

Thèse de doctorat
de l'Université Sorbonne Paris Cité
Préparée à l'École Normale Supérieure
Ecole doctorale 564 « Physique en Ile-de-France »

Laboratoire Pierre Aigrain

Étude opto-électronique des mécanismes de relaxation des électrons de haute énergie dans les hétérostructures en graphène

Par Simon Berthou

Thèse de doctorat de Physique

Dirigée par Christophe Voisin

Présentée et soutenue publiquement à Paris le 08/06/2017

Président du jury : Matteo Calandra / Directeur de recherche / Université Pierre et Marie Curie

Rapporteurs : Adrian Bachtold / Professeur / ICFO et Stéphane Berciaud / Professeur / Université de
Strasbourg

Examineurs : Annick Loiseau / Directeur de recherche / ONERA et Carlo Sirtori / Professeur /
Université Paris Diderot

Directeur de thèse : Christophe Voisin / Professeur / Université Paris Diderot

Co-directeurs de thèse : Bernard Plaçais / Directeur de Recherche / École Normale Supérieure

Titre : Étude opto-électronique des mécanismes de relaxation des électrons de haute énergie dans les hétérostructures en graphène

Résumé : Dans cette thèse, nous étudions le couplage électron-phonon dans le graphène, et en particulier l'influence du substrat. Il s'agit de quantifier par des mesures opto-électroniques le couplage des électrons avec les modes de phonons du substrat, que ce soit les modes de phonons polaritons de surface (SPP) pour les substrats isotropes comme le SiO₂ ou les modes de phonons polaritons hyperboliques pour les substrats fortement anisotropes comme le h-BN. Pour ce faire, nous commençons par une revue générale du couplage électron-phonon dans le graphène avant de détailler les différentes méthodes expérimentales utilisées durant la thèse. Puis, nous détaillons les différents régimes de couplage pour un échantillon de graphène sur SiO₂ et nous mettons en évidence la nécessité d'étudier des substrats ultra-propres. Nous présentons enfin les résultats obtenus pour un échantillon de graphène sur h-BN dans lequel nous mettons en évidence, en plus du couplage aux HPP, un régime de couplage nouveau qui consiste en l'émission de phonons-polaritons hyperboliques dans un régime d'effet tunnel Zener-Klein.

Mots clefs : graphène électron phonon haute énergie hyperbolique substrat couplage Zener Klein

Title: Optoelectronic study of relaxation mechanisms of high energy electrons in graphene heterostructures

Abstract: In this thesis we study the electron-phonon coupling in graphene and in particular the influence of the substrate in the aforementioned coupling. We want to quantify by optoelectronic measurements the coupling between the phonon modes of the substrate. It might be the coupling with Surface Phonon Polaritons (SPPs) in case of isotropic substrates as SiO₂ or Hyperbolic Phonon Polaritons (HPPs) in case of highly anisotropic substrates. We start by a review about the state of the art on electron phonon coupling in graphene. Then we introduce the different experimental methods used during this thesis. We present experimental results on an graphene on SiO₂ sample. We identify the different coupling regimes and point out the necessity of working on ultra clean samples to investigate the high energy regimes. Finally we present experimental results on a graphene on BN sample where we identify a new coupling regime consisting in HPP emission in a Zener-Klein transport regime.

Keywords: Graphene electron phonon coupling high energy hyperbolic substrate Zener Klein

Acknowledgements

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	9
2	Couplage électron-phonon dans le graphène	12
2.1	Présentation du graphène	14
2.1.1	Présentation générale	14
2.1.2	Densité de porteurs	16
2.1.3	Mobilité	17
2.1.4	Effet de grille dans un transistor en graphène	19
2.2	Relaxation par émission de phonons	20
2.2.1	Présentation théorique	21
2.2.2	Modes de phonons	23
2.2.3	Phonons acoustiques	23
2.2.4	Phonons optiques	28
2.3	Modes de surface dans les nanostructures	31
2.3.1	Modes de phonons du substrat	31
2.3.2	Phonons de surface polaires	31
2.3.3	Phonons polaritons hyperboliques	33
2.3.4	État de l'art expérimental du couplage électron-phonon de surface	37
2.3.5	Comparaison entre les différents processus	39
2.4	Interactions Électron-Électron	39
2.5	Conclusion	43
3	Méthodes expérimentales	44
3.1	Fabrication des échantillons	46
3.1.1	Type de graphène	46
3.1.2	Choix du substrat	48
3.1.3	Méthodes de fabrication	49
3.2	Thermométrie de bruit	54
3.2.1	Sources de bruit quantique	54
3.2.2	Mesure du bruit thermique	59
3.3	Dispositifs de mesure	63
3.3.1	Cryostat à immersion	65
3.3.2	Cryostat Janus	65

4	Étude du couplage électron-phonon optique par mesures couplées	67
4.1	Méthodes expérimentales	68
4.1.1	Principe général	68
4.1.2	Spectroscopie Raman	68
4.1.3	Échantillons	70
4.1.4	Modélisation du couplage électrons-phonons	72
4.2	Résultats expérimentaux	74
4.2.1	Courant continu	75
4.2.2	Thermométries couplées	77
4.2.3	Comparaison avec un échantillon de graphène CVD de grande taille	86
4.2.4	Conclusion	87
5	Refroidissement par émission de HPP dans le BLG sur BN	89
5.1	Méthodes expérimentales	90
5.1.1	Présentation du dispositif expérimental	90
5.1.2	Caractérisation de l'échantillon	92
5.1.3	Mesures de résistance DC	93
5.2	Résultats expérimentaux	95
5.2.1	Saturation de courant	95
5.2.2	Relaxation d'énergie dans le régime diffusif	101
5.2.3	Transport dans le régime Zener Klein	102
5.2.4	Relaxation par les modes hyperboliques et émission super-planckienne	106
5.2.5	Régimes de rayonnement	110
5.2.6	Caractérisation de la relaxation dans le régime de conduction Zener-Klein	113
5.3	Conclusion	114
6	Conclusion	116
	References	128

1

INTRODUCTION

Depuis la découverte du graphène en 2004 par A. Geim et K. Novoselov, la plupart de ses propriétés ont pu être étudiées en détail [1–3] et ont ouvert le chemin à de nombreuses applications en électronique, optique ou mécanique. Parmi ses avantages, on peut citer ses exceptionnelles conductivités thermique et électronique permettant d’envisager de nombreuses applications en électronique, sa faible absorption dans tout le domaine visible et infrarouge permet également son utilisation comme électrode transparente pour la fabrication de panneaux solaires ou d’écrans tactiles, en remplacement de matériaux coûteux et fragiles comme l’ITO. Le graphène a pu être très largement étudié étant donné la facilité de fabrication de dispositifs. En effet, à l’aide de technologies de routine en nano-électronique, il est possible de fabriquer des dispositifs pour étudier les propriétés du graphène, le matériau étant lui-même très facile à obtenir par exfoliation micro-mécanique (technique du « scotch ») d’un cristal de graphite. Cette utilisation de l’exfoliation micro-mécanique a ensuite ouvert la voie à l’étude de nombreux autres matériaux bidimensionnels comme les dicalchogénures de métaux de transition (WS_2 , MoS_2 , MoSe_2 , Bi_2Se_3) et à l’étude d’hétérostructures conçues à partir d’empilements de ces différents matériaux.

Le graphène est un cristal bidimensionnel, ce qui permet de contrôler de manière homogène son dopage par effet de champ sur une très large gamme (densité de porteurs de charges entre 1×10^9 et $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [4, 5]). Cette propriété, associée à une forte mobilité et une forte vitesse de Fermi intrinsèques en fait un matériau très prometteur pour la fabrication de transistors hyperfréquence rapides et bon marché.

En plus de ces propriétés électroniques exceptionnelles, le graphène présente une absorption constante de 2.3% sur un large spectre (de 300 nm à plus de 10 μm [6]), ce qui en fait un matériau intéressant pour la fabrication de photodétecteurs large-bande [7].

Avant de pouvoir proposer des dispositifs électroniques et opto-électroniques efficaces, il est nécessaire de comprendre le comportement des électrons dans le graphène, en particulier les mécanismes gouvernant la relaxation d’énergie des électrons, c’est-à-dire la manière avec laquelle une population d’électrons excités

retourne à son état d'équilibre. Pour des électrons de faible énergie, les principaux canaux de relaxation sont les collisions inélastiques entre électrons ainsi que la diffusion par les phonons acoustiques [8, 9]. Il a été montré que, dans le cas d'échantillons très diffusifs, des mécanismes de relaxation exotiques pouvaient apparaître comme la diffusion assistée par défaut (supercollisions) [10–12]. À plus haute énergie, les électrons sont refroidis majoritairement par la diffusion par les phonons optiques intrinsèques du graphène ainsi que par les phonons polaritons de surface (SPP) du substrat dans le cas d'un substrat polaire [13].

Le choix du substrat permet ainsi de modifier les propriétés électroniques du graphène. La présence d'impuretés à l'interface entre le graphène et le substrat et la qualité du graphène déterminent l'intensité de ce phénomène de relaxation par supercollisions. Par ailleurs, l'énergie des SPP ainsi que leur couplage avec les électrons du graphène dépend fortement des propriétés diélectriques des matériaux. Des matériaux diélectriques tels que la silice (SiO_2), le nitrure de bore hexagonal (h-BN) ou le carbure de silicium (SiC) sont régulièrement utilisés comme substrat pour le graphène et présentent ainsi des propriétés opto-électroniques très différentes.

Le régime de basse énergie a déjà été très largement étudié aussi bien par des méthodes optiques qu'électroniques et est maintenant bien connu. Le couplage entre les électrons de haute énergie du graphène et les modes de surface de h-BN et SiO_2 a pu être mis en évidence optiquement par des mesures sous excitation infrarouge [14]. L'objectif de cette thèse est d'étudier la relaxation des électrons de haute énergie excités électriquement, ce qui a pour effet de créer un bain d'électrons thermalisés au lieu de quelques électrons de très haute énergie dans le cas d'une excitation optique. Nous souhaitons déterminer la puissance dissipée par les différents canaux de refroidissement en fonction de la température électronique du bain d'électrons. Pour estimer cette température, nous disposons de techniques électroniques (thermométrie de bruit) et optique (spectroscopie de rayonnement thermique).

Nous appliquerons les méthodes ci-dessus à des échantillons de graphène sur SiO_2 et de graphène sur h-BN afin de mettre en évidence différents régimes de relaxation et les associer aux canaux de refroidissement connus. L'objectif de cette thèse est ainsi de comprendre l'influence du substrat sur les mécanismes de refroidissement identifiés.

Le premier chapitre consiste en une présentation rapide de la physique du graphène mono et bicouche à travers les caractéristiques de sa structure de bande puis d'une présentation de l'état de l'art concernant le couplage entre les électrons et les différents modes de phonons responsables de la relaxation énergétique du bain d'électrons : d'abord les phonons acoustiques, puis les phonons optiques intrinsèques du graphène ainsi que les phonons de surface polaires du substrat. Nous mettrons en évidence une différence fondamentale entre les substrats isotropes comme le SiO_2 donc les modes de phonons polaires sont localisés à la surface (SPP) et des matériaux comme le h-BN dont la forte anisotropie permet

l'apparition de modes appelés Phonons Polaritons Hyperboliques (HPP). Nous présenterons enfin les mécanismes de diffusion électron-électron participant à la thermalisation des électrons de haute énergie.

Le second chapitre présentera les différentes méthodes expérimentales utilisées pendant cette thèse. Dans un premier temps, nous détaillerons les différentes méthodes de fabrication de transistors hyperfréquence en graphène utilisées pendant cette thèse, notamment l'exfoliation micro-mécanique, la fabrication de dispositifs en graphène obtenu par CVD et le transfert de pétales de nitrure de bore sur des grilles métalliques. Nous nous intéresserons ensuite plus précisément à la technique de mesure de la température du bain d'électrons. Nous détaillerons le lien entre le bruit thermique et la température du bain d'électrons avant d'expliquer plus précisément la méthode de mesure et le schéma expérimental associé. Enfin, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux utilisés : un cryostat optique équipé d'un système de mesure hyperfréquence permettant de réaliser simultanément des mesures optiques du visible et du proche infrarouge et électroniques jusqu'à 2 GHz ainsi qu'un cryostat à immersion permettant des mesures de thermométrie de bruit jusqu'à 12 GHz.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons la relaxation d'énergie des électrons du graphène à fort champ électrique dans un échantillon très diffusif sur un substrat de SiO_2 . En nous basant sur l'état de l'art expérimental et théorique présenté dans la première partie, nous effectuerons une analyse quantitative des différents mécanismes mis en jeu à l'aide de différentes méthodes de thermométrie effectuées simultanément : la thermométrie de bruit et la mesure de l'émission thermique permettant d'accéder à la température du bain d'électrons du système ainsi que la spectroscopie Raman pour accéder à la température du bain de phonons. Ainsi, nous mettons en évidence l'existence d'un canal de dissipation par les modes de surface du substrat de SiO_2 (SPP) à basse énergie limité par la diffusion thermique des SPP suivi d'une activation du refroidissement par les phonons optiques du graphène avant d'atteindre un régime de phonons chauds saturant la relaxation d'énergie dans l'échantillon.

Dans le quatrième chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude du même phénomène sur un échantillon de graphène sur h-BN de haute mobilité immergé dans un bain d'hélium liquide à l'aide de la thermométrie de bruit. Nous identifierons plusieurs régimes : un premier régime où la relaxation est dominée par la diffusion décrite par la loi de Wiedemann et Franz puis un régime de saturation de courant associé à la diffusion intrabande par les HPP et enfin un régime exotique : la relaxation interbande par rayonnement de HPP de paires électron-trou générées par effet tunnel Zener-Klein.

2

COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON DANS LE GRAPHÈNE

Sommaire

2.1	Présentation du graphène	14
2.1.1	Présentation générale	14
2.1.2	Densité de porteurs	16
2.1.2.1	Graphène monocouche	16
2.1.2.2	Graphène bicouche	17
2.1.3	Mobilité	17
2.1.4	Effet de grille dans un transistor en graphène	19
2.2	Relaxation par émission de phonons	20
2.2.1	Présentation théorique	21
2.2.2	Modes de phonons	23
2.2.3	Phonons acoustiques	23
2.2.4	Phonons optiques	28
2.3	Modes de surface dans les nanostructures	31
2.3.1	Modes de phonons du substrat	31
2.3.2	Phonons de surface polaires	31
2.3.3	Phonons polaritons hyperboliques	33
2.3.4	État de l'art expérimental du couplage électron-phonon de surface	37
2.3.5	Comparaison entre les différents processus	39
2.4	Interactions Électron-Électron	39
2.5	Conclusion	43

Dans ce chapitre, nous présenterons une revue des bases théoriques et expérimentales de la relaxation d'énergie dans le graphène. Nous introduirons d'abord brièvement la physique des électrons dans le graphène en présentant la structure de bandes du graphène mono et bicouche et les propriétés physiques qui en

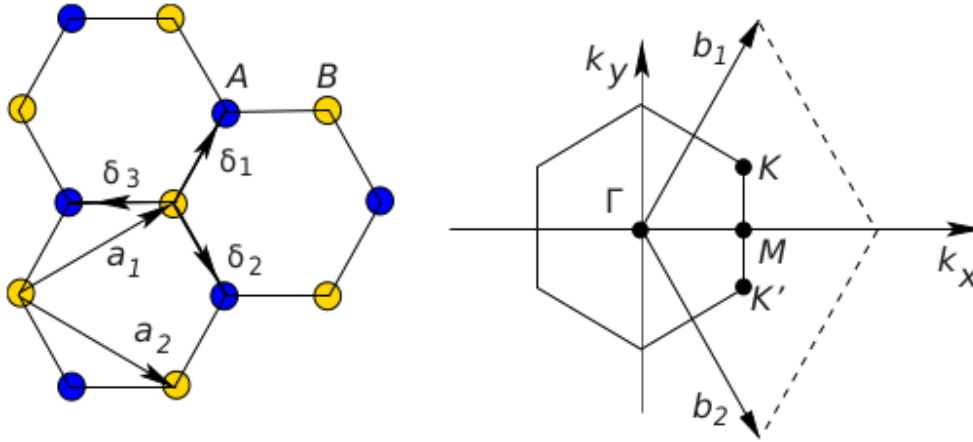


FIGURE 2.1 – Structure en nid d’abeille du graphène avec les deux sous réseaux représentés en jaune et en bleu ainsi que la zone de Brillouin dans l’espace réciproque. Issu de Castro Neto et al. [16]

découlent. Nous nous intéresserons ensuite plus précisément aux mécanismes de relaxation des électrons hors d’équilibre par couplage avec les modes de phonons acoustiques et optiques du graphène. Puis, nous nous intéresserons à l’influence du substrat dans la relaxation d’énergie par couplage électromagnétique en introduisant les concepts de phonons de surface polaires (SPPs) et de phonons polaritons hyperboliques (HPPs).

2.1 Présentation du graphène

Cette partie consiste en une brève présentation du graphène mono et bicouche ainsi que de leurs propriétés fondamentales et ne se veut pas exhaustive. Des articles de revue permettent d’appréhender le sujet plus en détail [15–18].

2.1.1 Présentation générale

Le graphène est une couche bidimensionnelle d’atomes de carbone disposés dans une structure en nid d’abeille. Ces atomes de carbone présentent une hybridation de type sp^2 et donc des orbitales π délocalisées sur l’ensemble du matériau. Les atomes sont équidistants avec une distance $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$. Il s’agit de la superposition de deux sous-réseaux de Bravais hexagonaux (notés A et B sur la figure 2.1).

La méthode des liaisons fortes peut être utilisée pour calculer sa structure de bande et elle permet d’obtenir l’équation de la structure de bandes du graphène :

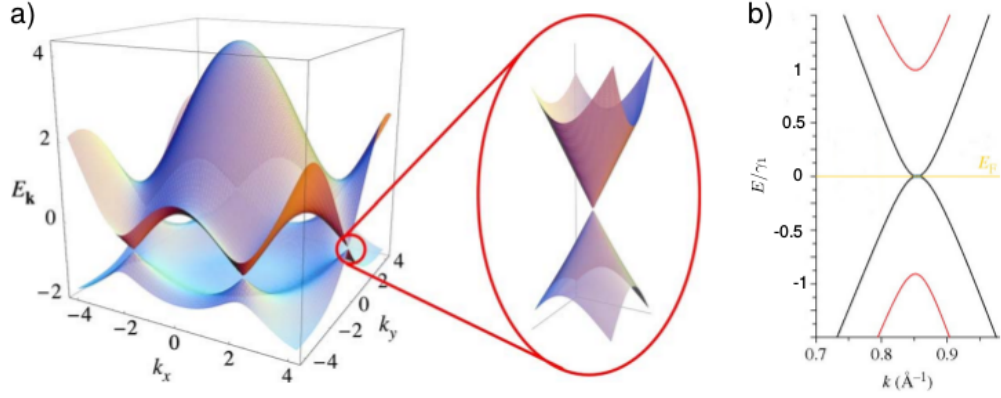


FIGURE 2.2 – a) Structure de bande du graphène monocouche calculée à partir de la méthode des liaisons fortes et zoom sur le voisinage d'un des points de Dirac. Issu de Castro Neto et al. [16] . A droite : Structure de bande du graphène bicouche au voisinage du point de Dirac (D'après Ho et al. [19])

$$E_{\pm}(k) = \pm\gamma_0\sqrt{3 + f(k)} - \gamma_1 f(k) \quad (2.1)$$

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (2.2)$$

où a est le paramètre de maille ($a = 2.61 \text{ \AA}$, γ_0 est l'énergie de saut d'un sous-réseau à l'autre et γ_1 l'énergie de saut d'un électron entre deux sites adjacents d'un même sous-réseau avec le signe $+$ s'appliquant à la bande de haute énergie (la bande de conduction) et le signe $-$ à la bande de basse énergie (la bande de valence). Cette structure de bande est reproduite en figure 2.2. Au voisinage des points K et K' de la zone de Brouillon, la bande de conduction et la bande de valence se touchent en un point appelé point de Dirac. Un développement limité au voisinage de K et K' permet de déduire la structure de bande à son voisinage

$$E_{\pm}(k) = \pm\hbar v_F k \quad (2.3)$$

où k est le vecteur d'onde relatif par rapport au point de Dirac avec $v_F = 3\gamma_0 a / (2\hbar)$ la vitesse de Fermi valant $v_F \simeq 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ avec $\gamma_0 \simeq 2.8 \text{ eV}$.

Dans le cadre du transport électronique dans le graphène, on peut ne considérer que les faibles variations d'énergie autour du point de Dirac et utiliser directement l'équation 2.3. Ce caractère très particulier de bande de conduction et bande de valence se touchant en un seul point vaut au graphène son appellation de semi-métal. On peut également noter que, étant donné que la dispersion est linéaire, la masse effective des électrons est nulle. Associés à l'existence d'un pseudo-spin induit par l'asymétrie entre les deux sous-réseaux, ils peuvent être

alors décrits par l'équation de Dirac, ce qui leur vaut l'appellation d'« électrons relativistes ».

Le graphène bicouche est, lui, constitué de deux couches atomiques de graphène superposées l'une sur l'autre et liées entre elles par des interactions de type Van der Waals. La structure d'empilement la plus stable est l'empilement Bernal ou empilement A-B [20], c'est à dire que le sous-réseau A d'une couche est superposé avec le sous-réseau B de l'autre couche. La distance entre les deux plans atomiques est de 3.32 Å [21]. La même analyse que celle conduite pour le graphène monocouche peut être effectuée et le calcul donne 4 bandes d'énergie de forme hyperbolique décrites, au voisinage du point de Dirac par

$$E_{1,2,3,4}(k) = \mp mv_F^2 \pm mv_F^2 [1 + (k/k_0)^2]^{1/2} \quad (2.4)$$

où $m = t_\perp / (2v_F^2)$ la masse effective des électrons (avec $t_\perp \simeq 0.4$ eV l'énergie de saut entre deux plus proches voisins situés sur deux couches de graphène différentes et v_F la vitesse de Fermi dans le graphène monocouche) et $k_0 = t_\perp / (2\hbar v_F)$ le vecteur d'onde caractéristique. La masse effective de l'électron vaut $m \simeq 0.035m_e$ avec $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg la masse de l'électron et $k_0 \simeq 3 \times 10^8$ m⁻¹. Pour la bande de valence de plus haute énergie et la bande de conduction de plus basse énergie, cette équation devient, en linéarisant

$$E_\pm(q) = \pm \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (2.5)$$

qui sera l'équation utilisée par la suite. Cette approximation de bandes paraboliques reste valable pour des énergies telles que $|E| \ll mv_F^2 \simeq 0.2$ eV.

2.1.2 Densité de porteurs

La densité de porteurs, également appelée dopage, correspond au nombre de charges responsables de la conduction dans le graphène (électrons de la bande de conduction ou trous de la bande de valence). C'est ainsi une quantité fondamentale pour étudier le transport électronique dans le graphène. Elle est usuellement exprimée en cm⁻² et peut être comprise entre 1×10^9 et 1×10^{13} cm⁻² pour des échantillons de graphène. Avec nos dispositifs, nous avons accès à la gamme 1×10^{11} - 3×10^{12} cm⁻². La valeur minimale est limitée par les inhomogénéités de dopage créés par des impuretés sur le graphène ou dans le diélectrique et la valeur maximale est limitée par la tension de claquage de l'oxyde de grille.

2.1.2.1 Graphène monocouche

Comme explicité précédemment, la relation de dispersion vaut

$$E = \hbar v_F k \quad (2.6)$$

Le nombre d'états par unité de surface d'énergie inférieure à E dans le graphène vaut

$$N = g_s g_v \int_0^{k(E)} \frac{k dk}{2\pi} \quad (2.7)$$

avec $g_s = 2$ la dégénérescence de spin et $g_v = 2$ le nombre de vallées (les deux vallées correspondent aux points K et K' de la zone de Brillouin). Avec l'aide de l'équation 2.6, on obtient alors

$$D(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{2E}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (2.8)$$

la densité d'états dans le graphène. Lorsqu'on intègre le produit de la densité d'états par le facteur d'occupation à température nulle sur toute la gamme d'énergie, on obtient la densité de porteurs dans le graphène.

$$n = \int_0^\infty D(E) f(E) dE = \frac{E_F^2}{\pi(\hbar v_F)^2} \quad (2.9)$$

avec $f(E)$ la distribution de Fermi-Dirac (à température nulle, il s'agit d'une fonction échelon valant 1 pour $E \leq E_F$ et 0 sinon).

2.1.2.2 Graphène bicouche

Pour le graphène bicouche, la relation de dispersion vaut

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.10)$$

Sa densité d'états vaut alors

$$D(E) = \frac{2m}{\pi \hbar^2} \quad (2.11)$$

On peut noter que la densité d'état est indépendante de l'énergie de Fermi. La densité de porteurs dans le graphène bicouche est alors

$$n = \frac{2m E_F}{\pi \hbar^2} \quad (2.12)$$

2.1.3 Mobilité

Dans le cas du transport diffusif, il est possible d'utiliser l'approximation du temps de relaxation pour décrire la conductivité d'un matériau décrit par l'équation différentielle

$$\frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \vec{p} \rangle}{\tau} + e \vec{E} \quad (2.13)$$

qui donne, en régime stationnaire

$$\Delta \langle \vec{p} \rangle = e \vec{E} \tau = \hbar \Delta \vec{k} \quad (2.14)$$

où $\langle \vec{p} \rangle$ est la valeur moyenne du vecteur quantité de mouvement d'un électron, \vec{E} le vecteur champ électrique appliqué sur le matériau et τ le temps caractéristique de diffusion électronique.

On peut alors calculer la densité de courant linéique dans le graphène

$$\vec{j} = -e \int \overrightarrow{v(k)} dk \quad (2.15)$$

avec

$$\overrightarrow{v(k)} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = v_F \frac{\vec{k}}{\|\vec{k}\|} \quad (2.16)$$

En calculant l'intégrale, on obtient alors

$$\vec{j} = -e \frac{k_F}{2\pi} v_F \Delta \vec{k} \quad (2.17)$$

En utilisant l'équation 2.14, on obtient alors $\vec{j} = -e \vec{v}_d |n|$ avec

$$\vec{v}_d = \frac{e \vec{E} \tau}{2E_F} v_F^2 \quad (2.18)$$

appelée vitesse de dérive, c'est à dire la vitesse moyenne des électrons dans le graphène. Cela permet de définir la mobilité μ (exprimée usuellement en $\text{cm}^2/(\text{V s})$) telle que $v_d = \mu E$ avec

$$\mu = \frac{e \tau v_F^2}{2E_F} \quad (2.19)$$

On obtient alors l'expression de la conductivité du graphène $\sigma = j/E$:

$$\sigma = |n| e \mu \quad (2.20)$$

Par la suite, nous utiliserons cette formule pour déterminer la mobilité des échantillons. Il est intéressant de noter que la mobilité permet de décrire la vitesse moyenne qu'acquièrent les électrons quand ils sont soumis à un champ électrique. Elle est liée intrinsèquement au libre parcours moyen des électrons (ou des trous) de conduction qui est relié à la densité de défauts dans le matériau à basse température. C'est donc un bon indicateur de la qualité des échantillons : plus la mobilité est élevée, moins l'échantillon présente de défauts.

2.1.4 Effet de grille dans un transistor en graphène

On considère un dispositif simple de graphène. Un morceau de graphène est contacté par deux électrodes (drain et source) séparées par une distance L . Il forme un canal de largeur W . Une électrode de grille peut contrôler le graphène à travers une couche de diélectrique d'épaisseur t_d . En considérant l'équation 2.20, la résistance de ce transistor est donnée par

$$R = \frac{L}{W} \frac{1}{|n| e \mu}. \quad (2.21)$$

En utilisant un modèle de condensateur plan, il est possible de déterminer la densité de porteurs apporté par une tension de grille V_g dans le graphène. On obtient

$$n_g = \frac{C_g V_g}{e} \quad (2.22)$$

avec $C_g = \epsilon_0 \epsilon_r / t_d$ la capacité surfacique de la grille. La densité de porteurs minimale est donnée par n_0 la densité de charges résiduelle à $V_g = 0$. On obtient alors :

$$n = \sqrt{n_g^2 + n_0^2}. \quad (2.23)$$

En mesurant la résistance de nos échantillons et en ajustant les courbes avec les équations 2.21 et 2.23 à faible tension, il est alors possible d'extraire le dopage résiduel ainsi que la mobilité. En présence d'une tension V_{ds} plus importante et d'épaisseur de diélectrique plus faible, il est nécessaire de tenir compte des profils de dopage et des effets de capacité quantique qui vont modifier les profils de dopage des échantillons.

En écrivant l'équation de l'équilibre électrochimique local dans le graphène à la position x pour un échantillon de longueur L , on trouve

$$E_F(x) = eV_{gr}(x) - eV_{ds}\left(\frac{x}{L} - 1\right) \quad (2.24)$$

avec $V_{gr}(x)$ le potentiel électrostatique du graphène. Le potentiel électrostatique n'est pas nécessairement égal au potentiel chimique du graphène. On écrit également la relation de couplage capacitif avec la grille

$$n(x)e = C_g |V_{gr} - V_g| \quad (2.25)$$

avec $C_g = \epsilon_0 \epsilon_r / t_d$ la capacité surfacique entre la grille et le graphène et V_g la différence de potentiel entre la grille et le point de Dirac. Cela permet de déterminer le profil de dopage dans l'échantillon comme explicité dans la thèse de Q. Wilmart [22].

Pour un échantillon de graphène monocouche, en utilisant les équations 2.9,

2.24 et 2.25 et en résolvant l'équation du second degré on obtient l'énergie de Fermi locale

$$E_F(x) = \text{sign}(\epsilon_W) \times \epsilon_c \left(\sqrt{1 + 2 \frac{|\epsilon_W|}{\epsilon_c}} - 1 \right) \quad (2.26)$$

avec $\epsilon_W(x) = eV_g - eV_{ds} \frac{x}{L}$ et $\epsilon_c = |eV_g| C_g / C_Q$ où $C_Q = \frac{2e^2 |eV_g|}{\pi \hbar^2 v_F^2}$ la capacité quantique du dispositif. Dans le cas où $C_g \ll C_Q$, V_g contrôle la densité de porteurs n et dans le cas où $C_g \gg C_Q$, V_g contrôle le niveau de Fermi E_F .

Pour un échantillon de graphène bicouche, on a utilisé l'équation 2.12 à la place de l'équation 2.9, ce qui nous donne

$$E_F(x) = \frac{C_g \epsilon_W(x)}{C_g + C_Q} \quad (2.27)$$

avec $\epsilon_W(x) = eV_g - eV_{ds} \frac{x}{L}$ et $C_Q = \frac{2me^2}{\pi \hbar^2}$ la capacité quantique pour le graphène bicouche. Le résultat est légèrement différent du graphène monocouche car, dans le cas du graphène bicouche, la densité de porteurs et l'énergie de Fermi sont proportionnels. On retrouve cependant les deux mêmes régimes : quand $C_g \ll C_Q$, la tension de grille fixe la densité de porteurs et quand $C_g \gg C_Q$, la tension de grille fixe l'énergie de Fermi.

On peut constater que ϵ_W est responsable d'un profil de dopage induit par la tension de polarisation V_{ds} dont il faut tenir compte dans les cas où V_{ds} n'est pas négligeable devant V_g . Dans la limite où $C_g \gg C_Q$ et $V_{ds} \ll V_g$, on retrouve bien les régimes décrits par les équations 2.9, 2.12 et 2.23.

2.2 Relaxation par émission de phonons

L'objectif de cette partie est de présenter le support théorique concernant la diffusion des électrons par les phonons. Nous nous baserons sur l'article de Viljas et Heikkila [13] qui donnera le cadre théorique de l'interaction électron-phonon avant de détailler les différents régimes de couplage et nous présenterons des articles expérimentaux illustrant les différents phénomènes. Dans un cristal, on peut distinguer deux types de vibration principaux, les modes dits acoustiques et les modes dits optiques. Les modes acoustiques sont caractérisés par une relation de dispersion linéaire en centre de zone de Brillouin de relation de dispersion

$$\hbar \Omega_{ac,i}(q) = \hbar s_{ac,i} q \quad (2.28)$$

avec s_j la vitesse de propagation du mode j d'énergie $\hbar \Omega_j$. Les modes de phonons optiques sont, quant à eux, caractérisés par une relation de dispersion plate en centre de zone de Brillouin, c'est à dire $\hbar \Omega_{OP} \simeq cst$. Leur énergie est également plus élevée que celle des phonons acoustiques.

2.2.1 Présentation théorique

Le principe général des expériences effectuées dans cette thèse est de chauffer électriquement les électrons en polarisant un échantillon de graphène avec une tension drain-source et de mesurer la dissipation par effet Joule ainsi que la température du bain d'électrons. Pour essayer d'estimer la relation $P_{joule}(T_e)$, il faut calculer la puissance transférée d'un bain d'électron chaud vers les différents modes de phonons. On considère un échantillon de graphène dont le bain d'électrons est à une température T_e et le bain de phonons est à une température T_{ph} . On cherche à déterminer le flux de chaleur transféré depuis les électrons vers les différents modes de phonons. En effet, en régime permanent, ce flux de chaleur va correspondre à l'énergie dissipée par effet Joule et permettra de déterminer la température d'équilibre T_e .

Cette partie présente les bases théoriques permettant de calculer les puissances émises par le bain d'électrons dans les différents modes de phonons du graphène, comme représenté schématiquement en figure 2.3.

La puissance instantanée transférée aux phonons par les électrons peut s'exprimer sous la forme

$$Q = -\partial_t \sum_{k\alpha} \epsilon_k^\alpha f_k^\alpha = -\sum_{k\alpha} \epsilon_k^\alpha S(f_k^\alpha) \quad (2.29)$$

avec ϵ_k^α l'énergie d'un électron de vecteur d'onde k dans la bande α et f_k^α la fonction de distribution électronique. En effet, l'énergie totale du bain d'électrons s'exprime sous la forme $E_{el} = \sum_{k\alpha} \epsilon_k^\alpha f_k^\alpha$. La variation temporelle de l'énergie contenue dans le bain d'électrons nous donne ainsi l'énergie dissipée dans les phonons. Il est possible de ré-écrire cette formule en faisant intervenir l'intégrale de collision $S(f_k^\alpha) = \partial_t f_k^\alpha$. L'intégrale de collision se calcule en effectuant un bilan des électrons passant de l'état $|k, \alpha\rangle$ à un autre état et des électrons arrivant dans l'état $|k, \alpha\rangle$. On a ainsi

$$S(f_k^\alpha) = \sum_{p\beta} f_p^\beta (1 - f_k^\alpha) W_{p\beta \rightarrow k\alpha} - f_k^\alpha (1 - f_p^\beta) W_{k\alpha \rightarrow p\beta} \quad (2.30)$$

avec $W_{k\alpha \rightarrow p\beta}$ le taux de transition de l'état $|k, \alpha\rangle$ vers l'état $|p, \beta\rangle$ qui peut être déterminé en utilisant la règle d'or de Fermi

$$W_{k\alpha \rightarrow p\beta} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{q\gamma} w_{kp,q}^{\alpha\beta,\gamma} [(n_q^\gamma + 1) \delta_{k,p+q} \delta(\epsilon_k^\alpha - \epsilon_p^\beta - \omega_q^\gamma) + n_q^\gamma \delta_{k,p-q} \delta(\epsilon_k^\alpha - \epsilon_p^\beta + \omega_q^\gamma)] \quad (2.31)$$

avec n_q^γ la distribution de phonons de vecteur d'onde q dans la bande γ . L'enjeu est de déterminer les constantes de couplage électron-phonon $w_{kp,q}^{\alpha\beta,\gamma}$ pour les différents modes de phonons afin de comprendre et d'établir la puissance dissipée dans ceux-ci.

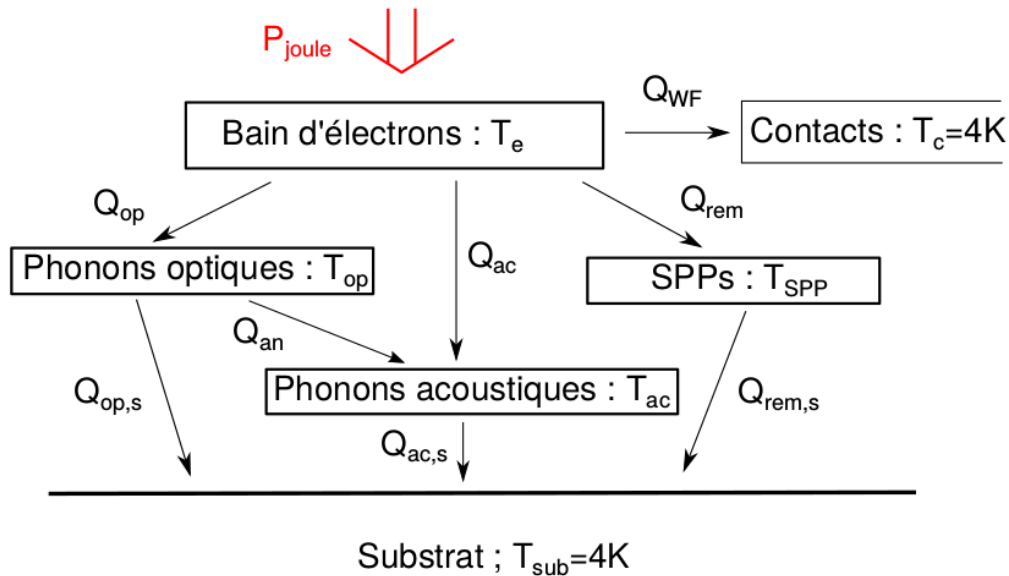


FIGURE 2.3 – Schéma de principe des expériences présentées dans cette thèse. Nous injectons dans le bain d'électrons une puissance connue P_{joule} et nous mesurons la température du bain d'électrons T_e . Nous cherchons à estimer la puissance émise dans les différents types de phonons (Q_{op} , Q_{ac} et Q_{rem}) et dans les contacts (Q_{WF}). La puissance émise dans les différents types de phonons peut être limitée par le refroidissement des bains de phonons vers le substrat illustré par les flux $Q_{op,s}$, $Q_{ac,s}$, $Q_{rem,s}$ et Q_{an} . Ce dernier correspond à la relaxation anharmonique des phonons optiques vers le bain de phonons acoustiques. Il est possible de vérifier que la puissance rayonnée n'est pas limitée par le refroidissement des bains de phonons en mesurant expérimentalement leur température par des méthodes variées.

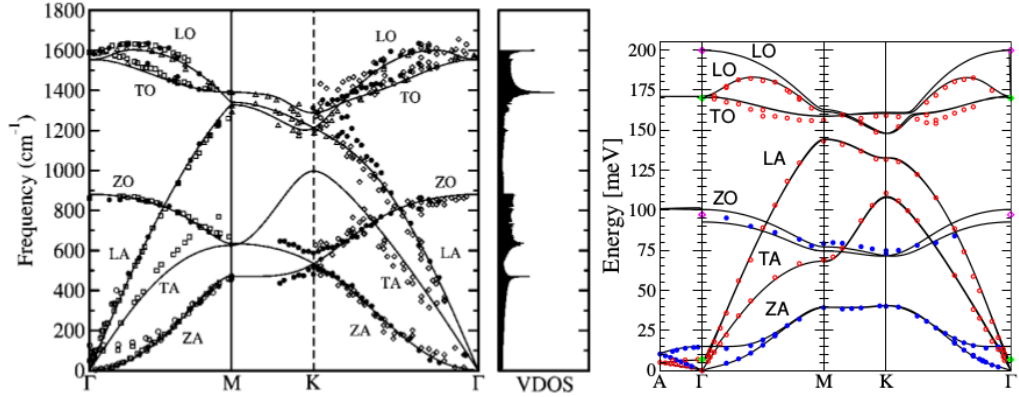


FIGURE 2.4 – Relation de dispersion des différents modes de phonons du graphène (à gauche : Mounet et Marzari [23]) et du h-BN (à droite : Serrano et al. [24]) déterminée par des calculs ab initio. Pour le graphène, les points correspondent à des mesures d'EELS, de diffusion de neutrons et de diffraction de rayons X sur du graphite. Pour le h-BN, les points rouges correspondent aux modes polarisés dans le plan et les points bleus correspondent aux modes polarisés selon l'axe c .

2.2.2 Modes de phonons

L'étude du couplage électron-phonon nécessite une bonne connaissance des modes de phonons du graphène. La détermination ab initio des modes de phonons du graphène ainsi que des valeurs expérimentales sont présentées en figure 2.4. Les modes de phonons ZA et ZO correspondent à des vibrations hors du plan du graphène qui sont négligées dans notre cas, le graphène étant déposé sur un substrat. Les modes qui nous intéressent sont ainsi les modes LO-TO et LA-TA. En centre de zone, les modes LA-TA suivent la relation de dispersion linéaire typique des modes acoustiques de vitesse de propagation $s \simeq 2 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$. Les modes optiques, quant à eux, ont une énergie $\Omega_{op} \simeq 200 \text{ meV}$ en centre de zone.

