



Les propriétés du graphène en mille-feuille

Antonio Tejeda, Amina Taleb-Ibrahimi, Claire Berger

► To cite this version:

Antonio Tejeda, Amina Taleb-Ibrahimi, Claire Berger. Les propriétés du graphène en mille-feuille. *Reflets de la Physique*, 2013, 34-35, pp.84-89. <10.1051/refdp/201334084>. <hal-00911806>

HAL Id: hal-00911806

<https://hal.science/hal-00911806v1>

Submitted on 29 Nov 2013

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.



HAL Authorization

Les propriétés du graphène en mille-feuille

Antonio Tejada^(1,2), Amina Taleb-Ibrahimi⁽³⁾ (amina.taleb@synchrotron-soleil.fr) et **Claire Berger^(4,5)**

(1) Institut Jean Lamour, CNRS-Université de Nancy-UPV-Metz, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

(2) Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette

(3) UR1 CNRS/Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette

(4) Institut Néel, CNRS-Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble

(5) The Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332-0430, USA

La croissance de graphène sur du carbure de silicium SiC est compatible avec les technologies de lithographie existantes, et donc avec le développement de dispositifs où le silicium atteint ses limites.

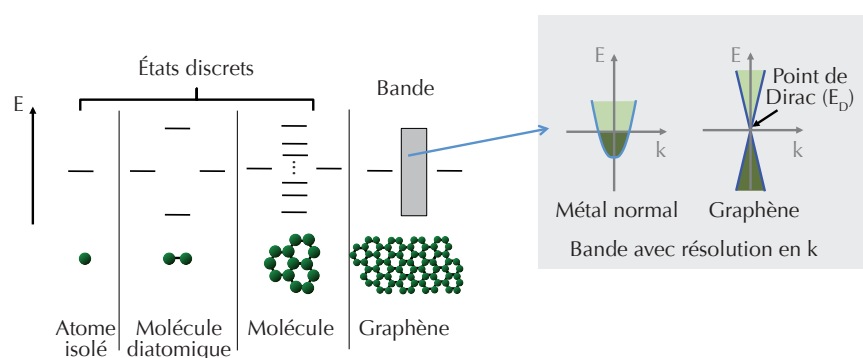
Le mode de croissance du graphène est très différent suivant qu'il croît sur la face silicium ou sur la face carbone du SiC : alors que l'empilement des couches de graphène sur la face silicium est graphitique, les couches sur la face carbone présentent un empilement rotationnel particulier, non graphitique. Ceci leur confère des propriétés originales, similaires à celles de couches de graphène isolées, comme nous l'avons en effet observé de manière directe, par photo-émission à haute résolution.

Une électronique à base de carbone

Le XX^e siècle a été marqué par la microélectronique du silicium. Pour des applications courantes, le silicium conserve un bel avenir, à cause de son très bas coût et des investissements considérables engagés par l'industrie. Cependant, pour des applications à très haute fréquence (THz), l'électronique à base de carbone pourrait se développer grâce au graphène. Le graphène est un plan unique de graphite, de l'épaisseur d'un atome. Sa croissance sur une plaque monocristalline semi-conductrice de carbure de silicium SiC permet de découper des structures de graphène nanométriques, qui serviront d'électrodes

ou de canal de transistor. Ceci permet en principe de positionner et d'interconnecter des millions de dispositifs à base de graphène. Ce principe de croissance présente plusieurs avantages : (i) la seule limite en taille pour les couches est celle des plaques de SiC, c'est-à-dire jusqu'à 150 mm de diamètre aujourd'hui ; (ii) les couches de graphène peuvent être utilisées directement sur le substrat semi-conducteur, sans transfert ; (iii) enfin, cette croissance permet de réaliser une interface qui préserve les propriétés du graphène, comme nous allons le voir par la suite.

