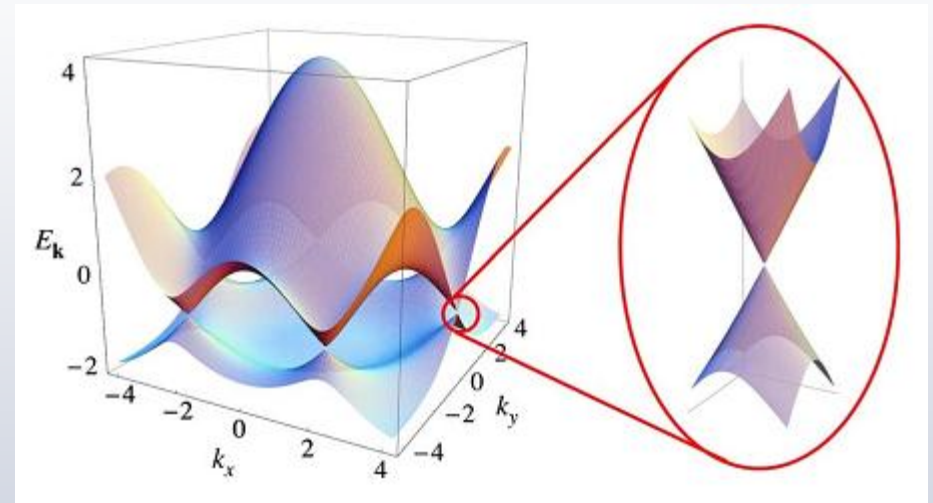
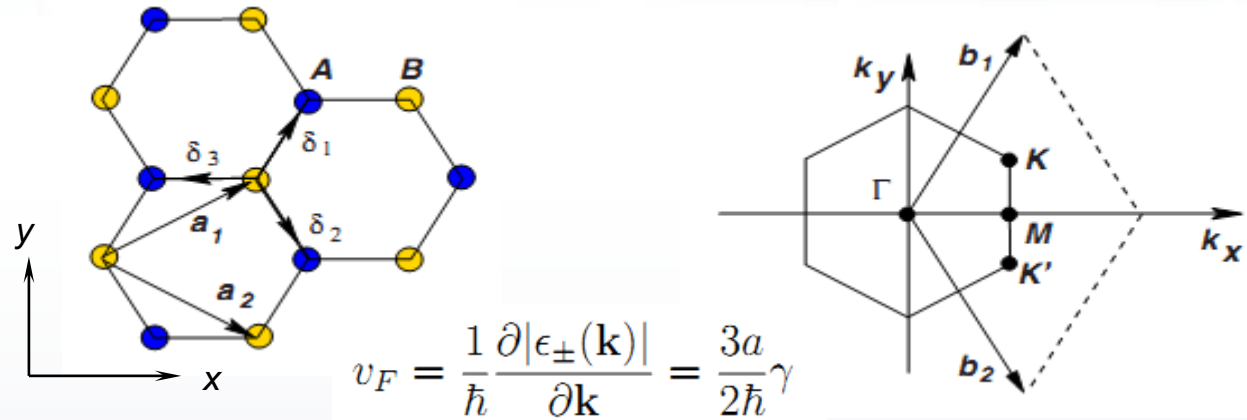
I.1. Caractéristiques du graphène

[1]



- Structure hexagonale du graphène avec $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.46 \text{ \AA}$
- Première zone de Brillouin correspondante
- Dispersion électronique du graphène $E=f(k_x, k_y)$ avec un zoom au point de Dirac.

[2]



[1] Jannik Meyer, University of Manchester

[2] A. H. Castro Neto et al, Rev. Mod Phys 81(1), 109-162

I.1. Caractéristiques du graphène

Ses propriétés attractives :

- Effet bipolaire : conducteur par les électrons ou les trous [1]
- Haute mobilité : 200 000 cm²/V.s pour un plan suspendu [2]
- Fréquence de coupure (sur SiC face Si) : 60 GHz [5] et 200 GHz [3]
- Transparent et conducteur : 97,7 % et $R_{\square} < 1$ k Ω /sq [4]

[1] K.S. Novoselov et al, *Science* 306 (2004), 666-669

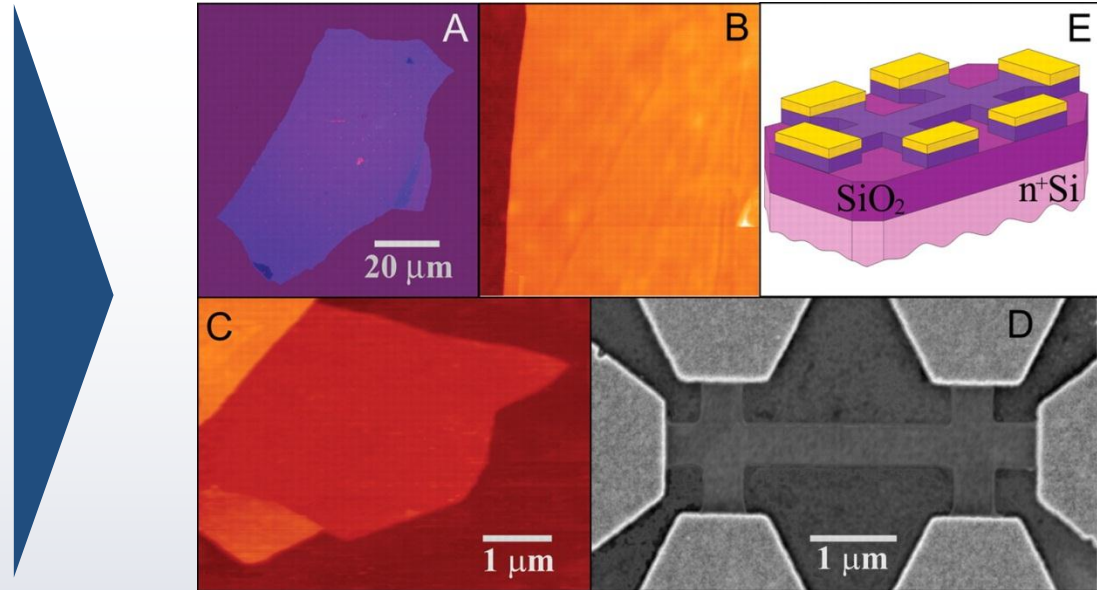
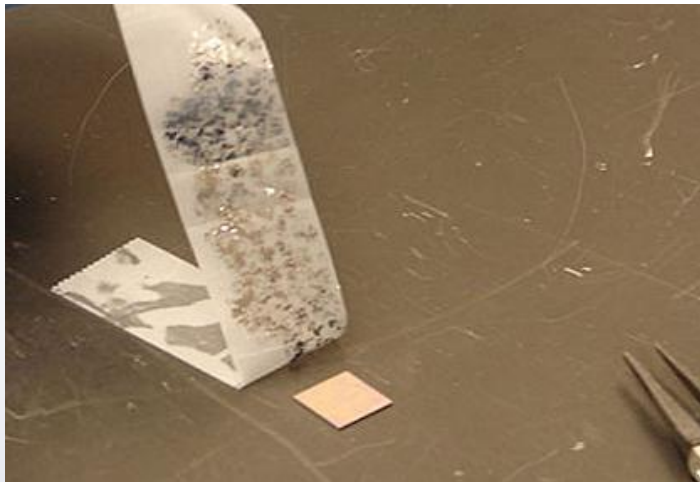
[2] K. Bolotin et al, *Solid State Communication* 146 (2008), 351-355

[3] N. Meng et al, *IEEE Trans. Electron Dev.* 58 (2011), 1594

[4] Y.M.Lin et al, *IEEE Electron Dev. Lett.* 32 (2011), 1343

[5] R. R. Nair et al, *Science* 320 (2008), 1308

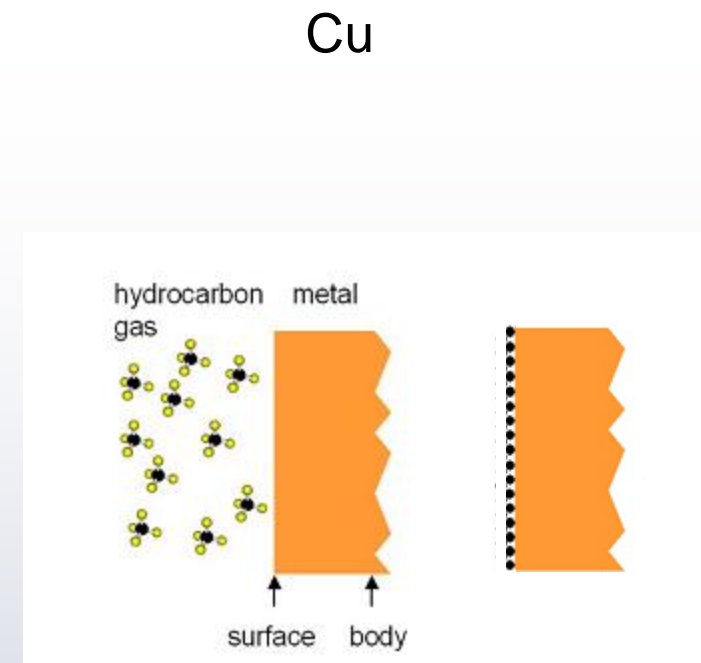
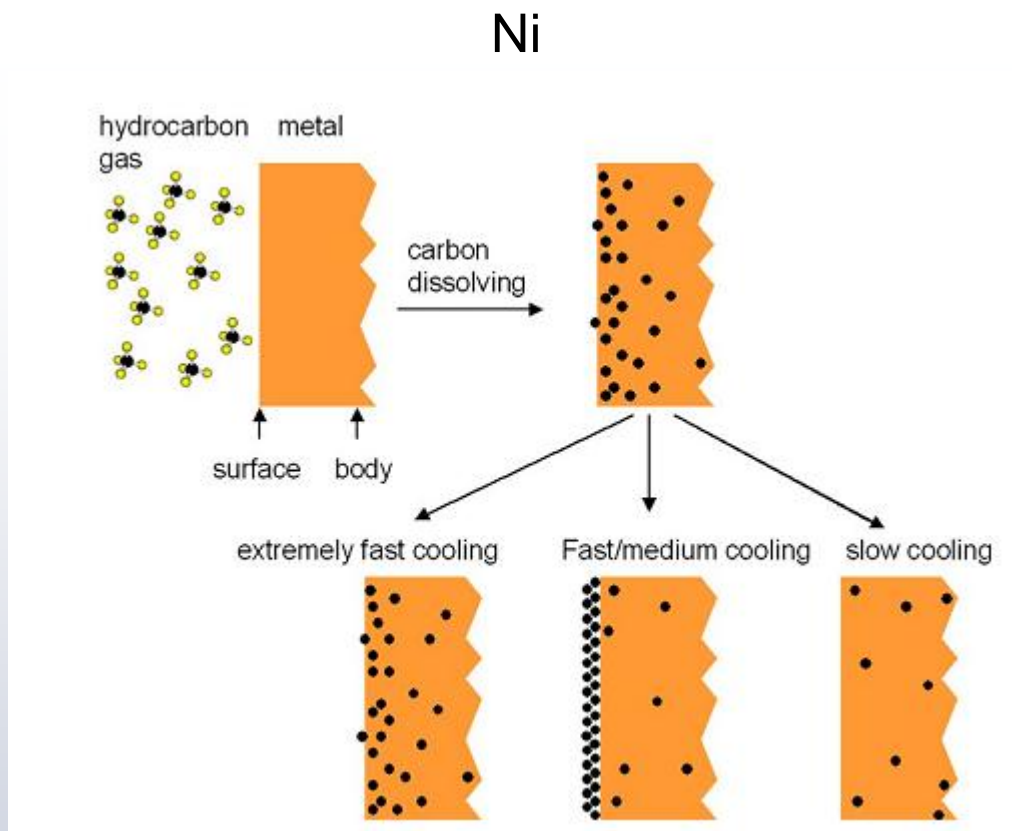
a) Exfoliation



K.S. Novoselov et al, Science 306 (2004), 666-669

Plans de graphène exfoliés à partir d'HOPG sont reportés sur un substrat de SiO_2 .

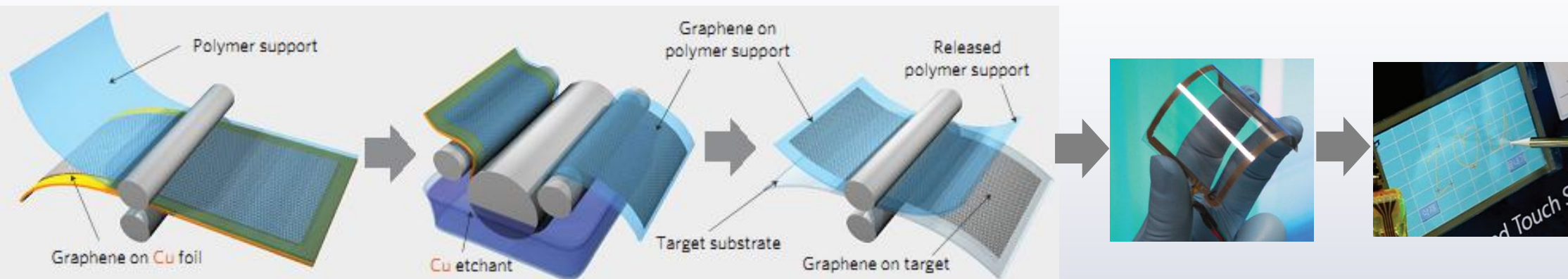
b) Dépôt par voie chimique sur métaux



Yu et al, *Appl. Phys. Lett.* 93, 113103 (2008)

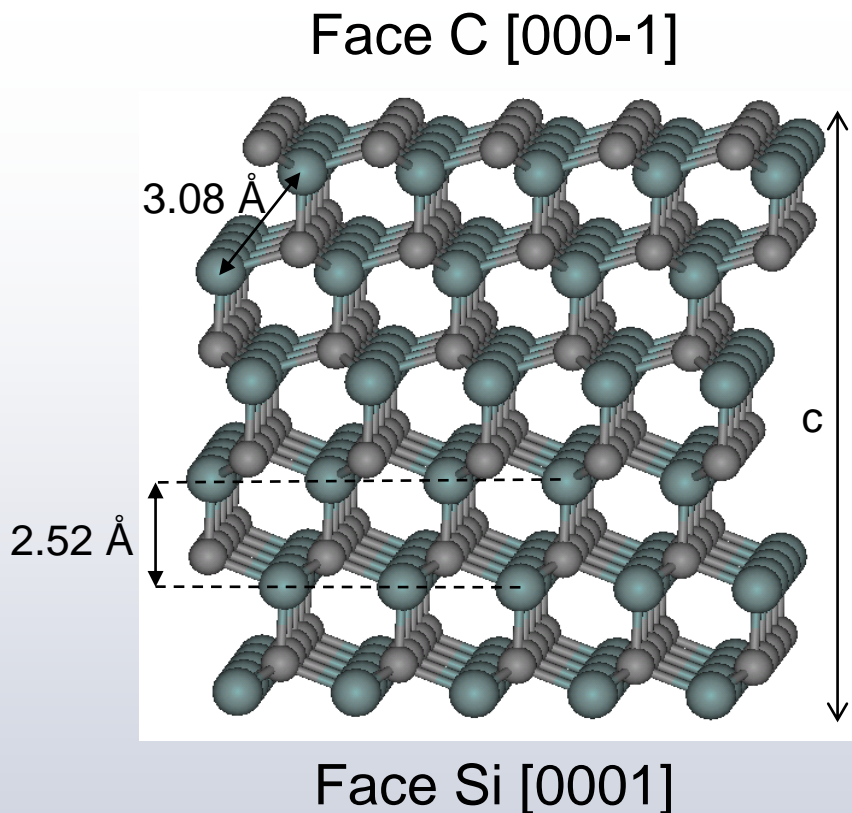
b) Dépôt par voie chimique sur métaux

Report du graphène obligatoire sur support isolant pour applications en électronique souple ou transparente



S. Bae et al, Nature Nanotechnology vol. 5 (2010), 574-578

c) Graphitisation sur SiC

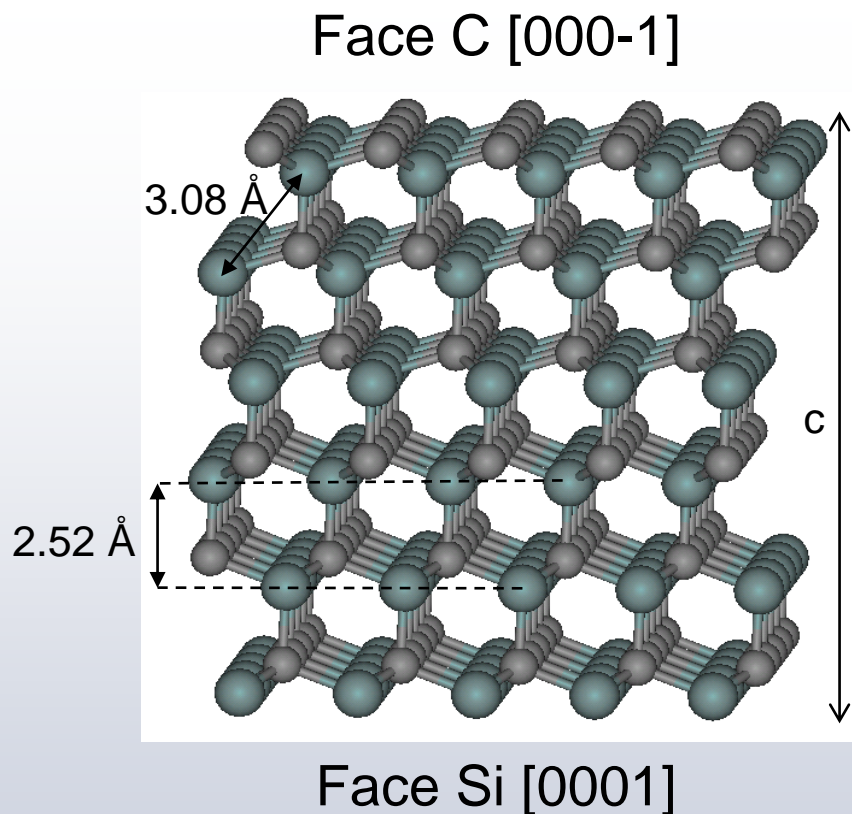


Cristal de SiC :

