

Université Sorbonne Paris Cité

UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT

U^SPC Université Sorbonne Paris Cité

ÉCOLE DOCTORALE : PHYSIQUE ILE-DE-FRANCE

LABORATOIRE MATÉRIAUX ET PHÉNOMÈNES QUANTIQUES

DOCTORAT

Physique

Elisa RICCARDI

Spectroscopie Raman des excitations électroniques du Graphène

Thèse dirigée par Yann GALLAIS

Soutenue le 28 Juin 2017

JURY

Dr.	Sophie Guéron	Présidente
Dr.	Clément FAUGERAS	Rapporteur
Prof.	Abhay Shukla	Rapporteur
Dr.	Denis Basko	Examinateur
Dr.	Jérôme LAGOUTE	Examinateur
Prof.	Yann Gallais	Directeur de thèse

Résumé

Depuis sa découverte, les propriétés électroniques exceptionnelles du graphène ont fait l'objet d'un nombre impressionnant d'études, faisant émerger un nouveau domaine de recherche autour des cristaux bidimensionnels. La spectroscopie Raman permet d'accéder de façon rapide, non destructive et sélective en symétrie, à la dynamique des électrons et à leur couplage avec les autres degrés de liberté d'un matériau. Jusqu'au présent, cependant, cette technique a été réservée presque exclusivement à la caractérisation des propriétés vibrationnelles du graphène, qui ne sondent qu'indirectement ses propriétés électroniques. Dans ce travail je mets en évidence le signal Raman électronique de mono- et multi-couches de graphène en le modulant avec une tension de grille. Pour cela j'ai combiné des techniques avancées de fabrication de dispositifs avec un microscope Raman spécialement conçu pour cet objectif. Grâce à l'effet du champ électrique, le continuum Raman électronique du graphène dû aux transitions inter-bande à travers le cône de Dirac, a été identifié et son intensité quantifiée pour la première fois. Les spectres, avec la présence d'un blocage de Pauli des excitations électroniques, sont en excellent accord avec les prévisions théoriques. Les mesures résolues en polarisation ont mis en évidence une propriété originale de la spectroscopie Raman : le fait d'être une sonde privilégiée des excitations électroniques chirales. Cette propriété, attribuée à un phénomène d'interférences quantiques entre les amplitudes de diffusion, ouvre des prospectives très intéressantes dans l'étude d'autres cristaux bidimensionnels et des phases topologiques.

Mots clefs

Graphène, Dispositifs, Spectroscopie Raman, Effet de grille, Excitations Electroniques

Abstract

Since its discovery, the exceptional electronic properties of graphene have been studied in an impressive number of academic works, giving birth to a new research field dealing with two-dimensional crystals. Raman spectroscopy is a quick, non-destructive and symmetry-selective way to probe the dynamics of electrons and to their coupling with the other degrees of freedom of a material. Until now, nonetheless, this technique had been almost exclusively reserved to the characterization of graphene's vibrational properties, which probe its electronic properties only indirectly. In this work I unravel the electronic Raman signal of mono- and multi-layer graphene tuning it with a gate voltage. In order to do so, I combined advanced techniques of device fabrication with a Raman microscope specifically designed for this goal. By means of the electric field effect, I identified and quantified for the first time the intensity of the electronic Raman continuum of graphene due to the inter-band transitions through the Dirac cone. The spectra, with the presence of a Pauli blocking of electronic excitations, match perfectly with theoretical expectations. The polarization resolved measurements revealed an original property of Raman spectroscopy : it is a unique probe of chiral electronic excitations. This property, attributed to a quantum interferences phenomenon between scattering amplitudes, opens very interesting perspectives in the study of other two-dimensional crystals and of topological phases.

Keywords

Graphene, Devices, Raman Spectroscopy, Gate Effect, Electronic Excitations

A Stefano

Remerciements

Je tiens à remercier les rapporteurs et les membres du jury pour leur disponibilité à lire et évaluer cette thèse, pour leur intérêt, et les observations pertinentes et toujours constructives.

Merci à Yann qui a proposé, dirigé et soutenu mon travail. Merci pour tes immenses efforts pédagogiques qui se reflètent dans la clarté de ce manuscrit. Merci pour avoir été toujours disponible quand j'avais besoin de faire le point deux fois par jour, mais aussi toujours discret et en attente dans les périodes où j'étais un peu distante ou effondrée en salle blanche sans résultats. Merci pour ne m'avoir jamais dit de "faire quelque chose" mais d'avoir commencé toujours par un "ce que je te propose" (J'ai appris avec le temps que tes propositions étaient vitales). Merci pour m'avoir laissé monter entièrement le nouveau microscope géant.

Merci à toute l'équipe SQUAP, qui a été toujours à l'écoute et intéressée par ce projet atypique et un peu solitaire et qui m'a donné des conseils utiles jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Merci Stephan, Pascal et Christophe pour avoir passé autant de temps à m'enseigner des techniques de fabrication, à étudier des stratégies, merci pour m'avoir remplacée dans certaines étapes quand j'étais enceinte, merci pour toute la compréhension démontrée devant la mort quasi systématique de mes échantillons. Merci à l'équipe mécanique qui a accueilli mes projets et petits dessins pas toujours compréhensibles, et les a transformés en pièces de ma manip Raman.

Merci à tous les thésards, ceux avec qui j'ai commencé, en Master ou en stage, ceux que j'ai rencontré plus tard. Merci pour avoir été toujours gentils et sympathiques, même si je ne rappelle jamais le prénom des gens, je laisse des cartons à pizza sur mon bureau, j'ai diffusé l'alarme araignées dans le thesariuum. Un merci spécial à Hélène, toujours douce et disponible. Merci pour les gâteaux quand j'étais enceinte en stage M2, jusqu'aux bouteilles d'eau pour le jury que j'avais oublié le jour de la soutenance.

Merci aux membres du laboratoire avec qui j'ai eu la chance d'échanger des idées et qui m'ont donné au bon moment sans le savoir la bonne direction, l'idée que me manquais (merci Clement pour les mini-boules et les mystères de la masse!).

Merci à Claudia qui a relu mon manuscrit en le rendant moins italien, même si le sujet l'a endormie ou choquée, selon les chapitres. Merci à tous les amis qui ont vu de l'extérieur la progression de cette thèse avec toutes les difficultés de ces années, qui m'ont encouragée à arriver jusqu'au but, qui nous ont soutenus avec nos petits dans les moments les plus difficiles, vous avez été une vraie famille.

Merci à ma mère, mon père, mon frère et tous mes proches qui ont suivi avec enthousiasme et parfois surprise tout mon parcours d'études, beaucoup d'années et de changements, mais toujours le même soutien et intérêt.

Merci à mes enfants, ma joie, contrepoids et motivation de mon travail, et surtout à Stefano, ma lumière, pour son soutien et sa confiance infinis : nous avons partagé un projet ambitieux, fatiguant, un peu fou, mais vraiment magnifique.

Table des matières

R	ésum	né	i
A	bstra	act	iii
R	emer	rciements	v
Ta	able	des matières i	x
In	trod	uction xi	ii
1	\mathbf{Pro}	priétés du graphène	1
	1.1	Structure cristalline	1
	1.2	Structure électronique	3
		Ef et de champ ambipolaire $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	7
		Niveaux de Landau et Ef et Hall quantique demi-entier $\ .$.	8
	1.3	Le graphène multi-couche	9
		Modèle des liaisons fortes pour l'empilement de type Bernal 1	0
		Les bandes électroniques du graphène bi-couche $\ . \ . \ . \ . \ 1$	1
	1.4	Conclusion	.3
2	\mathbf{Les}	principes de la difusion Raman 1	5
2.1 La difusion inélastique de la lumière ou difusion Raman		La difusion inélastique de la lumière ou difusion Raman 1	6
	2.2 Description classique de la difusion Raman phononique		.8
2.3 La difusion Raman électronique		La difusion Raman électronique	20
		2.3.1 La règle d'or de Fermi	20
		2.3.2 Hamiltonien du système	21
		2.3.3 Densité ef ective et fonction réponse Raman 2	22
		2.3.4 Vertex Raman $\ldots \ldots 2$	24
	2.4	Dif usion Raman électronique : quelques exemples	25

		2.4.1	Solution du problème N-corps : formalisme de Green	26
		2.4.2	Gas d'électrons sans interaction	27
		2.4.3	Réponse Raman dans un métal : modèle de Drude	28
			Effet de l'interaction coulombienne : le plasmon	30
		2.4.4	Diffusion Raman électronique d'un gaz d'électron 2D : le	
			cas des puits quantiques de GaAs	31
	2.5	Concl	usion	32
3	\mathbf{Spe}	ectrosc	opie Raman du graphène	35
	3.1	Relati	on de dispersion des phonons dans le graphène	36
	3.2	Intera	ction photon-phonon	37
	3.3	Le spe	ectre Raman du graphène	38
		3.3.1	Bande G	38
		3.3.2	Bande 2D	40
			Détermination du nombre de couches avec la bande 2D	40
		3.3.3	Bandes D et D' \ldots	42
		3.3.4	Graphène multi-couche : modes de respiration et bande C .	43
	3.4	Renor	malisation de la bande G par le couplage électron-phonon .	44
		3.4.1	L'effet du champ électrique	44
		3.4.2	La résonance magneto-phonon	47
	3.5	Diffus	ion Raman électronique dans le graphène	47
	3.6	Concl	usion	48
4	Tec	hnique	es expérimentales et fabrication des échantillons	51
	4.1	Monta	age expérimental pour la Microscopie Raman	51
		4.1.1	Source Laser	51
		4.1.2	Chemin optique	52
			Le faisceau incident	53
			Le parcours de microscopie optique	55
			Le parcours de collection du signal Raman	55
		4.1.3	Spectromètre et détecteur	56
			Réponse instrumentale	57
		4.1.4	Mesures à basse température	58
		4.1.5	Acquisitions	58
	4.2	Prépa	ration des échantillons	59

		4.2.1	Fabrication et caractérisation des échantillon de graphène .	60
			$L'exfoliation \ldots \ldots$	60
			Le substrat de fabrication $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	61
			La production du graphène	62
		4.2.2	Fabrication des dispositifs et techniques de transfert	63
			Lithographie Optique	64
			Lithographie électronique	66
			Dépôt d'un Métal	67
			Gravure physique	68
		4.2.3	Le transfert des échantillons	69
			Le transfert « humide »	69
			Le transfert « sec »	71
		4.2.4	Fabrication de dispositifs de graphène suspendus	76
		4.2.5	Câblage électrique des dispositifs	80
	4.3	Conclu	usion	81
5	Diff	usion	Raman électronique dans le graphène : approche	
5	Diff théo	usion orique	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats	83
5	Diff théo 5.1	usion orique Appro	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le	83
5	Diff théo 5.1	usion orique Appro graphè	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	83 83
5	Diff théo 5.1	fusion orique Appro graphe 5.1.1	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	83 83 85
5	Diff théo 5.1	Susion orique Appro graphe 5.1.1 5.1.2	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	83 83 85 88
5	Diff théo 5.1	Susion orique Appro graphe 5.1.1 5.1.2	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	83 83 85 88 88
5	Diff théo 5.1	Susion orique Appro graphe 5.1.1 5.1.2	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 88 90
5	Diff théo 5.1	Susion orique Appro graphe 5.1.1 5.1.2	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 88 90
5	Diff théo 5.1	Fusion orique Appro graphe 5.1.1 5.1.2 5.1.3	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 88 90 92
5	Diff théo 5.1 5.2	Yusion Appro graphe 5.1.1 5.1.2 5.1.3 Une p	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultats che théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 90 92
5	Diff théo 5.1 5.2	Fusion prique Appro graphě 5.1.1 5.1.2 5.1.3 Une p troniq	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultatsche théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 90 92 94
5	Diff théo 5.1 5.2	SusionoriqueApprographe5.1.15.1.25.1.3Une ptroniq5.2.1	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultatsche théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 90 92 94 95
5	Diff théo 5.1 5.2	Tusion Appro graphe 5.1.1 5.1.2 5.1.3 Une p troniq 5.2.1 5.2.2	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultatsche théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 90 92 94 95 96
5	Diff théo 5.1 5.2	Yusion Appro graphe 5.1.1 5.1.2 5.1.3 Une p troniq 5.2.1 5.2.2 5.2.3	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultatsche théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 90 92 94 95 96 98
5	Diff théo 5.1 5.2	Tusion Appro graphe 5.1.1 5.1.2 5.1.3 Une p troniq 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4	Raman électronique dans le graphène : approche et premiers résultatsche théorique de la diffusion Raman électronique dans le ène	 83 83 85 88 90 92 94 95 96 98 99

6	Effet de grille sur la diffusion Raman électronique du graphène			
	mono-couche 1			
	6.1	1 Conditions expérimentales		
		6.1.1 Calibration des Dispositifs et détermination du point de		
		$Dirac \dots \dots$	09	
	6.2	2 Mesures de la diffusion Raman électronique pour le dispositif A .		
		6.2.1 Analyse du continuum électronique $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 1$	13	
		6.2.2 $$ Lien entre la diffusion Raman électronique et la bande G $$		
		du graphène	16	
	6.3	Mesures sur le dispositif B	19	
	6.4	Effets de temps de vie et lien avec la conductivité optique 1	21	
	6.5	Conclusion	24	
7 Diffusion Raman électronique dans le graphène multi-couch			25	
	7.1	Transitions électroniques du graphène bi-couche 1	25	
		7.1.1 Réponse Raman électronique du graphène bi-couche : théorie1	26	
	7.2	Conditions expérimentales et caractérisation de l'échantillon 1	30	
	7.3	Effets de grille sur la diffusion Raman électronique du graphène		
		bi-couche	33	
		Mesures à 293 K $\ldots \ldots 1$	36	
		7.3.1 Lien avec la conductivité infrarouge	36	
	7.4	Mesures sur le graphène quadri-couche	38	
	7.5	Conclusion	45	
С	onclu	usion 1	47	
Bi	ibliog	graphie 1	51	

Introduction

Cette thèse porte sur l'étude par spectroscopie Raman des excitations électroniques du graphène. Le graphène est un matériau extraordinaire, parfaitement bidimensionnel et constitué d'atomes de carbone liés dans un réseau en nid d'abeille. Il a été isolé et caractérisé pour la première fois en 2004 [83], et depuis lors il a été l'objet d'un nombre exponentiel d'études. C'est un matériau « semimétallique », léger, flexible, beaucoup plus résistant à la rupture que l'acier, transparent et avec une conductivité thermique dix fois supérieure à celle du cuivre [78, 17]. Ses propriétés électroniques sont uniques : les électrons se déplacent dans le réseau cristallin comme des particules relativistes sans masse et leur mobilité, dans certaines conditions, est très élevée (150 fois plus que celle du Silicium) [36, 76]. En raison de ses propriétés, le graphène est à la base d'applications potentielles dans les domaines les plus variés [36, 78]. Parmi ceux-ci, il faut d'abord mentionner la nanoélectronique : tout ce qui aujourd'hui est à base de silicium pourrait être un jour à base de carbone. D'importantes recherches vont aussi dans la direction du secteur énergétique (panneaux solaires et cellules photovoltaïques) et biomédical (dispositifs de délivrance ciblée de médicaments, traitements contre le cancer et bio-capteurs). Incroyablement prometteur, le graphène est un matériau relativement "jeune". Son potentiel applicatif reste encore largement inexploré, et la recherche fondamentale sur ces propriétés uniques est incontournable pour toute application future. L'objectif de mon projet de recherche a été de contrôler et de sonder les propriétés électroniques des mono-couches et multi-couches de graphène en combinant des techniques de micro-fabrication de pointe avec une spectroscopie optique originale : la diffusion inélastique de la lumière (Spectroscopie Raman). Les spectroscopies optiques sont attractives pour sonder les propriétés électroniques du graphène car elles permettent de sonder les aspects collectifs de la dynamique des électrons et leur couplage avec autres degré de liberté comme les phonons. Cependant, l'observation directe par spectroscopie optique des excitations électroniques intrinsèques du graphène est un enjeu qui présente des difficultés. Ceci est notamment dû aux dimensions micrométriques de nombreux dispositifs à base de graphène et à la nécessité de s'affranchir des effets de substrat.

La Spectroscopie Raman s'est révélé très rapidement être un outil privilégié dans l'étude du graphène. Son principe est simple : après l'impact d'un faisceau laser sur l'échantillon, on analyse la lumière diffusée à des énergies différentes par rapport à l'énergie du laser incident, ce qui donne accès au spectre des excitations du matériaux (électroniques, vibrationnelles, magnétiques...). Elle est un outil puissant pour accéder de façon rapide, non destructive et sélective en symétrie, à ses propriétés électroniques et structurales. Pour ces raisons, dans les dernières dix années la spectroscopie Raman a été utilisé intensivement dans l'étude des propriétés du graphène [31]. Cependant cette méthode a été réservée presque exclusivement à la caractérisation de ses propriétés vibrationnelles, et seulement d'une façon indirecte à ses propriétés électroniques. L'étude Raman des excitations électroniques elle mêmes, a été jusqu'au présent très peu explorée dans le graphène, avec comme exception notable les études sous champ magnétique intense [12, 29, 28]. En présence d'un champ magnétique, la création de paires électrons-trou à travers les niveaux de Landau se manifeste sous forme de pics dans le spectre Raman dont l'énergie dépend de l'espacement entre les niveaux concernés. D'un point de vue pratique, la spectroscopie Raman électronique sous champ magnétique, a donc des éléments de similarité avec la spectroscopie Raman des phonons avec l'apparition de modes discrets. En absence de champ magnétique, en revanche, les excitations électroniques forment un continuum. Extraire des informations à partir d'un signal apparemment sans structures définies, et d'intensité généralement beaucoup plus faible par rapport aux pics phononiques, est une opération plus délicate. Malgré la présence de quelques études théoriques, l'incertitude sur la nature et surtout l'intensité de ce signal a probablement représenté un obstacle.

Dans ce projet expérimental l'expertise de l'équipe SQUAP dans l'utilisation de la diffusion Raman pour sonder les excitations électroniques et magnétiques des matériaux à fortes corrélations électroniques (supraconductivité nonconventionnelle des cuprates et pnicture de fer, dichalcogénures et matériaux multiferroïques notamment) s'est conjuguée avec les techniques avancées de fabrication de dispositifs et de transfert de graphène que j'ai mis en œuvre au cours de ma thèse. Quels types d'excitations électroniques sont dominants dans le spectre Raman du graphène? Avec quelles propriétés de symétrie et quelle intensité? Est-il possible d'unifier les informations extraites directement du continuum électronique avec celles extraites indirectement via le couplage electron-phonon? Quelles perspectives ouvre l'exploration par diffusion Raman du spectre des excitations électronique de ces structures? La méthode choisie pour donner des réponses à ces questions, a été l'introduction de la couche de graphène dans une configuration de type transistor à effet de champ. Cette stratégie m'a permis de moduler et d'identifier sans ambiguïté le continuum des excitations électroniques des échantillons de graphène mono et multi-couche.

Cette thèse s'organise en sept chapitres. Dans le chapitre 1 je vais introduire les éléments plus importants pour la compréhension des propriétés du graphène mono- et multi-couche : nous allons voir la structure cristalline et électronique du graphène et son influence sur les porteurs de charge dans ces systèmes. Les deux chapitres suivants sont consacrés à la spectroscopie Raman : dans le chapitre 2 j'introduis les éléments essentiels à la compréhension de ce processus, avec un regard spécialement orienté au traitement quantique de la diffusion Raman électronique. Le chapitre 3 met en évidence l'état de l'art et la richesse du spectre Raman du graphène, notamment en ce qui concerne l'étude des phonons et leurs interactions avec les excitations électroniques via le couplage électron-phonon. Le chapitre 4 est dédié à la description des techniques expérimentales mises en œuvre pour la microscopie Raman électronique et les techniques de fabrication des dispositifs étudiés dans ma thèse. Ce projet a nécessité l'introduction du graphène et de sa fabrication au sein de mon équipe de recherche. Par conséquent, la mise en œuvre du set-up de transfert et le projet des dispositifs adaptés à mes objectifs ont représenté une partie très importante de mon travail. Dans le chapitre 5, nous rentrons dans le détail de la spectroscopie Raman électronique du graphène pour identifier le type de signal attendu et les obstacles expérimentaux à relever. Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première je présente les différents types d'excitations électroniques et les prévisions théoriques pour le continuum Raman. Dans la deuxième partie je montre une analyse préliminaire et directe du continuum électronique Raman du graphène : ces premiers résultats nous permettent de comprendre les défis et les limites expérimentales de cette approche. Enfin, dans les chapitres 6 et 7 je vais présenter les résultats concernant l'observation et l'analyse des excitations électroniques du graphène mono- et multi-couche, obtenus grâce à l'application d'un champ électrique dans des dispostifs que j'ai fabriqués. Dans ces chapitres nous verrons que nous pouvons rendre compte des caractéristiques spectrales du continuum électronique et de sa dépendance en polarisation avec un modèle simple comportant un minimum de paramètres libres. Je montrerai notamment que la diffusion Raman filtre sélectivement les excitations chirales, propriété qui pourrait s'avérer utile dans d'autre systèmes. Enfin nous verrons que les informations obtenues via le continuum électronique sont en bon accord avec celles obtenues indirectement via l'étude des phonons optiques.

Chapitre 1

Propriétés du graphène

Le graphène est le dernier né de la famille des allotropes de l'élément C. Il est constitué d'un plan d'atomes de carbone arrangés dans une structure à nid d'abeilles. Dans cet ensemble on trouve les formes naturelles comme le diamant, le graphite, ou le carbone amorphe, et aussi des nouveaux objets comme les nanotubes et les fullerènes. Dans cette famille le graphène est la seule forme bidimensionnelle. Comme on peut le voir sur la figure 1.1 sa structure cristalline en nid d'abeilles peut être vue comme le brique de base du graphite, des nanotubes de carbone et des fullerènes [36].

L'étude théorique d'un plan idéal (infini et isolé) d'atomes de carbone arrangés en nid d'abeilles a débutée bien avant sa réalisation expérimentale. Déjà en 1947 la structure théorique très particulière des bandes électronique du graphène avait été mise en évidence par P. R. Wallace [109]. La réalisation expérimentale du graphène en 2004 [83] a suscité un vif intérêt de la part de la communauté scientifique. Les études expérimentales ont montré que le graphène est un matériau très stable, relativement facile à frabriquer et qu'il présente des propriétés physiques exceptionnelles. Dans ce chapitre je vais introduire les éléments plus importants pour la compréhension des propriétés du graphène, et notamment sa structure cristalline et électronique.

1.1 Structure cristalline

Pour comprendre la nature du graphène il faut avant tout connaitre la structure de son réseau cristallin. Le graphène, du point de vue théorique, est un système électronique bidimensionnel composé par une seule couche d'atomes de



FIGURE 1.1: Schéma de la structure cristalline des allotropes du carbone à base de graphène : graphite, nanotubes et fullerènes.

carbone, arrangés dans une structure à nid d'abeille [6]. Cette structure est composée de deux points non équivalents : un atome et son premier voisin, placés à distance a = 1.42Å (figure 1.2). Ces deux points, appelés A et B sont répétés dans tout le réseau et forment deux différents sous-réseaux périodiques appelés réseaux hexagonaux de Bravais (figure 1.1 (b)). Le réseau de Bravais est défini à partir des vecteurs primitifs, a_1 et a_2 , qui connectent deux atomes du même type et dont la longueur est $\sqrt{3}a = 2.46$ Å. Chaque atome du réseau A est lié à 3 atomes du réseau B avec des liaisons de valence hybridées sp^2 dans le plan du graphène.

Après le réseau physique, en nid d'abeille, et le réseau de Bravais, on peut définir un troisième réseau, fondamental pour décrire la structure du graphène : le réseau réciproque dans l'espace des \mathbf{k} . Chaque point \mathbf{k} dans le réseau réciproque est lié au réseau de Bravais par la relation $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1$. Le réseau réciproque du graphène est donc lui aussi un réseau hexagonal avec deux vecteurs primitifs $\mathbf{b}_{1,2}$ de longueur $b = \frac{2\pi}{\sqrt{3}/2a}$. La maille élémentaire est la plus petite surface qui permet de reconstituer par translation tout le cristal. La maille élémentaire du réseau réciproque, appelée première zone de Brillouin (PZB), est un hexagone centré sur un point du réseau (figure 1.3(a)). Entre les coins de la PZB, deux points, \mathbf{K} et \mathbf{K}' sont non équivalents.