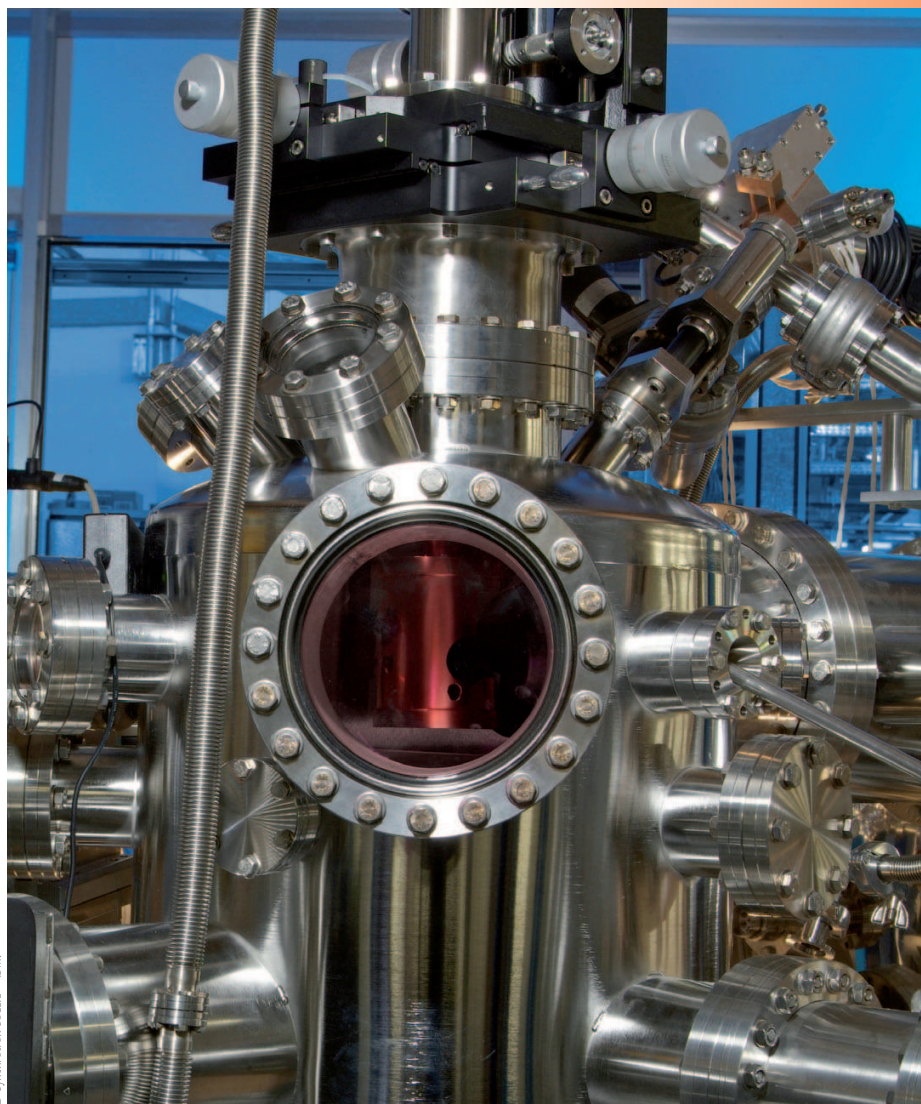
L'intérêt d'une électronique à base de graphène tient à sa très faible épaisseur (qui permettrait de réduire la taille des transistors), à sa très grande stabilité, à sa



1. Schéma de l'origine des bandes du graphène.

Un atome isolé possède des états énergétiques discrets. Lorsque deux atomes s'hybrident pour former une molécule diatomique, les états discrets de chaque atome se combinent et donnent lieu à des états moléculaires d'énergies différentes. Dans une molécule plus grande, le nombre d'états augmente. Enfin, pour un plan infini de graphène, la superposition des états donne lieu à une bande d'énergie.

Pour le graphène idéal, les bandes sont caractérisées par une énergie qui dépend linéairement du vecteur d'onde \mathbf{k} ; le « point de Dirac » se trouve précisément à l'intersection des états occupés et des états inoccupés (schéma de droite de l'insert). Dans un métal normal (schéma de gauche de l'insert), les bandes sont en général paraboliques.



Dispositif pour la spectroscopie de photoémission sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL.

© Synchrotron SOLEIL - BM.

forte mobilité électronique (jusqu'à $10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, soit deux ordres de grandeur de plus que dans le silicium), et aux fortes densités de courant ($4 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$) qu'il peut supporter. Les propriétés électroniques reposent sur la répartition des niveaux d'énergie autorisés pour les électrons dans le matériau [1].

La structure électronique du graphène avait été calculée théoriquement (fig. 1) [2], mais n'avait pas été mesurée directement. Il fallait pour cela des plans de graphène étendus et empilés sur un substrat homogène, comme le graphène épitaxié sur le carbure de silicium. Le SiC est, de plus, un semi-conducteur à grand *gap* (bande interdite), ce qui permet d'étudier facilement les bandes du graphène qui apparaissent précisément dans ce *gap*. Nous avons donc utilisé le graphène formé sur SiC, pour observer directement sa structure électronique par spectroscopie de photoémission en utilisant le rayonnement synchrotron. C'est ce que nous développons dans cet article.