- Structure hexagonale
- Empilement de biplans
- Polytypes commercialisés : 4H et 6H
- Bande interdite ≈ 3 eV
- Paramètre de maille c :
 - 6H : $c \approx 15$ Å
 - 4H : $c \approx 10$ Å

Schéma réalisé par Evelyne Lampin

c) Graphitisation sur SiC



Recuit du SiC
Sublimation du Si
Réorganisation des atomes de C

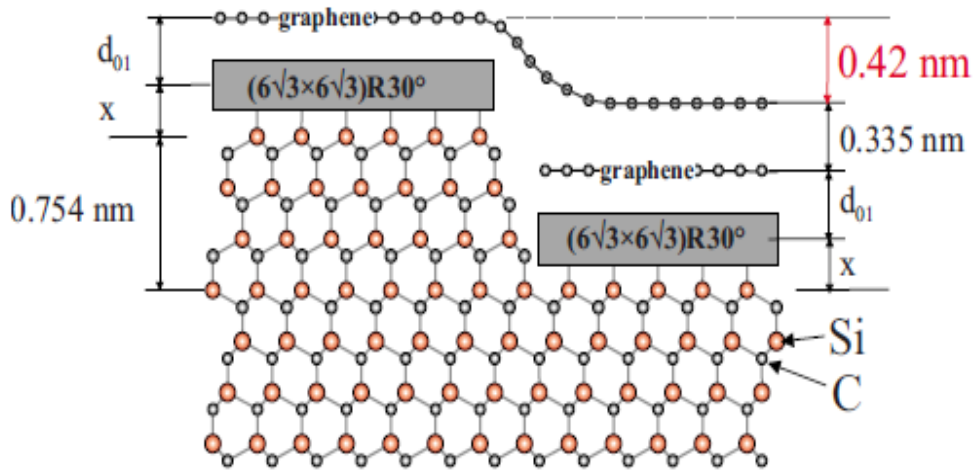


Graphène

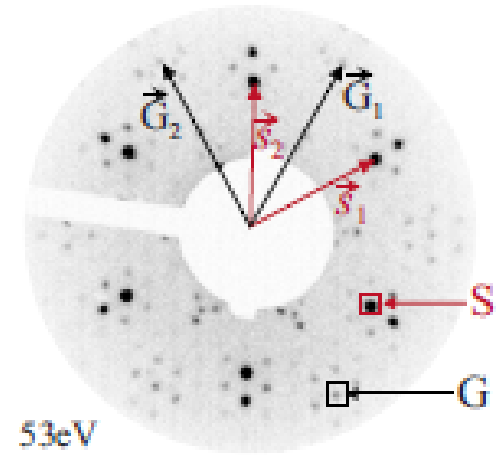
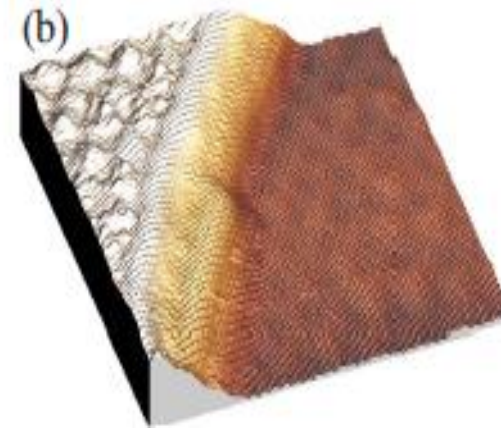
1 plan de graphène = 3 biplans de SiC

Schéma réalisé par Evelyne Lampin

c) Graphitisation sur SiC face Si



P. Lauffer et al, PRB 77(15), 155426 (2008)

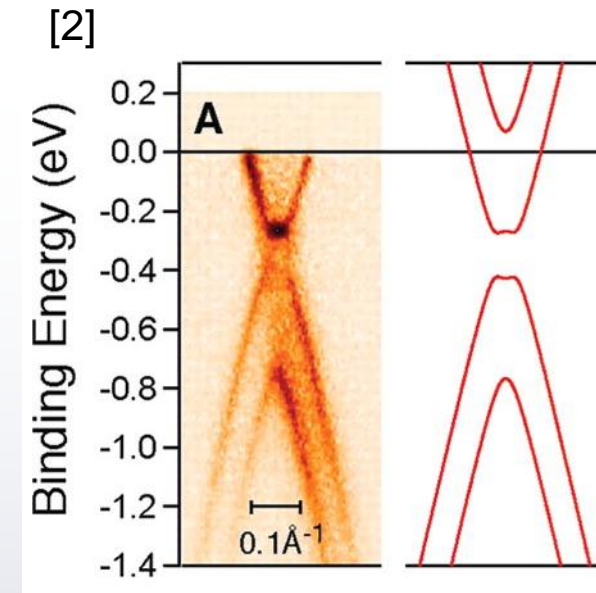
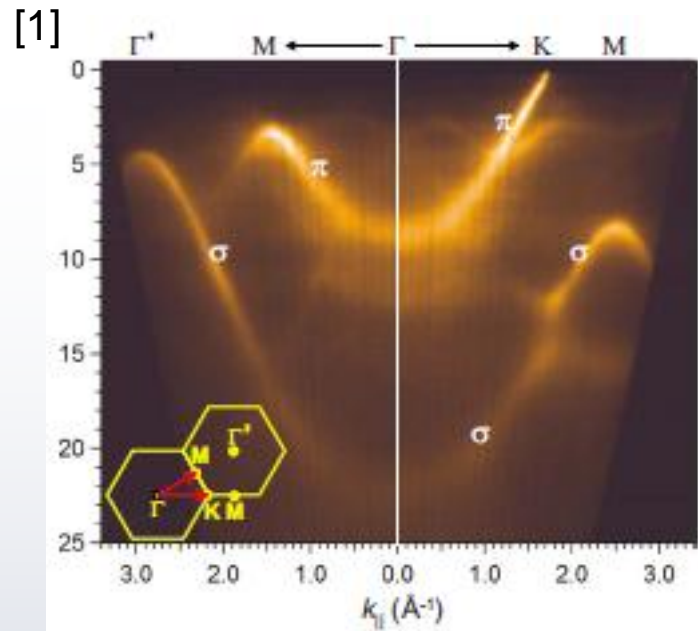


K. V. Emtsev et al, PRB 77 (2008), 155303

Plan d'interface : reconstruction $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$

Orientation du graphène : hexagone pivoté de 30° par rapport à l'orientation principal du SiC

c) Graphitisation sur SiC face Si



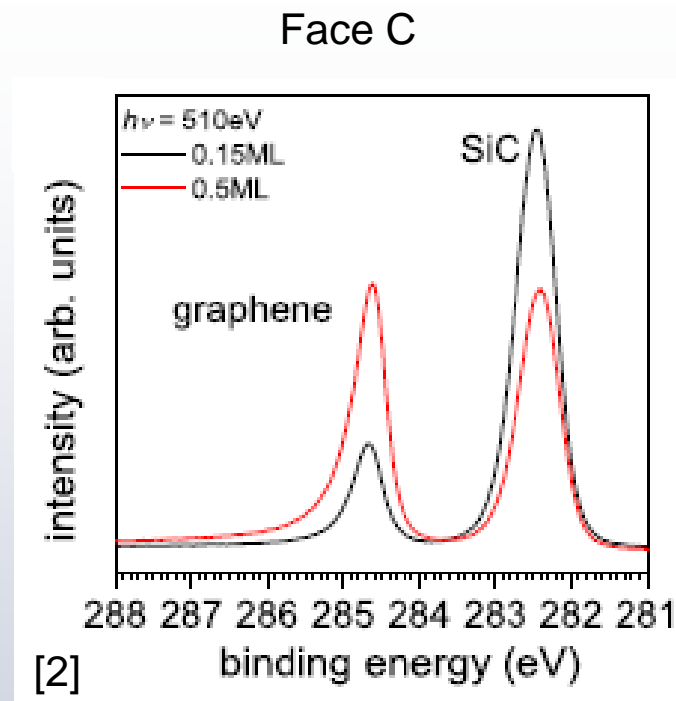
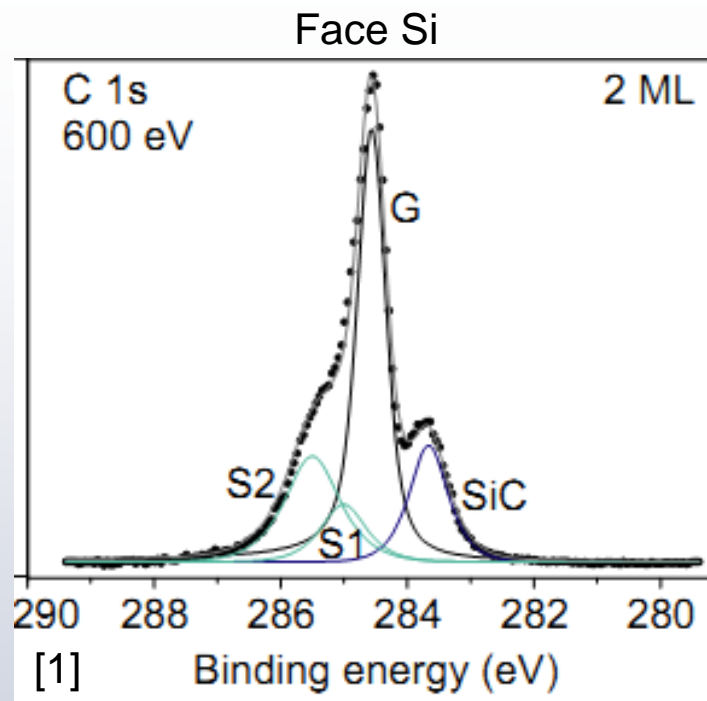
Bandes de valence du graphène pour 1 ML [1] et 2 ML [2] (en plus du plan d'interface)
→ ouverture du cône de Dirac au point K (2 ML)

[1] K. V. Emtsev et al, PRB 77 (2008), 155303

[2] T. Ohta et al, PRL 98 (2007), 206802

c) Graphitisation sur SiC face C

Pas de plan d'interface
→ très faible couplage des plans avec le substrat

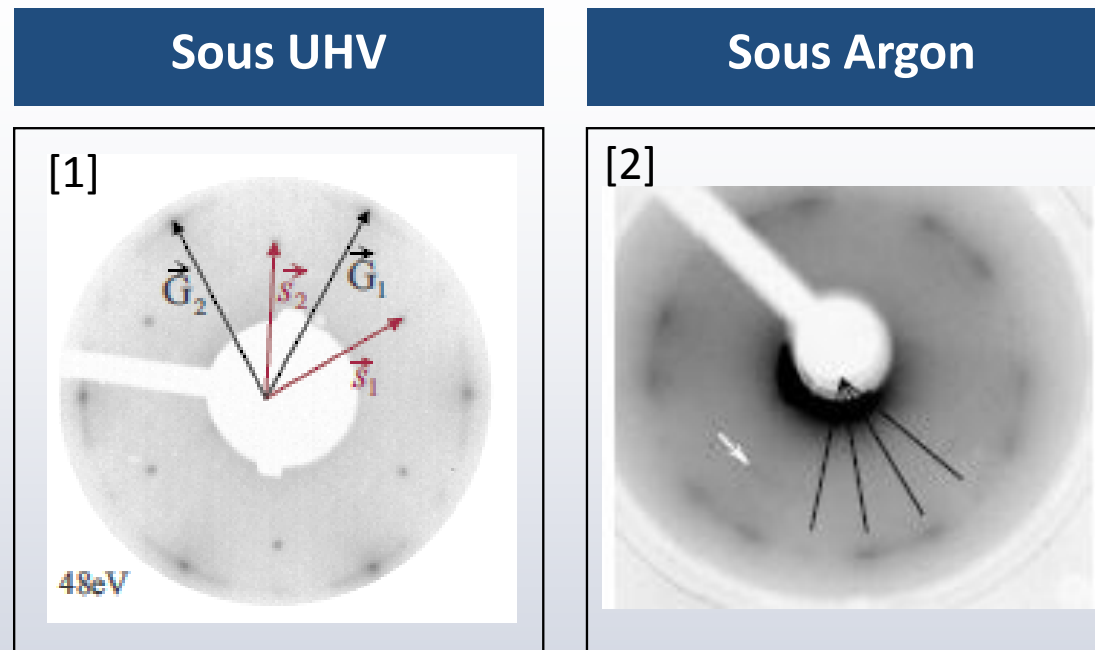


[1] C. Riedl et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 374009 (2010)

[2] K. V. Emtsev et al, *PRB* 77 (2008), 155303

c) Graphitisation sur SiC face C

Plans de graphène désorientés les uns par rapport aux autres et par rapport au SiC(000-1)



[1] K. V. Emtsev et al, PRB 77 (2008), 155303

[2] Luxmi et al, PRB 82 (2010), 235406

c) Graphitisation sur SiC face C

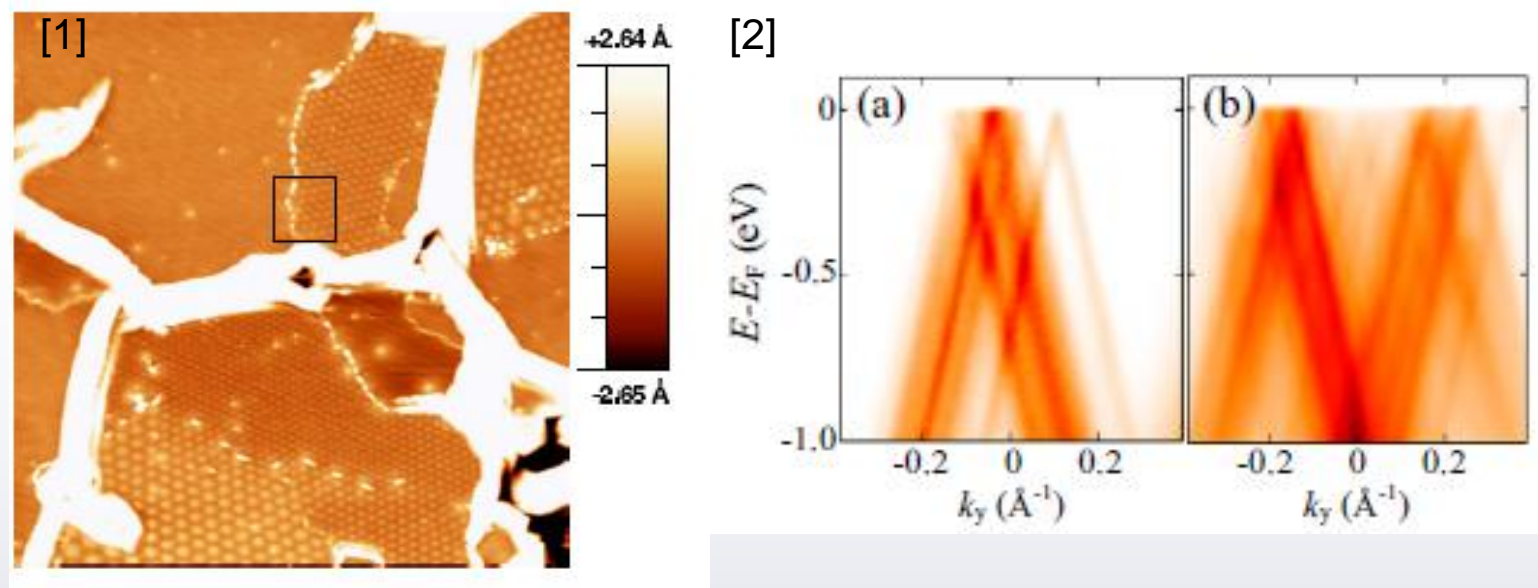


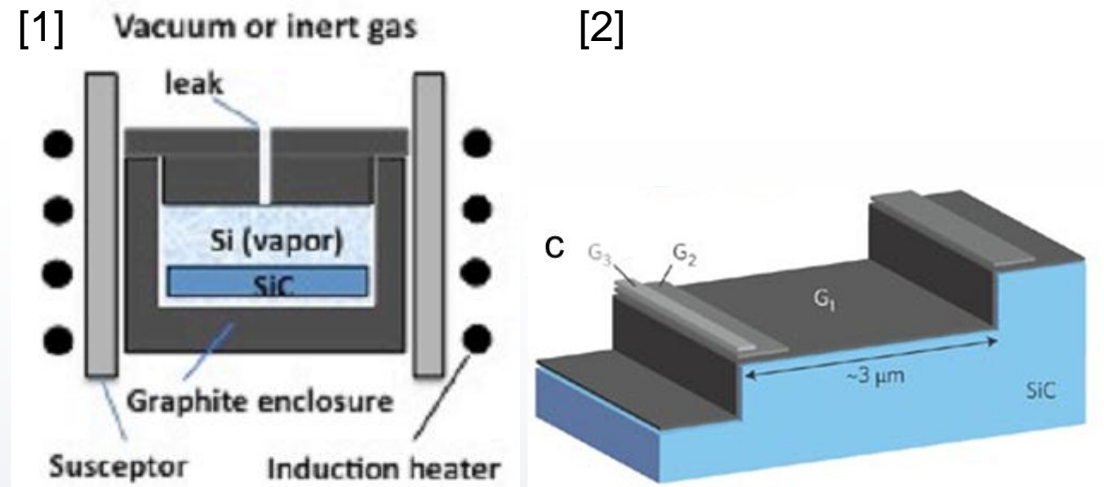
Image STM de plusieurs plans

Cônes de Dirac à deux directions préférentielles pour 10 ML env.

