

01/04/11



Le graphène sur SiC: étude conjointe ab initio et STM

Fanny HIEBEL, Pierre MALLET, Laurence MAGAUD,
Jean-Yves VEUILLEN

Institut Néel Grenoble
Départements NANO et MCMF



www.neel.cnrs.fr

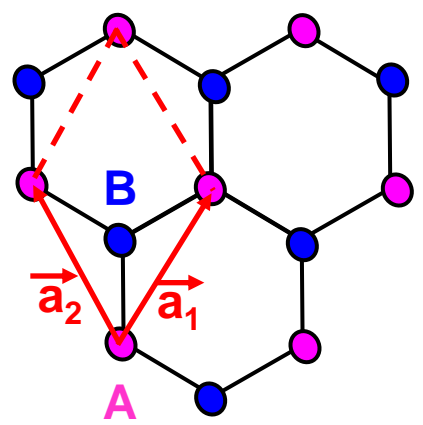
Rhône-Alpes Région



Plan

1. Introduction
2. Méthodes d'investigation
3. Le système idéal graphene sur SiC
4. Les défauts d'interface
5. Conclusion

Structure atomique et électronique



Deux atomes de C « A » et « B » par maille
 Hybridation sp_2 : 3 sp_2 et 1 p_z
 ➤ 3 bandes σ (structure nids d'abeilles) (+3 σ^*)
 1 bande π (propriétés électroniques) (+1 π^*)

Liaisons fortes (orbitales p_z) Wallace 1947 :

$$\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = c_A(\mathbf{k})\Phi_A^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + c_B(\mathbf{k})\Phi_B^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\Phi_{A/B}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{A/B}) \quad |c_A(\mathbf{k})| = |c_B(\mathbf{k})|$$

+ relation de phase pour $|E| < 0.5\text{eV}$ (\Rightarrow pseudospin)

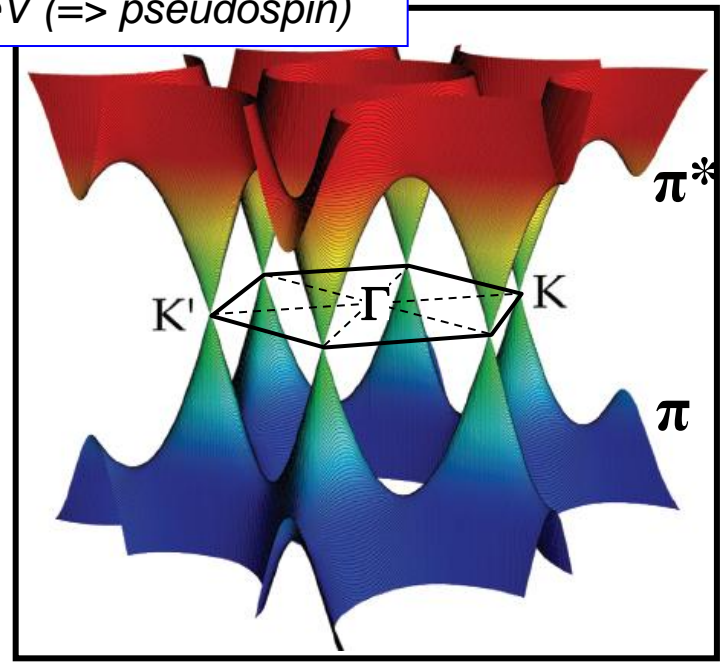
\Rightarrow Les sous réseaux A et B sont équivalents en LDOS

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})}$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)$$

\Rightarrow Les bandes π et π^* se touchent en K et K'. Le graphène idéal est un semi-métal.

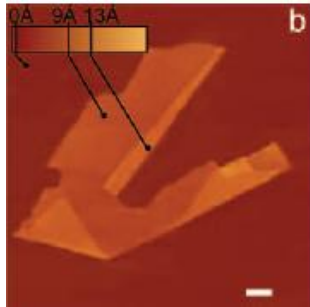
$\Rightarrow |E| < 0.5\text{eV}$: **dispersion linéaire et isotrope**



Prix nobel de physique 2010

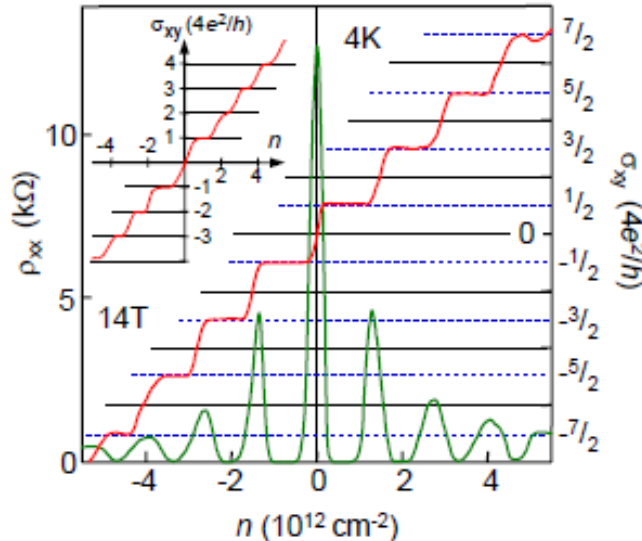
"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"

Produire, isoler, identifier et caractériser



1 μm

Image AFM



A. K. Geim K. S. Novoselov

K. S. Novoselov et al., Nature 438, 197, (2005)

- **Physique fondamentale: structure électronique exotique**

Nouvel Effet Hall Quantique

Parallèle avec la physique des particules: *pseudospin*, *dispersion linéaire*, *symétrie électrons/trous* (*Fermions de Dirac sans masse*)

- **Propriétés intéressantes pour des applications**

Propriétés & applications

Propriétés électroniques

Transport quasi-balistique
et mobilité très haute

*Transistors RF (100 GHz),
électronique numérique?*

Propriétés optiques

Conducteur et Transparent
($A=2.3\%$)

*Electrode transparente pour
écrans tactiles, cellules
photovoltaïques...*

Propriétés mécaniques

Membrane souple très
résistante (100x plus
résistante que l'acier)

*Dispositifs électroniques
souples*

Propriétés thermiques

Très bon conducteur de
chaleur et d'électricité ($30-50 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $>10^8 \text{ A cm}^{-2}$)

*Augmenter la densité des
circuits microélectroniques*

A. K. Geim et al. The rise of graphene, Nature Materials 6, 183 (2007)

F. Bonaccorso et al. Graphene photonics and optoelectronics, Nature Photonics 4, 611 (2010)

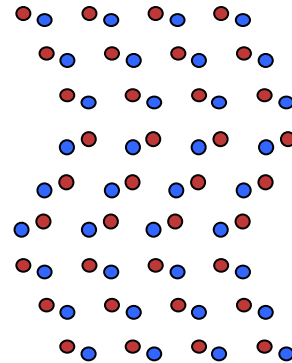
F. Schwierz et al. Graphene transistors, Nature Nanotechnology 5, 487 (2010)