Le graphène : une structure atomique et électronique particulière

Les propriétés essentielles du graphène sont connues depuis bien longtemps, car elles déterminent celles du graphite. Le graphite est un empilement de plans de graphène, avec une rotation de 60° d'un plan par rapport à l'autre (empilement Bernal).

Dans les plans de graphène, chaque atome a une hybridation sp^2 , qui impose un réseau en nid d'abeille (fig. 1) et établit trois liaisons σ avec ses trois plus proches voisins. Le quatrième électron se propage par les bandes π dérivées des orbitales p_z perpendiculaires au plan atomique [1] ; c'est ce qui fait du graphène un conducteur métallique. La dispersion électronique de ces bandes π , c'est-à-dire la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} des électrons, est singulière dans le graphène. Pour un feuillet idéal isolé, les bandes ont une forme de

double cône se rejoignant (fig. 1, encadré) en un point appelé point de Dirac, d'énergie E_D , qui sépare les états électroniques pleins des états vides. La variation de l'énergie en fonction de \mathbf{k} est linéaire, ce qui est inhabituel. En effet, pour une particule de masse m , l'énergie E varie plutôt comme le carré de la vitesse ($E = \hbar^2 k^2 / 2m$). C'est précisément la dispersion linéaire dans le graphène qui lui confère un grand nombre de propriétés remarquables [1].

La croissance du graphène sur la terminaison carbone du carbure de silicium

Le carbure de silicium SiC, dans sa variété hexagonale notamment, permet une croissance du graphène sur les faces perpendiculaires à l'axe hexagonal. Le SiC hexagonal présente un empilement de bicouches silicium/carbone. Comme il est difficile de casser les liaisons d'une bicouche (fig. 2), le cristal expose une

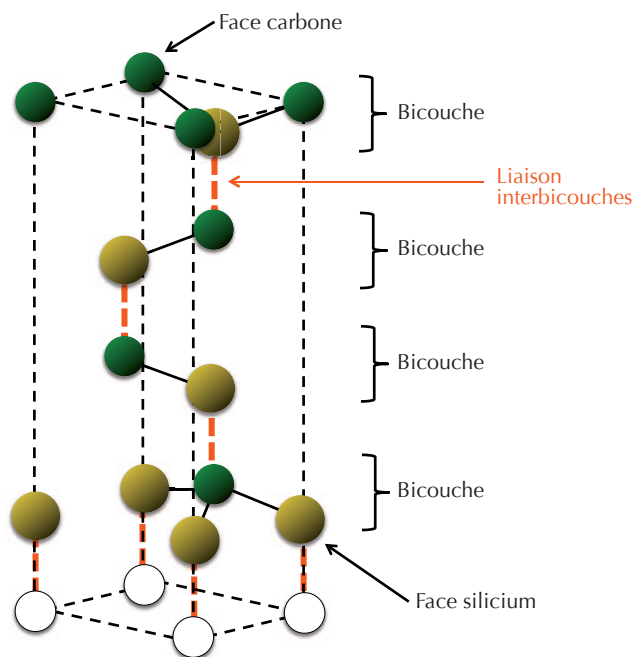
»»»

>>>

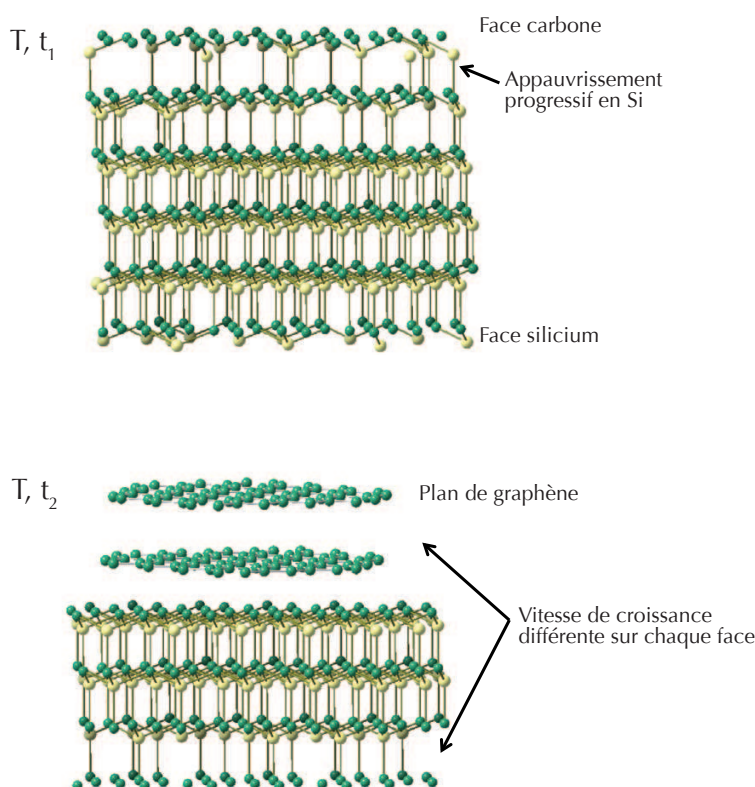
face terminée par des atomes de carbone (surface (000 $\bar{1}$)) d'un côté et une face avec des atomes de silicium de l'autre côté (surface (0001)). Lorsque le carbure de silicium est chauffé à une température suffisamment élevée, le silicium des bicouches superficielles sublime et les atomes de carbone restants s'organisent en graphène (fig. 3). En contrôlant la sublimation du silicium dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique (« sublimation confinée » [3]), des couches de graphène d'épaisseur contrôlée et de grande qualité sont produites.