2.2.3 Phonons acoustiques

Les phonons acoustiques ayant une dispersion linéaire, ils peuvent participer à la relaxation d'énergie même à une énergie très faible. A basse énergie, le vecteur d'onde du phonon émis est contraint par le principe de Pauli : un électron ne peut pas diffuser vers un état occupé. Cela impose que, dans le cas d'une distribution d'électrons thermalisée, l'intégrale

$$I_0 = \int dE f(E)(1 - f(E - \hbar sq)) \quad (2.32)$$

soit non nulle. Pour cela, il est nécessaire que le vecteur d'onde q du phonon émis vérifie la relation $q < q_{max} \propto \frac{k_B T_e}{\hbar s}$. L'augmentation de q_{max} induit une

augmentation de la surface du cône de Dirac utilisée pour la diffusion. Cela est vrai jusqu'à $q_{max} = 2k_F$. Cette condition permet de définir une température appelée température de Bloch-Grüneisen et notée T_{BG} telle que $2k_F = \frac{k_B T_{BG}}{\hbar v_F}$. D'où, dans le cas du graphène monocouche :

$$k_B T_{BG} = \frac{2s}{v_F} |E_F| \quad (2.33)$$

Lorsque $k_B T_{BG} \ll k_B T_e \ll |E_F|$, les électrons peuvent être diffusés sur l'intégralité du cône de Dirac et nous avons alors $q_{max} = k_F$. Une fois que $k_B T_e \gg |E_F|$, le vecteur d'onde q_{max} est à nouveau déterminé par la relation $q_{max} = 2\frac{k_B T_e}{\hbar v_F}$. On peut alors noter que l'énergie maximale dissipée par un phonon acoustique est $\hbar\Omega_{max} = \frac{2s}{v_F} k_B T_e = \frac{1}{25} k_B T_e$. Ainsi, seulement 1/25ème de l'énergie d'un électron peut être relaxée par émission d'un seul phonon acoustique, rendant le processus inefficace pour la relaxation d'électrons de haute énergie. Cet effet peut être comparé à un goulet d'étranglement pour le refroidissement des électrons (« bottleneck » en anglais) : plus on s'approche du point de Dirac plus la relaxation est faible. Les différents régimes sont illustrés en figure 2.5.

D'un point de vue théorique, on retrouve les différents régimes définis ci-dessus. Pour déterminer la constante de couplage $w_{kp,q}^{\alpha\beta,\gamma}$, Viljas et Heikkila utilisent le potentiel déformation, qui est supposé être le régime dominant pour des modes de grande longueur d'onde (c'est à dire q petit) [25, 26]. La théorie, initialement développée par Bardeen et Shockley [27], consiste à calculer l'énergie $E_{def} = D\nabla \cdot u(\vec{r})$ associée au vecteur déplacement $u(\vec{r})$ des atomes composant le réseau cristallin afin d'obtenir l'élément de matrice $w_{kp,q}^{\alpha\beta,\gamma}$. Cet élément de matrice est ensuite ré-injecté dans les équations 2.29, 2.30 et 2.31. En se plaçant dans les limites des trois régimes décrits précédemment, il est possible de déterminer une loi de puissance décrivant chacun d'eux.

Régime de basse énergie Le régime de basse énergie est caractérisé par $k_B T_e, k_B T_{ac} \ll k_B T_{BG}$. Dans ce cas, la limite de l'intégrale donne, pour du graphène mono-couche, un régime

$$Q = \Sigma(T_e^4 - T_{ac}^4); \quad \Sigma = \frac{\pi^2 D^2 |E_F| k_B^4}{15\rho\hbar^5 v_F^3 s^3} \quad (2.34)$$

où ρ est la densité surfacique du graphène en kg/m^2 .

Pour le bicouche, le même régime est prédit, mais, cette fois, avec

$$\Sigma = \frac{\pi^2 D^2 \gamma_1 k_B^4}{60\rho\hbar^5 v_F^3 s^3} \sqrt{\frac{\gamma_1}{|E_F|}}. \quad (2.35)$$

Ce régime a déjà été assez largement étudié expérimentalement.

Le régime de diffusion par les phonons acoustiques est associé à un régime de résistivité $\rho \propto T^4$ [28]. Le couplage avec les phonons acoustiques a ainsi été mis en

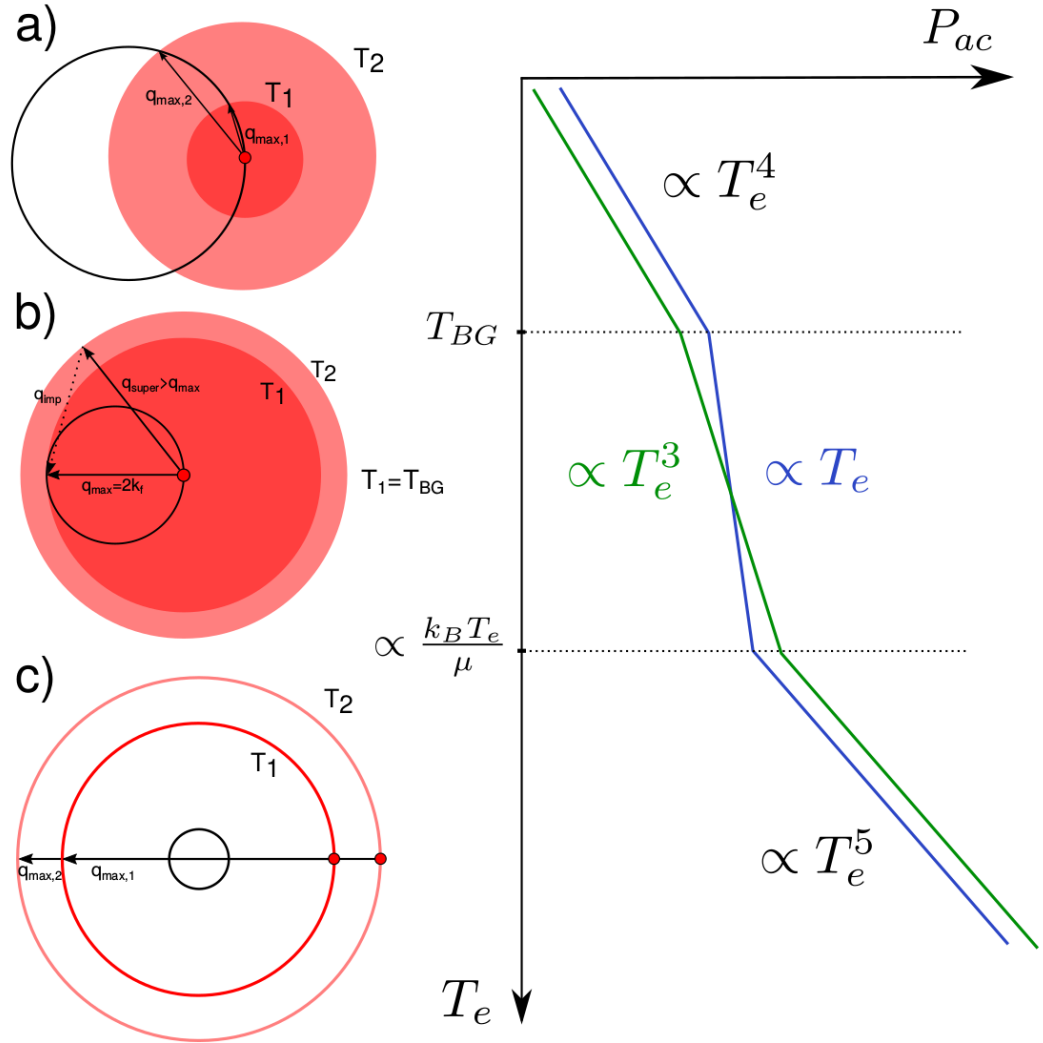


FIGURE 2.5 – Diffusion des électrons par les phonons dans 3 régimes différents : a) Régime de basse température ($T_e \ll T_{BG}$) caractérisé par une loi en $P_{ac} \propto T_e^4$. b) Régime de température intermédiaire ($k_B T_{BG} \ll k_B T_e \ll |\mu|$) où la diffusion par un mécanisme à un phonon est caractérisée par une loi en $P_{ac} \propto T_e$ (courbe bleue) et les supercollisions sont caractérisées par une loi en $P_{ac} \propto T_e^3$. La diffusion par un défaut ajoute un vecteur d'onde q_{imp} qui permet de briser la contrainte en vecteur d'onde imposée par la surface de Fermi. c) Régime de haute température ($T_e \gg T_{BG}$) caractérisée par une loi en $P_{ac} \propto T_e^5$. Pour les trois figures, le cercle noir correspond à la surface de Fermi, les disques rouges de rayon $k = \frac{k_B T_e}{\hbar s}$ correspondent au vecteur d'onde maximal d'un phonon acoustique d'énergie $k_B T_e$ et les cercles rouges de rayon $k = \frac{k_B T_e}{\hbar v_F}$ correspondent au vecteur d'onde maximal du phonon imposé par le cône de Dirac.

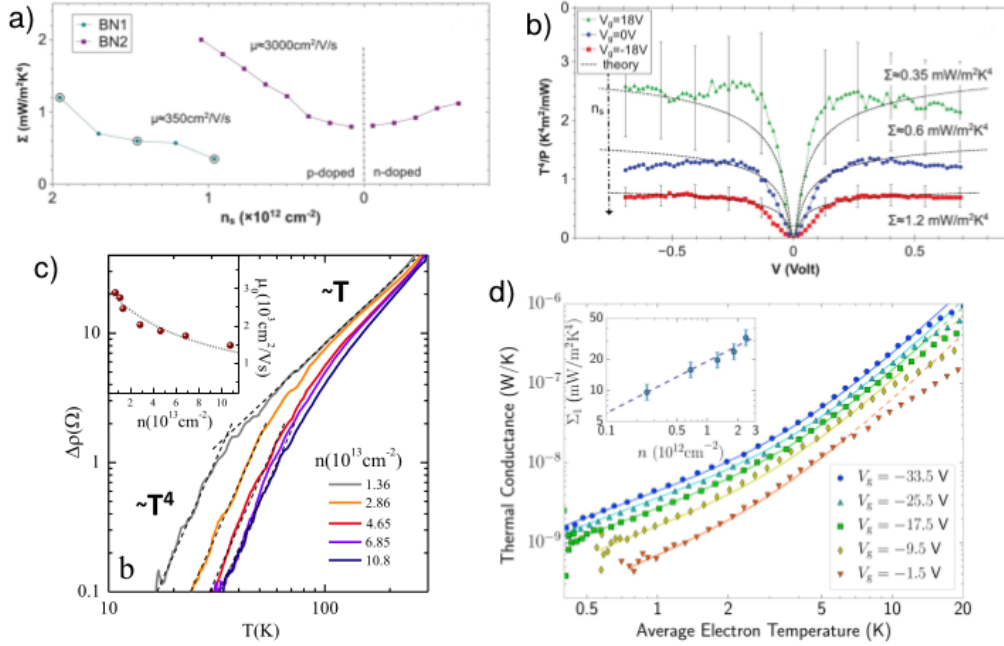


FIGURE 2.6 – a) Mise en évidence la loi $\Sigma \propto n$ pour deux échantillons de graphène sur h-BN. Les valeurs de Σ sont calculées à partir des plateaux de la figure b. b) Mise en évidence de la loi $P \propto T_e^4$ à haute énergie. Les pointillés correspondent à la loi $P = \Sigma_{WF} T_e^2 + \Sigma T_e^4$ (D’après Betz et al. [8]) c) Variations de la résistance avec la température pour un échantillon de graphène sur SiO₂ avec une grille électrolytique (Efetov et Kim [5]). d) Conductance thermique G_{th} en fonction de la température électronique pour des échantillons de graphène de grande taille sur SiO₂. Le régime $G \propto T_e^3$ est visible entre 2 et 20 K. L’insert montre la dépendance $\Sigma \propto n$ (McKitterick et al. [9]).

évidence par Efetov et Kim [5] pour un échantillon de graphène sur SiO₂ de mobilité $\mu = 3 \times 10^3$ cm²/Vs sur lequel est déposée une grille électrolytique permettant de faire varier le dopage du graphène dans la gamme 1×10^{13} - 1×10^{14} cm⁻². Ils utilisent une résistance chauffante pour fixer la température de l’échantillon et mesurent la résistivité avec des mesures 4-points et s’intéressent donc à un régime où $T_e \simeq T_{ph}$. Ils montrent une transition d’un régime $\Delta\rho \propto T^4$ vers un régime $\Delta\rho \propto T$ pour des températures $T = 0.2 * T_{BG}$ (figure 2.6.c) en accord avec les prédictions du modèle de Viljas et Heikkila avec un potentiel déformation $D \simeq 25$ eV.

Pour une population d’électrons chauds, Betz et al. ont mesuré ce régime $P = \Sigma T_e^4$ sur des échantillons de graphène sur h-BN de très faible mobilité ($\mu = 350$ cm²/Vs) dans un cryostat à hélium. Ils mettent en évidence des pla-

teaux sur la courbe $T_e^4/P_{joule} = f(T_e)$ permettant la mise en évidence du régime caractéristique de la dissipation par les phonons acoustiques et extraient $1/\Sigma$ de la valeur de ces plateaux (figure 2.6.b). Le tracé des variations de ce préfacteur Σ en fonction du dopage n (figure 2.6.a) permet de calculer une valeur du potentiel déformation $D = 3-7 \text{ eV}$. Il est cependant étonnant de constater que ce régime s'étend jusqu'à des températures aussi hautes que $T_e = 400 \text{ K}$ pour des dopages $n = 1-2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En effet, pour $n = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $T_{BG} = 54 \text{ K}$. On devrait donc se trouver nettement hors du domaine de basse énergie.

Sur des échantillons de graphène sur SiO_2 de grande taille ($10 \times 100 \mu\text{m}$ et $100 \times 100 \mu\text{m}$) refroidis à très basse température (Cryostat à dilution avec $T_0 = 0.1 \text{ K}$, en utilisant la méthode de thermométrie de bruit à très basse température proposée par Fong et Schwab [29], le régime $G = \frac{dP}{dT} \propto T_e^3$ est mis en évidence pour $n \simeq 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour des températures comprises entre 5 et $20 \text{ K} \simeq T_{BG}/4$ (figure 2.6.d).

Régime de haute énergie Dans le régime $T_e \gg T_{BG}$, le régime prédit est alors décrit par l'équation

$$Q = g(E_F, T_e)(T_e - T_{ac}) \quad (2.36)$$

$$g(E_F, T_e) = \frac{D^2 k_B}{30\pi\rho\hbar^5 v_F^6} \left[15E_F^4 + 30\pi^2 E_F^2 (k_B T_e)^2 + 7\pi^4 (k_B T_e)^4 \right] \quad (2.37)$$

Cette formule met en évidence les deux régimes décrits précédemment : le régime où $k_B T_{BG} \ll k_B T_e \ll \mu$ qui est décrit par une loi $Q \propto T$ et le régime où $k_B T_e \gg \mu$ où $Q \propto T_e^5$. Pour le bicouche, le graphène est également supposé obéir à la formule 2.36 avec, cette fois

$$g(\mu, T_e) = \frac{D^2 \gamma_1^3 k_B}{4\pi\rho\hbar^5 v_F^6} \{ 2k_B T_e \ln [2 \cosh(E_F/2k_B T_e)] \} \quad (2.38)$$

Les limites $k_B T_{BG} \ll k_B T_e \ll E_F$ et $k_B T_e \gg E_F$ donnent respectivement des lois de puissance $Q \propto T_e$ et $Q \propto T_e^2$. Ce régime de haute énergie ne semble pas observable en raison de la prédominance d'autres mécanismes de relaxation dans la gamme de températures où il domine. Le régime en T_e^5 a été mis en évidence par Laitinen et al. [12] dans un régime de très faible dopage ($n = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) uniquement atteignable sur du graphène suspendu.

Supercollisions Dans ce régime de haute énergie, Song et al. [10] proposent un mécanisme permettant de s'affranchir de la contrainte sur la conservation du vecteur d'onde du phonon émis. Ce processus, appelé supercollisions, consiste en l'émission d'un phonon assistée par un défaut, qui permet de s'affranchir de la contrainte sur le vecteur d'onde q_{max} . Ce phénomène est décrit par la loi

$$Q = A(T_e^3 - T_{ph}^3)$$

avec $A = \frac{g^2}{4\pi^2 \hbar^5 v_F^4} \frac{E_F}{k_F l_{imp}}$ et $g = \frac{D^2}{\sqrt{2\rho s^2}}$ la constante de couplage pour un potentiel déformation. $k_F l_{imp}$ correspond au libre-parcours moyen électronique défini par les collisions électron-impureté de valeur typique $k_F l_{imp} = 3-10$. Bien qu'il s'agisse d'un processus à 3 corps et qu'il soit, en règle générale, moins fréquent qu'un processus à 1 phonon classique, le fait que l'énergie du phonon émis ne soit pas limitée à $k_B T_{BG}$ peut cependant rendre les processus de diffusion par supercollisions plus efficaces en ce qui concerne la relaxation d'énergie.

Ce régime de supercollisions a été mis en évidence par différentes méthodes parmi lesquelles la thermométrie de bruit [11,12], les mesures pompe-sonde [30,31] ou le photo-courant transitoire [32]. Betz [11] et Laitinen [12] utilisent la thermométrie de bruit pour mesurer la température électronique d'un bain d'électrons chauffé électriquement avec une puissance Joule P respectivement sur des échantillons de graphène sur h-BN (figure 2.7.a) et de graphène suspendu. Ils trouvent des valeurs de potentiel déformation $D \simeq 60-70$ eV nettement plus importantes que les valeurs observées pour le mécanisme de diffusion à un phonon acoustique.

Graham et al. [31] étudient ce mécanisme pour des échantillons de graphène sur SiO₂ en effectuant des mesures pompe-sonde pour mesurer la dynamique de relaxation des électrons. Graham et al. montre une variation de la transmission de l'échantillon avec un temps caractéristique typique des supercollisions et en déduisent $D = 8-14$ eV. Dans un autre article [32], ils proposent d'étudier le phénomène avec des mesures de photocourant à l'interface d'une jonction p-n en graphène. Ils mesurent un photocourant $I_{CW} \propto P^{2/3}$. I_{CW} étant proportionnel à T_e^2 , ils mettent en évidence un régime $P \propto T_e^3$ dans une gamme $T_e = 10-100$ K (figure 2.7.b).

2.2.4 Phonons optiques

Les phonons optiques intrinsèques du graphène sont situés à des énergies de l'ordre de 200 meV. Ils peuvent donc uniquement diffuser des électrons de haute énergie. Dans le cas où on considère uniquement les phonons de centre de zone de Brillouin et que ceux-ci suivent une relation de dispersion plate, il est possible de calculer l'élément de matrice

$$w_{kp,q}^{\alpha\beta,LT} = \frac{9(\gamma'_0)^2 \hbar^2}{2M\Omega_{LT}} \frac{1}{2} [1 - s_\alpha s_\beta \cos(\phi_k + \phi_p - 2\phi_a)] \quad (2.39)$$

où $\gamma'_0 = \partial\gamma_0/\partial a_{C-C}$ est la dérivée spatiale de γ_0 (le paramètre du modèle des liaisons fortes présenté en partie 2.1.1) par rapport à la distance C-C. Cette approximation de dispersion plate est valide car les vecteurs d'ondes de diffusion sont très faibles comparativement à $2\pi/a$ la taille caractéristique de la zone de Brillouin. Il faut noter qu'il est possible d'adapter cette équation pour les phonons

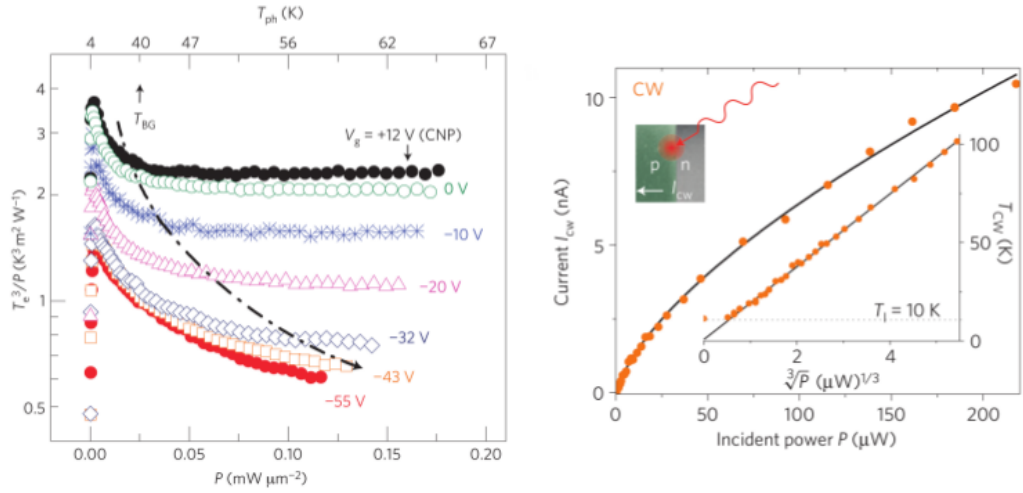


FIGURE 2.7 – A gauche : Mise en évidence d’un régime en $P \propto T_e^3$ caractéristique des supercollisions pour un dopage de trou par mesure de thermométrie de bruit (Betz et al. [11]). Les plateaux de la courbe correspondent au régime de supercollisions, et la courbe en pointillés marque la limite avec le régime de diffusion à 1 phonon. A droite : Photocourant en fonction de la puissance laser pour $\hbar\omega_{\text{laser}} = 1.25 \text{ eV}$ pour un échantillon de graphène sur SiO_2 . La ligne pleine correspond à $I \propto P^{2/3}$. Insert : Température mesurée par photocourant en fonction de la racine cubique de la puissance laser absorbée par le graphène mettant en évidence un régime en $P \propto T_e^3$ caractéristique des supercollisions (Graham et al.) [32].

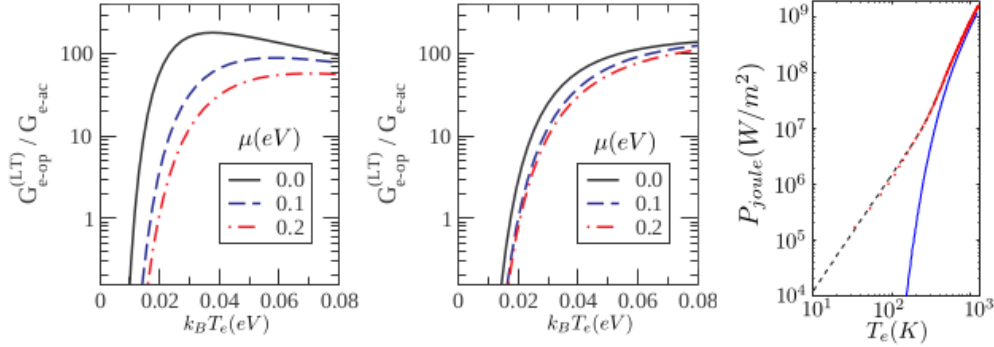


FIGURE 2.8 – A gauche : Rapport des conductances thermiques des phonons optiques LT sur les phonons acoustiques pour le graphène monocouche (à gauche) et bicouche (à droite) (Viljas et Heikkila [13]). A droite : Mesure de thermométrie de bruit pour différentes puissances Joule sur graphène bicouche pour $n = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (Laitinen et al. [35]). Les basses énergies sont dominées par le refroidissement de type Wiedemann-Franz et les hautes énergies par les phonons optiques. Les points rouges correspondent aux valeurs expérimentales, la ligne pleine bleue à la contribution théorique des phonons optiques et les pointillés noirs à la somme des contributions des phonons et de Wiedemann-Franz.

de bord de zone de Brillouin responsable de diffusion inter-vallée qui vont dominer les mécanismes de relaxation en raison de leur plus basse énergie [33, 34]. Les phonons optiques de bord de zone de Brillouin possèdent une énergie de 150 meV, ce qui fixe une limite basse pour le couplage entre électrons et phonons optiques. Étant donné que ce mécanisme permet de relaxer en une collision une énergie bien supérieure aux phonons acoustiques, on s'attend à ce qu'ils contribuent plus efficacement que ces derniers à la relaxation d'énergie à partir d'un certain seuil dépendant de $\hbar\Omega_{OP}$. Ce seuil peut être aussi faible que 10 meV dans le cas du graphène monocouche (figure 2.8). En effet, la distribution thermique est en fait bien plus étendue en énergie que $k_B T_e$ et l'intensité du couplage entre les électrons et les phonons optiques rendent cette méthode de relaxation dominante même si seulement une faible proportion d'électrons peut être diffusée.

Pour la liaison C-C d'hybridation sp^2 , les différentes valeurs théoriques donnent la valeur $\gamma'_0 = 40\text{-}48 \text{ eV/nm}$ [26, 33, 36]. Ce couplage entre électrons et phonons optiques a pu être mis en évidence dans des échantillons de graphène bicouche suspendus par Laitinen et al [35] par utilisation de thermométrie de bruit entre 600 et 900 MHz. Cela leur permet d'estimer $\gamma'_0 = 37 \text{ eV/nm}$ et des phonons optiques qui deviennent dominants pour des énergies de l'ordre de 25 meV (figure 2.8).

2.3 Modes de surface dans les nanostructures

Dans cette partie, nous nous intéresserons au couplage des électrons du graphène aux modes de phonon-polariton du substrat. Un polariton est un mode hybride issu du couplage entre un mode de phonon polaire ou d'électron et un photon. Dans le cas des diélectriques, il est possible d'observer un couplage entre des modes de vibration polaires du réseau et des photons. Cela crée un mode hybride lumière-matière appelé phonon-polariton. Après une rapide présentation des modes de phonons des différents substrats étudiés, nous présenterons les phonons polaritons de surface (SPPs) ainsi qu'un cas particulier de ces modes dans les matériaux fortement anisotropes appelés phonons polaritons hyperboliques (HPPs) et nous présenterons une description du couplage de ces modes avec les électrons du graphène afin d'estimer leur contribution à la relaxation d'énergie.

2.3.1 Modes de phonons du substrat

Nous allons présenter succinctement les modes de phonons des matériaux utilisés comme substrat pour la suite de ce manuscrit, c'est-à-dire le SiO₂ et le h-BN. Le SiO₂ amorphe présente deux modes de phonons optiques à $\Omega_{SPP,1} \simeq 60$ meV et $\Omega_{SPP,2} \simeq 190$ meV [37].

Le h-BN présente deux modes optiques : un mode de phonon hors du plan, de symétrie A_{2u} , avec $\omega_{TO} = 780$ cm⁻¹ et $\omega_{LO} = 830$ cm⁻¹ et un mode dans le plan, de symétrie E_{1u} avec $\omega_{TO} = 1370$ cm⁻¹ et $\omega_{LO} = 1610$ cm⁻¹ [38]. Ce qui correspond à deux bandes de reststrahlen centrées sur $\hbar\Omega_{SPP,1} \simeq 100$ meV et $\hbar\Omega_{SPP,2} \simeq 160$ meV. Contrairement au graphène on considère aussi bien les modes dans le plan que les modes hors du plan étant donné que le substrat présente une épaisseur de plusieurs centaines de couches.

2.3.2 Phonons de surface polaires

Dans les bandes de Reststrahlen, où les polaritons de volume sont interdits, on peut observer l'apparition de modes de phonons polaritons de surface dont le champ est fortement localisé à la surface de l'échantillon. Le confinement de ces modes permet de réduire fortement le volume de mode. Ils sont ainsi caractérisés par une longueur caractéristique d'atténuation Λ importante pouvant atteindre quelques μm dans les couches minces de l'ordre de 10 nm. Leur extension spatiale hors de la surface du diélectrique peut être décrite par une onde évanescence d'épaisseur de peau $L_P \propto 1/q_{SPP}$ avec q_{SPP} le vecteur d'onde du mode. Une représentation d'un SPP est présentée en figure 2.9.a.

Dans le cas de notre étude, le graphène est déposé sur une couche mince de diélectrique. Dans le cas où l'épaisseur de peau est supérieure à la distance entre le graphène et le substrat, on peut observer un couplage entre les électrons du graphène et les modes de surface du diélectrique. Par ailleurs, l'étude du couplage

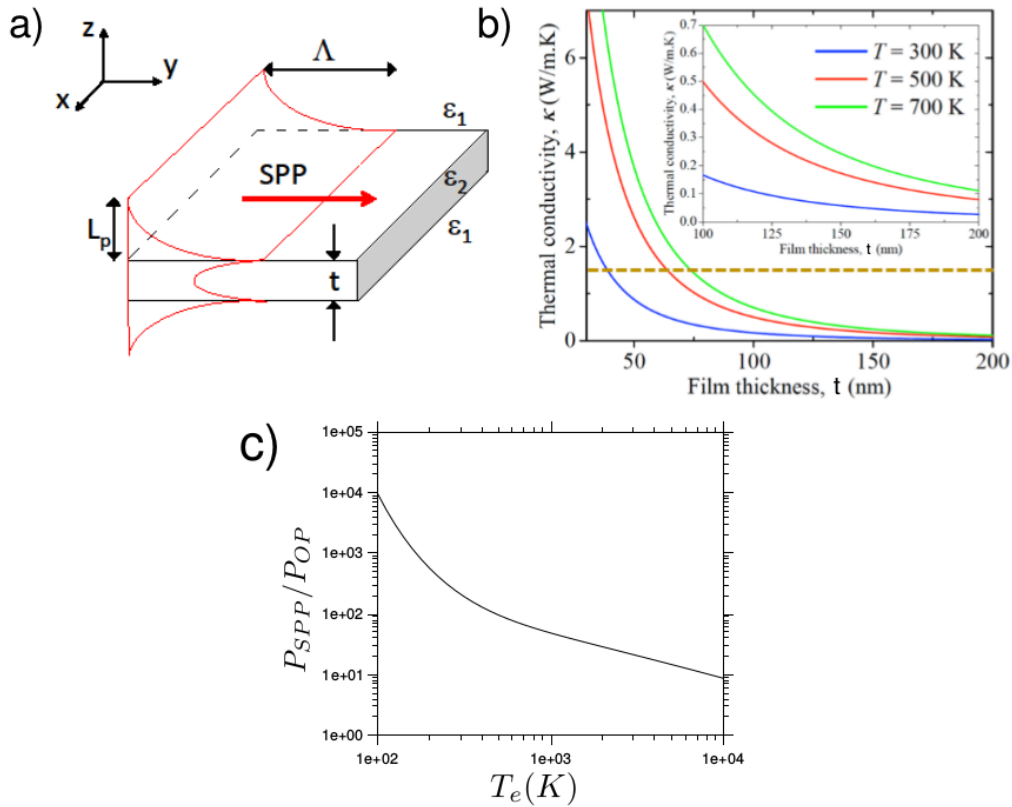


FIGURE 2.9 – a) Forme d'un SPP se propageant sur une couche mince de diélectrique d'épaisseur t . (D'après Tranchant et al. [39]) b) Contribution des SPP à la conductivité thermique dans une couche mince de SiO_2 en fonction de l'épaisseur de diélectrique pour différentes températures. Les pointillés dorés correspondent à la conductivité du bulk (D'après Ordonez-Miranda et al. [40]). c) Rapport des puissances dissipées par les phonons de surface et les phonons optiques de bord de zone d'après les formules 2.39 et 2.40. Les paramètres choisis sont $\gamma' = 40$ eV/nm et $z = 0$.

entre ces modes de surface et les électrons du graphène est fondamentale car ces modes exhibent une conductivité thermique très importante dans le plan du diélectrique (plus importante que celle du bulk pour des couches de quelques 10 nm) et peuvent donc contribuer fortement à la relaxation d'énergie des électrons (figure 2.9.b). Chen et al. [41] proposent une méthode de calcul permettant de décrire ces modes dans les diélectriques.

Viljas et Heikkila proposent de modéliser le couplage électromagnétique entre un phonon polaire du substrat et un électron du graphène en utilisant le modèle de Wang et Mahan [42] qui consiste à déterminer le couplage entre une onde plane d'énergie $\hbar\Omega_{SPP}$ localisée à la surface du diélectrique et une charge ponctuelle. Cela donne une constante de couplage

$$w_{kp,q}^{\alpha\beta,rem} = \beta_{rem} \frac{e^2 \Omega_{rem}}{2\epsilon_0 A} \frac{1}{q} e^{-2qz} F_{\alpha\beta}(\theta) \quad (2.40)$$

avec $\hbar\Omega_{rem}$ l'énergie du mode de surface et z la distance effective entre le graphène et le substrat. En considérant un unique mode de surface, $\beta_{rem} = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [(\epsilon_s + 1)(\epsilon_\infty + 1)]$. Le facteur e^{-2qz} décrit l'extension spatiale du mode de surface hors du diélectrique qui va influencer le couplage avec les électrons du graphène. Il s'agit ensuite d'estimer z . Viljas et Heikkila proposent de choisir la distance typique entre deux plans d'atomes de carbone dans le graphite, c'est à dire $z = 3.32 \text{ \AA}$. L'épaisseur de peau varie en $1/q$. On peut donc, à l'aide du vecteur d'onde de diffusion maximal permis par le cône de Dirac q_{max} , déterminer $1/q_{max,rem}$ l'épaisseur de peau minimale associé aux SPP émis. Dans la limite $k_B T_e \ll \hbar\Omega_{rem}$, q_{max} est imposé par la structure de bande du graphène. Pour le graphène monocouche, on a $q_{max,rem} = (\hbar\Omega_{rem} + 2|E_F|) / \hbar v_F$. Il s'agit simplement de la somme des rayons du cône de Dirac à des énergies $\hbar\Omega_{rem} + |E_F|$ et $|E_F|$. Ainsi, pour un substrat de h-BN, l'épaisseur de peau minimale vaut $1/q_{max,rem} = 6.4 \text{ nm}$ et est donc très supérieure à la distance entre le graphène et le substrat. On peut donc considérer $z \simeq 0$ en première approximation.

Selon ces formules, on s'attend à ce que la relaxation par les phonons de surface domine largement la diffusion par les phonons optiques intrinsèques pour un substrat de nitrure de bore : à $T_e = 1000 \text{ K}$, il y a un facteur 30 entre les puissances dissipées par les deux processus (figure 2.9.c). Le couplage est également très dépendant du type de substrat utilisé étant donné qu'il dépend des constantes diélectriques et des énergies de modes de phonons de ces substrats.

2.3.3 Phonons polaritons hyperboliques

Dans les milieux fortement anisotropes comme les cristaux de Van der Waals, il est possible de voir apparaître des modes des polaritons présentant une relation de dispersion hyperbolique. Ces modes apparaissent lorsque les parties réelles du tenseur diélectrique sont de signe opposé. Le tenseur diélectrique du h-BN présente deux composantes principales notées ϵ_\perp et ϵ_\parallel correspondant respective-

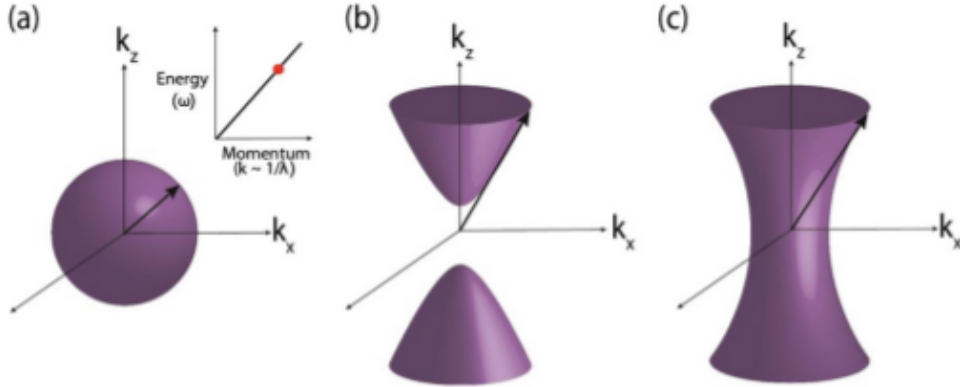


FIGURE 2.10 – Surfaces isofréquence pour les modes elliptiques (a) et hyperboliques de type I (b) et II (c). On peut noter qu'à une énergie donnée, le vecteur d'onde de ces modes n'est pas limité. D'après Shekhar et al. [45].

ment aux directions orthogonales et parallèle à l'axe c du cristal de h-BN. Ce cas particulier de phonons polaritons de surface est appelé Phonons Polaritons Hyperboliques (HPPs) [43,44] en raison de leur relation de dispersion (figure 2.10.b et c). Le caractère hyperbolique de leur relation de dispersion permet d'utiliser une large gamme de vecteurs d'onde, ce qui crée une forte augmentation de la densité d'état locale comparativement aux SPPs et ainsi une meilleure conductivité thermique.

Les HPPs apparaissent dans les bandes de reststrahlen de basse et haute énergie (figure 2.10). Il faut distinguer deux types de modes : les modes de type I où $\epsilon_{\parallel} < 0$ (bande RS de basse énergie) et les modes de type II où $\epsilon_{\perp} < 0$ (bande RS de haute énergie). Ces deux types d'hyperbolicité ont des comportements différents et vont se coupler différemment au graphène. Hors des bandes RS, les modes restent des modes dits elliptiques. La forme de ces modes est montrée en figure 2.10. Kumar et al. proposent une méthode pour calculer le champ électrique associé aux deux types de modes dans une structure air/h-BN/graphène/air.

Ils utilisent un modèle d'oscillateur amorti pour décrire la permittivité anisotrope du h-BN tel que

$$\epsilon_m = \epsilon_{\infty,m} + \epsilon_{\infty,m} \times \frac{(\omega_{LO,m})^2 - (\omega_{TO,m})^2}{(\omega_{TO,m})^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_m} \quad (2.41)$$

avec $m = \parallel, \perp$. A l'aide du modèle proposé par Falkovsky et al. [46], ils déterminent la conductivité optique locale du graphène

$$\sigma_{RPA} = \frac{2e^2 kT}{\pi \hbar^2} \frac{i}{\omega + i/\tau} \ln \left| 2 \cosh \left(\frac{E_F}{2kT} \right) \right| + \frac{e^2}{4\hbar} \left[H(\omega/2, T) + \frac{4i\omega}{\pi} \int_0^\infty d\zeta \frac{H(\zeta, T) - H(\omega/2, T)}{\omega^2 - 4\zeta^2} \right] \quad (2.42)$$

avec $H(\omega, T) = \sinh(\hbar\omega/kT) / [\cosh(E_F/kT) + \cosh(\hbar\omega/kT)]$ et τ le temps de relaxation électronique, de l'ordre de $\tau \approx 50$ fs pour des énergies $\hbar\omega > \hbar\Omega_{OP}$. Le premier terme correspond à la contribution intrabande et le second à la contribution des transitions interbande à la conductivité. En utilisant l'approximation quasi-statique, ils déterminent la relation de dispersion des modes hybrides entre les plasmons du graphène et les HPPs telle que

$$q(\omega) = -\frac{\psi}{t_{BN}} \left[\tan^{-1} \left\{ \frac{\epsilon_a + i(q/k_0)Z_0\sigma_{RPA}}{\epsilon_\perp\psi} \right\} + \tan^{-1} \left\{ \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\perp\psi} \right\} + \pi n \right] \quad (2.43)$$

dans les bandes RS avec $\psi = (\epsilon_\parallel/\epsilon_\perp)^{1/2}/i$, t_{BN} l'épaisseur de h-BN, Z_0 l'admittivité du diélectrique, n le numéro du mode et ϵ_s et ϵ_a les permittivités relatives de l'air et du substrat. Hors des bandes RS, ψ devient imaginaire pur et on a alors

$$q(\omega) = \frac{1}{2} \frac{i\psi}{t_{BN}} \ln \left[\left(\frac{1 - i\psi(\epsilon_\perp/\epsilon_a) + i(q/k_0)(Z_0\sigma_{RPA}/\epsilon_a)}{1 + i\psi(\epsilon_\perp/\epsilon_a) + i(q/k_0)(Z_0\sigma_{RPA}/\epsilon_a)} \right) \times \left(\frac{1 - i\psi(\epsilon_\perp/\epsilon_s)}{1 + i\psi(\epsilon_\perp/\epsilon_s)} \right) \right] \quad (2.44)$$

A partir de ces formules pour les relations de dispersion, il est possible de calculer le champ électromagnétique dans les structures air/h-BN/graphène/air et ainsi calculer les constantes de couplages entre les HPPs du substrat et les électrons du graphène. Les relations de dispersion des différents modes ainsi que les profils de champ électrique qui leur sont associés sont présentés en figure 2.11.

L'amplitude du champ au voisinage du graphène permet d'estimer l'intensité du couplage entre les électrons du graphène et les phonon-polaritons du h-BN. Les bandes associées aux lettres a et f sur la figure 2.11 correspondent aux modes elliptiques car situés hors de la bande RS tandis que les modes c-e sont des modes hyperboliques. On peut noter que pour la bande RS de basse énergie, le champ électrique est très faible au niveau du graphène pour l'intégralité des modes hyperboliques, témoignant d'un mauvais couplage avec les électrons du graphène au contraire des modes elliptiques. Pour la bande de haute énergie, par contre, le couplage est nettement meilleur. On peut donc s'attendre à une relaxation d'énergie plus importante dans la bande de haute énergie que dans la bande de basse énergie.