FIGURE 1.2: (a) Réseau en nid d'abeille du graphène. \mathbf{R}_n est la distance entre deux atomes premiers voisins. \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs primitifs qui définissent le réseau hexagonal 2D de Bravais (b). La maille élémentaire de ce réseau de Bravais, montrée en rouge, contient un atome de type A et un atome de type B.

1.2 Structure électronique

La structure des bandes du graphène a été étudiée en 1947 par P. R. Wallace [109] avec l'approximation des liaisons fortes. La configuration électronique de l'atome de carbone est $1s^22s^22p^2$ (quatre électrons de valence). Pour chaque atome de C du plan de graphène, les orbitales s et p présentent une hybridation sp^2 . Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120 degrés dans le plan et pointent vers les trois plus proches voisins. Les orbitales hybrides sp^2 des sites voisins se combinent pour former les bandes liantes σ et anti-liantes σ^* , de forte énergie négative et qui sont responsables de la cohésion de la structure en nid d'abeilles. Pour chaque atome de C, il reste au voisinage du niveau de Fermi une orbitale p_z à moitié remplie. Ces orbitales vont former les bandes π et π^* du graphène. La figure 1.3(b) montre la structure complète de bande du graphène avec le niveau de Fermi à 0 eV : au dessous de 3 eV les propriétés électroniques sont déterminées par les électrons des bandes π et π^* .

Dans l'approximation des liaisons fortes, les fonctions d'onde des électrons (et des trous) sont décrites comme des combinaisons linéaires des orbitales p_z localisées autour des atomes du cristal. En ne prenant en compte que l'intégrale de recouvrement entre les atomes premiers voisins, la structure des bandes du graphène peut être calculée via l'hamiltonien des liaisons fortes [20] :



FIGURE 1.3: (a) Réseau réciproque hexagonale du graphène avec la première zone de Brillouin (PZB, en rouge) et les points de haute symétrie. (b) Calcul de la structure des bandes d'un plan de graphène isolé représentée au long d'un trajet $\Gamma - M - K - \Gamma$. Le niveau de Fermi est à 0 eV (ligne pointillée). Les flèches violettes indiquent les bandes σ , la flèche orange la bande π , la flèche verte la bande π^* . Des bandes σ^* sont visibles au dessus de 3eV au niveau du point Γ . Les bandes π et π^* se touchent dans les points K et K'. (c) Représentation 3D des bandes π et π^* du graphène. Le plan rouge correspond au niveau de Fermi. (d) Agrandissement de la structure de bandes à basse énergie (cônes de Dirac).

$$H(k) = \begin{pmatrix} 0 & f^*(\mathbf{k}) \\ f(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix}$$

avec

$$f(\mathbf{k}) = \gamma_0 \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \tag{1.1}$$

Ici \mathbf{R}_m sont les vecteurs qui connectent un atome A à ses trois premiers voisins B et γ_0 est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales p_z des premiers voisins. Dans ce modèle des liaisons fortes la dispersion des bandes électroniques est obtenue en diagonalisant H et on trouve :

$$E_{+,-}(\mathbf{k}) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a)\cos(\frac{k_y a}{2}) + \cos^2(\frac{k_y a}{2})\right]^{1/2}$$
(1.2)

avec $\gamma_0 \approx -2.7 \ eV$.

Les signes + et - correspondent respectivement aux bandes π et π^* . La forme de la structure des bandes π est montrée en figure 1.3(c). La bande de valence et la bande de conduction se touchent en six points qui correspondent aux six coins de la PZB. A dopage nul le niveau de Fermi croise les points K et K': la bande de valence (conduction) est totalement remplie (vide). Dans ces conditions, à température nulle, aucun porteur ne peut participer à la conduction. Le graphène est par conséquent un « semi-métal » (ou un semi-conducteur de gap nul). Si on se place au voisinage de l'énergie de Fermi ($E \rightarrow E_F = 0$) la relation de dispersion dévient :

$$|E - E_F| = \hbar v_F |\boldsymbol{p}| \tag{1.3}$$

où p est le vecteur d'onde défini à partir du point K, coin de la PZB, p = k - K et $v_F = 3\gamma_0 a/2\hbar \simeq 10^6 m s^{-1}$ est la vitesse de Fermi. Cette relation de dispersion est linéaire contrairement au cas des gaz 2D conventionnels pour lesquels la relation de dispersion est quadratique. Cela revient à dire que les électrons dans le cristal ont une masse effective nulle, en analogie avec les particules relativistes [84]. L'énergie d'une particule relativiste de masse m et de quantité de mouvement p respecte la relation $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$, où c représente la vitesse de la lumière. Pour les particules sans masse l'énergie s'écrit $E = \pm pc$, expression qui se compare aisément avec 1.3, avec $v_F = c/300$. Les points Ket K' sont appelés points de Dirac et la structures de bandes à basse énergie y forment des cônes de Dirac (figure 1.2(d)). La présence de deux points non équivalents, \mathbf{K} et $\mathbf{K'}$ donne lieu à une dégénérescence de vallée.

L'analogie formelle avec les particules relativistes peut être poussée plus loin. Nous avons dit plus haut que le réseau à nid d'abeille est formé par deux sousréseaux, A et B. Chaque porteur de charge est localisé dans un de ces deux réseaux avec une certaine probabilité de passer à l'autre réseau. Ces deux états, A et B, peuvent être pensés en analogie avec les états d'un doublet de spin, appelé "pseudo-spin". A cause de l'existence du pseudo-spin, les porteurs de charge dans le graphène peuvent être vus comme particules de masse nulle et spin-1/2 et décrits à travers l'équation de Dirac pour particules relativistes chirales :

$$v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} \boldsymbol{\varphi} = E \boldsymbol{\varphi} \tag{1.4}$$

Dans cette equation $\boldsymbol{\sigma}$ est l'opérateur pseudo-spin défini par $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$, où σ_x et σ_y sont les matrices de Pauli :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

 φ est la fonction d'onde à deux composantes des particules localisées respectivement dans les sous-réseaux A et B. Dans la base A/B les fonctions d'onde s'écrivent comme des spineurs :

$$|\varphi_p^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta_p} \end{pmatrix}$$

 θ_p est l'angle donnant l'orientation de p dans le plan (x,y). L'analogie est purement formelle. Contrairement à la véritable équation de Dirac, l'opérateur σ n'est en aucun cas relié au spin des électrons, mais à la contribution des sousréseaux A et B.

Jusqu'ici nous avons considéré seulement les fonctions d'onde centrées autour du point K. De l'autre coté de la PZB, autour point K' on trouve un deuxième ensemble indépendant d'états qui satisfont la même equation 1.4, mais avec un signe négatif $p \to -p$. On peut définir la chiralité comme la projection du pseudospin sur la direction du vecteur d'onde p, soit $\sigma \cdot p$. Dans la vallée K, le pseudospin des électrons de la bande de conduction a la même direction que leur vecteur



FIGURE 1.4: Pseudo-spin et chiralité dans les bandes électronique du graphène. Les flèches vertes indiquent la direction du pseudo-spin, le flèches rouges celle du vecteur d'onde.

d'onde (la chiralité est positive). Au contraire dans la bande de valence ces deux vecteurs sont anti-parallèles (la chiralité est négative). C'est l'inverse dans le cas de la vallée $\mathbf{K'}$ (figure 1.4). On peut noter que dans les deux vallées, le passage d'un électron d'une bande à l'autre implique toujours un changement de chiralité.

Dans les prochains paragraphes je présenterai deux conséquences de la structure électronique particulière du graphène, lorsqu'on applique un champ électrique ou magnétique.

Effet de champ ambipolaire

Si on applique une tension de grille à un échantillon de graphène, le niveau de Fermi peut être déplacé par rapport au point de Dirac. A cause de la structure conique des bandes, et du fait que la densité d'états électronique est nulle au point de Dirac, une petite variation de la charge électronique peut causer une variation très significative de l'énergie de Fermi. Une autre conséquence de la structure symétrique des cônes de Dirac est que non seulement on peut moduler significativement la densité de porteurs de charge en appliquant la tension de grille, mais on peut aussi changer de type de porteurs de charge suivant le signe de la tension.

La figure 1.5 montre une mesure de la conductivité σ d'un échantillon de graphène en fonction de la tension de grille V_G [84]. Le minimum de conductivité



FIGURE 1.5: Conductivité électrique σ d'un échantillon de graphène en fonction de la tension de grille V_G [84].

à $V_G = 0V$ correspond au point de Dirac, où la densité d'états électroniques au niveau de Fermi est théoriquement nulle. Lorsqu'on applique une tension de grille positive (respectivement négative), le niveau de Fermi est au-dessus (en dessous) du point de Dirac et les porteurs sont de type électrons (trous).

Niveaux de Landau et Effet Hall quantique demi-entier

Quand on applique un champ magnétique perpendiculaire au plan d'un gaz d'électrons bi-dimensionnel classique, la dispersion parabolique se sépare en plusieurs sous-bandes, appelées niveaux de Landau. Dans un gaz d'électrons 2D classique, l'espacement entre niveaux de Landau est toujours le même et il est donné par l'énergie de cyclotron $\hbar\omega_c$, avec $\omega_c = \frac{eB}{m_e}$ et m_e la masse effective de l'électron. Dans le cas du graphène, à cause de sa structure électronique, la répartition en énergie des niveaux de Landau est différente et suit une dépendance en \sqrt{n} (et non plus en n) : $E_n = \pm \sqrt{2e\hbar Bn}$, avec n l'indice du niveau de Landau [85, 119]. Les niveaux énergétiques ne sont donc plus équidistants en énergie. Un deuxième effet important est l'apparition d'un niveau de Landau à énergie nulle n = 0(figure 1.6).

L'effet Hall quantique entier est une conséquence de l'existence des niveaux de Landau. Il apparaît expérimentalement comme une quantification de la conductivité de Hall σ_H (ou conductivité transverse σ_{xy}) en un multiple entier du quantum de conductance. Le niveau de Landau "zéro" dans le graphène, in-



FIGURE 1.6: (a) Schéma des niveaux de Landau pour un système électronique bidimensionnel conventionnel (gauche) et pour des électrons de Dirac sans masse (droite). (b) Conductivité de Hall σ_{xy} et résistivité longitudinale ρ_{xx} du graphène en function de la densité électronique à B = 14T et T = 4K [84].

dépendant du champ magnétique, est partagé par les électrons et les trous et il est à l'origine d'un effet Hall quantique tout à fait particulier : l'effet Hall quantique demi-entier [119, 108, 50]. Ceci est un effet plus exotique par rapport au précédent : les particules condensent dans une phase quantique dans laquelle les excitations du système sont décrites en utilisant des nombres quantiques demi-entiers (y compris la charge des quasi-particules). La conductivité de Hall quantique dans le graphène s'écrit :

$$\sigma_H = \pm (n + 1/2) \frac{ge^2}{h}$$
(1.5)

Ici g = 4 en raison de la dégénérescence de vallée qui s'ajoute à celle du spin des électrons.

1.3 Le graphène multi-couche

L'empilement de plusieurs couches de graphène, nécessite le décalage relatif de ces dernières afin de minimiser l'énergie de couplage [13]. Pour N couches de graphène il existe trois positions possibles de la maille hexagonale (A, B, et C) et 2^{N-2} configurations stables possibles [99]. Si une rotation d'un angle aléatoire se produit sur l'une des couches, les interactions avec les couches voisines sont



FIGURE 1.7: Schéma des deux types de empilement possible (ABA (a) et ABC (b) des couches de graphène dans un échantillon multi-layer [74]

très différentes [65] les couches peuvent par exemple se comporter comme des feuillets de graphène indépendants et découplés électroniquement.

Dans le cas du graphène bi-couhe, le deux couches vont s'agencer de manière stable, dans le cas le plus fréquent, avec un empilement de type Bernal (A-B). Pour le graphène tri-couche deux configurations peuvent être distinguées, l'empilement Bernal (A-B-A) déjà mentionné, et un autre empilement, de type rhombohédrique [41], correspondant à une superposition A, B, C des couches de graphène (figure 1.6). Dans ces structures comme dans le graphite, les bandes σ et σ^* à basse énergie, restent quasi-inchangées par rapport à celle du graphène mono-couche (la structure en nid d'abeilles est toujours présente).

Modèle des liaisons fortes pour l'empilement de type Bernal

Dans le modèle des liaisons fortes utilisé pour décrire les propriétés électroniques du graphène mono-couche autour des points K et K', il a été pris en compte un seul paramètre, γ_0 , représentant le recouvrement entre les orbitales des plus proches voisins dans le plan. Maintenant il faut ajouter l'interaction entre les différentes couches. Pour ce faire nous ferons l'hypothèse que l'interaction entre couches ne se fait qu'entre les atomes qui se situent directement l'un en dessous de l'autre. L'intégrale recouvrement entre premiers voisins verticaux est appelée $\gamma_1 \approx 0.4 eV$ [40]. On définit n le plan de graphène auquel l'atome appartient, a et b les deux types d'atomes appartenant aux deux sous-réseaux du plan de graphène . Dans le cas de l'empilement de type A-B, un atome de type a_n ne va interagir qu'avec des atomes b_n du même plan, b_{n+1} et b_{n-1} respectivement du plan supérieur et inférieur. On peut donc écrire l'Hamiltonien du système sous la forme [40] :

$$H(k) = \begin{pmatrix} 0 & \hbar v_F \boldsymbol{\pi}^{\dagger} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hbar v_F \boldsymbol{\pi} & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & 0 & \hbar v_F \boldsymbol{\pi}^{\dagger} & 0 & \gamma_1 \\ 0 & 0 & \hbar v_F \boldsymbol{\pi} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hbar v_F \boldsymbol{\pi}^{\dagger} \\ 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & \hbar v_F \boldsymbol{\pi} & 0 \end{pmatrix}$$

où $\boldsymbol{\pi} = p_x + ip_y$, et v_F est la vitesse de Fermi.

La relation de dispersion devient :

$$\epsilon_{n,\boldsymbol{p}} = \gamma_1 \cos(\frac{\pi n}{N+1}) \pm \sqrt{(\hbar v_F |\boldsymbol{p}|)^2 + \gamma_1^2 \cos^2(\frac{\pi n}{N+1})}$$
(1.6)

où n = 1, ..., N avec N le nombre total de couches.

On peut définir une masse effective pour la bande n, $m_n = |\gamma_1 \cos(\frac{\pi n}{N+1})|/2v_F^2$. Pour les valeurs de N impairs, la bande n = (N + 1)/2 a une masse nulle et une dispersion linéaire identique à celle du graphène. Pour les N pairs toutes les bandes possèdent une masse à basse énergie.

Les bandes électroniques du graphène bi-couche

Nous allons voir plus en détail la structure électronique du graphène bicouche. A partir de l'équation 1.6 on déduit que le graphène bi-couche possède quatre bandes dont les relations de dispersion s'écrivent :

$$E_1^{\pm}(\boldsymbol{p}) = \gamma_1/2 \pm \sqrt{(\hbar v_F |\boldsymbol{p}|)^2 + \gamma_1^2/4}$$
(1.7)

$$E_2^{\pm}(\boldsymbol{p}) = -\gamma_1/2 \pm \sqrt{(\hbar v_F |\boldsymbol{p}|)^2 + \gamma_1^2/4}$$

La figure 1.7 montre la structure cristalline et les quatre bandes du graphène bi-couche autour du point de Dirac.

Les états propres font intervenir des combinaisons linéaires des orbitales des deux plans du bi-couche (A et B). Les bandes de basse énergie proviennent des



FIGURE 1.8: (a) Structure cristalline du graphène bi-couche avec empilement A-B. Les atomes de Carbone des deux sous-réseaux sont représentés en bleu et rouge. Les premiers trois paramètres de couplage γ_i sont indiqués. (b) Schéma des quatre bandes de basse énergie du graphène bi-couche.

orbitales non-dimères (atomes C n'ayant pas de voisins à leur verticale, sites A1 et B2 en figure 1.7), tandis que les bandes de haute énergie proviennent des orbitales dimères (atomes C ayant un voisin à leur verticale, sites A2 et B1). La relation de dispersion des bandes de plus basse énergie peut être réécrite sous la forme :

$$E(\mathbf{p}) = \mp m v_F^2 \pm m v_F^2 \sqrt{1 + (|\mathbf{p}|/k_0)^2}$$
(1.8)

avec $m = \gamma_0/(2v_F^2)$ la masse effective du graphène bi-couche et $k_0 = \gamma_1/(2v_F\hbar)$ le vecteur d'onde caractéristique. On voit alors que le graphène bi-couche est un semi conducteur de gap nul possédant pour $p \ll k_0$ une bande de dispersion parabolique, qui devient linéaire comme dans le cas du graphène quand $p \gg k_0$. Tout comme pour le graphène mono-couche on peut associer aux fonctions d'onde électroniques propres du bi-couche un pseudo-spin. Il est associé cette fois-ci non à la présence de sites distincts dans le plan mais à l'indice de la couche. Ainsi les fonctions d'onde électroniques de basse énergie peuvent s'écrire également comme des spineurs sur la base des sites A1 et B2 :

$$|\varphi_{p}^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ \pm e^{i2\theta_{p}} \end{pmatrix}$$

Contrairement au cas mono-couche, le pseudo-spin tourne cette fois-ci deux fois plus vite dans le plan (x,y) que le vecteur d'onde. Le caractère chiral des électrons est préservé car il existe toujours une relation fixe et définie entre les directions de son pseudo-spin et de son vecteur d'onde. On parle alors d'électrons chiraux massifs et ils obéissent à une équation de Dirac modifiée :

$$\frac{p^2}{2m}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n_2}\boldsymbol{\varphi} = E\boldsymbol{\varphi} \tag{1.9}$$

avec $n_2 = -(\cos 2\theta, \sin 2\theta, 0)$ un vecteur unitaire.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit le spectre énergétique du graphène et des systèmes composés d'un nombre N de feuillets de graphène superposés. Nous avons aussi présenté l'influence d'un champ électrique et magnétique sur les porteurs de charge dans ces systèmes. Nous avons vu qu'au voisinage de deux points non équivalents de la PZB K et K', la relation de la dispersion électronique du graphène est linéaire. Les porteurs de charge (trous et électrons) ne possèdent donc pas de masse effective, mais la présence de deux sous-réseaux inéquivalents implique qu'ils possèdent une chiralité. L'application d'un champ magnétique perpendiculaire au plan du graphène induit une quantification en niveaux de Landau différente de celle connue dans les gaz 2D conventionnels. Nous avons introduit la structure des bandes du graphène multi-feuillet et montré que cette structure dépend fortement du nombre de couches et du type d'empilement. Dans le cas du graphène bi-couche les électrons préservent leur caractère chiral. En revanche ils acquièrent une masse avec une dispersion quadratique à basse énergie.

Dans le prochain chapitre je vais présenter d'un point de vue théorique la technique expérimentale que j'ai utilisée pendant ma thèse pour sonder les propriétés électroniques du graphène : la diffusion Raman.

Chapitre 2

Les principes de la diffusion Raman

La technique expérimentale avec laquelle j'ai sondé les excitations électroniques et vibrationnelles du graphène est la spectroscopie Raman. La diffusion Raman, ou diffusion inélastique de la lumière, permet d'accéder à différents types d'excitations grâce à l'interaction des photons avec la matière. Historiquement cet effet a été mis en évidence par C. V. Raman et K. S. Krishnan en 1928 [94] dans les molécules d'un liquide de benzène et presque au même moment par L. I. Mandelstam et G. Landsberg [60] dans un cristal de quartz. Pendant longtemps la diffusion Raman a été un outil d'excellence dans l'étude des propriétés vibrationnelles des molécules et des isolants. La spectroscopie Raman, grâce à sa capacité de sonder la dynamique des électrons de façon sélective en symétrie, est devenue plus tard un outil très intéressant dans l'étude des systèmes métalliques et semiconducteurs dopés. Cependant pour sonder ce signal, généralement beaucoup plus faible par rapport au spectre vibrationnel, on a du attendre l'introduction des sources laser et l'amélioration des systèmes optiques et notamment de détection. Dans ce chapitre j'introduirai les éléments essentiels à la compréhension de ce processus. Je résumerai pour commencer la description macroscopique, ou classique, faite en 1923 [102] en terme de la modulation de la polarizabilité. Ensuite je donnerai les éléments nécessaires à la compréhension du traitement quantique de la diffusion Raman électronique. Pour les détails je renvoie aux réferences classiques sur la théorie de la diffusion Raman [45, 22].



FIGURE 2.1: Schéma des processus de diffusion spontanée dans un cristal. Dans les deux cas la diffusion est isotrope dans l'espace, au contraire de la lumière réfléchie. Dans la diffusion Rayleigh la fréquence des photons diffusés est la même du laser incidente, dans le cas de la diffusion Raman par contre il y a un échange d'énergie.

2.1 La diffusion inélastique de la lumière ou diffusion Raman

Dans les processus de diffusion de la lumière, les photons diffusés sont renvoyés dans toutes les directions. Leur énergie peut être exactement la même que celle des photons incidents, on parle de diffusion élastique ou Rayleigh, ou bien d'énergie différente et c'est le cas de la diffusion inélastique ou Raman. La figure 2.1 montre un schéma des processus de diffusion excités par un faisceau Laser de fréquence ω_L .

Dans la diffusion Raman les photons incidents échangent de l'énergie avec la matière avec la création (processus "Stokes") ou la destruction (processus "anti-stokes") d'une excitation qui peut être électronique, magnétique ou vibrationnelle. L'énergie de ces excitations correspond à l'énergie échangée entre la lumière et le milieu et elle est appelé déplacement Raman (*Raman Shift*) :

$$\omega = \omega_L - \omega_S \tag{2.1}$$

Le moment transféré \boldsymbol{q} est défini comme :

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k_L} - \boldsymbol{k_S} \tag{2.2}$$

L'analyse en fréquence des photons diffusés, faite par un spectromètre, permet d'accéder aux excitations du milieu étudié. Le transfert de vecteur d'onde, dans la plupart des expériences Raman, est négligeable $(q \rightarrow 0)$ car le vecteur d'onde des photons (dans le domaine visible ou proche infra-rouge) est négligeable devant l'extension de la zone de Brillouin. Cela implique que la spectroscopie Raman au premier ordre ne peut sonder que des excitations de petits vecteurs d'onde (centre de zone pour des phonons par exemple). Cependant, dans le cas des processus d'ordres supérieurs, il peut y avoir la création d'une excitation en +q et une en -q, à condition que le vecteur d'onde total transféré soit toujours faible $q_{tot} \sim 0$.

Un spectre Raman typique montre des intensités Raman, en unité de mesure arbitraire. Cette intensité est proportionnelle aux nombre des photons détectés par le capteur et est représentée en fonction du déplacement Raman, et non de la fréquence absolue des photons diffusés. Cette représentation permet de lire directement dans l'axe des abscisses l'énergie des excitations étudiées. La fréquence du déplacement Raman est conventionnellement exprimée en cm^{-1} $(8 \ cm^{-1} \sim 1 \ meV)$. En général, dans un réseau cristallin, les photons diffusés élastiquement sont de six à dix ordres de grandeur plus nombreux que les photons Raman, ce qui donne lieu à un signal très intense centré à zéro cm^{-1} . Ensuite on peut avoir des pics correspondant à des excitations discrètes, comme les phonons ou les magnons, et aussi un continuum d'excitations électroniques dont l'allure spectrale dépendra notamment de la structure électronique. Dans mon travail je me concentrerai uniquement sur des processus de création (Stokes) de deux types d'excitations : les phonons et les paires électrons-trous. La figure 2.2(a) montre un schéma d'un spectre Raman de type Stokes (le signal anti-Stokes se trouve symétriquement dans le coté négatif des abscisses). Les figures 2.2(b) et (c) montrent des schémas des deux processus de création.