Le graphène sur SiC

Substrat semiconducteur adapté à des mesures de transport électronique

Cristal polaire: deux faces différentes

SiC(0001): face Si

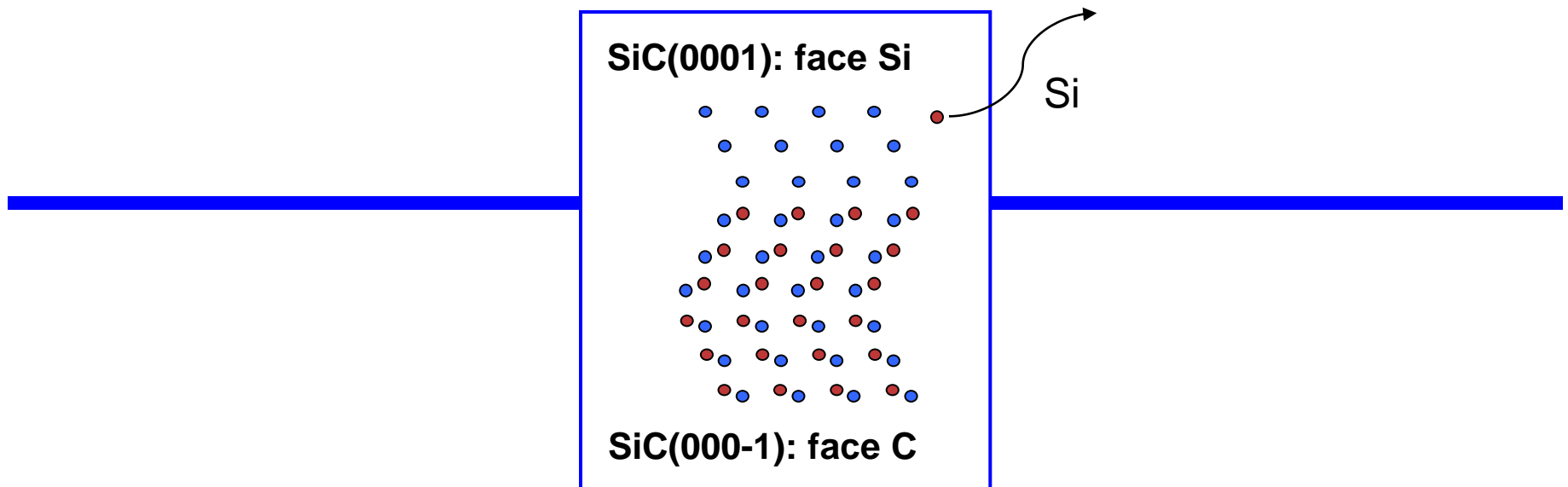


SiC(000-1): face C

Le graphène sur SiC

Graphitisation: sublimation préférentielle du Si à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$)

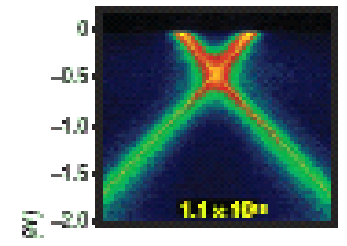
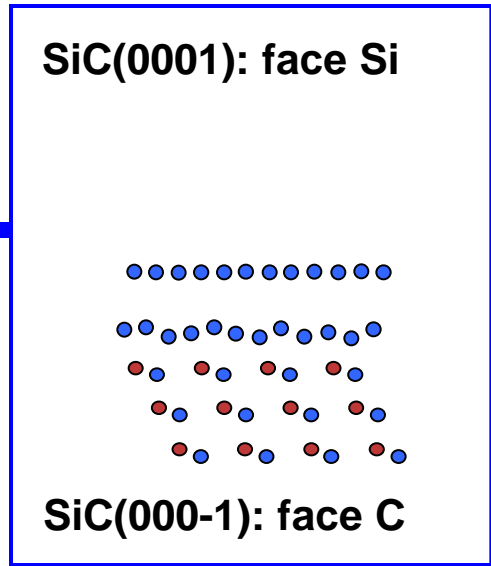
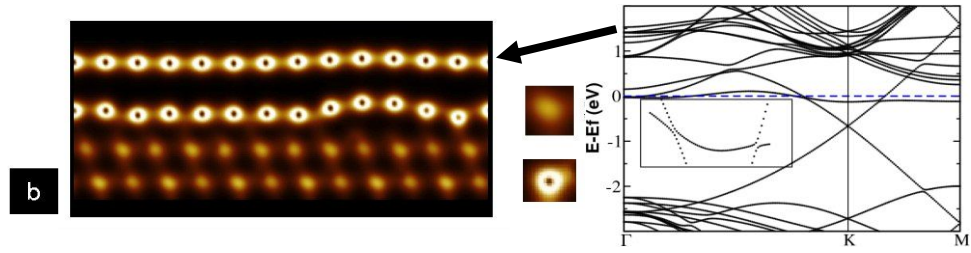
(ici sous ultravide)



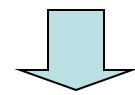
Le graphène sur SiC

1^{er} plan de C: Pas d'états π :
réseau nid d'abeilles distordu par des liaisons covalentes avec le substrat

2^e plan de C : dispersion linéaire, graphène dopé



Bostwick et al, Nature Physics 3,36 (2007)



Cette étude

Problématique

Graphène sur SiC: utilisation en transport



Quelle est la structure atomique de l'interface?

Plan tampon de carbone?

Quelle influence du substrat sur la structure électronique du graphène?

Comment modifier intentionnellement les propriétés électroniques du graphène?

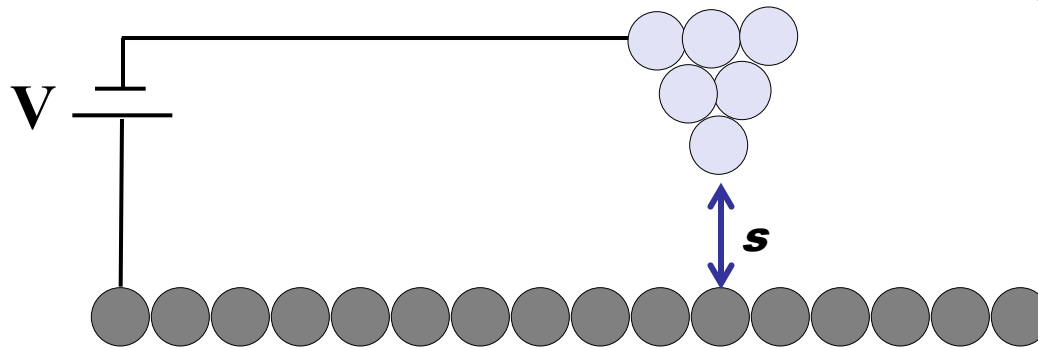
Dopage, structure de bande

Plan

1. Introduction
2. Méthodes d'investigation
3. Le système idéal graphene sur SiC
4. Les défauts d'interface
5. Conclusion

Microscope à effet tunnel (STM)

(sous ultravide)

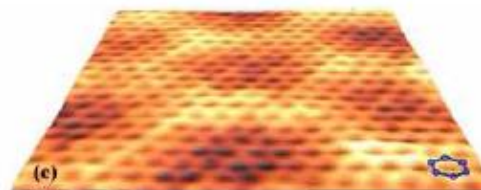


$$I(\mathbf{r}, V) \propto e^{-2\kappa s} \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_S(r_{//}, E_F + eV) dE$$

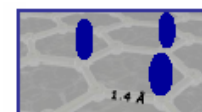
Topographie

Propriétés électroniques

graphène



Biplan graphène empilement AB



4 x 4 nm², V_S=+0.2V

Mallet et al., PRB 76, 041403(R) (2007)

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cf thèse F. Varchon



Supercellule

Jusqu'à O(1000) atomes

Calculs *ab initio* = à partir de lois physiques de base

Équation de Schrödinger

DFT: Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- $n_0(r)$ suffit à déterminer les propriétés du système
- $E[n]$ fonctionnelle de la densité, $n_0(r)$ minimise cette fonctionnelle

➡ Réduction du nombre de variables par rapport au calcul de fonctions d'onde à N électrons ($3N \rightarrow 3$ variables)

➡ Application du principe variationnel à $E[n]$

Les approximations:

Description des potentiels du réseau d'ions: pseudopotentiels, les e^- de cœur sont négligés