Il est important de noter que le cas qui nous intéressera par la suite est assez différent étant donné qu'il s'agira d'effectuer ce calcul pour un système métal/h-

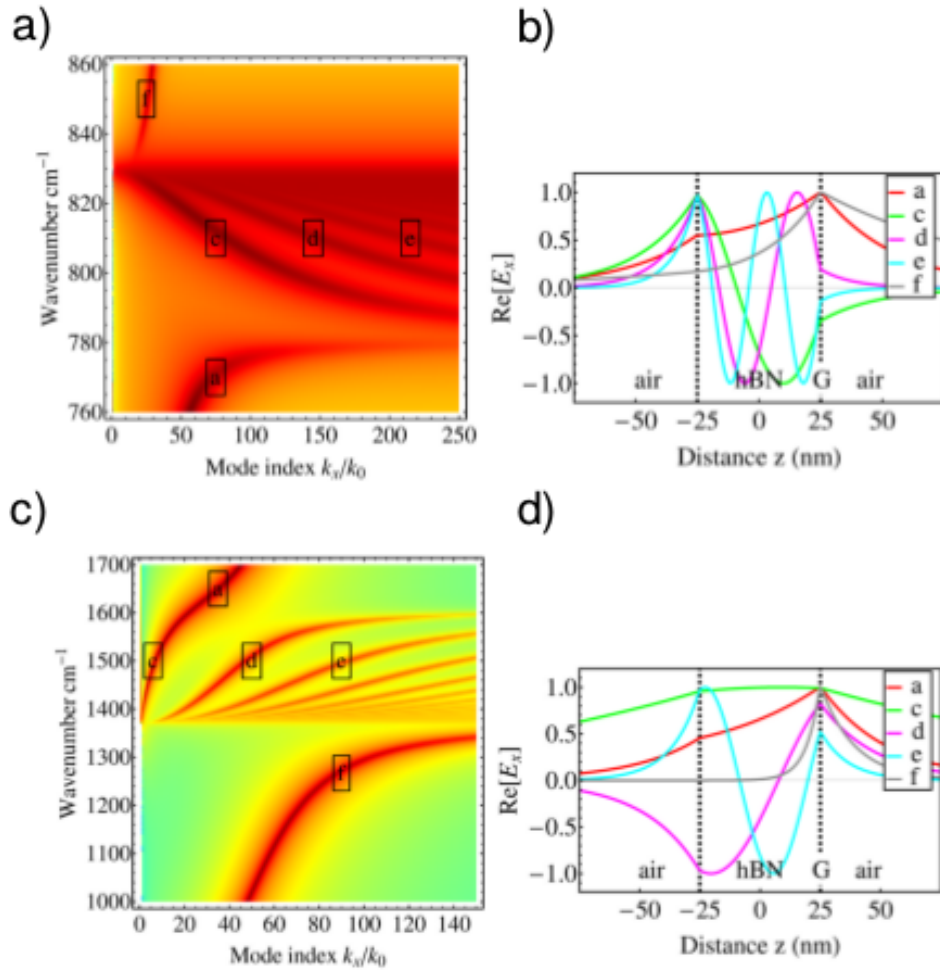


FIGURE 2.11 – Relations de dispersion selon k_x (a et c) et profils de champs associés aux modes (b et d) pour les modes de HPP hors du plan (a et b) et dans le plan (c et d) (Kumar et al. [47]).

BN/graphène/air au lieu d'un système air/h-BN/graphène/air. Ces calculs, effectués par E. Baudin, seront présentés plus en détail dans le chapitre 4.

2.3.4 État de l'art expérimental du couplage électron-phonon de surface

Méthodes optiques L'étude optique du couplage entre les électrons et les modes de surface du substrat est difficile. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, ces modes hybrides sont confinés dans le diélectrique et ils ne rayonnent donc pas en champ lointain. Il est cependant possible de diffuser ces ondes évanescentes en vue de leur faire acquérir un vecteur d'onde hors du plan du diélectrique. Pour cela, deux techniques principales sont utilisées : les techniques de microscopie optique en champ proche (SNOM) et la fabrication d'un réseau de diffraction par texturation du diélectrique.

Le SNOM consiste à faire osciller une pointe de microscope à force atomique très proche de la surface de l'échantillon. Cette surface est illuminée par une source lumineuse servant de pompe et le signal diffusé est ensuite mesuré, typiquement avec un spectromètre à transformée de Fourier, et traité à l'aide d'une détection synchrone à la fréquence d'oscillation de la pointe.

Barcelos et al. [14] ont utilisé cette technique avec une source synchrotron émettant du THz au visible (technique nommée nanospectroscopie synchrotron infrarouge ou SNIN) et un échantillon possédant des hétérostructures graphène/SiO₂/Si (G/SiO₂) et graphène/h-BN/SiO₂/Si (G/BN). Ils observent une forte exaltation du signal dans le cas de la structure (G/SiO₂) dans la bande RS de haute énergie à 1120 cm⁻¹ et l'apparition d'un pic dans la bande de reststrahlen de basse énergie à 765 cm⁻¹ mettant en évidence un couplage entre les phonons de surface du SiO₂ et les plasmons du graphène (figure 2.12.a). Pour la structure G-BN, ils observent une augmentation de 70% de l'intensité du pic associé à la bande RS de basse énergie et l'apparition d'un épaulement sur le pic associé à la bande RS de haute énergie (2.12.b). Ces deux résultats montrent une interaction entre le graphène et les modes de phonons optiques du SiO₂ et du h-BN. Ils associent la plus forte intensité du couplage pour le SiO₂ à un couplage direct entre les photons et les phonons.

Une autre technique pour étudier le couplage entre les modes de surface et les électrons consiste à texturer le matériau en bandes de largeur W pour former un réseau de période $2 \times W$. Ce réseau permet de coupler les modes de vecteur d'onde $q = \pi/W$ au champ lointain [50]. Yan et al. [48] ont utilisé une source fonctionnant dans l'infrarouge moyen et ont mesuré le contraste entre les polarisations parallèle et orthogonale au réseau pour un échantillon de nanorubans de graphène de largeur W sur SiO₂ (figure 2.12.c). En utilisant différentes largeurs de nanorubans, ils ont pu mettre en évidence le couplage entre les plasmons du graphène et les SPPs du SiO₂ (figure 2.12.d). En effectuant la même expérience en utilisant cette fois des nanorubans de graphène sur h-BN, Jia et al. [49] ont

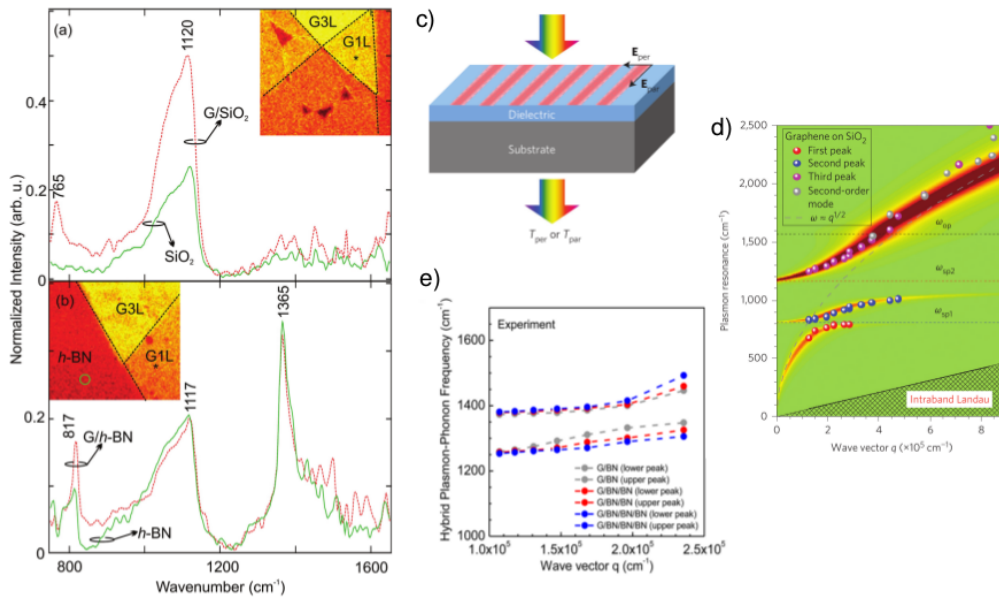


FIGURE 2.12 – a) spectre SNIN pour un empilement G/SiO₂ (rouge) et pour du SiO₂ nu (vert). (Barcelos et al. [14]) b) spectre SNIN pour un empilement G/h-BN (rouge) et pour du h-BN nu (vert). (Barcelos et al. [14]) c) Schéma de l'échantillon de nanorubans de graphène sur SiO₂ utilisé par Yan et al. [48]. d) Relation de dispersion des modes hybrides plasmons-SPPs d'un échantillon Gr/SiO₂. Les points correspondent aux valeurs expérimentales des maxima d'extinction. Les deux lignes bleue et rouge correspondent respectivement aux modes SPP1 et SPP2 du SiO₂. Les pointillés gris $\omega \propto q^{1/2}$ correspondent à la relation de dispersion caractéristique des plasmons libres. (Yan et al. [48]) e) Relation de dispersion mesurée des modes hybrides plasmons-HPP autour de la bande RS de haute énergie pour une structure de nanorubans de G/h-BN (Jia et al [49]).

pu mettre un évidence le même type de couplage entre les plasmons du graphène et la bande RS de haute énergie du h-BN (figure 2.12.e).

Méthodes électroniques Il est également possible de retrouver la signature de ces couplages dans les caractéristiques courant-tension de transistors en graphène en étudiant la saturation de courant. Pour les phonons optiques des nanotubes de carbone, Yao et al. [51] proposent d'utiliser le formalisme de Landauer et la règle de Matthiessen pour calculer le courant de saturation dans le cas d'un couplage parfait entre les électrons et les phonons optiques. En appliquant le même formalisme au graphène, Q. Wilmart [22] obtient une formule permettant de calculer la relation entre la résistance de l'échantillon R et l'énergie des modes de phonons responsables de la saturation $\hbar\Omega$:

$$R = \frac{\hbar\pi}{4e^2k_F W} + \frac{L}{Wne\mu} + \frac{\hbar\pi}{4e^2k_F W} \frac{eV_{ds}}{\hbar\Omega} \quad (2.45)$$

Le premier terme correspond à la résistance balistique, le second au transport diffusif et le dernier à la diffusion par les phonons optiques. Ce dernier terme est responsable de la saturation. La mesure de $R(V_{ds})$ permet alors d'obtenir la valeur de l'énergie des phonons optiques responsables de la saturation. Pour un échantillon de graphène sur SiO_2 , Meric et al. [52] mesurent alors une énergie $\hbar\Omega = 55 \text{ meV}$ caractéristique des SPPs de basse énergie de la silice. Q. Wilmart rapporte une énergie $\hbar\Omega \simeq 105 \text{ meV}$ pour des transistors de graphène sur h-BN compatibles avec la diffusion par les modes de surface du h-BN.

2.3.5 Comparaison entre les différents processus

Nous faisons ici un bilan des couplages électron-phonon attendus en fonction de la température du bain d'électrons pour obtenir une vision globale des comportements attendus dans les échantillons de graphène diffusif (figure 2.13). A basse énergie, la dissipation est dominée par les phonons acoustiques et les supercollisions, deux régimes largement étudiés expérimentalement. Ensuite, les phonons de surface dominant la diffusion. Une étude plus complète sera proposée dans le chapitre 4 en vue de modéliser le comportement de notre échantillon.

2.4 Interactions Électron-Électron

La relaxation des électrons de haute énergie est un phénomène important à comprendre en vue de l'utilisation du graphène pour des photodétecteurs et dans le cas de transistors à haute mobilité utilisés dans un régime de forte polarisation. Les mécanismes peuvent être décrits par une compétition entre les interactions coulombiennes qui vont thermaliser un électron de haute énergie en le « diluant » dans le bain d'électrons et les interaction avec les phonons optiques qui vont

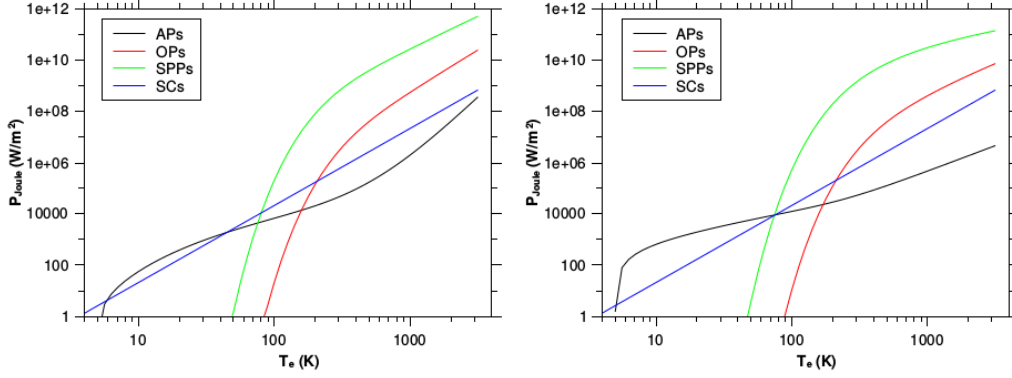


FIGURE 2.13 – Puissance Joule dissipée en fonction de la température du bain d'électrons d'après les formules données plus haut pour le graphène monocouche (à gauche) et bicouche (à droite) à une densité de porteurs $n = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Les paramètres choisis sont $D = 8 \text{ eV}$, $\gamma_0 = 3 \text{ eV}$, $\gamma'_0 = 37 \text{ eV/nm}$, et $k_F l_{imp} = 3$. Les modes de phonons optiques considérés sont le mode SPP2 du BN ($\hbar\Omega_{SPP2} = 160 \text{ meV}$) et les modes de phonons optiques du graphène au voisinage des points K et K' de la zone de Brillouin ($\hbar\Omega_{OP} = 150 \text{ meV}$).

extraire l'énergie des électrons. On peut séparer les processus électron-électron en quatre catégories : Diffusion intrabande, diffusion interbande, multiplication de porteurs et recombinaison Auger (figure 2.14).

Les temps caractéristiques de diffusion de ces différents processus doivent être mis en regard des temps caractéristiques de diffusion électron-phonon. Fang et al. [34] proposent une méthode semi-analytique couplée à des simulations Monte-Carlo pour calculer les différents temps de diffusions. Ils déduisent que les taux de diffusion électron-électron dominent les taux de diffusion électron-phonon optique jusqu'à des énergies aussi hautes que 1 eV . Par exemple, les temps de diffusion sont, pour $k_B T_e = 200 \text{ meV}$, $\tau_{OP} = 5 \text{ ps}$ et $\tau_e = 50 \text{ fs}$. Le temps de diffusion des SPP est sensiblement plus faible que celui des phonons optiques intrinsèques et très dépendant du substrat et peut varier d'un facteur 50 entre SiO_2 et HfO_2 par exemple [54]. Il demeure cependant supérieur au temps caractéristique de diffusion électron-électron (à 200 meV , $\tau_{SiO_2} = 0.5 \text{ ps}$).

Pour des énergies faibles, les diffusions intrabande et interbande dominent, mais à plus haute énergie, on observe une compétition entre la recombinaison Auger et la multiplication de porteurs. Là où la recombinaison Auger va diminuer le nombre de porteurs de charges injectés par une excitation optique, la multiplication de porteurs va au contraire amplifier le nombre de porteurs injectés. Des mesures pompe-sonde mettent en évidence des multiplications de porteurs supérieurs à 2 sur des durées excédant la picoseconde [55]. La compréhension de ces phénomènes est importante en vue de fabriquer des photodétecteurs ultra-rapides performants à base de graphène, l'augmentation du nombre de porteurs

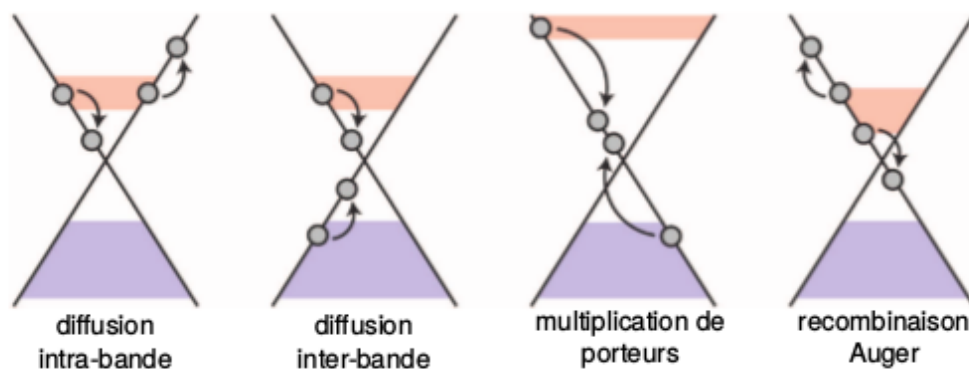


FIGURE 2.14 – Processus de diffusion électron-électron pour une population d'électrons excités dans la bande de conduction. Les zones colorés correspondent aux états occupés. Cette distribution est typique de la création de paires électron-trou par excitation optique. La diffusion intrabande (resp. interbande) est caractérisée par une interaction entre deux électrons d'une même bande (resp. de deux bandes différentes). La multiplication de porteurs est une diffusion interbande donc les deux électrons produits par la diffusion se retrouvent dans la bande de valence. La recombinaison Auger est la diffusion de deux électrons de conduction donnant un électron de conduction de plus haute énergie et un électron de valence. Issu de Brida et al. [53].

pouvant générer un photo-courant détectable électroniquement. De tels dispositifs ont déjà été fabriqués, permettant la détection de signaux optiques sur des longueurs d'onde allant de 0.3 à 6 μm avec une fréquence de coupure de 16 GHz [56].

Pour l'étude électronique du graphène les temps de diffusion inter- et intrabande sont à comparer avec les temps de diffusion électron-phonon. En effet, les interactions coulombiennes entre les électrons assurent une distribution thermique (c'est-à-dire suivant une distribution de Fermi-Dirac). Ainsi, si le temps de diffusion électron-phonon n'est plus négligeable, il faut prendre des précautions dans l'utilisation des modèles théoriques de couplage entre le bain d'électrons et les phonons et la valeur de température donnée par la thermométrie de bruit, notamment lorsque les électrons sont couplés aux HPPs dont nous n'avons pas de valeur théorique du taux de diffusion et qui pourrait être supérieur à celui des SPPs classiques.

Diffusion Wiedemann-Franz Ces interactions électron-électron maintiennent une distribution thermique d'électrons. Cela a pour conséquence la diffusion de la chaleur vers des contacts froids dans les transistors en graphène. Ce phénomène est décrit par la loi de Wiedemann-Franz qui établit un lien entre la conductivité électrique d'un matériau et sa conductivité thermique. Elle nous donne

$$L_0 = \frac{\kappa}{\sigma T_e} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \quad (2.46)$$

avec $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ la constante de Lorentz, κ la conductivité thermique et σ la conductivité électrique. A l'aide de cette relation et de la loi de Fourier, on déduit l'équation d'équilibre thermique pour une puissance joule surfacique P_{joule} :

$$P_{joule} = -\nabla(L_0 \sigma T_e \nabla T_e) \quad (2.47)$$

En considérant le cas où $T(\partial\sigma/\partial T) \ll \sigma$, c'est-à-dire que σ varie faiblement sur la gamme de températures considérées, on obtient

$$\frac{2P_{joule}}{\sigma L_0} = -\frac{\partial^2 T_e^2}{\partial x^2} \quad (2.48)$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons chaud placé entre deux contacts froids, on peut considérer $T_{contact} = 0$. En intégrant l'équation et en moyennant par rapport à x , on trouve

$$P = \frac{64\sigma k_B^2}{3e^2 L^2} \langle T_e^2 \rangle \quad (2.49)$$

Ce régime de diffusion thermique est caractéristique de la relaxation électron-électron et peut dominer la dissipation thermique à basse température dans le cas d'échantillons courts.

2.5 Conclusion

Nous avons présenté un aperçu des principaux régimes de relaxation énergétiques des électrons dans toute la gamme d'énergie qui sera étudiée dans cette thèse. La relaxation des électrons de basse énergie a déjà été très largement étudiée. Le couplage entre les modes de surface du substrat et les électrons du graphène semble être établi qualitativement aussi bien par des mesures optiques que de transport. L'objectif de ce travail de thèse est donc de fournir une analyse quantitative de la relaxation d'une distribution d'électrons chauffée à haute température par effet Joule par les modes de surface en utilisant différentes méthodes de thermométrie (thermométrie de bruit et émission thermique). Cela permettra de valider ou d'infirmer les valeurs théoriques attendues pour les puissances dissipées par les SPPs et les modes hyperboliques.

3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Sommaire

3.1	Fabrication des échantillons	46
3.1.1	Type de graphène	46
3.1.1.1	Graphène exfolié	46
3.1.1.2	Graphène CVD	47
3.1.1.3	Croissance sur BN par PECVD	48
3.1.2	Choix du substrat	48
3.1.2.1	Silice amorphe	48
3.1.2.2	Nitride de Bore hexagonal	49
3.1.3	Méthodes de fabrication	49
3.1.3.1	Méthode de transfert	49
3.1.3.2	Nettoyage	52
3.1.3.3	Contacts	52
3.1.3.4	Guide d'onde coplanaire	52
3.2	Thermométrie de bruit	54
3.2.1	Sources de bruit quantique	54
3.2.1.1	Bruit de grenaille	54
3.2.1.2	Bruit thermique	55
3.2.1.3	Bruit de scintillation	55
3.2.1.4	Expression générale du bruit dans un conducteur ohmique	56
3.2.2	Mesure du bruit thermique	59
3.2.2.1	Expression générale dans un circuit électrique	59
3.2.2.2	Calibration du dispositif expérimental	60
3.2.2.3	Détermination de la température électronique	63
3.3	Dispositifs de mesure	63
3.3.1	Cryostat à immersion	65
3.3.2	Cryostat Janus	65

Ce chapitre introduit les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour obtenir les résultats présentés par la suite. Nous présenterons la fabrication des divers échantillons et introduirons la thermométrie de bruit avant de présenter les dispositifs expérimentaux utilisés.

3.1 Fabrication des échantillons

Nous souhaitons étudier des transistors à effet de champ en graphène avec 3 terminaux (drain, source et grille) fonctionnant dans les domaines 0-2 et 1-8GHz. Pour ce faire, on dépose un morceau de graphène sur un oxyde de grille. On grave ensuite le canal de graphène selon la forme et la taille voulue, on réalise enfin des contacts électriques intégrés dans un guide d'onde coplanaire. Dans cette partie, nous allons détailler les différentes étapes de fabrication ainsi que les avantages et inconvénients des différentes techniques utilisées.

3.1.1 Type de graphène

3.1.1.1 Graphène exfolié

La première technique utilisée pour fabriquer un échantillon de graphène est l'exfoliation (ou clivage micro-mécanique). Il s'agit de la technique historique de production de graphène utilisée par Geim et Novoselov en 2004 [1, 2] et est largement utilisée pour la production de couches minces de matériaux lamellaires [57, 58]. Les couches de ces matériaux sont liées entre elles par des liaisons de Van de Waals qui peuvent être cassées mécaniquement en plaçant le matériau entre deux morceaux d'adhésif.

En pratique, on colle un morceau de graphite sur une feuille d'adhésif (Blue Low Tack tape Semiconductor Equipment Corp) et on va plier la feuille en deux puis la déplier plusieurs fois de suite pour réduire l'épaisseur du morceau de graphite et l'étaler sur la plus large surface possible. L'adhésif est ensuite collé sur un substrat de Si/SiO₂ puis l'ensemble est chauffé pendant une minute à 120 °C et refroidi pour renforcer les liaisons de Van der Waals entre le graphène et le substrat. L'adhésif est enfin délicatement retiré, laissant sur le substrat des morceaux de différentes tailles et épaisseurs qui peuvent alors être discriminés au microscope optique.

Cette technique permet simplement de fabriquer des transistors en graphène pour effectuer des mesures de transport avec un graphène d'excellente qualité. Dans le cas de graphène encapsulé entre deux couches de hBN, on peut obtenir des mobilités de $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ à 4 K pour une densité électronique $n \sim 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [59]. Cependant, on ne peut pas directement déposer le graphène sur une zone ciblée du substrat, ce qui augmente le temps de fabrication

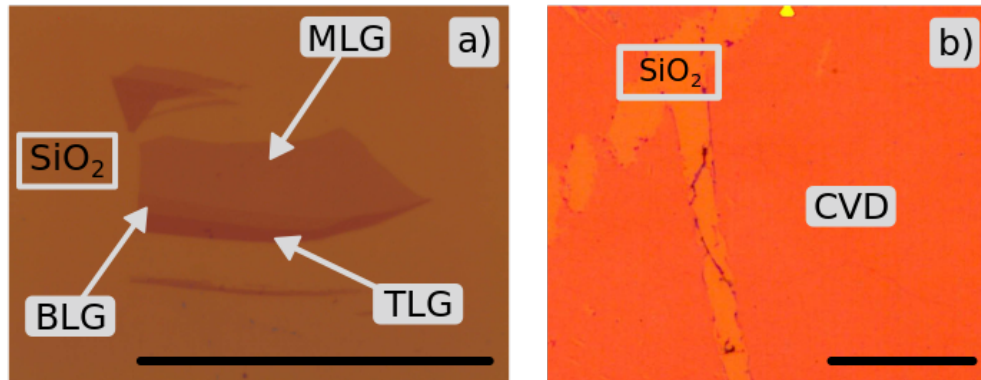


FIGURE 3.1 – (a) Image optique de graphène exfolié sur SiO_2 . On peut discriminer par contraste optique les zones monocouche (MLG), bicouche (BLG) et tricouche (TLG). (b) Image optique d'un échantillon de graphène CVD fabriqué et transféré sur SiO_2 au LPA. La barre noire correspond à $50\ \mu\text{m}$.

et cette technique ne produit que des flocons de petite taille (environ $500\ \mu\text{m}^2$ maximum).

3.1.1.2 Graphène CVD

Une autre méthode de production de graphène est la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition ou CVD) réalisée pour la première fois en 2008 [60]. On fait croître le graphène sur un catalyseur métallique bien choisi (Ni pour un graphène multicouche et Cu pour un monocouche) en présence de précurseurs en phase gazeuse à haute température. La qualité du graphène CVD s'est largement améliorée ces dernières années et il est désormais possible de produire un matériau monocristallin sur plusieurs mm^2 avec très peu de défauts. Des mobilités telles que $3.5 \times 10^5\ \text{cm}^2/\text{V}/\text{S}$ à 4.2 K ont pu être observées après transfert sur un substrat de hBN [61].

Nous utilisons différents types de graphène pour réaliser nos échantillons :

- Graphène CVD commercial vendu par Graphene Supermarket
- Graphène fabriqué au LPA par Pascal Morfin. Le graphène croît dans un four Aixtron sur une feuille de cuivre de $100\ \mu\text{m}$ pure à 99.999%. La croissance se fait à $1020\ ^\circ\text{C}$ sous atmosphère de $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ à 25 mbar pendant 5 minutes.
- Graphène produit à l'institut Néel à Grenoble dans l'équipe de V. Bouchiat. Les films de graphène sont fabriqués par CVD pulsée, une méthode qui consiste à injecter le CH_4 par intermittence, ce qui a pour effet de réduire les défauts dans le matériau et d'en augmenter la mobilité [62].

Le graphène est produit sur une feuille de cuivre et doit être donc transféré sur un

substrat adapté. Pour ce faire, on recouvre le graphène d'une couche de PMMA puis le cuivre est dissout dans une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ laissant flotter l'empilement graphène-PMMA à sa surface. On rince ensuite plusieurs fois le graphène à l'eau déionisée pour retirer les ions piégés à la surface. L'empilement est ensuite « pêché » avec un substrat qu'on aura préalablement choisi et le PMMA est retiré à l'acétone. Cela permet d'obtenir des fragments de graphène allant jusqu'à $500 \times 500 \mu\text{m}$.

3.1.1.3 Croissance sur BN par PECVD

Une dernière méthode de fabrication consiste en la croissance de graphène par CVD directement sur hBN. Il s'agit d'une méthode publiée en 2013 et réalisée au Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics dans l'équipe de Guangyu Zhang [63]. Le hBN est déposé sur un substrat de Si/SiO₂ qui est ensuite nettoyé par recuit sous atmosphère de H₂. Le graphène croît ensuite sur le hBN grâce à une technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) à 500 °C sous atmosphère de CH₄ à 2×10^{-4} bar avec une puissance micro-ondes de 100 W qui permet la création de radicaux C• qui vont s'assembler sur le BN. Il est nécessaire d'effectuer plusieurs cycles de croissance pour obtenir le résultat voulu. On obtient un empilement bernal de graphène sur hBN.

Cette méthode permet d'éviter les contaminations et les plis qui apparaissent lors du transfert du graphène CVD et de la gravure du cuivre. Grâce à cette méthode, on peut obtenir des mobilités de $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$.

3.1.2 Choix du substrat

Le graphène étant un matériau bidimensionnel, son environnement influence fortement ses propriétés électroniques ; le choix du substrat est donc très important pour obtenir des échantillons de qualité. Nous allons ici détailler les substrats choisis pour les différents échantillons.

3.1.2.1 Silice amorphe

Le premier choix est un substrat composé d'une fine couche de silice thermique sur un wafer de silicium monocristallin dopé orienté (100). Il s'agit d'un substrat très utilisé dans les nanotechnologies car il permet d'obtenir un effet de grille très simplement en modifiant le potentiel du silicium dopé. On peut également choisir l'épaisseur de silice en fonction de l'application, par exemple la spectroscopie Raman du graphène [64]. Le choix de 285 nm d'oxyde permet notamment d'obtenir un contraste visuel d'environ 10% pour une couche de graphène, ce qui la rend facilement repérable au microscope optique [65]. Ce substrat permet la fabrication rapide d'échantillons de graphène.

Cependant, l'état de surface de la silice est très dépendant de la méthode de nettoyage utilisée et a une influence importante sur les propriétés de transport du graphène [66], ce qui induit une grande variabilité sur la qualité des échantillons. On peut également observer une migration de défauts chargés sous l'effet d'une différence de potentiel dans la silice et le silicium dopé qui modifient les propriétés électroniques du graphène. Les mobilités obtenues sur ce substrat ne dépassent ainsi pas $1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$ à 4 K.

3.1.2.2 Nitrure de Bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est un matériau lamellaire comme le graphite. On peut ainsi produire facilement des couches minces atomiquement planes par exfoliation micro-mécanique. Ce matériau possède l'avantage d'être organisé selon la même structure cristallographique que le graphène et de posséder un désaccord de maille de seulement 1.8% avec celui-ci. Il s'agit d'un diélectrique possédant une bande interdite de 6 eV, et les interactions de Van der Waals avec le graphène sont très fortes empêchant des impuretés de se piéger à l'interface entre les deux matériaux. Elles vont avoir tendance à s'aggréger et former des bulles et des plis sur le graphène qu'il faut éviter si on souhaite obtenir des échantillons de grande qualité.

La qualité du hBN joue un rôle très important dans la mobilité du dispositif [67]. Historiquement, il a été fabriqué par CVD sur un substrat de Nickel ou de carbures de métaux de transition sous flux de borazine ($\text{Ba}_3\text{N}_3\text{H}_6$) à la fin des années 1960 [68]. La méthode donnant actuellement les meilleurs résultats est celle développée par T. Tanagucci et K. Watanabe en 2007 et consiste à faire croître le hBN à haute température et haute pression (1500 °C et 4.5 GPa à partir de $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{N}_4$ [69].

Pour la fabrication de nos échantillons, nous utilisons du hBN commercial (HQ-graphene) et du hBN fourni par l'équipe de K. Watanabe du National Institute for Material Science de Tsukuba.

3.1.3 Méthodes de fabrication

3.1.3.1 Méthode de transfert

Dans le but de fabriquer des échantillons de graphène sur BN avec une grille proche, on peut transférer un morceau de hBN sur une électrode métallique préalablement dessinée par lithographie électronique. Pour cela, on utilise un bras mécanique contrôlé par 3 vis micrométriques et un microscope optique avec un objectif à longue distance de travail (ici un objectif MITUTOYO M plan APO 20x avec une distance de travail de 5 cm. On colle le substrat sur lequel le hBN a été exfolié et le substrat où sont dessinées les grilles métalliques sur une plaque chauffante

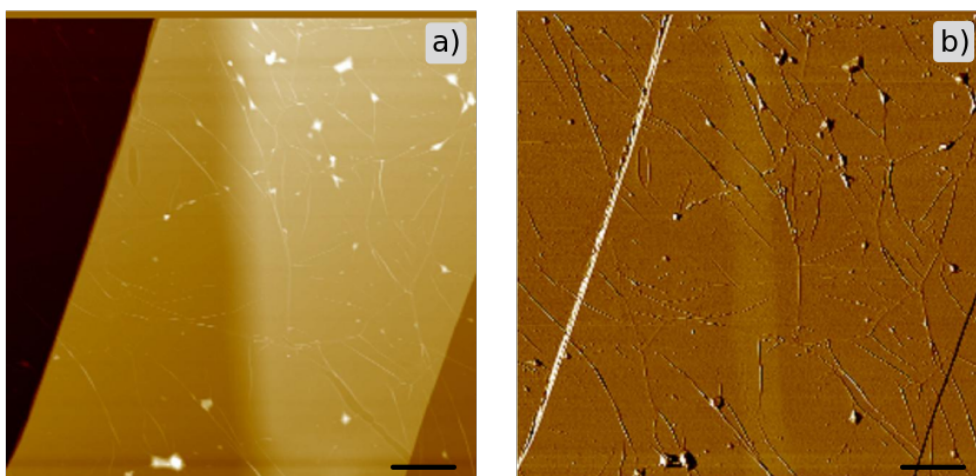


FIGURE 3.2 – Images AFM de graphène CVD de l'intitut Néel transféré sur une couche mince de hBN. (a) Hauteur mesurée (b) Contraste de phase. On observe bien les plis et les bulles du graphène sur le substrat. La barre noire correspond à une taille de 2 μm .

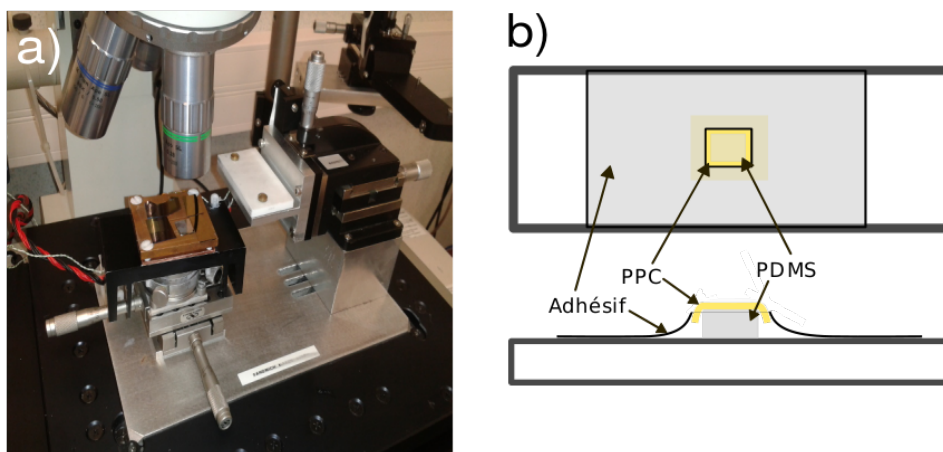


FIGURE 3.3 – a) Station de transfert utilisée pour la fabrication des échantillons b) Représentation de face et de côté d'un tampon utilisé pour réaliser un transfert de hBN

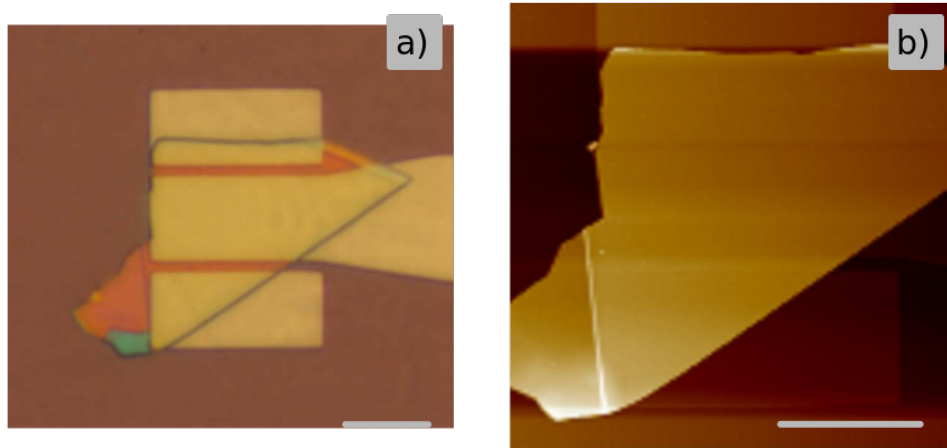


FIGURE 3.4 – a) Image au microscope optique d'un morceau de BN transféré sur une grille en Au. b) Image AFM (height sensor) du même morceau de BN. La barre grise correspond à 10 μm .

On fabrique un tampon en posant un petit carré (environ 2*2 mm) de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur une lame de verre. On découpe un trou carré plus grand que le PDMS dans un morceau d'adhésif. On dépose une couche de polycarbonate de propylène (PPC) sur un substrat de silice. On colle le morceau d'adhésif avec le trou sur le PPC, on enlève les bulles et on retire délicatement. On colle ensuite l'ensemble sur la lame de verre de telle sorte que le PPC soit en contact avec le PDMS au niveau du trou dans l'adhésif (figure 3.3).

Une fois le tampon fabriqué, on le place au bout du bras mécanique et on l'approche du morceau de hBN que l'on souhaite transférer en regardant avec le microscope par transparence à travers le tampon. On vient toucher le substrat à proximité du morceau ciblé puis on chauffe jusqu'à 80 °C de telle sorte que le hBN soit totalement recouvert par le PPC. On refroidit à 40 °C, on attend 5 minutes et on relève le tampon sur lequel le morceau de hBN a adhéré. Cette méthode peut être répétée pour fabriquer des empilements de différents matériaux (par exemple hBN/Graphène/hBN [59]). On place ensuite le hBN au dessus de la zone sur laquelle on veut le poser et on place le tampon en contact avec le substrat avant de chauffer à 110 °C pendant 5 minutes pour faire fondre le PPC. On peut alors retirer le tampon.

On place l'échantillon dans l'acétone pendant une heure et on obtient le résultat visible en figure 3.4. Les deux plots d'Au de part et d'autre de la grille assurent la planéité du BN sur l'ensemble de sa surface.

3.1.3.2 Nettoyage

Après les transferts de BN ou de graphène CVD, il est nécessaire de nettoyer l'échantillon pour retirer la couche de polymère présente dessus. La majorité peut être retirée à l'acétone, mais il reste souvent des résidus qui ne se dissolvent pas et qui vont avoir un impact négatif sur la mobilité de l'échantillon. La solution serait d'encapsuler le graphène entre deux couches de BN mais cela signifie qu'il faut réaliser des contacts électriques par la tranche du sandwich qui est une difficulté technique supplémentaire. Ainsi, on effectue un recuit du hBN avant le transfert de graphène et un second une fois le graphène transféré. Ce procédé est effectué dans un four tubulaire à 300°C et pression atmosphérique sous un flux de 100 sccm de H₂ et 800 sccm de Ar pendant deux heures. Le H₂ élimine efficacement la résine polymère par réduction. Une fois l'échantillon terminé, on ne peut pas effectuer de recuit pour éliminer la résine utilisée pour dessiner les contacts car les couches minces de palladium s'agrègent en paquets quand les températures de recuit approchent les 300°C. On peut cependant effectuer un recuit de courant sous vide (1 mA/μm à 1 × 10⁻⁵ bar) pour éliminer la résine restant sur l'échantillon.

3.1.3.3 Contacts

Il est très difficile d'obtenir de bons contacts électriques sur du graphène. En fonction du métal utilisé, la résistance de contact linéique peut varier de 100 Ω μm à plusieurs MΩ μm. Le palladium semble donner les résistances de contact les plus basses [70]. La pression de l'enceinte lors de l'évaporation de l'électrode métallique peut également faire varier la valeur de la résistance de contact au moins d'un facteur 10 [71]. Nous avons choisi de suivre la méthode développée par A. Betz au LPA [72]. Le contact est dessiné par lithographie électronique sur une couche de PMMA déposée sur l'échantillon. On dépose ensuite une couche de 80 nm de Pd avec un évaporateur à canon à électrons Plassys MEB 550S à l'université Paris Diderot sous un vide de 1 × 10⁻⁷ mbar à une vitesse de 0.1 nm/s.

En suivant cette méthode, nous avons réussi à obtenir des résistances de contact aussi basses que 50 Ω μm.

3.1.3.4 Guide d'onde coplanaire

Nous souhaitons utiliser nos transistors dans la gamme 0.1-8GHz. Pour réduire au maximum les pertes dans cette gamme de fréquences, il est nécessaire d'utiliser une géométrie de guide d'onde. Nous avons choisi d'intégrer nos dispositifs dans des guides d'onde coplanaires en Au fabriqués directement sur le substrat. Leur géométrie a été calculée par Anne Denis, ingénieur au LPA pour être adaptée 50 Ω (figure 3.5.a). Le dopage du silicium du substrat influe sur l'impédance du guide d'onde et doit être pris en compte lors de la fabrication, le silicium dopé dissipant l'énergie passant dans le guide d'onde par couplage capacitif (figure 3.5.b).