Du point de vue quantique, dans les deux cas (phononique et électronique) la diffusion passe à travers un état électronique intermédiaire excité (dans le cas électronique il existe également un processus direct via une interaction de contact qui sera décrite plus loin) : le photon incident excite un électron dans un état virtuel ou réel. Dans le cas phononique, l'électron excité diffuse sur le réseau cristallin et cède de l'énergie en créant un phonon. Ensuite il relaxe dans son état initial avec l'émission d'un photon d'énergie inférieure. Dans le cas de la diffusion Raman électronique, par contre, qu'on appellera ERS (Electronic Raman Scattering), l'électron excité relaxe directement dans un état différent de son état initial, en créant par exemple une paire électron-trou. Dans le cas des phonons un traitement classique de la diffusion Raman en terme de polarisabilité est souvent suffisant et plus intuitif que le traitement quantique. Nous verrons cependant plus loin qu'un traitement quantique est nécessaire pour comprendre les effets de résonance sur certaines bandes phononiques du graphène. La diffusion


FIGURE 2.2: (a) Schéma d'un spectre Raman typique, avec la diffusion élastique à 0 cm^{-1} , des excitations discrètes (phonons, magnons...) et le continuum électronique. Schémas des processus Raman de création d'un phonon de fréquence ω (b) et de création d'une paire électron-trou de fréquence ω .

Raman électronique, en revanche, nécessite une description quantique. Je vais maintenant détailler ces deux approches.

2.2 Description classique de la diffusion Raman phononique

Dans la description classique, l'effet Raman est la réponse inélastique d'un milieu soumis à une onde électromagnétique monochromatique. Ici on considère le cas particulier de la diffusion par les vibrations des atomes d'un cristal. D'un point de vue macroscopique l'onde électromagnétique incidente engendre une déformation du nuage électronique des atomes du milieu qui induit une polarisation électronique dans la matière. Dans l'approximation d'un champ électrique faible, la polarisation induite par le moment dipolaire est proportionnelle au champ électrique du laser incident E_L [45] :

$$\boldsymbol{P} = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi} \boldsymbol{E}_L \tag{2.3}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, χ est le tenseur de second ordre de la susceptibilité électrique. Pour réécrire cette expression, on commence par exprimer le champ électrique sous forme d'une onde plane :

$$\boldsymbol{E}_{\boldsymbol{L}} = E_0 \cos(\boldsymbol{k}_{\boldsymbol{L}} \cdot \boldsymbol{r} - \omega_L t) \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}$$
(2.4)

où e_L est le vecteur unitaire de polarisation de la lumière incidente. La susceptibilité, de son côté, est modulée par les fluctuations du réseau atomique (les phonons). Pour des petits déplacements $U = U_0 cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ grâce à un développement de Taylor à l'ordre 1, on peut exprimer la susceptibilité comme :

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial U}\right)_0 \boldsymbol{U}$$
(2.5)

En combinant les equations 2.3, 2.4 et 2.5 on obtient l'expression pour la polarisation électrique :

$$\boldsymbol{P} = \epsilon_0 E_0 \boldsymbol{e_L} \chi_0 \cos(\boldsymbol{k_L} \cdot \boldsymbol{r} - \omega_L t) + \frac{\epsilon_0 E_0 \boldsymbol{e_L} \boldsymbol{U_0}}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial U}\right)_0 \cos[(\boldsymbol{k_L} - \boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{r} - (\omega_L - \omega)t] + (2.6)$$

$$+\frac{\epsilon_0 E_0 \boldsymbol{e_L} \boldsymbol{U_0}}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial U}\right)_0 \cos[(\boldsymbol{k_L} + \boldsymbol{q}) \cdot \boldsymbol{r} - (\omega_L + \omega)t]$$

Le premier terme de la polarisation est le terme dû à la diffusion élastique. Il oscille à la même fréquence que le champ électrique incident à ω_L . Le second et le troisième terme représentent la diffusion inélastique, ils oscillent à des fréquences différentes de ω_L et ils correspondent à la création ($\omega_L - \omega_S = \omega$) et à l'annihilation ($\omega_L - \omega_S = -\omega$) d'un phonon de fréquence ω dans le milieu. L'intensité du champ électrique diffusé par les phonons I_{phonon} dans l'angle solide $d\Omega$ dépend de la polarisation induite P selon la relation donnée par [45] :

$$I_{phonon} = \frac{VnL}{8\pi^2\epsilon_0 c^3} \int d\Omega \int d\omega_S \omega_S^4 \left\langle \boldsymbol{e_S} \cdot \boldsymbol{P^*}(\omega_S) \boldsymbol{e_S} \cdot \boldsymbol{P}(\omega_S) \right\rangle$$
(2.7)

où L est la longueur de diffusion dans l'échantillon, V le volume correspondant, n l'indice de réfraction du milieu, ω_S est la fréquence de la lumière diffusée et e_S le vecteur unitaire de polarisation de la lumière diffusée. Dans cette représentation macroscopique l'intensité de la diffusion Raman est donc directement liée à la modulation de la susceptibilité électrique par les déplacements atomiques associés à un phonon.

2.3 La diffusion Raman électronique

Dans cette partie on va présenter les éléments théoriques de base, permettant de comprendre la diffusion Raman électronique. Nous allons adopter une approche quantique, ce qui revient à décrire l'interaction entre un système à N électrons et le champ électromagnétique quantifié [22].

2.3.1 La règle d'or de Fermi

D'un point de vue quantique, la diffusion Raman est un processus à deux photons caractérisé par deux étapes : l'absorption d'un photon incident d'énergie $\hbar\omega_L$ et de vecteur d'onde \mathbf{k}_L par un milieu, et l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_S$ et de vecteur d'onde \mathbf{k}_S .

Dans le cas de la diffusion inélastique, on a :

$$\hbar\omega_L \neq \hbar\omega_S \tag{2.8}$$

$$\boldsymbol{k_L \neq k_S} \tag{2.9}$$

Expérimentalement, l'intensité Raman I_{ERS} est proportionnelle à la section efficace de diffusion des tous les électrons illuminés par la lumière incidente.

$$I_{ERS} \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_S} \tag{2.10}$$

La section efficace différentielle du processus de diffusion est déterminée par la probabilité qu'un photon incident d'énergie $\hbar\omega_L$ et de vecteur d'onde \mathbf{k}_L soit diffusé inélastiquement par le milieu, dans un angle solide $d\Omega$ avec une énergie de diffusion comprise entre ω_S et $\omega_S + d\omega_S$. La section efficace différentielle est reliée au taux de transition Γ par la relation :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_S} = r_0^2 \frac{\omega_S}{\omega_L} \Gamma \tag{2.11}$$

Où $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon de Thomson. Γ correspond à la moyenne thermodynamique sur tous les états initiaux I et finaux F possibles du taux de transition $\Gamma_{i,f}$:

$$\Gamma = \sum_{i,f} \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \Gamma_{i,f} \tag{2.12}$$

Z est la fonction de partition. Le taux de transition $\Gamma_{i,f}$ est la probabilité que le système $| photons \rangle \otimes | electrons \rangle$ passe de l'état initial I à l'état final F. Elle est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{i,f} = 2\pi |\langle F | H_{int} | I \rangle|^2 \,\delta(E_i - E_f) \tag{2.13}$$

où E_i et E_f sont les énergies des états initial et final et H_{int} dénote l'hamiltonien d'interaction entre le milieu et la lumière. Le calcul du taux de transition revient au final à estimer les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction : $M_{i,f} = \langle F \mid H_{int} \mid I \rangle.$

2.3.2 Hamiltonien du système

L'hamiltonien total H du système électrons-photons est composé d'une première partie H_0 qui concerne le système sans interaction lumière-matière, c'est à dire un système de N électrons, plus un champ électromagnétique des photons. À cette partie il faut ajouter le terme qui prend en compte l'interaction électron-photon qui est responsable du processus de diffusion. On aura donc :

$$H = H_0 + H_{e-photon} \tag{2.14}$$

L'interaction lumière-matière intervient à travers le couplage entre le potentiel vecteur \mathbf{A} du champ électromagnétique de la lumière incidente et la charge des électrons. Ce couplage, après la transformation du vecteur impulsion de l'électron $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (substitution de Peierls), s'écrit dans la jauge de Coulomb ($div\mathbf{A} = 0$) :

$$H_{e-photon} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{e \boldsymbol{p}_i \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)}{m_e} + \sum_{i=1}^{N} \frac{e^2 \boldsymbol{A}^2}{2m_e}$$
(2.15)

Cette equation est formé de deux termes distincts, un terme en p.A qu'on appellera H_A , et l'autre en A^2 qu'on appellera H_{AA} .

2.3.3 Densité effective et fonction réponse Raman

On peut calculer les éléments de matrice $M_{i,f} = M_{i,f}^A + M_{i,f}^{AA}$ avec la théorie des perturbations au deuxième ordre en A (donc au premier ordre pour H_{AA} et au deuxième ordre pour H_A). Le calcul, fait dans le cadre du formalisme de seconde quantification permet d'exprimer les élément de matrice d'interaction $M_{i,f}$ en fonction d'une densité électronique effective :

$$M_{i,f} = \langle F \mid \tilde{\rho}(\boldsymbol{q}) \mid I \rangle. \tag{2.16}$$

Dans cette approche le taux de transition Γ est donné par la fonction de corrélation "densité-densité" effective :

$$\Gamma = \int dt e^{i\omega t} \langle \tilde{\rho}(\boldsymbol{q}, t) \tilde{\rho}(-\boldsymbol{q}, 0) \rangle$$
(2.17)

avec $\langle \rangle$ la moyenne thermodynamique sur les états initiaux. Cette relation nous dit que la diffusion Raman électronique sonde les fluctuations de la "densité de charge effective" $\tilde{\rho}(\boldsymbol{q})$. Celle-ci correspond à l'opérateur densité de charge pondéré par un facteur $\gamma_{\boldsymbol{k}}$ qu'on appelle vertex Raman :

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \gamma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}, \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{S}}) c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}$$
(2.18)

où c_k^{\dagger} et c_k sont les opérateurs qui créent et détruisent des électrons de vecteur d'onde k.

Ce formalisme permet d'introduire la fonction réponse Raman. En effet selon le théorème de fluctuation-dissipation [19, 57], les fluctuations à l'équilibre thermodynamique, décrites par la fonction de corrélation densité-densité, sont directement reliées à la dissipation sous l'action d'une perturbation extérieure. Cela nous permet de relier la section efficace différentielle à la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique de la densité effective, ou réponse Raman, $\chi''(\omega, \boldsymbol{q})$:

$$I_{ERS} \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \Omega_S} = r_0^2 \frac{\omega_S}{\omega_L} \pi (1 + n(\omega, T)) \chi''(\omega, \boldsymbol{q})$$
(2.19)



FIGURE 2.3: Différentes contributions à la diffusion Raman électronique. (a) Via interaction de contact (terme en A^2) (b) et (c) Via un état intermédiaire virtuel (terme en pA) pour des excitation intra-bande (b) et inter-bande (c).



FIGURE 2.4: Diagrammes de Feynman qui décrivent les processus de diffusion Raman électronique au prémier ordre, ou de contact (a) et les processus au second ordre à deux étapes (b). Les lignes ondulé représentent les photons et le lignes droites les électrons. Les processus au second ordre sont de deux types suivant l'ordre de la séquence absorption / émission des photons incidents / diffusés : absorption puis émission (0 photons dans l'état intermédiaire) ou émission puis absorption (2 photons dans l'état intermédiaire.

où $n(\omega, T)$ est la fonction de distribution de Bose-Einstein :

$$n(\omega,T) = \frac{1}{e^{\frac{\omega-\mu}{k_BT}} - 1}$$

Si $\omega >> k_B T$, le facteur de Bose est presque une constante. Dans ce cas la relation devient linéaire et la section efficace différentielle mesurée expérimentalement est simplement proportionnelle à χ'' .

2.3.4 Vertex Raman

Le vertex Raman contient les informations sur le couplage électron-photon et dépend de la polarisation e_L et e_S des photons incident et diffusé. La forme générale du vertex Raman pour un processus Stokes et pour des électrons de Bloch non-interagissant est la suivante [22] :

$$\gamma_{k}(\boldsymbol{e_{L}},\boldsymbol{e_{S}}) = \boldsymbol{e_{S}^{*}}\boldsymbol{e_{L}} + \frac{1}{m}\sum_{M} \{\frac{\langle F \mid \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{e_{S}^{*}} \mid M \rangle \langle M \mid \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{e_{L}} \mid I \rangle}{E_{i} - E_{M} - \hbar\omega_{S}}$$

$$+ \frac{\langle F \mid \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{e_{L}} \mid M \rangle \langle M \mid \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{e_{S}^{*}} \mid I \rangle}{E_{i} - E_{M} + \hbar\omega_{L}} \}$$

$$(2.20)$$

où $|I\rangle$, $|M\rangle$ et $|F\rangle$ sont les états initial, intermédiaire et final du processus de diffusion des électron avec énergie E_i , E_M et E_f . Le premier provient du terme en H_{AA} de l'hamiltonien d'interaction au premier ordre en perturbation : c'est un terme de contact, qui est nul pour des polarisations orthogonales et n'est jamais divergent (figure 2.3(a)). Le deuxième terme provient du terme H_A de l'hamiltonien au deuxième ordre en perturbation. Il donne lieu à des transitions électroniques intra-bandes et inter-bandes, figure 2.3 (b) et (c) : ces processus à deux étapes, absorption+émission d'un photon, impliquent la présence d'états intermédiaires virtuels, qui doivent respecter uniquement la conservation du vecteur d'onde, mais pas celle de l'énergie. Le poids du deuxième terme peut varier énormément : lorsque l'énergie du photon incident correspond à celle d'une transition électronique inter-bande, $(E_M - E_i) = \hbar\omega_L$, le vertex Raman diverge et on est en condition de "résonance" : l'état intermédiaire est réel. Dans les autres cas on a des états intermédiaires virtuels.

La figure 2.4 montre les diagrammes de Feynman pour ces différents types de processus. Dans le cas résonant la somme est dominée par un seul terme et la section efficace Raman est exaltée. On notera que dans ce cas les termes d'ordre supérieur en perturbation vont également contribuer à la section efficace Raman, et l'approche en terme de densité effective presentée ici n'est formellement plus valide. Cette condition est cependant particulièrement avantageuse et utilisée couramment dans les composes moléculaires, les nanotubes de carbone, les semiconducteurs et les hétérostructures semi-conductrices , où on peut exciter le système proche du gap optique et ainsi exalter la section efficace Raman [18, 27, 67]. Si on est dans le cas non-résonant, on peut souvent utiliser l'approximation dite "de la masse effective" qui permet avec une expression simplifiée de calculer le vertex à partir de la structure des bandes électroniques. Le vertex Raman est alors proportionnel à la contraction du tenseur de masse effective par les vecteurs de polarisation incidente et diffusée et s'écrit [22] :

$$\gamma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{S}}, \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}) = \frac{m}{\hbar^2} \sum_{i,j} e_{\boldsymbol{S}}^{i *} (\frac{\partial \epsilon_{\boldsymbol{k}}}{\partial k_i \partial k_j})^{-1} e_{\boldsymbol{L}}^j$$
(2.21)

Cette expression n'est formellement valide que si l'énergie des photons est très faible devant les transition inter-bande et peut donc être ignorée dans les dénominateurs : c'est le cas, par exemple, quand l'énergie d'excitation est bien inférieure à celle du gap optique d'un semi-conducteur.

Une autre approche, plus générale, est de décomposer le vertex Raman en utilisant la théorie des groupes. Dans ce cas on peut définir le tenseur Raman $\tilde{\gamma_k}$ qui permet de réécrire le vertex Raman comme la contraction du tenseur Raman $\tilde{\gamma_k}$, faite par e_L et e_S :

$$\gamma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{S}}, \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}) = \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{S}} \tilde{\gamma_{\boldsymbol{k}}} \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}$$
(2.22)

Dans le cadre de la théorie des groupes, le tenseur Raman $\tilde{\gamma}_k$ peut-être en fin décomposé sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal :

$$\tilde{\gamma_k} = \sum_{\mu} \gamma_k^{\mu} \tag{2.23}$$

où μ est l'indice des représentations irréductibles, ou symétries, qui forment la base. Le vertex Raman, d'un point de vue expérimental, joue donc un rôle de filtre. L'orientation de l'échantillon et le choix des polarisations vont déterminer la symétrie des excitations Raman sondées. Dans le chapitre 5 nous verrons plus en détails les conséquences de ces règles de sélection dans le cas du graphène.

2.4 Diffusion Raman électronique : quelques exemples

Dans cette section je vais présenter des exemples de réponse Raman électronique. Le problème à N corps est résolu à travers le formalisme des fonctions de Green que je vais résumer. Pour les calculs explicites je renvoie à [63].

2.4.1 Solution du problème N-corps : formalisme de Green

Un état électronique dans un solide est caractérisé par la dispersion des bandes électronique (son énergie) et par le temps de vie de l'électron dans cet état. Ces caractéristiques peuvent être représentées par une fonction de Green, ou propagateur :

$$G(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k},\omega)}$$
(2.24)

ou $\epsilon_{\mathbf{k}}$ est la dispersion des bandes d'énergie et Σ est la self-energy de l'électron, une fonction complexe qui permet de prendre en compte les interactions de l'électron dans un état \mathbf{k} , avec les autres excitations du système (électrons, phonons...). La partie réelle de Σ , Σ' , décale l'énergie d'excitation de la quasiparticule (ce qu'on peut voir comme une renormalisation de la masse de l'électron libre) et la partie imaginaire, Σ'' , donne un temps de vie fini à l'excitation. Cette fonction est très pratique pour prendre en compte les effets de temps de vie fini et des interactions dans le calcul des fonctions réponses.

Si on décompose la fonction de Green en fréquences de Matsubara ω_n avec une transformée de Fourier, on peut en suite la relier à la fonction spectrale $A(\mathbf{k}, \omega)$, qui décrit le spectre en énergie et en vecteur d'onde des quasi-particules du système :

$$G(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \frac{A(\mathbf{k},\omega)}{i\omega_n - \omega}$$
(2.25)

Pour des électrons libres $A(\mathbf{k}, \omega)$ est une fonction δ de Dirac. L'effet des interactions a plusieurs conséquences : pour commencer le poids spectral se partage en une partie cohérente, qui se propage comme une particule, et une partie incohérente distribuée sur une large gamme d'énergie. La partie cohérente, la quasiparticule, n'est plus une fonction δ mais acquiert une largeur et un temps de vie finis, elle devient donc une Lorentzienne centrée sur $\epsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(\mathbf{k}, \omega)$ de largeur Σ'' (figure 2.5) :

$$A(\mathbf{k},\omega) = \frac{-2\Sigma''(\mathbf{k},\omega)}{(\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(\mathbf{k},\omega))^2 + \Sigma''^2}$$
(2.26)



FIGURE 2.5: Représentation schématique de la densité spectrale en fonction de ω . Le pic de quasi-particule devient étroit ($\Gamma_{\mathbf{k}} \rightarrow 0$) lorsque le vecteur d'onde \mathbf{k} se rapproche de la surface de Fermi. Le reste du poids spectral correspond à des excitations "incohérentes" de durée de vie courte.

La densité spectrale peut être mesurée directement par la spectroscopie de photo-émission résolue en angle (ARPES). Dans ce formalisme on obtient la réponse Raman par prolongement analytique de la réponse de Matsubara :

$$\chi(\boldsymbol{q},\omega) = \chi^{Mat}(\boldsymbol{q},i\omega_n \longrightarrow \omega + i\delta)$$
(2.27)

Où on définie la fonction réponse de Matsubara :

$$\chi^{Mat}(\boldsymbol{q}, i\omega_n) = \sum_{\nu_n, k} \frac{|\gamma_{\boldsymbol{k}}|^2}{\beta} G(\boldsymbol{k}, i\omega_n + i\nu_n) G(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}, i\nu_n)$$
(2.28)

Cette réponse correspond à un diagramme de type "bulle de polarisation" classique pour les fonctions réponse comme la polarisabilité (figure 2.6), avec comme vertex le vertex Raman $\tilde{\gamma}_{k}$ et comme lignes des propagateurs, $G(\mathbf{k}, i\omega_n + i\nu_n)$ pour l'électron et $G(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\nu_n)$ pour le trou.

2.4.2 Gas d'électrons sans interaction

On commence par présenter la réponse Raman électronique dans le cas le plus simple, un gaz d'électrons sans interaction. La partie imaginaire de la réponse Raman pour un gaz sans interaction s'écrit :



FIGURE 2.6: Bulle de polarisation Raman.



FIGURE 2.7: Section efficace Raman d'un gaz d'électrons libres calculée par [92].

$$\chi''(\boldsymbol{q},\omega) = -\pi \sum_{\boldsymbol{k}} |\gamma_{\boldsymbol{k}}|^2 \left[f(\epsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}) - f(\epsilon_{\boldsymbol{k}}) \right] \delta(\omega + \epsilon_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}})$$
(2.29)

où f est la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Dans ce cas on a une réponse finie, qui croit linéairement à basses fréquences, avec une coupure à $\omega = qv_F$. En raison de la limitation de l'espace des phases disponible, cette énergie est l'énergie maximale que la lumière incidente peut transmettre au système. La réponse Raman est donc uniformément nulle si le vecteur transféré est nul. La section efficace Raman d'un gaz d'électrons libres est représente sur la figure 2.7.

2.4.3 Réponse Raman dans un métal : modèle de Drude

Dans un métal on n'est plus dans un régime balistique, mais on a des électrons interagissant. Dans le cadre du modèle de *Drude* on prend en compte cette interaction en considérant les électrons comme des quasi-particules avec un temps de vie fini τ , lié au taux des diffusion Γ , et avec une énergie renormalisée, c'est à dire



FIGURE 2.8: (a) Réponse Raman dans un métal diffusif (Drude), déterminée pour un taux de relaxation Γ_0 , constant [34]. (b)Spectres d'un échantillon de cuprate Bi2212 surdopé en symétrie B_{2g} qui montre un comportement métallique dans l'état normal avec une réponse de type Drude : le temps de vie des quasiparticules augmente lorsque la température diminue [10].

une "masse effective" m^* . Zawadowski et Cardona [118] ont calculé la réponse Raman dans le cas d'une diffusion sur des impuretés aux potentiels isotropes dans la limite $\mathbf{q} \to 0$. Dans ce cas la self-energy Σ ne dépend pas de ω . Si on considère seulement l'effet de Σ'' et non celui de Σ' (qui introduit juste un décalage du potentiel chimique), la partie imaginaire de la réponse Raman dans la symétrie μ pour un métal diffusif devient :

$$\chi''^{\mu}(\boldsymbol{q}=0,\omega) = 2n_F |\gamma^{\mu}|^2 \frac{\omega \Sigma''}{\omega^2 + 4\Sigma''^2}$$
(2.30)

où n_F est la densité d'états au niveau de Fermi. Cette réponse est une lorentzienne amortie, centrée sur l'inverse du temps de vie τ : le taux de relaxation Γ_0 .

$$\Sigma = i\Sigma'' = i\frac{1}{\tau} = i\frac{\Gamma_0}{2\hbar} \tag{2.31}$$

La réponse Raman pour un métal est montrée en figure 2.8 (a), avec un exemple de réponse métallique diffusive de type Drude pris sur le cuprate Bi2212 dans l'état normal (b) [10].

Effet de l'interaction coulombienne : le plasmon

D'un point de vue microscopique la réponse Raman à une particule est donnée par les fluctuations de la densité de charge électronique, qui correspondent à la créations/destruction des paires électron-trou non-corrélés. En raison de l'interaction coulombienne ces excitations de charge sont cependant compensées, donc écrantées, par le mouvement collectif des électrons. En plus de l'écrantage, la présence de l'interaction coulombienne se manifeste par l'apparition de modes collectifs dont le plus simple est le plasmon. L'interaction coulombienne a donc deux conséquences principales : un effet d'écrantage à basse énergie de la réponse Raman "à une particule", et la création de nouvelles excitations collectives [1].