[1] F. Varchon et al, PRB 77 (2008), 165415

[2] M. Sprinkle et al, JPD:AP 43 (2010), 374006

c) Graphitisation sur SiC : bilan



	Face C	Face Si
Mobilité (cm ² /V.s)	> 10 000	2 000 – 3 100
Homogénéité épaisseur	?	1 ML
Morphologie de surface	Grands domaines	Marches et terrasses

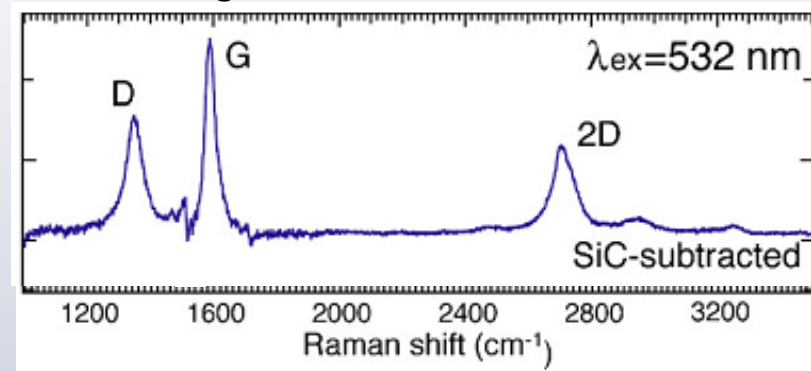
[1] W.A. de Heer et al, ArXiv e-prints, arXiv:1103.3552

[2] P. Sutter, Nat. Mat. 8, 171-172 (2009)

d) Epitaxie par jets moléculaires

Croissance par une source d'hydrocarbure sur 2/3 ML de graphène déjà obtenu par graphitisation sur SiC(0001).

Augmentation des défauts

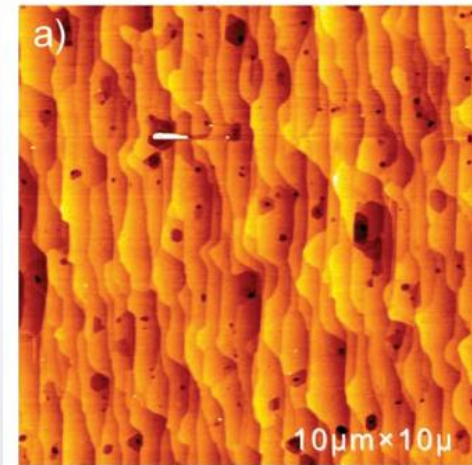


T échantillon $\approx 630^{\circ}\text{C}$

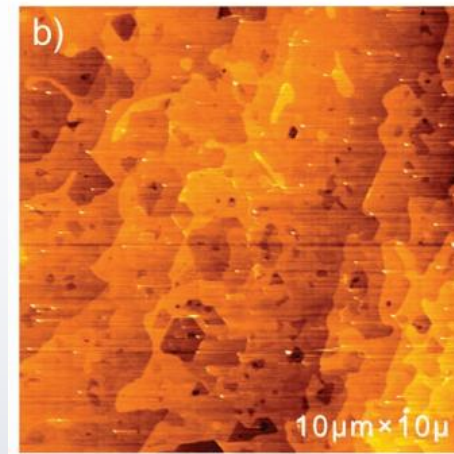
F. Maeda & H. Hibino, *Physica Status Solidi (b)*, 247, 916-920 (2010)

d) Epitaxie par jets moléculaires

Croissance par la cellule de C_{60} ou par le filament en graphite du four



Graphitisation



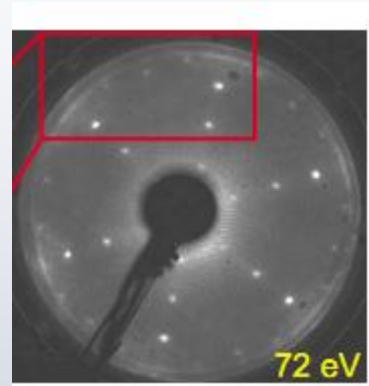
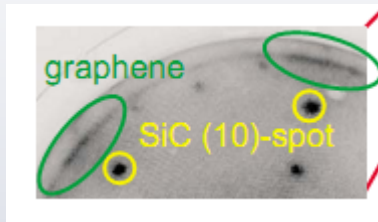
Croissance MBE

$T_{\text{échantillon}} = 1400^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min

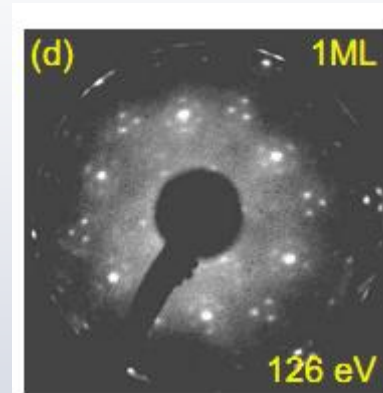
J. Park et al, Advanced Materials 22, 4140-4145 (2010)

d) Epitaxie par jets moléculaires

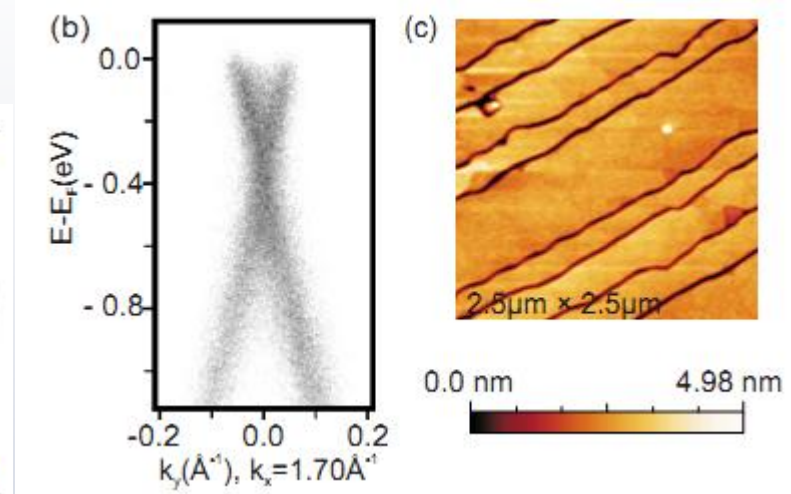
Croissance à partir d'une source de carbone solide à 1050°C (face C) ou 950°C (face Si)



Face C



Face Si



A. Al-Temimy et al (2009), *Applied Physics Letters* 95 (23), 231907 (2009)

I.2. Objectifs de la thèse

Alternative à la graphitisation

- A plus basse température
- Sans altération du substrat
- Contrôle épaisseur (pour la face C)

Sur carbure de silicium

- Compatibilité technologique

Elaboration de graphène
par épitaxie par jets
moléculaires

I. Introduction au graphène

1. Caractéristiques du graphène
2. Etat de l'art de son élaboration
3. Objectifs de la thèse

II. Conditions expérimentales

1. Présentation du bâti de croissance
2. Techniques de caractérisation
3. Préparation du substrat

III. Résultats obtenus

1. Croissance à 1050°C
2. Croissance sous flux Si à 1150°C

IV. Conclusion et perspectives

II.1. Présentation du bâti de croissance



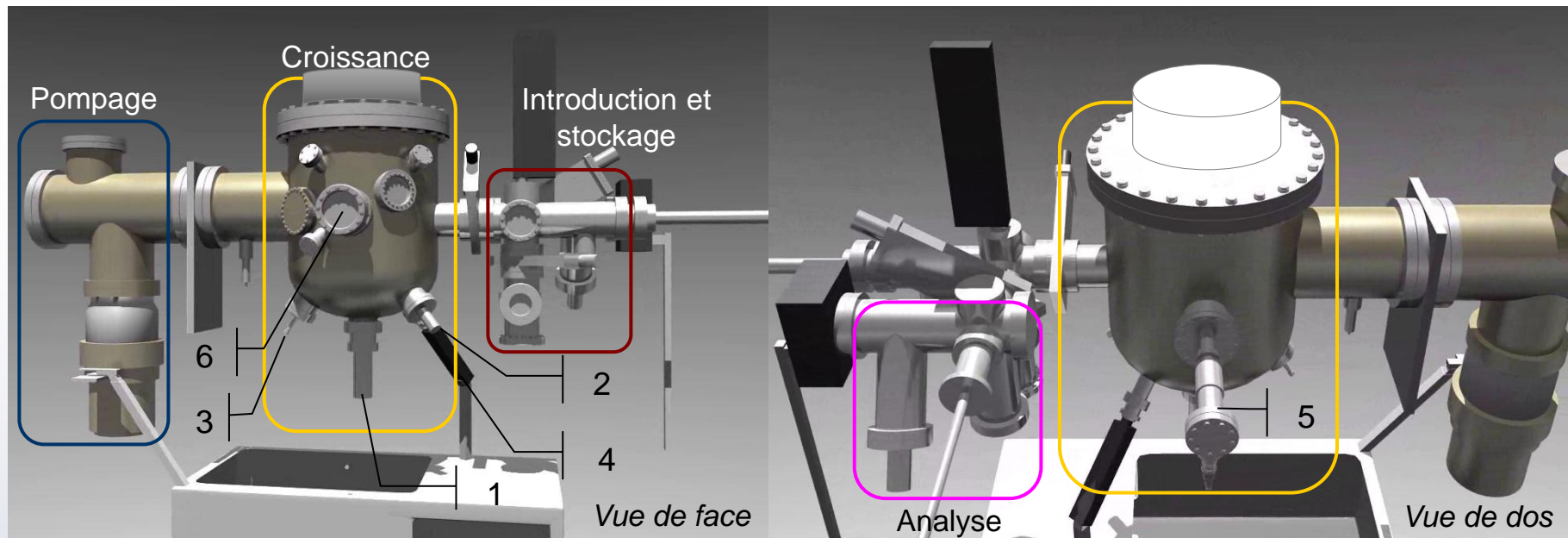
videobati-20001_0560.flv

Vidéo réalisée par Guillaume Defoort



II.1. Présentation du bâti de croissance

Vues schématiques des principaux éléments du bâti de croissance :

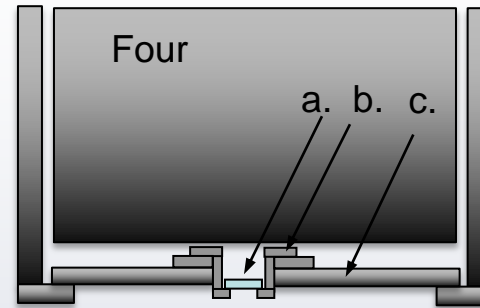
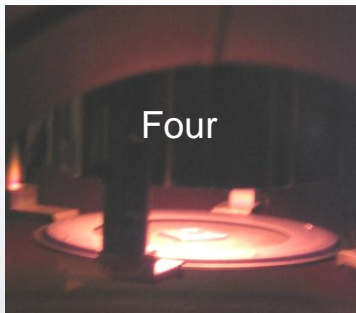


1. Cellule C (SuKo)
2. Cellule Si
3. Cellule Si (SuSi)
4. Pyromètre
5. Canon à e⁻ RHEED
6. Ecran RHEED
7. Manipulateur

Images réalisées par Guillaume Defoort

II.1. Présentation du bâti de croissance

Ensemble porte substrat et four-manipulateur :

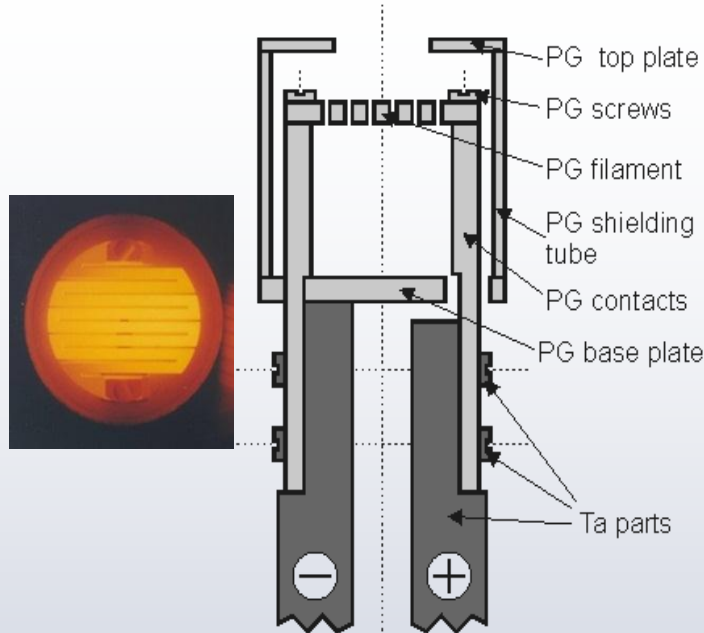


- a. Substrat de SiC de 4x4 mm
- b. Support en tantale
- c. Disque de graphite de 3"

II.1. Présentation du bâti de croissance

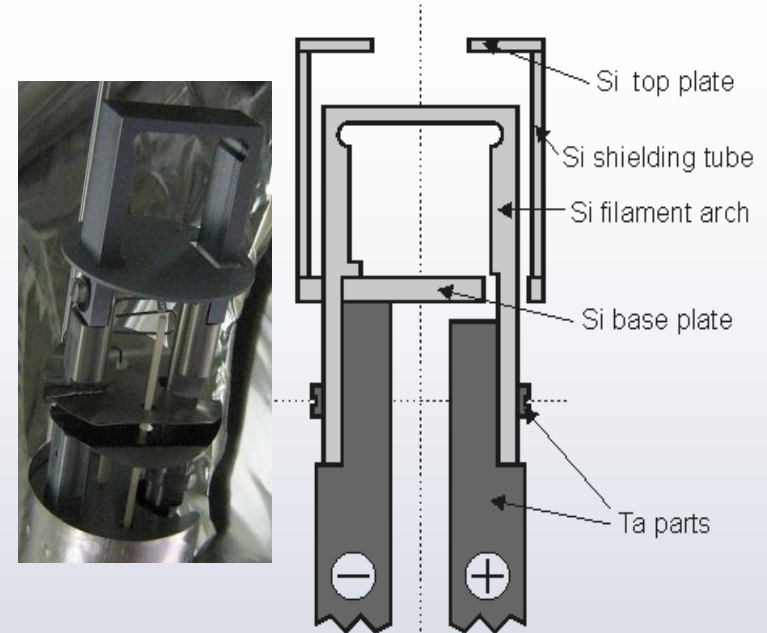
Cellules utilisées pour la croissance MBE :

Carbone



SuKo : vitesse de croissance de $0.3 \text{ \AA}/\text{min}$

Silicium

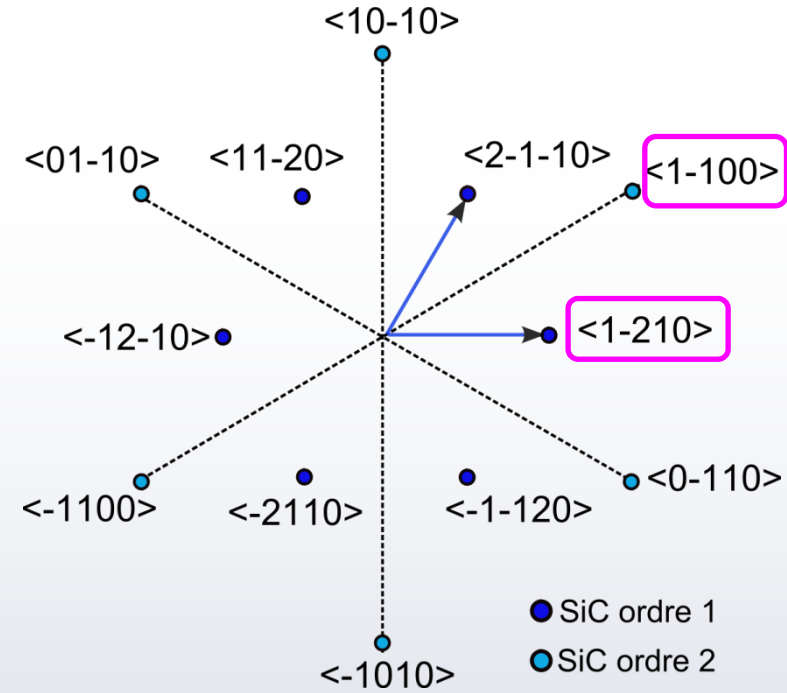
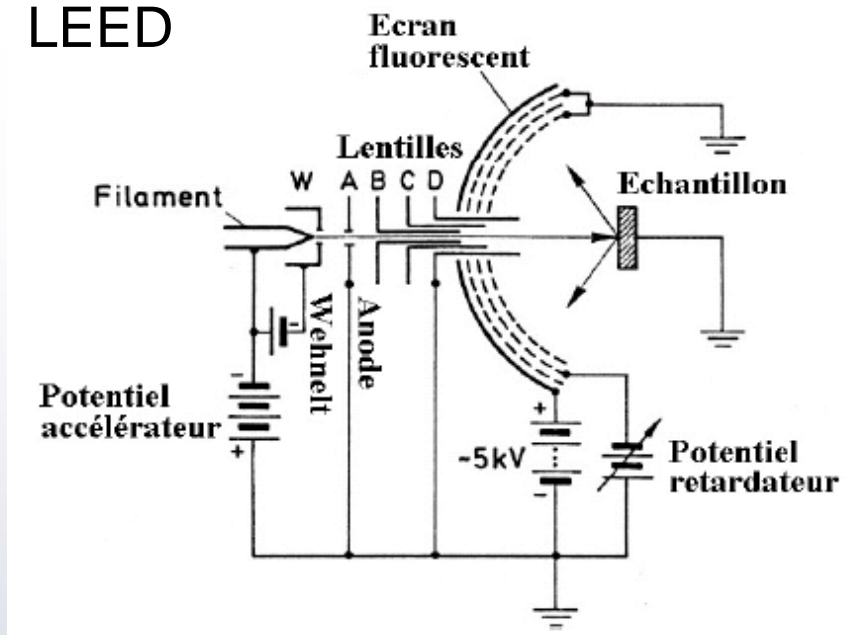