Le taux de sublimation du silicium sur une face de SiC est différent selon qu'elle est terminée par des atomes de silicium ou de carbone (fig. 3). Sur la face silicium, la croissance du graphène est lente, et il s'organise comme dans le graphite, avec une alternance de plans tournés à 60 degrés. En revanche, la croissance rapide sur la face carbone fait apparaître une structure différente de celle du graphite : des multifeuillets donnent lieu à des taches de diffraction, avec des petits arcs dans le diagramme de diffraction d'électrons lents. Ceci provient d'un empilement de plans de graphène avec des orientations particulières, principalement à 0 et 30 degrés, mais avec une fluctuation de plusieurs degrés autour de chaque orientation [3].

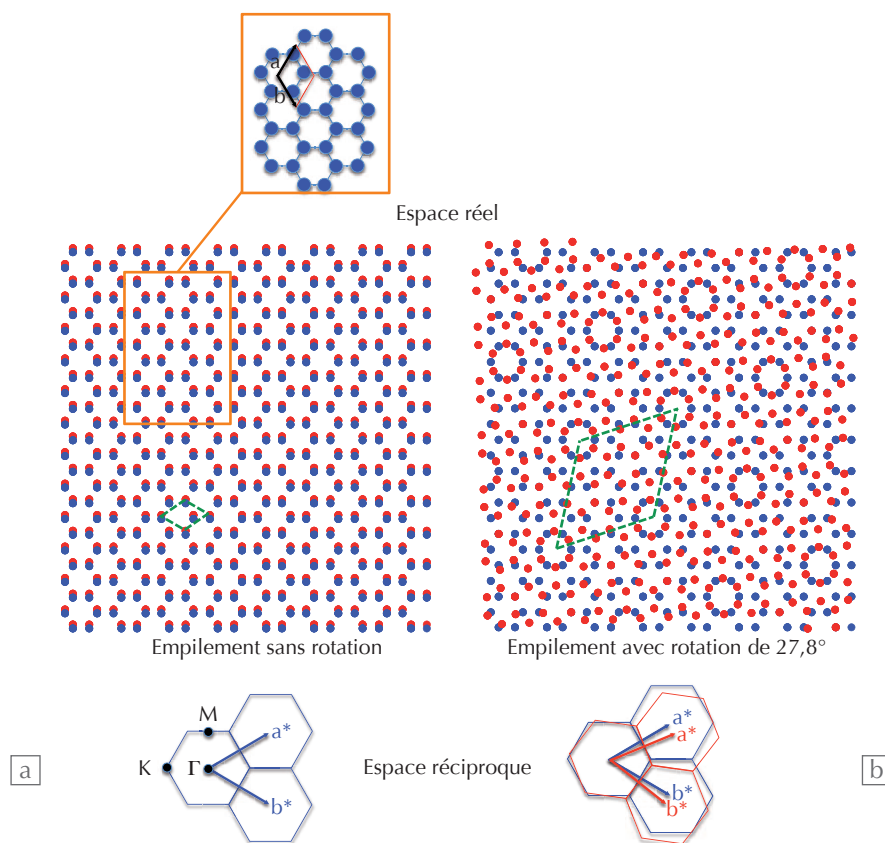
Focalisons-nous maintenant sur le graphène formé sur la face carbone. Il est, en général, meilleur conducteur et présente les propriétés du graphène quasi idéal. Ceci est lié précisément à l'empilement particulier. Notons, tout d'abord, que deux plans de graphène tournés l'un par rapport à l'autre sont commensurables pour de nombreux angles de rotation (certains atomes dans des couches successives sont en position de coïncidence, voir figure 4), et que les différents empilements tournés ont des énergies très proches. On peut alors définir une grande maille (surstructure, fig. 4). Les images de microscopie à effet tunnel (STM) confirment localement dans l'espace direct la présence de ces plans tournés, démontrée par ailleurs par les données de diffraction des rayons X et d'électrons lents. Ainsi, à la périodicité du graphène (paramètre de maille 1,42 Å, fig. 4) se superpose celle de la surstructure (observable par STM), définie par l'empilement particulier des deux (voire trois) plans.