Si les interactions coulombiennes entre électrons sont faibles (cas d'un liquide de Fermi par exemple), on peut calculer la réponse Raman dans l'approximation RPA (Random Phase Approximation). Dans le cas où on a une seule bande parabolique (et donc un vertex Raman indépendant du vecteur d'onde dans l'approximation de la masse effective), la réponse Raman intra-bande (balistique ou de Drude) est fortement renormalisée, et devient [5] :

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \nu_q \chi_0} \tag{2.32}$$

avec $\nu_q = (4\pi e^2)/q^2$ pour un gaz d'électrons 3D, et $\nu_q = (4\pi e^2)/q$ pour un gaz 2D. χ_0 représente la réponse Raman dans un gaz d'électrons sans interaction coulombienne (excitations à une particule). Dans ce cas précis (une seule bande parabolique), la réponse à une particule est totalement écrantée et remplacée par un mode collectif, le plasmon, dont la relation de dispersion est donnée par l'annulation du dénominateur de χ (mathématiquement il s'agit du pôle de la réponse Raman). La figure 2.9(a) montre la dispersion des excitations d'un gaz d'électrons 3D avec des bandes paraboliques. Pour les excitations à une particule la pente de la courbe correspond au cut-off à qv_F (cas balistique). Ces excitations sont totalement écrantées en présence d'interaction coulombienne et laissent place au plasmon, dont la dispersion non-parabolique et/ou en présence de plusieurs bandes les excitations à une particule ne sont que seulement partiellement écrantées. La figure 2.9(c) montre un exemple de mesures du plasmon dans un cristal 3D de GaAs dopé n [73].



FIGURE 2.9: (a) Courbe de dispersion du plasmon et du continuum à une particule calculé dans l'approximation RPA pour un gaz d'électrons 3D [1]. (b) Schéma de la Réponse Raman électronique dans un métal pour un q donné (ligne bleu pointillée en (a)) dans le cas d'un gaz sans interactions (noir pointillé) et en présence d'interactions coulombiennes (bleu) où la réponse à une particule est écrantée et on a l'apparition du plasmon. (c) Mesures par diffusion Raman du plasmon dans un cristal de GaAs bulk dopé n [73].

2.4.4 Diffusion Raman électronique d'un gaz d'électron 2D : le cas des puits quantiques de GaAs

Dans le cas des hétérostructures semiconductrices GaAs/GaAlAs, les électrons sont confinés en deux dimensions et on a la création de sous-bandes 2D [90, 86, 89]. Dans de nombreux semi-conducteurs, en choisissant une énergie d'excitation très proche du gap optique entre les premières sous-bandes de conduction et de valence il est possible d'amplifier le signal de diffusion Raman, en annulant le dénominateur du vertex (conditions de résonance). Cela est particulièrement vrai si on est dans un régime à haute mobilité électronique, où on peut négliger les effets de temps de vie fini dans l'état intermédiaire. Dans le cas des hétérostructures semiconductrices GaAs/GaAlAs, les spectres sont dominés par deux types d'excitations collectives : les excitations inter-sousbandes, et le plas-



FIGURE 2.10: Processus Raman résonant en deux étapes pour les excitations inter (a) et intra-sous bande dans un semi conducteur avec énergie du photon incident proche du gap optique.

mon 2D intra-sousbande. Dans la figure 2.10 je montre un schéma des processus Raman résonants dans ces deux cas.

Pour les excitations inter-sousbandes nous avons deux types d'excitations collectives différentes : les excitations de densité de charge (CDE) et de spin (SDE) (Fig. 2.11). On parle parfois de plasmons inter-sousbandes. Dans le cas du plasmon SDE les oscillations de charge des électrons de spin opposées sont en oppositions de phase, et il n'y a donc pas de modification nette de la densité de charge locale. On peut remarquer que ces modes collectifs dominent complètement la réponse inter-sousbande : les excitations à une particules ont un poids spectral négligeable. A basse énergie le spectre fait apparaitre un seul mode : le plasmon 2D dont la dispersion, en \sqrt{q} et s'extrapolant à q = 0, est très différente du cas 3D.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit les principes de la diffusion Raman, qui est une technique spectroscopique capable de sonder plusieurs types d'excitations dans les solides. Après une brève introduction sur la diffusion Raman phononique, nous avons détaillé les grandes principes de la diffusion Raman électronique. Nous les appliquerons plus loin au cas du graphène. Dans le prochain chapitre nous allons présenter l'état de l'art de la diffusion Raman dans le graphène.



FIGURE 2.11: Courbes de dispersion du plasmon et du continuum à une particule, calculées pour des excitations inter- (A) et intra-sousbande (c) dans un gaz d'électrons 2D. Spectres des plasmons inter- (b) et intra-sousbande (d) d'un puit quantique de GaAs. (ref. [35]). Dans le cas inter-sousbande on voit les deux excitations CDE et SDE. Les spectres du plasmon intra-sousbande permet de sonder une partie de la dispersion du plasmon en faisant varier l'angle d'incidence du laser.

Chapitre 3

Spectroscopie Raman du graphène

Comme nous l'avons vu la spectroscopie Raman est sensible à plusieurs types d'excitations. Dans l'étude du graphène, cependant, cette méthode a été réservée presque exclusivement à la caractérisation de ses propriétés vibrationnelles [31]. L'interaction de la lumière avec le réseau cristallin se fait préférentiellement, via des excitations électroniques autour des points de Dirac K et K'. Comme nous allons le voir dans ce chapitre, grâce à l'étude des phonons la spectroscopie Raman s'est révélée un outil précieux pour explorer les propriétés cristallines du graphène, mais aussi, d'une façon indirecte, ses propriétés électroniques.

Les spectres phononiques du graphène et du graphite, ainsi que des autres matériaux graphitiques, montrent un nombre limité et très similaire de modes principaux; cependant, la forme, l'intensité et l'énergie de ces pics permettent d'identifier sans ambiguïté le type de matériau. De plus, l'étude des phonons permet de déterminer le nombre de couches et de caractériser le niveau de dopage et de désordre, les contraintes mécaniques, l'interaction électron-phonon et le couplage entre différentes couches de graphène [31]. En étant en plus une technique non destructive et relativement aisée à mettre en œuvre, ces caractéristiques ont fait de la spectroscopie Raman un des outils de caractérisation du graphène par excellence. On notera que le terme de bandes phononiques est généralement utilisé dans la littérature Raman des matériaux carbonés. Cette appellation est justifiée par le fait que les excitations phononiques observées par diffusion Raman sont pour certaines composées de plusieurs pics qui ne sont pas toujours résolus spectralement.



FIGURE 3.1: Relation de dispersion des six branches de phonons du graphène (figure adaptée à partir de [87]).

3.1 Relation de dispersion des phonons dans le graphène

Le graphène a deux atomes par maille et présente par conséquent six modes de vibration : trois acoustiques (A) et trois optiques (O). La diffusion Raman sonde seulement des points discrets de la première zone de Brillouin, cependant d'autre techniques expérimentales, comme la diffusion des neutrons [81] ou des rayons X [72], peuvent reconstruire la courbe de dispersion complète des phonons. D'un point de vue théorique, différents modèles ont étés utilisés pour reproduire cette dispersion [111, 104, 105, 49, 25, 24, 97, 87], avec un accord excellent. La figure 3.1 montre la dispersion théorique des phonons du graphène [87].

Sur la figure on voit deux branches longitudinales dans le plan (iLA et iLO), deux branches transverses dans le plan (iTA et iTO) et deux branches transverses perpendiculaires au plan (oTA et oTO). Au centre de la zone de Brillouin (point Γ) les modes iLO et iTO qui correspondent aux vibrations dans le plan du sousréseau A du graphène par rapport au sous-réseau B (figure 3.1) sont dégénérés. Selon la théorie des groupes, les modes en centre de zone appartiennent à la



FIGURE 3.2: Schéma des déplacements atomiques du graphène associées aux phonons optiques [7, 31]. (a) Pour les modes de phonon dégénérés iLO et iTO au point Γ avec symétrie E_{2g} . (b) Mode de respiration, iTO au point K, des six atomes de la structure à nid d'abeille. Ce mode est activé par un défaut et appartient à la symétrie A_{1q} .

symétrie E_{2g} et sont actifs en spectroscopie Raman [23, 51, 88].

Toujours pour des raisons de symétrie, le mode oTO qu'on voit au point Γ autour de 850 cm^{-1} n'est pas actif en spectroscopie Raman. Au point K le mode iTO n'est pas dégénéré et appartient à la représentation irréductible A_{1g} , alors que les branches LO et LA se rencontrent en donnant lieu à un phonon doublement dégénéré. Pour justifier l'énergie des phonons aux points K et Γ et leur manifestation dans le spectre Raman, un modèle qui prend en compte uniquement les vibrations inter-atomiques du cristal n'est pas suffisant. Il faut prendre en compte les spécificités de l'interaction effective photon-phonon mis en jeu dans le processus Raman ainsi que l'interaction électron-phonon.

3.2 Interaction photon-phonon

D'un point de vue quantique nous avons décrit dans le chapitre 2, le processus de diffusion Raman électronique avec la théorie des perturbations. Microscopiquement, la diffusion des photons par les phonons se fait *via* des états intermédiaires électroniques. Si on veut décrire ce processus avec le même formalisme, il faut introduire H^{ph} , l'hamiltonien qui décrit l'interaction des électrons avec les phonons [49, 105, 7]. Nous appellerons par analogie H^{EM} l'hamiltonien qui décrit l'interaction des électrons avec le champ électromagnétique présentée au chapitre 2. L'élément de matrice correspondant à ce processus est [31] :

$$M = \sum_{s_0...s_n} \frac{\langle F \mid H^{EM} \mid s_n \rangle \langle s_n \mid H^{ph} \mid s_{n-1} \rangle ... \langle s_1 \mid H^{ph} \mid s_0 \rangle \langle s_0 \mid H^{EM} \mid I \rangle}{(\hbar \omega_L - E_n + i\Gamma_n/2) ... (\hbar \omega_L - E_1 + i\Gamma_1/2) (\hbar \omega_L - E_0 + i\Gamma_0/2)}$$
(3.1)

avec $|I\rangle$ et $|F\rangle$ les états initial du système (un photon incident de fréquence ω_L) et final (un photon diffusé de fréquence ω_S plus n phonons excités dans le milieu). Dans l'équation 3.1 s_k , avec k = 1...n représentent les n états intermédiaires qui impliquent la création des paires électron-trou et l'émission de k phonons. Ces états intermédiaires ont énergie E_k et taux de diffusion Γ_k/\hbar . Dans une expérience de spectroscopie Raman, les vecteurs d'onde des photons sont négligeables par rapport à l'extension de la zone de Brillouin. Un processus au premier ordre en H^{ph} implique donc la création ou la destruction d'un seul phonon au point Γ (q = 0), ou centre de zone. Les processus d'ordre supérieur n'ont pas cette restriction sur les vecteurs d'onde des phonons créés ou détruits, car seul l'impulsion totale doit être conservée. En présence de défauts dans l'échantillon, si le nombre de ceux-ci est limité, on peut les introduire dans le calcul comme des états intermédiaires formellement équivalents à ceux des phonons. Dans ce formalisme, un processus Raman avec un seul phonon avec $q \neq 0$ peut être "activé" par la présence des défauts.

3.3 Le spectre Raman du graphène

La figure 3.3 montre deux spectres Raman du graphène [31]. La différence principale entre les deux est donnée uniquement par la présence de défauts dans l'échantillon sondé (le spectre en bas correspond à un échantillon très endommagé). Dans les deux cas on reconnait deux pics principaux, la bande G et la bande 2D. Dans le spectre du bas nous observons l'apparition d'un certain nombre de pics supplémentaires activés par le désordre.

3.3.1 Bande G

Nous avons déjà vu que, au premier ordre en H^{ph} , en raison de la conservation du vecteur d'onde, sont admises seulement les excitations de centre de zone. Si nous regardons la relation de dispersion des phonons au point Γ , le seul phonon autorisé est la bande G autour de 1580 cm^{-1} [31, 66, 51]. On la voit dans les spectres de tous les matériaux carbonés où la structure à nid d'abeille



FIGURE 3.3: Spectres Raman avec (en bas) et sans défauts (en haut) de deux échantillons de graphène mono-couche [31]



FIGURE 3.4: Processus à l'origine de la bande G : le photon incident (d'énergie $\hbar\omega_L$) excite un électron vers un état intermédiaire virtuel 0. Ensuite l'électron passe à travers un deuxième état virtuel 1 avec la création d'un phonon d'énergie $\hbar\Omega_G$. Finalement l'électron se recombine avec un trou dans son état initial en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_S$

est présente. La figure 3.4 montre un schéma du processus de création de bande G.

Au premier ordre la somme 3.1 est limitée à tous les états intermédiaires possibles avec 0 et 1 phonon (s_0 et s_1). Les états intermédiaires doivent respecter

uniquement la conservation du vecteur d'onde (les transitions sont verticales). Entre l'état initial et final du processus, l'énergie est conservée grâce à la création du phonon :

$$E_i - E_f = \hbar \Omega_G \tag{3.2}$$

3.3.2 Bande 2D

La deuxième excitation phononique toujours présente dans le graphène autour de 2700 cm^{-1} , est appelé bande 2D. Elle provient de processus d'ordre 2 en H^{ph} [32, 31, 107, 68] impliquant deux phonons de vecteurs d'onde opposés et deux transitions électroniques réelles : c'est le mécanisme de double résonance (DR). Ces phonons appartiennent à la branche iTO, proches des points K et K'. Le processus dominant associé à la bande 2D est représentés sur la figure 3.5(a) [31, 66, 8, 7].

Dans un processus DR les transitions électroniques intermédiaires de l'élément de matrice 3.1 sont réelles et l'amplitude de celui-ci est donc fortement exaltée. La condition de résonance impose des contraintes fortes sur le couplage électronphonon car le graphène mono-couche a seulement deux bandes électroniques à basse énergie. Les impulsions électroniques p et p', respectivement autour des points K et K', sont déterminées par la longueur d'onde du laser et par la dispersion des bande électroniques : $2v_F p = \hbar \omega_L$ et $2v_F p' = \hbar \omega_L - 2\hbar \Omega_q^{TO}$ [31]. Dans ce cas l'excitation électronique résonante se couple à un unique point q de la dispersion phononique, tel que q = p + p'. Le processus DR induit donc une forte sélectivité en vecteur d'onde du couplage photon-phonon et fait de la bande 2D un outil précieux, bien qu'indirect, pour sonder la structure électronique du graphène.

Détermination du nombre de couches avec la bande 2D

Quelle que soit la technique utilisée pour sonder les propriétés du graphène, la détermination du nombre des couches est une étape essentielle de la caractérisation de l'échantillon. Pour ce faire, plusieurs stratégies sont possibles, comme la microscopie à force atomique ou la mesure du contraste optique au microscope. Néanmoins l'étude de la bande 2D par spectroscopie Raman s'est imposée comme la méthode la plus simple et rapide [32, 66]. La figure 3.6 montre la bande



FIGURE 3.5: (a) Processus DR inter-vallée associés à la bande 2D dans le graphène mono-couche. Le photon incident de fréquence ω_L crée une paire électron-trou autour de K. L'électron et le trou diffusent dans l'autre vallée K' en émettant deux phonons de vecteurs d'onde \boldsymbol{q} et $-\boldsymbol{q}$. Finalement l'électron et le trou se recombinent dans la vallée K' en émettant un photon de fréquence ω_S . (b) et (c) Processus associés aux bandes D (inter-vallé)(c) et D' (intra-vallée) (d), où l'électron est diffusé par un phonon et un défaut.

2D en fonction du nombre N de couches : si pour un échantillon mono-couche la bande a une seule composante lorentzienne (un seul état électronique intermédiaire est résonant), quand on augmente N, augmentent aussi les processus résonant possibles qui contribuent à l'intensité de cette bande, ce qui entraîne un changement net de l'intensité et de la forme de la bande 2D. Pour un échantillon bi-couche, par exemple, les bandes électroniques se séparent en deux (figure 1.7) et le nombre des processus DR distincts devient quatre [31] : on a donc 4 pics d'énergies différentes autour de 2700 cm^{-1} .



FIGURE 3.6: (a) Évolution de la forme et de l'intensité de la bande 2D en fonction du nombre des couches. (b) Bande 2D d'un échantillon bi-couche. Les spectres sont acquis avec deux longueurs d'onde différentes. Les courbes vertes représentent les 4 composantes lorentziennes individuelles de ce pic [31].

3.3.3 Bandes D et D'

En présence de défauts dans la structure cristalline, il est possible d'activer des processus de double résonance à un seul phonon [117, 103]. Dans ces processus, la diffusion élastique faite par un défaut, permet la conservation du vecteur d'onde (figure3.5 (c,d)). La probabilité de ces processus, et donc l'intensité des pics correspondants, est en première approximation proportionnelle au nombre des imperfections. Pour cette raison ces phonons sont des indices de la qualité de l'échantillon. Dans le spectre du graphène on observe deux bandes de ce type : la bande D (processus inter-vallée) autour de 1300 cm^{-1} (figure 3.5 (c)), et la bande D' (processus intra-vallée) autour de 1600 cm^{-1} (figure 3.5 (d)). La bande D correspond à un mode de respiration des six atomes de la structure à nid d'abeille (voir figure 3.2). Les échantillons fabriqués par exfoliation du graphite naturel (une technique qui sera décrite dans le prochain chapitre) ont en général très peu de défauts structuraux. Les bandes D et D' y sont donc faibles ou absentes.



FIGURE 3.7: (a) Spectres des bandes N (gauche) et M (droite) acquis avec une source laser à 532 nm en fonction du nombre des couches, pour les empilements ABA et ABC [80]. (b) Schéma des deux types d'empilements [74].

3.3.4 Graphène multi-couche : modes de respiration et bande C

Les échantillons multi-couche sont caractérisés par des modes dus au mouvement relatif des couches de graphène les unes par rapport aux autres. Ces pics sont absents dans les échantillons mono-couche. On appelle bandes M et N, une série de pics positionnés entre 1450 et 1850 cm^{-1} autour de la bande G. Ils proviennent d'un processus DR intra-vallée en proximité du point K qui combine un phonon LO et un mode de respiration (stokes ou anti-stokes) perpendiculaire au plan, appelés ZO [62, 46]. Ils sont sensibles au nombre de couches et au type d'empilement des plans de graphène.

Un autre pic dû au mouvement de cisaillement (shear mode) des différents plans de graphène, est la bande C, observée à très basse fréquence entre 31 et 42 cm^{-1} et sensible aussi au couplage entre différentes couches [106]. Comme on le voit en figure 3.7 [80], les bandes N et M se déplacent et changent de forme dès qu'on augmente le nombre de couches ou on change le type d'empilement. L'étude de la bande M permet de compléter les informations structurelles obtenues avec la caractérisation de la bande 2D, surtout à partir des échantillons tri-couche pour lesquels les variations de la bande 2D sont plus subtiles. 3.4 Renormalisation de la bande G par le couplage électron-phonon

L'interaction entre électrons et phonons dans le graphène a été largement traitée dans la littérature [77, 7]. Dans le graphène l'interaction principale entre électrons et phonons se produit via le potentiel de déformation due au mouvement relatif des atomes. La variation de la distance inter-atomique entre atomes premiers voisins, donne lieu à un couplage entre phonons et paires électron-trou de basse énergie. La structure particulière des bandes électroniques du graphène, avec un gap nul, permet la création des paires électron-trou inter-bandes de très basse fréquence. La manifestation directe de ce couplage dans le graphène est une renormalisation de la fréquence et de la largeur de la bande G.

3.4.1 L'effet du champ électrique

Dans le chapitre 2, dans le cadre du formalisme de Green, nous avons introduit la self-energy Σ , une fonction qui permet de prendre en compte dans la description d'une quasi-particule, les interactions avec les autres excitations du système. Nous avons ainsi relié la renormalisation de l'énergie de l'excitation à la partie réelle de la self-energy, Σ' , et la renormalisation du temps de vie, à sa partie imaginaire Σ'' . La self-energy de la bande G, calculée par Ando [2] en théorie des perturbations dépendant du temps (pour un échantillon sans défaut et à température nulle) est donnée par :

$$\Sigma(E_F) = \lambda E_F - \frac{1}{4} \lambda \hbar \Omega_G [ln \mid \frac{\hbar \Omega_G + 2E_F}{\hbar \Omega_G - 2E_F} \mid +\pi i \theta (\hbar \Omega_G - 2E_F)]$$
(3.3)

où λ est un paramètre adimensionnel qui quantifie le couplage électronphonon, θ est la fonction step, E_F l'énergie de Fermi et ω_G la fréquence du phonon. En figure 3.8(d) sont tracées la fréquence et la largeur de la bande G en fonction de la position du niveau de Fermi. La partie réelle de 3.3 diverge logarithmiquement à $-\infty$ quand $E_F = \hbar \Omega_G/2$. Cela donne lieu aux anomalies présentes dans la courbe bleu en figure 3.8(d). Au-delà de ces anomalies, pour $E_F > \hbar \Omega_G/2$, la fréquence augmente quasi-linéairement. La partie imaginaire de Σ , donc l'élargissement de la bande G, est différente de zéro seulement pour $E_F < \hbar \Omega_G/2$. Dans les courbes en figure 3.8(d) a été introduit un petit effet



FIGURE 3.8: Schéma des processus responsables de la renormalisation de la largeur (a) et de la fréquence (b) de la bande G. Dans le premier processus, le phonon se désintègre pour créer une paire électron-trou d'énergie $\hbar\Omega_G$. Dans le processus (b) le phonon crée une paire électron-trou, qui se recombine en émettant à nouveau un phonon G. (c) Schéma illustrant le blocage de Pauli des transitions électroniques responsable de la renormalisation de la bande G. Largeur et fréquence de la bande G en fonction de la position du niveau de Fermi tracée à partir de 3.3

d'élargissement qui prend en compte la diffusion des électrons dû au désordre : cela adoucit la suppression de l'élargissement du phonon et les singularités logarithmiques. Les processus à la base de la renormalisation de la largeur et de la fréquence de la bande G sont montrés en figure 3.8(a) et (b).

Le processus montré sur la figure 3.8(a) correspond à la destruction d'un phonon G et à la création consécutive d'une paire électron-trou d'énergie $\hbar\Omega_G$. Ce processus diminue le temps de vie du phonon G, donc augmente sa largeur. La transition est réelle et demande la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions électroniques sont donc verticales et les énergies de l'électron et du trou, à cause de la symétrie des bandes π et π^* , sont $\pm \hbar\Omega_G/2$. Si nous déplaçons le



FIGURE 3.9: Diagramme de Feynman pour les processus de renormalisation de la fréquence et de la largeur de la bande G [2].

niveau de Fermi jusqu'à aller au-delà de $\hbar\Omega_G/2$, à cause du principe d'exclusion de Pauli, nous bloquons les transitions électroniques de ce processus (figure 3.8(c)). Cela explique pourquoi à partir de cette valeur de E_F , l'élargissement de la bande G dû au couplage électron-phonon, est nul.

Le processus qui renormalise la fréquence de la bande G, montré en figure 3.8(b), correspond à une transition virtuelle : le phonon crée une paire électrontrou, qui se désintègre tout de suite en émettant à nouveau un phonon. Dans ce processus seulement le vecteur d'onde est conservé : les transitions électroniques sont verticales. Le diagramme de Feynman pour ces deux processus est une "bulle" de polarisation et est montré en figure 3.9.

D'un point de vue expérimental, l'unicité de la structure du graphène permet de caractériser très précisément le couplage électron-phonon : d'un côté, nous pouvons moduler la densité d'états électronique autour du point de Dirac grâce à l'application d'une tension de grille ; d'autre part nous pouvons mesurer avec la spectroscopie Raman les caractéristiques des phonons en fonction du champ électrique appliqué. Cet effet a été prévu théoriquement [2, 77, 3] et ensuite observé [91, 115, 114, 33] dans des échantillons mono- et bi-couche. La symétrie électron-trou des bandes électroniques autour du point de Dirac implique une symétrie dans la renormalisation de la largeur et de la position de la bande G. Par conséquent, tracer la courbe expérimentale de 3.8(d) permet de déterminer à quel tension se situe le niveau de Fermi, et donc le dopage naturel de l'échantillon dû à l'adsorption de molécules ou d'impuretés.