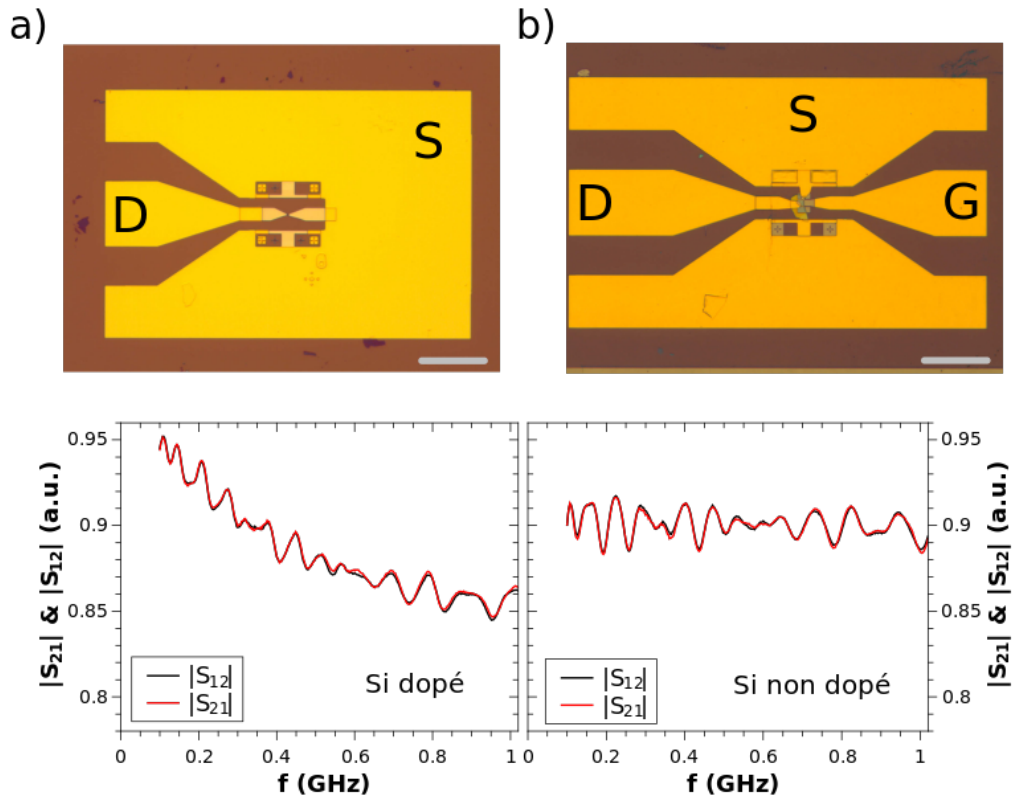


FIGURE 3.5 – a) Image optique d'un dispositif de graphène exfolié sur SiO_2 intégré dans un guide d'onde coplanaire en Au. D correspond au drain et S à la source. Le substrat en Si dopé sert de grille. La barre grise correspond à $100\ \mu\text{m}$. b) Image optique d'un dispositif de graphène sur BN avec une grille arrière (G) en tungstène intégrée au guide d'onde. c) Mesure à l'analyseur de réseau de la transmission de court-circuits fabriqués sur de substrats de $285\ \text{nm}$ de SiO_2 sur Si dopé et non dopé.

Les guides d'onde sont dessinés par lithographie électronique sur PMMA puis on évapore 2 nm de Cr qui sert de couche d'accroche et 200 nm de Au. Une grande épaisseur d'or est nécessaire pour protéger l'oxyde de grille lors de la microsoudure qui permet de connecter électriquement l'échantillon au porte-échantillon.¹

3.2 Thermométrie de bruit

La quantification des charges dans un conducteur ohmique mésoscopique induit des fluctuations de courant. Leur mesure donne accès à des informations sur l'état électronique du système. Nous allons, dans un premier temps, présenter les différentes sources de bruit avant de détailler une méthode expérimentale permettant d'en extraire des informations sur la température électronique du système étudié.

3.2.1 Sources de bruit quantique

3.2.1.1 Bruit de grenaille

Le bruit de grenaille est lié à la quantification de la charge et au caractère stochastique du transport de charge. Il a été décrit pour la première fois par Schottky en 1918 [73] en calculant le bruit généré par une source de particules émises de manière indépendante. Soit τ le temps moyen entre deux particules transmises à travers une barrière. Soit N la variable aléatoire décrivant le nombre de particules transmises pendant un temps t et $P_N(t)$ la probabilité d'avoir N particules transmises pendant un temps t . $P_N(t)$ suit alors la loi de Poisson :

$$P_N(t) = \frac{t^N}{\tau^N N!} e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

Cela peut être prouvé en établissant la relation entre $P_N(t + dt)$, $P_{N-1}(t)$ et $P_N(t)$. [74]. On en déduit la fonction caractéristique associée à la variable aléatoire N .

$$\Phi(\lambda) = \sum_N e^{i\lambda N} \frac{(t/\tau)^N}{N!} e^{-t/\tau} = e^{(t/\tau)(e^{i\lambda} - 1)} \quad (3.2)$$

On utilise cette fonction pour calculer la moyenne et la variance de N : $\langle N \rangle = \frac{\partial \phi}{\partial \lambda}(\lambda = 0) = t/\tau$ et $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \lambda^2}(\lambda = 0) = \langle N \rangle$.

Or le bruit est proportionnel à la variance du nombre de particules transmises. On obtient alors la densité spectrale de bruit :

$$S = 2e^2(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2)/t = 2e(e\langle N \rangle/t) = 2e\langle I \rangle \quad (3.3)$$

1. Nous avons observé de nombreuses fuites de grille pour des échantillons avec des guides d'onde d'épaisseur inférieure à 150 nm sur des oxydes de grille de 285 nm.

Cette formule est très générale et peut s'appliquer à toutes les situations de tunneling. Cette approche est exacte dans le cas de particules ponctuelles.

3.2.1.2 Bruit thermique

A température finie, l'agitation thermique cause des fluctuations dans le nombre d'occupation des états électroniques qui induisent des fluctuations de courant et donc un bruit de courant appelé bruit thermique ou bruit Johnson-Nyquist. Cette source de bruit a été décrite pour la première fois en 1928 dans des conducteurs ohmiques par Johnson et Nyquist [75, 76].

Dans le cas d'un système fermionique, on peut caractériser un état microscopique par son nombre d'occupation n tel que $n = 0$ ou 1 dont la moyenne thermodynamique $\langle n \rangle$ est déterminée par la distribution de Fermi f , la probabilité qu'un état soit vide étant alors $1 - f$. En considérant la relation $n^2 = n$, les fluctuations autour de cette valeur moyenne sont donc $(n - \langle n \rangle)^2 = n^2 - 2n\langle n \rangle + \langle n \rangle^2$ de valeur moyenne $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = f(1 - f) = -k_B T \partial f / \partial E$.

Ces fluctuations sont responsables d'un bruit de courant dans les conducteurs ohmiques. Pour déterminer la formule exacte, on peut partir du flux de courant entre deux réservoirs hors équilibre [77] :

$$j = e \int v(E) \frac{d\nu_R}{dE} [f_L(E) - f_R(E)] T(E) dE \quad (3.4)$$

avec $v(E)$ la vitesse des particules dans le conducteur, ν_R la densité d'état et $T(E)$ la transmission dans un canal à l'énergie E . On a, dans le formalisme usuel, $v(E) \frac{d\nu_R}{dE} = 1/\pi\hbar$. Dans le cas de fermions

$$f_L(E) - f_R(E) = -e\delta V \partial f / \partial E = \frac{e\delta V}{k_B T} f(1 - f) \quad (3.5)$$

on peut alors en déduire une valeur de la conductance

$$G_{diff} = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{e^2}{k_B T} \int f(1 - f) T(E) dE \quad (3.6)$$

En décomposant le courant sur une base de paquets d'onde orthogonaux de charge e séparés entre eux par un temps $\frac{\Delta E}{\pi\hbar}$ [77], on peut établir l'équation

$$\langle j^2 \rangle_{\Delta f} = \frac{4\Delta f}{\pi\hbar} e^2 \int f(1 - f) T(E) dE = 4k_b T G_{diff} \Delta f \quad (3.7)$$

Il s'agit de la formule du bruit Johnson-Nyquist.

3.2.1.3 Bruit de scintillation

Le bruit de scintillation (ou flicker noise, en anglais), également appelé bruit en $1/f$ est présent dans la plupart des circuits électriques. Il est pour la première

fois mis en évidence par J.B. Johnson en 1925 dans des tubes électroniques [78]. Les origines de ce bruit peuvent être très diverses (allant de la rotation de la Terre aux fluctuations de courant dans les transistors MOS [79]) mais on peut décrire son comportement dans certains cas bien particuliers comme les métaux [80, 81]. Le bruit généré par la somme de tous ces phénomènes peut être décrit par la loi empirique de Hooge :

$$\frac{S_{VV}(f)}{V^2} = \frac{\alpha_H}{N \cdot f^\beta} \quad (3.8)$$

avec $\alpha_H \simeq 2.10^{-3}$ la constante de Hooge, N le nombre de porteurs de charge et β un facteur tel que $\beta \simeq 1$ dépendant de la nature du circuit. Le bruit de scintillation est donc proportionnel à V_{ds}^2 et devra donc être pris en compte à forte polarisation.

Dans le cas du graphène, Liu et al. retrouvent le paramètre de Hooge $\alpha_H \simeq 2.10^{-3}$ et $\beta = 1$ sur des transistors déposés sur Si/SiO₂ avec une grille supérieure en HfO₂ en mesurant entre 1 Hz et 100 kHz [82]. Ils notent également une baisse de ce paramètre dans certaines géométries d'échantillons spécifiques [83]. Pour réduire la contribution du bruit de scintillation dans nos mesures, nous décidons de travailler dans le domaine GHz.

3.2.1.4 Expression générale du bruit dans un conducteur ohmique

Nous allons maintenant nous intéresser à un calcul plus général pour déterminer la valeur du bruit dans un conducteur ohmique. La méthode présentée est développée dans la revue de Blanter et Buttiker [84]. Elle consiste à évaluer la valeur moyenne de l'opérateur courant $\hat{I}_\alpha(t)$. On cherche à étudier les fluctuations de courant autour d'une valeur moyenne. Pour cela, on introduit l'opérateur $\Delta\hat{I}_\alpha(t) \equiv \hat{I}_\alpha(t) - \langle I_\alpha \rangle$. On définit également $S_{\alpha\beta}(t - t')$ la fonction de corrélation entre le courant au contact α et le courant au contact β telle que :

$$S_{\alpha\beta}(t - t') \equiv \frac{1}{2} \langle \Delta\hat{I}_\alpha(t) \Delta\hat{I}_\beta(t') + \Delta\hat{I}_\beta(t') \Delta\hat{I}_\alpha(t) \rangle \quad (3.9)$$

Sa transformée de Fourier est alors

$$2\pi\delta(\omega + \omega') S_{\alpha\beta}(\omega - \omega') \equiv \frac{1}{2} \langle \Delta\hat{I}_\alpha(\omega) \Delta\hat{I}_\beta(\omega') + \Delta\hat{I}_\beta(\omega') \Delta\hat{I}_\alpha(\omega) \rangle \quad (3.10)$$

La matrice de diffusion s est définie comme étant $s = \begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix}$, r , r' , t et t' décrivant respectivement la réflexion au contacts 1 et 2 la transmission du réservoir 1 vers 2 et 2 vers 1. On introduit les opérateurs création et annihilation d'électrons dans un état entrant $\hat{a}_{\alpha n}^\dagger$ et $\hat{a}_{\alpha n}$ et sortant $\hat{b}_{\alpha n}^\dagger$ et $\hat{b}_{\alpha n}$ dans le contact α et le canal n . Ces opérateurs sont reliés via la matrice de diffusion, et on peut

écrire

$$\hat{b}_{\alpha m}(E) = \sum_{\beta n} s_{\alpha\beta;mn}(E) \hat{a}_{\beta n} \quad (3.11)$$

Avec ces notations, on peut écrire $\hat{I}_\alpha(t)$ sous la forme

$$\hat{I}_\alpha(t) = \frac{e}{2\pi\hbar} \sum_{\beta n} \sum_{\alpha m} \int dE dE' e^{i(E-E')t/\hbar} \hat{a}_{\beta m}^\dagger(E) A_{\beta\gamma}^{mn}(\alpha; E, E') \hat{a}_{\gamma n}(E') \quad (3.12)$$

avec $A_{\beta\gamma}^{mn}(\alpha; E, E') = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\gamma} - \sum_k s_{\alpha\beta;mk}^\dagger(E) s_{\alpha\gamma;kn}(E')$.

A partir de cette expression, on peut calculer $\langle I_\alpha \rangle$ la valeur moyenne de l'opérateur courant

$$\langle I_\alpha \rangle = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\beta} V_{\beta} \int dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) [N_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} - \text{Tr}(s_{\alpha\beta}^\dagger s_{\alpha\beta})] \quad (3.13)$$

avec V_{β} le potentiel appliqué au réservoir β .

Pour calculer $S_{\alpha\beta}(\omega)$, il faut ainsi évaluer l'espérance quantique de quatre opérateurs \hat{a} . Pour un gaz de Fermi à l'équilibre cette espérance est :

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{\alpha k}^\dagger(E1) \hat{a}_{\beta l}(E2) \hat{a}_{\gamma m}^\dagger(E3) \hat{a}_{\delta n}(E4) \rangle &= \langle \hat{a}_{\alpha k}^\dagger(E1) \hat{a}_{\beta l}(E2) \rangle \langle \hat{a}_{\gamma m}^\dagger(E3) \hat{a}_{\delta n}(E4) \rangle + \\ &\langle \hat{a}_{\alpha k}^\dagger(E1) \hat{a}_{\delta n}(E4) \rangle \langle \hat{a}_{\beta l}(E2) \hat{a}_{\gamma m}^\dagger(E3) \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{\alpha k}^\dagger(E1) \hat{a}_{\beta l}(E2) \hat{a}_{\gamma m}^\dagger(E3) \hat{a}_{\delta n}(E4) \rangle - \langle \hat{a}_{\alpha k}^\dagger(E1) \hat{a}_{\beta l}(E2) \rangle \langle \hat{a}_{\gamma m}^\dagger(E3) \hat{a}_{\delta n}(E4) \rangle &= \\ \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} \delta_{kn} \delta_{lm} \delta(E1 - E4) \delta(E2 - E3) f_{\alpha}(E1) [1 - f_{\beta}(E2)] \end{aligned} \quad (3.15)$$

avec $f_{\alpha}(E)$ la distribution de Fermi. En utilisant les équations 3.10 et 3.12 on obtient alors

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\gamma\delta} \sum_{mn} \int dE A_{\gamma\delta}^{mn}(\alpha; E, E + \hbar\omega) A_{\delta\gamma}^{nm}(\beta; E + \hbar\omega, E) \times \\ &\{ f_{\gamma}(E) [1 - f_{\delta}(E + \hbar\omega)] + f_{\delta}(E + \hbar\omega) [1 - f_{\gamma}(E)] \} \end{aligned} \quad (3.16)$$

On ne s'intéresse qu'à la valeur des fluctuations en régime stationnaire et non à l'évolution temporelle du système, on peut donc fixer $\omega = 0$. On obtient alors

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta} &= \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\gamma\delta} \sum_{mn} \int dE A_{\gamma\delta}^{mn}(\alpha; E, E) A_{\delta\gamma}^{nm}(\beta; E, E) \times \\ &\{ f_{\gamma}(E) [1 - f_{\delta}(E)] + f_{\delta}(E) [1 - f_{\gamma}(E)] \} \end{aligned} \quad (3.17)$$

qui est une expression générale pour le bruit dans un conducteur ohmique dont on peut dériver le bruit de grenaille et le bruit thermique.

Bruit thermique Pour obtenir une expression du bruit thermique, on se place à l'équilibre thermique, c'est à dire que la température est la même dans les deux réservoirs. On a alors $f_\delta(E) = f(E)$ la distribution de Fermi. En utilisant $f(1-f) = -k_B T \partial f / \partial E$, et en considérant l'unitarité de la matrice de diffusion s , on a

$$\sum_{\gamma\delta} Tr(s_{\alpha\gamma}^\dagger s_{\alpha\delta} s_{\beta\delta}^\dagger s_{\beta\gamma}) = \delta_{\alpha\beta} N_\alpha \quad (3.18)$$

où N_α est le nombre de canaux dans le contact α . D'où :

$$S_{\alpha\beta} = \frac{e^2 k_B T}{\pi \hbar} \int dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) [2N_\alpha \delta_{\alpha\beta} - Tr(s_{\alpha\beta}^\dagger s_{\alpha\beta} + s_{\beta\alpha}^\dagger s_{\beta\alpha})] \quad (3.19)$$

En utilisant l'équation 3.13, on obtient

$$S_{\alpha\beta} = 2k_B T (G_{\alpha\beta} + G_{\beta\alpha}) = 4Gk_B T \quad (3.20)$$

dans le cas où $G_{\alpha\beta}$ est invariant par renversement du temps (c'est-à-dire en l'absence de champ magnétique). On retrouve bien l'expression du bruit thermique.

Bruit de grenaille On se place maintenant à température nulle. Dans ce cas, la distribution électronique est une fonction échelon : $f_\alpha(E) = \Theta(E - \mu_\alpha)$. On peut alors ré-écrire l'équation 3.17

$$S_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_{\gamma\neq\delta} \int dE Tr(s_{\alpha\gamma}^\dagger s_{\alpha\delta} s_{\beta\delta}^\dagger s_{\beta\gamma}) \{f_\gamma(E)[1-f_\delta(E)] + f_\delta(E)[1-f_\gamma(E)]\} \quad (3.21)$$

Cette formule peut être ré-écrite en utilisant l'unitarité de la matrice de diffusion

$$S = \frac{e^2}{\pi\hbar} Tr(r^\dagger r t^\dagger t) e |V| = \frac{e^3 |V|}{\pi\hbar} \sum_n T_n (1 - T_n) \quad (3.22)$$

où T_n est la probabilité de transmission à travers le canal n . En se plaçant dans le cas d'une barrière faiblement transparente, c'est-à-dire $T_n \ll 1$, on retrouve le cas décrit par Schottky

$$S = \frac{e^3 |V|}{\pi\hbar} \sum_n T_n = 2e \langle I \rangle \quad (3.23)$$

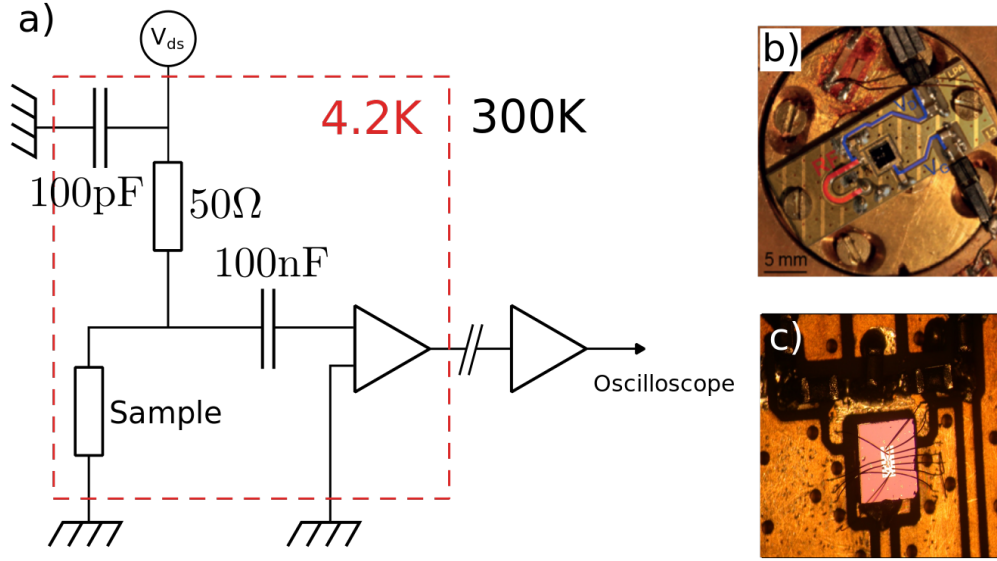


FIGURE 3.6 – a) Schéma du dispositif de polarisation et de mesure. b) Porte-échantillon utilisé dans le cryostat Janus c) Porte-échantillon utilisé dans le cryostat à immersion

3.2.2 Mesure du bruit thermique

Dans cette partie, nous allons détailler la méthode utilisée pour mesurer la température électronique T_e à l'intérieur d'un conducteur ohmique.

3.2.2.1 Expression générale dans un circuit électrique

Le système placé avant l'amplificateur peut être traité comme un générateur de courant de densité spectrale de bruit S de résistance de sortie R_{ds} placé dans un circuit possédant une impédance R_{ext} .

L'expression du bruit de courant dans le circuit est alors

$$S_{II} = \frac{S}{(1 + R_{ext}/R_{ds})^2}$$

où, ici, $R_{ext} \simeq 50\Omega/2$. On note que, dans le cas où $R_{ds} \gg R_{ext}$, on retrouve $S_{II} = S$.

Dans notre cas, on utilise le dispositif montré en figure 3.6.a. La résistance de 50Ω permet l'adaptation d'impédance de la charge avec la ligne radiofréquence. Le condensateur de 100nF permet de couper la composante continue vers l'amplificateur et le condensateur de 100pF permet d'isoler le porte-échantillon du bruit radio-fréquence extérieur.

Le porte échantillon utilisé dans le cryostat Janus présenté en figure 3.6.b a été dessiné pour être adapté en impédance jusqu'à 2GHz et posséder un connec-

teur MMCX permettant une sortie du signal radiofréquence vers l'amplificateur cryogénique. Pour le cryostat à immersion, on utilise un porte-échantillon adapté en impédance jusqu'à 8 GHz (figure 3.6.c). Il a été dessiné pour conserver au maximum la symétrie du câble co-axial, et ainsi garantir une bonne adaptation d'impédance à haute fréquence.

3.2.2.2 Calibration du dispositif expérimental

Pour calibrer notre dispositif expérimental, nous avons besoin d'une source de bruit dont la densité spectrale de bruit est connue précisément. Il est possible d'utiliser le bruit Johnson-Nyquist d'une résistance [85] mais il est nécessaire de s'assurer précisément du comportement de la résistance avec la température. Nous avons donc décidé d'utiliser le bruit généré par le passage d'un courant à travers une jonction tunnel en Al/AlO_x/Al. La transmission à travers un tel dispositif étant très faible, on se trouve dans le cas décrit par l'équation 3.23, la jonction tunnel se comporte alors comme un générateur de bruit blanc de courant $S^{TJ}(\omega) = 2e\langle I_{ds} \rangle$. Pour calibrer notre dispositif expérimental, on mesure la densité spectrale de bruit à l'aide d'un oscilloscope numérique pour différents I_{ds} . Le bruit mesuré correspond au bruit blanc de la jonction tunnel et auquel est ajouté le bruit thermique de la résistance de polarisation et de la résistance d'entrée de l'amplificateur cryogénique qui sont amplifiées par la chaîne d'amplification avec un gain $\mathcal{G}(\omega)$ auquel il faut ajouter le bruit de la chaîne d'amplification elle-même S^{amp} . Le bruit mesuré est donc décrit par :

$$S_{VV}^{TJ,mes}(\omega, I_{ds}) = \mathcal{G}(\omega)[2eR_{ext}^2 I_{ds} + 4k_B T_0 R_{ext}] + S^{amp}(\omega) \quad (3.24)$$

L'objectif de la calibration va être alors de déterminer précisément le gain et le bruit de la chaîne d'amplification. Le bruit peut être écrit sous la forme :

$$S_{VV}^{TJ,mes}(\omega, I_{ds}) = 2e\mathcal{G}(\omega)R_{ext}^2(I_{ds} + I_{noise}(\omega)) \quad (3.25)$$

avec $2eI_{noise} = \frac{4k_B T_0}{R_{ext}} + \frac{S^{amp}(\omega)}{\mathcal{G}(\omega)R_{ext}^2}$ qui correspond à la densité spectrale de bruit équivalente de la chaîne d'amplification et du porte-échantillon ramenés à la position de la jonction tunnel. On remarque facilement qu'il est possible de déterminer $\mathcal{G}(\omega)$ ainsi que $I_{noise}(\omega)$ par ajustement linéaire. On effectue cet ajustement pour chaque fréquence (figure 3.7).

On s'attend à obtenir un bruit blanc. Les déviations du bruit blanc peuvent s'expliquer par une impédance du système qui varie avec la fréquence (peut-être lié au substrat ou aux micro-soudures). On peut, à partir de là, définir $k_B T_{noise}(\omega) \equiv \frac{2eI_{noise}}{4R_{ext}}$ la température de bruit du système. Cela correspond à la température nécessaire à une résistance de 50 Ω pour qu'elle rayonne une densité spectrale de bruit égale à $2eI_{noise}$.

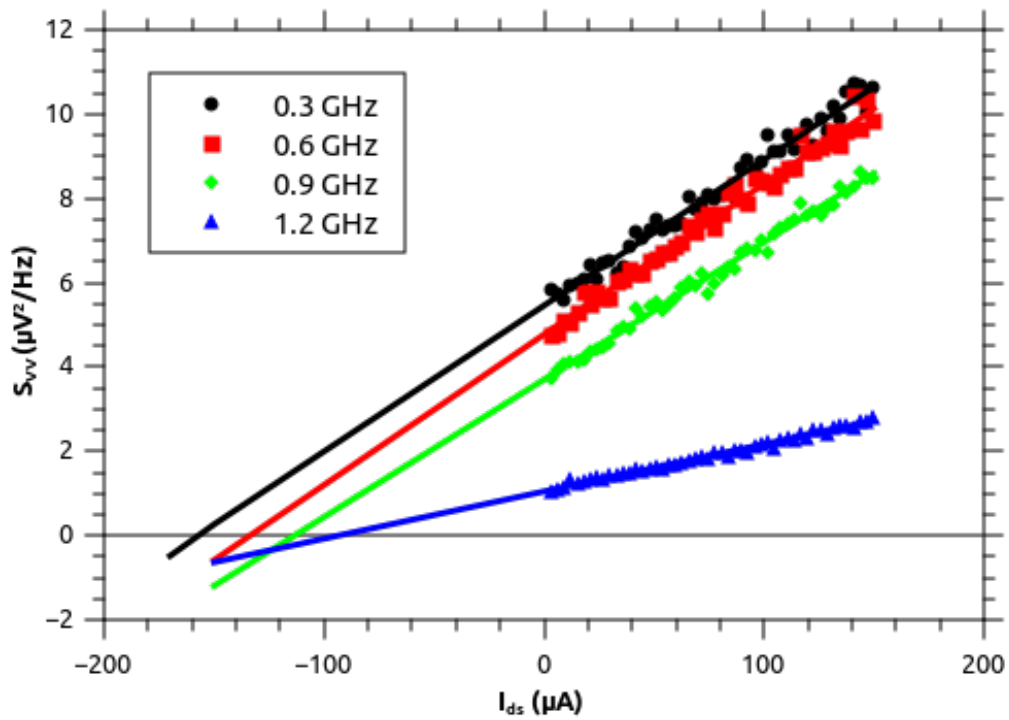


FIGURE 3.7 – Densité spectrale de bruit $S_{VV}^{TJ,mes}(\omega, I_{ds})$ pour différentes fréquences. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les traits pleins aux ajustements linéaires. L'abscisse du croisement entre les droites et l'origine des ordonnées est $I_{noise}(\omega)$.

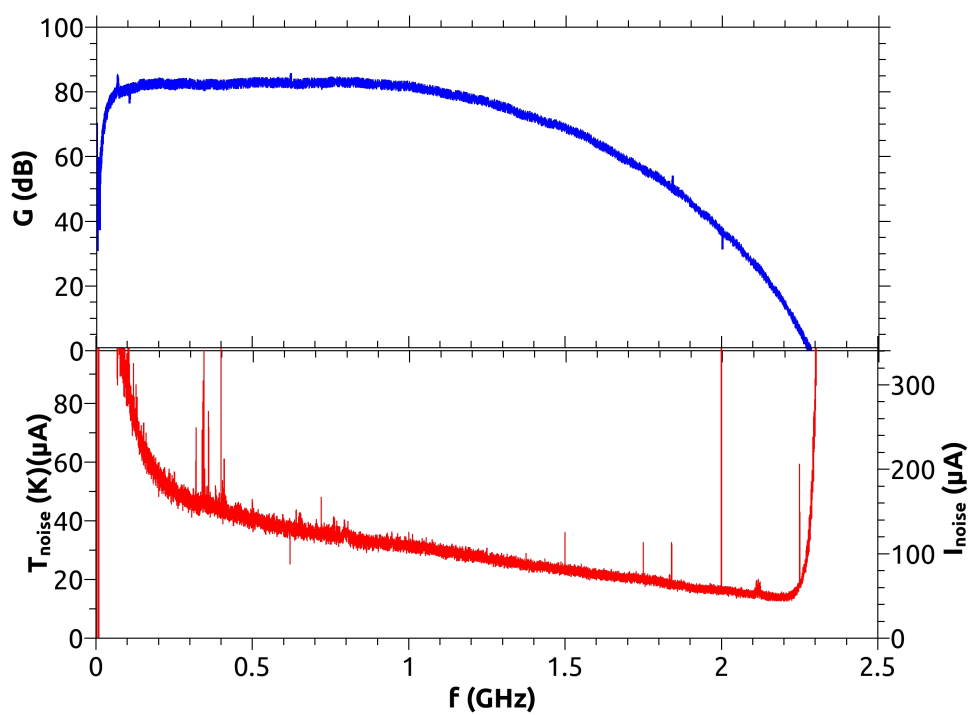


FIGURE 3.8 – En haut : Gain de la chaine d’amplification En bas : Température de bruit

3.2.2.3 Détermination de la température électronique

On place ensuite l'échantillon de graphène sur le porte échantillon. Lorsqu'on applique une tension continue V_{ds} , on mesure la densité spectrale de bruit $S_{VV}^{mes}(\omega)$ à l'oscilloscope dans la gamme de fréquences d'intérêt.

$$S_{VV}^{mes}(V) = \mathcal{G}(\omega) \left[\frac{4k_B T_e}{R_{diff}} R_{ext}^2 + 4k_B T_0 R_{ext} \right] + S^{amp}(\omega)$$

Pour obtenir une mesure de bruit précise, nous devons maintenant retirer le bruit de la chaîne d'amplification et diviser la valeur obtenue par son gain. On considère que le gain est identique à celui calibré par la jonction tunnel, ce qui est vrai dans la mesure où R_{ds} n'est pas très différent de R_{TJ} . On obtient :

$$\mathcal{G}(\omega) = \frac{S_{VV}^{mes}(\omega)}{2eI_{noise}(\omega)R_{ext}^2}$$

dans le cas où $R_{ext} \ll R_{diff}$ ou dans le cas où $R_{diff} \simeq R_{TJ}$. En pratique, $R_{ext} = 25 \Omega$ (une résistance de 50Ω en parallèle à la résistance d'entrée de l'amplificateur cryogénique). Dans le cas où $R_{ext} \simeq R_{diff}$, il sera nécessaire d'effectuer des corrections sur la calibration mais elle ne dépasseront pas 10% dans les résultats présentés ensuite. $R_{diff} = \frac{dV_{ds}}{dI_{ds}}$ est la résistance différentielle obtenue par dérivation numérique de courbe $I(V)$ mesurée à fréquence nulle. Il est donc nécessaire de s'assurer que R_{diff} est indépendant de la fréquence. Des mesures ont été effectuées sur un transistor en graphène avec un analyseur de réseau par Q. Wilmart au LPA et ont montré que $R_{diff}(0) = R_{diff}(1GHz)$. Pour retirer le bruit de la chaîne d'amplification, on soustrait simplement le bruit à tension nulle. On obtient alors une densité spectrale de bruit de courant

$$S_I(0) = \frac{S_{VV}^{mes}(V) - S_{VV}^{mes}(0)}{S_{VV}^{mes}(0)} 2eI_{noise} = \frac{4k_B(T_e - T_0)}{R_{diff}}$$

qui est directement proportionnelle à la température du bain d'électrons de l'échantillon. On notera cependant qu'à forte tension, il est nécessaire de tenir compte du bruit de scintillation et de retirer la composante en $1/f$ du spectre de bruit. Ceci peut être fait en utilisant un ajustement des spectres avec une fonction de la forme $A + B/f$ (figure 3.9)

Cette méthode nous donne donc directement accès à la température du bain d'électron du système étudié.

3.3 Dispositifs de mesure

Nous présentons ici les principaux dispositifs expérimentaux utilisés pour produire les résultats présentés dans cette thèse.

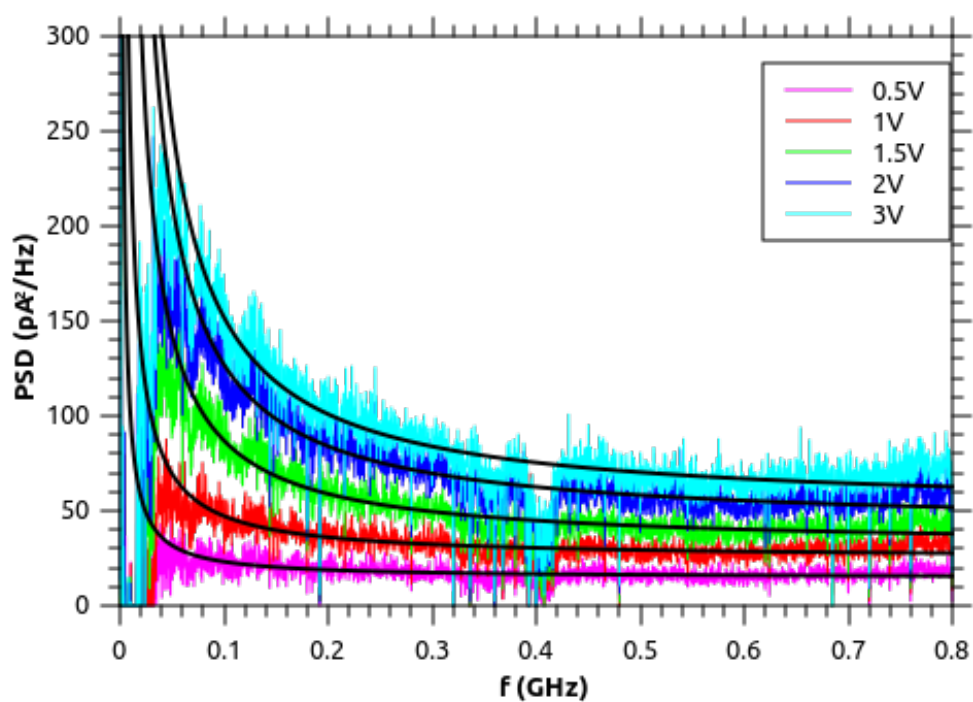


FIGURE 3.9 – Spectre de bruit pour différentes tensions drain-source traités par la méthode explicitée en 3.2.2.3 entre 0 et 0.8 GHz. Les courbes noires correspondent à un ajustement avec une fonction $A + B/f$.

3.3.1 Cryostat à immersion

Le dispositif présenté permet de réaliser des mesures de bruit thermique dans la gamme 1-8GHz dans un bain d'hélium liquide. Le porte-échantillon présenté en figure 3.6.3 est relié à un amplificateur cryogénique Caltech microwave CITCRYO1-12A-1 présentant un gain de 32dB entre 1 et 12 GHz avec une température de bruit de 8K. L'ensemble est placé au bout d'une canne et plongé dans l'hélium liquide. Le signal est alors envoyé dans un amplificateur fonctionnant à température ambiante avec un gain de 35dB et envoyé vers un oscilloscope. A chaque étape d'amplification, un atténuateur 3 dB est ajouté pour éliminer les ondes stationnaires dans les câbles. Les tensions V_{ds} et V_g sont contrôlées par deux générateurs Yokogawa 7551 et mesurées par deux voltmètres Keithley 2000.

3.3.2 Cryostat Janus

Ce dispositif permet d'effectuer simultanément des mesures et des excitations électroniques et optiques sur un échantillon à des températures cryogéniques. Il s'agit d'un cryostat à doigt froid Oxford Instruments MicrostatHires2 modifié pour inclure une connectique radiofréquence. Il peut être refroidi par un flux d'hélium liquide et permet d'atteindre des températures de 4K. La face avant a été modifiée pour pouvoir fixer le porte-échantillon, amener deux connections DC (pour le drain et la grille) thermalisées avec des pistes de cuivre déposées sur Kapton et collées avec du vernis GE. Un connecteur MMCX est également fixé sur la face avant et est connecté à un câble RF qui traverse le cryostat et amène le signal RF jusqu'à l'amplificateur cryogénique BnZ Technologies BZP102UB1CR situé sur la face arrière. Les polarisations de l'échantillon et de l'amplificateur passent par la face arrière et sont amenés jusqu'à l'extérieur du cryostat par des fils de manganin qui sont de bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques.

Une fenêtre optique de diamètre 10 mm en quartz est placée sur la face avant pour effectuer les mesures optiques dans le visible et le proche infrarouge. Elle peut être remplacée par une fenêtre en ZnSe pour travailler dans l'infrarouge jusqu'à 20 μm .

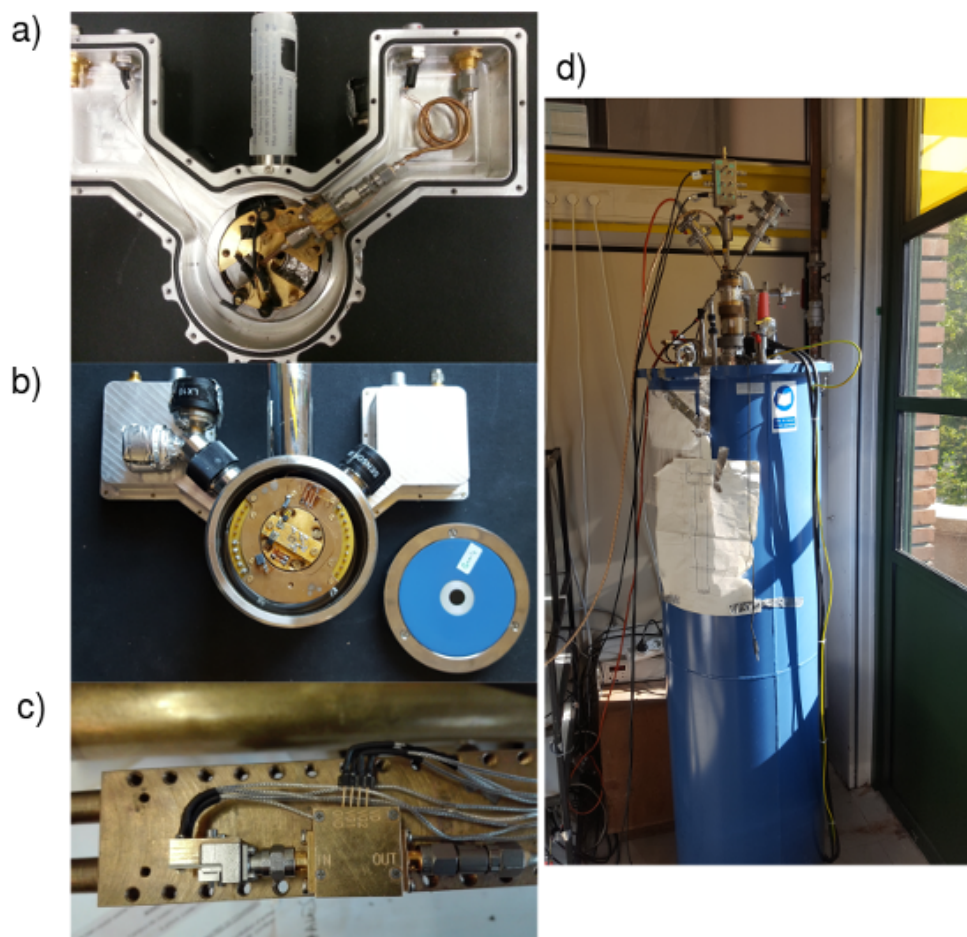


FIGURE 3.10 – a) Face arrière du cryostat Janus. b) Face avant du cryostat Janus et sa fenêtre optique. c) Canne à immersion sur laquelle est posée le porte-échantillon (à gauche) et l'amplificateur (à droite). d) Cryostat à immersion

4

ÉTUDE DU COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON OPTIQUE PAR MESURES COUPLÉES DE THERMOMÉTRIE DE BRUIT ET D'ÉMISSION THERMIQUE

Sommaire

4.1	Méthodes expérimentales	68
4.1.1	Principe général	68
4.1.2	Spectroscopie Raman	68
4.1.3	Échantillons	70
4.1.4	Modélisation du couplage électrons-phonons	72
4.1.4.1	Compétition entre phonons acoustiques et supercollisions	73
4.1.4.2	Compétition entre supercollisions et phonons optiques	73
4.2	Résultats expérimentaux	74
4.2.1	Courant continu	75
4.2.1.1	Caractérisation I-V	75
4.2.1.2	Influence du laser sur le dopage	76
4.2.2	Thermométries couplées	77
4.2.2.1	Régimes identifiés par thermométrie de bruit	77
4.2.2.2	Modèle de diffusion thermique par les SPPs	80
4.2.2.3	Température du bain de phonons	82
4.2.2.4	Rayonnement thermique	83
4.2.3	Comparaison avec un échantillon de graphène CVD de grande taille	86

L'étude du couplage électron-phonon dans le graphène est importante pour la compréhension du transport électronique dans les transistors. Le couplage entre électrons et phonons acoustiques a déjà été largement traité que ce soit à l'aide de mesures optiques ou électroniques [8, 11, 12, 35, 86] mais nos connaissances sur le couplage entre les électrons et les phonons optiques restent parcellaires, notamment en ce qui concerne l'influence du substrat en raison de la difficulté d'obtenir et d'étudier des électrons à haute énergie (environ 100 meV) à l'aide d'une polarisation électrique.