2. Terminaison de surface du carbure de silicium. Le graphène croît sur les surfaces de certaines variétés de carbure de silicium, constituées d'un empilement de bicouches Si-C. Les liaisons qui se cassent pour donner lieu aux surfaces sont celles entre les bicouches ; ainsi, le cristal expose toujours d'un côté des atomes de carbone (surface supérieure dans la figure) et, de l'autre, des atomes de silicium (surface inférieure dans la figure).



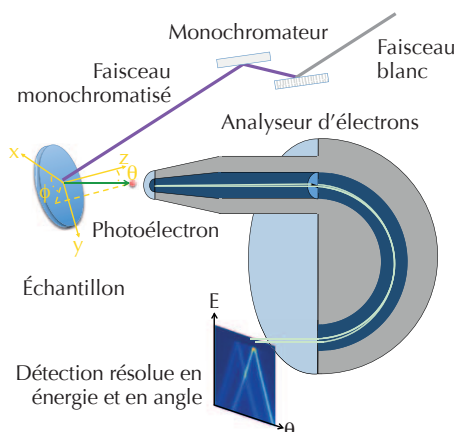
3. Cinétique de croissance du graphène sur SiC. Évolution temporelle, d'un instant t_1 à un instant $t_2 > t_1$, de la croissance de graphène par recuit (atomes de C en vert, atomes de Si en jaune). Le recuit à haute température (T) des échantillons de SiC appauvrit les surfaces en silicium. Le carbone en excès se réorganise avec la structure du graphène, sur les deux surfaces de l'échantillon. La vitesse de croissance du graphène est plus rapide sur la face carbone (en haut) que sur la face silicium (en bas).



4. Moirés liés à l'empilement de deux couches de graphène en rotation commensurable.

(a) Deux couches de graphène empilées sans rotation relative entre elles. Nous avons introduit un décalage entre les deux couches pour permettre leur observation simultanée. La disposition atomique définit les vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} de la maille élémentaire, qui sont les mêmes pour les deux couches. Les vecteurs du réseau réciproque, \mathbf{a}^* et \mathbf{b}^* , sont fixés et identiques pour les deux plans. Le losange vert discontinu indique la maille élémentaire du graphène.

(b) Lorsqu'une couche est tournée par rapport à l'autre, il apparaît une périodicité supplémentaire, avec une maille élémentaire plus grande (losange vert discontinu) : ces deux périodicités constituent un moiré. Les vecteurs réciproques de la couche tournée tournent du même angle, ce qui explique la présence de plusieurs cônes dans les mesures de photoémission.



5. Schéma de la ligne de spectroscopie de photoémission à haute résolution CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL, qui fonctionne entre 4 et 400 K. La photoémission est une technique d'analyse basée sur l'effet photoélectrique, où du rayonnement suffisamment énergétique extrait des électrons d'un matériau. À partir de la mesure de l'angle d'émission et de l'énergie cinétique des électrons émis, il est possible d'obtenir la structure de bandes électroniques des états occupés.

Il y a une différence de nature importante entre cet empilement et l'empilement Bernal. Dans le second cas, un atome de carbone sur deux, dans un plan, possède un atome en premier voisin dans le plan au-dessus ou en dessous. Les deux atomes de la maille de graphène sont donc inéquivalents. Cela couple les bandes électroniques et donne lieu à des bandes paraboliques. Ceci n'est pas le cas de l'empilement qui se produit sur la face C de SiC où, pour une rotation quelconque, l'équivalence des deux atomes de la maille de graphène est statistiquement respectée, et où les plans conservent pratiquement le caractère propre au graphène.