Description des interactions $e^- - e^-$ (E_{XC}): *ici GGA*

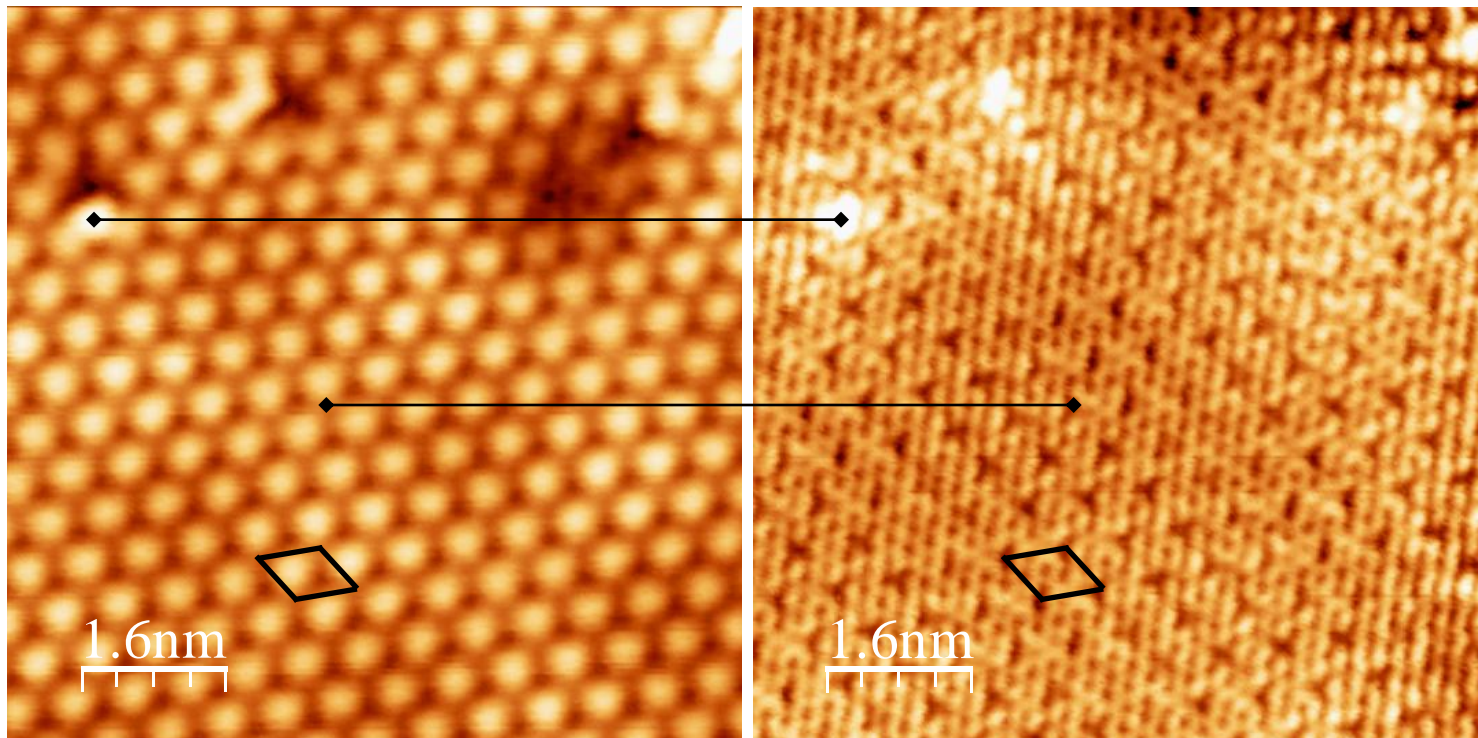
Base finie d'états intermédiaires pour le calcul (*ici ondes planes*)

Plan

1. Introduction
2. Méthodes d'investigation
3. Le système idéal graphene sur SiC
4. Les défauts d'interface
5. Conclusion

« voir » sous le graphène

Images simultanées, prises au même endroit



8nm -1.5V 0.2nA

Graphène transparent à haute tension

Reconstruction (2x2)-SiC

Seubert et al. Surf. Sci. 454 (2000)

8nm -0.2V 0.2nA

Graphène à basse tension

Perturbations périodiques en (2x2)-SiC

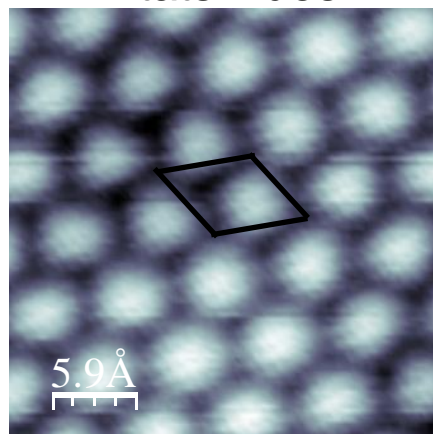
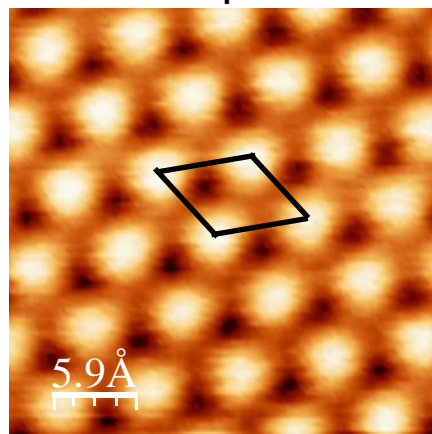
Interaction?

Modèle de structure pour la reconstruction (2x2)_C



Etats pleins

Etats vides



-1.5V 0.2nA

+1.5V 0.2nA

Images STM simultanées d'un îlot G/2x2

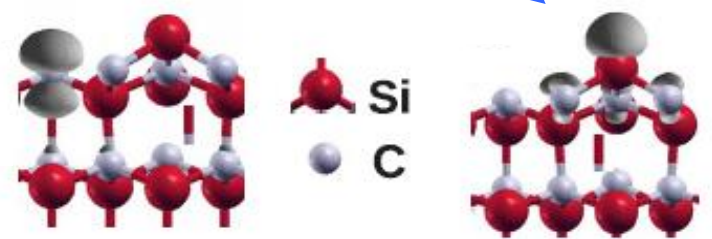
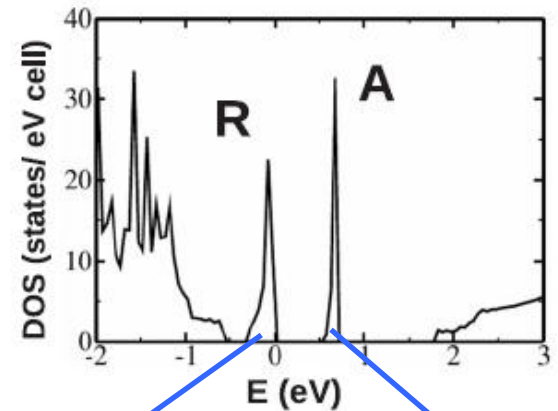
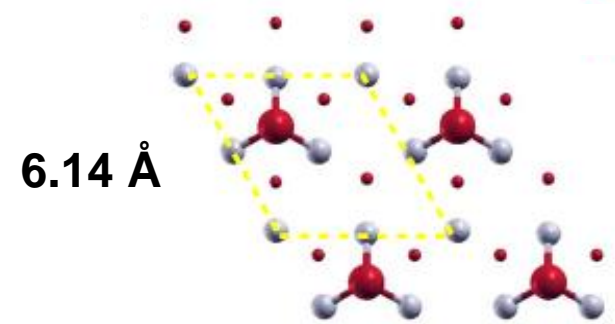
- Adatome de Si en position H3 et restatome de C **Seubert et al. Surf. Sci. 454 (2000)**

=> 2 liaisons pendantes à demi pleines

En fait

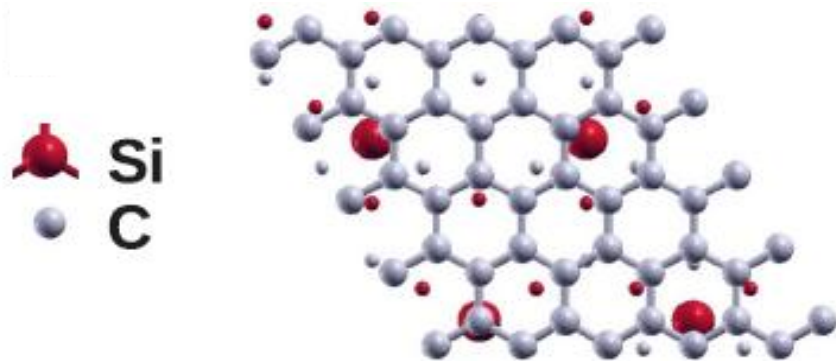
- Transfert de charge Si -> C

Surface passivée



$|\psi|^2$ intégrée (pics R et A resp.)