L'objectif de ce chapitre est de présenter une méthode de mesure inédite permettant d'étudier les mécanismes de refroidissement des électrons dans le graphène à l'aide de mesures optiques et électroniques couplées permettant d'étudier le couplage entre électrons et phonons optiques dans un échantillon de graphène polarisé par un fort champ électrique. Nous souhaitons étudier en particulier le couplage entre le graphène et les phonons de surface du substrat.

Nous allons, dans ce chapitre détailler les méthodes expérimentales utilisées et nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus grâce à cette méthode de mesure.

4.1 Méthodes expérimentales

4.1.1 Principe général

Dans ce chapitre, nous utilisons le cryostat Janus déjà présenté dans la partie 3.3.2. Il est placé dans un montage de spectroscopie confocale. Le laser d'excitation est un laser Nd :YAG doublé en fréquence à 532 nm. Le faisceau incident et le faisceau ré-émis par l'échantillon sont séparés par une lame dichroïque et ce dernier est ensuite diffracté par un réseau sur une barrette de capteurs CCD au silicium de 1380x100 pixels.

Le principe de ce dispositif est d'étudier deux facettes du rayonnement thermique à des énergies très différentes (figure 4.1) : par voie électronique dans le domaine du GHz (4-10 μ eV) et par voie optique dans le domaine visible et proche infrarouge (1-2.5 eV). Nous avons ainsi deux mesures indépendantes de la température électronique de l'échantillon dans le même dispositif expérimental.

A ces deux mesures peut s'ajouter une mesure de spectroscopie Raman qui pourra nous donner des détails sur la température des phonons de l'échantillon.

4.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode très largement utilisée pour la caractérisation de matériaux [87]. Elle est basée sur la diffusion inélastique de la

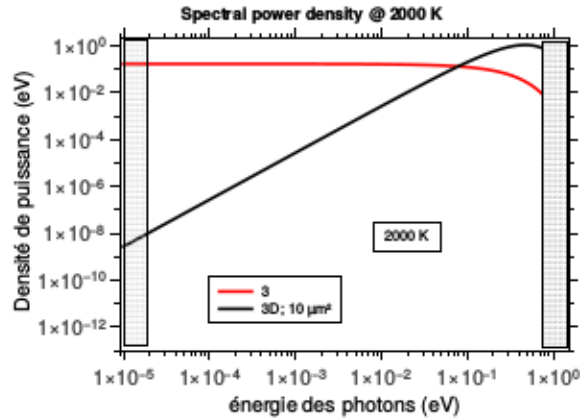


FIGURE 4.1 – Densité de puissance rayonnée par un bain d’électrons à une température de 2000 K dans un milieu 1D tel qu’une ligne coaxiale adaptée en impédance (rouge) et en espace libre 3D (noir). Les zones grisées correspondent aux gammes d’énergie accessibles pour la thermométrie de bruit (à gauche) et pour la mesure de rayonnement thermique visible et proche infrarouge (noir).

lumière par les excitations élémentaires de la matière (phonons, excitations collectives électroniques,...). Cette approche permet d’étudier ces excitations de basse énergie grâce à une spectroscopie dans le domaine du visible où les détecteurs sont de meilleure qualité. La spectroscopie Raman est une technique de premier plan pour caractériser des échantillons de graphène [88]. Le spectre Raman du graphène présente deux pics caractéristiques principaux nommés pic G et pic 2D respectivement à 1580 cm^{-1} et 2690 cm^{-1} (figure 4.2.a). On peut, par exemple, déterminer le nombre de couches de graphène sur SiO_2 à l’aide de la forme du pic 2D ainsi que du rapport d’intensité entre les pics G et 2D. Il est également possible de déterminer la quantité de défauts dans le graphène par l’intensité du pic D qui apparaît vers 1340 cm^{-1} dans les échantillons fortement diffusifs. Ce pic est en effet causé par une diffusion à trois corps photon/phonon/défaut et son intensité est donc proportionnelle à la quantité de défauts dans le graphène [89].

Dans le cas où on se situe à l’équilibre thermodynamique, la température de tous les modes de phonons est identique et on peut définir une température du bain de phonons T_{ph} . Dans le cas où uniquement certains modes de phonons participent à la relaxation d’énergie, on peut voir apparaître des effets de phonons chauds, c’est à dire que certains modes de phonons sont à des températures plus élevées que les autres. Dans ce cas, il faut affecter une température à chaque mode de phonons [90].

Grâce à la spectroscopie Raman, il est ainsi possible d’avoir accès à la température des modes de phonons optiques et même des modes de phonons acoustiques. Pour déterminer la température des phonons optiques, on peut mesurer

le rapport d'intensité des raies Stokes et anti-Stokes. L'intensité de la raie Stokes est telle que $I_S \propto 1 + n_r$, et celle de la raie Anti-Stokes telle que $I_{AS} \propto n_r$ avec $n_r(T_{OP}) = (1 - \exp(-\hbar\Omega_{OP}/k_B T_{OP}))^{-1}$ le facteur d'occupation de Bose-Einstein du mode. Ainsi, on a $I_{AS}/I_S = \exp(-\hbar\Omega_{OP}/k_B T_{OP})$, ce qui permet d'accéder en principe à la température du mode. Il est cependant difficile expérimentalement de mesurer la température par cette méthode car l'intensité de la raie anti-Stokes est très faible pour des températures telles que $k_B T_{ph} \ll \hbar\Omega_{OP}$ avec Ω_{OP} l'énergie du mode de phonon. En effet, dans le cas du graphène $\Omega_{OP,g} = 200$ meV, ce qui correspond à une température de 2500 K environ. De plus, notre dispositif expérimental et l'épaisseur d'oxyde sur nos échantillons ne sont pas optimisés pour des mesures vers $\lambda = 480$ nm, longueur d'onde approximative du pic G anti-Stokes pour une excitation laser à $\lambda_{laser} = 532$ nm. Par ailleurs, l'efficacité du réseau du spectromètre est maximale autour de $\lambda = 1$ μ m. A 580 nm, elle est encore de 10% mais moins de 0.5% à 490 nm. Enfin, l'épaisseur d'oxyde utilisée maximise le champ au niveau du graphène par effet d'interférences pour une longueur d'onde de 570 nm, ce qui est favorable à la raie Stokes, mais pas à la raie anti-Stokes.

On peut cependant avoir accès à la température des phonons acoustiques en mesurant le déplacement et l'élargissement des pics G et 2D en fonction de la température. Cet effet est dû à un couplage anharmonique entre les bains de phonons acoustiques et optiques. Le décalage mesuré est estimé à -0.051 ± 0.008 cm^{-1}/K par Betz et al. pour le pic 2D [8] du graphène monocouche (figure 4.2.b). Des valeurs plus faibles de pente sont trouvées par d'autres groupes [91, 92], mais la pente augmente significativement avec le nombre de couches.

4.1.3 Échantillons

Les modes de phonons optiques de différents substrats usuellement utilisés tels que le SiO_2 (à partir de 59 meV), le BN (à partir de 102 meV) ou le SiC (à partir de 116 meV) possèdent des énergies inférieures à celle des phonons optiques intrinsèques du graphène (à partir de 160 meV). Comme expliqué dans la partie 2.3.2, l'extension spatiale hors du plan du diélectrique du champ électrique associé à ces modes polaires leur permet de se coupler avec les électrons du graphène.

Dans le but d'étudier le couplage entre le graphène et ces modes de phonons de surface, nous avons donc choisi d'étudier des échantillons de graphène sur SiO_2 . En effet, les phonons de surface possédant une énergie relativement basse, il sera plus aisé d'exciter suffisamment les électrons pour observer ce couplage.

Deux échantillons ont été fabriqués pour mesurer ce couplage avec les phonons selon les techniques présentées dans la partie 3.1. Nous avons réalisé un échantillon de graphène multicouche exfolié de 4×2 μ m sur 285 nm de SiO_2 avec des contacts en palladium de 80nm inséré dans un guide d'onde en Cr/Au de 5/150 nm. Cet échantillon sera appelé SiO_2 -1 par la suite. L'autre échantillon étudié est un échantillon de graphène CVD de graphene supermarket¹ de 15×15 μ m sur 1 μ m

1. <https://graphene-supermarket.com/Single-Layer-Graphene-on-Copper-foil-2inch.html>

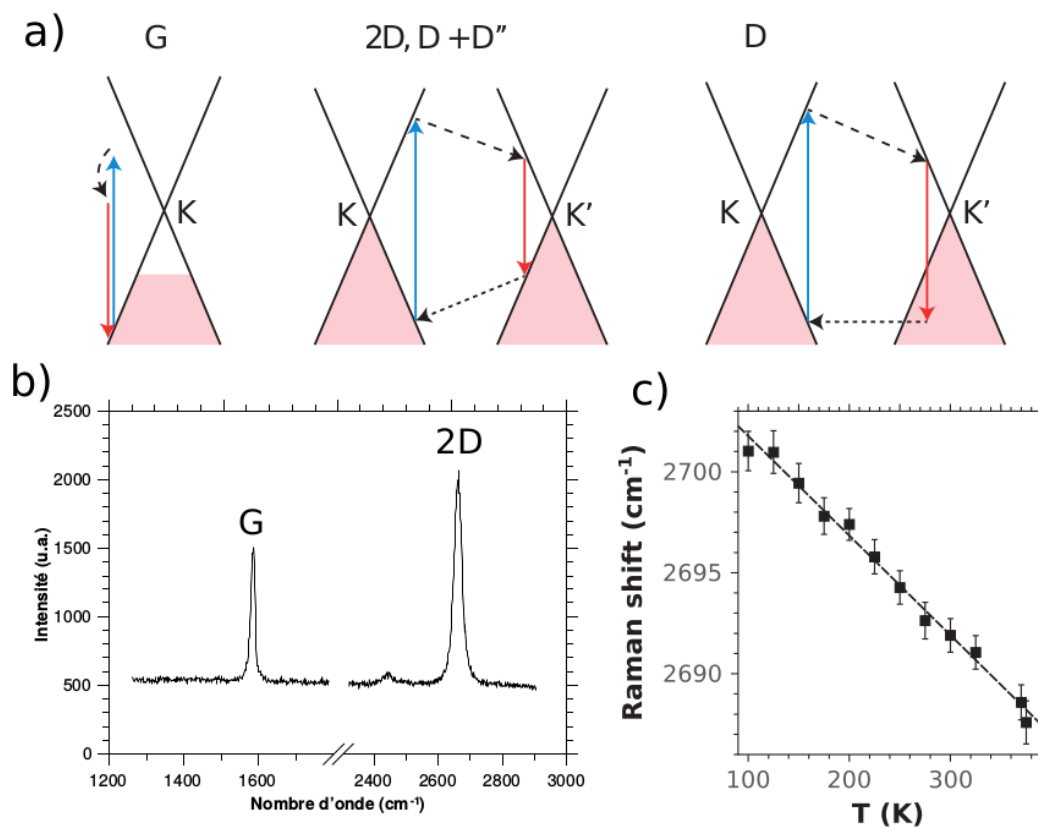


FIGURE 4.2 – a) Processus principaux responsables des pics Raman du graphène. Le processus à 1 phonon donne le pic G, un processus résonnant à deux phonons est responsable du pic 2D et un processus à 1 phonon assisté par défaut est responsable du pic D. b) Spectre Raman d'un échantillon de graphène monocouche sur SiO₂. c) Déplacement du pic 2D en fonction de la température (issu de Betz et al. [8])

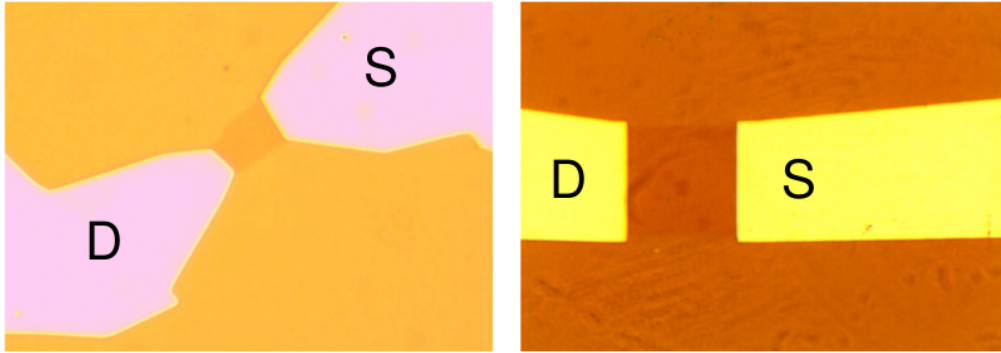


FIGURE 4.3 – Image des échantillons SiO_2 -1 (à gauche) et SiO_2 -2 (à droite). Ces échantillons sont respectivement un échantillon de graphène exfolié sur SiO_2 de $4\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ et un échantillon de graphène CVD de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$.

de SiO_2 avec des électrodes en Pd/Au de 80/80nm et un guide d'onde en Cr/Au de 2/200 nm. Cet échantillon sera appelé par la suite SiO_2 -2.

Ces deux échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman à température ambiante. L'asymétrie du pic 2D de SiO_2 -1 ainsi que le rapport entre les pics G et 2D nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'un échantillon multi-couches et d'estimer ce nombre à 3 ou 4 couches (estimation confirmée par le contraste optique). Concernant le graphène CVD, le pic 2D symétrique ainsi que le rapport des amplitudes A_{2D}/A_G nous permet d'affirmer qu'il s'agit bien d'une monocouche. Dans les deux cas, on peut noter qu'il s'agit d'échantillons de bonne qualité étant donné l'absence de pics de défauts (pic D) de mobilité estimée $\mu = 2000\ \text{m}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

4.1.4 Modélisation du couplage électrons-phonons

Dans cette partie, nous allons proposer des résultats issus d'une évaluation numérique des intégrales du modèle théorique de Viljas et Heikkila [13] présenté dans la partie 2.2 pour le graphène monocouche.

On peut, dans le cas du graphène monocouche, simuler la contribution de chaque processus au refroidissement du bain d'électrons à une température T_e . On se place dans le cas typique d'un échantillon de graphène monocouche de mobilité $2000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ avec une densité de porteurs $n = 1 \times 10^{12}\ \text{cm}^{-2}$. On choisit le potentiel déformation $D = 10\ \text{eV}$ [8, 29, 93, 94], un libre parcours moyen électronique typique $k_F l = 3$ [11]. Pour les phonons optiques, on utilise l'énergie du mode de phonon en bord de zone de Brillouin à $\hbar\Omega_{op} = 160\ \text{meV}$ et les phonons de surface de haute énergie du SiO_2 à $\hbar\Omega_{SPP} = 160\ \text{meV}$. En effet, les SPP de basse énergie correspondent à une polarisation orthogonale au plan du graphène et, ainsi, se couplent mal aux électrons de conduction. On considère, pour simplifier les calculs, que le bain de phonons reste froid, c'est à

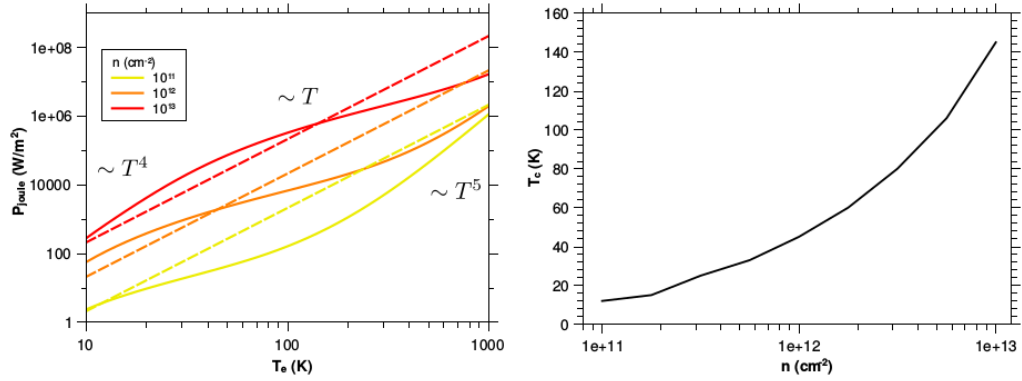


FIGURE 4.4 – A gauche : Comparaison entre les puissances dissipées par les phonons acoustiques et les supercollisions en fonction de la température électronique pour différents dopages. Les lignes pleines correspondent aux modes acoustiques et les tirets aux supercollisions. A droite : Température de croisement T_c entre le régime des phonons acoustiques et des supercollisions en fonction du dopage.

dire $T_{ph} \ll T_{el}$.

Cette simulation considère différents canaux de dissipation thermique : la diffusion thermique suivant la loi de Wiedemann et Franz, la diffusion par les phonons acoustiques par des processus directs ou assistés par des défauts (supercollisions), ainsi que la diffusion par les phonons optiques intrinsèques et les phonons de surface du substrat et donnent une bonne image des différents régimes que nous pouvons identifier avec notre dispositif expérimental.

4.1.4.1 Compétition entre phonons acoustiques et supercollisions

Dans le régime de basse température ($T_e < 100$ K), on observe que les supercollisions dominent la dissipation thermique pour des températures aussi basses que 10 K pour les faibles dopages et inférieures à 100 K pour les plus forts dopages atteignables avec une grille en SiO_2 (figure 4.4). La température séparant les deux régimes tend à augmenter fortement avec le dopage. On pourra donc identifier les deux processus en jouant sur la tension de grille de l'échantillon.

4.1.4.2 Compétition entre supercollisions et phonons optiques

Dans le régime de plus haute température ($T > 100$ K), le processus dominant la relaxation d'énergie devient le couplage entre les électrons et les phonons de surface (SPP) à des températures aussi basses que 100 K. On s'attend à ce que ce processus soit plus efficace que la dissipation par les phonons optiques intrinsèques du graphène qui ne domine les supercollisions qu'à partir de 200 K. Il est intéressant de noter que la dissipation par les phonons optiques dépend faiblement

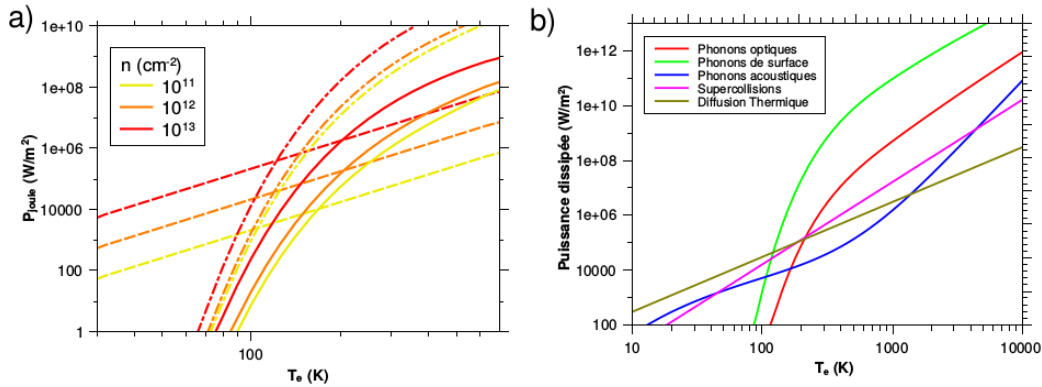


FIGURE 4.5 – a) Comparaison entre la dissipation par supercollisions (tirets), SPPs (traits pointillés) et phonons optiques (traits pleins) en fonction de la température du bain d'électrons pour différents dopages en considérant $T_{ph} = 4$ K. b) Comparaison des différents canaux de relaxation pour une température $T_{ph} = 4$ K pour un dopage $n = 1 \times 10^{12}$ cm⁻².

du dopage, au contraire des supercollisions dont la puissance varie proportionnellement au dopage, et qu'on peut ainsi identifier plus facilement la limite entre les deux régimes en travaillant à faible dopage (1×10^{12} cm⁻¹)

Il est important de noter que ces simulations sont réalisées en considérant un bain de phonons froids. Il est possible que ce ne soit plus le cas dans les régimes de forte puissances. Les puissances dissipées seront alors largement sur-estimées.

On s'attend donc à ce que la diffusion thermique domine à basse température et à ce que les phonons de surface dominent très rapidement à des températures aussi basses que 100K et limitent la température électronique à 200K dans la gamme de puissance accessibles à notre dispositif expérimental (quelques 1×10^9 W/μm⁻²).

4.2 Résultats expérimentaux

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur les échantillons SiO₂-1 puis SiO₂-2. Nous avons placé l'échantillon SiO₂-1 dans le cryostat Janus et nous avons polarisé l'échantillon avec des tensions drain-source V_{ds} allant de 0 à 4V. Nous avons mesuré simultanément la résistance Drain-Source, le rayonnement du corps noir ainsi que le décalage des pic Raman et le bruit Johnson-Nyquist pour chaque V_{ds} .

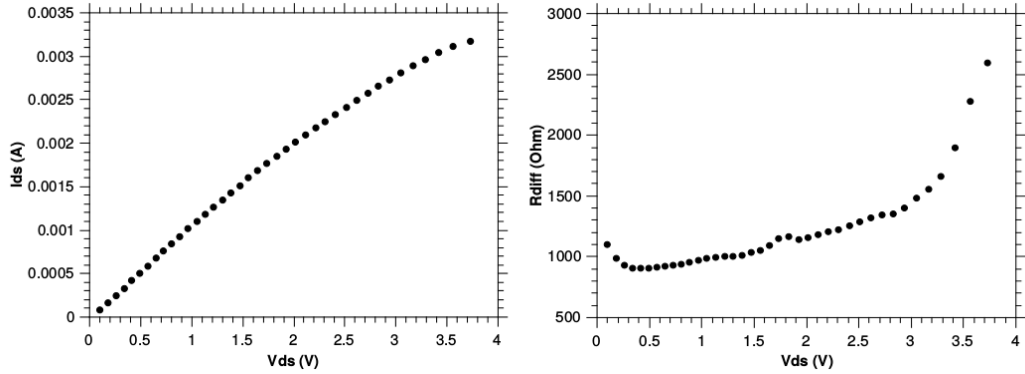


FIGURE 4.6 – A gauche : Caractéristique courant-tension de l'échantillon SiO₂-1. A droite : Résistance différentielle obtenue par dérivée numérique.

4.2.1 Courant continu

4.2.1.1 Caractérisation I-V

Dans un premier temps, nous avons caractérisé l'échantillon SiO₂-1 en courant continu en mesurant l'évolution de sa résistance pour V_{ds} variant de 0 à 4 V. La caractéristique $I(V)$ de notre échantillon (figure 4.6 gauche) présente un caractère sous-linéaire pour les fortes tensions. De cette courbe, nous avons extrait par dérivée numérique la résistance différentielle (figure 4.6 droite). On remarque que la résistance différentielle baisse d'abord pour des faibles tension (jusqu'à 0.3 V) avant de remonter. La baisse de résistance différentielle à basse tension est attribuée à une légère chute de tension associée à la mauvaise qualité du contact palladium-graphène [22]. La remontée, quant à elle, est liée à la saturation de vitesse électronique dans le graphène due à la diffusion par les phonons optiques (intrinsèques ou de surface) [22]. Il ne nous a pas été possible d'effectuer des mesures de courbe de transfert car la grille n'était pas fonctionnelle. Cependant, en mesurant le dopage d'un autre échantillon de la série, nous avons pu déterminer que la densité de porteurs était d'environ $n \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

On peut tenter d'estimer la vitesse de saturation ainsi que l'énergie des modes de SPP responsables de la saturation avec la méthode détaillée dans le chapitre 5. Cependant, nous n'avons pas pu faire varier le dopage sur notre échantillon, ce qui réduit fortement la précision de cette méthode. En considérant un dopage $n \sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, on obtient $\hbar\Omega = 150 \text{ meV}$, ce qui est du même ordre de grandeur que l'énergie des modes de SPP du SiO₂, mais aussi que les phonons intrinsèques du graphène. L'incertitude sur le dopage nous empêche de conclure sur le fait que cette saturation illustre un phénomène plutôt qu'un autre.

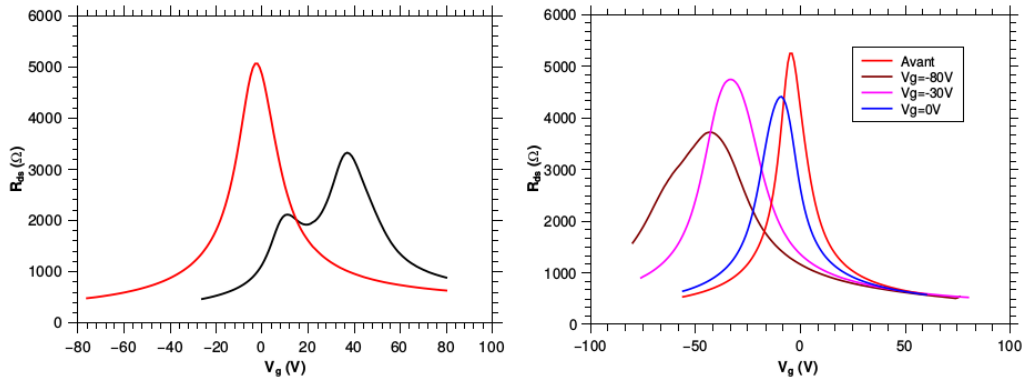


FIGURE 4.7 – Courbes de transfert obtenues après différentes conditions d’illumination. A gauche : En noir : Après $t_{las}=1\text{min}$ à $V_g=0\text{V}$ avec $d_{las}=1\mu\text{m}$ et $P_{las}=1\text{mW}$. En rouge : Après une illumination de 5 min avec $d_l=5\mu\text{m}$ et $P_{las}=25\text{mW}$. A droite : Courbes de transfert avant illumination, après 1 min à $V_g=-80\text{V}, -30\text{V}, 0\text{V}$.

4.2.1.2 Influence du laser sur le dopage

Lorsqu’on excite optiquement un échantillon de graphène déposé sur SiO_2 [95] ou h-BN [96] avec un faisceau laser visible de puissance de l’ordre de 10 mW, il est possible de modifier le dopage de l’échantillon. Pour un échantillon refroidi à 4K, il est possible d’observer, après une illumination de quelques secondes, un déplacement du point de Dirac. Cet effet perdure plusieurs heures après l’illumination et disparaît lorsqu’on remonte en température. Cet effet est dû à l’excitation optique des charges piégées dans l’oxyde de grille qui vont migrer à l’interface graphène-oxyde sous l’effet de la tension de grille.

Nous avons souhaité vérifier si cet effet était mesurable sur nos échantillons de graphène sur SiO_2 . Pour ce faire, nous avons utilisé un échantillon de graphène sur SiO_2 de $4\times 4\mu\text{m}$ de graphène monocouche exfolié sur SiO_2 avec une grille fonctionnelle (cet échantillon a grillé pendant les mesure fort champ) de graphène que nous avons illuminé avec un laser Nd-YAG doublé en fréquence à 532nm. Après une illumination de 120 s à une puissance de 1 mW focalisé en un spot de $1\mu\text{m}$ à $V_g=0\text{V}$, la courbe de transfert présente un double point de Dirac à $V_{d1}=0\text{V}$ et $V_{d2}=40\text{V}$. En effet, on ne crée des charges que sur la zone illuminée par le laser, ce qui a pour effet d’induire une inhomogénéité de dopage sur l’échantillon. Le spot a été élargi à $5\mu\text{m}$ pour couvrir l’intégralité de notre échantillon et la puissance laser augmentée à 25mW. Il nous a été possible d’obtenir à nouveau un point de Dirac unique en $V_d=0\text{V}$.

Nous avons ensuite cherché à déterminer s’il était possible de contrôler la position de ce point de Dirac en modifiant la valeur de la tension de grille pendant la durée de l’illumination. Nous avons illuminé pendant une minute à 25mW

alors que nous appliquons des tensions de grille de $V_g = -80, -30$ et 0 V et nous avons ensuite mesuré la courbe de transfert (figure 4.7 droite). Nous observons un déplacement du point de Dirac de telle sorte que le point de Dirac après illumination se rapproche de la tension de grille utilisée pendant l'illumination ($|V_g - V_d|$ diminue). Le phénomène s'explique par le piégeage de charges créées par excitation optique dans les défauts du diélectrique qui viennent modifier localement le potentiel chimique du graphène [95]. Il faut également noter que le dopage photo-induit ne semble pas être homogène sur l'échantillon comme en témoigne l'élargissement du point de Dirac pour les fortes tensions de grille. Cet effet peut durer plusieurs heures après l'illumination.

Il faudra donc faire attention pendant les mesures Raman à ne pas utiliser une puissance de laser trop importante pour éviter de modifier durablement les propriétés électroniques de l'échantillon. Pour cela, il est possible d'augmenter le temps d'intégration utilisé pour les spectres Raman. Le décalage des pics Raman du graphène dépendant du dopage [97], l'utilisation d'un faisceau laser de faible puissance est indispensable pour effectuer des mesures précises de température de phonons.

Cet effet étant plus faible pour des laser de plus faible énergie [95], un autre moyen de minimiser cette effet consiste à utiliser un laser de plus grande longueur d'onde (laser HeNe par exemple). Cependant, cela rend nécessaire de modifier l'épaisseur d'oxyde de grille utilisée.

4.2.2 Thermométries couplées

Le bruit de courant et le spectre du rayonnement thermique dans le domaine visible ont été enregistrés simultanément pour différents V_{ds} . Nous avons également effectué des mesures de spectroscopie Raman et en avons déduit une température du bain de phonons.

4.2.2.1 Régimes identifiés par thermométrie de bruit

Nous avons effectué des mesures de bruit thermique sur l'échantillon SiO₂-1 selon la méthode présentée dans le chapitre 3. Nous avons procédé à l'acquisition des spectres de bruit dans la gamme 0.1-2 GHz pour des tensions V_{ds} allant de 0 à 4 V sur l'échantillon, ce qui correspond à des puissances Joule montant jusqu'à 1.6×10^9 W m⁻². Ces spectres ont ensuite été traités selon la procédure expliquée dans la partie 3.2.2 pour en extraire la température électronique du système.

Basse température ($T_e < 250$ K) La courbe noire de la figure 4.8 (a) montre la puissance dissipée dans l'échantillon en fonction de la température du bain d'électrons. On peut observer différents régimes dans cette courbe. Tout d'abord, dans la gamme 0-200 K, on observe une loi en $P = \Sigma_{WF} T^2$ correspondant à la dissipation thermique par les contacts avec $\Sigma_{WF}^{mes} = 200$ W m⁻² K⁻². Or nous attendons

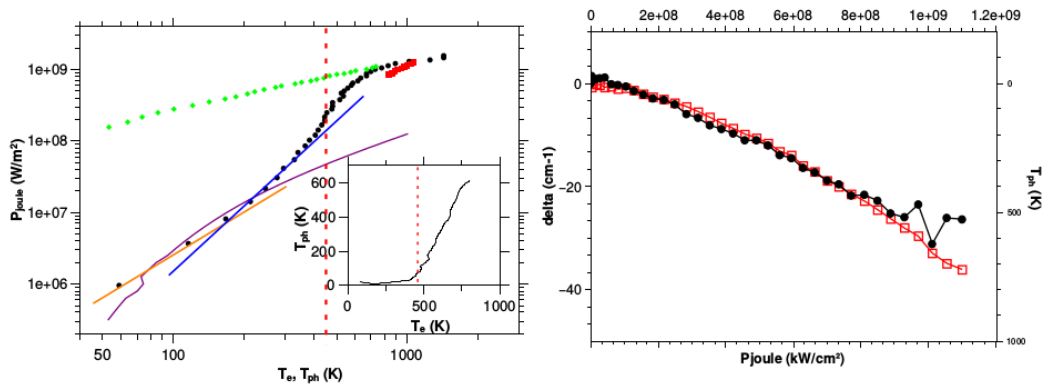


FIGURE 4.8 – A droite : Température électronique mesurée par thermométrie de corps noir (rouge) et thermométrie de bruit (noir) et température de phonons acoustiques déterminée par spectroscopie Raman (vert). Les droites orange et bleue correspondent respectivement à la dissipation thermique par Wiedemann-Franz et par supercollisions. La courbe violette correspond à la puissance diffusée par le bain des SPP du SiO₂ à une température moyenne T_{SPP} . Insert : Température des phonons en fonction de la température du bain d'électrons. Les lignes pointillées rouges correspondent aux seuil d'activation de la diffusion par les phonons optiques. A gauche : décalage des pics Raman G (en rouge) et moitié du décalage du pic 2D (en noir) en fonction de la puissance injectée dans l'échantillon. L'échelle de droite correspond à une estimation de la température associée au décalage du pic Raman tel que défini par Betz et al. [8].

un pré-facteur pour la loi de Wiedemann-Franz $\Sigma_{WF} = \frac{64k_B}{3e^2} \frac{1}{\rho L^2} = 20 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-2}$. Il est donc difficile d'associer le régime en T^2 à la seule diffusion électronique de type Wiedemann-Franz.

En fait, il s'agit d'un domaine de température où les calculs prédisent que le couplage aux polaritons de surface du SiO_2 domine (figure 4.5.b). Ces modes SPPs sont eux-même couplés au réservoir thermique à basse température soit directement au niveau des contacts métalliques soit par relaxation anharmonique vers les modes de vibration de volume du diélectrique. Nous proposons une estimation quantitative de la contribution des SPPs du SiO_2 à la conductivité thermique de l'échantillon dans ce domaine de température au paragraphe 4.2.2.2.

Température intermédiaire ($T_e < 450 \text{ K}$) Ensuite, pour une gamme située entre 200 et 400 K, nous observons un régime en $P = \Sigma_{sc} T^3$ caractéristique des supercollisions avec $\Sigma_{sc} = 1 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-3}$, en accord avec les observations de ce phénomène par Betz et al. [11] qui estiment cette valeur à $1 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-3}$ pour une densité de porteurs $n = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Cela signifie qu'il s'agit d'un échantillon assez diffusif, ce qui n'est pas étonnant pour du graphène sur SiO_2 . L'utilisation d'un substrat de BN peut permettre de réduire le désordre et donc la diffusion par les supercollisions pour mieux identifier les régimes de haute énergie, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Haute température ($T_e > 450 \text{ K}$) Au delà de 400 K, nous observons un régime de conduction thermique plus importante que celui des supercollisions (cf. pente du graphe de la Fig. 4.8 (a)). Si on compare cette température de seuil avec les simulations présentées précédemment, on observe qu'elle est compatible avec l'activation de la diffusion par les phonons optiques intrinsèques du graphène ($P = 1 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$ pour $T_e = 400 \text{ K}$). Cette température de seuil est trop élevée pour correspondre à l'activation de la diffusion par les SPP du SiO_2 , ces derniers ayant une énergie environ 5 fois inférieure aux phonons optiques intrinsèque du graphène. On peut donc s'étonner que la diffusion par les SPPs du SiO_2 soient apparemment absente de nos observations alors que les prédictions théoriques prévoient un couplage très fort des électrons du graphène avec ces modes SPP du fait de leur caractère polaire [86]. Nous proposons ici l'hypothèse que cette absence apparente dissimule en fait un couplage avec les SPPs très efficace qui résulterait en un équilibre thermique entre les électrons et les modes SPPs dès les basses températures (100 K). La puissance dissipée par ce couplage serait alors limitée par la capacité des SPPs à dissiper la puissance, soit au niveau des contacts soit en raison d'un temps de vie limité qui conduirait à une fuite vers les modes acoustiques du SiO_2 massif. Cette hypothèse est compatible avec le seuil de couplage e-SPP prévu par les simulations théoriques (Fig. 4.5); elle présenterait en outre l'avantage d'expliquer le désaccord quantitatif important (facteur 10) entre la loi de Wiedman-Franz et les mesures à basse température (régime en T^2) puisque l'excès de conduction thermique serait dû aux SPPs. Ce mécanisme

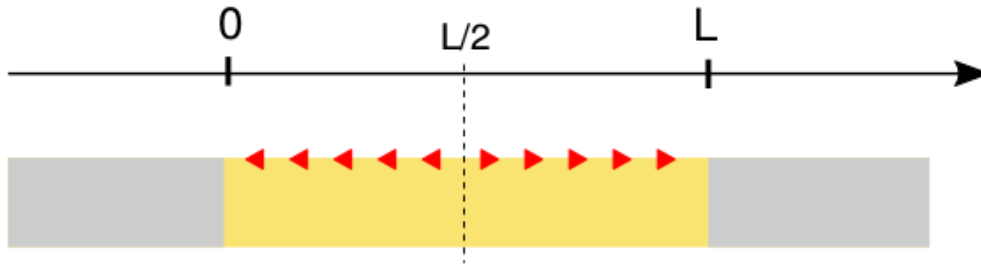


FIGURE 4.9 – Schéma de la géométrie considérée dans les calculs. On injecte une puissance P homogène sur l'échantillon dans les SPP. Cette puissance est rayonnée vers des contacts froids (en gris) et on détermine la température d'équilibre de ces SPP (flèches rouges) en fonction de la position sur l'échantillon. En raison de la symétrie en $L/2$, le calcul n'est effectué que sur la moitié de l'échantillon.

serait alors le mécanisme dominant jusqu'au déclenchement des super-collisions qui prendraient le relais à partir de 200 K.

Pour valider cette hypothèse, il faut montrer qu'un tel mécanisme est susceptible de conduire à une puissance dissipée en T^2 et que son efficacité surpasse celle de la conduction directe (WF) d'un facteur 10. C'est l'objet du modèle développé dans le prochain paragraphe.

Finalement, on observe au delà de 550 K environ, un régime où la conduction thermique diminue à nouveau (pente plus faible). Il faut noter que la température du bain de phonons commence à augmenter lorsque ce régime se met en place (insert de la figure 4.8 droite). Ce régime conduit, au delà de 750 K environ à une saturation de la puissance dissipée proportionnelle à T , concomitamment avec une convergence de la température des électrons (mesurée par thermométrie de bruit ou spectroscopie de rayonnement du corps noir) avec celle des phonons (déduite des mesures Raman). Dans cette limite la puissance dissipée par le couplage avec les phonons optiques est réduite par l'apparition d'un couplage inverse entre le réseau et les électrons (existence d'une population thermique de phonons optiques).

4.2.2.2 Modèle de diffusion thermique par les SPPs

Nous avons essayé d'estimer le flux de chaleur transporté par les SPPs vers les contacts dans la géométrie représentée sur la figure 4.9. Pour ce faire, nous utilisons le modèle développé par Ordóñez-Miranda et al. [40] pour estimer la conductivité thermique des SPP du SiO_2 . Nous considérons une couche mince de SiO_2 thermique de constante diélectrique $\epsilon_2 = \epsilon_R + i\epsilon_I$ et d'épaisseur d comprise entre deux couches de vide de constante diélectrique ϵ_1 .

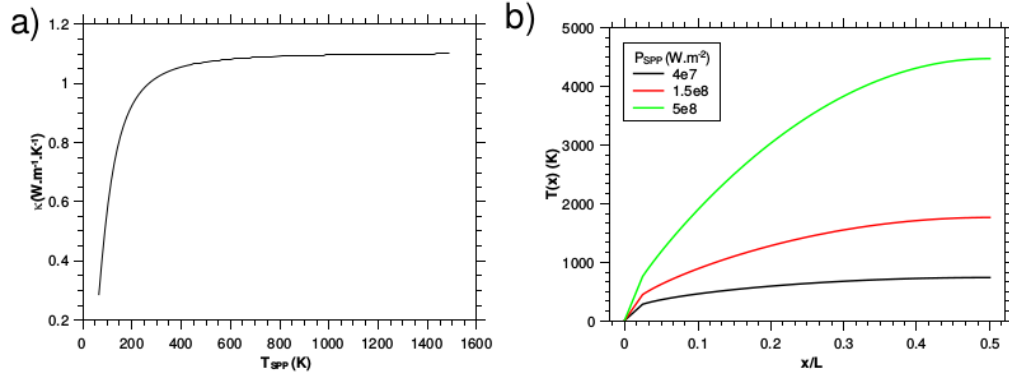


FIGURE 4.10 – a) Contribution des SPP à la conductivité thermique d’une couche mince de SiO₂ de 285 nm d’épaisseur à une température T_{SPP} b) Profils de température obtenus par résolution numérique de l’équation de la chaleur correspondants à trois puissances rayonnées.

L’équation de transport de Boltzmann donne l’expression de la contribution des SPP à la conductivité thermique dans le plan de la couche dans la direction le long du canal (noté axe z par la suite)

$$\kappa = \frac{1}{4\pi d} \int_0^\infty \hbar\omega\Lambda\beta_R \frac{\partial f_0}{\partial T_{SPP}} d\omega \quad (4.1)$$

avec f_0 la distribution de Bose-Einstein, T_{SPP} la température des SPP, β_R la partie réelle du vecteur d’onde β selon l’axe z et Λ le libre parcours moyen des SPP dans le matériau. La résolution des équations de Maxwell pour une polarisation TM (condition nécessaire à l’existence de polaritons de surface) permet de calculer β . Ordonez-Miranda et al. obtiennent alors

$$\begin{cases} \beta_R = \sqrt{\epsilon_1}k_0 \left[1 + \frac{\epsilon_1(k_0d)^2}{8} \left(1 - \frac{2\epsilon_1\epsilon_R}{|\epsilon_2|^2} + \frac{\epsilon_1^2(\epsilon_R^2 - \epsilon_I^2)}{|\epsilon_2|^4} \right) \right] \\ \beta_I = \sqrt{\epsilon_1}k_0 \frac{(k_0d)^2}{4} \frac{\epsilon_1^2\epsilon_I}{|\epsilon_2|^2} \left(1 - \frac{\epsilon_1\epsilon_R}{|\epsilon_2|^2} \right) \end{cases} \quad (4.2)$$

avec $k_0 = \omega/c$. Par ailleurs,

$$\Lambda = \frac{1}{2\beta_I} \quad (4.3)$$

A partir de là, nous obtenons la conductivité thermique des SPPs par intégration numérique de l’équation 4.1.