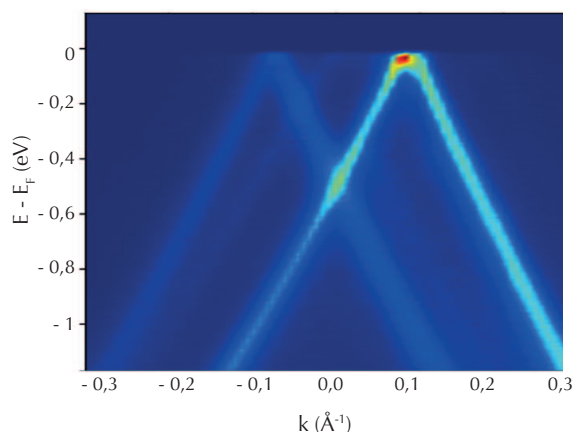
De nombreuses expériences confirment cette idée. Par exemple, la spectroscopie Raman montre des spectres caractéristiques de graphène plutôt que de graphite pour des films d'une soixantaine de feuillets sur la face carbone [3]. Il en est de même pour des mesures de transport et de spectroscopie sous champ magnétique. Il semble donc que la structure électronique de ces multicouches ne tende pas vers celle du graphite, qui est au contraire atteinte dès quatre couches environ sur la face Si.

Structure de bandes idéale

La méthode expérimentale la plus directe pour sonder la structure de bandes d'un solide est la spectroscopie de photoémission. Cette technique analyse l'angle et l'énergie cinétique des électrons excités par effet photoélectrique, dont on déduit la structure de bandes électroniques occupées en appliquant les règles de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle à la surface, lors de la traversée de celle-ci par l'électron ; elle est particulièrement puissante lorsque le rayonnement synchrotron est utilisé comme source excitatrice. Il est alors possible de choisir la polarisation ou l'énergie des photons les plus adaptées pour mettre en évidence chaque état électronique.

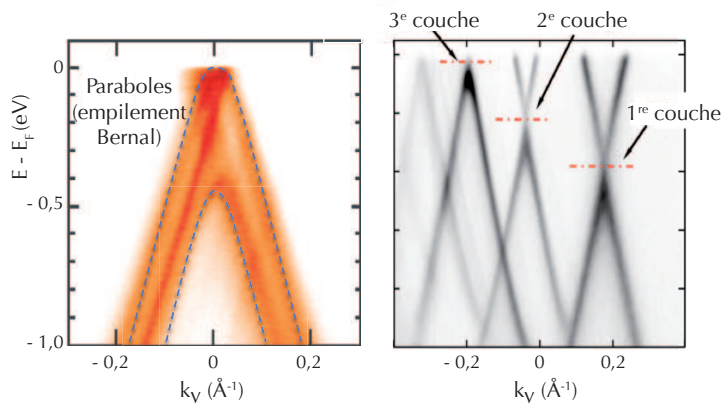
Une collaboration entre la ligne de spectroscopie de photoémission à haute résolution CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL (fig. 5) et le Georgia Institute of Technology à Atlanta, a permis d'étudier le graphène épitaxié sur la face carbone de SiC.





6. Structure de bandes, obtenue par photoémission sur la ligne CASSIOPEE, de multicouches de graphène épitaxié sur la face carbone du SiC par la méthode de la sublimation confinée.

Deux bandes sont observées dans cette figure, correspondant à deux plans de graphène tournés entre eux. Les deux bandes électroniques ont la dispersion linéaire et le dopage presque nul caractéristique du graphène idéal [4].



7. Informations sur le pourcentage d'empilement graphitique dans nos échantillons et sur le dopage pour différentes zones, obtenues par photoémission.

(a) L'empilement Bernal AB est minoritaire dans ces échantillons. Il y a moins de 15 % de bandes paraboliques dédoublées, caractéristiques de cet empilement.
(b) Image composée de trois régions différentes d'un même échantillon avec une, deux et trois couches [3].

>>>

La figure 6 montre la structure électronique d'un empilement de onze couches de graphène épitaxié sur la face C du SiC [4]. Deux cônes sont visibles, provenant chacun d'un des deux derniers feuillets de graphène les plus superficiels (un cône très intense lié à la couche la plus externe et un cône moins intense à la couche du dessous). Les plans plus profonds ne sont pas visibles, car les électrons photoémis parcourent des distances faibles à l'énergie de photon utilisée ($h\nu = 30$ eV) et ne parviennent donc pas à la surface. Le décalage de vecteurs d'ondes entre les deux cônes (dans l'espace des impulsions) reflète la rotation relative des deux feuillets.

Contrairement au graphite (plusieurs feuillets sur la face Si), où la dispersion est parabolique, ici la dispersion $E(k)$ de chaque cône est linéaire, même pour plusieurs plans superposés. Nous n'observons pas non plus les déviations à la linéarité qui avaient été remarquées pour un monofeuillet de graphène sur la face silicium du SiC. Enfin, dans un multi-feuillet sur la face C comme celui-ci, les dernières couches atomiques sont peu dopées et le niveau de Fermi se trouve très proche de l'apex du cône. L'ensemble de ces observations montre qu'il s'agit d'une dispersion linéaire *idéale*.