Le système G/2x2 à 0°



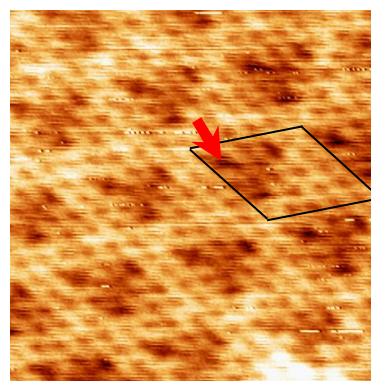
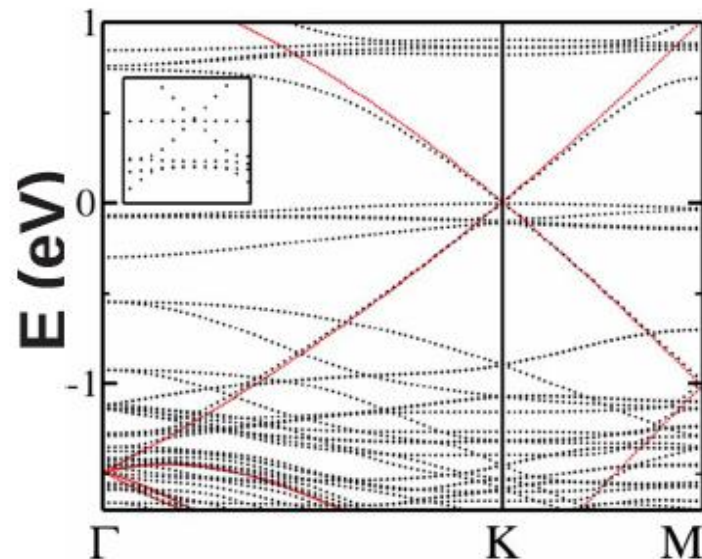
- (5x5)-graphène sur (4x4)-SiC

*Observée expérimentalement
(parmi d'autres empilements)*

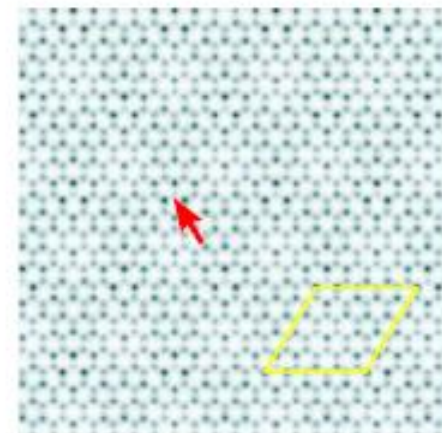
- Graphène non dopé

- interaction graphène/SiC pour les états vides ($E > 0.5\text{eV}$)

- Modifications locales de la LDOS du graphène. Moiré et atome éteint en accord avec STM



4x4nm² $V_s = -50\text{mV}$

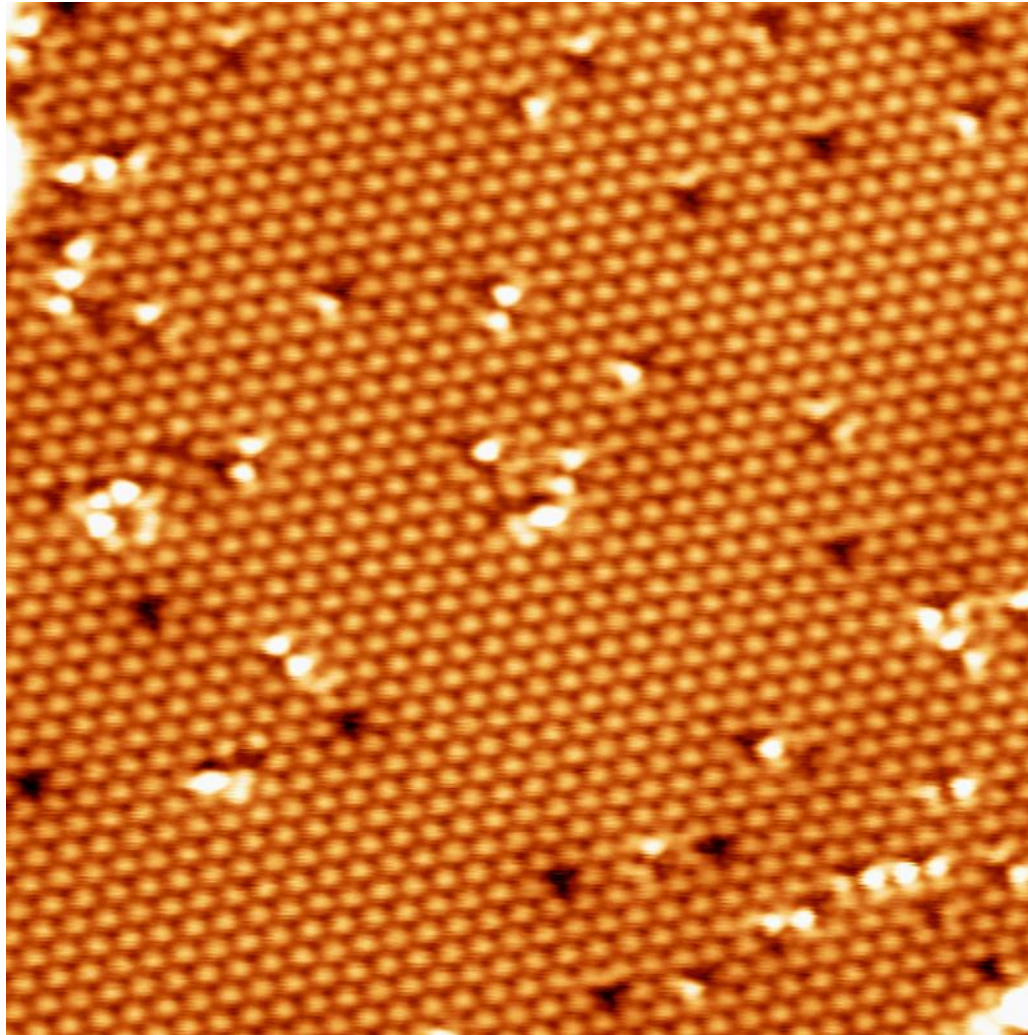


$|\psi|^2$ intégrée: 0.5 – 1.0eV

Plan

1. Introduction
2. Méthodes d'investigation
3. Le système idéal graphene sur SiC
4. Les défauts d'interface
5. Conclusion