SuSi (haut flux) : vitesse de croissance de $1.4 \text{ \AA}/\text{min}$
Cellule à effusion de Si (bas flux) : $0.3 \text{ \AA}/\text{min}$

II. 2. Techniques de caractérisation

a) Diffractions d'électrons :

LEED

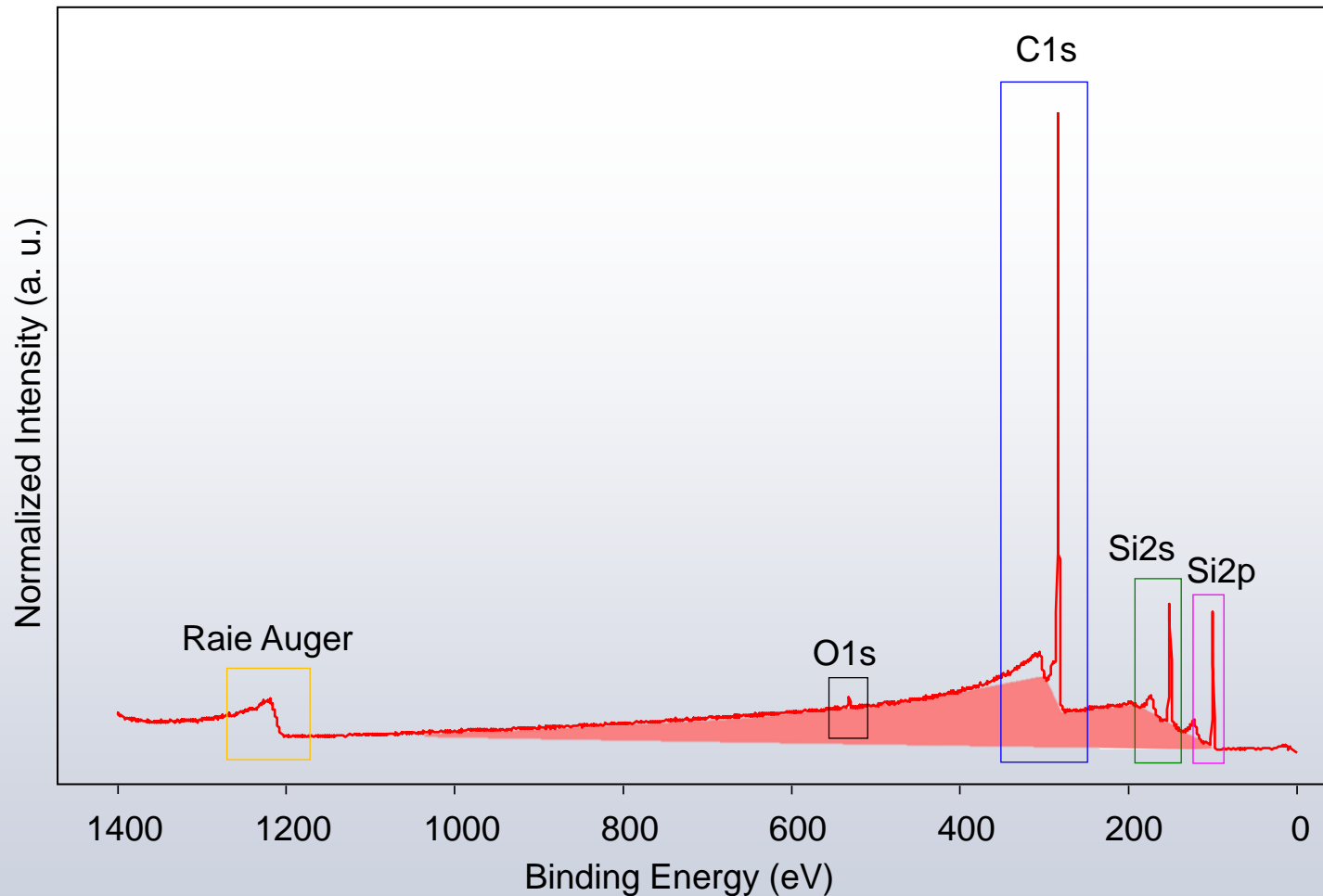


Numérotation dans l'espace réciproque

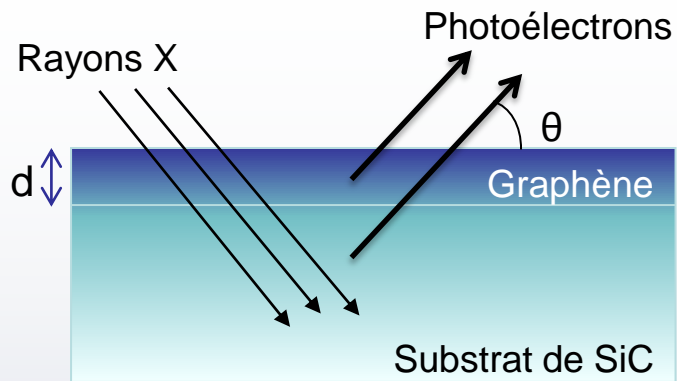
RHEED : accès à une seule direction à la fois in-situ

II. 2. Techniques de caractérisation

b) Spectroscopie de photoélectrons : $h\nu = E_L(k) + E_{cin} + \phi_{spe}$



b) Spectroscopie de photoélectrons :

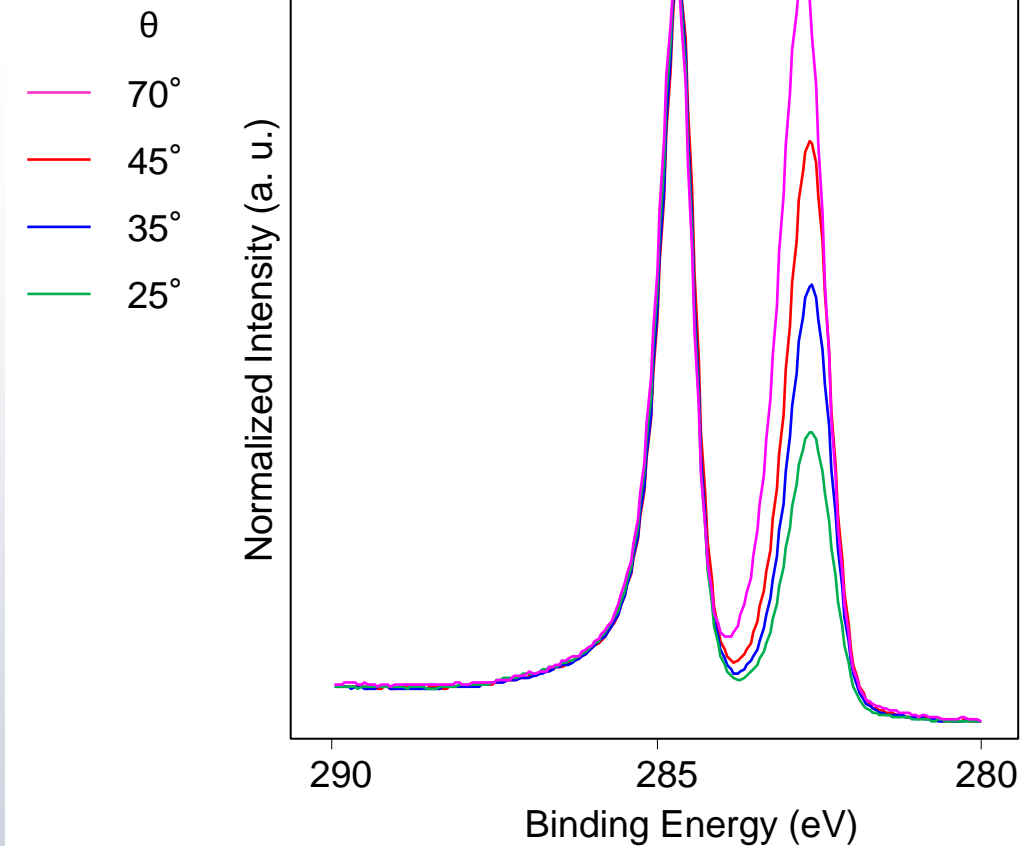


Variation de l'angle

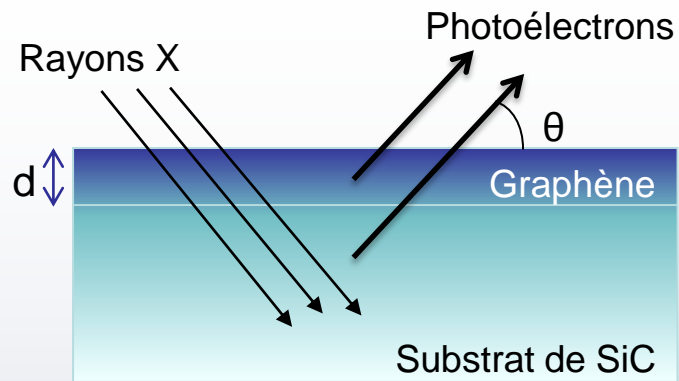
→ Variation de l'intensité des pics

→ Mesure de l'épaisseur

Graphitisation face C (2ML)



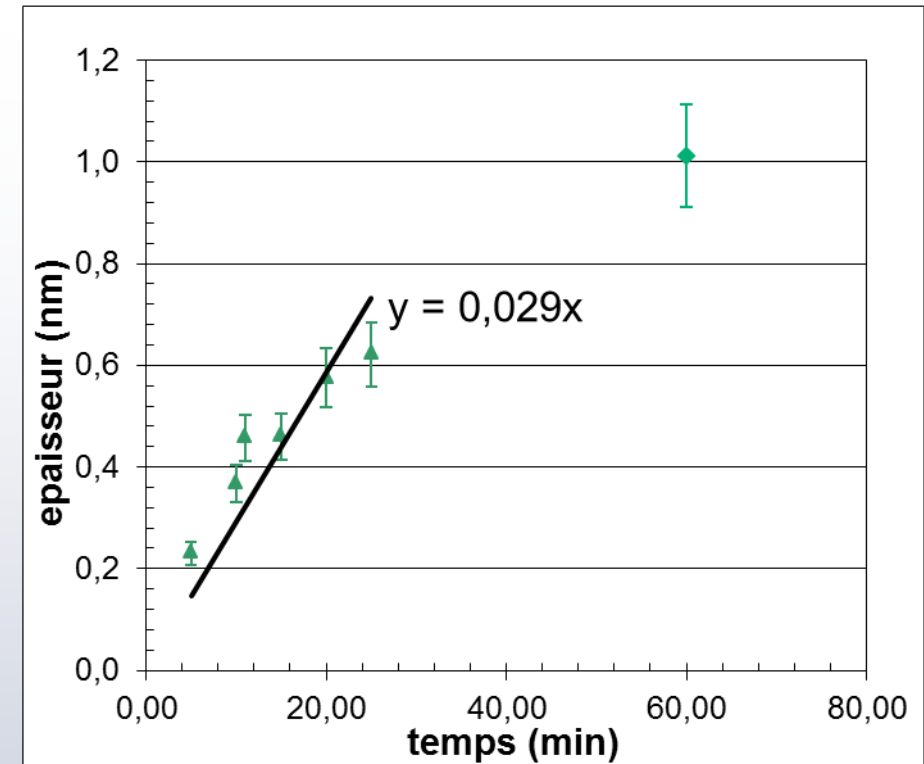
b) Spectroscopie de photoélectrons :



Variation de l'angle

→ Variation de l'intensité des pics

→ Mesure de l'épaisseur



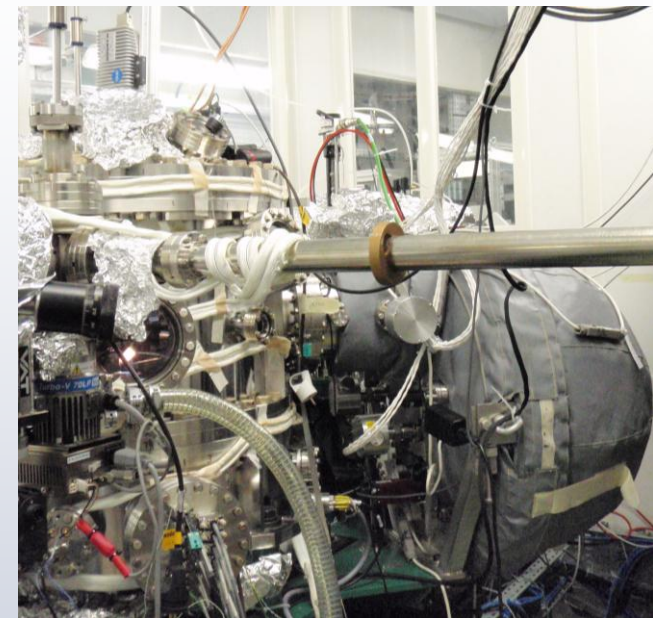
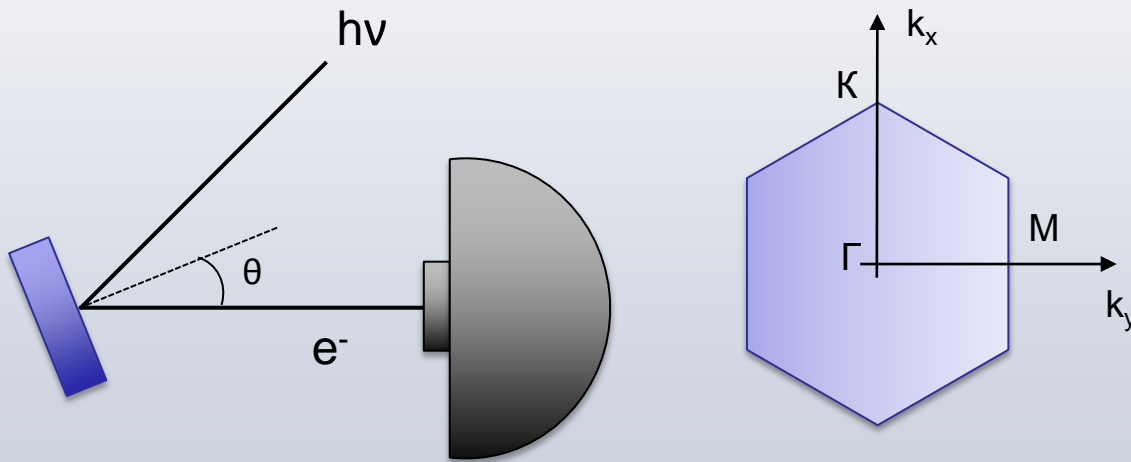
Cellule de C : vitesse de croissance mesurée de 0.3 Å/min

b) Spectroscopie de photoélectrons :

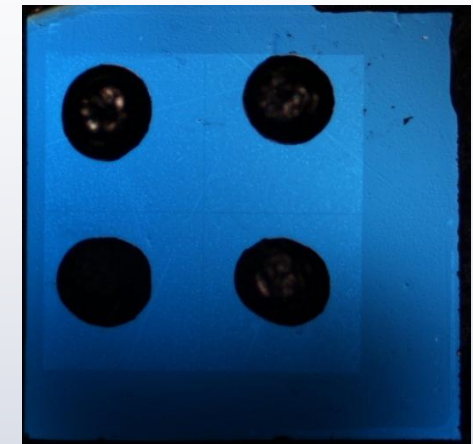
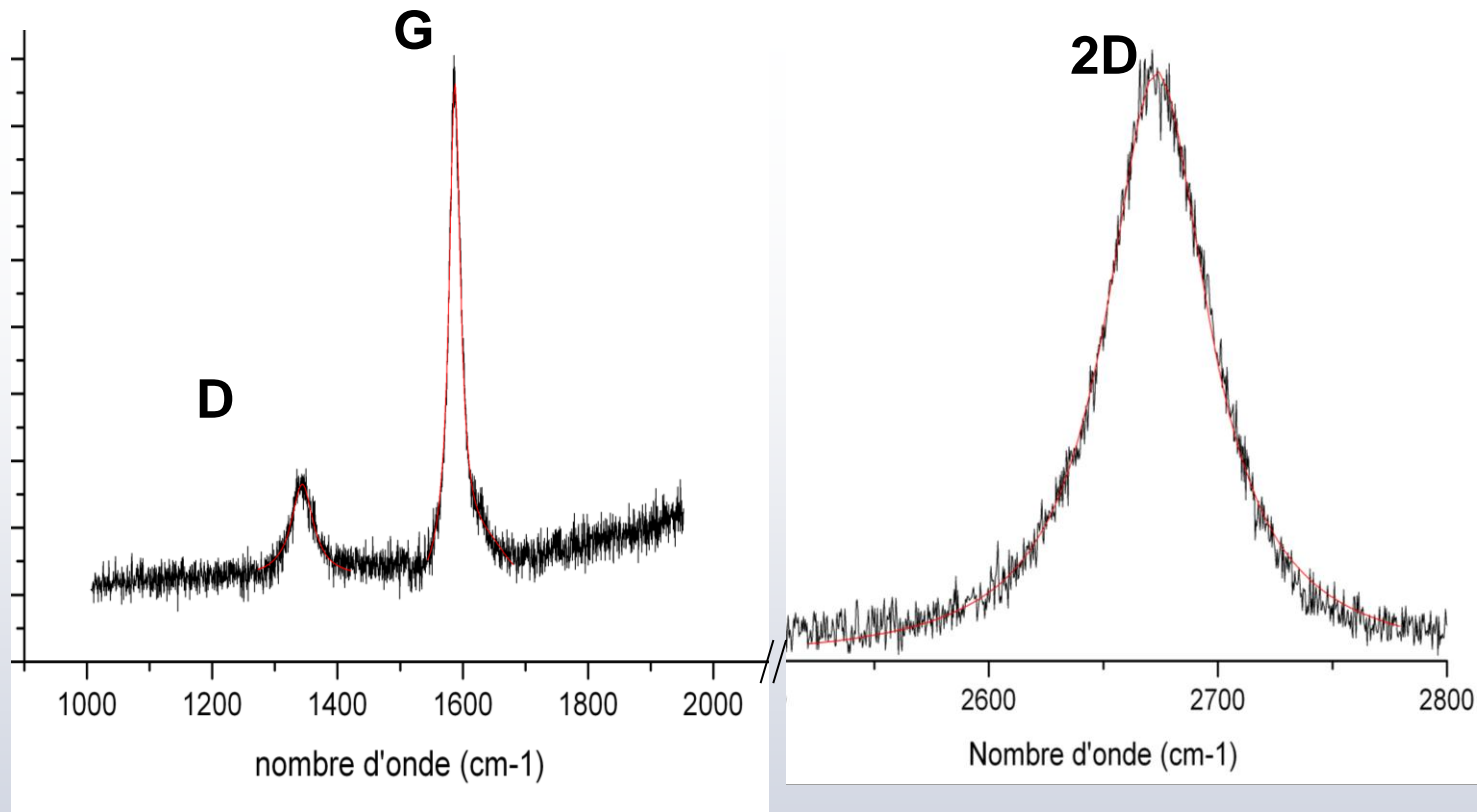