Empilement non graphitique et explication du dopage idéal

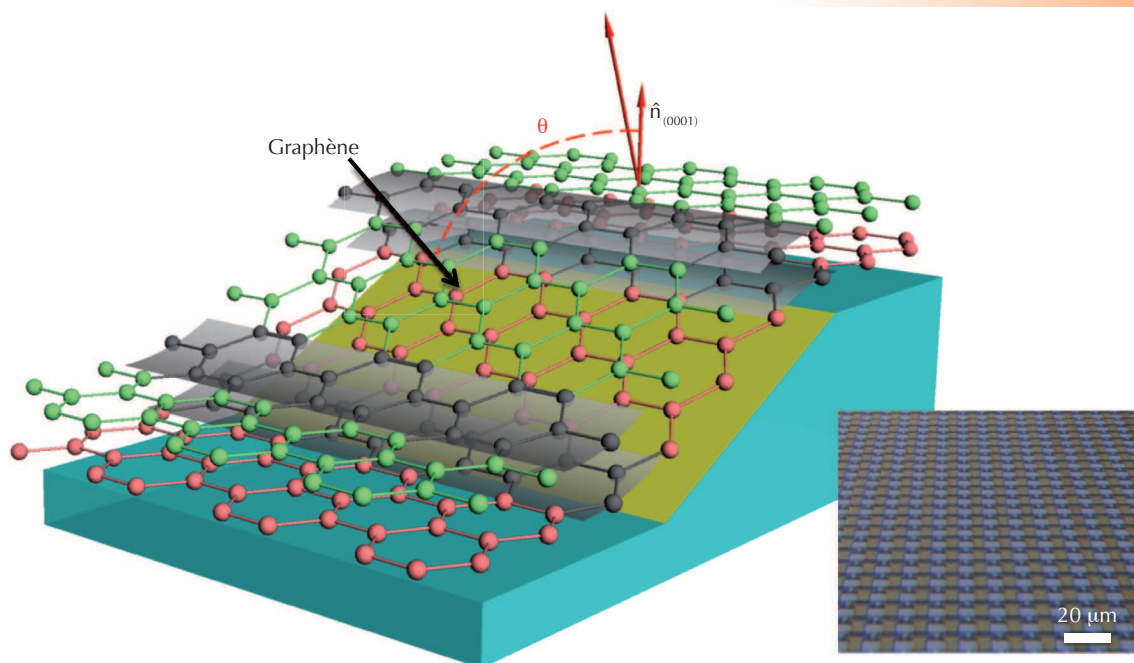
La photoémission permet aussi d'obtenir des informations sur l'empilement dans les multifeuillets. Nous avons notamment déterminé l'angle de rotation entre les couches empilées. On sait, par des mesures de diffraction des rayons X, qu'en moyenne l'orientation des feuillets alterne d'une couche à l'autre, entre une orientation proche de la direction (2130) du SiC et une autre à 30° de cette direction [3, 4]. L'empilement présente des fluctuations autour des directions principales.

Dans cet empilement original alterné à 30° , des feuillets successifs à 60° (empilement Bernal du graphite) apparaissent donc comme des fautes d'empilement. Les biplans Bernal se manifestent en photoémission par le dédoublement de la bande linéaire en deux sous-bandes paraboliques (fig. 7a).

Nous avons étudié des échantillons de 9-10 couches de graphène : nous avons trouvé une majorité de bandes linéaires et un faible nombre (environ 15 %) de bandes paraboliques, en accord avec les résultats de diffraction de rayons X et les mesures de transmission infrarouge sous champ magnétique.

Finalement, les multifeuillets de graphène sont intéressants, car ils permettent de mesurer une structure électronique de graphène idéale pour des taux de charge variés (c'est-à-dire en changeant E_F), sans avoir à recourir à un dopage par des atomes étrangers déposés en surface. En effet, le feuillet contre l'interface avec le SiC est chargé négativement par transfert de charge depuis le substrat alors que les feuillets supérieurs, écrantés électriquement, sont quasi neutres. La figure 7b met ceci en évidence sur la structure de bandes d'un échantillon mince (2 ou 3 couches). La première couche de graphène en contact avec le SiC est très dopée, ce qui se manifeste par un décalage de la structure de bandes de 390 meV. La deuxième couche, un peu plus éloignée du substrat, est décalée de 210 meV ; la troisième est décalée de 110 meV, et au-delà le dopage est négligeable.