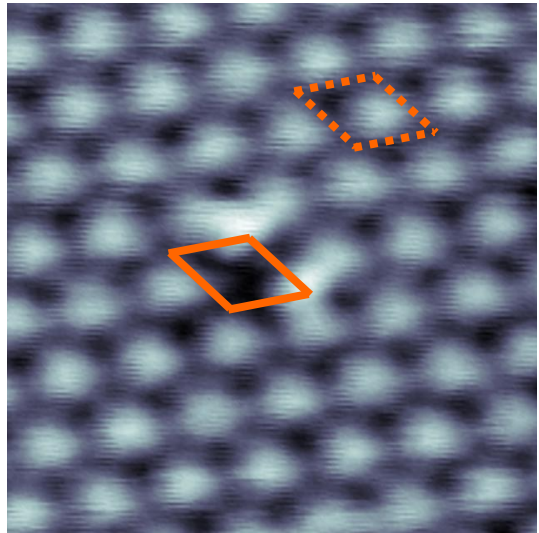
Les défauts d'interface



20x20nm² $V_s = -1.5V$

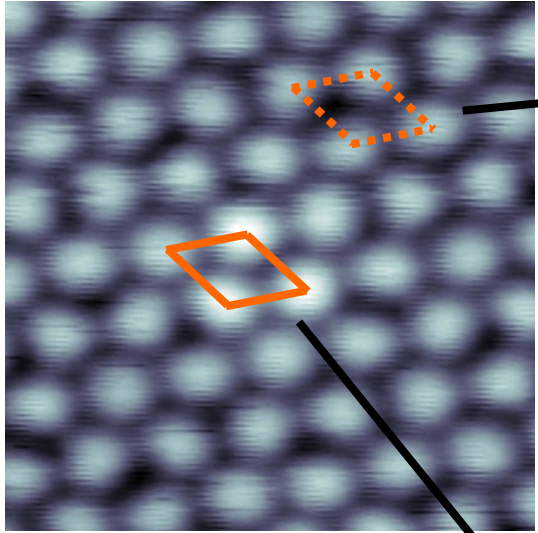
Un modèle pour les défauts

Etats pleins: restatomes

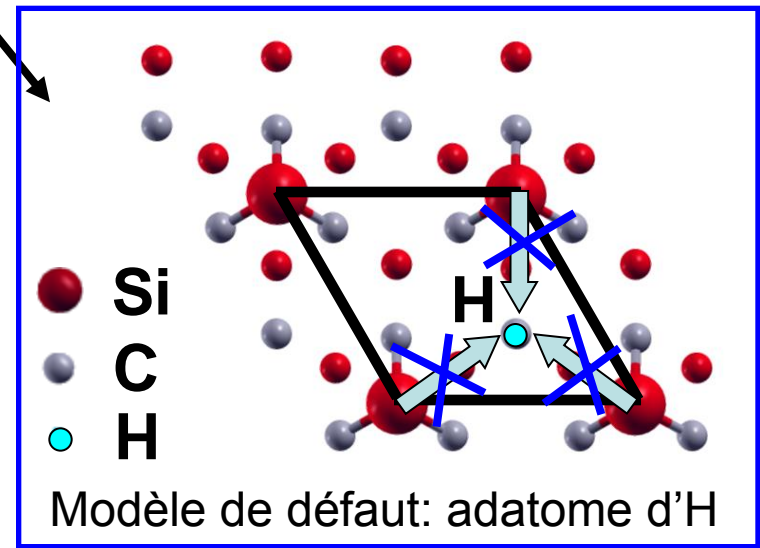
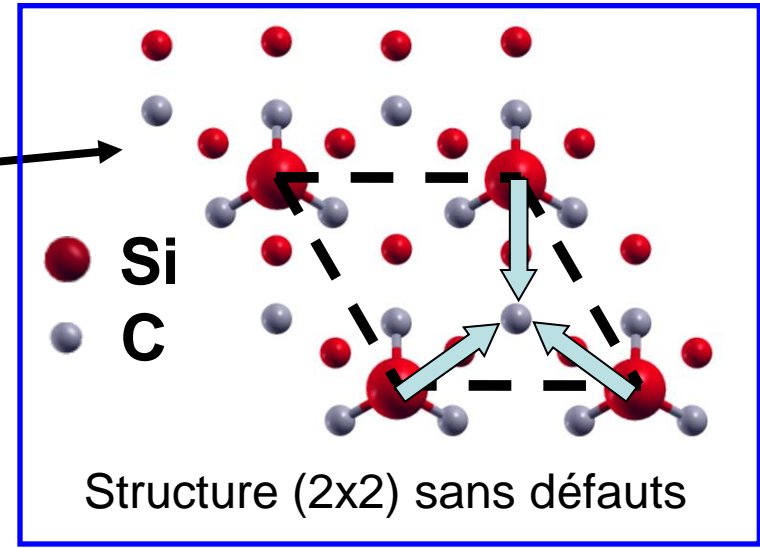


4x4nm² V_s= -1.5V

Etats vides: adatoms



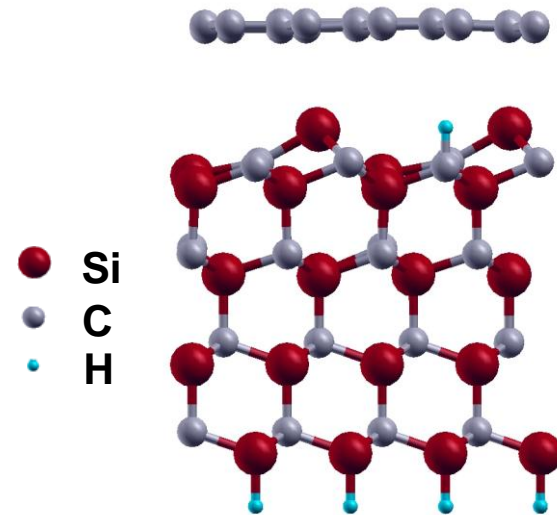
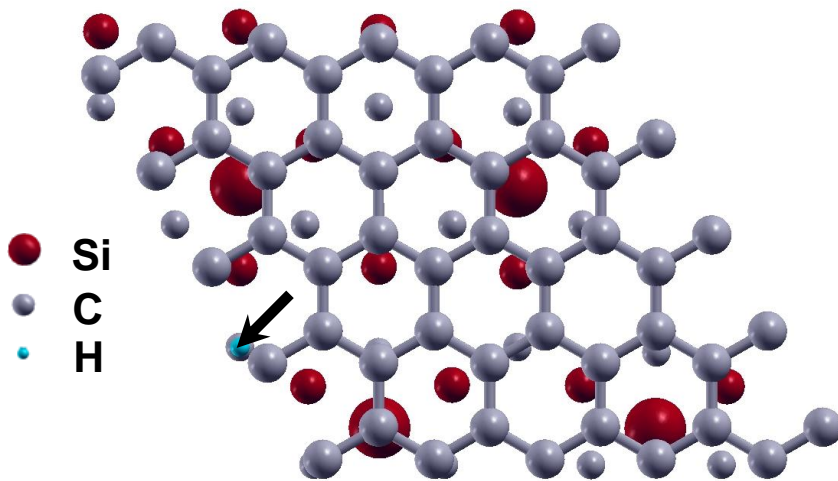
4x4nm² V_s= +1.5V



Adatome H au dessus d'un restatome de C

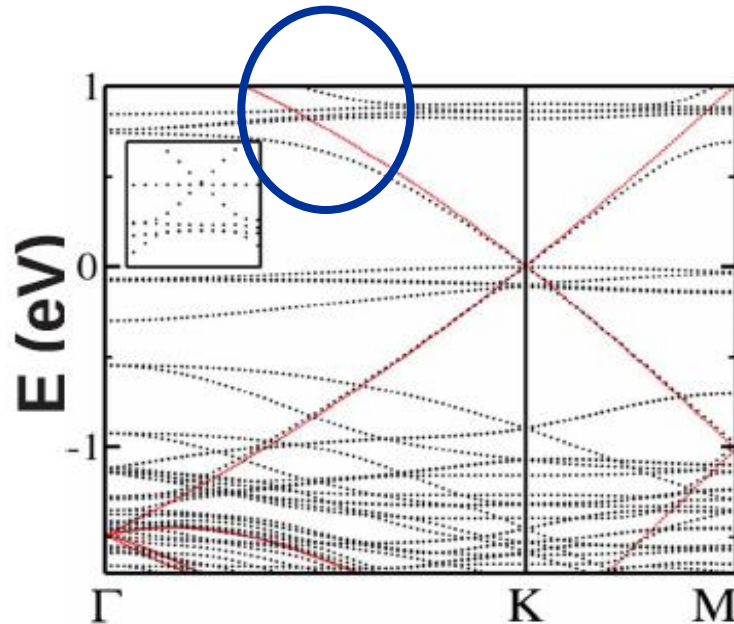
Le transfert de charge du Si vers le restatome de C est impossible

Supercellule

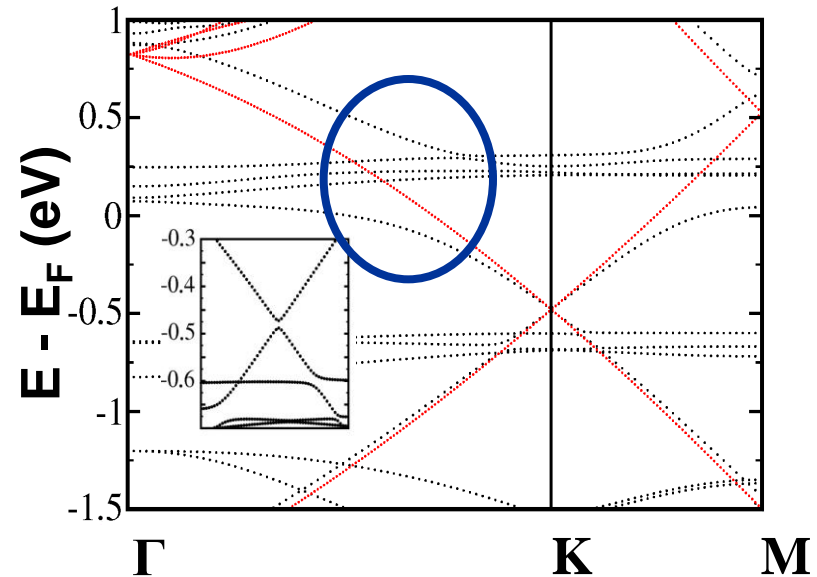


Un défaut par maille de 5x5 du graphène

Structure de bande calculée



G/2x2 sans défauts



G/2x2 avec défauts

Dopage en électrons ($n \sim 2 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ $E_F \sim E_D + 0.5 \text{eV}$ pour $n_{\text{défauts}} \sim 10^{14} \text{cm}^{-2}$)