Mesures sur la ligne ANTARES au synchrotron SOLEIL

- $h\nu$ de 12 eV à 1000 eV, polarisation linéaire et circulaire
- Manipulateur XYZ, θ et φ
- Analyseur Scienta R4000 avec capteur CCD en 2D



c) Mesures complémentaires :



Avant mesures sous pointes avec les billes d'Indium (objectif x2.5)

Exemples de spectres pour une graphitisation de plusieurs monocouches sur face C

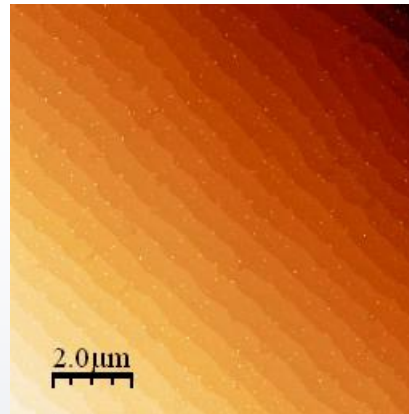
I.2. Objectifs de la thèse

Préparation de surface du substrat

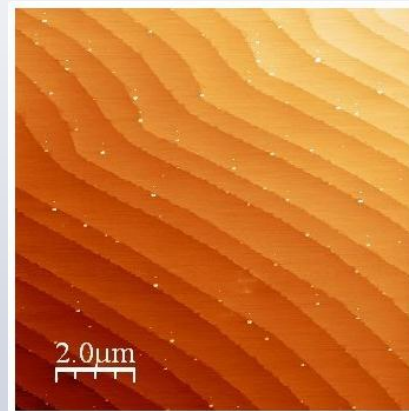
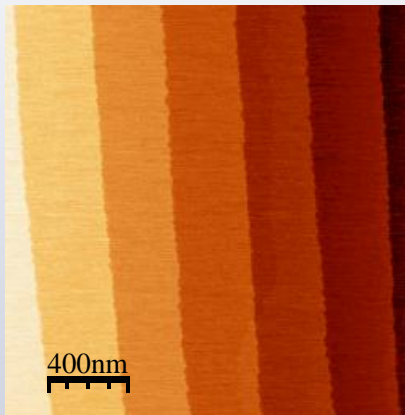
4H face C



6H face Si



Préparation sous ultravide à
1050 -1100° C sous flux
silicium



Préparation 1 atm d'H₂ à
1600° C (CRHEA)

Rugosité 0.04 nm

I. Introduction au graphène

1. Caractéristiques du graphène
2. Etat de l'art de son élaboration
3. Objectifs de la thèse

II. Conditions expérimentales

1. Présentation du bâti de croissance
2. Techniques de caractérisation
3. Préparation du substrat

III. Résultats obtenus

1. Croissance à 1050°C
2. Croissance sous flux Si à 1150°C

IV. Conclusion et perspectives

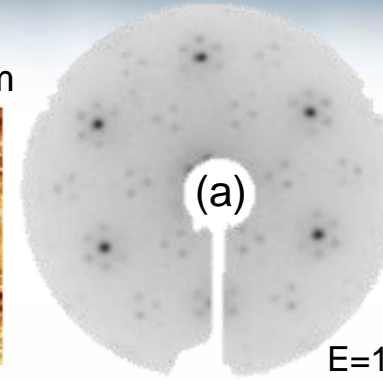
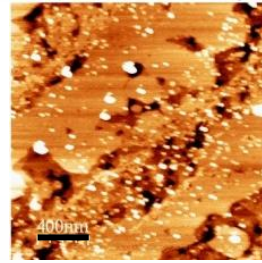
III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face Si

Topographie de surface
et orientation du graphène

Rugosité = 0.3 nm

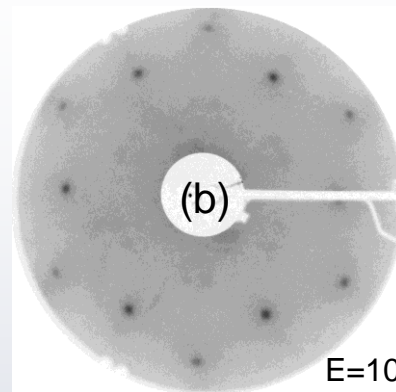
Echelle :
400 nm



Graphitisation

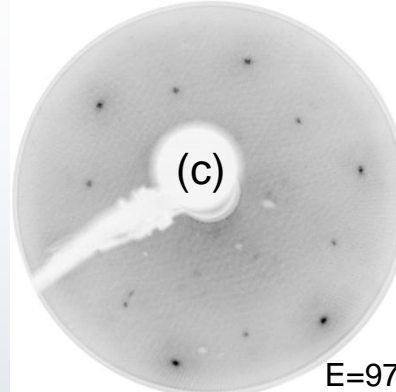
E=120eV

Croissance MBE



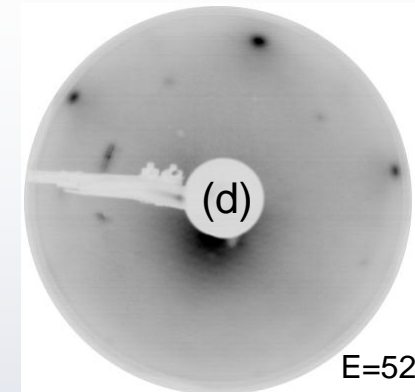
E=105eV

20 min



E=97eV

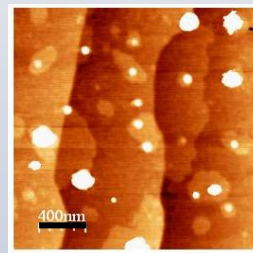
40 min



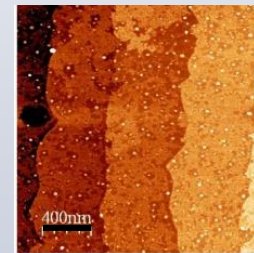
E=52eV

60 min

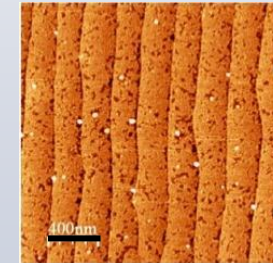
Echelle :
400 nm



rugosité = 0.04 nm



0.07 nm

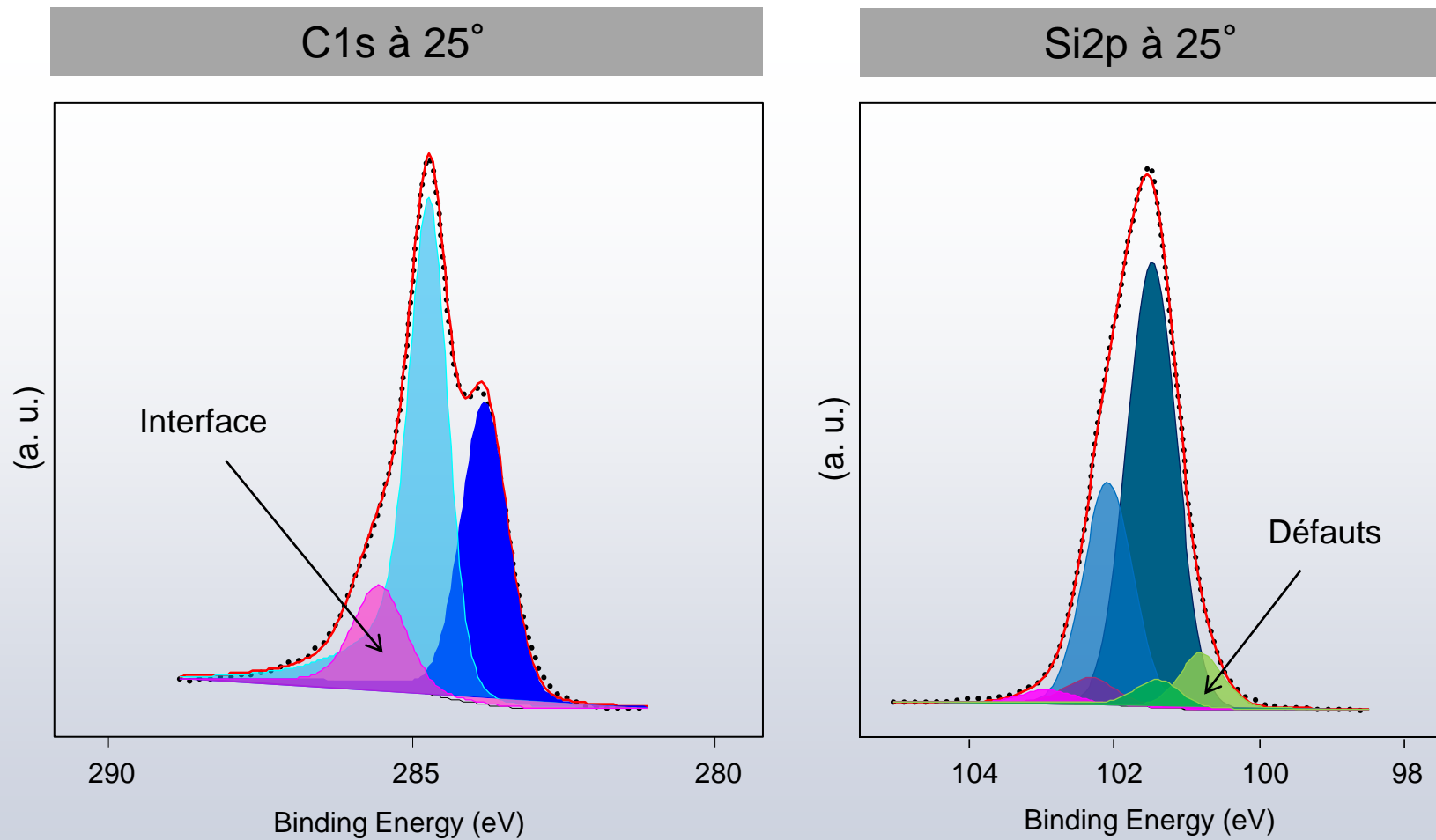


0.2 nm

III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face Si

Spectres XPS pour 1ML environ

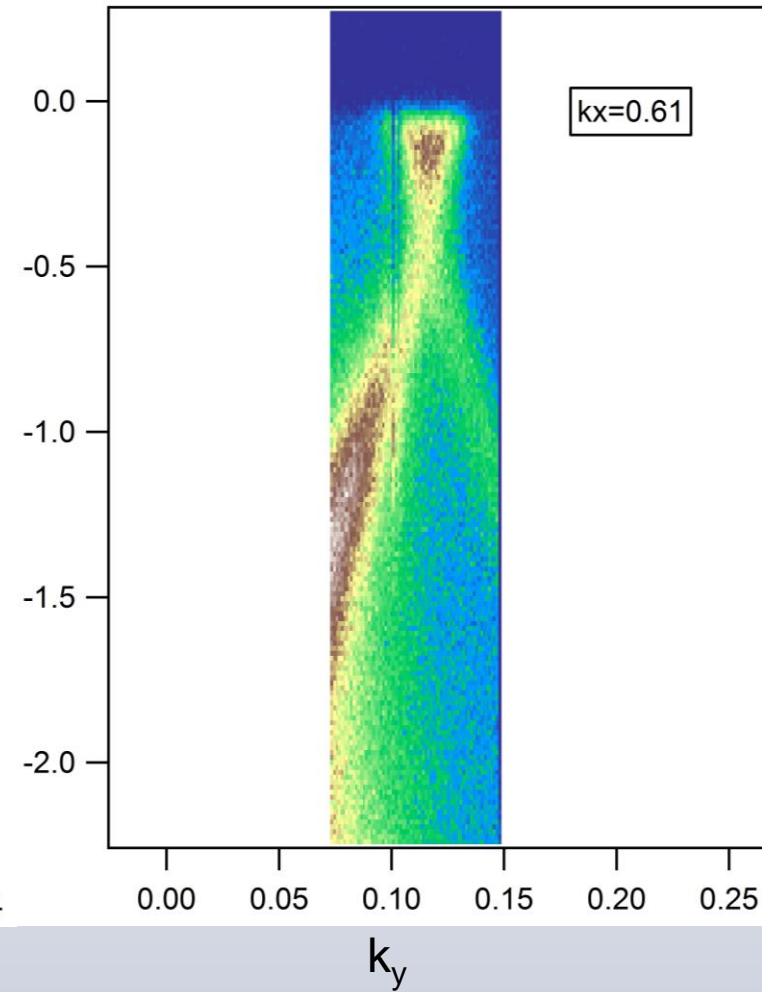
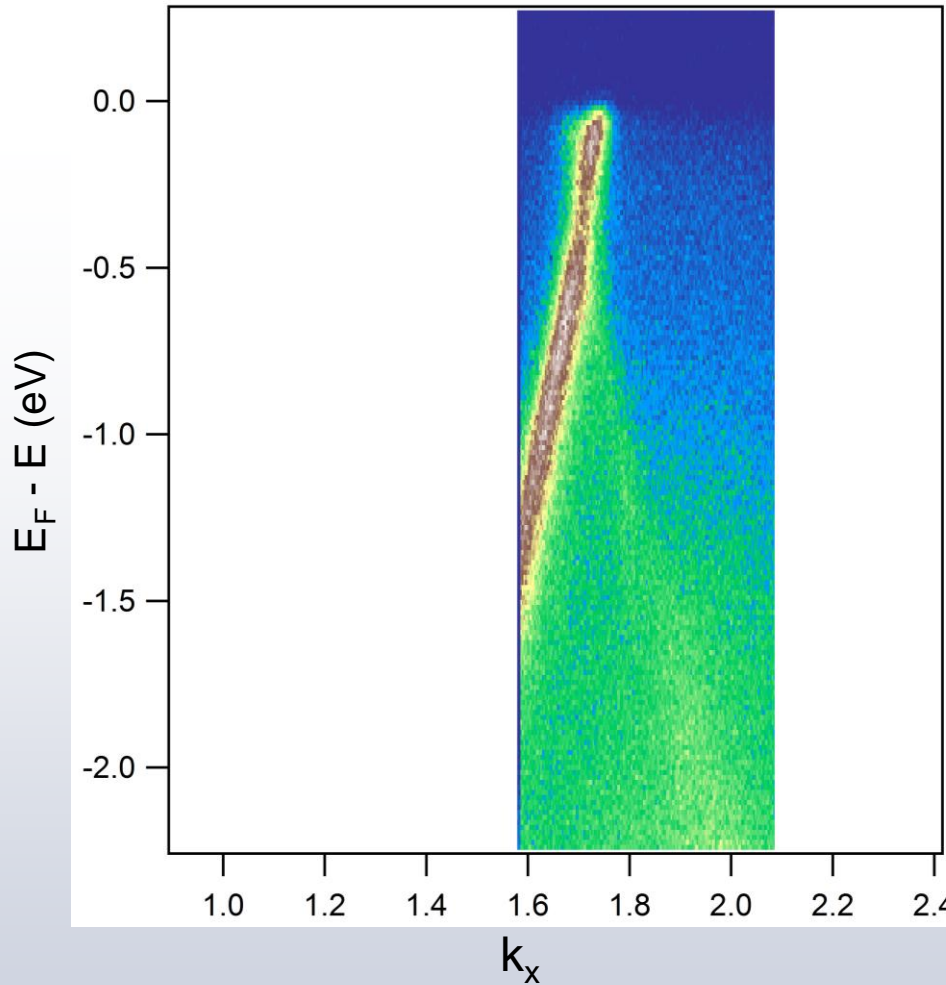
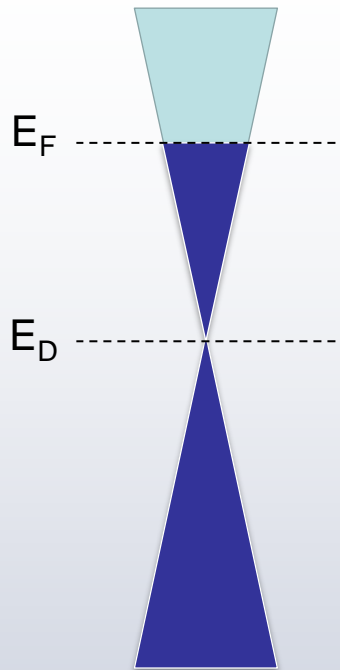