L'empilement rotationnel original des multifeuillets de graphène, obtenu par croissance épitaxiale sur la face carbone du SiC par sublimation confinée, semble être à l'origine de la structure électronique typique d'un graphène idéal : le découplage effectif explique la linéarité de la dispersion et la possibilité de préserver cette linéarité, même pour des échantillons épais.



8. Rubans et transistors de graphène sur SiC. Le substrat de SiC est gravé par des techniques de lithographie standard, et des rubans étroits de graphène poussent préférentiellement sur les flancs des marches. Vue schématique, de côté, d'un ruban de graphène qui croît sur une facette, contenant deux feuillets de graphène (le feuillet inférieur en rouge est appelé « couche tampon »). Les régions grises sont les parties courbées du graphène, qui sont semi-conductrices ; ces rubans semi-conducteurs ne mesurent que quelques nanomètres de largeur. Grâce à la régularité du réseau de rubans fabriqués, à la géométrie de l'expérience de photo-émission sur CASSIOPEE et à l'intensité de la source, un très faible signal associé à la petite quantité de matière a été détecté, et un *gap* de l'ordre de 0,5 eV a pu être mesuré. (Extrait de la réf. [7]).

En bas, à droite : image optique d'un réseau de transistors ainsi produit, d'une densité de 40 000 transistors par cm^2 . (Extrait de la réf. [4]).

Un bel avenir d'applications

Nous venons de voir que le graphène formé sur un monocristal de SiC préserve la structure électronique du graphène idéal, même pour des multicouches, quand la croissance est bien contrôlée sur la face carbone. Le substrat SiC est ainsi une plateforme de croissance du graphène très bien adaptée à l'étude de ses propriétés fondamentales.

Ces études fondamentales vont de pair avec les développements du matériau pour l'électronique. Notons, par exemple, que les couches quasi neutres au milieu de l'empilement sur la face carbone sont protégées de la contamination ambiante par les couches de graphène en surface, et possèdent une forte mobilité électronique qui est indépendante de la température ($> 500\,000\text{ cm}^2/\text{V.s}$, selon les mesures de spectroscopie infrarouge sous champ magnétique), ce qui est prometteur pour des utilisations en électronique.

Mais, pour que le matériau soit utilisable en microélectronique, il est nécessaire de l'obtenir sous forme semi-conductrice, avec un petit *gap* que l'on peut moduler (dans l'état métallique, le courant passe et l'état logique est égal à 1 ; dans l'état

semi-conducteur, le courant ne passe pas et l'état logique vaut 0). Ainsi, après les premières gravures de centaines de transistors graphène sur puce de SiC [5], la réalisation de transistors à haute fréquence (coupe à plus de 200 GHz) par le groupe IBM, et la démonstration du potentiel du graphène épitaxié pour la spintronique (conservation d'un courant de *spin* sur des distances de plus de $100\text{ }\mu\text{m}$) [6], la nouvelle génération de dispositifs est basée sur la croissance de graphène nanoscopique sur les flancs de marches gravées dans le SiC, après la gravure. Cette technique a permis de réaliser des rubans de graphène semi-conducteurs [7] et des réseaux de 10 000 transistors [3], sans graver le graphène. Cette croissance sélective directe de nanostructures affranchit des effets de localisation électronique dus à la rugosité des bords induite par la gravure (fig. 8). Cette technologie est donc réaliste pour la production massive de nouveaux types de dispositifs.

Il y a bon espoir de pouvoir faire avec le graphène ce que l'on rêvait de faire avec les nanotubes de carbone, mais sans les difficultés liées à la sélection, l'assemblage et les contacts. ■

Remerciements

Les auteurs remercient toute l'équipe CASSIOPEE du synchrotron Soleil, l'équipe du Professeur Ed Conrad et l'équipe de Walt De Heer, GeorgiaTech, Atlanta pour leurs apports à ce travail, ainsi que Messieurs de Novion et Hulin pour leur lecture critique de cet article.

Références

- 1• J.-N. Fuchs, M.O. Goerbig et B. Plaçais, « Le graphène. Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon », *Reflète de la physique* **25** (2011) 4.
- 2• P. R. Wallace, *Physical Review* **71** (1947) 622.
- 3• www.graphene.gatech.edu/
- 4• M. Sprinkle *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 226803. <http://www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2010/Graphene>
- 5• J. Kedzierski *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **55** (2008) 2078-2085.
- 6• B. Dlubak *et al.*, *Nature Physics*, **8** (2012) 557-561. www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2653.htm
- 7• J. Hicks *et al.*, *Nature Physics*, **9** (2013) 49-54. www.synchrotron-soleil.fr/Soleil/ToutesActualites/2012/Graphene-une-avancee-majeure