Une fois que nous avons obtenu la conductivité thermique, nous modélisons le refroidissement du bain de phonons par un modèle basé sur une équation de la chaleur 1D en régime stationnaire pour obtenir la relation entre la puissance Joule transmise aux SPP et leur température. Pour simplifier les calculs, nous

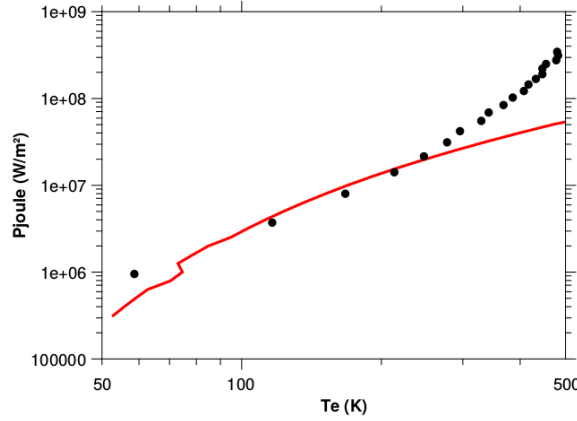


FIGURE 4.11 – Comparaison entre le calcul de la puissance dissipée par les SPP dans le cadre du modèle développé par Ordóñez-Miranda et al. (rouge) et les résultats expérimentaux (points noirs)

faisons l’hypothèse que la densité de puissance transmise au bain de SPPs est homogène sur l’échantillon et que les contacts refroidissent parfaitement, c’est à dire que la température des SPPs aux bords de l’échantillon est fixée à 4K.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(d\kappa(x, T) \frac{\partial T_{SPP}}{\partial x} \right) = P_{SPP}(T_{SPP}) \quad (4.4)$$

On résout ensuite numériquement cette équation avec comme conditions $(\partial T/\partial x)_{x=L/2} = 0$ et $T(x=0) = 4\text{K}$. On obtient un profil de température tel que montré en figure 4.11. Il suffit ensuite de moyenner la température sur l’échantillon pour obtenir la relation $P_{joule}(T_{SPP})$. Si on compare la courbe obtenue avec les résultats de thermométrie de bruit (figure 4.11), on remarque que les deux courbes sont assez similaires jusqu’à $T_e = 300\text{K}$.

Il est donc possible que la loi en T^2 que nous observons à basse température soit simplement liée au couplage électron-SPP. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait d’utiliser des techniques de microscopie optique en champ proche (SNOM) ou d’utiliser un réseau métallique pour pouvoir étudier en champ lointain le rayonnement thermique des modes de surface [98].

4.2.2.3 Température du bain de phonons

Comme expliqué plus tôt dans ce chapitre, il est possible de mesurer la température des phonons acoustiques en déterminant le décalage des pics Raman. Notre objectif est de déterminer si les effets observés sont des effets issus du couplage entre des électrons chauds et un bain de phonons froids ou s’il s’agit d’effets de phonons chauds. Ainsi, nous avons réalisé des spectre Raman de 10 fois 10s centrés sur les pics G et 2D avec un réseau 300 traits dans le spectromètre (ce

qui nous donne une résolution spectrale de 0.08 cm^{-1}) pour différentes valeurs de V_{ds} comprises entre 0 et 4 V.

Le décalage du pic G par rapport à $T_0 = 5 \text{ K}$ et la moitié du décalage du pic 2D sont présentés en figure 4.8 (b). Les températures correspondantes sont estimées en utilisant la calibration de $\delta_G = -0.051 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ effectuée par Betz et al. [8]. On obtient, dans la gamme de puissance $0-1.2 \times 10^9 \text{ W m}^{-2}$, une température de phonons montant jusqu'à 750 K. On remarque donc, en comparant avec la température électronique obtenue par thermométrie de bruit (figure 4.8), que pour des puissances $P_{joule} < 5 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$, on peut donc valider l'hypothèse d'un régime où le bain de phonons reste froid, mais pour des puissances supérieures à $1 \times 10^9 \text{ W m}^{-2}$, nous sommes obligés de tenir compte de la température des phonons du graphène.

4.2.2.4 Rayonnement thermique

Dans le même temps que les mesures de Raman et les mesures de bruit, nous avons effectué une mesure du rayonnement thermique issu de l'échantillon de graphène. Ces mesures ont été effectuées en même temps que les mesures de spectroscopie Raman, c'est à dire qu'un laser HeNe de puissance $P_{las} = 1 \text{ mW}$ était focalisé sur l'échantillon. Cela correspond à une puissance absorbée par l'échantillon de $5 \times 10^6 \text{ W m}^{-2}$. Nous pouvons ainsi négliger la contribution du laser à partir du moment où $P_{joule} > 5 \times 10^7 \text{ W m}^{-2}$. Nous avons ensuite moyenné 10 acquisition de 10 s pour obtenir les spectres bruts pour chaque valeur de la tension drain-source.

Les spectres bruts ont ensuite été traités en vue de tenir compte de la réponse du détecteur et de l'absorption des différents éléments du chemin optique. Nous avons divisé les spectres bruts par la réponse du détecteur donnée par le constructeur ainsi que par les transmissions des différents éléments du chemin optique. Il a également été nécessaire de tenir compte des effets d'interférences optiques à la surface du graphène. Ces effets d'interférences sont liés à la structure Si/SiO₂/graphène qui produit un effet de type Fabry-Pérot car la couche mince de SiO₂ est d'épaisseur comparable aux longueurs d'onde étudiées et va modifier le spectre d'émissivité du graphène [64].

Effets d'interférence Ces effets d'interférences sont liés à la structure Si/SiO₂/graphène qui produit un effet de type Fabry-Pérot car la couche mince de SiO₂ est d'épaisseur comparable aux longueurs d'onde étudiées et va modifier le spectre d'émissivité du graphène.

On considère maintenant un pétale de graphène déposée sur une hétérostructure Si/SiO₂. On peut déterminer la modification de l'absorption pour une épaisseur de SiO₂ $e_{SiO_2} = 285 \text{ nm}$ (figure 4.12). On note que, dans les conditions d'interférences destructives, le champ électrique s'annule au voisinage du graphène, ce qui réduit fortement son absorption, alors que, dans le cas d'interférences

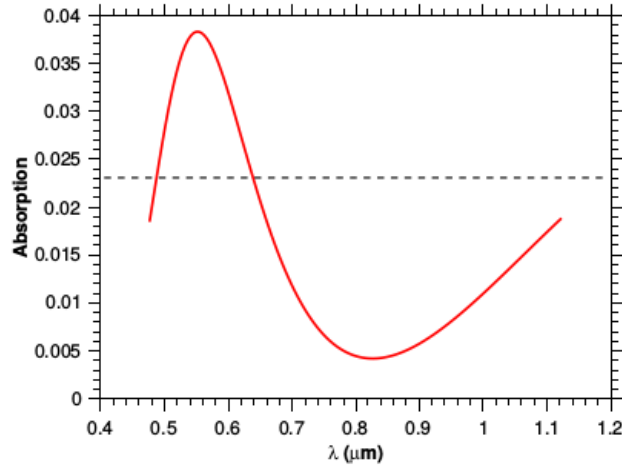


FIGURE 4.12 – Calcul de l’absorption d’une monocouche de graphène sur une hétérostructure composée de 300 μm de Si et 285 nm de SiO_2 . La ligne pointillée noire correspond à l’absorption d’une couche de graphène dans le vide.

constructives, elle est exaltée.

On peut voir l’absorption calculée de la couche de graphène si elle est posée sur 285 nm de SiO_2 en figure 4.12. On note qu’elle présente un maximum vers 550 nm et un minimum vers 800 nm. [64]

Température absolue Les spectres corrigés ont ensuite été ajustés avec une loi de Planck dans la gamme 1.54-1.9 eV :

$$L(\omega, T_e) = \frac{A}{2\pi^2 c^2} * \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right) - 1} \quad (4.5)$$

avec A un préfacteur dépendant de l’ouverture numérique de l’objectif de microscope indépendant de la fréquence. Quelques spectres obtenus sont présentés en figure 4.13 (gauche). Nous avons décidé de nous restreindre à la gamme des basses énergies ($\hbar\omega < 1.9$ eV) car le signal y est le plus important et les corrections de la chaîne de réponse sont moins précises pour les hautes énergies, notamment parce que la réflectivité du réseau diffractant la lumière sur la caméra CCD s’effondre à partir de 1.9 eV. Pour des puissances Joule injectées entre 7×10^8 et 1.3×10^9 W m^{-2} nous estimons, par cette méthode, les températures électroniques entre 830 et 1070 K. Pour des puissances plus faibles, le signal collecté est trop faible pour que nous puissions fournir une estimation fiable de la température électronique.

Il faut noter que ces mesures présentent une marge d’erreur assez importante. En effet, la pente peut être significativement modifiée par de légers changements dans le calcul de la fonction de réponse de la chaîne de mesure ou de légères

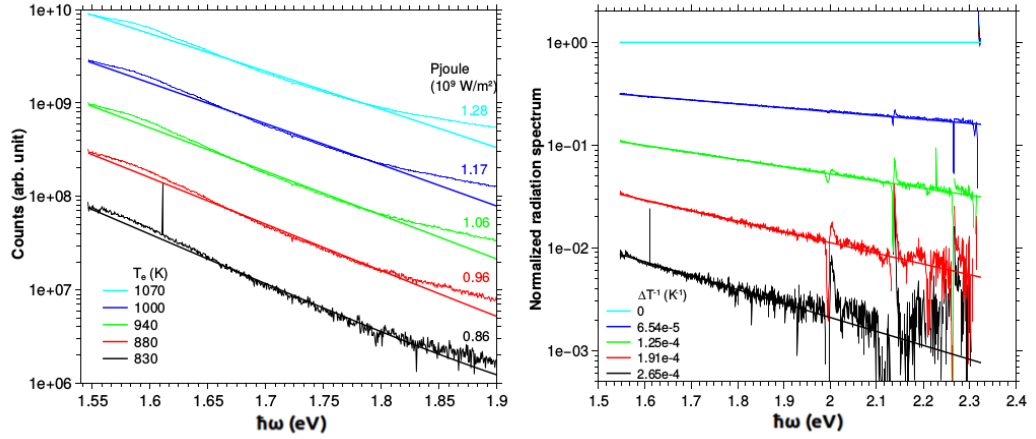


FIGURE 4.13 – Spectre d'émission du corps noir. A gauche : spectre corrigé de la réponse du dispositif de mesure et de l'absorption du graphène. La puissance joule est notée à droite. A droite : rapport des spectres sur le spectre bleu ciel.

modifications de l'alignement des optiques. Ainsi, nous souhaitons mettre en place une méthode plus précise pour déterminer la température de corps noir.

Température relative Nous pouvons obtenir une valeur relative de la température de corps noir nettement plus précise en nous affranchissant totalement des facteurs extérieurs modifiant le spectre. Pour ce faire, nous avons choisi de diviser tous les spectres par le spectre obtenu pour la puissance Joule la plus importante pour compléter cette approche. En effet, pour $\hbar\omega \gg k_B T_e$, le rapport de deux lois de Planck à des températures T_1 et T_2 nous donne :

$$L(\omega, T_1)/L(\omega, T_2) = \frac{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T_2}) - 1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T_1}) - 1} \approx \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B} \Delta T^{-1}\right] \quad (4.6)$$

avec $\Delta T^{-1} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$. En échelle semi-logarithmique, nous nous attendons à obtenir des droites. Quelques spectres ainsi que leur ajustement avec la loi sur la gamme 1.54-2.3 eV sont présentés en figure 4.13 (droite). Les ajustements de ces spectres ne nous donnent que la valeur relative de la température électronique par rapport à la température de référence. Pour que cette méthode donne une estimation précise de la température électronique, il est nécessaire de disposer d'un corps noir à une température parfaitement calibrée qui puisse être substitué à notre échantillon pour obtenir un spectre de référence.

Nous avons essayé de réaliser un corps noir en déposant une couche mince de tungstène sur un substrat de Si/SiO₂ qui serait chauffé par effet Joule à l'instar d'une lampe à incandescence. Nous espérons pouvoir calibrer la température de notre filament en plaçant notre échantillon dans un four et en mesurant ses variations de résistance. Cependant, il est difficile d'obtenir des mesures précises de

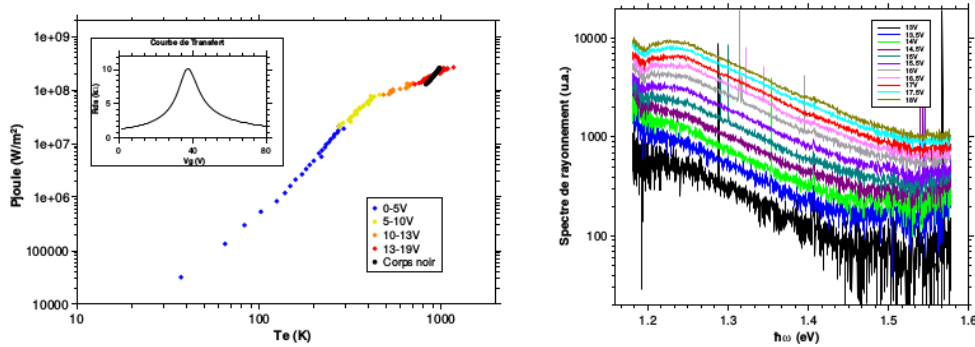


FIGURE 4.14 – Mesures couplées de thermométrie de bruit (à gauche) et de rayonnement thermique (à droite) réalisés sur l'échantillon SiO₂-2 à $V_g = 0$ V. L'insert correspond à la courbe de transfert de l'échantillon.

résistance pour des température de quelques 1000 K sans un dispositif parfaitement adapté (câbles isolants thermiques, mesure 4-points ...) C'est pourquoi nous n'avons pu correctement calibrer notre chaîne de mesure.

Nous pouvons quand même essayer d'attribuer des valeurs approchées pour une des courbes et vérifier que nous obtenons des valeurs consistantes avec la méthode précédente. Si nous utilisons la valeur de température du spectre à $1.28 \times 10^9 \text{ W m}^{-2}$ avec la méthode précédente, nous obtenons des valeurs de température similaires à $\pm 10\%$. L'ensemble des températures électroniques déterminées par cette méthode est visible en figure 4.8 (a). On peut également noter que ces valeurs sont similaires à celles mesurées par thermométrie de bruit.

4.2.3 Comparaison avec un échantillon de graphène CVD de grande taille

Nous avons également utilisé ce dispositif expérimental pour effectuer des mesures préliminaires sur un échantillon de graphène CVD de grande taille (SiO₂-2).

Nous avons étudié une gamme de puissances de 1×10^5 à $2 \times 10^8 \text{ W m}^{-2}$ et obtenu des températures électroniques montant à 1000 K. Pour la gamme 13-18 V, nous avons mesuré simultanément le rayonnement thermique entre 1.15 et 1.57 eV et nous en avons déduit une température électronique par la méthode présentée précédemment. Nous obtenons une fois de plus des températures similaires avec celles obtenues par mesure de bruit thermique (figure 4.14).

Pour les basses températures ($T_e < 400\text{K}$), nous observons, comme sur l'échantillon SiO₂-1, une transition entre un régime en $P \propto T^2$ et un régime en $P \propto T^3$ caractéristique des supercollisions. Le régime de T^2 présente un préfacteur Σ_{WF}^{mes} cinq fois plus faible que pour l'échantillon SiO₂-1. Cela peut s'expli-

quer par la différence d'épaisseur d'oxyde. En effet, en comparant les contributions des SPP à la conductivité thermique de l'oxyde pour différentes épaisseurs, on observe que $\kappa(0.285\mu m) \simeq 35\kappa(1\mu m)$ en utilisant la méthode décrite précédemment. Ainsi, si on compare les conductivités thermiques linéiques, on obtient $\kappa^*(0.285\mu m) \simeq 5\kappa^*(1\mu m)$. Par ailleurs, le préfacteur associé aux supercollisions est identique dans les deux cas. Cependant, il est difficile d'en déduire quoi que ce soit concernant la quantité d'impuretés, les formules n'étant pas les mêmes pour les monocouche et multicouche.

La principale différence entre les deux échantillons est qu'on observe une saturation en $P \propto T$ à partir de $T_e = 400$ K alors qu'elle n'apparaît qu'après l'activation de la diffusion par les phonons optiques intrinsèques dans le cas de l'échantillon SiO₂-1. Dans le régime de saturation en T les préfacteurs sont, pour SiO₂-1 et -2 respectivement $\Sigma_{sat,1} = 1 \times 10^6$ W m⁻² K⁻¹ et $\Sigma_{sat,2} = 2.5 \times 10^5$ W m⁻² K⁻¹. Cet écart d'un facteur 4 peut s'expliquer en partie par la différence de nombre de couches. En effet, la conductivité thermique intrinsèque du graphène monocouche est deux fois plus importante que celle du graphène 4 couches [99]. Cependant, le graphène 4 couches est environ 4 fois plus épais donc sa conductivité thermique linéique est deux fois supérieure. Par ailleurs, la conductivité thermique du graphène, à basse température ($T < 100$ K), diminue quand la quantité de défauts augmente [100]. Il est possible qu'il y ait un effet similaire à haute température et nous nous attendons à ce que la quantité de défauts soit plus importante pour un échantillon de graphène CVD que pour du graphène exfolié, donc que sa conductivité thermique soit plus faible. Notons néanmoins qu'il n'y a en revanche pas de différence flagrante sur la puissance évacuée par les SCs entre les deux échantillons alors que ce mécanisme est lui aussi lié à la concentration de défauts. Néanmoins, la nature des défauts impliqués dans les deux mécanismes n'est pas nécessairement la même.

4.2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la signature d'un nouveau régime de relaxation à haute énergie que nous avons associé au couplage entre les électrons et les phonons optiques intrinsèques du graphène grâce à des mesures couplées de thermométrie de bruit et de spectroscopie Raman. Il est intéressant de noter que nous n'observons pas la trace du couplage entre les électrons et les SPPs sur cet échantillon. Nous attribuons cela au fait que la conductivité thermique de ces modes de surface est très faible pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 100 nm. Nous avons également pu vérifier la pertinence de la température de bruit mesurée à fort champ à l'aide de mesures d'émission thermique dans le domaine visible.

Ces effets ont été mis en évidence dans un échantillon fortement diffusif en l'absence de grille permettant de moduler la densité de porteurs. Nous souhaitons maintenant observer des échantillons de graphène sur un substrat plus adapté à

CHAPITRE 4. ÉTUDE DU COUPLAGE ÉLECTRON-PHONON OPTIQUE PAR MESURES COUPLÉES

la réalisation de transistors haute fréquence (le h-BN, par exemple) avec, cette fois, un effet de grille. L'étude des mécanismes de relaxation dans un échantillon de graphène sur BN sera l'objet du prochain chapitre.

5

REFROIDISSEMENT PAR ÉMISSION DE PHONONS POLARITONS HYPERBOLIQUES DANS LE GRAPHÈNE BICOUCHE SUR BN

Sommaire

5.1	Méthodes expérimentales	90
5.1.1	Présentation du dispositif expérimental	90
5.1.2	Caractérisation de l'échantillon	92
5.1.3	Mesures de résistance DC	93
5.2	Résultats expérimentaux	95
5.2.1	Saturation de courant	95
5.2.1.1	Modèle de saturation de courant	95
5.2.1.2	Analyse de la saturation	98
5.2.2	Relaxation d'énergie dans le régime diffusif	101
5.2.3	Transport dans le régime Zener Klein	102
5.2.3.1	Effet Tunnel Zener-Klein	102
5.2.3.2	Régime de conduction Zener-Klein	104
5.2.4	Relaxation par les modes hyperboliques et émission super-planckienne	106
5.2.4.1	Présentation théorique	107
5.2.4.2	Borne supérieure du rayonnement thermique vers les HPP	108
5.2.4.3	Estimation de l'admittivité de l'environnement	109
5.2.4.4	Estimation de l'émissivité de l'hétérostructure dans la limite de la conductivité locale	110
5.2.5	Régimes de rayonnement	110

5.2.5.1	Régime Wiedemann-Franz à basse température	112
5.2.5.2	Régime super-Planckien	112
5.2.5.3	Haute température et régime hyper-Planckien	112
5.2.6	Caractérisation de la relaxation dans le régime de conduction Zener-Klein	113
5.3	Conclusion	114

Le refroidissement du bain d'électrons dans une bicouche de graphène s'effectue par conduction thermique via les interactions électron-électron ainsi que par l'émission de différents types de phonons intrinsèques ou de surface. Le premier phénomène se produit par refroidissement du bain d'électrons à travers des contacts électriques froids et est régi la loi de Wiedemann-Franz. Dans les échantillons de graphène diffusifs, la forte densité d'impuretés exalte la relaxation par diffusion électron-phonon-impureté (supercollisions) et celle-ci domine alors le refroidissement à haute température [10–12, 32].

La situation est différente dans le cas d'échantillons de graphène de haute mobilité. En effet, la réduction du nombre d'impuretés va diminuer la contribution des supercollisions au refroidissement. Le régime de faible polarisation sera donc un régime où la conduction thermique sera dominée par sa contribution électronique (type Wiedemann-Franz). A forte polarisation, le transport électronique sera principalement assuré par un mécanisme de tunnel Zener-Klein [101]. Dans ce mécanisme, on verra apparaître l'équivalent d'un mécanisme de pompage électronique qui générera une distribution hors équilibre thermique. On montrera que la principale voie de relaxation de ces électrons de haute énergie se fera à travers les phonon-polaritons hyperboliques (HPPs) du substrat h-BN. [102–104]. Ces modes hyperboliques décrits plus en détail dans la partie 2.3.3 sont des modes couplés de phonons et de photons dans les bandes de reststrahlen (RS) de diélectriques polaires fortement anisotropes (comme le h-BN). Le caractère hyperbolique de leur relation de dispersion a pour effet d'augmenter radicalement la densité de modes, ce qui conduit à une conductivité thermique accrue par rapport aux modes de surface de type SPP.

Ce chapitre porte sur l'étude d'un échantillon de graphène bicouche haute mobilité sur hBN qui permet l'étude des phénomènes de transport tunnel Zener-Klein et de transfert énergétique entre les électrons et les modes hyperboliques du substrat.

5.1 Méthodes expérimentales

5.1.1 Présentation du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est le cryostat à immersion présenté dans la section 3.3.1. Les différents échantillons utilisés comportent deux électrodes permettant d'effectuer simultanément des mesures radio-fréquence et d'appliquer une tension

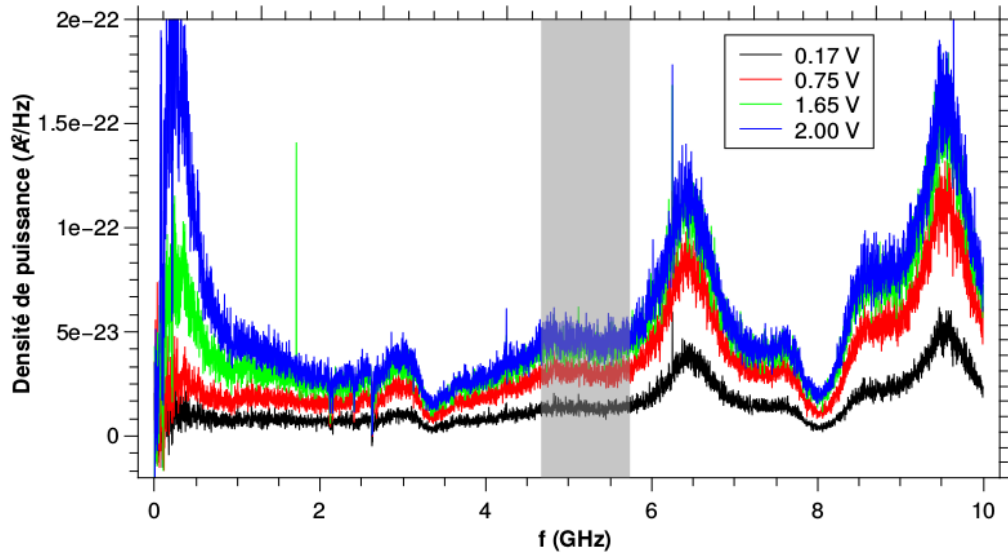


FIGURE 5.1 – Spectre de bruit de l'échantillon BN-1 pour 4 tensions drain-source différentes à $V_g = 0V$. La zone grisée correspond à la gamme de fréquence utilisée pour déterminer la température électronique de l'échantillon

drain-source ainsi qu'une électrode de grille permettant de contrôler le dopage du graphène. A l'aide de la mesure du courant circulant dans l'échantillon pour une tension drain-source donnée, on déduit la résistance électrique de celui-ci.

Le signal hyperfréquence amplifié est envoyé vers un oscilloscope permettant l'acquisition d'un spectre de bruit entre 0 et 18 GHz. A l'aide du procédé présenté dans la section 3.2.2 et du spectre brut obtenu, on calcule le spectre de bruit de l'échantillon qui est présenté en figure 5.1. On s'attend à obtenir la somme d'un bruit thermique et d'un bruit de scintillation, donc le spectre devrait être la somme d'un bruit en $1/f$ et d'un bruit blanc. La contribution du bruit en $1/f$ est bien observable pour les basses fréquences et croît avec la tension drain-source. Les différents creux et bosses (à 3.3, 6.5, 8 et 9.5 GHz) sur le spectre de bruit sont associés à des résonances identifiées dans le porte-échantillon que nous utilisons et qui seront corrigées à l'avenir. Pour éviter que la mesure de bruit soit impactée par ces résonances, nous avons décidé d'utiliser la valeur moyenne de la densité spectrale de bruit entre 4.8 et 5.8 GHz pour calculer la température électronique de l'échantillon. En effet, à plus basses fréquences, le bruit en $1/f$ va perturber les mesures et les résonances à plus haute fréquences ne nous permettent pas d'utiliser une bande de fréquence assez grande pour extraire la température de bruit de notre spectre.

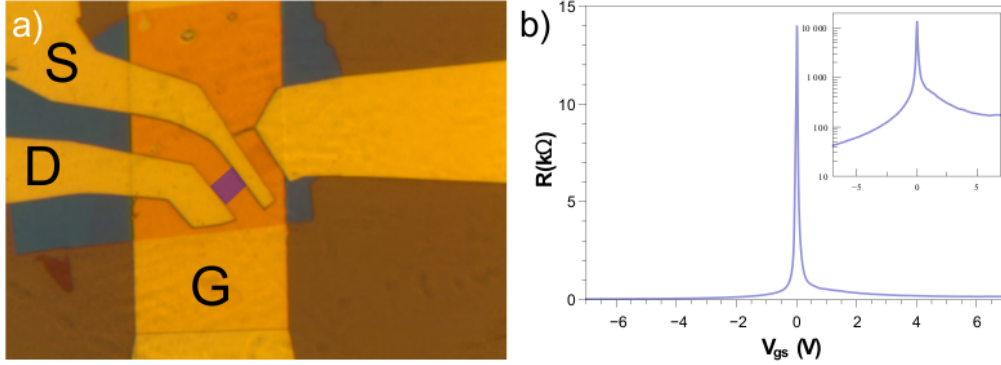


FIGURE 5.2 – a) échantillon de graphène sur BN étudié dans ce chapitre (BN-1). Le canal de graphène situé entre le drain (D) et la source (S) est mis en évidence en violet. L'électrode dorée sous le canal constitue la grille (G). b) courbe de transfert de l'échantillon BN-1 (insert : même courbe en échelle semi-log).

5.1.2 Caractérisation de l'échantillon

L'échantillon étudié, qu'on appellera BN-1 par la suite, est un échantillon fabriqué par exfoliation d'une bicouche de graphène sur un morceau de BN de 23 nm d'épaisseur déposé sur une grille en or au Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics dans l'équipe de Guangyu Zhang. Nous avons ajouté des contacts de 80 nm de palladium et 80 nm d'or et un guide d'onde coplanaire pour pouvoir effectuer des mesures radiofréquence. Les dimensions du canal de graphène sont $L \times W = 4 \times 3 \mu\text{m}$.

Nous avons mesuré la courbe de transfert de l'échantillon pour V_g compris entre -8 et +8 V pour une tension drain-source de 10 mV (figure 5.2). Nous avons ensuite utilisé la formule

$$R_{ds}(V_g) = R_{contact}(V_g) + \frac{L/W}{n(V_g)e\mu} \quad (5.1)$$

avec

$$n(V_g) = \sqrt{\left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{l_{BN} e} (V_g - V_d) \right]^2 + n_0^2} \quad (5.2)$$

la densité de porteurs dans le graphène, $R_{contact}$ la résistance des contacts, L et W les dimensions de l'échantillon et μ la mobilité des porteurs dans l'échantillon [22]. Nous utilisons une fonction sigmoïde centré en V_d pour modéliser l'asymétrie des résistances de contact entre le régime de dopage d'électrons et de trous : $R_{contact} = R_0 + R_c \{1 + \exp[a(V_g - V_d)]\}$ comme préconisé par Wilmart et al. [105]. Cette asymétrie est due à une différence de transmission de l'interface graphène-métal pour les dopages positifs et négatifs [106]. Nous utilisons ensuite l'équation 5.1 pour estimer la mobilité de notre échantillon à $\mu = 30\,000 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$

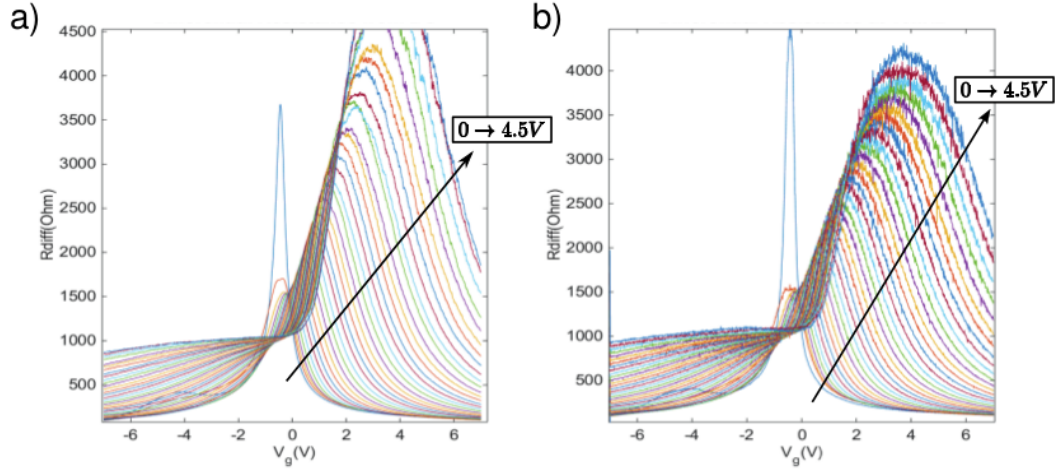


FIGURE 5.3 – Courbe de transfert différentielles de l'échantillon BN-1 à $T_0 = 4$ K pour V_{ds} compris entre 0 et 4.5 V. La figure (a) représente la résistance différentielle calculée numériquement par dérivation de la caractéristique $I(V)$ et la figure (b) est la valeur de R_{diff} mesurée à l'aide d'un lock-in à 10 kHz.

avec un dopage résiduel $n_0 = 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Il s'agit donc d'un échantillon de haute mobilité comparativement aux échantillons de graphène sur SiO_2 précédemment étudiés qui présentaient une mobilité de seulement $2000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Le nombre de couches de graphène de notre échantillon (2 couches) a été déterminé par des mesures d'effet hall quantique [3].

5.1.3 Mesures de résistance DC

Nous avons effectué des mesures de résistance différentielle $R_{diff} = \frac{\partial V_{ds}}{\partial I_{ds}}(V_g, V_{ds})$ pour V_g allant de -7 à +7V et V_{ds} allant de 0 à 2.5V. Dans un premier temps, nous nous sommes assurés que R_{diff} était indépendant de la fréquence, la résistance différentielle étant nécessaire à la détermination de la température électronique à partir des spectres de bruit. Q. Wilmart a montré que, pour un échantillon de graphène, la résistance différentielle était identique à 10 kHz et à 1 GHz [22]. Nous avons donc décidé de mesurer la résistance différentielle de notre échantillon à 10 kHz à l'aide d'un lock-in et nous sommes assurés qu'elle était similaire à la résistance différentielle extraite numériquement par dérivation de la caractéristique I-V (figure 5.3).

Ces courbes de transfert présentent un décalage du point de Dirac avec l'augmentation de la tension drain-source. Cet effet est plus visible sur une cartographie 2D (figure 5.4.b) Ces effets sont liés au potentiel électrostatique induit par la polarisation asymétrique de l'échantillon et est détaillé dans le chapitre 1. Pour un échantillon de graphène bicouche de mêmes dimensions que notre échantillon

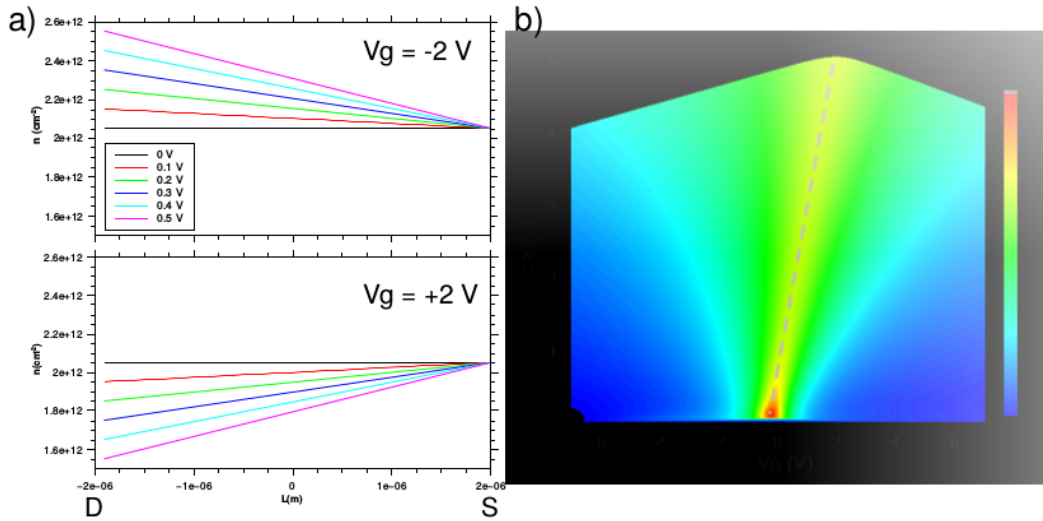


FIGURE 5.4 – A gauche : simulation d'un profil de dopage à température nulle pour l'échantillon BN-1 pour différents V_{ds} à $V_g = -2\text{ V}$ et $V_g = 2\text{ V}$. Les porteurs sont des électrons pour les V_g positifs et des trous pour les V_g négatifs. A droite : Profil de résistance en fonction de V_{ds} et V_g . La courbe en pointillés d'équation $V_{ds} = 2V_g$ met en évidence le décalage du point de Dirac en fonction de V_{ds} .

de graphène bicouche, le profil de dopage est présenté en figure 5.4.a. On observe que le dopage moyen de l'échantillon va varier avec la tension drain-source et provoquer, pour des tensions V_{ds} positives, un décalage du point de Dirac vers les tensions V_g positives. Ainsi, le dopage moyen de l'échantillon vaut, d'après la formule 2.27

$$\langle n(x) \rangle = \frac{1}{1 + 1/\epsilon_c} (V_g - V_{ds}/2) \quad (5.3)$$

Pour travailler à dopage constant, nous devons donc appliquer une tension de grille $V_g = V_g^0 + V_{ds}/2$. Pour notre échantillon, le maximum de la résistance (et ainsi le dopage minimum) est bien situé à $V_g - V_{ds}/2 = cst$.

Sur la figure 5.3, nous observons également de fortes variations de la résistance de l'échantillon en fonction de la tension drain-source. Ces effets non-linéaires ont déjà été observés à fort champ électrique dans des transistors en graphène [22, 52, 90, 107]. Les interprétations usuelles de ce phénomène de saturation reposent sur l'ouverture de nouveaux canaux d'interaction e-ph à forte polarisation [22, 51]. Nous allons présenter, dans la suite de ce chapitre, une analyse quantitative du phénomène en nous basant à la fois sur les courbes I-V et sur la thermométrie de bruit pour identifier les différents phénomènes associés à ce comportement.

5.2 Résultats expérimentaux

Nous avons décidé d'étudier conjointement les mesures de saturation de courant et de thermométrie de bruit. Pour cela, nous avons étudié le comportement de notre échantillon entre $V_{ds} = 0$ et 5V à dopage constant. Cela correspond à une puissance Joule comprise entre 0 et $3 \times 10^9 \text{ W m}^{-2}$. Les principaux résultats sont présentés en figure 5.5. Des mesures pour des échantillons de graphène monocouche et tri-couche sur BN ont également été effectuées et sont présentées en figure 5.7. Nous détaillerons par la suite les résultats obtenus sur l'échantillon de graphène bicouche, mais les mêmes phénomènes sont observés sur les échantillons monocouche et tricouche.

Sur les courbes $I(V)$, nous pouvons noter une saturation de courant qui commence à s'établir dans le régime de faible champ. Nous étudierons d'abord le régime de faible polarisation avant de proposer une explication pour les déviations au modèle à fort champ. Nous proposerons ensuite une explication des différents régimes observés en thermométrie de bruit en nous appuyant sur les résultats obtenus en étudiant les courbes de saturation.

5.2.1 Saturation de courant

Dans cette partie, nous souhaitons décrire le régime de saturation de courant observé à champ faible, c'est à dire la partie située à gauche de la ligne pointillée de la figure 5.5.a. Le phénomène de saturation de courant est un phénomène connu et déjà observé dans les nanotubes de carbone [51] et le graphène [52] et est associé à la diffusion des électrons de conduction par des phonons optiques (phonons optiques intrinsèques où phonons de surface du substrat). Nous allons, dans cette partie, présenter un modèle théorique simple avant de l'utiliser pour exploiter les données de saturation de courant afin d'en déduire l'énergie des modes de phonons mis en jeu.

5.2.1.1 Modèle de saturation de courant

Le modèle permettant de décrire la saturation est basé sur les modèles déjà développé pour expliquer le phénomène dans les nanotubes de carbone [51] et le graphène [34, 107]. On considère le cas d'électrons balistiques accélérés par un champ \mathcal{E} qui émettent un phonon dès qu'ils atteignent l'énergie $\hbar\Omega$. On peut alors facilement calculer la longueur de diffusion des électrons

$$l_{\Omega} = \frac{\hbar\Omega}{e\mathcal{E}} \quad (5.4)$$

La formule de Landauer [108] nous permet d'obtenir la conductance

$$G = \frac{2e^2}{h} MT \quad (5.5)$$

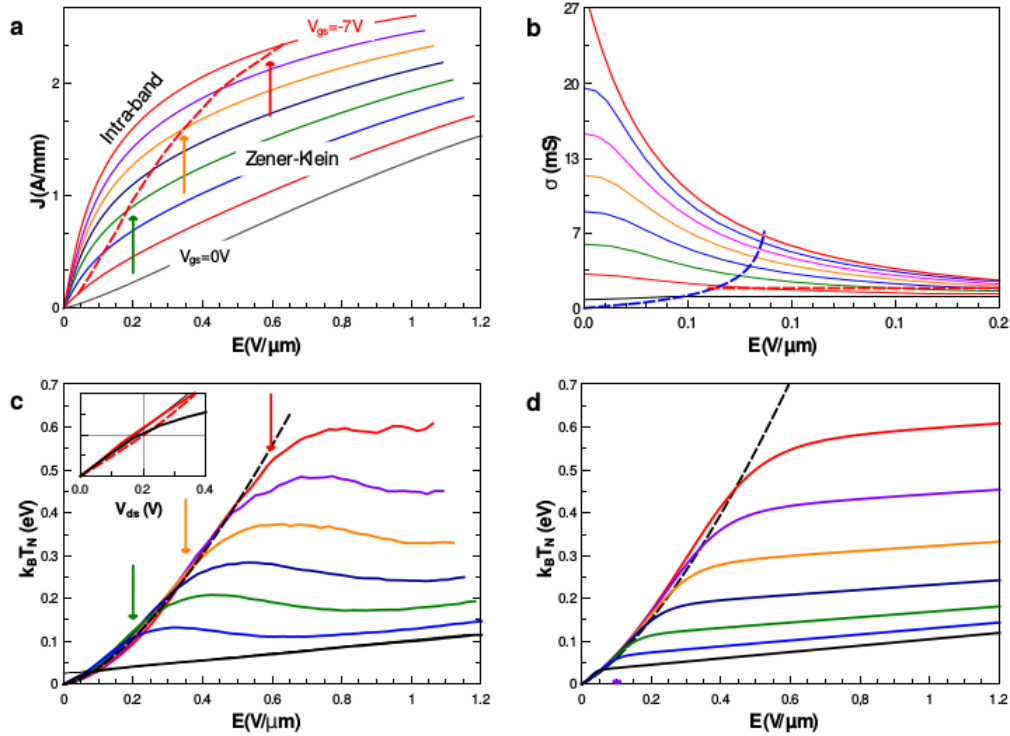


FIGURE 5.5 – a) Courbe de la caractéristique courant-tension dans le régime de dopage de trous. Les lignes pointillées correspondent au courant d’activation $J(\mathcal{E}_{ZK})$ pour différents V_g . b) Dépendance en champ électrique de la conductivité différentielle dans un régime de conduction intrabande. c) deux régimes de température électronique en fonction de la tension : un régime non-linéaire à faible champ décrit par un régime de refroidissement de type Wiedemann-Franz (Facteur de Fano de 0.125) et un régime de quasi saturation de la température avec des plateaux dépendant du dopage. Les différentes droites parallèles permettent de définir la tension V_{on} d’activation du refroidissement par HPP. L’insert est un zoom sur les bas dopages. d) Modélisation de $k_B T_N(V_{ds})$ à partir du modèle décrit dans le texte avec la diffusion de type Wiedemann-Franz à faible champ électrique et l’émission de HPP hors équilibre à fort champ électrique.

avec M le nombre de modes dans le canal et T la probabilité de transmission. On peut estimer $T = l_\Omega/(l_\Omega + L)$ avec L la longueur de l'échantillon. Dans le cas $L \gg l_\Omega$, on obtient alors $T \simeq l_\Omega/L$. Le nombre de modes, lui, vaut $M = g_v g_e 2\pi k_F W / (2\pi)^2 = 2k_F W / \pi$ avec W la largeur de l'échantillon, g_e la dégénérescence de spin et g_v le nombre de vallées. D'où

$$G_0 = \frac{4e^2}{h} \frac{k_F W}{\pi} \frac{l_\Omega}{L} \quad (5.6)$$

$$G_0 = \frac{4e^2}{h} \frac{k_F W}{\pi} \frac{\hbar\Omega}{eV_{ds}} \quad (5.7)$$

en considérant $V_{ds} = \mathcal{E}L$. Ce calcul mène alors à une densité de courant de saturation

$$J_{sat,0} = G_0 V_{ds} / W = \frac{4e^2}{h} \frac{k_F}{\pi} \frac{\hbar\Omega}{e} \quad (5.8)$$

On obtient alors une valeur de densité de courant de saturation indépendante du champ électrique appliqué d'où l'utilisation du terme de saturation de courant. La valeur typique de la densité de courant de saturation, si on considère les modes de surface de basse énergie vaut $\hbar\Omega_I = 100$ meV et un dopage $n = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ est $J_{sat,0} = 0.435 \text{ mA}/\mu\text{m}$.