III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face Si

Bandes de valence du graphène (1ML environ)

$$v_F = 1.2 \times 10^6 \text{ m/s}$$

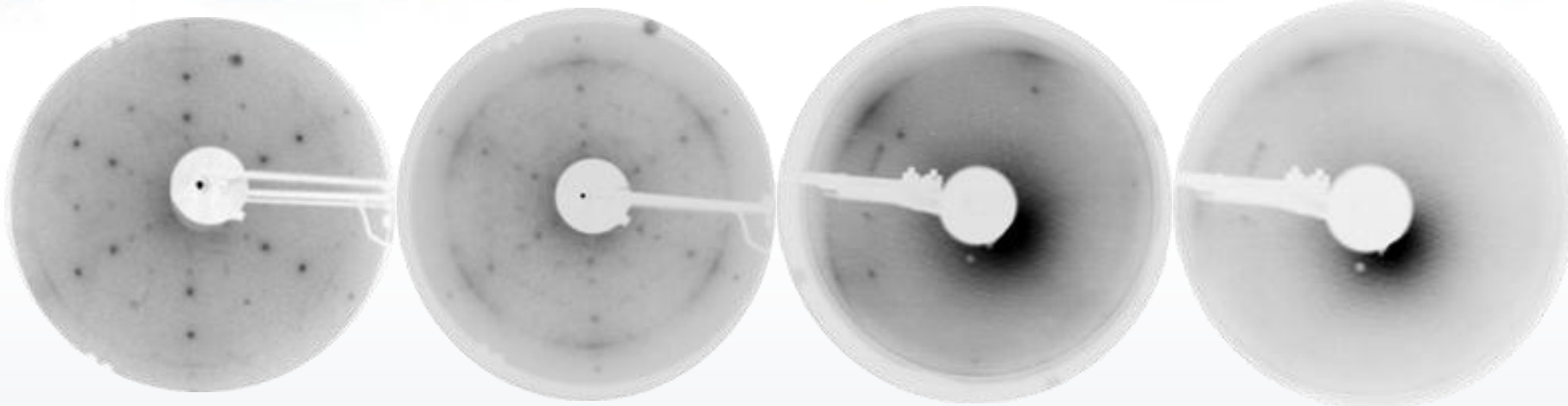


Cône de Dirac dopé n (même dopage qu'en graphitisation)

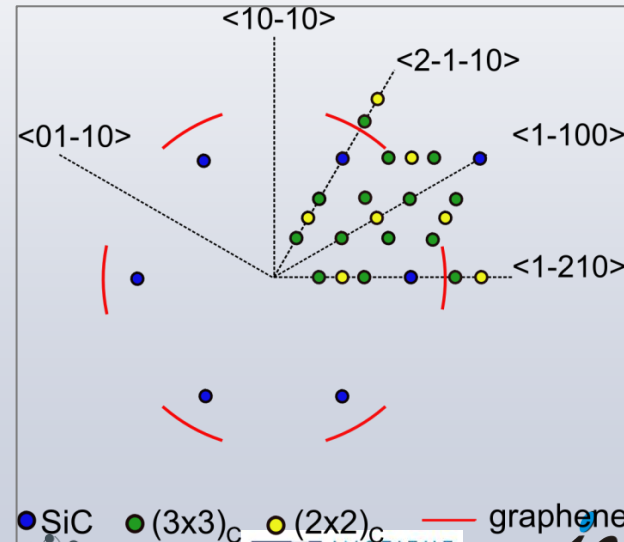
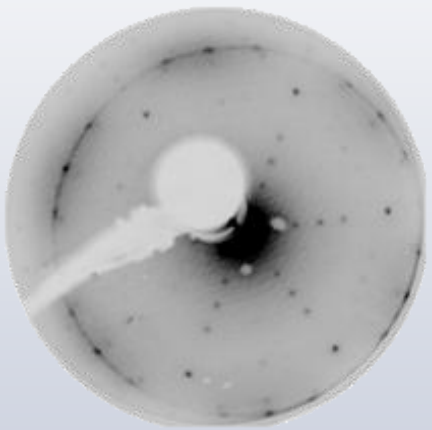
III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face C

Orientation du graphène



Graphitisation



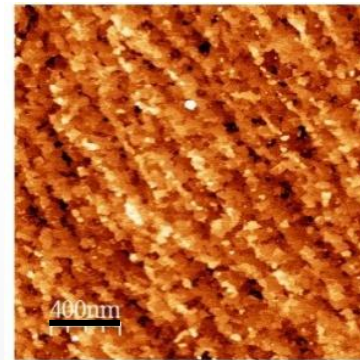
III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face C

Topographie de surface

Echelle :
— 400 nm

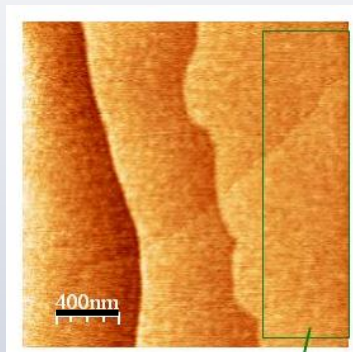
Graphitisation



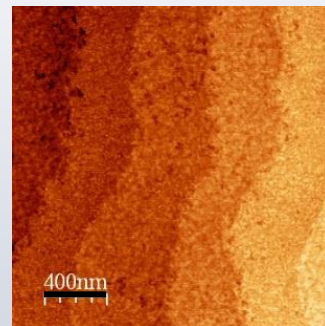
Rugosité : 0.12 nm



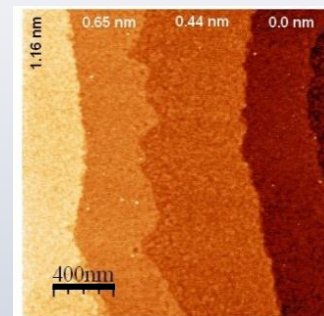
Croissance MBE



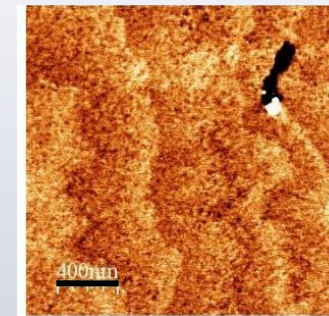
Rugosité : 0.05 nm



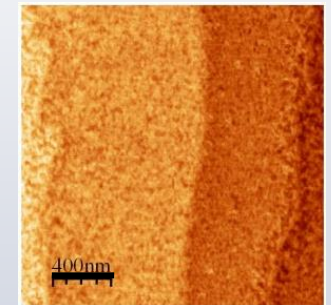
0.09 nm



0.08 nm



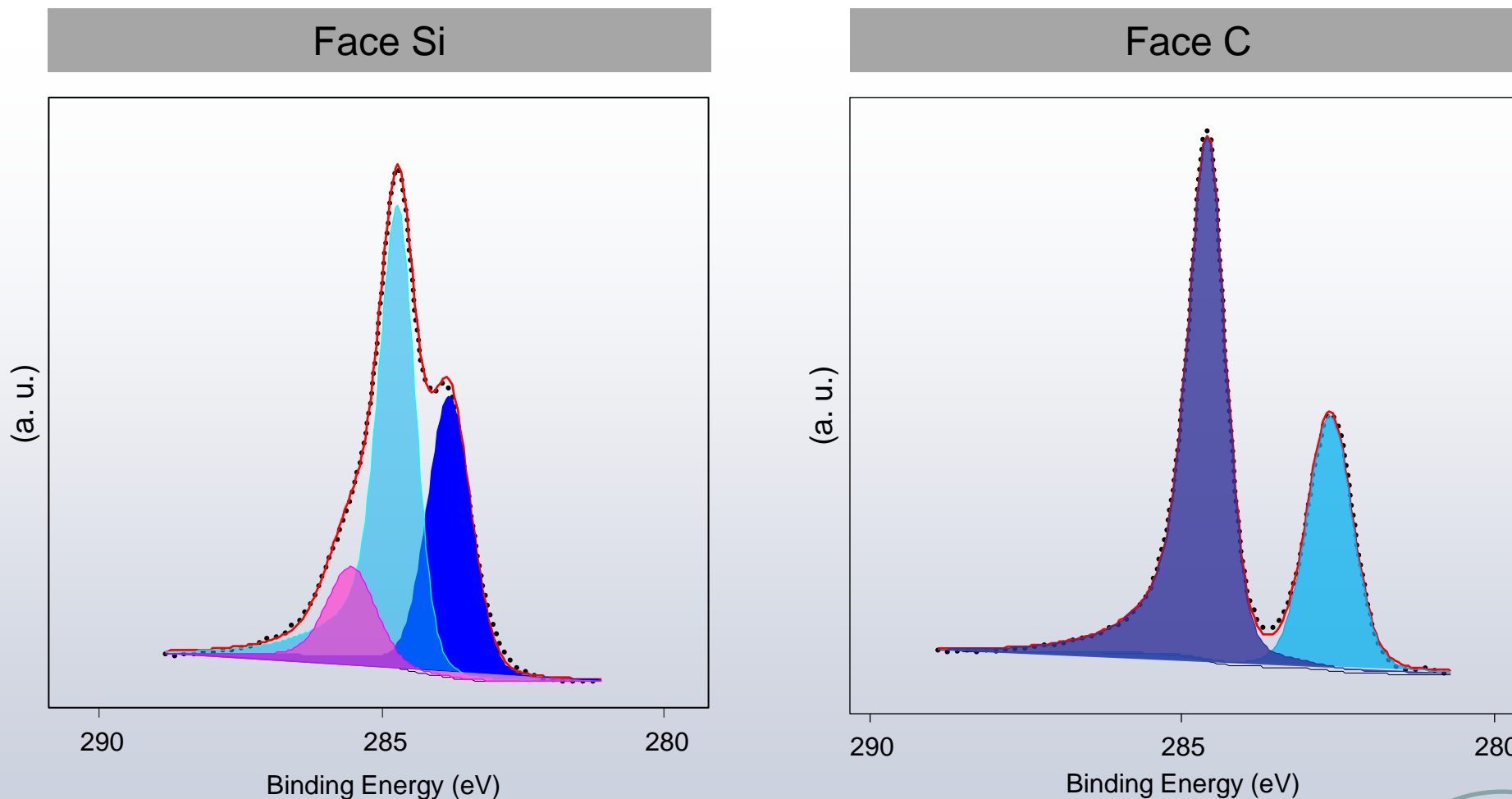
0.13 nm



0.14 nm

Face C

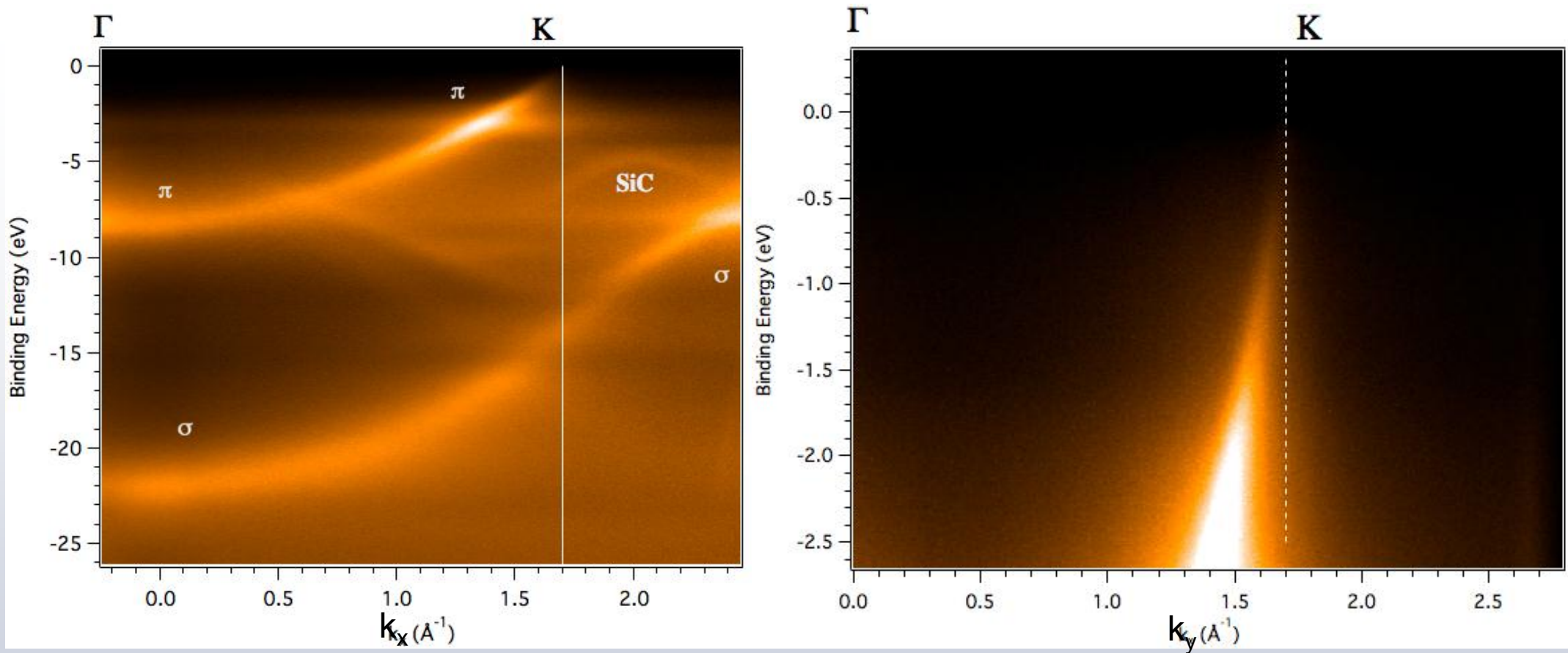
Comparaison des spectres XPS C1s à 25°



III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face C

Bandes de valence du graphène (~2ML)



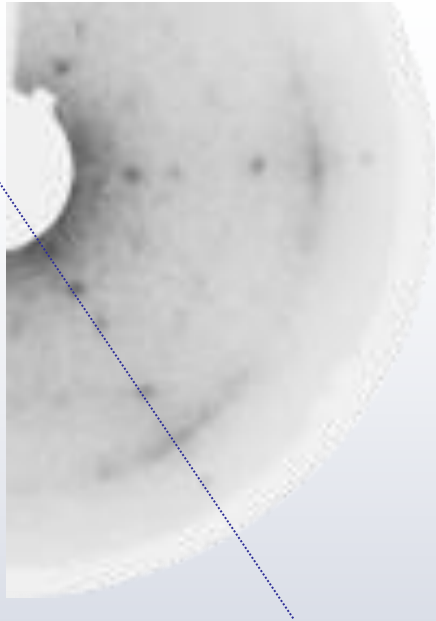
$$v_F = 1.5 \times 10^6 \text{ m/s}$$

E. Moreau et al, Applied Physics Letters 97 (24), 241907 (2010)

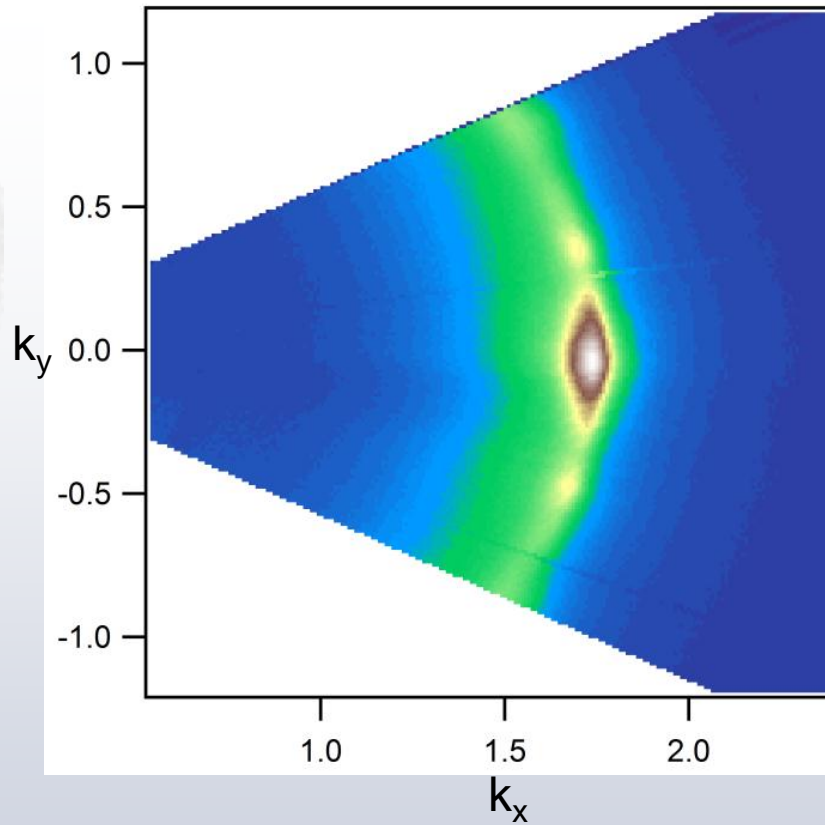
III.1. Croissance entre 1040°C et 1060°C