3.4.2 La résonance magneto-phonon

Nous avons déjà vu que l'application d'un champ magnétique a comme effet l'apparition des niveaux de Landaux (LL) dans la structure électronique. Quand les énergies des transitions électroniques entre LL, avec $\delta |n| = \pm 1$, se superposent à l'énergie du phonon optique au point Γ , a lieu un phénomène de couplage électron-phonon résonant appelé *Magneto-Phonon Resonance* (MPR) en Anglais. Ce couplage a une influence sur l'énergie, le temps de vie et la forme de la bande G et permet d'étudier d'une façon indirecte la structure électronique du graphène, sous champ magnétique, et d'estimer le couplage électron-phonon [30, 56, 58, 79, 113]. L'effet MPR a été étudié théoriquement [3, 37, 4] pour le graphène mono et bi-couche et exploré d'un point de vue expérimental pour plusieurs systèmes à base de graphène [30, 58, 29, 54, 95]. La figure 3.10(b) montre les oscillations de la position et de la largeur de la bande G en fonction du champ magnétique, dues à l'effet MPR, observé par Faugeras et al. [30] dans des échantillons de graphène epitaxiés sur un substrat de *SiC*.

3.5 Diffusion Raman électronique dans le graphène

Contrairement aux phonons, l'étude par spectroscopie Raman des excitations électroniques dans le graphène a été peu explorée. Récemment plusieurs études ont reporté le spectre des excitations électroniques sous champs magnétique. Selon les calculs de O. Kashuba and V. Fal'ko [52], la diffusion Raman électronique sous champ magnétique, va se manifester comme un signal discret, où les transitions entre les niveaux de Landau $n^- \rightarrow n^+$ donnent lieu à des pics. Ce signal a été mis en évidence dans des expériences sous champ magnétique intense [12, 29, 28]. Les mesures ont montré un signal électronique clair pour des échantillons mono- et multi-couche correspondant à des transitions entre niveaux de Landau $n^- \rightarrow n^+$ (figure 3.10(b)). Ces expériences ont révélée le potentiel de la diffusion Raman comme sonde directe des excitations électroniques des cristaux 2D comme le graphène. L'objectif de ce travail de thèse est d'explorer ce potentiel dans des dispositifs de graphène en l'absence de champ magnétique, ou l'absence de niveaux électroniques discrets comme les niveaux de Landau, rend la détection du signal électronique a priori plus problématique.



FIGURE 3.10: (a) Energies des niveaux de Landau du graphène mono- et bicouche en fonction d'un champ magnétique perpendiculaire : les flèches noires indiquent les premières deux transitions entre niveaux de Landau $L_{-n,n}$, actives en spectroscopie Raman. Les flèches grises représentent les transitions qui satisfont la condition $\delta |n| = \pm 1$ et qui sont responsables des résonances magnétophonon (MPR, ref. [12]. (b) Oscillations de l'énergie et de la largeur de la bande G du graphène, dues à la résonance magnéto-phonon [30] (c) Mesures de diffusion Raman électronique faites par Berciaud et al. [12] sous champ magnétique intense. Les pics correspondent à la première transition entre niveaux de Landau $L_{-1,1}$, dans les échantillons mono- et bi-couche, mesurée pour différentes valeurs de champ magnétique.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence la richesse du spectre Raman du graphène, un spectre qui dans les dernières dix années a été étudié et utilisé intensivement. Néanmoins, l'immense majorité des efforts expérimentaux a été réservée au spectre phononique du graphène, et seulement d'une façon indirecte ou limitée aux forts champs magnétiques à l'étude des excitations électroniques elles-mêmes. Dans les prochains chapitres je présenterai mon travail de recherche qui porte sur l'étude par spectroscopie Raman des excitations électroniques de dispositifs de graphène. Le chapitre 4 sera consacré à la description du set-up expérimental et des techniques de fabrication des échantillons et des dispositifs à base de graphène que j'ai étudiés. Ensuite, dans le chapitre 5, nous rentrerons dans le détail de la spectroscopie Raman électronique du graphène d'un point de vue théorique, puis nous présenterons les mesures sous champ électrique pour des échantillons de graphène mono-couche (chapitre 6) et multi-couche (chapitre 7).

Chapitre 4

Techniques expérimentales et fabrication des échantillons

Dans ce chapitre je vais présenter les techniques expérimentales et les étapes de fabrication mises au point dans ma recherche. Pour ma thèse j'ai eu la chance de pouvoir mettre en place du début à la fin une expérience nouvelle dans mon équipe. On peut séparer ce travail en deux parties :

- Les techniques et le montage expérimental pour les expériences de microscopie Raman;
- La préparation des échantillons de graphène et les techniques de fabrication des dispositifs;

4.1 Montage expérimental pour la Microscopie Raman

Je vais dédier cette première section à la description du montage optique que j'ai réalisé et utilisé pour la caractérisation et l'étude des échantillons de graphène. Ce montage n'est pas commercial, je l'ai entièrement mis au point dans mon laboratoire au début de ma thèse.

4.1.1 Source Laser

Dans une expérience de spectroscopie Raman le système est excité avec un faisceau las monochromatique, de fréquence ω_L qui se situe généralement dans le domaine visible ou proche IR ((1.5 - 3 eV)). L'intensité et position des excita-



FIGURE 4.1: Schéma du chemin optique mis en place dans ce travail. Les chiffres 1,2,3 indiquent respectivement le parcours du faisceau incident, le chemin de la lumière blanche (ligne pointillée) et le parcours de collection du signal Raman.

tions sondées peuvent dépendre de l'énergie d'excitation ; il est donc important de spécifier toujours avec quelle source d'excitation on a mesurée un spectre. Dans mon travail j'ai travaillé presque exclusivement avec un laser solide monomode longitudinal DPSS (*Diode Pumped Solid State*) avec une raie verte à 532 nm, soit 2,33 eV. Ce type de laser, dont le milieu amplificateur est un cristal, a une puissance d'émission élevée (quelques centaines de mW) et il est très stable au cours du temps. La raie en sortie du laser utilisé a une polarisation linéaire en prévalence verticale (V), c'est-à-dire perpendiculaire à la table optique.

4.1.2 Chemin optique

Le chemin optique est le parcours du faisceau laser entre la source du laser et la fente d'entrée du spectromètre. Celui que j'ai mis en place dans ce travail, montré schématiquement en figure 4.1, peut être divisé en trois parties :

- Le parcours du faisceau laser incident, dont les objectifs principaux sont de filtrer, adresser et focaliser le laser sur l'échantillon.
- Le parcours de microscopie optique, qui est spécifique à l'expérience de microscopie Raman et qui permet de visualiser avec une caméra l'échantillon et le laser réfléchi.
- Le parcours de collection, qui doit recueillir le signal diffusé dans toutes les directions, le filtrer et le focaliser vers la fente d'entrée du spectromètre.

Pour sonder un signal Raman dans une gamme spectrale très large (jusqu'à $\sim 7000 cm^{-1}$) j'ai utilisé sur tout le chemin optique des miroirs métalliques en argent, qui ont une très haute réflectivité de 450 nm à 20 μm .

Le faisceau incident

Pour une interprétation claire des spectres il est essentiel contrôler précisément les caractéristiques des photons incidents. L'objectif principal de la première partie du parcours optique, à été de contrôler la puissance, la polarisation et le spectre d'émission du laser. Une lame de retard $\lambda/2$ à la sortie du laser, permet choisir la polarisation convenable à chaque expérience. Le filtre spatial a comme objectif de donner à la raie laser un profil d'intensité spatiale homogène (ou gaussien). Il est composé de trois éléments : un objectif 20X, un iris de diamètre 15 μm dans le plan focal de l'objectif, et une lentille qui envoie à l'infini le faisceau collimaté, avec un diamètre qui va dépendre de sa longueur focale. Finalement il faut nettoyer en fréquence le signal laser, qui n'était pas parfaitement monochromatique mais était notamment affecté par des raies parasites, à basse fréquence et à ~ $6400 cm^{-1}$ (figure 4.2). Pour ce faire, j'ai utilisé un filtre de Bragg, en réfection (BragGrate filter, Optigrate). Ce type de filtre réfléchit avec un certain angle par rapport au faisceau incident (dans notre cas $\sim 20^{\circ}$) uniquement les photons à 532 nm et transmet les autres. C'est un filtre très efficace pour les raies à basses fréquences (figure 4.2(a)), mais filtrant insuffisamment la raie à 6400 cm^{-1} qu'on voit en figure 4.2(b). Pour cette raison j'ai utilisé en plus un filtre passe-bas qui coupe tous les signaux provenant du Laser avec une fréquence supérieure à 6000 cm^{-1} .

Dans mon travail j'ai testé des échantillons de taille micrométrique, ce qui a


FIGURE 4.2: Spectre d'émission du laser à 532 nm utilisé, avec raies parasites à basse fréquence (a) et à 6400 cm^{-1} (b).

demandé la réalisation d'un set-up optique de microscopie. En principe deux types de configurations sont possibles, selon l'angle d'incidence du laser sur l'échantillon. La principale source de bruit dans le signal Raman vient de la raie réfléchie et diffusée élastiquement. Exciter le système avec un angle différent de 90° permet de renvoyer toute la raie réfléchie loin du cône de collection, et atteindre des très basses énergies ($<10 \ cm^{-1}$) avec un minimum de signal parasite. Cette configuration nécessite généralement deux objectifs (ou une lentille et un objectif), un pour la focalisation et l'autre pour collecter le signal diffusé. Pour des raisons d'encombrements, surtout si l'échantillon est placé dans un cryostat, on est obligé, dans cette configuration d'utiliser des objectifs de plus basse ouverture numérique impliquant au final un spot laser plus grand et moins de signal collecté. C'est donc une configuration qui présente des défis importants pour des échantillons microscopiques. Elle cependant peut être très intéressante pour les études à basse énergie, qui sont parmi les les évolutions principales de ce travail.

En revanche, avec une configuration de rétro-diffusion, c'est-à-dire avec le faisceau incident parallèle au faisceau diffusé, on utilise un seul objectif pour exciter le système et pour collecter le signal Raman. Dans cette configuration la raie réfléchie passe à travers les optiques de collections, pouvant occasionner un fond parasite important suivant le type d'optiques utilisées et leur disposition. Cette configuration a cependant plusieurs avantages :

- simplifier le chemin optique
- choisir un grossissement et une ouverture numérique plus importants

Pour ce travail, n'ayant pas de certitude sur l'intensité du signal cherché et étant donné la taille des échantillons, l'objectif a été de sonder une large plage en énergie, en recueillant le plus possible de signal. Nous avons donc choisi de travailler en rétro-diffusion avec un objectif *Mitutoyo* 100X à longue distance de travail (10 mm). Les optiques de cet objectif sont adaptées à une plage spectrale de 480 - 1800 nm et la grande ouverture numérique (N.A. 0.7) permet de collecter le plus grand nombre des photons diffusés. Les dimensions du spot laser obtenu sont sub-micrométriques. Le laser est dirigé vers l'objectif de focalisation à l'aide d'une lame semi-réfléchissante 30 :70, c'est à dire une lame qui réfléchit 30% du signal incident et qui en transmet 70%. Une fois réglée la puissance laser incidente pour compenser la perte de puissance d'excitation, cette lame en collection permet de transmettre plus de signal vers le spectromètre qu'une lame séparatrice classique.

Le parcours de microscopie optique

Le parcours de microscopie optique permet de visualiser en même temps l'échantillon et le spot laser, avec une caméra afin de choisir avec précision la zone du graphène à exciter et pour scanner plusieurs points de l'échantillon. J'ai donc développé un parcours d'illumination avec une lumière blanche (montré dans la figure 4.1 avec la ligne pointillée), qui suit le même chemin de focalisation que le laser incident. La lumière réfléchie est ensuite dirigée vers une caméra CCD ((*Charge-Coupled Device*) USB à haute résolution.

Le parcours de collection du signal Raman

Après avoir excité l'échantillon, on se retrouve avec plusieurs signaux sortants :

- La raie réfléchie, avec la même fréquence du laser et angle de réflection égal à l'angle d'incidence.
- La diffusion élastique, qui a la même fréquence du laser, mais est orientée dans toutes les directions.
- La diffusion inélastique, ou Raman, qui a une fréquence différente et est diffusée dans toutes les directions.
- Des autres signaux parasites à fréquences différentes (luminescence provenant d'impuretés, signal des optiques de collection par exemple).



FIGURE 4.3: Schéma du spèctromètre utilisé. La lumière est réfléchie par le premier miroir, dispersée par le réseau de diffraction puis renvoyée par le deuxième miroir vers la caméra CCD

La collection du signal se fait à travers l'objectif dont on vient de parler et une lentille avec focale f = 7.5 cm devant la fente : cette combinaison m'a permis de travailler avec une fente de 50 μm sans une perte de signal. Un polariseur permet de sélectionner seulement les photons ayant une polarisation linéaire "horizontale" (H) c'est à dire parallèle à la table optique et pour laquelle l'efficacité des réseaux de diffraction du spectromètre utilisé, est optimale. Les signaux à la fréquence du laser ont été éliminés avec un filtre passe-haut *RadzorEdge* qui bloque toutes les déplacements Raman inférieures à 80 cm^{-1} . Le filtre a été placé immédiatement après la lame 30/70 afin de limiter les signaux parasites associés à la propagation du faisceau laser réfléchi dans les optiques de collection et le polariseur.

4.1.3 Spectromètre et détecteur

Le spectomètre utilisé pendant ce travail est un monochromateur Horiba iHR 550. Les éléments de ce spectomètre, sont un réseau de diffraction et deux miroirs sphériques concaves de focale f = 0.55m. Un schéma de sa structure est montré en figure 4.3. Deux réseaux de diffraction avec des compromis résolution / plage spectrale différent ont été utilisés : 1800 traits/mm et 600 traits/mm. La largeur de la plage spectrale observée dépend de la longueur d'onde du laser et du pouvoir



FIGURE 4.4: (a) Émission de corps noir de la lampe étalonnée utilisée pour extraire la réponse spectrale de la chaîne de détection. (b) Réponse spectrale du montage optique (parcours de collection, spectromètre et caméra CCD) en fonction du déplacement Raman pour une longueur d'onde de référence de 532nm.

de dispersion des réseaux. Plus le pouvoir de dispersion est grand, plus la plage spectrale sera petite. Pour les mesures de fond en particulier, la plage spectrale totale désirée était de plus 6000 cm^{-1} et 7 plages spectrales différentes ont été mesurées avec le réseau 600*traits/mm* puis raccordées. Généralement seul un bon alignement du chemin optique et du spectromètre permet un bon recouvrement des plage spectrales. Le signal dispersé en longeur d'onde est ensuite détecté par une caméra CCD (Symphony II, Horiba) refroidie à 140K.

Réponse instrumentale

La forme spectrale du signal mesuré dépend de la dépendence en fréquence de la réponse instrumentale, provenant des optiques de collections, du réseau de diffraction du spectromètre, et du détecteur CCD. Cette dépendance en fréquence n'est pas significative lorsque l'on mesure de petites plages ou des pics de quelques cm^{-1} de largeur, mais elle peut devenir importante sur des plage spectrales de centaines ou de milliers de cm^{-1} . Pour pouvoir corriger mes spectres j'ai extrait la réponse instrumentale en utilisant une lampe étalonnée à filament de tungstène. La réponse spectrale de cette lampe est connue et correspond à un spectre de corps noir montré en figure 4.4(a).

Pour être au plus près des conditions expérimentales dans les quelles je travaillais avec mes échantillons, j'ai placé un pinhole de 50 μm entre la lampe et l'objectif. Une fois focalisé l'objectif sur le pinhole, la lumière blanche à été envoyée dans le parcours de collection et dans le spectromètre. Pour avoir la réponse instrumentale j'ai mesuré le spectre de cette lampe sur une large plage spectrale et je l'ai corrigé par le spectre de corps noir. Le résultat en fonction du déplacement Raman pour une longueur d'onde de référence de 532nm est montré en figure 4.4(b). Il représente la réponse instrumentale totale du parcours de collection, du réseau 600 traits/mm et du détecteur, en fonction de la fréquence. Une fois interpolé cette réponse avec une fonction polynomiale je l'ai utilisée pour corriger les spectres montrés dans les chapitres suivants.

4.1.4 Mesures à basse température

Pour la majorité des expériences de microscopie Raman présentés dans cette thèse, j'ai monté et contacté électriquement mes échantillons dans un cryostat à circulation d'hélium muni d'une fenêtre optique. Le cryostat permet de contrôler les conditions expérimentales de pression et de température : j'ai travaille typiquement à $P < 10^{-5}mbar$ et à une température comprise entre 30 et 300 K. La figure 4.5 montre un schéma du cryostat. Pour rapprocher le plus possible l'échantillon à la fenêtre du cryostat, nous avons modifié le porte échantillon en cuivre et élargi le diamètre de la fenêtre pour l'adapter à la taille de l'objectif utilisé. Ces modifications nous ont obligé à enlever l'écran thermique, entrainant une augmentation de la température de base de 4K à 30 K. La température de l'échantillon était contrôlée à l'aide d'une sonde de température cryogénique LakeShore en silicium. La sonde était insérée dans un petit trou dans la partie postérieure du porte échantillon en cuivre, et retenue par de la graisse à vide de haute conductivité thermique, spécialement conçue pour les basses températures.

Le cryostat était fixé à une plateforme xyz motorisée (2xLS110 et 1xM502, PI) de précision sub-micrométrique.

4.1.5 Acquisitions

Les mesures des phonons ont été faites avec un temps d'intégration sur la CCD entre 60 s et 900 s, selon l'intensité du signal observé. Les mesures de fond étaient typiquement plus sensibles à la stabilité du spot laser et de l'alignement. Même dans les meilleures conditions, les dérives du montage expérimental, provenant notamment de la pompe à vide et du système de circulation de l'hélium, pouvait



FIGURE 4.5: Schéma du cryostat utilisé pendant les mesures de microscopie Raman

donner des variations de position de ~ $1\mu m$ sur une échelle de temps de ~ 15min. Il a donc été nécessaire de faire des acquisitions plus courtes, avec un temps maximal d'intégration de 300 s, et de vérifier régulièrement la position de l'échantillon. Pour chaque spectres, plusieurs mesures consécutives ont été faites afin de vérifier la reproductibilité. Elles ont ensuite été moyennées entre elles pour obtenir un signal moins bruité. La puissance laser utilisée a toujours été inférieure à 1 mW sur la surface de l'échantillon, pour éviter des effets d'échauffement local de l'échantillon. Les échantillons étudiés ont été mesurés dans deux configurations de polarisation, croisée (VH) et parallèle (HH). Le passage de l'une à l'autre s'est fait en tournant la lame demi-onde positionnée sur le parcours incident sans toucher aux optiques de collection.

4.2 Préparation des échantillons

Je vais dédier cette partie à la description des techniques qui m'ont permis de fabriquer et obtenir les dispositifs à base de graphène étudiés pendant ma thèse. La mise au point de ces techniques a demandé des efforts expérimentaux importants en terme de temps, de conception et de résolution des problèmes.

4.2.1 Fabrication et caractérisation des échantillon de graphène

Les trois techniques principales pour obtenir du graphène sont l'exfoliation, l'épitaxie et la CVD (*Chemical Vapor Deposition*). L'exfoliation mécanique du graphite naturel, à l'aide d'un ruban adhésif, est la technique qui a porté à isoler pour la première fois, des échantillons de graphène en 2004 [83]. Par cette voie, on peut obtenir des échantillons de qualité excellente, mais de petite taille (de l'ordre de dizaines ou de centaines de microns) et distribués de façon aléatoire sur un substrat. Les autres techniques, plus adaptées à la fabrication industrielle, permettent d'obtenir des échantillons beaucoup plus grands mais avec un certain nombre de défauts structuraux. Dans mon travail j'ai voulu mettre en évidence des propriétés fondamentales des échantillons, en étant affectée au minimum par des effets dus au désordre dans la structure cristalline. Pour cette raison les échantillons de graphène mono- et multi-couche étudiés ont étés fabriqués par exfoliation. Le graphite est formé par des couches de graphène empilées les unes sur les autres et liées entre elles par de faibles forces de Van Der Waals. Faire glisser les plans de graphène ou les séparer est donc très facile, mais faire cette opération d'une façon contrôlée pour obtenir une unique couche de graphène de taille raisonnable demande un peu d'entrainement. Pour obtenir un bon rendement et des surfaces les plus grandes possibles, j'ai optimisé toutes les étapes de ce processus, du choix du ruban adhésif utilisé pour l'exfoliation, jusqu'à la localisation de l'échantillon.

L'exfoliation

La fabrication commence avec le choix et la préparation du flocon de graphite. L'objectif est d'avoir accès à des mono-cristaux les plus grands possible. Il faut donc choisir un flocon de grande dimension (j'ai eu à disposition des flocons de graphite "extra-large" de ~ 1.5/2cm fournis par NGS Naturgraphit) et commencé par l'ouvrir grossièrement avec un scalpel pour trouver une grande surface propre et brillante d'au moins 1 cm. L'étape d'exfoliation "fine" se fait à l'aide d'un ruban adhésif, dont le nom du "Scotch tape technique". En adhérant bien au flocon de graphite, l'adhésif exfolie une couche mince, mais encore épaisse d'un point de vue microscopique. Si cette couche est uniforme et brillante sur une surface d'au moins 0.5 cm on peut procéder avec l'exfoliation suivante qui consiste à faire



FIGURE 4.6: Contraste optique d'une couche de SiO_2 sur Si en fonction de son épaisseur et de la longueur d'onde [15].

adhérer en succession un morceau de ruban adhésif sur la zone désignée. Un petit nombre d'exfoliations donne lieu à des échantillons trop épais, un nombre trop grand produit en revanche des échantillon plus fins, mais trop petits. En général 3 ou 4 exfoliations sont un bon compromis. Le type de scotch utilisé est un paramètre important : après plusieurs essais j'ai choisi d'utiliser un ruban adhésif "Silicone-free" spécialement conçu pour les applications de nano-fabrication grâce à ses résidus minimaux. C'est un adhésif utilisé notamment dans les processus de salle blanche. La zone de graphite à rechercher sur l'adhésif, celle qui donne la probabilité la plus grande de fabriquer un échantillon mono-couche, est uniforme sur 1-2 mm, de couleur gris mais non brillante. Une fois cette zone choisie, il faut la faire adhérer à un substrat.

Le substrat de fabrication

Deux caractéristiques nous guident dans le choix du substrat de fabrication : les propriétés optiques et la capacité d'adhérer aux couches de graphène. En ce qui concerne la première il faut que ce substrat soit recouvert d'une couche transparente, d'une épaisseur bien définie. Cela nous permet, grâce aux effets d'interférence, de visualiser les échantillons de graphène au microscope optique [15]. Les deux types de substrats utilisés pendant ce travail, presque équivalents de ce point de vue sont le SiO_2 (la silice) sur Si, dont le contraste optique en fonction de l'épaisseur est montré en figure 4.6, et la résine électronique PMMA étalée sur un wafer en Si également.

Les substrats de fabrication sont coupés en petits carrés de $\sim 1 cm$ de coté. Sur ces substrats doit être gravée, ou bien déposée, une grille de repérage afin



FIGURE 4.7: (a) Photo du masque de lithographie optique avec la grille de repérage dessinée pour ce travail. (b) Photo d'une croix de la grille déposée en or sur Si.

de pouvoir localiser, dans un deuxième temps, les échantillons. J'ai dessiné pour cela, à l'aide du logiciel *L-edit*, la grille montrée en figure 4.7, dont les croix, d'une longueur de 50 μm , sont espacées entre elles de 800 μm .