Interaction légèrement renforcée (anticroisement $\Delta E = 0.35 \text{eV} \rightarrow 0.45 \text{eV}$)

Plan

1. Introduction
2. Méthodes d'investigation
3. Le système idéal graphene sur SiC
4. Les défauts d'interface
5. Conclusion

Graphene sur SiC(000-1) (face C):

Pas de plan tampon mais des reconstructions de surface natives du SiC ((3x3) non présentée ici et (2x2)_C)

G/2x2:

(2x2)_C : structure adatome/restatome + transfert de charge => surface passivée

Graphene non dopé, interaction graphene/adatome : $E > 0.5$ eV

Défauts H : transfert de charge adatome/restatome impossible => graphene dopé en électrons et interaction graphène/SiC augmentée

Peut expliquer le dopage observé en ARPES ([Emtsev et al Phys. Rev. B 77 155303 \(2008\)](#))

Dopage expérimental $10^{12}/\text{cm}^2$ | Densité de défauts: $10^{13}/\text{cm}^2$

Merci pour votre attention!



www.neel.cnrs.fr

Rhône-Alpes Région



Fabrication d'échantillons *in situ*

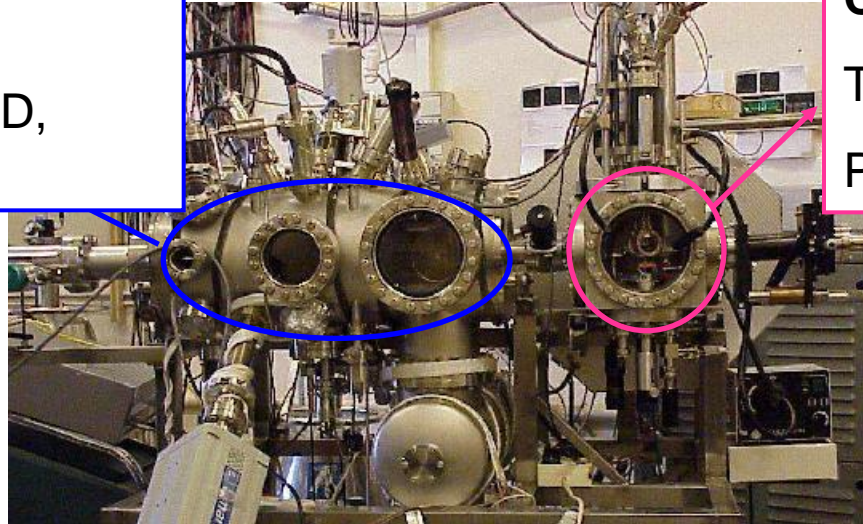
Chambre de préparation

Evaporateur (Si), Recuit
(bombardement
électronique),
Caractérisation (LEED,
AES)

Chambre STM

$T = 300\text{K}$

$P_{\text{base}} < 5 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$



Ultrahigh vacuum system

Substrat: 6H-SiC (000-1) dopé n ($1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) **NovaSiC**

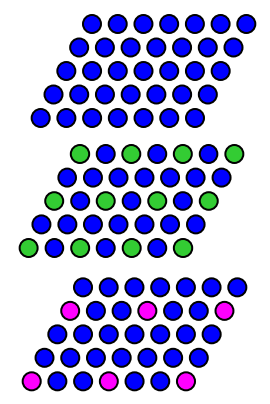
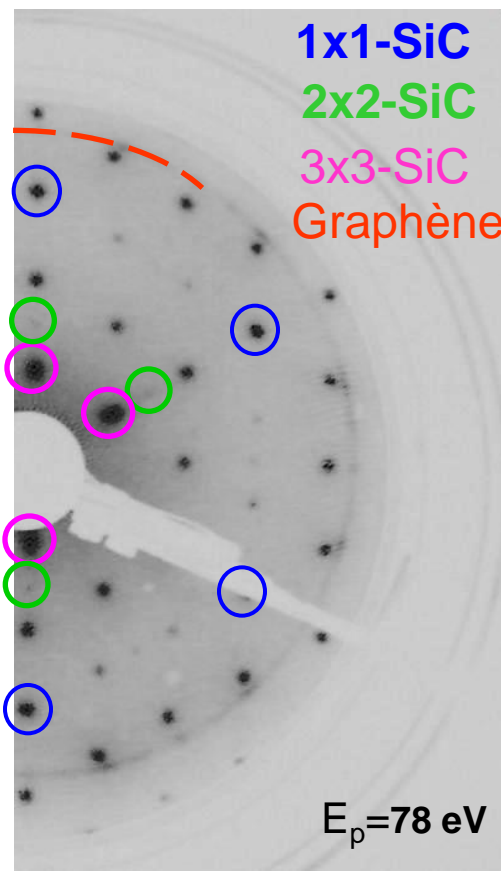
Graphitisation: K. Heinz et al., J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 1705

Surface propre (3x3)

$T=1100^\circ\text{C}$

SiC faiblement graphitisé

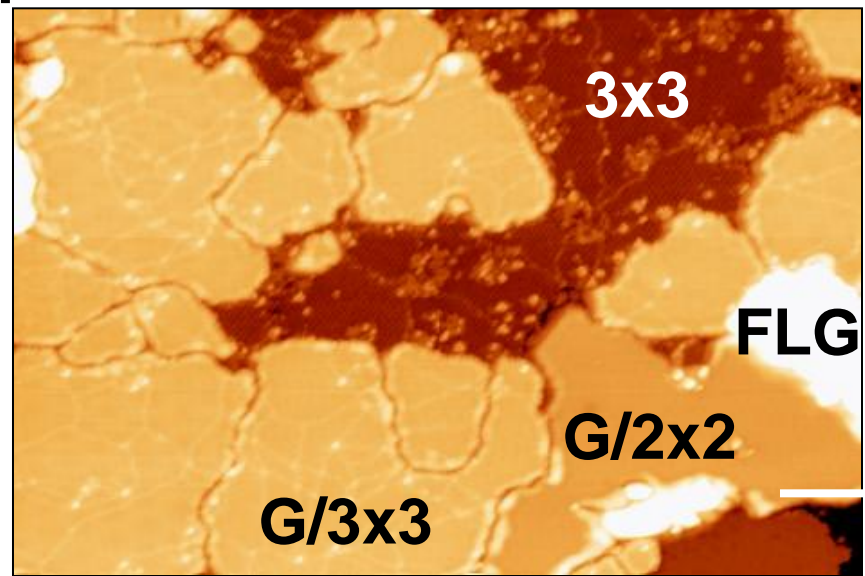
Morphologie des échantillons SiC (000-1) légèrement graphitisés



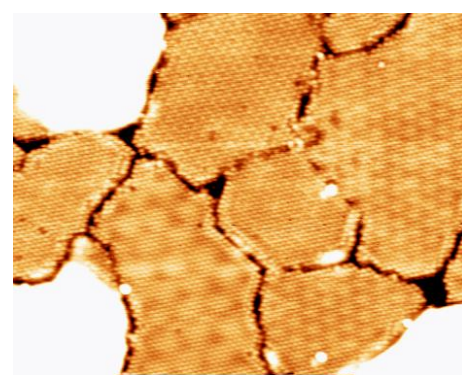
$a_{\text{SiC}}= 3.07\text{ \AA}$
 $a_{\text{G}}= 2.46\text{ \AA}$