Face C

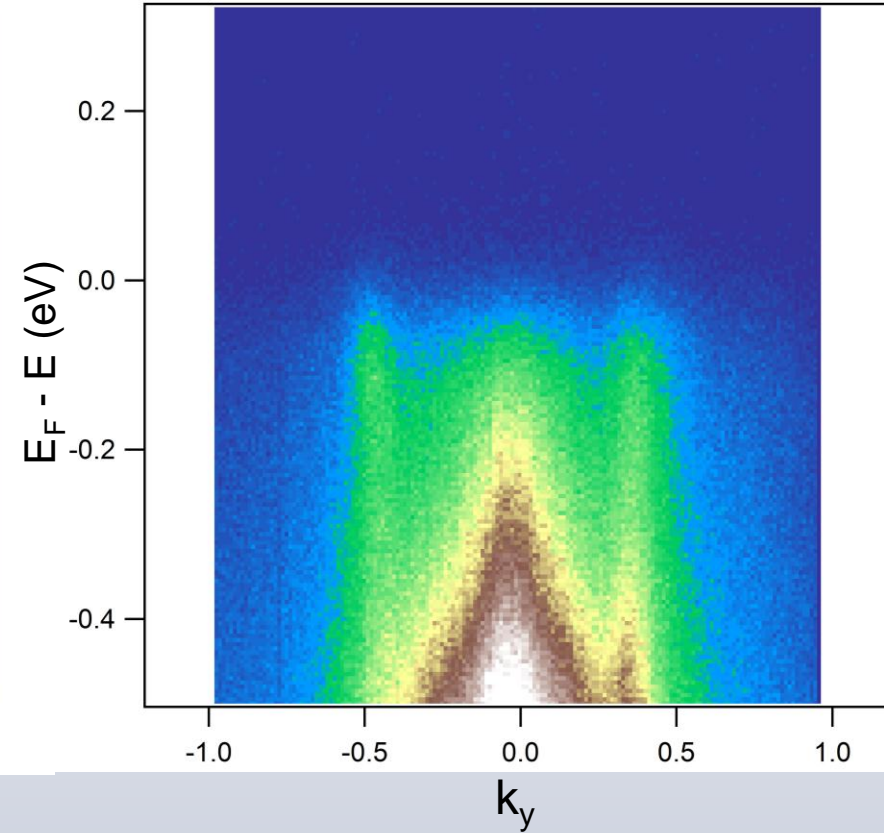
Bandes de valence du graphène (~2 ML)



Direction $\langle 1-210 \rangle$
du SiC



Intégration en énergie cinétique de 45,18 à 45,61 eV

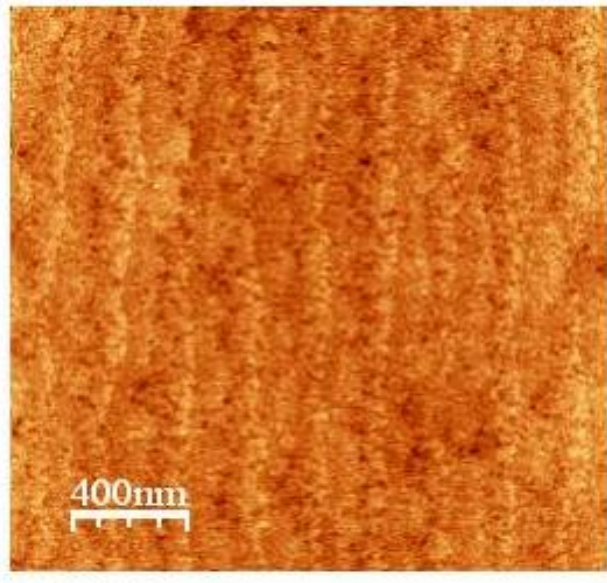


Coupe en $k_x = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$

Face C

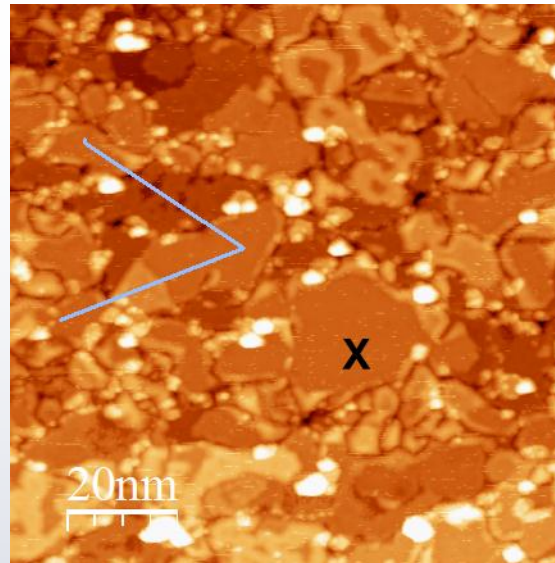
20 min de croissance MBE (~2 ML)

Image AFM



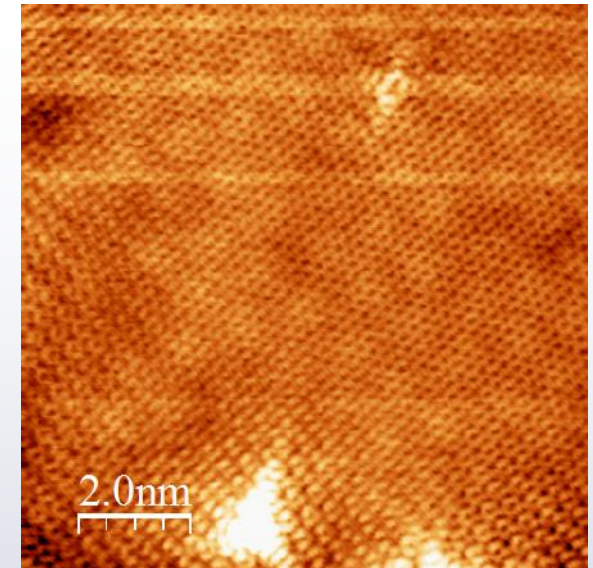
Surface très rugueuse :
0.13 nm sur 2 x 2 μm^2

Image STM



Surface de 100 x 100 nm^2 avec
 $V=+1$ V et $I=0,2$ nA

Image STM



Scan de 10 x 10 nm^2 sur la zone
marquée X avec $V=-20$ mV et
 $I=0,2$ nA

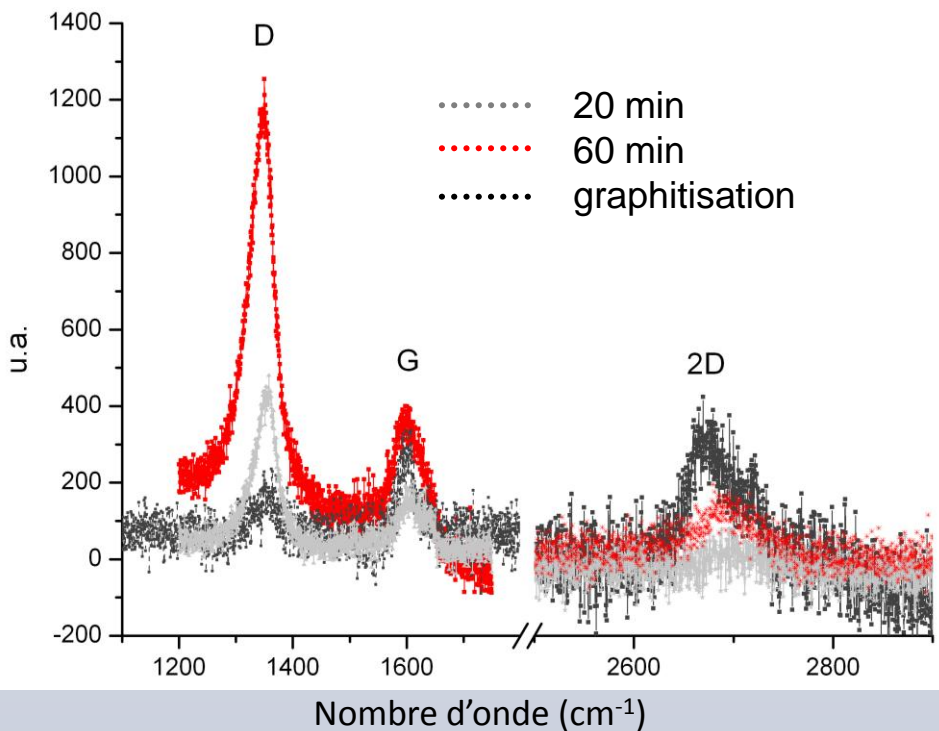
→ De nombreux domaines de petites tailles

Qualité des couches épitaxiées

Face C

MBE : $\mu = 30 - 45 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

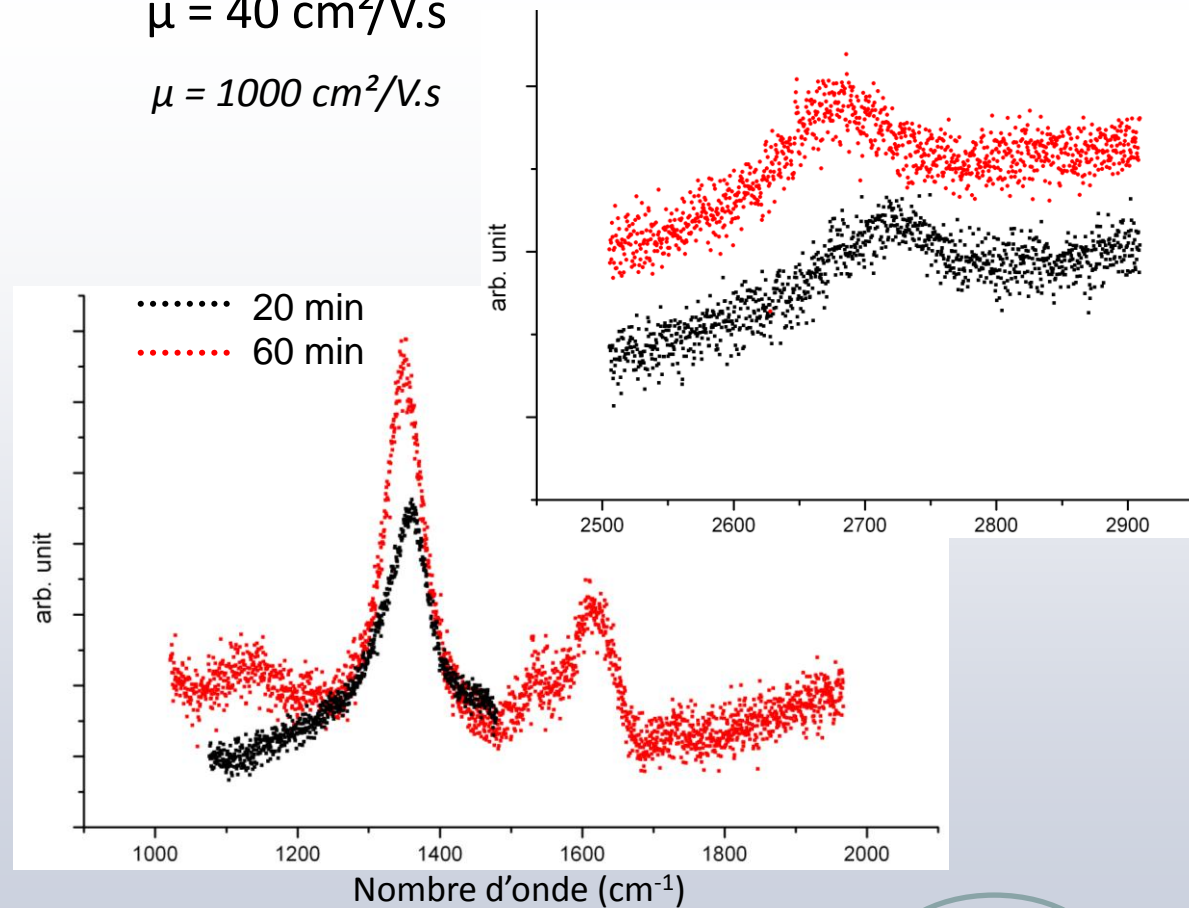
Graphitisation: $\mu = 2000-3000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$



Face Si

$\mu = 40 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

$\mu = 1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$



Conclusion :

- Graphène d'épaisseur 3 ML max
- Cônes de Dirac obtenus en UPS

MAIS

- Forte rugosité de surface et présence de nombreux défauts (sp^3)
→ faible mobilité

Croissance à plus haute température

III. 2. Croissance sous flux Si entre 1120°C et 1160°C

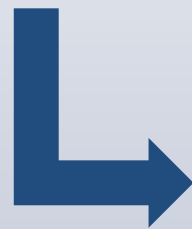
Utilisation d'un flux de Si



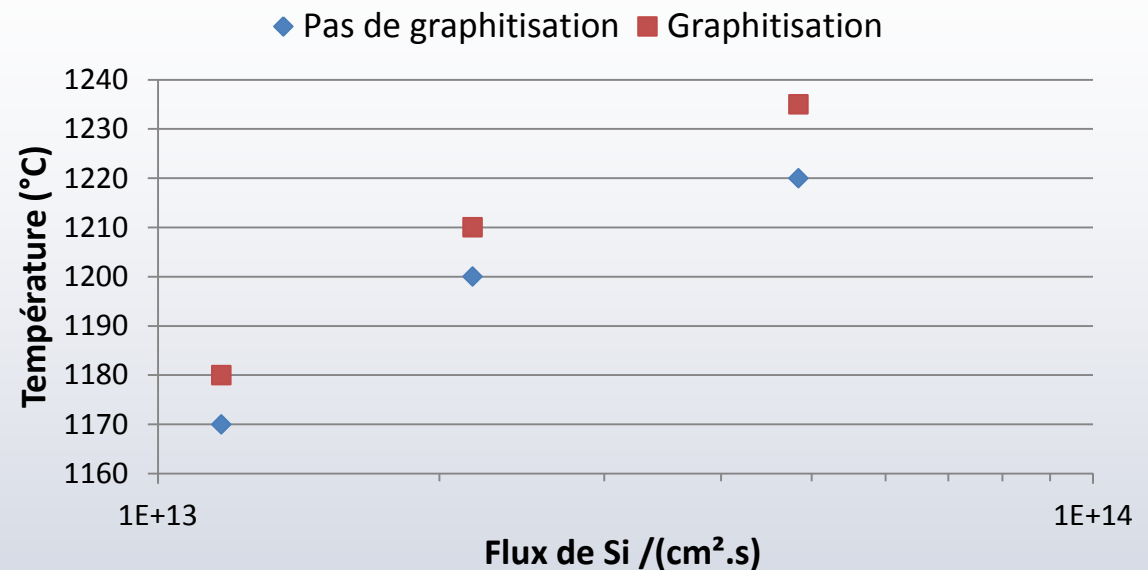
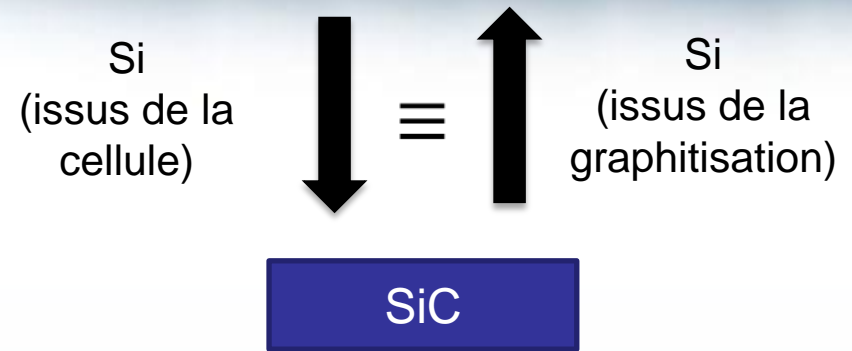
Paramétrage du flux de la cellule par rapport à T échantillon



Observation in-situ apparition/disparition du graphène pour différents couples T échantillon et flux de Si.