Ce dessin à été transféré sur un masque en verre et chrome pour la lithographie optique. Avec ce masque j'ai fabriqué tous les substrats. Les wafers de SiO_2 sont lavés juste avant l'exfoliation avec de l'acétone, pour éviter toutes contaminations, et rincés avec de l'IPA. Ensuite, tous les résidus organiques sont éliminés avec un recuit de 5 minutes au Plasma O_2 , qui a aussi l'effet d'activer la surface en la rendant hydrophobe. Cette propriété favorise l'adhésion du graphène [101]. L'étape de lithographie optique, ainsi que la préparation des substrats en résine sera détaillée plus tard.

La production du graphène

Dans la dernière étape d'exfoliation il faut faire adhérer la partie choisie de l'adhésif au substrat, à l'aide d'un outil en plastique avec des bords arrondis. Il faut passer plusieurs fois, pendant quelques minutes, cet outil sur le morceau de scotch afin d'enlever toutes les bulles d'air et permettre à la couche de graphène de coller solidement au substrat. A la fin, on peut retirer le scotch avec une pince en essayant de garder un angle le plus petit possible entre le scotch et le chip. Étant globalement un processus très aléatoire dépendant de plusieurs paramètres, il est toujours possible que ces passages, malgré toutes ces précautions, ne conduisent pas à la fabrication d'un échantillon acceptable, mais l'optimisation de ces étapes a porté une nette amélioration dans le nombre, la dimension et la qualité des échantillons. Si au départ j'avais besoin de plusieurs jours, voire semaines pour fabriquer un échantillon mono-couche d'une dizaine de μm , une fois mis au point le processus j'ai pu obtenir des échantillons de très bonne qualité, longs d'une centaine de μm , en maximum 2-3 jours de recherche. Ensuite il faut chercher et localiser les mono- et multi-couches de graphène avec un microscope optique et faire une première sélection qualitative. Les échantillons les plus grands, avec des bords réguliers, sont les plus stables dans les étapes de salle blanche suivantes. Finalement une analyse de la forme de la bande phononique 2D, faite en spectroscopie Raman, permet généralement de confirmer l'épaisseur de l'échantillon.

4.2.2 Fabrication des dispositifs et techniques de transfert

Une fois identifié un ou plusieurs échantillons de graphène, il faut procéder à la fabrication d'un dispositif avec des contacts électriques. L'objectif était d'obtenir des dispositifs de type transistor à effet de champ permettant de contrôler le dopage du graphène, tout en minimisant les contaminations associées comme les résidus de résines qui peuvent occasionner des signaux parasites rédhibitoires. Nous avons également exploré la piste de dispositifs suspendus permettant de s'affranchir du signal du substrat. Cela m'a amené à mettre au point et tester plusieurs techniques de transfert du graphène qui pourront être utiles pour des études futures sur d'autres cristaux 2D par exemple.

Pour la fabrication de dispositifs de graphène il y a en général deux types de stratégies :

- Créer le dispositif directement sur le substrat de fabrication après la localisation optique. L'avantage de cette stratégie est de ne pas déplacer et manipuler les échantillons de graphène, qui sont très délicats. En revanche, il faut les soumettre à plusieurs passages de salle blanche, chacun avec ses contaminants et sa probabilité de détruire l'échantillon. De plus, il faut adapter à chaque fois le design du dispositif à la forme et à la position de l'échantillon, que comme on a vu est aléatoire. On aura du coup des dispositifs avec une géométrie à chaque fois différente.
- Fabriquer le dispositif entièrement à l'avance, et transférer en dernier l'échantillon de graphène dans la position souhaitée. Avec cette procédure on aura une série de dispositifs tous identiques. Cela permet de standardiser la fab-

rication et de simplifier la comparaison antre les différents dispositifs. De plus on peut fabriquer des dispositifs plus complexes avec de nombreuses d'étapes de salle blanche sans risque de destruction de l'échantillon. La difficulté c'est d'arriver à maîtriser une technique de transfert, ce qui implique de manipuler et aligner la membrane de graphène.

Dans ce travail j'ai exploré ces deux possibilités, pour choisir finalement la deuxième, une fois le montage de transfert mis au point. Je vais donc présenter dans cette section les étapes de micro-fabrication d'un dispositif vierge et les techniques de transfert des échantillons de graphène. Pour fabriquer un dispositifs micro-métrique il faut avant tout dessiner les pistes des électrodes sur un substrat, avec des étapes de lithographie optique ou électronique. Ensuite on peut les réaliser en déposant du métal, ou bien en créant des reliefs et des cavités à travers une étape de gravure.

Lithographie Optique

La lithographie est à la base de la fabrication des dispositifs en salle blanche. C'est une technique qui permet d'"imprimer" un dessin sur de la résine étalée sur un substrat. La résine peut être optique ou électronique. On appelle lithographie optique, un processus qui implique l'utilisation d'un rayonnement UV au travers d'un masque. Le masque optique, formé de zones opaques et transparentes, laisse exposer dans des résines photosensibles, les motifs que l'on souhaite reproduire simultanément sur toute la surface d'un substrat. La résolution est inférieure par rapport à la lithographie électronique (~ $1\mu mVS \sim 20nm$), mais largement suffisante pour le dessin des gros électrodes et des croix d'alignement qui constituent la structure de base de tous mes dispositifs. La figure 4.8 montre un schéma des électrodes et les étapes de cette technique. Après avoir préparé et nettoyé les substrats de Si/SiO_2 , on étale la résine à l'aide d'une machine, le spin coater, qui utilise la force centrifuge pour créer une couche homogène et éliminer la résine en excès : la vitesse de rotation, en tours par secondes, va déterminer l'épaisseur de la couche de résine. Entre la résine et le substrat j'ai toujours appliqué une couche mince de CMDS pour augmenter l'adhérence du polymère au substrat. Une bonne adhérence améliore la qualité de la lithographie. Le choix de la résine va changer selon le type de dessin et de lithographie qu'on souhaite faire. Le dessin matrice pour ce type de lithographie est fabriqué généralement en chrome



FIGURE 4.8: (a) Schéma des étapes du processus de lithographie optique (directe) : préparation du substrat (1), spin-coating de la résine (2), alignement du masque (3), exposition (4), développement de la résine exposée(5). (b) Photo des électrodes d'un dispositif fabriqué par lithographie optique.

sur un substrat transparent comme le quartz ou le verre. Avec une aligneuse de masques, on positionne le masque optique correctement par rapport à l'échantillon avec une précision micrométrique. Ensuite, selon la résolution dont on a besoin, la dimension des dessins et la fragilité des échantillons, on peut décider si on met simplement en contact le masque et le substrat cible, ou si on doit pomper aussi un vide, plus ou moins fort, entre les deux. Le vide assure des dessins plus précis (jusqu'à ~ 1 μm de résolution), mais ajoute aussi le risque de casser les échantillons les plus fragiles. Pour mes échantillon j'ai fait des expositions en mode *low vacuum contact*. La solubilité des polymères photosensibles évolue en fonction de la quantité de radiation lumineuse absorbée. Quand on expose une résine "positive" avec une certaine puissance UV, les régions exposées s'activent et se prêtent à être développées et enlevées avec un produit spécifique. Si on utilise une résine "positive" on peut donc faire une lithographie directe, ce qui permet de développer uniquement le motif et laisser la résine ailleurs, mais qui implique l'utilisation d'un masque dessiné en négatif. Pour les petits motifs c'est moins pratique parce qu'un masque négatif est presque complètement recouvert de chrome et donc bien plus difficile à aligner. Si le masque par contre est transparent, avec les petits motifs dessinés en chrome, l'alignement sera plus rapide, mais pour obtenir le même résultat il faudra utiliser une résine "négative". Pour fabriquer la grille de repérage des substrat de fabrication, qui ne demandait pas un alignement précis, j'ai dessiné un masque négatif. J'ai utilisé dans ce cas une résine positive, S-1805.

Pour les électrodes les plus grossières des dispositifs, par contre, j'ai dessiné un masque positif et utilisé une résine inversible, l'AZ5214. Cette résine a la propriété de changer de polarité suite à une étape de recuit, dit d'inversion.

Lithographie électronique

La lithographie électronique, comme la photolithographie, permets de définir des motifs sur un polymère. La résine utilisée est électro-sensible et l'écriture se fait à travers un faisceau d'électrons (de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre) balayé sur la surface. Il s'agit d'un procédé d'écriture séquentielle, nécessairement long comparativement à la photolithographie, mais capable de définir des motifs de l'ordre de 10 nm, avec une précision d'alignement de l'ordre de quelques dizaines de nm. Cette méthode est très puissante, privilégiée dans tous les processus de nano-fabrication, et elle est également la technique de référence pour la fabrication des masques à haute résolution pour la photolithographie.

Dans mon travail je n'ai fabriqué que des dispositifs de taille micrométrique, dont la résolution n'était pas critique, mais j'ai également beaucoup utilisé la lithographie électronique pour deux aspects cruciaux. Le premier est la précision d'alignement, qui devient importante si on a plusieurs étapes de lithographie à aligner. Le deuxième concerne le masque utilisé dans ce processus qui n'est pas fabriqué sur un substrat, mais virtuel : il est dessiné avec un logiciel, *eline*, qui est le même qui pilote le faisceau d'électrons pendant la lithographie.



FIGURE 4.9: Schéma et image optique de la partie centrale d'un dispositif fait en lithographie électronique. Pour ce dispositif j'ai gravé une cavité au fond de laquelle j'ai déposé une électrode en Pd.

Cela m'a permis une grande élasticité dans le dessin des motifs, que j'ai modifiés et ré-adaptés des dizaines de fois pendant mon travail. L'écriture séquentielle étant plus lente, j'ai utilisé ce processus uniquement dans un champ d'écriture de 100X100 μm , c'est à dire dans la partie centrale de mon dispositif, ou j'ai ensuite transféré l'échantillon de graphène. Pour la fabrication de mes dispositifs j'ai utilisé une ouverture entre 10 et 15 μm et une tension de 20 kV. La résine utilisée était de la PMMA 950K A6.

La figure 4.9 montre un exemple de dispositif fait en lithographie électronique, dans ce cas particulier avec une tranchée de 3 μm de largeur au fond de laquelle, avec une autre étape de lithographie, j'ai dessiné et déposé une électrode.

Dépôt d'un Métal

Une fois créés des motifs sur un polymère, avec une des deux techniques de lithographie que je viens de décrire, on peut fabriquer le dispositif. Pour ce faire il faut déposer du métal, ou bien graver pour créer des cavités. Pour le dépôt du métal, j'ai utilisé un évaporateur qui permet de déposer le matériau choisi sur un substrat. Le substrat cible est posé dans une enceinte sous vide. Les métaux source sont posés dans des creusets et chauffés par un faisceau d'électrons avec une énergie de 10 keV, ensuite le métal condense directement sur le substrat jusqu'à l'épaisseur désirée. Dans mon cas j'ai déposé des couches en Ti - Au de 50-100 nm pour les grosses électrodes, et des couches de 50 nm de Pd pour les



FIGURE 4.10: Schéma d'un dépôt de métal avant et après l'étape de lift-off.

petites électrodes en contact avec l'échantillon de graphène. J'ai également déposé et testé optiquement des couches de Pt, Al et Ag pour d'autres applications dont je vais parler dans la dernière partie de ce chapitre.

Comme on peut le voir dans le schéma figure 4.10, le métal est déposé uniformément sur tout le substrat, sur la résine comme dans les pistes dessinées. Après le dépôt, il faut passer à une étape de *lift-off*, et plonger pendant plusieurs minutes l'échantillon dans un solvant, le plus souvent de l'acétone, afin d'enlever la résine, avec le métal en excès déposé dessus. Souvent pour rendre plus efficace l'action du solvant on le chauffe et on le plonge avec un bêcher dans un bain à ultrasons.

L'étape de *lift-off* est la plus agressive, et les résidus de résine sont les contaminants principaux des échantillons. Pour cette raison, si on fabrique des électrodes directement sur un échantillon de graphène on est obligé de limiter au maximum les étapes de lithographie, et de trouver des processus plus doux pour nettoyer les dispositifs, comme des recuits sous atmosphère de Ar - H. En revanche tant qu'il n'y a pas encore de graphène dans le dispositif, on peut utiliser toutes les techniques de nettoyage, y compris les plus agressives, et le recuit au plasma O_2 .

Gravure physique

Au cours de ma thèse j'ai exploré la possibilité de s'affranchir du signal du substrat via des dispositifs de graphène suspendus en créant dans mes dispositifs des cavités, des trous ou des tranchées, sur lesquels on peut ensuite transférer le graphène. Pour cela j'ai utilisé un système de gravure réactive ionique qui utilise un gaz fluoré (SF_6 ou CHF_3) combiné avec O_2 pour graver des matériaux, dans mon cas l' SiO_2 et le Si. En général la couche de résine est bien plus épaisse que la profondeur que l'on souhaite graver, et la formule utilisée est adaptée à graver plus rapidement le substrat de la résine. Si on veut graver entièrement la couche



FIGURE 4.11: Schéma des trois étapes nécessaires à la création des cavités (lithographie, gravure et dissolution de la résine) et photo d'une tranchée gravée au centre d'un dispositif avec six électrodes.

d'oxyde jusqu'au Si, la fin de gravure peut être déterminée grâce à une caméra avec interférométrie laser. La figure 4.11 montre un schéma d'un substrat après l'étape de gravure et une photo d'une tranchée gravée au milieu d'un dispositif.

4.2.3 Le transfert des échantillons

Je vais dédier cette section à la présentation des types de transfert que j'ai testés et des montages que j'ai mis en place, avec leurs avantages et problématiques. Quand on parle de transfert humide ou sec on se réfère au milieu utilisé pour transférer la membrane de graphène d'un substrat à l'autre.

Le transfert « humide »

Le transfert "humide" est la première technique de transfert que j'ai utilisée et ensuite abandonnée à cause de ses nombreux inconvénients. J'ai eu l'occasion de tester ce type de transfert dans la salle blanche du laboratoire LPA de l'ENS Paris. Comme le nom le suggère, c'est une méthode qui utilise l'eau comme milieu de transfert [14]. L'échantillon est fabriqué, avec la méthode d'exfoliation, sur un substrat de SiO_2 et Si, ensuite il est localisé et caractérisé comme décrit dans les paragraphes précédents.



FIGURE 4.12: Schéma des étapes d'un processus de transfert "humide". L'échantillon est décollé du substrat de fabrication, à l'aide d'un polymère hydrofuge, et ensuite dirigé vers le substrat cible posé au fond de un bêcher en retirant l'eau progressivement.

Description du set-up et de la technique de transfert Les étapes de transfert que je vais décrire sont montrées en figure 4.12.

Le substrat "cible", c'est à dire le dispositif, est collé avec une goutte de PMMA sur une lame de verre, et posé au fond d'un bêcher rempli avec de l'eau dé-ionisée. Pour séparer l'échantillon de graphène de son substrat originaire, il faut étaler sur toute la surface, un polymère, CAB (Cellulose Acetate Butyrate), transparent et hydrofuge. Ensuite, après avoir gratté la résine sur les bords du chip avec une pince (étape qui aide à la séparation du polymère), on commence le vrai transfert. Il faut plonger progressivement l'échantillon dans le bêcher, avec un angle très petit, et attendre que le film de CAB, grâce à ses propriétés hydrofuges, commence à se séparer du wafer de Silice. Cela arrive une fois sur quatre en moyenne, le plus souvent le CAB colle trop solidement au substrat et les uniques possibilités qui restent sont de gratter un peu plus les bord de la résine et réessayer, ou bien laver le substrat avec un solvant et répéter cette étape. Cependant chaque lavage à acétone risque d'endommager l'échantillon de graphène. Après l'avoir séparé complètement du substrat, le film de CAB se retrouve à flotter librement sur la surface de l'eau avec tous les échantillon collés face en bas et la grille de repérage imprimée dessous. La partie suivante du transfert se déroule sous l'objectif, 20X ou 40X à longue distance d'un microscope. La membrane est pilotée à l'aide d'une aiguille fixée à un bras métallique. Le bras métallique est, à son tour, vissé à une plateforme de déplacement micrométrique. L'aiguille vient se poser délicatement sur le film. Ensuite, avec une plateforme qui pilote une seringue liée à une petite canule, il faut retirer très doucement l'eau du bêcher pour rapprocher l'échantillon du substrat cible. L'échantillon est collé au film de CAB, coté eau, le dispositif se trouve au fond du bêcher. La résine étant transparente, il est possible de focaliser avec le microscope l'un après l'autre, le graphène et le point du dispositif où on souhaite coller l'échantillon. Évidemment, le milieu aquatique ajoute de la turbulence, déforme les images et réduit la visibilité. Pour cette raison il faut refaire cet exercice de focalisation et alignement plusieurs fois, et descendre avec l'aiguille sans jamais perdre le contact avec la membrane et sans l'effondrer. Pour s'aider, et savoir avec précision à quelle distance on est du substrat cible, il est très utile d'avoir un microscope avec une unité capable de mesurer avec une précision micrométrique les déplacement de la plateforme du microscope (axes X-Y) et surtout de l'objectif (axe Z).

Après avoir retirée complètement l'eau, si dans l'étape finale aucun déplacement catastrophique ne se produit et l'échantillon se pose au bon endroit du dispositif, il ne reste qu'à retirer du bêcher la lame de verre avec le dispositif, et la mettre à sécher sur une plaque chauffante. Enfin le dispositif est prêt pour l'étape de *release* qui consiste à dissoudre la CAB, et la PMMA qui colle le dispositif à la lame de verre, dans l'acétone.

Défis et Limites Dans la figure 4.12 je montre des échantillons transférés avec cette technique. Ce procédé a un faible rendement, et donne lieu à un taux de réussite de 1 sur 10. Un problème bien plus grave est la contamination avec des molécules d'eau qui peuvent rester piégées entre l'échantillon et le substrat, ou bien dans les cavités. Pour ces raisons j'ai décidé de développer une méthode de transfert "sec" dont je vais parler dans le paragraphe suivant.

Le transfert « sec »

Les étapes du transfert "sec" sont assez similaires aux passages du transfert "humide", ce qui permet de développer à cette technique sans changement sub-



FIGURE 4.13: Photos faites au microscope optique des échantillons de graphène transférés avec la technique du transfert "humide" sur des cavités circulaires (a) ou sur des tranchées (b).

stantiel du montage [21]. Même si un passage dans l'eau est nécessaire pour séparer l'échantillon du substrat de fabrication, transférer à sec signifie que le graphène ne rentre jamais en contact avec l'eau, et qu'au moment du transfert il n'y a que de l'air entre l'échantillon et le dispositif cible. Pour cela il faut modifier notamment la préparation des substrats de fabrication.

Préparation des substrat de fabrication Pour pouvoir effectuer un transfert "sec" il faut exfolier et fabriquer les échantillon de graphène directement sur le polymère qui servira ensuite de support de transport du graphène. La PMMA pour ses propriétés d'adhérence aux couches de graphène, sa couleur transparente et sa résistance à l'eau, se prête très bien à cet effet. En particulier, d'un point de vue optique, l'épaisseur de la couche de résine, exactement comme pour la Silice, va déterminer sa couleur et donc le contraste optique du graphène. Ce contraste en phase de fabrication est un paramètre crucial. J'ai utilisé de la PMMA 495K A4 sur un support en Silicium. Pour pouvoir séparer, au moment du transfert, la couche de PMMA du substrat, il faut interposer entre le support et la PMMA, une couche très fine ($\sim 100nm$) d'un autre polymère hydrosoluble, appelé PVA (poly(vinyl alcohol)(Sigma-Aldrich PVA; MW 0-10000 80 % hydrolyzed). Ce polymère est transparent et a la propriété de se dissoudre très rapidement dans l'eau. La figure 4.14 (a) donne une idée de la variation de couleur qu'on peut s'attendre en faisant varier de 20 nm à la fois, l'épaisseur de la couche de PVA +



FIGURE 4.14: (a) Photo de plusieurs substrats en Silicium avec une couche de PVA + PMMA de différentes épaisseurs. L'image montre bien la variabilité de la couleur et donc du contraste des substrats en fonction de l'épaisseur. (b) Photo faite au microscope optique d'un échantillon de graphène exfolié sur un substrat de résine de $\sim 290nm$

PMMA. Pour avoir de bons substrats de fabrication j'ai beaucoup joué avec ces réglages. L'épaisseur nécessaire pour simuler le même contraste optique qu'une couche de silice était d'environ 300 *nm*. Néanmoins, dans la pratique l'index de réfraction de la résine n'était pas stable et se modifiait sensiblement avec le recuit et les conditions de température et d'humidité de chaque jour.

J'ai obtenu mes substrats avec une couche de PVA de ~ 100nm avec une vitesse de 5000 tours/min, et une couche de PMMA de ~ 200nm avec une vitesse de 3000 ±400 tours/min. La préparation se termine par un recuit de ~ 60 secondes à 120 °C, étape nécessaire à donner de la rigidité à la couche de résine. Vu au microscope le substrat fait en résine est beaucoup moins homogène qu'un wafer en Silice, mais un peu de pratique avec le microscope optique est suffisante à rendre équivalente l'utilisation des deux types de substrat. Une fois localisé l'échantillon de graphène il faut marquer macroscopiquement, avec 4 points de stylo, sa position sur le substrat. Cela se fait sous la binoculaire et c'est une étape indispensable car, avec cette technique on ne va pas transférer tout le polymère mais seulement un petit cercle de 3 mm centré sur l'échantillon. **Description du dispostif et de la technique de transfert** Le montage que je vais présenter, dont les étapes sont présentés en figure 4.15, a été créé et mis au point au cours de la troisième année de ma thèse sur la base de la ref [110].

Le transfert, comme dans le cas "humide" se fait en trois étapes :

- séparation de l'échantillon du substrat de fabrication
- alignement et transfert sur le dispositif cible
- libération du dispositif de la résine de transfert.

Pour l'étape de séparation j'ai utilisé également de l'eau dé-ionisée dans un bêcher. La procédure est similaire à celle présentée dans la section précédente, mais beaucoup plus rapide et avec une réussite certaine. Il faut juste attendre quelques minutes pour avoir la dissolution complète de la sous-couche de PVA et la séparation de la membrane de PMMA. Le graphène étant fabriqué directement sur la résine, il reste toujours coté air et non coté eau comme dans le transfert "humide". Une fois que le polymère est complètement séparé du Silicium, on le laisse flotter quelques minutes sur l'eau pour que les traces de PVA disparaissent complètement. Ensuite il faut le "repêcher" avec un outil en métal que j'ai fait construire avec une forme de volcan et un trou de $\sim 3mm$. Les passages critiques de cette étape sont : passer délicatement au dessous du polymère, centrer le trou sur l'échantillon en regardant les marques de stylo sur la membrane, et pêcher la membrane avec le volcan dans une position la plus horizontale possible, pour éviter la formation de plis. Si ce passage n'a pas marché correctement, tant que la PMMA est mouillée, il est toujours possible de la remettre délicatement dans l'eau et recommencer. Si en revanche le résultat est satisfaisant, il faut mettre la pièce métallique à une distance de $\sim 5mm$ d'une plaque chauffante à 50 degrés, et la laisser sécher très doucement. Une fois parfaitement sèche, on visse la pièce volcan sous l'objectif d'un microscope, sur un bras métallique fixé à un déplacement micrométrique (figure 4.15 (b). En phase de séchage la membrane subit des modifications : elle gonfle légèrement et forme quelques plis, on peut procéder avec le transfert que si l'échantillon de graphène se trouve sur une région plate.