Ce calcul nous permet de déterminer la vitesse de saturation v_{sat} comme définie dans le cas du modèle de Drude

$$J_{sat} = nev_{sat}$$

$$v_{sat} = \frac{2\hbar\Omega}{\pi\hbar k_F} \quad (5.9)$$

Dans le cas plus général où on considère un échantillon diffusif, on introduit une longueur de diffusion électronique

$$l_e = \frac{2}{\pi} \frac{\mu\hbar k_F}{e} \quad (5.10)$$

avec μ la mobilité de l'échantillon. Cette valeur prend en compte aussi bien les interactions électron-électron que la diffusion électron-phonon et électron-défaut. La règle de Matthiessen nous permet de déterminer la longueur de diffusion totale

$$\frac{1}{l_s} = \frac{1}{l_\Omega} + \frac{1}{l_e} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar\Omega} + \frac{e\pi}{2\mu\hbar k_F} \quad (5.11)$$

Nous utilisons ensuite la formule 5.7 pour obtenir

$$G = \frac{4e^2}{h} \frac{k_F W}{\pi} \frac{l_s}{L} \quad (5.12)$$

On en déduit une expression de la résistance

$$R = \frac{L}{Wne\mu} + \frac{h\pi}{4e^2k_FW} \frac{eV_{ds}}{\hbar\Omega} \quad (5.13)$$

Cela permet de calculer la conductivité différentielle

$$\sigma = \frac{ne\mu}{(1 + \mu\mathcal{E}/v_{sat})^2} \quad (5.14)$$

avec v_{sat} défini selon la formule 5.9. On peut noter qu'à faible dopage ($\mu\mathcal{E} \ll v_{sat}$) on retrouve la conductivité diffusive $\sigma = ne\mu$ et dans le cas $v_{sat} \ll \mu\mathcal{E}$, on retrouve le régime décrit par l'équation 5.8.

5.2.1.2 Analyse de la saturation

Nous allons maintenant analyser les données de saturation de courant. La figure 5.5.b montre la conductance différentielle à bas champ électrique ($\mathcal{E} \lesssim 0.3 \text{ V}/\mu\text{m}$). A faible champ, la conductivité est très élevée en raison de la forte mobilité et s'effondre ensuite rapidement. Les données expérimentales (figure 5.6) sont ajustées (pour $\mathcal{E} < 0.3 \text{ V}/\mu\text{m}$) avec la formule de la conductivité différentielle de la formule

$$\sigma = \frac{ne\mu}{(1 + \mu\mathcal{E}/v_{sat})^2} = \frac{\sigma(\mathcal{E} = 0)}{(1 + \mathcal{E}/\mathcal{E}_{sat})^2} \quad (5.15)$$

avec $\mathcal{E}_{sat} = v_{sat}/\mu$ le champ de saturation. Cela nous permet de déduire, à partir de $\sigma(\mathcal{E} = 0)$, une mobilité $\mu = 2.8 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ similaire à celle obtenue par la mesure de la courbe de transfert à faible champ électrique et une vitesse de saturation $v_{sat}(V_g) = 3-4 \times 10^5 \text{ m/s} \simeq 0.3 - 0.4v_F$.

En intégrant $\sigma(\mathcal{E}) = \partial J/\partial \mathcal{E}$, on obtient

$$J = J_{sat} \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E} + \mathcal{E}_{sat}} \quad (5.16)$$

avec

$$J_{sat} = \sigma(0)\mathcal{E}_{sat} = \frac{4e^2}{h} \frac{k_F E_{sat}}{\pi e} \quad (5.17)$$

nous permettant d'introduire une énergie de saturation E_{sat} telle que décrite dans la référence [107]

$$E_{sat} = \frac{\pi}{2} \hbar k_F v_{sat} \quad (5.18)$$

Cette énergie de saturation donne l'ordre de grandeur de l'énergie maximale que peut acquérir un électron de conduction selon le modèle de Drude avant d'être

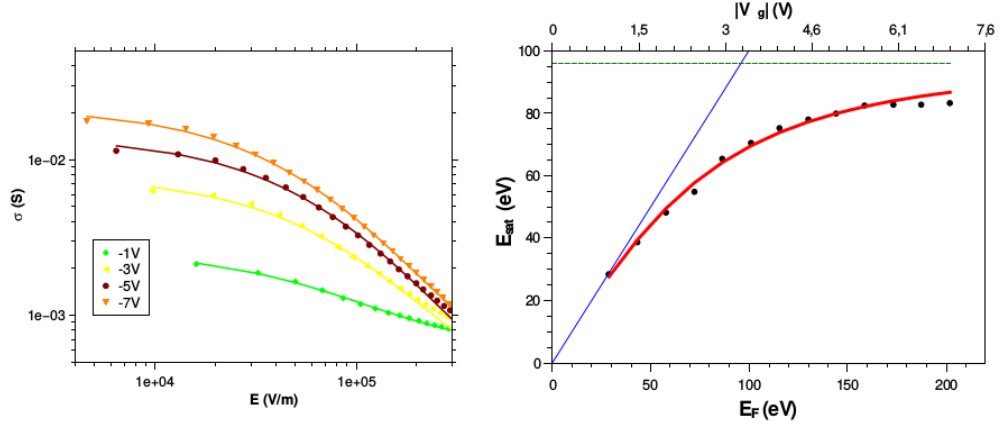


FIGURE 5.6 – Gauche : dépendance de la conductivité avec le champ électrique pour les faibles champs et leur ajustement par l'équation 5.15. Droite : dépendance par rapport à l'énergie de Fermi de l'énergie de saturation \mathcal{E}_{sat} et son ajustement par l'équation 5.19. Les droites bleues et vertes correspondent respectivement aux asymptotes à faible et fort dopage.

diffusé. La dépendance de E_{sat} avec l'énergie de Fermi suit la loi empirique

$$E_{sat}^{-2} = E_F^{-2} + (\hbar\Omega)^{-2} \quad (5.19)$$

avec $\hbar\Omega \approx 95 \pm 5 \text{ meV}$ obtenue par ajustement de la courbe $E_{sat}(E_F)$ (figure 5.6). A faible dopage, E_{sat} est limitée par l'énergie de Fermi. Ce phénomène s'explique par le fait que le nombre de porteurs est limité dans la bande de conduction. A fort dopage, on atteint un régime dans lequel $E_{sat} = \hbar\Omega$. On peut ainsi faire l'hypothèse qu'un mécanisme contraint l'énergie des porteurs dans une bande d'énergie de largeur $\hbar\Omega$. Ce phénomène est généralement associé à la diffusion par des modes de phonons optiques ou de phonons du substrat.

On peut noter que $\hbar\Omega$ se situe dans une gamme d'énergie similaire celle de la bande RS de basse énergie du h-BN suggérant que le couplage entre électron et HPP est le mécanisme dominant de la saturation de vitesse dans notre échantillon.

A plus forte polarisation, le modèle utilisé précédemment prédit que la conductivité va tendre vers une valeur nulle. Cependant, nous observons que les valeurs de conductivité tendent vers une valeur constante indépendante du dopage. Ce phénomène est observé aussi bien pour les échantillons multicouche que monocouche. Nous associons cette conductivité à un effet tunnel Zener-Klein que nous allons étudier par la suite plus en détail. Cette conductivité Zener-Klein $\sigma_{ZK} = 1 \text{ mS}$ est similaire aux conductivités résiduelles des échantillons de graphène tricouche ($\sigma_{ZK} = 2 \text{ mS}$) et monocouche ($\sigma_{ZK} = 1.2 \text{ mS}$).

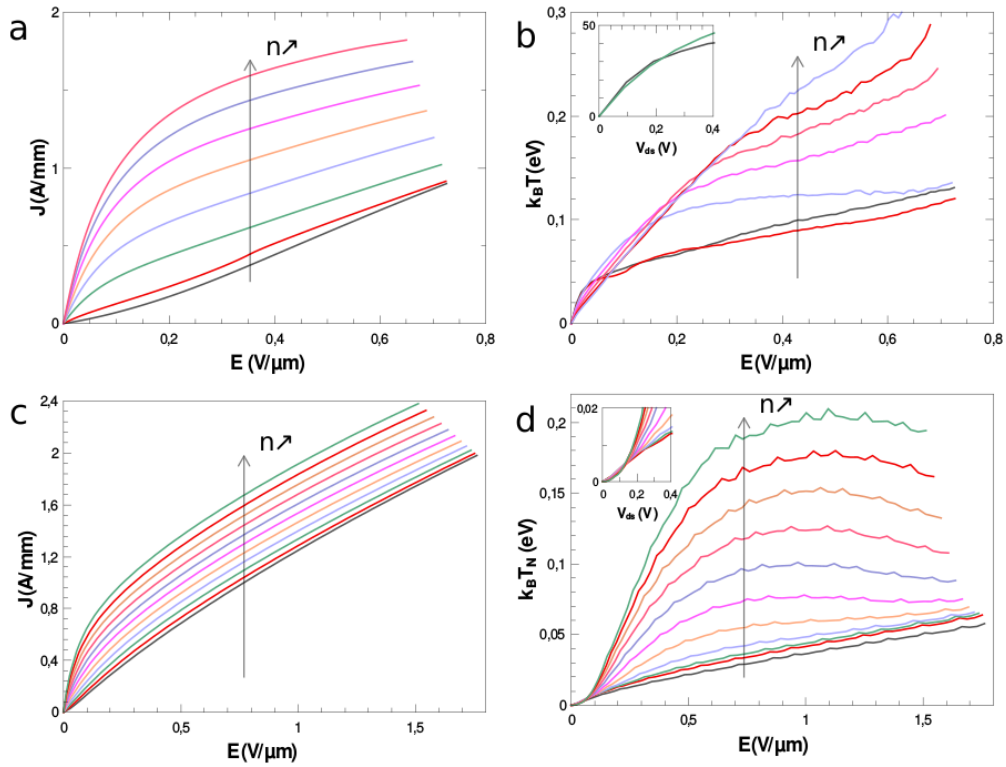


FIGURE 5.7 – Caractéristique courant tension (à gauche) non linéaire et température électronique (à droite) en fonction du champ électrique pour un échantillon de graphène monocouche sur BN de $10 \times 3.3 \mu\text{m}$ (en haut) et tricouche de $2 \times 2.5 \mu\text{m}$ (en bas). On peut noter que le régime de saturation de température est également observable sur l'échantillon tricouche et l'échantillon monocouche, même s'il est moins marqué à fort dopage sur ce dernier. On observe également une énergie d'activation $eV_{on} = 0.2 \text{ V}$ sur les deux échantillons.

5.2.2 Relaxation d'énergie dans le régime diffusif

Les courbes de thermométrie de bruit mettent en évidence un régime de relaxation où $T_e(V_{ds})$ présente un caractère sur-linéaire. Ce régime est atypique car la diffusion par les phonons acoustiques produit des comportements sous-linéaires, typiquement en $T_e \propto V_{ds}^{1/2}$ pour une diffusion à un phonon et en $T_e \propto V_{ds}^{2/3}$ pour les supercollisions. Pour un régime de diffusion thermique électronique de type Wiedemann-Franz, on s'attend à observer un régime $T_e \propto V_{ds}$ pour σ indépendant de V_{ds} . La sur-linéarité s'explique par la variation de la conductivité σ avec V_{ds} , ce qui a une répercussion directe sur la loi de Wiedemann-Franz. Nous pouvons donc ré-écrire la loi de Wiedemann-Franz (formule 2.49) en fonction d'une différence de potentiel V^* pour rétablir une loi linéaire $T_e \propto V^*$. Si on écrit la température en fonction de $V^* = \sqrt{P/\sigma}$, on obtient

$$k_B T_e / e = \mathcal{F} L \sqrt{\frac{P}{\sigma}} \text{ avec } P = J\mathcal{E} = IV_{ds}/LW \quad (5.20)$$

$$k_B T_e = e\mathcal{F} L V^* \quad (5.21)$$

avec \mathcal{F} un facteur numérique dépendant du profil de température $T(x)$ sur l'échantillon, et vaut, dans le cas 1D traité ici, $\mathcal{F} = \sqrt{3}/8 = 0.22$ [109]. On peut noter que dans le cas où $\sigma(T)$ décroît avec la température, on prédit bien un régime $T_e(V_{ds})$ sur-linéaire conforme aux observations expérimentales. Les données de thermométrie de bruit ont été retracées dans cette nouvelle forme et sont présentées en figure 5.8.b.

Ces données sont en accord avec une loi de type Wiedemann-Franz ; nous avons corrigé la puissance Joule totale en retirant la faible contribution $R_c I^2$ des résistance de contacts en prenant $R_c = 12 \Omega$. Cette résistance de contact R_c est extraite des courbes de transfert à faible polarisation. Les courbes à basse tension sont toutes regroupées sur la ligne décrivant le régime Wiedemann-Franz confirmant l'existence d'un mécanisme dominant en $T_e \propto V^*$ dans ce régime. Nous mesurons pour ce régime un facteur $\mathcal{F} = 0.12$. Pour les échantillons monocouche et tricouche, nous obtenons $\mathcal{F} = 0.1$. Ce régime ne peut être associé uniquement à la dissipation par un mécanisme de type Wiedemann-Franz. Nous souhaitons donc utiliser la formule 5.14 de la conductivité dans le cas de la saturation de courant pour ré-écrire la formule 5.21 et ainsi voir si nous pouvons prédire le comportement de notre échantillon. L'équation se met sous la forme

$$k_B T_e / e = \mathcal{F} V_{ds} \sqrt{1 + \mu \mathcal{E} / v_{sat}} \quad (5.22)$$

En choisissant une valeur moyenne $v_{sat} = 3.5 \times 10^7$ cm/s, nous pouvons reproduire le comportement de $T_e(V_{ds})$ observé dans notre expérience (figure 5.8.b). Notre modèle de diffusion de type Wiedemann-Franz associé à une saturation de courant causée par les modes hyperboliques du substrat décrit donc bien le comportement

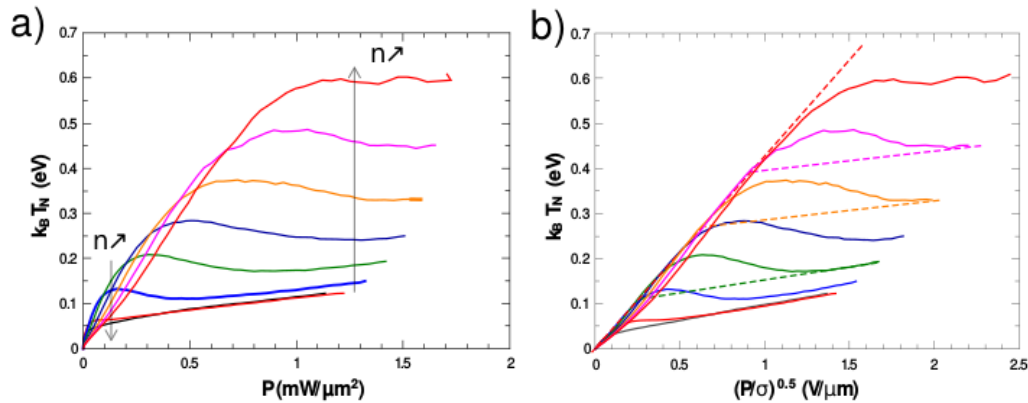


FIGURE 5.8 – a) Température de bruit mesurée en fonction de la puissance Joule. b) Température de bruit $k_B T_e$ en fonction de la tension caractéristique $V^* = \sqrt{P/\sigma}$. La droite pointillée rouge correspond à un facteur de Fano $\mathcal{F} = 0.12$ et la pente résiduelle des courbes correspond à un facteur de Fano $\mathcal{F} = 0.015$. L'intersection entre les deux asymptotes nous permet de définir une tension d'activation V_{on} .

observé sur notre échantillon.

5.2.3 Transport dans le régime Zener Klein

Dans cette partie, nous proposons une explication pour le courant résiduel dans les mesures de caractéristiques courant-tension à fort champ que nous associons à un courant tunnel interbande associé à l'effet Zener-Klein et nous donnons une analyse permettant d'estimer la valeur de ce courant tunnel.

5.2.3.1 Effet Tunnel Zener-Klein

L'effet Zener est un mécanisme bien connu dans les semi-conducteurs [110]. Il s'agit d'un mécanisme d'effet tunnel faisant passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction lorsqu'on applique un fort champ électrique. Dans le graphène, ce phénomène est associé au tunneling de Klein pour donner l'effet Zener-Klein tunnel.

Le fait que le graphène possède deux atomes par maille introduit un degré de liberté supplémentaire appelé pseudo-spin et usuellement noté $\vec{\sigma}$. A chacune des deux branches du cône de Dirac peut être associé un pseudo-spin $\pm \vec{\sigma}$. Dans le cas d'une quasi-particule incidente sur une barrière tunnel (figure 5.9.a), la conservation du pseudo-spin à l'interface p-n implique que la rétrodiffusion n'est pas possible. Ainsi, la quasi-particule passe de la bande de conduction à la bande de valence par effet tunnel avec une transmission parfaite à travers la barrière. Notons qu'il s'agit d'une description simplifiée du phénomène, le traitement complet

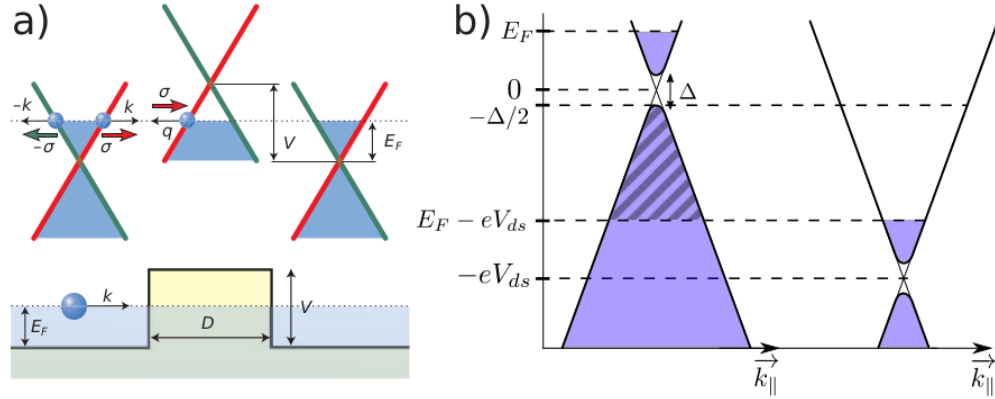


FIGURE 5.9 – a) Schéma explicatif du tunneling de Klein à travers une jonction p-n pour une barrière de potentiel d'amplitude V . Les branches verte et bleue correspondent respectivement aux pseudo-spins positif et négatif. (D'après Katznelson et al. [112]) b) Schéma de la conduction Zener-Klein dans un échantillon de graphène monocouche avec $\Delta = 22$ meV entre deux réservoirs auxquels nous avons appliqué une différence de potentiel eV_{ds} . Les deux positions représentées à droite et à gauche sont séparées par une distance l_{ZK} . La zone hachurée correspond à la zone où la conduction Zener est possible.

du phénomène est détaillé dans l'article de Allain et Fuchs [111].

Dans le graphène, ces deux effets peuvent être observés simultanément et donnent ainsi naissance à un effet appelé effet Zener-Klein tunnel. Il peut être mis en évidence uniquement dans les échantillons de graphène balistique ou faiblement diffusifs lorsque l'échantillon est polarisé avec un fort champ électrique.

Nous présentons maintenant rapidement le formalisme permettant de décrire l'effet Zener-Klein tunnel en nous inspirant de l'article de Vandecasteele et al. [101]. On décompose d'abord le vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{k}_{||} + \vec{k}_{\perp}$ avec $\vec{k}_{||}$ dans la direction du champ électrique et \vec{k}_{\perp} perpendiculaire au champ électrique. Pendant la propagation par effet tunnel, le vecteur d'onde \vec{k}_{\perp} est conservé. Ainsi, on peut travailler, dans un premier temps, à \vec{k}_{\perp} fixé avant d'intégrer. On observe la structure de bandes selon $\vec{k}_{||}$ de la figure 5.9.b avec un gap effectif $\Delta = 2\hbar v_F |\vec{k}_{\perp}|$ pour du graphène monocouche.

A partir de cette expression et de la figure 5.9.b, on peut déterminer la condition sur l'énergie des électrons pour qu'il y ait transmission tunnel. L'effet Zener-Klein est un effet interbande, nous ne considérons que la bande $[-eV_{ds}, 0]$. Par ailleurs, il faut que l'état initial soit occupé et que l'état final soit libre. Cette condition est réalisée dans la gamme d'énergie $[E_F - eV_{ds}, -\Delta/2]$. On peut ainsi noter qu'il faut que $eV_{ds} > E_F$ pour que cet intervalle soit non nul. Cela nous donne un seuil à partir duquel le courant Zener-Klein apparaît.

L'idée est ensuite utiliser le formalisme de l'approximation WKB appliqué à

l'effet tunnel pour calculer la probabilité de transmission [113]. On considère un échantillon de graphène monocouche. On détermine le vecteur d'onde WKB k_x à la position x du canal

$$k_x = \sqrt{\left(\frac{eVx}{\hbar v_F l}\right)^2 - k_\perp^2} \quad (5.23)$$

On l'utilise ensuite pour calculer la probabilité de transmission dans la zone interdite

$$\mathcal{T}_{ZK} = \exp\left[-2\text{Im} \int_{-\infty}^{+\infty} dx k_x\right] \quad (5.24)$$

Cette probabilité de transmission permet ensuite de déterminer la conductivité Zener-Klein avec la formule de Landauer.

$$G_{ZK} = \frac{2e^2}{h} \int \frac{dk_\perp}{2\pi} \int_{E_F - eV}^{E_F} \mathcal{T}_{ZK}(E, k_\perp, V) dE \quad (5.25)$$

Le calcul complet détaillé dans l'article de Vandecasteele et al. [101] dans le cas du tunneling Zener-Klein balistique donne une valeur de conductance Zener $\sigma_{ZK} \simeq 1 \text{ mS}/\mu\text{m}$ pour un échantillon de longueur $1 \mu\text{m}$ presque indépendant du dopage. Nous appliquons ensuite les principes de cette analyse à notre échantillon de graphène bicouche.

5.2.3.2 Régime de conduction Zener-Klein

Nous allons maintenant tenter de quantifier le courant tunnel à l'aide d'un modèle simple. En prenant en compte les phénomènes diffusifs, la longueur caractéristique sur laquelle un électron se déplace par effet tunnel, n'est plus la dimension de l'échantillon, mais une longueur l_{ZK} dépendant de la longueur de diffusion. Nous allons donc considérer un morceau de graphène de longueur l_{ZK} et le traiter comme une jonction p-n possédant un facteur de transmission α_{ZK} (figure 5.10). Le champ électrique \mathcal{E}_{ZK} à partir duquel le tunneling est possible s'écrit alors

$$\mathcal{E}_{ZK} = \frac{2E_F}{el_{ZK}} \quad (5.26)$$

Le passage d'électrons de la bande de conduction vers la bande de valence entraîne la création de paires électron-trou. Pour déterminer le nombre de paires électron-trou générées par tunneling Zener, nous utilisons la formule de Landauer-Büttiker pour une jonction p-n en graphène en vue d'estimer la conductance Zener-Klein [22] :

$$G = \frac{4e^2}{h} \frac{W k_F}{4\pi} \alpha_{ZK} \quad (5.27)$$

avec W la largeur de l'échantillon. Le facteur de transmission permet de rendre

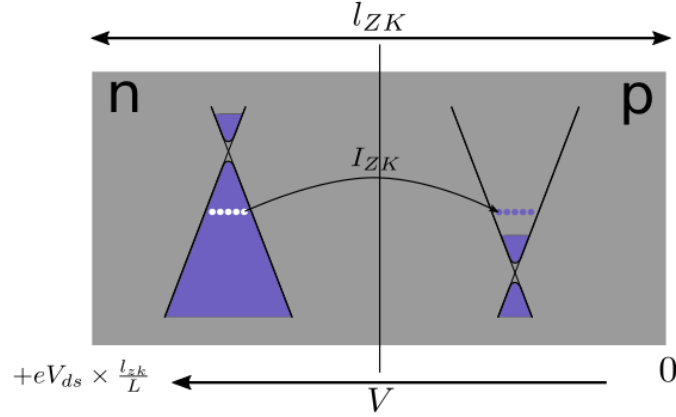


FIGURE 5.10 – Schéma de la jonction p-n considérée. Des trous et des électrons sont générés respectivement dans la partie dopée n (à gauche) et dans la partie dopée p (à droite) de la jonction par le courant Zener-Klein I_{ZK} . Une différence de potentiel effective $V = eV_{ds} \times l_{ZK}/L$ est appliquée aux bornes de la jonction.

compte que nous ne sommes pas dans le cas d'une jonction p-n abrupte. Pour déterminer la relation entre le courant tunnel et le taux de paires électron-trou généré, nous revenons à notre modèle de jonction p-n abrupte. Nous considérons que des trous sont générés dans la partie dopée n de la jonction (à gauche) et des électrons dans la partie dopée p de la jonction (à droite). Nous générons donc des paires électron-trou à un taux $\dot{n}_{e-h} \times l_{zk}/2 \times W$ avec \dot{n}_{e-h} la densité de paires électron-trou générées par effet tunnel par unité de temps et de surface. Nous pouvons associer cette génération de paires électron-trou à un courant Zener-Klein I_{ZK} depuis la zone dopée n vers la zone dopée p. Il faut considérer que la jonction ne laisse passer qu'une fraction α_{ZK} de particules. On obtient alors

$$I_{ZK} = \frac{1}{2} e \dot{n}_{e-h} l_{ZK} W \alpha_{ZK} = GV' \quad (5.28)$$

avec $V' = l_{ZK}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{ZK})$ la différence de potentielle effective de tunneling. V' correspond à la différence de potentiel appliquée entre les deux extrémités de notre morceau de graphène de longueur l_{ZK} à laquelle on a retranché la différence de potentiel nécessaire pour activer l'effet Zener-Klein. On obtient alors, à partir des équations 5.27 et 5.28 :

$$\dot{n}_{e-h} = \frac{ek_F}{\hbar\pi^2} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{ZK}) \quad (5.29)$$

et une conductivité différentielle

$$\sigma_{ZK} = \frac{4e^2}{h} \frac{k_F l_{ZK}}{4\pi} \alpha_{ZK} \quad (5.30)$$

En étudiant l'intersection du régime basse température avec l'asymptote à haute température, nous pouvons en déduire \mathcal{E}_{ZK} pour les différents dopages. Nous pouvons alors déterminer l'ordre de grandeur de l_{ZK} . On obtient, par exemple pour $n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $l_{ZK} \simeq 1 \mu\text{m}$ et pour $n = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, $l_{ZK} = 0.7 \mu\text{m}$. Par ailleurs, pour les faibles dopages, nous avons $\sigma_{ZK} \simeq cst \simeq 1 \text{ mS}$. Nous pouvons en déduire $\alpha_{ZK} \simeq 0.3$. Nous pouvons donc modéliser l'effet Zener-Klein dans notre échantillon par l'effet tunnel Zener-Klein à travers une jonction p-n de transmission $\alpha_{ZK} \simeq 0.3$.

5.2.4 Relaxation par les modes hyperboliques et émission super-planckienne

Dans cette partie, nous souhaitons expliquer le régime de relaxation observé à très fort champ que nous associons au rayonnement dans les modes hyperboliques du h-BN. Pour cela, nous proposons une analyse théorique permettant d'estimer le rayonnement des électrons du graphène dans les HPPs du BN pour ensuite les comparer aux résultats expérimentaux.

Le régime de relaxation à fort champ peut être décrit comme un rayonnement de corps noir dans un matériau hyperbolique comme le h-BN. Le rayonnement de corps noir en champ lointain est, en espace libre, contraint par le cône de lumière, c'est à dire que les vecteurs d'ondes sont limités par $k_{\parallel} \leq k_0 = \omega/c$. Cela limite fortement la puissance rayonnée. Dans le cas où la distance entre l'émetteur et un matériau diélectrique est inférieure à la longueur d'onde thermique $\lambda_T = \hbar c/k_B T$, l'émetteur peut se coupler avec les modes de surface du diélectrique. Dans ce cas, l'émission n'est plus contrainte par le cône de lumière mais par les vecteurs d'onde des modes de surfaces. Un couplage équivalent se met en place à faible distance avec les modes polaritoniques dans les matériaux hyperboliques comme hBN. Le propre de ces modes de type HPP est une relation de dispersion hyperbolique, ce qui permet l'émission de rayonnement thermique à des très grands vecteurs d'onde. Cela a pour effet d'augmenter fortement la puissance rayonnée qui peut alors être plus importante que la valeur prévue par la loi de Planck : ce régime est nommé régime super-planckien. L'objectif de cette partie est de présenter des éléments permettant d'estimer la puissance rayonnée par le bain d'électrons dans les modes hyperboliques en fonction de sa température et de comparer ces valeurs avec les résultats expérimentaux. Une représentation schématique du rayonnement à travers les HPPs est présentée en figure 5.11.a.

5.2.4.1 Présentation théorique

Le cadre de ce calcul est l'électrodynamique des fluctuations qui permet de calculer le rayonnement du corps noir en champ proche. L'idée derrière l'électrodynamique des fluctuations est d'ajouter un terme source fluctuant à la théorie de la réponse linéaire. Ce terme source permet relier les fluctuations de courant à la température par l'intermédiaire de la conductivité électrique grâce au théorème de fluctuation-dissipation. L'objectif final de ce calcul est d'obtenir l'expression générale associant la température de l'échantillon et la puissance rayonnée thermiquement dans les modes (hyperboliques) du substrat.

On peut ainsi écrire le courant \vec{J} sous la forme d'un terme associée à la réponse linéaire au champ électrique \vec{E} auquel s'ajoute un terme de courant de bruit \vec{J} tel que

$$\vec{J}(\omega, \vec{r}) = \iiint d^3r' \sigma(\omega, r') \vec{E}(\omega, r') + \vec{J}(\omega, \vec{r}) \quad (5.31)$$

avec $\sigma(\omega, r')$ la conductivité électrique non locale du graphène.

Les sources de bruit de courant \vec{J} créent un champ électromagnétique dans les matériaux environnant qui, eux-mêmes, agissent sur le matériau source. L'objectif est alors de calculer la puissance nette rayonnée des matériaux chauds vers les émetteurs froids. Pour calculer cette puissance rayonnée, nous avons besoin de calculer le flux du vecteur de Poynting \vec{R} à travers le diélectrique. Nous avons alors

$$P = \iint \vec{R} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{R} dV \quad (5.32)$$

Par ailleurs, en régime permanent, $\vec{\nabla} \cdot \vec{R} = -\vec{J} \cdot \vec{E}$. Nous souhaitons déterminer la valeur moyenne de la puissance rayonnée par notre échantillon. Pour cela, nous calculons la valeur moyenne de la divergence du vecteur de Poynting $p = -\text{Re} \overline{\vec{J} \cdot \vec{E}}$. Dans le cas de notre hétérostructure métal-BN-graphène, p s'exprime sous la forme

$$p = -\text{Re} \overline{(\vec{J} + \sigma \vec{E})^* \cdot \vec{E}} = \frac{\text{Re} Y}{|Y + \sigma|^2} \overline{\vec{J}^* \cdot \vec{J}} \quad (5.33)$$

où Y est l'admittivité de l'environnement. Le corrélateur courant-courant $\overline{\vec{J}^* \cdot \vec{J}}$ est donné directement par la théorème de fluctuation-dissipation [114]

$$\overline{\vec{J}^* \cdot \vec{J}} = \frac{1}{(2\pi)^3} F(\omega, T) (2\text{Re}\sigma) \quad (5.34)$$

avec $F(\omega, T) = \frac{\hbar|\omega|}{\exp[\hbar|\omega|/(k_B T)] - 1}$. D'où

$$p = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{2\text{Re}Y \text{Re}\sigma}{|Y + \sigma|^2} F(\omega, T) \quad (5.35)$$

Un facteur 2 vient du fait que nous comptons les modes TE et TM et non une seule polarisation. Nous exprimons alors l'intégrale (5.32) dans l'espace de Fourier et nous obtenons la puissance rayonnée par le graphène à travers le diélectrique

$$P = \iiint \frac{d\omega dk_x dk_y}{(2\pi)^3} F(\omega, T) M(\omega, k_x, k_y) \quad (5.36)$$

avec

$$M = \frac{4\text{Re}Y \text{Re}\sigma}{|Y + \sigma|^2} \quad (5.37)$$

l'émissivité non-locale avec Y l'admittivité du milieu environnant. L'émissivité $M(\omega, k_x, k_y)$ décrit le couplage entre les modes électroniques du graphène et les modes hyperboliques du substrat en fonction du vecteur d'onde. Sa valeur vaut entre 0 et 1 et dépend de la relation de dispersion des électrons du graphène et des HPP du substrat. Diverses méthodes présentées dans la littérature permettent d'aboutir à cette formule [102, 115, 116]. On peut alors noter que la puissance rayonnée est maximale lorsque l'adaptation d'impédance entre la source et l'environnement est presque parfaite (proche de 1) et qu'une large gamme de vecteurs d'onde k est accessible. La gamme de fréquence ω accessible est limitée par la température $k_B T$ de la source via le facteur F .

Pour estimer la puissance rayonnée, il faut encore connaître la conductance du graphène ainsi que l'admittivité de l'environnement.

5.2.4.2 Borne supérieure du rayonnement thermique vers les HPP

Le calcul exact de la puissance rayonnée dans le cadre du modèle présenté ci-dessus est difficile à achever essentiellement en raison de la difficulté à évaluer la conductivité non locale du graphène bicouche. Nous chercherons donc à obtenir dans un premier temps une borne supérieure de la puissance rayonnée dans le cas d'une adaptation d'impédance parfaite, ce qui permet de s'affranchir de la connaissance de la conductance du graphène et de l'admittivité de l'environnement. Cette puissance maximale nous servira ensuite de référence pour déterminer expérimentalement l'émissivité moyenne $M(T)$ par comparaison avec la puissance rayonnée expérimentale. Pour obtenir cette puissance maximale, nous utilisons la formule 5.36 en considérant le cas $M = 1$ dans toute la bande de Reststrahlen et en intégrant jusqu'à un vecteur d'onde de coupure moyen k_c défini ci-dessous. Ce vecteur d'onde correspond au vecteur d'onde maximal échangé lors de l'émission d'un HPP. Il est limité par la relation de dispersion des électrons du graphène. Cela correspond au cas d'une adaptation d'impédance parfaite entre le graphène et l'environnement et donc au maximum de rayonnement. On obtient alors la puissance rayonnée par unité de surface par un corps noir dans le régime

super-Planckien.

$$P_{max}(T) \simeq \frac{\hbar\Omega_{II}\Delta\Omega_{II}}{(2\pi)^2} \frac{k_c^2}{2} \quad (5.38)$$

avec Ω_{II} l'énergie du centre de la bande de Reststrahlen de haute énergie et $\Delta\Omega_{II}$ sa largeur. Cette méthode donne une borne supérieure de la puissance rayonnée. Pour être plus précis, il faudrait intégrer sur la totalité des transitions électroniques correspondant à l'émission d'un SPP en définissant un vecteur d'onde maximal $k_c(E)$ associé chaque énergie des états initial et final. Pour simplifier le problème, nous allons utiliser un vecteur d'onde caractéristique k_c moyen. Nous allons calculer k_c en calculant la moyenne quadratique du vecteur d'onde maximal échangé pondéré par la probabilité de transition.

La règle d'or de Fermi et le principe de Pauli imposent, lors d'une transition électronique, que l'état initial soit occupé et que l'état final soit libre. Cela conduit à l'introduction d'un terme $f(E + \hbar\Omega_{II}, E_F, T)[1 - f(E, E_F, T)]$ dans le calcul. Il est également nécessaire de tenir compte de la densité d'états, mais celle-ci est constante dans le graphène bicouche. Le vecteur d'onde maximal échangé pour une transition d'état final d'énergie E est $\Delta k_{E+\hbar\Omega_{II} \rightarrow E}$. Cela correspond à un état final et un état initial situé de part et d'autre du parabolôïde de révolution décrivant la structure de bande du graphène bicouche. En calculant la moyenne pondérée par le taux de transition, on obtient alors :

$$k_c = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} dE f(E + \hbar\Omega_{II}, \epsilon_F, T)(1 - f(E, \epsilon_F, T))\Delta k_{E+\hbar\Omega_{II} \rightarrow E}^2}{\int_{-\infty}^{\infty} dE f(E + \hbar\Omega_{II}, \epsilon_F, T)(1 - f(E, \epsilon_F, T))}} \quad (5.39)$$

avec f la distribution de Fermi. Le choix de la moyenne quadratique est arbitraire. D'autres moyennes sont envisageables, mais cela ne change pas l'ordre de grandeur de k_c .

5.2.4.3 Estimation de l'admittivité de l'environnement

Pour aller au-delà de l'estimation de la borne supérieure présentée au paragraphe précédent, il est nécessaire de calculer l'admittivité de l'environnement c'est-à-dire de l'hétérostructure air/h-BN/Au. Nous considérons un générateur de courant virtuel à l'emplacement du graphène et nous déterminons le champ électrique créé par ce générateur.

Il s'agit de traiter le problème sous la forme d'onde planes et d'utiliser la méthode des matrices de transfert [117] pour déterminer la propagation du champ dans les différentes couches. Dans le cas d'un système anisotrope comme le notre, le champ électrique n'est plus orthogonal au vecteur d'onde. Il faut donc adapter cette méthode en utilisant les matrices de transfert associées au champ magnétique. Le calcul est assez long et fastidieux et ne sera pas détaillé ici. La formule

de l'admittivité est la suivante

$$Y_0 = Y_{air} + Y_{hBN} \frac{(Y_{Au} + Y_{hBN}) + (Y_{Au} - Y_{hBN}) e^{2K_z, hBN d}}{(Y_{Au} + Y_{hBN}) - (Y_{Au} - Y_{hBN}) e^{2K_z, hBN d}} \quad (5.40)$$

avec d l'épaisseur de h-BN, $Y_i = -\frac{\omega \epsilon_i}{c K_{z,i}}$ et $K_{z,i} = \sqrt{\epsilon_{\perp}^i / \epsilon_{\parallel}^i} q$. Le premier terme correspond à la contribution de l'air et le second à la contribution de l'empilement h-BN-Au. Dans la limite $d \rightarrow \infty$, c'est à dire avec un h-BN très épais, l'admittivité de l'environnement vaut $Y_0 = Y_{air} + Y_{BN}$ indépendant de l'or. Dans la limite $d \rightarrow 0$, l'admittivité devient $Y_0 = Y_{air} + Y_{Au}$. Les facteurs exponentiels décrivent le phénomène d'interférence induit par la réflexion des ondes électromagnétiques sur l'or.