- Ilots monoplan de graphène
- 2 structures d'interface
- Superstructures (nm)

graphitisés

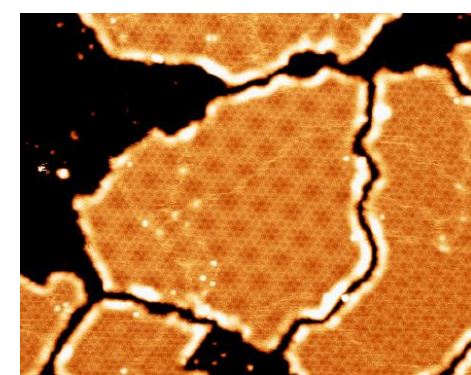


120x80nm² $V_s= +2.0\text{V}$



50x40nm² $V_s= +2.5\text{V}$

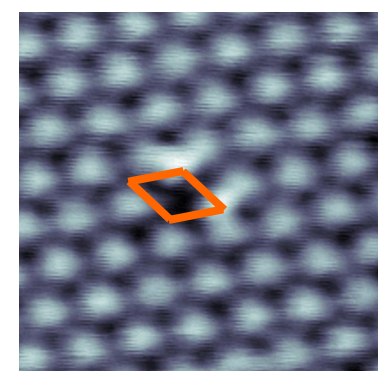
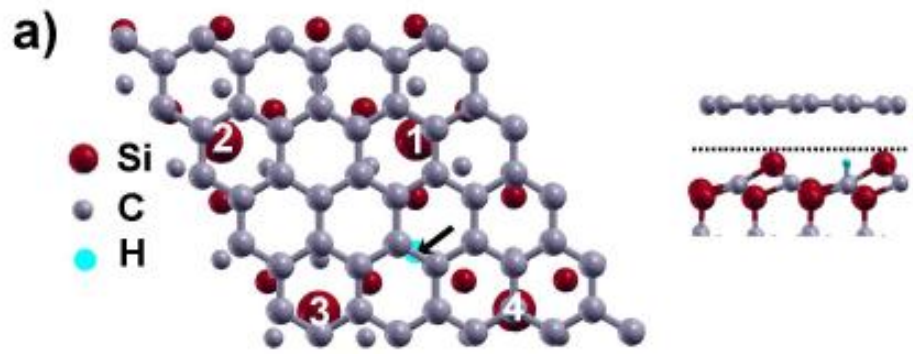
G/2x2



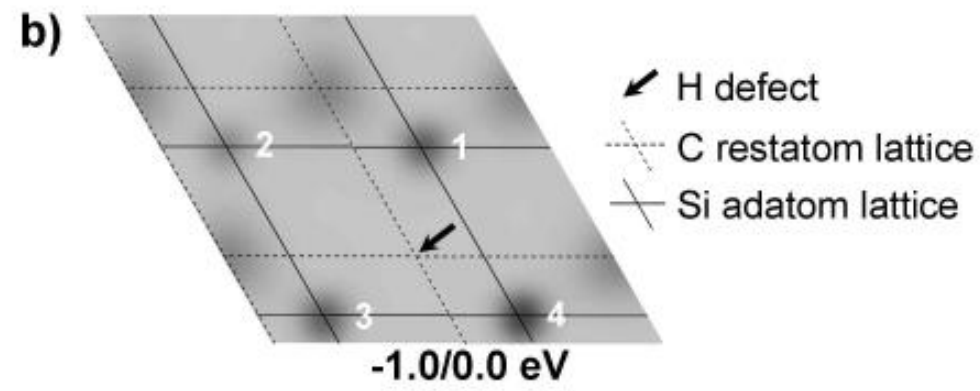
50x40nm² $V_s= -2.5\text{V}$

G/3x3

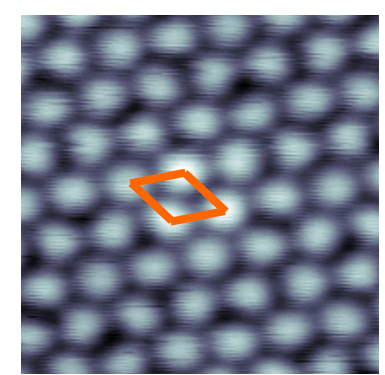
Cartes de densité de charge partielle vs images STM



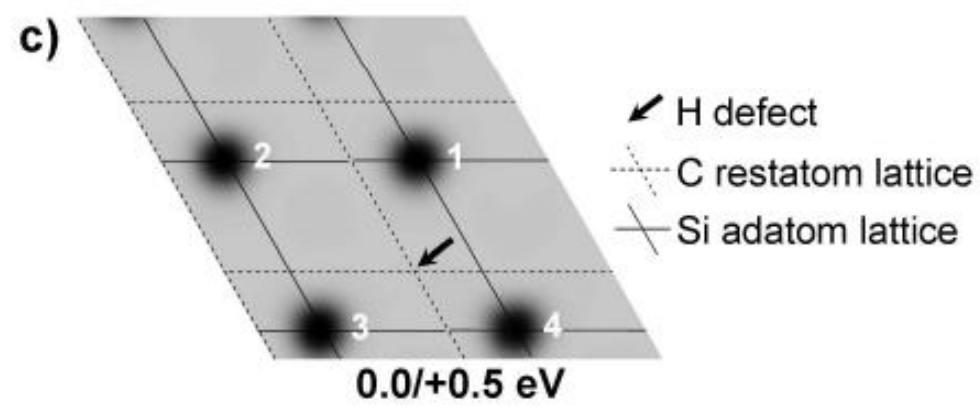
4x4nm² V_S= -1.5V



Restatomes +
adatomes
voisins du
défaut



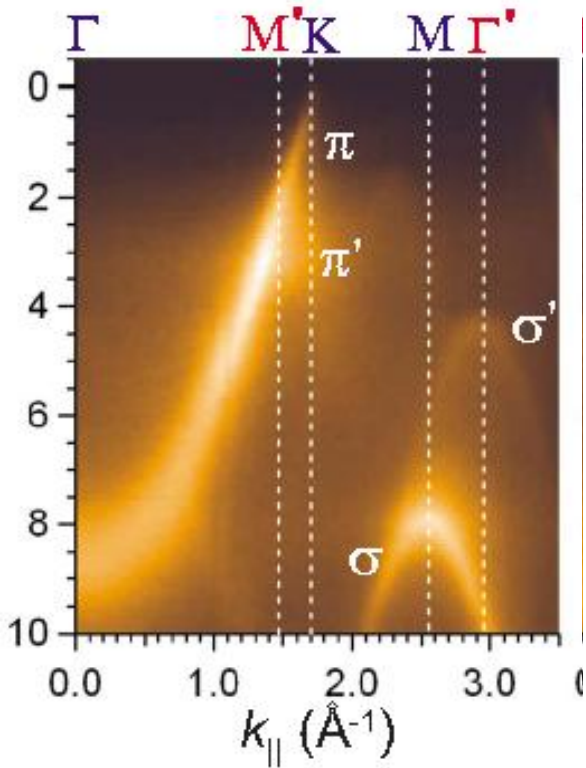
4x4nm² V_S= +1.5V



adatomes

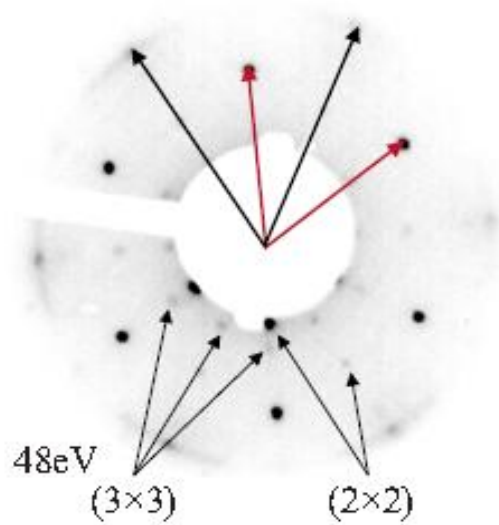
Transfert de charge du substrat

(c) 0.8 ML



Emtsev et al Phys. Rev.B77 155303 (2008)