Sur le porte-échantillon du microscope on dispose sur une petite plaque chauffante, un support en verre avec le dispositif cible posé dessus. Sans l'eau comme médium, l'alignement et l'approche sont beaucoup plus rapides et précis. L'unique subtilité est de régler l'inclinaison de la membrane avec une petite boule circulaire de façon à ce qu'elle soit le plus possible parallèle au dispositif afin de ne



FIGURE 4.15: (a) Schéma des étapes du processus de transfert "sec". L'échantillon est exfolié sur un substrat en Silicium et résine, composée de deux couches : PVA et PMMA (1 et 2). La couche de PMMA avec le graphène est décollée du substrat de fabrication grâce à la dissolution de la couche de PVA (4), et ensuite pêchée avec un outil en forme de volcan (5). Finalement le volcan est approché du substrat cible à l'aide d'un bras mécanique micro-guidé. (b) Photo du montage de transfert sous microscope mis en place au laboratoire au cours de ma thèse.

pas introduire de déplacement excessif au moment de l'adhésion. Si l'inclinaison est à peu près correcte une fois que la membrane touche le dispositif elle adhère très rapidement. Chauffer progressivement le substrat peut aider si l'inclinaison n'est pas parfaite, même si dans ce cas on introduit forcément un déplacement par rapport à l'alignement fait (avoir de grands échantillons est dans ce cas très utile). Dans cette phase on ne peut plus toucher à la position de l'échantillon. En se collant au substrat, les plis sur le film de PMMA se déplacent et sèchent, donc on ne peut pas empêcher parfois que l'échantillon de graphène final soit traversé par un pli. Dans ce cas l'adhérence est moins bonne et l'échantillon est instable : il survivra difficilement à l'étape suivante.

Une fois la membrane de PMMA collée au dispositif, on peut retirer la pièce en forme de volcan et un petit cercle de PMMA avec l'échantillon centré sur le dispositif restera sur le substrat. On peut donc à ce stade décider si surexposer une partie de la résine, pour laisser deux rectangles de polymère sur le graphène et le rendre plus stable, ou bien si on peut passer directement à l'étape de *release*. Je vais décrire la première option plus tard, dans les cas des dispositifs suspendus. Pour ce qui concerne l'étape de *release*, le plus simple est de plonger l'échantillon une minute dans l'acétone et le rincer avec de l'ISO. Si le transfert a bien marché et le graphène a adhéré parfaitement au substrat, cette étape a de bonnes chances de marcher, sinon il est possible que l'échantillon de graphène soit arraché avec la résine par le solvant.

Défis et Limites Le transfert "sec" par rapport au transfert "humide" n'introduit pas de contamination du au milieux aqueux et a un taux de réussite bien supérieur. La plupart des passages sont délicats et demandent beaucoup de précision, mais ils ne sont pas aléatoires. Bien sûr le transfert est un processus qui augmente le "taux de mortalité" des échantillon et qu'il faut bien maîtriser, mais les avantages qu'il comporte font de ce type de technique un passage de plus en plus incontournable dans la fabrication des dispositifs de graphène.

4.2.4 Fabrication de dispositifs de graphène suspendus

Une fois mis en place le montage de transfert, j'ai dédié une partie importante de ma thèse aux transferts sur trois différents types de dispositifs montrés en figure 4.16. Les mesures de diffusion Raman électronique présentées dans ma thèse ont été réalises uniquement sur des dispositifs de graphène supporté, en transférant directement les échantillons sur des substrats avec des électrodes



FIGURE 4.16: Schéma de trois différents types de dispositif fabriqués, permettant d'appliquer une tension entre l'échantillon de graphène et une grille métallique. Dans le premier dispositif le graphène est supporté par un substrat de Silice et Silicium, dans les deux autres deux il est suspendu. Le troisième dispositif utilise comme grille un électrode déposé au fond de la cavité.

pré-définis. Cependant, j'ai également consacré un effort important à explorer la possibilité d'étudier des dispositifs de graphène suspendu. Dans ce cas les dispositifs ont été fabriqués via la techniques de transfert "sec" que je viens de décrire. Je détaille dans cette partie plus spécifiquement les résultats obtenus sur la production de dispositifs suspendus.

A priori le graphène suspendu a des propriétés attractives par rapport au graphène supporté : un dopage naturel de l'échantillon faible et une meilleures mobilité. D'un point de vue optique il ouvre la possibilité de s'affranchir du signal du substrat [16]. Pour réaliser ce type de dispositif une des stratégies possibles est de fabriquer du graphène directement sur un substrat avec des cavités gravées préalablement [11]. C'est cette solution que j'ai testée en premier pendant ma thèse. J'ai fabriqué plusieurs substrats avec des trous ou des tranchées, en faisant varier la densité, le nombre de cavités et leurs dimensions. Dans ce cas l'équilibre à rechercher est délicat : un nombre plus grand de cavités augmente la probabilité que l'échantillon mono-couche colle, d'une façon aléatoire, exactement sur un de ces trous. Cependant une densité ou des dimensions trop grandes des cavités diminue sensiblement l'adhérence de la couche de graphène au substrat. Cette technique est intéressante parce qu'elle ne demande pas de montage ni de défis expérimentaux supplémentaires, mais juste le dessin d'une masque de lithographie optique avec plusieurs patterns de cavités. La figure 4.17 montre des exemples et des photos des échantillons fabriquées avec cette technique.

Cependant cette technique ajoute de l'incertitude à un processus déjà aléatoire, et diminue le nombre d'échantillons produits. Cela peut être compensé en augmentant le nombre de personnes et le temps consacrés à l'exfoliation, mais dans mon cas ce n'était pas suffisamment efficace. De plus elle oblige à fabriquer les électrodes du dispositif directement sur l'échantillon, ce qui implique



FIGURE 4.17: Photos d'échantillons fabriqués sur différents patterns de cavités.

des étapes de lithographie qui le plus souvent détruisent l'échantillon suspendu. La stratégie que j'ai choisie par la suite a donc été de transférer le graphène après la fabrication du dispositif. L'intérêt principal était la possibilité d'avoir des échantillons les plus propres possibles, mais aussi d'un point de vue optique de supprimer le signal Raman provenant du substrat en Si qui est très intense en dessous de 1000 cm⁻¹. Pour atteindre ce but l'idée a été de créer une grille différente du Si dopé, en déposant une électrode métallique au fond de la tranchée, comme montré en figure 4.9. Cette électrode avait, d'un point de vue optique, la fonction d'un miroir posé entre l'échantillon et le substrat en Si. Grâce à la technique de transfert je n'ai eu besoin de créer qu'une seule tranchée dans mon dispositif, dessinée en lithographie électronique.

La partie la plus délicate dans la fabrication des dispositifs de graphène suspendu est l'étape finale de *release* car les échantillons de graphène sont extrêmement fragiles une fois suspendus. Si le transfert a fonctionné, et l'échantillon adhère parfaitement des deux côtés de la tranchée, ce qui se passe le plus souvent est que la membrane de graphène glisse et s'effondre en allant se coller au fond de la tranchée, tiré par les forces de capillarité qui se mettent en place lors du séchage. En général l'utilisation d'un sécheur super-critique est requise pour l'étape de release. Cependant une alternative à été celle de bloquer l'échantillon de graphène des deux cotés de la tranchée en laissant de la résine PMMA sur les dispositif. Cela est possible en faisant une dernière étape de lithographie entre le transfert et le *release*, pour surexposer avec une dose de 10000 $\mu C/cm^2$ deux rectangles du polymère. En faisant cela on peut développer tout le reste de la résine, sauf ces rectangles (figure 4.18), avec du *Remouver PG* chauffé à 80 degrés



FIGURE 4.18: (a) Photo d'un dispositif après le transfert de l'échantillon de graphène et la surexposition des deux rectangles de résine

Cette technique m'a permis de fabriquer un dispositif suspendu sur une tranchée de 3 μm de largeur et ~ 300 nm de profondeur sans utiliser de sécheur super-critique. La figure 4.19 montre des images d'échantillons suspendus, faites au microscope électronique à balayage. Le choix du matériaux pour l'électrode grille a été fait en testant optiquement sur le dispositif de microscopie Raman plusieurs type de métaux déposés sur des substrats de Si tests. La platine s'est démontré le meilleur choix potentiel avec un signal optique faible sur une large gamme d'énergie et un écrantage complet du signal du Si.

Les mesures micro-Raman sur le dispositif suspendu ont montré un signal parasite important provenant principalement de la diffusion sur les bords rugueux de la petite électrode de grille en Pt. Ce signal s'est révélé beaucoup trop intense pour les petits signaux du continuum électronique Raman du graphène. Malheureusement ce dispositif a été réalisé à la fin de ma thèse et je n'ai pas eu le temps de tester d'autres géométries ou d'autres types de substrats / électrodes qui feront l'objet d'études ultérieures dans l'équipe. Les mesures principales présentées dans les chapitres suivants ont donc été faites sur des échantillons de graphène supporté, sans la cavité centrale en transférant directement le graphène sur des contacts électriques en Pd pré-définis. Comme on le verra, cette solution est un handicap pour explorer quantitativement les fréquences audessous de 1000 cm⁻¹ en raison du signal intense provenant du substrat de Si.



FIGURE 4.19: Images faites au microscope électronique à balayage. Les photos au dessus montrent des échantillons de graphène effondré au fond de la tranchée (a) et cassé en deux (b) suite à l'étape de *release*. Les images (c) et (d) représentent un échantillon mono-couche suspendu sur une tranchée de 3 μm de largeur et $\sim 300 \ nm$ de profondeur

4.2.5 Câblage électrique des dispositifs

Une fois amenée à terme avec succès la dernière étape du transfert et nettoyage de l'échantillon, on se retrouve avec un dispositif fabriqué sur un substrat de $\sim 5 mm$ avec des électrodes qui se terminent par des carrés en or de 0.5 mm de coté. L'étape suivante, et la dernière, est le câblage électrique. Ce contact est fait en trois étapes :

- l'échantillon est mise en contact avec une puce en céramique et or.
- la puce est mise en contact avec des fils à l'intérieur du cryostat
- la sortie du cryostat est connectée au générateur de tension à travers des câbles électriques.

Pour le câblage du dispositif à la puce électrique, nous avons décidé de ne pas utiliser la technique du wire-bonding, pour éviter de prendre le risque d'endommager la couche isolante. J'ai donc fabriqué à chaque fois les contacts "à la main", avec un fil d'or de 20 μm de diamètre et une petite goutte de laque d'argent. Cela demande une certaine précision car il faut manipuler le fil avec une pince très fine sous binoculaire. Lors des mesures en fonction de la tension de grille j'ai procédé en augmentant la tension d'une façon très progressive, en m'assurant que le courant était toujours non-mesurable au pico-ampèremètre, soit inférieure à 1 nA.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai présenté les techniques expérimentales que j'ai utilisées et dans certains cas développées dans mon travail de thèse. J'ai eu l'occasion et la chance de réaliser entièrement toutes les étapes de fabrication des échantillons et des dispositifs puis de la mise en place du montage de microscopie Raman. Ce travail qui a nécessité un important investissement en temps, m'a cependant permis de connaître à fond et de maîtriser tous les étapes des résultats que je présente dans ma thèse.

Chapitre 5

Diffusion Raman électronique dans le graphène : approche théorique et premiers résultats

Dans les chapitre 2 et 3 j'ai introduit les principes de la diffusion Raman et l'état de l'art de la spectroscopie Raman du graphène, s'agissant de l'étude des phonons et de leur couplage avec les excitations électroniques. Dans la première partie de ce chapitre je vais présenter d'un point de vue théorique les différents processus responsables de la diffusion Raman électronique dans le graphène, en me concentrant sur leurs signatures expérimentales. Ensuite je vais me concentrer sur les mesures sur un échantillon de graphène mono-couche, en proposant un protocole possible pour l'extraction du signal électronique à partir du continuum des spectres Raman dont je discuterai ensuite les limites.

5.1 Approche théorique de la diffusion Raman électronique dans le graphène

Plusieurs types d'excitations électroniques, à priori, peuvent contribuer à l'intensité Raman électronique I_{ERS} dans le graphène. Celles-ci sont illustrées sur la figure 2.9 en fonction de leur énergie ω et vecteur d'onde q. Dans une approche de type RPA de la polarisabilité électronique du graphène (qui, au vertex Raman près, est étroitement liée à la fonction réponse Raman), on peut avoir, comme pour le gaz d'électrons en interaction, des excitations électroniques col-



FIGURE 5.1: (a)Dispersion du plasmon et des excitations électroniques à une particule (SPE) dans le graphène [48]. (b) Schéma des excitations SPE intra- et inter-bandes autour du cône de Dirac.

lectives (les plasmons) et à une particule. Également comme dans le cas d'un gaz d'électrons 2D classique, la dispersion du plasmon suit une loi en racine carrée du vecteur d'onde q transféré dans le plan [48]. Dans le cas de la diffusion Raman en configuration expérimentale de rétro-diffusion perpendiculaire au plan du graphene que j'ai utilisé, ce vecteur d'onde est pratiquement nul : cela implique un poids spectral du plasmon complètement négligeable. Même dans le cas d'une configuration rasante, plus délicate à mettre en œuvre expérimentalement en microscopie Raman, le vecteur d'onde transféré par les photons visibles reste faible pour des dopages typiques $(10^{-2}k_F \text{ pour } E_F=0.2 \text{ eV}$ par exemple). Son observation est donc probablement difficile, compte tenu de l'absence de processus Raman résonants dans le graphène. La figure 5.1 montre la dispersion des excitations électroniques dans le graphène [48] et un schéma des excitations à une particule (SPE) intra- et inter-bande autour du cône de Dirac (b).

Nous allons donc nous concentrer sur les excitations « individuelles » (SPE). Deux types d'excitations à une particule sont possibles : les excitation interbande et intra-bande. La contribution intra-bande, toujours à cause du vecteur d'onde transféré négligeable, n'est non-nulle que si on prend en compte le temps de vie fini des quasiparticules (modèle de Drude). Nous évoquerons ultérieurement la possibilité d'observer cette contribution. Dans un premier temps nous allons nous concentrer sur la seule contribution possible dans le régime balistique : les excitations inter-bande, c'est-à-dire les paires électron-trou à travers le cône de Dirac. Dans le graphène une transition inter-bande est toujours associée à une changement de chiralité (voir chapitre 1) : autour du point K le passage de l'électron de la bande de conduction à la bande de valence implique un changement de chiralité de +1 à -1, dans le point K' la chiralité passe de -1 à +1. A priori la direction du pseudospin varie avec k et n'est donc pas fixe pour une bande donnée : seulement l'orientation relative, et donc la chiralité, définie la bande. Cependant, dans un processus Raman le vecteur d'onde est conservé : dans ce cas une transition verticale inter-bande correspond donc aussi à un retournement du pseudospin. Nous pouvons par conséquent parler d'une façon équivalente d'excitations chirales où de pseudospin.

5.1.1 Symétrie et règles de sélection Raman

Avant d'aller plus loin dans le calcul de la réponse Raman électronique du graphène par les transitions inter-bandes chirales, je vais présenter les propriétés du vertex Raman du graphène et les règles de sélection Raman associées. Dans une structure cristalline il existe une certain nombre de transformations qui conservent sa symétrie : l'ensemble de ces transformations forme mathématiquement un groupe de symétrie. Chaque type de transformation est appelée classe et peut-être exprimée sous forme de matrice : le set de matrices qui forment un groupe de symétrie et qui ne peuvent pas être décomposées ultérieurement, sont appelées "représentations irréductibles" du groupe. Dans le cas de la structure en nid d'abeille du graphène on peut trouver 12 transformations (classes) de ce type : l'identité, cinq rotations de $2\pi/m$ autour de l'axe normal au plan du graphène, nommées C^m , et six réfections dans des plans perpendiculaires au plan atomique, trois qui laissent les sous-réseaux A et B invariants, nommées $\sigma_{a,b,c}$, et trois qui permutent le sous-réseaux A et B, nommées $\sigma'_{a,b,c}$ [23, 7] (figure 5.2). Le groupe de symétrie formé par ces transformations, est appelé D_{6h} (C_{6v} si on se restreint au plan 2D) : ses représentations irréductibles sont montrées dans la table 5.2(b). Pour des polarisations orientées dans le plan du graphène, seuls les representations irréductibles A_{1g} , A_{2g} et E_{2g} ont des tenseurs Raman non-nuls [45]. Nous verrons plus loin que la symétrie A_{2g} est non nulle seulement pour des excitations qui impliquent un changement de chiralité car elles brisent l'invariance par rapport au renversement du temps.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que le vertex Raman, décomposé sur la base des représentations irréductibles du groupe ponctuel du cristal, agit comme un



$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$							
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C_{6v}	E	<i>C</i> ₂	2 <i>C</i> ₃	$2C_{6}$	$\sigma_{a,b,c}$	$\sigma_{a,b,c}'$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	A_1	1	1	1	1	1	1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	A_2	1	1	1	1	-1	-1
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	B_2	1	-1	1	-1	1	-1
E_1 2 -2 -1 1 0 0 E_2 2 2 -1 -1 0 0	B_1	1	-1	1	-1	-1	1
E_2 2 2 -1 -1 0 0	E_1	2	-2	-1	1	0	0
	E_2	2	2	-1	-1	0	0

FIGURE 5.2: (a) Axes de symétrie et transformations du réseau hexagonale du graphène. (b) Table des représentations irréductibles des groupes $C_{6v}[7]$.

filtre qui dépend des polarisations des photons incidente et diffusé (eq. 2.22 et 2.23).

On décompose donc $\tilde{\gamma}_k$ dans les trois représentations qui ont les formes matricielles suivantes pour des polarisations dans le plan x-y [45] :

$$\begin{split} \tilde{\gamma}_k^{A_{1g}} &= \begin{pmatrix} a & 0\\ 0 & a \end{pmatrix} \\ \tilde{\gamma}_k^{A_{2g}} &= \begin{pmatrix} 0 & a\\ -a & 0 \end{pmatrix} \\ \tilde{\gamma}_k^{E_{2g}} &= \begin{pmatrix} c & 0\\ 0 & -c \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & c \\ c & 0 \end{pmatrix} \end{split}$$

La forme matricielle de ces tenseurs est générique car dictée par la symétrie. Elle est donc indépendante des processus microscopiques mis-en-jeu ou du type d'excitation : phonon ou électron par exemple. La connaissance de ces tenseurs permet d'évaluer l'intensité Raman, qui est proportionnelle au module carré du vertex Raman, pour chaque configuration des polarisations. On parle de règles de sélection Raman.

$$I_{\mu} \propto |\boldsymbol{\gamma}^{\boldsymbol{\mu}}|^2 \propto |\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{S}} \boldsymbol{\tilde{\gamma}}^{\boldsymbol{\mu}} \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}|^2 \tag{5.1}$$

On obtient donc pour des polarisations incidente et diffusée parallèles :

$$I_{tot}(\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{S}} \parallel \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{L}}) = I_{A_{1g}} + I_{E_{2g}}$$

$$(5.2)$$

et pour des polarisations croisées :

$$I_{tot}(\boldsymbol{e_S} \perp \boldsymbol{e_L}) = I_{A_{2q}} + I_{E_{2q}}$$

$$(5.3)$$

Pour le graphène les états électroniques peuvent être exprimés en fonction des nombres quantiques de vallée K/K' et de pseudo-spin A/B sous la forme d'un vecteur à 4 composantes ($\Psi_{K,A}, \Psi_{K,B}, \Psi_{K',A}, \Psi_{K',B}$). Un opérateur électronique peut alors s'exprimer en fonction des matrices de Pauli agissant sur les sousespace K/K' et A/B [7]. Si on ne s'intéresse qu'aux excitations électroniques intra-vallée (faible transfert de vecteur d'onde) et qu'on néglige le faible terme de "trigonal warping" (approximation de Dirac) qui couple les vallées K et K', on peut se restreindre aux degrés de liberté de pseudo-spin décrits par les matrices de Pauli σ . Dans ce cas on a [7] les expressions suivantes des opérateurs Raman de densité effectives $\tilde{\rho}^{\mu}(\boldsymbol{q}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \gamma^{\mu} c_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}}$ (voir chapitre 2) dans chaque symétrie :

$$\tilde{\rho}^{A_{1g}} \sim \sigma_x \sigma_x + \sigma_y \sigma_y$$
 $\tilde{\rho}^{A_{2g}} \sim \sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x \sim \sigma_z$

$$\tilde{\rho}^{E_{2g}} \sim \sigma_x \sigma_x - \sigma_y \sigma_y, \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0$$

Le fait que les termes E_{2g} soient nuls est directement relié au fait que nous nous sommes placé dans l'approximation de Dirac d'une dispersion linéaire.

Ces expressions sont génériques et permettent de comprendre la symétrie particulière des transitions inter-bandes dans le graphène. En effet pour une transition électronique, l'intensité du signal Raman électronique, exprimée à travers l'opérateur densité effective, est proportionnelle au module carré de l'élément de matrice (voir chapitre 2). Pour une transition inter-bande verticale proche du point K l'élément de matrice d'interaction dans la symétrie $\mu M_{i,f}^{\mu}$ s'écrit :

$$M^{\mu}_{+,-} = \sum_{\boldsymbol{p}} \langle \varphi_{\boldsymbol{p}}^{-} \mid \tilde{\rho^{\mu}}(\boldsymbol{q} = \boldsymbol{0}) \mid \varphi_{\boldsymbol{p}}^{+} \rangle$$
(5.4)

Dans cette équation $\varphi_p^{-,+}$, les fonctions d'onde de l'électron, dans les bandes (+) et (-) respectivement, sont les états initial et final de la transition électronique exprimés sous la forme de vecteurs à deux composantes (voir chapitre 1). Pour une symétrie μ donnée, la forme matricielle de l'opérateur $\tilde{\rho}^{\mu}(q)$ permet de déduire immédiatement comment l'opérateur agit sur les états électroniques pour les symétries A_{1g} et A_{2g} . L'opérateur $\tilde{\rho}^{A_{1g}}$ est proportionnel à la matrice identité.

$$\tilde{\rho}^{A_{1g}}(\boldsymbol{q=0}) \mid \varphi_{\boldsymbol{p}}^{-} \rangle \propto \mid \varphi_{\boldsymbol{p}}^{-} \rangle$$

Par conséquent les transitions inter-bandes ne sont pas actives en A_{1g} :

$$\langle \varphi_{\boldsymbol{p}}^{-} \mid \tilde{\rho}^{A_{1g}}(\boldsymbol{q=0}) \mid \varphi_{\boldsymbol{p}}^{+} \rangle = 0$$

En revanche on voit facilement que l'opérateur $\tilde{\rho}^{A_{2g}}$ connecte les deux bandes électroniques, en retournant le pseudospin :

$$\tilde{\rho}^{A_{2g}}(\boldsymbol{q}=\boldsymbol{0}) \mid \varphi_{\boldsymbol{p}}^{-} \rangle \propto \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i\theta_{\boldsymbol{p}}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -e^{i\theta_{\boldsymbol{p}}} \end{pmatrix} = \mid \varphi_{\boldsymbol{p}}^{+} \rangle$$
(5.5)

On s'attend donc à ce que le signal provenant des excitations electroniques inter-bandes soit principalement observé en symétrie A_{2g} : experimentalement cette symétrie est sondée avec des polarisations croisées uniquement. Cette prédiction est conforme aux calculs de Kashuba et al. [52, 53].

5.1.2 Calcul de la réponse Raman par les excitations inter-bandes

Processus microscopiques et amplitude du vertex Raman

Les considérations de symétries ci-dessus, bien que très utiles, ne nous disent cependant rien sur l'amplitude et la forme spectrale du signal Raman du aux excitations inter-bandes. Pour cela il faut calculer le vertex Raman A_{2g} puis la réponse Raman qui y est associée. Le calcul du vertex Raman à partir de l'équation 2.18 (chapitre 2) est généralement complexe car il implique une somme sur tous les états électroniques intermédiaires possibles. On voit cependant que dans le graphène l'approximation la plus courante, celle de la masse effective 2.19, nous donne un vertex nul dans toutes les symétries si on se place dans l'approximation de Dirac. Cette approximation est cependant discutable dans le cas du graphène car l'énergie des photons incidents est bien supérieure à celle des transitions inter-bandes, et non le contraire. En revanche la structure électronique du graphène étant relativement simple, il est assez aisé de calculer le vertex Raman. Si on se place dans l'approximation de Dirac, on voit que le terme de contact étant diagonal, il ne peut pas donner lieu à des transitions interbandes. En revanche les termes impliquant des états intermédiaires virtuels via H_A ont une contribution finie. On a seulement quatre termes différents : deux impliquant un état intermédiaire dans la bande de valence (-) et deux dans la bande de conduction (+). Pour chaque couple de termes l'ordre des processus d'émission et d'absorption des photons est inversé (voir diagrammes de la figure 2.4 du chapitre 2). On a ainsi pour les processus (+) les deux termes suivants qui contribuent au vertex Raman :

$$\gamma^{+} \propto \frac{\Pi_{S}^{*++}\Pi_{L}^{+-}}{\epsilon_{-}(p+\kappa_{L})-\epsilon_{+}(p)+\hbar\omega_{L}} + \frac{\Pi_{L}^{++}\Pi_{S}^{*+-}}{\epsilon_{-}(p)-\epsilon_{+}(p-\kappa_{S})-\hbar\omega_{S}}$$
(5.6)

 $\Pi_{S/L}$ sont les éléments de matrices dipolaires (voir eq. 2.20 du chapitre 2) impliquant les bandes + et – et $\kappa_{S,L}$ les vecteurs d'onde des photons incidents et diffusés. Les premiers/deuxièmes termes correspondent à des états intermédiaires à 0/2 photons respectivement (figure 5.3).