5.2.4.4 Estimation de l'émissivité de l'hétérostructure dans la limite de la conductivité locale

Malgré les restrictions évoquées ci-dessus, nous allons estimer théoriquement l'émissivité du graphène dans notre hétérostructure (figure 5.11.a) en nous restreignant à un modèle de conductivité locale (le seul utilisable avec nos moyens numériques). Cette estimation théorique de l'émissivité pourra ensuite être comparée avec l'évaluation expérimentale. Pour cela, nous utilisons l'expression du tenseur diélectrique du h-BN des références [47, 118] ainsi que la conductance du graphène bicouche à température finie de la référence [119]. Cela nous permet de calculer l'émissivité $M(\omega, k)$ dans la bande de Reststrahlen. Celle-ci est montrée en figure 5.11.c. On peut observer que des modes sont couplés sur l'intégralité de la bande RS (de 170 à 200 meV). L'émissivité moyenne $M(T)$ est calculée en intégrant sur la bande de reststrahlen à température fixée jusqu'au vecteur de coupure k_c matérialisé par la ligne pointillée rouge. On obtient alors la courbe présentée en figure 5.11.d en fonction de la température électronique. Dans le cas de l'émission de HPPs dans le régime super-planckien, nous nous attendons à une émissivité constante et dépendante du dopage pour les basses températures suivi d'une décroissance à partir de $k_B T_e \simeq \Omega_{II}/2$ et qui tend vers un régime indépendant de E_F .

5.2.5 Régimes de rayonnement

Dans cette partie, nous souhaitons analyser les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon et les analyser à la lumière des calculs précédents.

A partir des résultats obtenus par thermométrie de bruit de $T_N(P_{joule})$, nous pouvons définir une émissivité expérimentale de l'échantillon selon : $M_{exp}(T) = P_{joule}(T_N)/P_{BB}(T)$, où $P_{BB}(T)$ est donnée par (5.38). La figure 5.11.b présente la valeur moyenne de l'émissivité en fonction de la température de bruit T_N . Il s'agit de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec le régime Wiedemann-Franz à faible tension de polarisation et super-Planckien décrit dans la partie

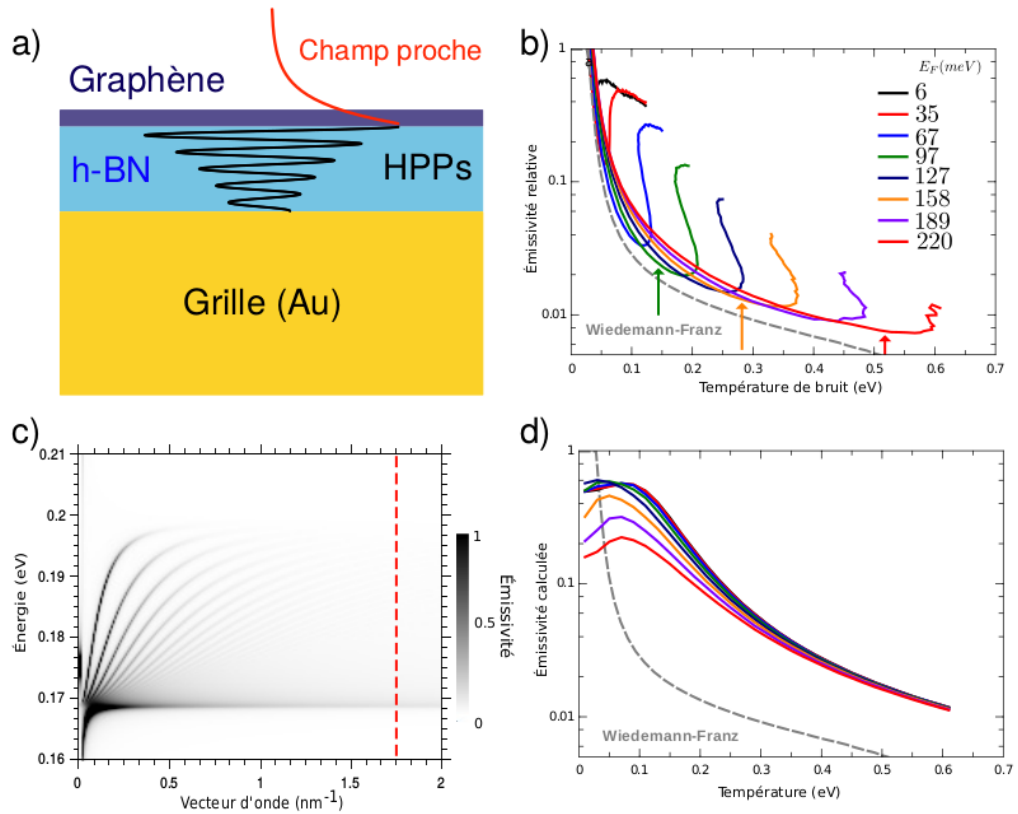


FIGURE 5.11 – a) Schéma du transport radiatif par les HPPs dans la géométrie de notre échantillon b) Émissivité expérimentale calculée par le rapport entre la puissance Joule et la puissance théorique rayonnée dans le domaine super-planckien en fonction de la température de bruit. Les pointillés gris correspondent à l'émissivité associée à la contribution de Wiedemann-Franz c) Émissivité non locale monochromatique $M(\omega, k)$ de l'empilement graphène/h-BN/Au. La ligne pointillée rouge correspond à la fréquence de coupure choisie pour calculer la puissance rayonnée. d) Émissivité calculée à partir de l'équation 5.36 en fonction de la température des électrons du graphène.

précédente à forte polarisation. Toutes les discussions ci-dessous font référence à la figure 5.11

5.2.5.1 Régime Wiedemann-Franz à basse température

Pour des faibles températures électroniques ($k_B T_e < 40$ meV), la puissance rayonnée s'explique très bien par un régime de type Wiedemann-Franz comme le montre l'accord entre la courbe pointillée et les différentes courbes d'émissivité. Si nous nous situons dans le régime super-Planckien, nous devrions, d'après les calculs précédents, observer un plateau dans l'émissivité, ce qui n'est pas le cas. Nous sommes donc bien dans une situation où le mécanisme Wiedemann-Franz domine.

5.2.5.2 Régime super-Planckien

Pour $40 \text{ meV} < k_B T_N < E_F$, nous observons une déviation significative du régime décrit par la loi de Wiedemann-Franz. En effet, nous observons un facteur 2 entre l'émissivité mesurée et l'émissivité associée au régime WF. Cela met en évidence l'émergence d'un nouveau type de rayonnement. Il s'agit du rayonnement super-Planckien dans les HPPs du h-BN. Ce régime est caractérisé par un facteur de Fano $\mathcal{F} \simeq 0.1$, signature de la diffusion par les HPP dans les échantillons de graphène sur h-BN.

5.2.5.3 Haute température et régime hyper-Planckien

Le comportement le plus singulier apparaît à haute température où on observe une augmentation brutale de l'émissivité au delà d'une température de seuil $T_S(E_F)$ augmentant avec le dopage. Cette tendance n'est absolument pas prédite par les calculs qui prévoient une décroissance monotone de l'émissivité dans le cas d'une émission super-Planckienne. Ce phénomène ne peut donc être expliqué dans le cas d'une distribution thermique d'électrons. Nous mettons ainsi en évidence la présence de distributions électroniques fortement hors équilibre. Il est intéressant de noter que ce seuil apparaît au moment où le transistor bascule vers un régime de conduction de type Zener-Klein comme décrit dans la partie 5.2.3.

Cette observation conforte notre hypothèse que l'apparition du régime de conduction Zener-Klein entraîne la création d'une population d'électrons et de trous hors équilibre. Or cette population de porteurs hors équilibre ne peut se coupler efficacement avec les HPPs que si l'énergie de porteurs est supérieure à celle des modes hyperboliques.

L'étude du régime de faible dopage met en évidence l'existence d'une tension minimale V_{on} pour l'activation du mécanisme de relaxation (insert de la figure 5.5.c). Cette tension $V_{on} = 0.2 \text{ V} \simeq \hbar\Omega_{II}/e$ met en évidence le fait qu'il est né-

cessaire que les électrons acquièrent une énergie minimale égale à celle des HPP pour pouvoir participer à la relaxation.

La montée brutale de l'émissivité s'interprète comme une efficacité de rayonnement décuplée par la présence des paires électron-trou générées dans le régime de conduction Zener-Klein.

5.2.6 Caractérisation de la relaxation dans le régime de conduction Zener-Klein

Nous souhaitons maintenant analyser la génération de paires électron-trou pour en déduire le temps caractéristique d'émission de HPP.

Lorsque l'on observe le plateau de température à haute énergie ($k_B T_e > k_B T_S$), cela signifie que la puissance Joule en excès ΔP_J est parfaitement compensée par la puissance rayonnée dans les HPPs P_{HPP} et mène à

$$\Delta P_J \simeq J_{sat}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{ZK}) = \frac{2E_{sat}ek_F}{(\pi^2\hbar)}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{ZK}) \quad (5.41)$$

avec E_{sat} l'énergie de saturation introduite dans l'équation 5.17. La puissance rayonnée dans les modes HPP dans le régime hyper-Planckien est simplement le produit du nombre de paires électron-trou créées par unité de temps \dot{n}_{e-h} par l'énergie moyenne du mode $\hbar\Omega_{II}$.

$$P_{HPP} = \dot{n}_{e-h}\hbar\Omega_{II} \quad (5.42)$$

avec

$$\dot{n}_{e-h} = \frac{ek_F}{\hbar\pi^2}(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{ZK}) \quad (5.43)$$

Pour que $\Delta P_J = P_{HPP}$, il faut que $2E_{sat} = \hbar\Omega_{II}$, ce qu'on observe dans les courbes de saturation de courant où $E_{sat} \simeq \Omega_{II}/2$. Il est intéressant de noter que, dans le cas d'échantillons intrinsèques, à fort dopage, la température de saturation est déterminée par l'énergie des bandes de Reststrahlen du substrat. A l'aide des équations (5.22) et (5.41) et des valeurs expérimentales de E_{sat} et \mathcal{F} , on peut tenter de reproduire la courbe de $T_N(\mathcal{E})$ de la figure 5.5.c. Le calcul est représenté sur la figure 5.5.d et reproduit parfaitement la phénoménologie.

On peut également chercher à estimer simplement la densité de paires électrons trous induite par la conductivité Zener-Klein. Pour cela, il faut revenir à la définition de la température de bruit

$$k_B T_N = \int f^*(1 - f^*)dE \quad (5.44)$$

avec $f^* = f + f^{ZK}$ la fonction de distribution électronique du système qui peut être différente de la distribution de Fermi pour une population d'électrons hors équilibre. On peut la décomposer, dans notre cas, entre une distribution thermique

suivant la distribution de Fermi f et une distribution créée par le tunneling ZK f^{ZK} . On obtient alors

$$k_B T_N = \int dE f(1-f) + f^{ZK}(1-f^{ZK}) - 2f \cdot f^{ZK} \quad (5.45)$$

Dans l'hypothèse d'un faible nombre de porteurs hors équilibre (dans le cas contraire, la notion de température n'a plus vraiment de sens), on a $f^{ZK}(1-f^{ZK}) \simeq f^{ZK}$ et dans l'hypothèse où $\hbar\Omega_{II} \gg k_B T_e$, on a $2f \cdot f^{ZK} \simeq 0$. On obtient alors la formule

$$k_B T_N = k_B T_e + \int f^{ZK} dE = k_B T_e + 2n_{e-h}/DOS \quad (5.46)$$

en considérant la relation $n_{e-h} = \int f^{ZK} \cdot DOS dE$ et une densité d'états constante pour le graphène bicouche.

En régime stationnaire, la recombinaison des paires électron-trou à un taux $\dot{n}_{e-h} = -n_{e-h}/\tau$ où τ est un temps d'émission de HPP effectif compense exactement le taux de création de paires électron-trou par effet Zener-Klein. En utilisant l'équation 5.43, on obtient

$$n_{e-h} = \frac{2\tau\sigma_{ZK}}{el_{ZK}} \times (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{ZK}) \quad (5.47)$$

On peut maintenant estimer τ à partir de la pente résiduelle de $T_N(\mathcal{E})$ à faible dopage, c'est-à-dire où la contribution du tunneling est la plus importante, (figure 5.8.b). On obtient alors $\tau \simeq 0.5$ ps. On note que ce temps est très largement supérieur au temps caractéristique de relaxation électron-électron qui est d'environ 50 fs et très inférieur au temps caractéristique d'émission d'un phonon optique intrinsèque qui est de l'ordre de plusieurs ps. Les électrons de la bande de conduction sont donc rapidement thermalisés tandis que l'émission de phonons optiques intrinsèques est court-circuitée par la relaxation par les HPPs qui est nettement plus rapide.

5.3 Conclusion

Cet étude simultanée des caractéristiques I-V et de la thermométrie de bruit nous a permis d'analyser de deux points de vue différents la relaxation d'énergie dans des échantillons de graphène faiblement diffusifs. En effectuant une étude qualitative sur des échantillons de graphène mono et tricouche et quantitative sur un échantillon de graphène bicouche, nous avons montré l'universalité des phénomènes observés.

A basse tension, nous avons retrouvé le régime de diffusion électron-électron décrit par la loi de Wiedemann-Franz, habituellement masqué par les mécanismes de relaxation par super-collisions, qui est ici parfaitement observable grâce à la

haute mobilité obtenue sur substrat BN.

A haute tension, nous avons déterminé que la saturation de courant et les plateaux de température sont tous deux liés à la relaxation d'énergie par émission de modes phonon-polaritons hyperboliques dans le BN, le régime de saturation de courant étant associé au mode de basse énergie, et les plateaux d'énergie étant liés au refroidissement par le mode de haute énergie dans un régime de transport par effet Zener-Klein tunnel. Ce régime s'avère être dominant pour de fortes puissances Joule.

Des mesures plus récentes sur un substrat BN d'épaisseur 200nm confirme la phénoménologie décrite dans ce travail, tout en montrant que le mécanisme d'émission hyper-Planckien peut se révéler encore plus efficace. Ce résultat est particulièrement prometteur dans le cadre d'applications en nano-électronique puisqu'il démontre qu'on peut contrôler très largement le problème de la dissipation d'énergie dans les composants en jouant sur leur structuration à l'échelle nanométrique.

6

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons discuté des différents mécanismes de relaxation d'énergie des électrons dans le graphène, notamment dans le régime de forte polarisation. Nous avons rappelé l'état de l'art sur la compréhension des différents mécanismes de relaxation. A basse énergie, les mécanismes les plus efficaces sont la relaxation par émission de phonons acoustiques. Au delà d'un certain seuil, la relaxation par les phonons optiques domine. Dans le cas de matériaux polaires, des modes appelés phonon-polaritons de surface apparaissent peuvent se coupler aux électrons du graphène et ainsi participer fortement à la relaxation d'énergie. Pour des matériaux polaires fortement anisotropes, il apparaît un phénomène de relaxation encore plus efficace par l'intermédiaire des modes de phonons polaritons hyperboliques.

Nous avons ensuite, dans le second chapitre, introduit les méthodes de production de graphène ainsi que la fabrication de transistors pour différentes géométries et différents substrats. Nous avons ensuite présenté la thermométrie de bruit, méthode utilisée dans cette thèse pour déterminer la température du bain d'électrons du graphène avant d'introduire les différents dispositifs expérimentaux utilisés.

Le troisième chapitre portait sur l'étude du comportement des transistors en graphène sur 285 nm de SiO₂ lorsqu'ils étaient soumis à un fort champ électrique. Nous avons pu utiliser des mesures couplées de thermométrie de bruit et de spectroscopie d'émission thermique pour mettre en évidence une saturation de la relaxation par les SPP en raison de la conductivité thermique insuffisante des modes de surface suivi du couplage entre les électrons et les phonons optiques du graphène à haute énergie.

Le dernier chapitre consistait en l'étude de transistors de graphène sur des couches très minces de h-BN (23 nm) sous fort champ électrique. Nous avons pu retrouver un régime de diffusion des électrons par les HPP associé à une saturation de courant. Ce régime s'accompagne d'un régime de rayonnement super-planckien des électrons du graphène. A plus haute énergie, nous avons mis en évidence l'existence d'un régime de transport original apparaissant sous un fort champ électrique : la conduction tunnel par effet Zener-Klein caractérisé par une conductivité différentielle constante. L'établissement de ce régime de transport est concomitant avec l'établissement d'un régime de rayonnement hyper-planckien

ne pouvant s'expliquer que par l'existence d'une population d'électrons fortement hors d'équilibre.

Cette thèse ouvre ainsi de nombreuses perspectives quant à la compréhension de la physique de la relaxation des électrons de haute énergie. Les techniques expérimentales développées durant cette thèse peuvent être utilisées pour l'investigation d'autres substrats présentant des propriétés électromagnétiques différentes pour nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de relaxation dans le régime hyper-planckien.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 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(5696) :666–669, 2004. *pp. 9 et 46*
- [2] 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, November 2005. *pp. 9 et 46*
- [3] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal’ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, and A. K. Geim. Unconventional quantum hall effect and berry’s phase of $2[\pi]$ in bilayer graphene. *Nat Phys*, 2(3) :177–180, March 2006. *pp. 9 et 93*
- [4] Peter Rickhaus, Romain Maurand, Ming-Hao Liu, Markus Weiss, Klaus Richter, and Christian SchÅünenberger. Ballistic interferences in suspended graphene. *Nature Communications*, 4 :2342–, August 2013. *p. 9*
- [5] Dmitri K. Efetov and Philip Kim. Controlling electron-phonon interactions in graphene at ultrahigh carrier densities. *Phys. Rev. Lett.*, 105(25) :256805, Dec 2010. *pp. 9 et 26*
- [6] Kin Fai Mak, Long Ju, Feng Wang, and Tony F. Heinz. Optical spectroscopy of graphene : From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Communications*, 152(15) :1341–1349, August 2012. *p. 9*
- [7] Chang-Hua Liu, You-Chia Chang, Theodore B. Norris, and Zhaohui Zhong. Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature. *Nat Nano*, 9(4) :273–278, April 2014. *p. 9*
- [8] A. C. Betz, F. Vialla, D. Brunel, C. Voisin, M. Picher, A. Cavanna, A. Madouri, G. Fève, J.-M. Berroir, B. Plaçais, and E. Pallecchi. Hot electron cooling by acoustic phonons in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :056805, Aug 2012. *pp. 10, 26, 68, 70, 71, 72, 78 et 83*
- [9] Christopher B. McKitterick, Daniel E. Prober, and Michael J. Rooks. Electron-phonon cooling in large monolayer graphene devices. *Phys. Rev. B*, 93(7) :075410–, February 2016. *pp. 10 et 26*
- [10] Justin C. W. Song, Michael Y. Reizer, and Leonid S. Levitov. Disorder-assisted electron-phonon scattering and cooling pathways in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 109(10) :106602–, September 2012. *pp. 10, 27 et 90*
- [11] A. C. Betz, S. H. Jhang, E. Pallecchi, R. Ferreira, G. Fève, J.-M. Berroir, and B. Plaçais. Supercollision cooling in undoped graphene. *Nat Phys*, 9(2) :109–112, February 2013. *pp. 10, 28, 29, 68, 72, 79 et 90*

- [12] Antti Laitinen, Mika Oksanen, Aurélien Fay, Daniel Cox, Matti Tomi, Pauli Virtanen, and Pertti J. Hakonen. Electron-phonon coupling in suspended graphene : Supercollisions by ripples. *Nano Lett.*, 14(6) :3009–3013, June 2014. *pp. 10, 27, 28, 68 et 90*
- [13] J. K. Viljas and T. T. Heikkilä. Electron-phonon heat transfer in monolayer and bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 81 :245404, Jun 2010. *pp. 10, 20, 30 et 72*
- [14] Ingrid D. Barcelos, Alisson R. Cadore, Leonardo C. Campos, Angelo Malachias, K. Watanabe, T. Taniguchi, Francisco C. B. Maia, Raul Freitas, and Christoph Deneke. Graphene/h-bn plasmon-phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy. *Nanoscale*, 7 :11620–11625, 2015. *pp. 10, 37 et 38*
- [15] S. Das Sarma, Shaffique Adam, E. H. Hwang, and Enrico Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 83(2) :407–470, May 2011. *p. 14*
- [16] 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(1) :109–162, January 2009. *pp. 14 et 15*
- [17] Daniel R. Cooper, Benjamin D’Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, and Victor Yu. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012 :56, 2012. *p. 14*
- [18] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3) :183–191, March 2007. *p. 14*
- [19] Y. H. Ho, J. Y. Wu, Y. H. Chiu, J. Wang, and M. F. Lin. Electronic and optical properties of monolayer and bilayer graphene. *Philos Transact A Math Phys Eng Sci*, 368(1932) :5445–, November 2010. *p. 15*
- [20] E. Mostaani, N. D. Drummond, and V. I. Fal’ko. Quantum monte carlo calculation of the binding energy of bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 115(11) :115501–, September 2015. *p. 16*
- [21] N.N. Greenwood and A. Earnshaw. *Chemistry of the elements*. Pergamon Press, United Kingdom, 1984. *p. 16*
- [22] Q Wilmart. *Engineering doping profiles in graphene : from Dirac fermion optics to high frequency electronics*. PhD thesis, 2015. *pp. 19, 39, 75, 92, 93, 94 et 104*
- [23] Nicolas Mounet and Nicola Marzari. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Phys. Rev. B*, 71(20) :205214–, May 2005. *p. 23*

-
- [24] J. Serrano, A. Bosak, R. Arenal, M. Krisch, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, A. Rubio, and L. Wirtz. Vibrational properties of hexagonal boron nitride : Inelastic x-ray scattering and *Ab Initio* calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 98(9) :095503–, March 2007. *p. 23*
- [25] Eros Mariani and Felix von Oppen. Flexural phonons in free-standing graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 100(7) :076801–, February 2008. *p. 24*
- [26] Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65(23) :235412–, May 2002. *pp. 24 et 30*
- [27] J. Bardeen and W. Shockley. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. *Phys. Rev.*, 80(1) :72–80, October 1950. *p. 24*
- [28] E. H. Hwang and S. Das Sarma. Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene. *Phys. Rev. B*, 77(11) :115449–, March 2008. *p. 24*
- [29] Kin Chung Fong and K. C. Schwab. Ultrasensitive and wide-bandwidth thermal measurements of graphene at low temperatures. *Phys. Rev. X*, 2(3) :031006–, July 2012. *pp. 27 et 72*
- [30] Thonimar V. Alencar, Mychel G. Silva, Leandro M. Malard, and Ana M. de Paula. Defect-induced supercollision cooling of photoexcited carriers in graphene. *Nano Lett.*, 14(10) :5621–5624, October 2014. *p. 28*
- [31] Matt W. Graham, Su-Fei Shi, Zenghui Wang, Daniel C. Ralph, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Transient absorption and photocurrent microscopy show that hot electron supercollisions describe the rate-limiting relaxation step in graphene. *Nano Lett.*, 13(11) :5497–5502, October 2013. *p. 28*
- [32] Matt W. Graham, Su-Fei Shi, Daniel C. Ralph, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Photocurrent measurements of supercollision cooling in graphene. *Nat Phys*, 9(2) :103–108, February 2013. *pp. 28, 29 et 90*
- [33] Cheol-Hwan Park, Nicola Bonini, Thibault Sohier, Georgy Samsonidze, Boris Kozinsky, Matteo Calandra, Francesco Mauri, and Nicola Marzari. Electron-phonon interactions and the intrinsic electrical resistivity of graphene. *Nano Lett.*, 14(3) :1113–1119, March 2014. *p. 30*
- [34] Tian Fang, Aniruddha Konar, Huili Xing, and Debdeep Jena. High-field transport in two-dimensional graphene. *Phys. Rev. B*, 84(12) :125450–, September 2011. *pp. 30, 40 et 95*
- [35] Antti Laitinen, Manohar Kumar, Mika Oksanen, Bernard PlaËgais, Pauli Virtanen, and Pertti Hakonen. Coupling between electrons and optical phonons in suspended bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 91(12) :121414–, March 2015. *pp. 30 et 68*

- [36] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Philip Kim, and Aron Pinczuk. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 98(16) :166802–, April 2007. p. 30
- [37] A. Lehmann, L. Schumann, and K. HÄijbner. Optical phonons in amorphous silicon oxides. i. calculation of the density of states and interpretation of loič£to splittings of amorphous sio2. *phys. stat. sol. (b)*, 117(2) :689–698, 1983. p. 31
- [38] R. Geick, C. H. Perry, and G. Rupprecht. Normal modes in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev.*, 146 :543–547, Jun 1966. p. 31
- [39] L. Tranchant, J. Ordonez-Miranda, T. Matsumoto, S. Gluchko, T. Antoni, S. Volz, and K. Miyazaki. Measurement of the in-plane thermal conductivity of sio2 thin films due to surface phonon-polaritons. In *2015 21st International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC)*, pages 1–5, Sept. 30 2015-Oct. 2 2015. p. 32
- [40] J. Ordonez-Miranda, Laurent Tranchant, Takuro Tokunaga, Beomjoon Kim, Bruno Palpant, Yann Chalopin, Thomas Antoni, and Sebastian Volz. Anomalous thermal conductivity by surface phonon-polaritons of polar nano thin films due to their asymmetric surrounding media. *Journal of Applied Physics*, 113(8) :084311, 2013. pp. 32 et 80
- [41] Dye-Zone A. Chen, Arvind Narayanaswamy, and Gang Chen. Surface phonon-polariton mediated thermal conductivity enhancement of amorphous thin films. *Phys. Rev. B*, 72(15) :155435–, October 2005. p. 33
- [42] S. Q. Wang and G. D. Mahan. Electron scattering from surface excitations. *Phys. Rev. B*, 6 :4517–4524, Dec 1972. p. 33
- [43] Xiaodong Yang, Jie Yao, Junsuk Rho, Xiaobo Yin, and Xiang Zhang. Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws. *Nat Photon*, 6(7) :450–454, July 2012. p. 34
- [44] Joshua D. Caldwell, Andrey V. Kretinin, Yiguo Chen, Vincenzo Giannini, Michael M. Fogler, Yan Francescato, Chase T. Ellis, Joseph G. Tischler, Colin R. Woods, Alexander J. Giles, Minghui Hong, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Stefan A. Maier, and Kostya S. Novoselov. Sub-diffractive volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material hexagonal boron nitride. *Nature Communications*, 5 :5221–, October 2014. p. 34
- [45] Prashant Shekhar, Jonathan Atkinson, and Zubin Jacob. Hyperbolic metamaterials : fundamentals and applications. *Nano Convergence*, 1(1) :14–, 2014. p. 34
- [46] L. A. Falkovsky and A. A. Varlamov. Space-time dispersion of graphene conductivity. *Eur. Phys. J. B*, 56(4) :281–284, April 2007. p. 34
- [47] Anshuman Kumar, Tony Low, Kin Hung Fung, Phaeton Avouris, and Nicholas X. Fang. Tunable light-matter interaction and the role of hyperbo-

- licity in graphene-hbn system. *Nano Lett.*, 15(5) :3172–3180, May 2015.
pp. 36 et 110
- [48] Hugen Yan, Tony Low, Wenjuan Zhu, Yanqing Wu, Marcus Freitag, Xuesong Li, Francisco Guinea, Phaedon Avouris, and Fengnian Xia. Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures. *Nat Photon*, 7(5) :394–399, May 2013.
pp. 37 et 38
- [49] Yichen Jia, Huan Zhao, Qiushi Guo, Xiaomu Wang, Han Wang, and Fengnian Xia. Tunable plasmon–phonon polaritons in layered graphene–hexagonal boron nitride heterostructures. *ACS Photonics*, 2(7) :907–912, 2015.
pp. 37 et 38
- [50] S. A. Mikhailov and N. A. Savostianova. Microwave response of a two-dimensional electron stripe. *Phys. Rev. B*, 71(3) :035320–, January 2005.
p. 37
- [51] Zhen Yao, Charles L. Kane, and Cees Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2941–2944, Mar 2000.
pp. 39, 94 et 95
- [52] Inanc Meric, Melinda Y. Han, Andrea F. Young, Barbaros Ozyilmaz, Philip Kim, and Kenneth L. Shepard. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nat Nano*, 3(11) :654–659, November 2008.
pp. 39, 94 et 95
- [53] D. Brida, A. Tomadin, C. Manzoni, Y. J. Kim, A. Lombardo, S. Milana, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari, G. Cerullo, and M. Polini. Ultrafast collinear scattering and carrier multiplication in graphene. *Nature Communications*, 4 :1987–, June 2013.
p. 41
- [54] X. Li, E. A. Barry, J. M. Zavada, M. Buongiorno Nardelli, and K. W. Kim. Surface polar phonon dominated electron transport in graphene. *Applied Physics Letters*, 97(23) :232105, 2010.
p. 40
- [55] T. Pl utz, T. Winzer, E. Malic, D. Neumaier, A. Knorr, and H. Kurz. Experimental verification of carrier multiplication in graphene. *Nano Letters*, 14(9) :5371–5375, 2014. PMID : 25144320.
p. 40
- [56] Thomas Mueller, Fengnian Xia, and Phaedon Avouris. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nat Photon*, 4 :297–301, March 2010.
p. 42
- [57] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer mos₂. *ACS Nano*, 4(5) :2695–2700, May 2010.
p. 46
- [58] Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Leiqiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping-Heng Tan, and Goki Eda. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws₂ and wse₂. *ACS Nano*, 7(1) :791–797, January 2013.
p. 46

- [59] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, and C. R. Dean. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. *Science*, 342(6158) :614–617, 2013. *pp. 46 et 51*
- [60] Qingkai Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Yong P. Chen, and Shin-Shem Pei. Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, 93(11) :113103, 2008. *p. 47*
- [61] Luca Banszerus, Michael Schmitz, Stephan Engels, Jan Dauber, Martin Oellers, Federica Haupt, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Bernd Beschoten, and Christoph Stampfer. Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Science Advances*, 1(6), 2015. *p. 47*
- [62] Zheng Han, Amina Kimouche, Dipankar Kalita, Adrien Allain, Hadi Arjmandi-Tash, Antoine Reserbat-Plantey, LaÁntitia Marty, SÁlbastien Pairis, ValÁirie Reita, Nedjma Bendiab, Johann Coraux, and Vincent Bouchiat. Homogeneous optical and electronic properties of graphene due to the suppression of multilayer patches during cvd on copper foils. *Adv. Funct. Mater.*, 24(7) :964–970, 2014. *p. 47*
- [63] Wei Yang, Guorui Chen, Zhiwen Shi, Cheng-Cheng Liu, Lianchang Zhang, Guibai Xie, Meng Cheng, Duoming Wang, Rong Yang, Dongxia Shi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yugui Yao, Yuanbo Zhang, and Guangyu Zhang. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Mater*, 12(9) :792–797, September 2013. *p. 48*
- [64] Duhee Yoon, Hyerim Moon, Young-Woo Son, Jin Sik Choi, Bae Ho Park, Young Hun Cha, Young Dong Kim, and Hyeonsik Cheong. Interference effect on raman spectrum of graphene on SiO_2/Si . *Phys. Rev. B*, 80 :125422, Sep 2009. *pp. 48, 83 et 84*
- [65] 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. *p. 48*
- [66] K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi. Electrical transport properties of graphene on SiO_2 with specific surface structures. *Journal of Applied Physics*, 110(2) :024513, 2011. *p. 49*
- [67] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and Hone J. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nano*, 5(10) :722–726, October 2010. *p. 49*
- [68] Chuhei Oshima and Ayato Nagashima. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(1) :1–, 1997. *p. 49*

-
- [69] T. Taniguchi and K. Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using ba-bn solvent. *Journal of Crystal Growth*, 303(2) :525–529, May 2007. p. 49
- [70] Fengnian Xia, Vasili Perebeinos, Yu-ming Lin, Yanqing Wu, and Phaedon Avouris. The origins and limits of metal-graphene junction resistance. *Nat Nano*, 6(3) :179–184, March 2011. p. 52
- [71] S. Russo, M.F. Craciun, M. Yamamoto, A.F. Morpurgo, and S. Tarucha. Contact resistance in graphene-based devices. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(4) :677–679, February 2010. p. 52
- [72] Andreas Betz. *Elastic and inelastic scattering in graphene studied by microwave transport and noise*. PhD thesis, 2012. p. 52
- [73] W. Schottky. ÄIJber spontane stromschwankungen in verschiedenen elektrizitÄdtsleitern. *Ann. Phys.*, 362(23) :541–567, 1918. p. 54
- [74] Thierry Martin. Noise in mesoscopic physics. 2005. p. 54
- [75] J. B. Johnson. Thermal agitation of electricity in conductors. *Phys. Rev.*, 32(1) :97–109, July 1928. p. 55
- [76] H. Nyquist. Thermal agitation of electric charge in conductors. *Phys. Rev.*, 32(1) :110–113, July 1928. p. 55
- [77] Rolf Landauer. Johnson-nyquist noise derived from quantum mechanical transmission. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 38(1) :226–229, 1989. p. 55
- [78] J. B. Johnson. The schottky effect in low frequency circuits. *Phys. Rev.*, 26(1) :71–85, July 1925. p. 56
- [79] F N Hooge, T G M Kleinpenning, and L K J Vandamme. Experimental studies on 1/f noise. *Reports on Progress in Physics*, 44(5) :479–, 1981. p. 56
- [80] F.N. Hooge. 1/ÆŠ noise is no surface effect. *Physics Letters A*, 29(3) :139–140, 1969. p. 56
- [81] F.N. Hooge. Discussion of recent experiments on 1/ÆŠ noise. *Physica*, 60(1) :130–144, 1972. p. 56
- [82] G. Liu, W. Stillman, S. Rumyantsev, Q. Shao, M. Shur, and A. A. Balandin. Low-frequency electronic noise in the double-gate single-layer graphene transistors. *Applied Physics Letters*, 95(3) :033103, 2009. p. 56
- [83] Guanxiong Liu, Sergey Rumyantsev, Michael Shur, and Alexander A. Balandin. Graphene thickness-graded transistors with reduced electronic noise. *Applied Physics Letters*, 100(3) :033103, 2012. p. 56
- [84] Ya.M. Blanter and M. BÄijttiker. Shot noise in mesoscopic conductors. *Physics Reports*, 336(1-2) :1–166, September 2000. p. 56

- [85] Chun-Yu Chen and Chieh-Hsiun Kuan. Design and calibration of a noise measurement system. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 49(1) :77–82, Feb 2000. p. 60
- [86] Tony Low, Vasili Perebeinos, Raseong Kim, Marcus Freitag, and Phaedon Avouris. Cooling of photoexcited carriers in graphene by internal and substrate phonons. *Phys. Rev. B*, 86(4) :045413–, July 2012. pp. 68 et 79
- [87] Derek Albert Long. Raman spectroscopy. *New York*, 1977. p. 68
- [88] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18) :187401, 2006. p. 69
- [89] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6) :51 – 87, 2009. p. 69
- [90] Marcus Freitag, Mathias Steiner, Yves Martin, Vasili Perebeinos, Zhihong Chen, James C. Tsang, and Phaedon Avouris. Energy dissipation in graphene field-effect transistors. *Nano Lett.*, 9(5) :1883–1888, May 2009. pp. 69 et 94
- [91] I. Calizo, F. Miao, W. Bao, C. N. Lau, and A. A. Balandin. Variable temperature raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices. *Applied Physics Letters*, 91(7) :071913, 2007. p. 70
- [92] Li Zhang, Zhang Jia, Limin Huang, Stephen O’Brien, and Zhonghua Yu. Low-temperature raman spectroscopy of individual single-wall carbon nanotubes and single-layer graphene. *J. Phys. Chem. C*, 112(36) :13893–13900, September 2008. p. 70
- [93] C. Thomsen, S. Reich, and P. Ordej n. *Ab initio* determination of the phonon deformation potentials of graphene. *Phys. Rev. B*, 65(7) :073403–, January 2002. p. 72
- [94] C B McKitterick, D E Prober, H Vora, and X Du. Ultrasensitive graphene far-infrared power detectors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 27(16) :164203–, 2015. p. 72
- [95] Young Duck Kim, Myung-Ho Bae, Jung-Tak Seo, Yong Seung Kim, Hak-seong Kim, Jae Hong Lee, Joung Real Ahn, Sang Wook Lee, Seung-Hyun Chun, and Yun Daniel Park. Focused-laser-enabled p-n junctions in graphene field-effect transistors. *ACS Nano*, 7(7) :5850–5857, July 2013. pp. 76 et 77
- [96] JuL., J. Velasco Jr, HuangE., KahnS., NosigliaC., Hsin-Zon Tsai, YangW., TaniguchiT., WatanabeK., ZhangY., ZhangG., CrommieM., ZettlA., and WangF. Photoinduced doping in heterostructures of graphene and boron nitride. *Nat Nano*, 9(5) :348–352, May 2014. p. 76

-
- [97] Matteo Bruna, Anna K. Ott, Mari IjÄds, Duhee Yoon, Ugo Sassi, and Andrea C. Ferrari. Doping dependence of the raman spectrum of defected graphene. *ACS Nano*, 8(7) :7432–7441, July 2014. *p. 77*
- [98] Yannick De Wilde, Florian Formanek, Remi Carminati, Boris Gralak, Paul-Arthur Lemoine, Karl Joulain, Jean-Philippe Mulet, Yong Chen, and Jean-Jacques Greffet. Thermal radiation scanning tunnelling microscopy. *Nature*, 444(7120) :740–743, December 2006. *p. 82*
- [99] Zhong Yan, Denis L. Nika, and Alexander A. Balandin. Thermal properties of graphene and few-layer graphene : applications in electronics, January 2015. *p. 87*
- [100] Ivan Vlassiouk, Sergei Smirnov, Ilia Ivanov, Pasquale F Fulvio, Sheng Dai, Harry Meyer, Miaofang Chi, Dale Hensley, Panos Datskos, and Nickolay V Lavrik. Electrical and thermal conductivity of low temperature cvd graphene : the effect of disorder. *Nanotechnology*, 22(27) :275716–, 2011. *p. 87*
- [101] Niels Vandecasteele, Amelia Barreiro, Michele Lazzeri, Adrian Bachtold, and Francesco Mauri. Current-voltage characteristics of graphene devices : Interplay between zener-klein tunneling and defects. *Phys. Rev. B*, 82 :045416, Jul 2010. *pp. 90, 103 et 104*
- [102] Yu Guo, Cristian L. Cortes, Sean Molesky, and Zubin Jacob. Broadband super-planckian thermal emission from hyperbolic metamaterials. *Applied Physics Letters*, 101(13) :131106, 2012. *pp. 90 et 108*
- [103] S.-A. Biehs, M. Tschikin, and P. Ben-Abdallah. Hyperbolic metamaterials as an analog of a blackbody in the near field. *Phys. Rev. Lett.*, 109(10) :104301–, September 2012. *p. 90*
- [104] DaiS., MaQ., LiuM. K., AndersenT., FeiZ., GoldflamM. D., WagnerM., WatanabeK., TaniguchiT., ThiemensM., KeilmannF., JanssenG. C. A. M., ZhuS-E., Jarillo-HerreroP., FoglerM. M., and BasovD. N. Graphene on hexagonal boron nitride as a tunable hyperbolic metamaterial. *Nat Nano*, 10(8) :682–686, August 2015. *p. 90*
- [105] Q Wilmart, A Inhofer, M Boukhicha, W Yang, M Rosticher, P Morfin, N Garroum, G FÄlve, J-M Berroir, and B PlaÄgais. Contact gating at ghz frequency in graphene. *Scientific Reports*, 6 :21085–, January 2016. *p. 92*
- [106] Yuki Matsuda, Wei-Qiao Deng, and William A. Goddard. Contact resistance for âÄIend-contactedâÄI metalâLŠgraphene and metalâLŠnanotube interfaces from quantum mechanics. *J. Phys. Chem. C*, 114(41) :17845–17850, October 2010. *p. 92*
- [107] Amelia Barreiro, Michele Lazzeri, Joel Moser, Francesco Mauri, and Adrian Bachtold. Transport properties of graphene in the high-current limit. *Phys. Rev. Lett.*, 103(7) :076601–, August 2009. *pp. 94, 95 et 98*
- [108] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997. *p. 95*

- [109] Andrew H. Steinbach, John M. Martinis, and Michel H. Devoret. Observation of hot-electron shot noise in a metallic resistor. *Phys. Rev. Lett.*, 76(20) :3806–3809, May 1996. p. 101
- [110] E.O. Kane. Zener tunneling in semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 12(2) :181–188, 1960. p. 102
- [111] P. E. Allain and J. N. Fuchs. Klein tunneling in graphene : optics with massless electrons. *The European Physical Journal B*, 83(3) :301–, 2011. p. 103
- [112] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene. *Nat Phys*, 2(9) :620–625, September 2006. p. 103
- [113] Walter A. Harrison. Tunneling from an independent-particle point of view. *Phys. Rev.*, 123(1) :85–89, July 1961. p. 104
- [114] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12(6) :570–586, June 1957. p. 107
- [115] Yu Guo and Zubin Jacob. Fluctuational electrodynamics of hyperbolic metamaterials. *Journal of Applied Physics*, 115(23) :234306, 2014. p. 108
- [116] A. Principi, M. B. Lundberg, N. C. H. Hesp, K.-J. Tielrooij, F. H. L. Koppens, and M. Polini. Super-planckian electron cooling in a van der waals stack. *ArXiv e-prints*, August 2016. p. 108
- [117] MAX BORN and EMIL WOLF. Chapter 1 - basic properties of the electromagnetic field. In *Principles of Optics (SIXTH (CORRECTED) EDITION)*, pages 1–70. Pergamon, 1980. p. 109
- [118] Yongqing Cai, Litong Zhang, Qingfeng Zeng, Laifei Cheng, and Yongdong Xu. Infrared reflectance spectrum of bn calculated from first principles. *Solid state communications*, 141(5) :262–266, 2007. p. 110
- [119] Tony Low, Francisco Guinea, Hugen Yan, Fengnian Xia, and Phaeton Avouris. Novel midinfrared plasmonic properties of bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 112(11) :116801–, March 2014. p. 110