(f) 0.5 ML

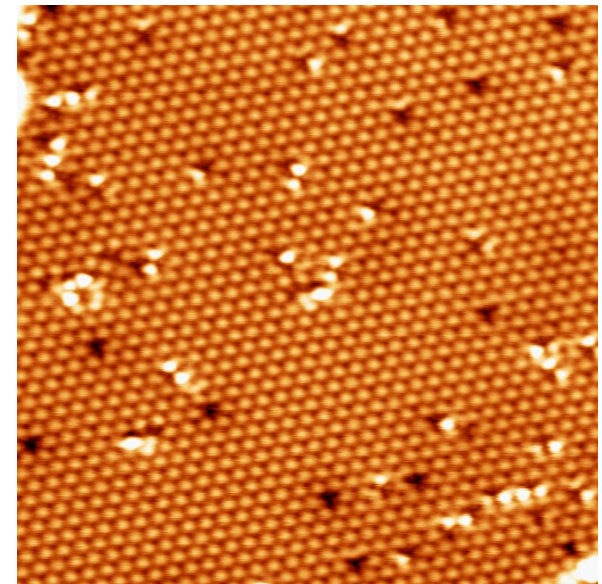


Ab initio: pas de transfert de charge

Alors que

ARPES: $E_F = E_D + 0.2 eV$

Role des défauts? ($10^{12}/cm^2$)



20x20nm² $V_S = -1.5V$

Echantillons face Si: Passivation du substrat par H

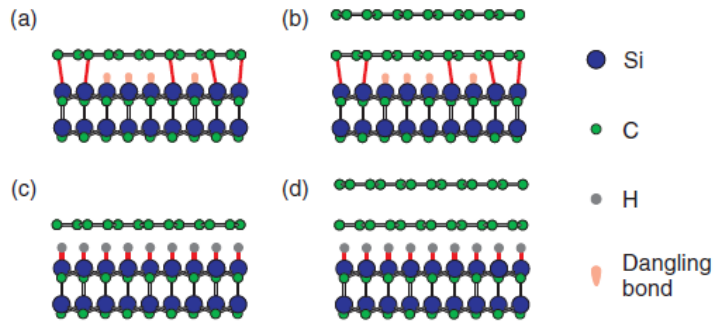


FIG. 1 (color). Side view models for (a) the $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction of SiC(0001) ("zero-layer") and (b) epitaxial monolayer graphene. After hydrogen intercalation (c) the zero-layer and (d) monolayer graphene are decoupled from the substrate.

Hydrogenation du substrat

Le plan tampon est transformé en graphène quasi-isolé (non dopé)

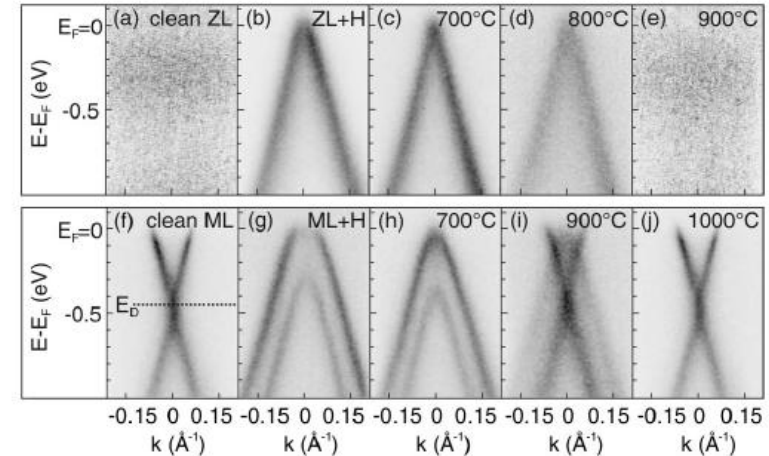


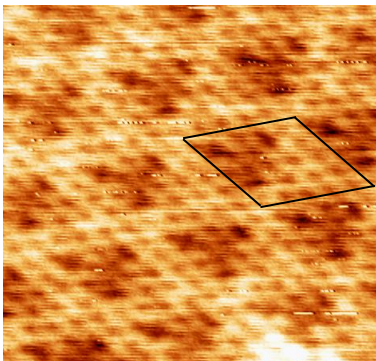
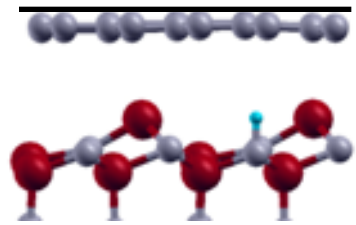
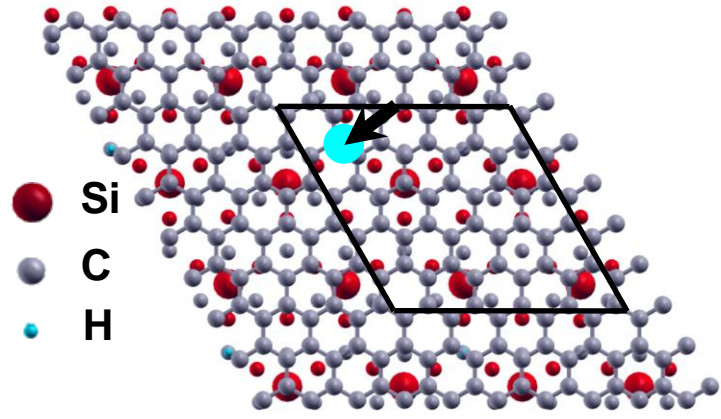
FIG. 3. Dispersion of the π bands measured with ARPES perpendicular to the $\bar{\Gamma}\bar{K}$ direction of the graphene Brillouin zone for (a) an as-grown graphene zero layer (ZL) on SiC(0001), (b) after hydrogen treatment and (c-e) subsequent annealing steps; (f) for an as-grown monolayer (ML), (g) after hydrogen treatment and (h-j) subsequent annealing steps.

Riedl et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 246804 (2009)

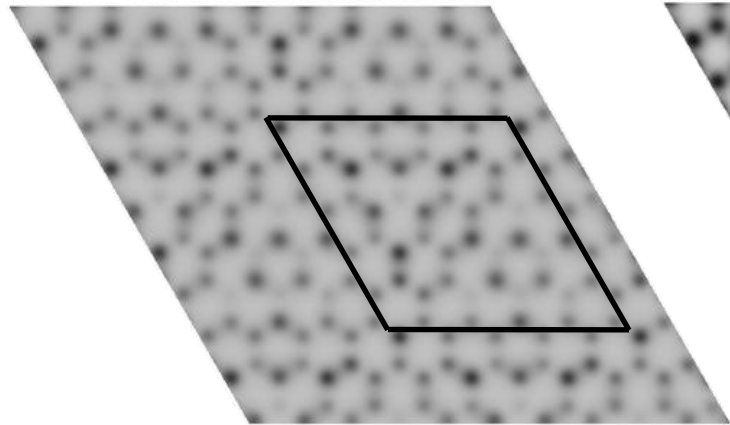
Hydrogenation face C: il faut détruire la reconstruction!

Une hydrogénation partielle conduit au renforcement de l'interaction graphène/substrat

Partial charge density maps vs STM images

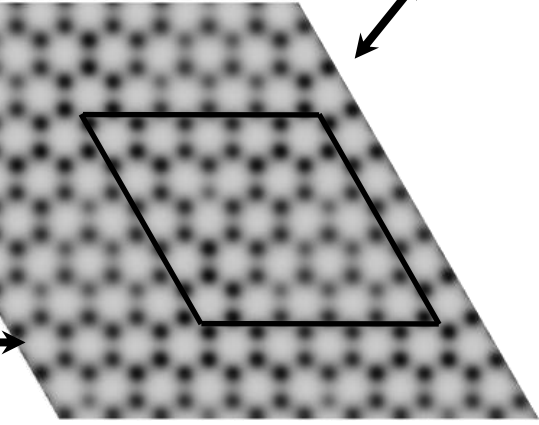


4x4nm² V_s=-50mV



-0.1/+0.1 eV

-0.1/0.1 eV: C atoms on top of adatoms are « switched off »



-0.55/-0.2 eV

-0.55/-0.2eV: topographic modulation