Vitesse de croissance de la cellule de 1.4 Å/min pour T = 1120 - 1160° C

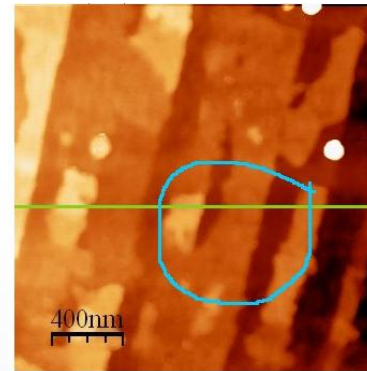


III. 2. Croissance sous flux Si entre 1120°C et 1160°C

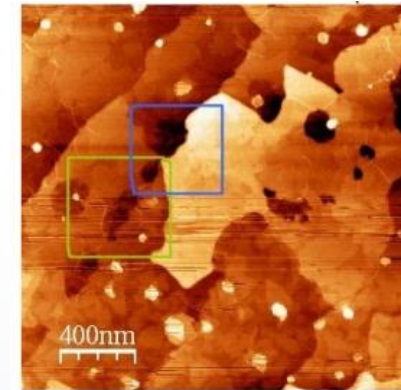
Face Si

Topographie de surface et orientation du graphène

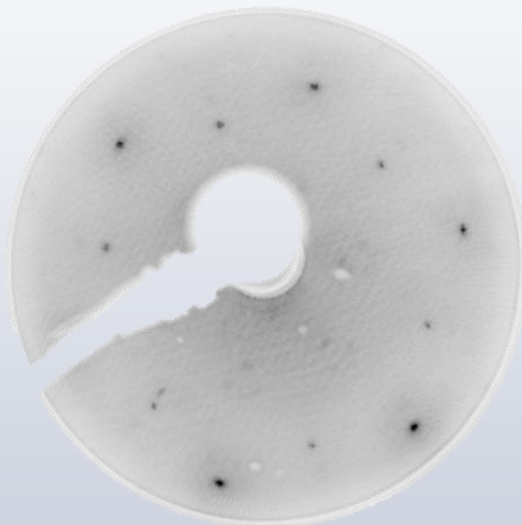
Rugosité de 0.1 à 0.13 nm



Rugosité de 0.07nm

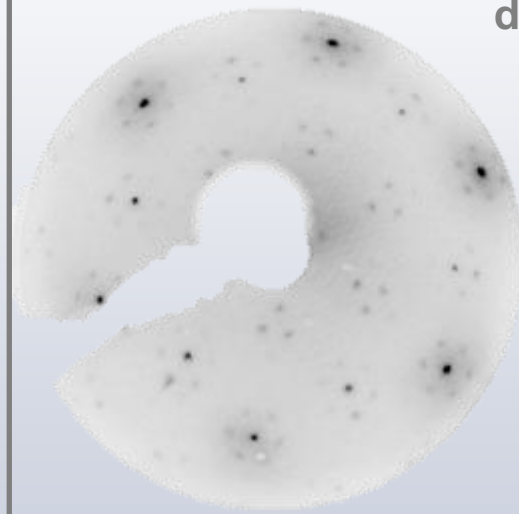


Croissance MBE classique

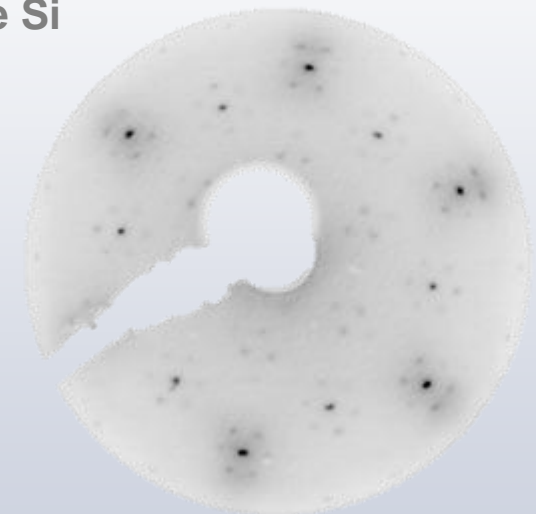


40 min, E=97eV

Croissance MBE sous haut flux de Si



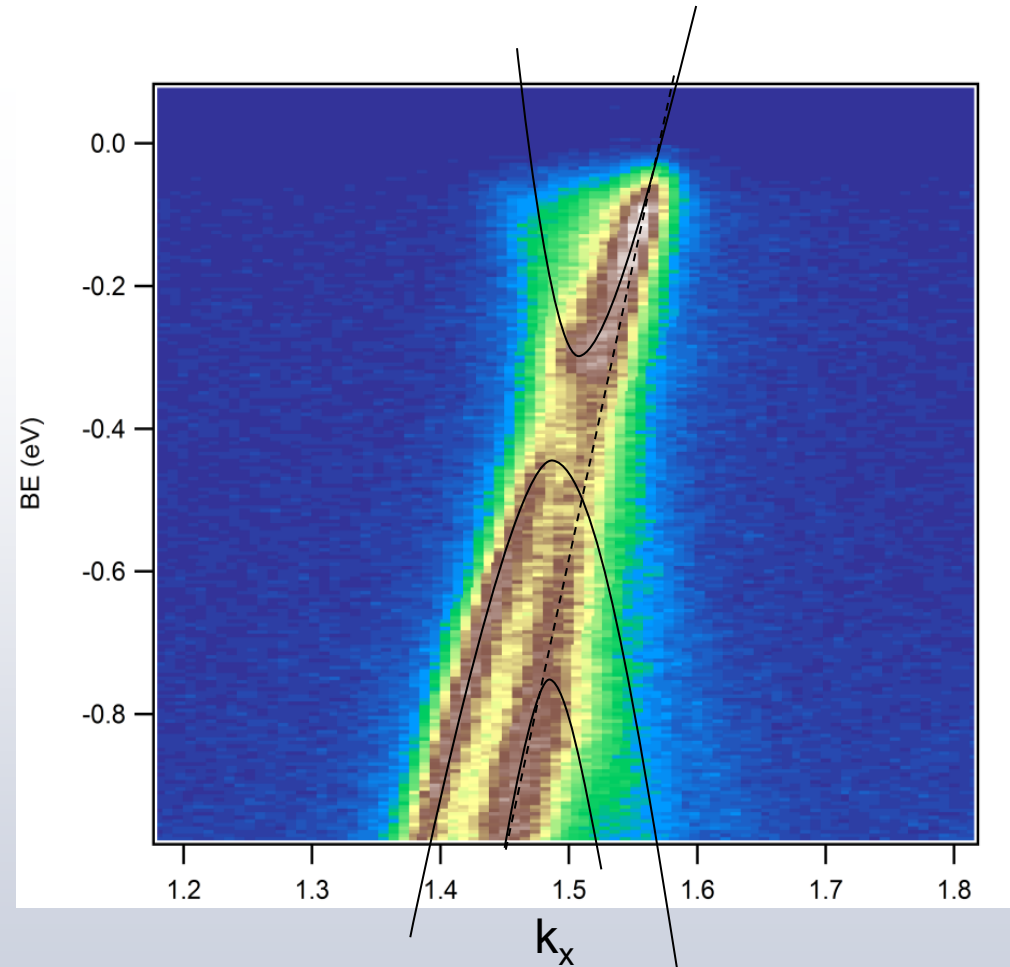
73 min, E=96V



124 min, E=105V

Face Si

Bandes de valence du graphène (2ML environ) obtenu en MBE sous flux Si

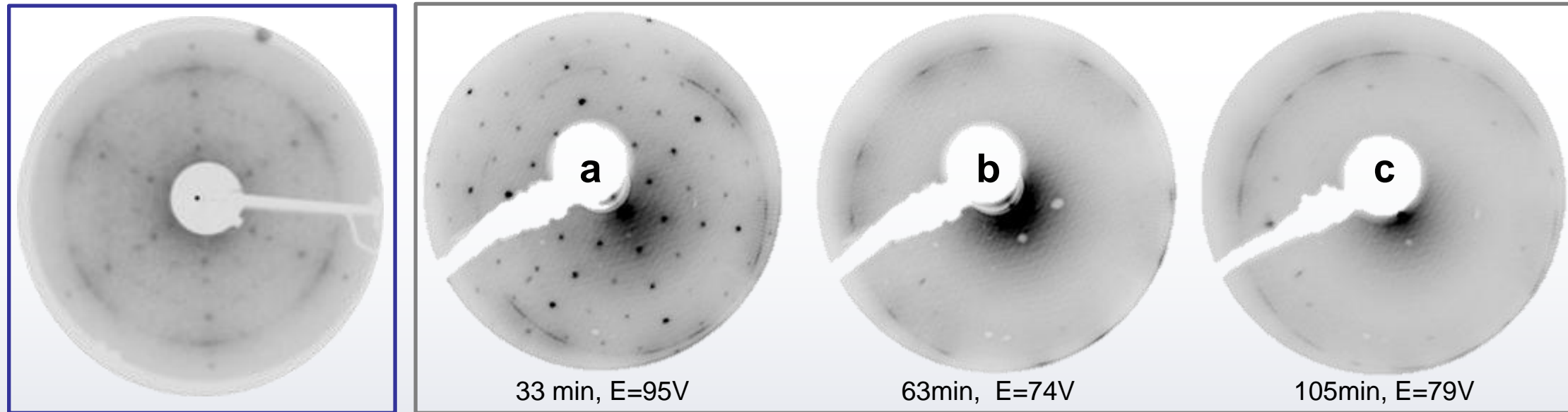


$$v_F = 0.92 \times 10^6 \text{ m/s}$$

III. 2. Croissance sous flux Si entre 1120°C et 1160°C

Face C

Topographie de surface et orientation du graphène



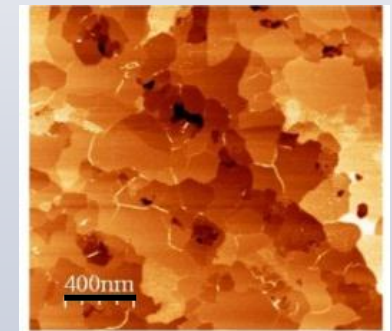
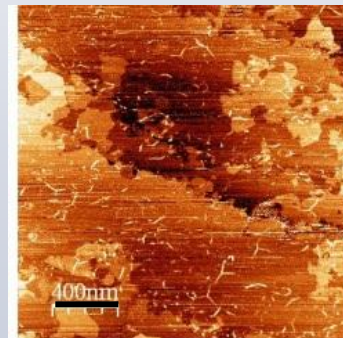
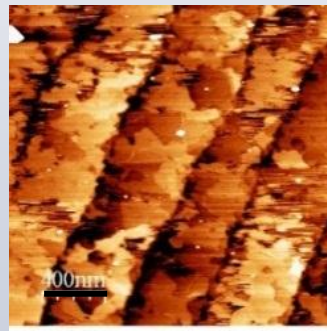
Rugosité :

a. 0.04 nm

b. 0.06 nm

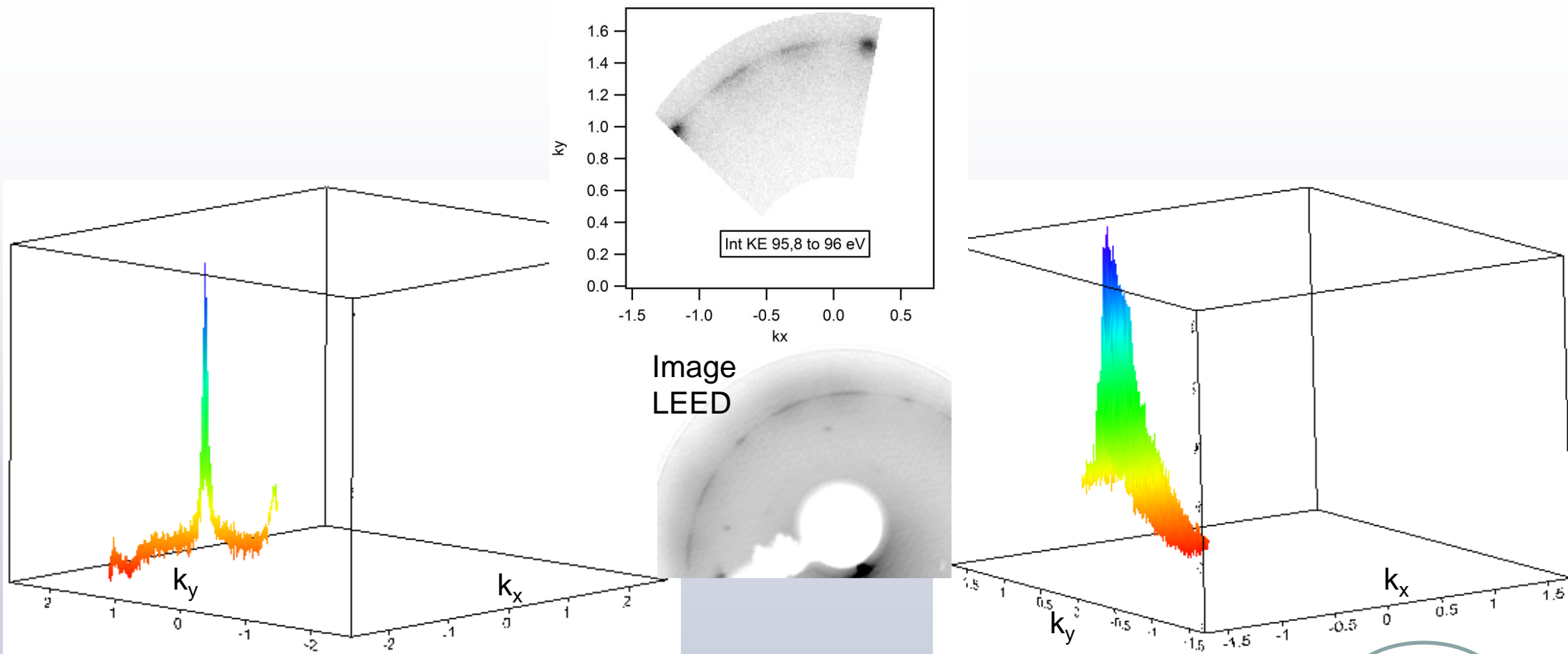
c. 0.06 nm

Echelle :
— 400 nm



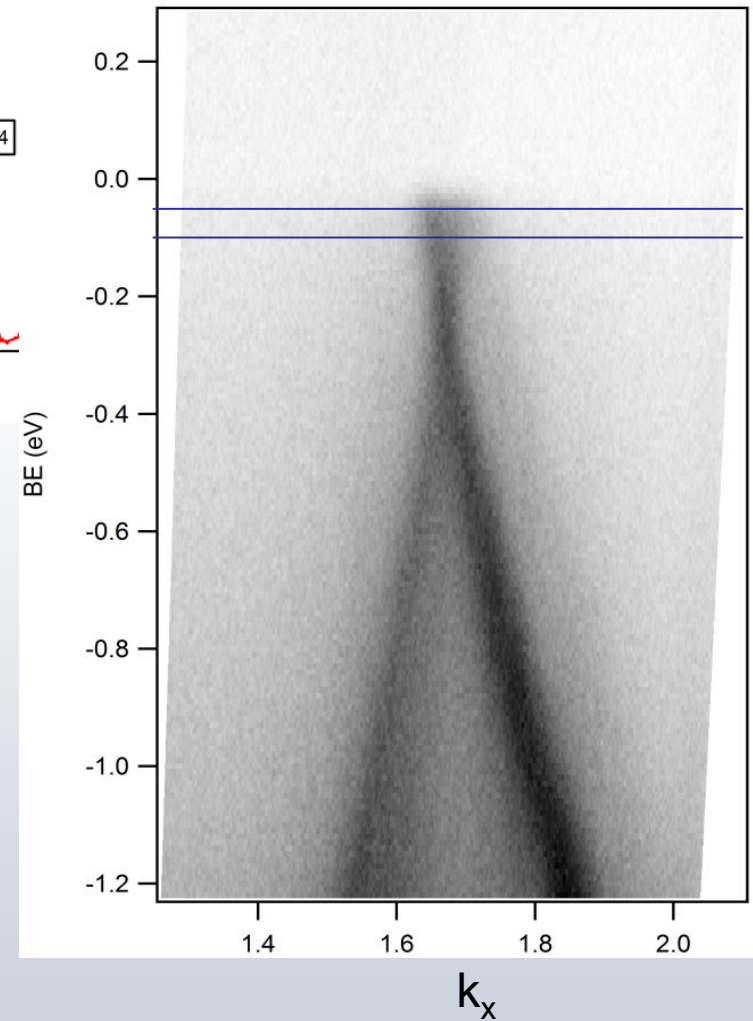
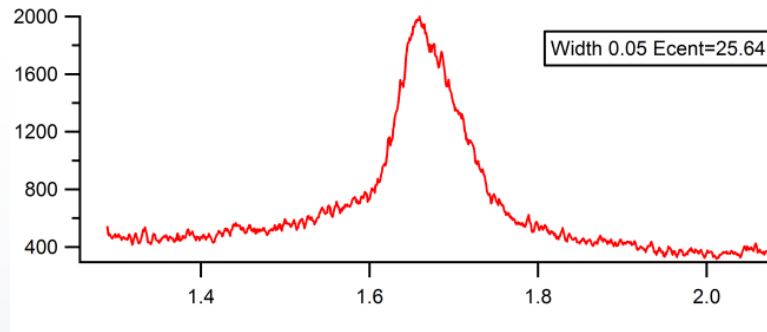
Face C

Bandes de valence du graphène de 2 ML



III. 2. Croissance sous flux Si entre 1120°C et 1160°C

Face C



Bandes de valence du graphène de 2 ML
selon la direction ΓK en polarisation
circulaire.

→ Dopage n du graphène

$$v_F = 0.9 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Bilan des mobilités

	Face C	Face Si
Croissance MBE	$\mu = 30 - 45 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$\mu = 40 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Croissance MBE sous flux Si	$\mu = 220 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$\mu = 260 - 410 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Graphitisation	$\mu = 2000-3000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$\mu = 1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

I. Introduction au graphène

1. Caractéristiques du graphène
2. Etat de l'art de son élaboration
3. Objectifs de la thèse

II. Conditions expérimentales

1. Présentation du bâti de croissance
2. Techniques de caractérisation
3. Préparation du substrat

III. Résultats obtenus

1. Croissance à 1050°C
2. Croissance sous flux Si à 1150°C

IV. Conclusion et perspectives

IV. Conclusion et perspective

- ✓ Obtention de graphène à température inférieure à la graphitisation
 - ✓ Graphène réalisé par croissance MBE équivalent au graphène obtenu par graphitisation en diffraction d'électrons (reconstruction et orientation)
 - ✓ Amélioration de la qualité des couches sous flux Si
- ➔ approfondir cette voie en utilisant un flux plus important

Remerciements

IEMN :

- Sylvie Godey (XPS et mesures au synchrotron SOLEIL)
- Javier Ferrer (ancien post-doc, AFM)

Collaborations :

- José Avila et Maria-Carmen Asensio (Synchrotron SOLEIL)
- Mathieu Hureau, Ophélie Lancry et Emmanuelle Pichonat (LASIR)
- Jean-Yves Veuillen et Pierre Mallet (Institut Néel)



MERCI DE VOTRE ATTENTION