En raison de la conservation du vecteur d'onde ces termes ne sont jamais résonants pour la structure de bande du graphène : pour des énergies de photons incidents dans le visible on a toujours $\omega_{S/L} >> \epsilon_- - \epsilon_+$. De plus les vecteur d'onde lumineux $\kappa_{L,S}$ étant négligeables ($\frac{v_F}{c} = 10^{-3}$) on a également $\omega = \omega_L - \omega_S \sim$ $\epsilon_+ - \epsilon_-$. En ignorant les termes d'ordre $1/\omega_L^2$ et supérieurs, on obtient :

$$\gamma^{+} \sim \frac{\Pi_{S}^{*++} \Pi_{L}^{+-} - \Pi_{L}^{++} \Pi_{S}^{*+-}}{\hbar \omega_{L}}$$
(5.7)

On remarque que si les polarisations incidentes et diffusés sont identiques le numérateur s'annule : les processus à 0 et 2 photons interfèrent destructivement ne laissant que des termes d'ordre $1/\omega_L^2$ contribuer au vertex. Ce phénomène


FIGURE 5.3: Processus ERS dans le graphène, avec l'état intermédiaire dans la bande de conduction, à 0 et 2 photons. Dans les deux cas le vecteur d'onde total transféré q est très faible.

est générique tant que l'énergie des photons incident est grande devant celles des transitions inter-bandes. Il est cependant distinct des règles de sélection exposées ci-dessus. En revanche si les polarisations sont croisées les interférences sont constructives. Le calcul des éléments de matrices dipolaires aux numérateurs donne alors [52] :

$$\gamma^+(\boldsymbol{\epsilon_s} \perp \boldsymbol{\epsilon_i}) \propto \frac{v_F^2}{\hbar\omega_L}$$
 (5.8)

La situation est identique pour les deux termes impliquant un état intermédiaire dans la bande (-). On trouve donc que pour les transitions inter-bandes en configuration de polarisations croisées, correspondant à la symétrie A_{2g} , on a un vertex $\gamma^{A_{2g}} \propto \frac{v_F^2}{\hbar\omega_L}$ qui est indépendant de k, et ne dépend que de l'énergie des photons incidents. Kashuba et al. [52, 53] ont également considéré l'effet du terme de "trigonal warping" : il fait apparaître des termes inter-bandes de symétrie E_{2g} venant à la fois de l'interaction de contact H_{AA} et des termes en H_A : ceux-ci sont cependant faibles, car accompagné de coefficients $(\frac{\omega_L}{6\gamma_0})^2 \sim 10^{-2}$. Ils sont donc négligeables devant les processus dominant A_{2g} .

Calcul sans interaction de χ''_{ERS}

Ayant identifié les processus impliqué dans le vertex Raman, on peut maintenant calculer la forme spectrale de la réponse Raman χ''_{ERS} du graphène. En utilisant la fonction spectrale à une particule $A(k, \omega)$ vu au chapitre 2, on peut donner une expression générale pour la partie imaginaire de la réponse Raman électronique χ'' . En explicitant le calcul on obtient [22] :

$$\chi''(\omega, \mathbf{q}) = \sum_{s,s'} \int d\mathbf{p} \gamma_{s,s',\mathbf{p},\mathbf{q}}^2 \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \hbar\omega)] A_s(\mathbf{p}, \epsilon) A_{s'}(\mathbf{p} + \mathbf{q}, \epsilon + \hbar\omega)$$
(5.9)

où $s, s' = \pm 1$ indiquent les deux bandes électroniques linéaires du graphène $E_p = s\hbar v_F |\mathbf{p}|, f$ est la fonction de Fermi-Dirac $f(\epsilon) = [1 + e^{\frac{\epsilon - E_F}{k_B T}}]^{-1}$ et γ_p le vertex Raman qui va dépendre du type d'excitation et des polarisations incidentes et diffusées. Cette expression est très générale et inclut les contributions intrabande, s = s', et inter-bande, $s \neq s'$. Cependant, comme évoqué précédemment, dans le cas de la configuration rétro-diffusée, avec vecteur d'onde perpendiculaire au plan du réseau, dans laquelle sont faites la plupart des expériences Raman sur graphène, le q transféré est complètement négligeable, ce qui élimine toutes les contributions des processus intra-bande. La composante inter-bande, par contre, peut être calculée analytiquement 5.9. Une fois posé q=0, et en notant $\gamma^{A_{2g}}$ le vertex calculé ci-dessus, on trouve :

$$\chi''(\omega, q=0) = \gamma_{A_{2g}}^2 \sum_{s \neq s'} \int \frac{p dp}{(2\pi)^2} \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \hbar\omega)] \delta(\epsilon - s\hbar v_F |p|)) \delta(\hbar\omega + \epsilon - s'\hbar v_F |p|))$$
(5.10)

dont l'intégration sur p and ϵ donne finalement :

$$\chi''(\omega) = \frac{\gamma_{A_{2g}}^2}{2} \frac{\omega}{\pi(\hbar v_F)^2} [f(-\frac{\hbar\omega}{2}) - f(\frac{\hbar\omega}{2})]$$
(5.11)

Cette équation peut être comparée avec celle donnée par Kashuba et Fal'ko [52] à T=0~K, dans laquelle la distribution de Fermi-Dirac est remplacée par une fonction θ :

$$\chi''(\omega) = \frac{\gamma_{A_{2g}}^2}{2} \frac{\omega}{\pi (\hbar v_F)^2} \theta(\hbar \omega - 2E_F)$$
(5.12)

Dans les deux cas on retrouve un comportement linéaire en ω avec un phénomène de blocage de Pauli des transitions inter-bandes à $2E_F$. Comme on peut le voir sur la figure 5.4, l'effet de la température correspond à un adoucissement du profil du blocage de Pauli, qui n'est pas très significatif à basse température (T = 30 K), mais qui devient plus important à température ambiante. Le signal $\chi''(E_F = 0)$ a toujours approximativement une dépendance linéaire en ω .



FIGURE 5.4: Réponse Raman électronique du graphène χ'' pour des excitations électron-trou inter-bande à plusieurs températures, pour $E_F=0$ cm⁻¹ (a) et pour $E_F=1000$ cm⁻¹ (b). Les schémas insérés représentent les transitions électroniques inter-bande avec le niveau de Fermi à zéro, et déplacé avec le blocage de Pauli. Le calcul à été fait en supposant un échantillon homogène et avec un temps de vie infini des électrons.

On notera que le poids spectral intégré entre 0 et $\omega_L/4$ (i.e. 0 - 4500 cm⁻¹ pour $\omega_L=2.3$ eV) de la réponse ERS du aux transitions inter-bandes est estimé par Kashuba et al. comme étant du même ordre de grandeur que l'aire de la bande G [52]. Il devrait donc en principe être observable pour peu qu'on puisse le séparer des autres sources de continuum.

5.1.3 Effets des interactions : processus électroniques résonants d'ordres supérieurs

Jusqu'ici j'ai montré le calcul de la réponse Raman pour un gaz d'électrons non interagissant. Si nous avons vu que les modes collectifs de type plasmon ont un poids négligable sur la réponse Raman, l'interaction coulombienne peut aussi se manifester via des contributions additionnelles d'ordres supérieurs au vertex Raman. L'influence de l'interaction coulombienne sur l'interaction lumièrematière a été calculée par Hasdeo et al. [44] et nous résumons ici leurs résultats afin de les contraster avec le cas sans interaction évoqué précédemment.

Aux ordres supérieurs, on peut avoir des processus de diffusion inélastique qui impliquent l'interaction coulombienne entre l'électron excité par le photon incident et les autres électrons de Dirac. Cette interaction, d'une façon analogue



FIGURE 5.5: Exemples de processus Raman responsables du signal ERS d'ordre un (a) et deux (b) en interaction coulombienne, présentés par Hasdeo et al. [44]. Dans les deux cas l'électron photo-excité (PE) passe à travers un état intermédiaire supplémentaire à cause de l'interaction coulombienne. L'effet de ce passage est l'excitation d'une ou deux (selon l'ordre du processus) électrons de Dirac (DE). Ensuite l'électron photo-excité recombine et revient à l'état initial. L'état final du processus est formé donc par une (ou deux) excitation électronique plus le photon diffusé. La création de la paire électron-trou peut se produire dans la même vallée que l'électron photo-excité, c'est le cas du processus (a), ou bien dans l'autre (b).

au cas de l'interaction électron-phonon, nécessite le passage de l'électron photoexcité par un deuxième état intermédiaire virtuel n1, et l'excitation d'un électron à travers le cône de Dirac. Cette excitation correspond également à la création d'une paire électron-trou inter-bande. Dans l'étape finale de ce processus l'électron recombine avec un trou dans son état initial, en émettant un photon diffusé d'énergie E_s . La création de la paire électron-trou, à cause de la dégénérescence des cônes de Dirac dans le point K et K', peut se produire dans le même cône de l'électron photo-excité (intravallée) ou bien dans l'autre (intervallée). Dans les processus au premier ordre, on crée une seule excitation, et pour satisfaire les lois de conservation, le vecteur d'onde transféré doit être nul comme pour les processus sans interaction (figure 5.5(a)). Dans les processus au deuxième ordre, en revanche, l'électron photo-excité est diffusé deux fois avec l'excitation de deux paires électrons-trous de vecteur d'ondes opposés q et -q (figure 5.5(b)). Ce processus, similaire à celui de bande phononique 2D, est toujours résonant et il n'est pas soumis au principe d'exclusion de Pauli.

Hasdeo et al. [44], dans leur étude sur l'asymétrie de Breit-Wigner-Fano (BWF) de la bande G au couplage avec le continuum Raman électronique (ERS), ont donné une estimation de l'intensité du signal ERS dues à ces différents processus. En raison des contraintes cinématiques associés à la conservation du vecteur d'onde à chaque étape, les termes d'ordre 1 ne sont jamais vraiment résonants (c'est le cas aussi de la bande G qui a un processus similaire) et contribuent peu par rapport aux processus au deuxième ordre en interaction coulombienne qui eux sont résonants. Les auteurs vont même plus loin en affirmant que les termes d'ordre 2 ont une amplitude bien supérieure à ceux à d'ordre 0 en interaction évoqués précédemment (figure 5.6). Le signal d'ordre 2 diffère fortement du signal sans interactions par deux aspects. (1) Du fait du plus grand espace des phases disponible il ne présente pas de seuil à $2E_F$ dans le cas dopé. (2) Comme il implique une sommation sur k de toutes les paires électron-trous inter- et intra-vallée possibles, il n'a pas de symétrie propre et est donc essentiellement indépendant de la polarisation. On peut faire remarquer également que l'amplitude des termes résonants peut dépendre significativement des élargissements phénoménologiques introduits dans les dénominateurs des vertex Raman pour simuler les effets de temps de vie des états intermédiaires. Si les temps de vie sont très courts les effets de résonance peuvent diminuer très fortement, un effet bien connu dans les semi-conducteurs où des états excitoniques intermédiaires de long temps de vie sont cruciaux pour avoir une exaltation significative de la section efficace Raman. Il n'est pas donc garanti que la prédominance des termes au second ordre soit générique.

Dans la suite de ce manuscrit je chercherai à clarifier ce sujet en donnant des réponses expérimentales à ces questions. Une première approche est d'étudier directement l'allure du continuum électronique des spectres Raman du graphène, en cherchant de séparer ses différents contributions. Nous allons voir cependant que cette approche a ses limites.

5.2 Une première approche : extraction du continuum Raman électronique du graphène mono-couche

Dans cette section je vais proposer un protocole pour extraire le continuum intrinsèque des spectres. Ce travail demande une analyse des données délicate, afin de corriger les effets dus à la réponse instrumentale, du signal provenant du substrat et de des effets d'interférences notamment.



FIGURE 5.6: Contributions des processus ERS d'ordre zéro, un et deux calculées par Hasdeo et al. [44] pour $E_F = 0 \ eV$ (a) et $E_F = 0.1 \ eV$ (b). Selon ces calculs les processus aux deuxième ordre sont six ordres de grandeur plus intenses que les autres. L'ordre zéro (ligne pointillée) pour $E_F = 0.1 \ eV$ est non nul seulement à partir d'une énergie de seuil de $2E_F$ due au blocage de Pauli, conformément aux calculs que j'ai présentés. Les termes d'ordre 1 et 2 ne présentent pas ce seuil et sont essentiellement indépendant du déplacement Raman [44].

5.2.1 Conditions expérimentales

Les données que je vais présenter ont été obtenues à partir d'un échantillon de graphène mono-couche exfolié et ensuite transféré sur un substrat de de SiO_2 de 500 nm d'épaisseur, selon le procédé décrit dans le chapitre 4. Les mesures de spectroscopie Raman ont été faites en configuration de rétro-diffusion. Le laser à 532 nm a été focalisé sur l'échantillon avec un spot de ~ 1 μ m et une puissance inférieure à 1 mW pour éviter des effets d'échauffement de l'échantillon. Le dispositif a été positionné dans un cryostat, avec une pression $P < 10^{-5}$ mbar. J'ai effectué les mesures à température ambiante, T = 293 K. La polarisation du laser incident et du signal diffusé a été sélectionnée de façon à avoir de la lumière linéairement polarisée. La position relative de ces deux polarisations m'a ainsi permis de sélectionner et identifier la symétrie observé : j'ai donc sondé les symétries A_{1g} et E_{2g} avec la configuration des polarisations parallèles, et les symétries A_{2g} et E_{2g} avec la configuration des polarisations croisées.

Avant de procéder à l'étude des excitations électroniques des échantillons de graphène, je les ai caractérisé d'un point de vue spectroscopique en étudiant les phonons optiques. Comme indiqué au chapitre 3, la spectroscopie Raman, de ce point de vue, est un outil puissant et très efficace dans l'étude du graphène. Les objectifs de cette opération préliminaire ont étés :

- vérifier le nombre de couches à travers le profil de la bande 2D (et de la bande M notamment pour l'échantillon multi-couche);
- avoir une idée du niveau de désordre en allant chercher la présence de la bande D.

Cette étude a confirmé que l'échantillon étudié était bien mono-couche : la bande 2D était interpolée parfaitement par un profil lorentzien et aucune bandes M n'était visible. Deuxièmement, les spectres ont montré qu'il s'agissait d'un échantillon de bonne qualité, c'est à dire sans une grande concentration de défauts : le signal de la bande D était faible, comme attendu pour un échantillon obtenu avec la méthode de fabrication utilisée.

Pour mesurer le continuum de 0 à 5000 cm^{-1} j'ai raccordé 5 plages d'énergie, et pour chaque plage j'ai moyenné entre eux 2 spectres consécutifs. Le temps d'acquisition de chaque spectre à été de 300 s. D'un point de vue expérimental le signal issu du graphène I_{SLG} est le produit du signal intrinsèque, qu'on appellera I_{ERS} , d'un facteur d'amplification du aux interférences et de la réponse spectrale de la chaine de mesure $\eta(\omega)$, auxquels il faut ajouter le signal provenant du substrat, principalement du Silicium. On a donc : $I_{SLG} = F_{tot} \cdot \eta \cdot I_{ERS} + I_{Si/SiO_2}$. La réponse spectrale du dispositif de collection $\eta(\omega)$ a déjà été discutée au chapitre 4. On notera simplement qu'elle est faiblement dépendante de la longueur d'onde et modifie donc peu l'allure des spectres.

5.2.2 Soustraction du signal du substrat

La première correction apportée au continuum des spectres bruts est la soustraction du signal provenant du substrat en Si/Si O_2 , qui constitue la partie principale du signal extrinsèque. I_{Si/SiO2} a été évalué en prenant des spectres à coté des échantillons de graphène. L'intensité de ces spectres du substrat a ensuite été multiplié par un facteur prenant en compte l'absorption du graphène avant de la soustraire au signal. Cette correction due à l'absorption, petite pour un échantillon mono-couche (2,3 %), devient plus importante pour les échantillons multi-couche. La figure 5.7 montre les spectres du graphène mono-couche et les spectres du substrat, après la correction de l'absorption, en polarisations croisées (a) et parallèles (b). Le résultat de la soustraction est montré en figure 5.7(c).

On notera que le continuum du au substrat n'est pas toujours homogène



FIGURE 5.7: Spectres acquis en polarisations croisées (a) et parallèles (b) d'un échantillon de graphène mono-couche et du substrat en Silice à coté de l'échantillon, après la correction due à l'absorption de la couche de graphène. Comme indiqué sur les spectres les pics étroits en-dessous de 1000 cm⁻¹ sont associés aux phonons optiques de Si, les autres au graphène. Les structures larges observées au-dessus de 4000 cm⁻¹ proviennent d'un signal parasite dû à l'objectif de microscope utilisé en collection. (b) Résultat de la soustraction du signal du substrat dans les deux polarisations.

spatialement avec une variabilité qui dépend du substrat, et parfois même de la puissance laser sans doute lié à des molécules absorbées sensibles à l'échauffement laser. Cette variabilité est assez faible en configuration de polarisations croisées, mais elle est particulièrement problématique en configuration de polarisations parallèles, où la procédure d'extraction est clairement moins fiable. Plusieurs échantillons ont été testés et les résultats présentés ici sont obtenus sur ceux présentant le signal du substrat Si/SiO_2 le plus faible et le plus homogène.

5.2.3 Interférence avec la couche de Silice

L'effet du substrat n'est pas seulement celui d'ajouter un signal parasite au signal Raman de l'échantillon de graphène. Il faut considérer aussi les effets d'interférence constructive et destructive des photons incidents et diffusés, dus aux réflexions multiples dans la couche mince de Silice. Cet effet est fondamental pour isoler au microscope optique les échantillons de graphène (chapitre 4) c'est grâce aux interférences que pour certaines épaisseurs de Silice, le contraste optique du graphène est exalté [15]. Dans le cas de membranes de graphène suspendu, les effets d'interférence dans les micro-cavités peuvent être utilisés comme une sonde très fine des déformations et oscillations à l'échelle nanometrique [96, 71].

Dans le cadre d'un modèle de réflexions multiples, où les processus d'absorption et de diffusion sont traités séparément, Yoon et al. [116] ont estimé le facteur d'amplification du signal dû aux interférences. On peut appeler F_{abs} le facteur d'amplification des photons absorbés par l'échantillon de graphène : c'est une fonction périodique de l'épaisseur de la couche de Silice qui dépend des indices de réfraction des milieux traversés et de la longueur d'onde de la lumière incidente. Si on considère maintenant l'interférence des photons diffusés inélastiquement, il faut introduire un facteur d'amplification F_{sc} qui dépend en plus de la longueur d'onde de la lumière diffusée. Le facteur d'amplification totale F_{tot} sera [116] :

$$F_{tot} = N * \int_0^{d_1} |F_{abs}F_{sc}|^2 dx$$
(5.13)

Avec d_1 l'épaisseur de la couche de graphène et N un facteur de normalisation. Yoon et al. ont montré qu'en l'absence de cette correction, le rapport entre l'intensité de la bande G et de la bande 2D change significativement suivant la longueur d'onde utilisée. La figure 5.8 montre un schéma du modèle théorique de réflexions multiples utilisé par Yoon et al. [116](a), et (b) le facteur d'amplification total calculé avec une longueur d'onde du laser incident de 514.5 nm; ce facteur est estimé dans l'approximation $\lambda_S = \lambda_L$ (ligne continue) en tenant compte de la fréquence de la bande G et la bande 2D (lignes pointillées). Enfin la figure 5.8 (c) montre le rapport I_G/I_{2D} en dépendance de la longueur d'onde du laser incident et de l'épaisseur de la couche de Silice.

Dans les figures 5.9 (a-d) je montre le résultat que j'ai obtenu avec le même calcul, si on évalue le facteur F_{tot} avec une longueur d'onde incidente de 532 nm,



FIGURE 5.8: Schéma du modèle théorique de reflexions multiples [116] (a) et facteur de amplification totale (b) calculé dans l'approximation $\lambda_S = \lambda_L$ (ligne continue) et sans cette approximation pour la bande G et la bande 2D. (c) Rapport I_G/I_{2D} en dépendance de la longueur d'onde du laser incident et de l'épaisseur de la couche de Silice [116].

pour plusieurs longueurs d'onde diffusées, en fonction de l'épaisseur de la couche de Silice. La dépendance en longueur d'onde λ , en particulier à partir de 200 nm d'épaisseur, est très importante. J'ai donc fixé l'épaisseur de Silice (dans notre cas 500 nm) et fait varier λ de 532 nm, longueur d'onde du laser incident, à 780 nm, qui correspond à la limite de la plage de déplacement Raman de mes spectres. J'ai ainsi obtenu la courbe en figure 5.9(e). On peut constater que cette correction modifie sensiblement la forme spectrale du continuum observé.

5.2.4 Extraction de la fonction réponse χ''_{ERS} et analyse critique

Si on fait l'hypothèse que le continuum extrait I_{ERS} est du uniquement à la diffusion Raman électronique, il y a deux corrections supplémentaires à apporter aux spectres afin d'obtenir la fonction réponse χ''_{ERS} du graphène. En effet, expérimentalement, nous avons accès à l'intensité Raman I_{ERS} qui est pro-



FIGURE 5.9: (a)-(d) F_{tot} évalué pour plusieurs longueurs d'onde diffusées, en fonction de l'épaisseur de la couche de Silice, pour un laser de longueur d'onde 532 nm. (e) F_{tot} calculé pour une couche de Silice de 500 nm et un laser incident de 532 nm en fonction du déplacement Raman des photons diffusés.

portionnelle à la section efficace différentielle (chapitre 2). La section efficace différentielle est reliée à la partie imaginaire de la fonction réponse Raman χ''_{ERS} via le théorème de fluctuation-dissipation à travers la relation :

$$I_{ERS} \propto \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_S} = \hbar r_0^2 \frac{\omega_S}{\omega_L} \pi (1 + n(\omega)) \chi''(\omega)$$
(5.14)

où $n(\omega)$ est la fonction de distribution Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/(k_BT)} - 1}$$



FIGURE 5.10: (a)Réponse Raman intrinsèque χ''_{ERS} , en polarisations parallèles (bleu) et croisées (vert), extraite à partir du continuum d'un échantillon monocouche, après les corrections suivantes en succession : signal du substrat, réponse instrumentale, facteur de Bose, facteur ω_S/ω_L et effets d'interférence. (b) Signal en polarisations croisées avant et après la correction d' interférence.

. Pour avoir des mesures comparables avec les calculs théoriques précédents il faut donc corriger I_{ERS} par le facteur de Bose et par ω_S/ω_L . Le facteur de Bose est essentiellement une constante à basse température. Si on travaille à une température de 293 K, il peut donner lieu à une correction plus significative à basse fréquence pour $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$ mais négligeable au-delà.

La figure 5.10(a) montre le spectre du continuum du graphène mono-couche, dans les deux configurations de polarisation, après avoir apporté l'une après l'autre les corrections que je viens de décrire. On peut noter que le signal extrait est systématiquement plus intense en polarisations croisées. On peut suspecter que la remontée du signal au-dessus de 3500 cm^{-1} observée dans les deux configurations est vraisemblablement due à une soustraction imparfaite du signal parasite de l'objectif de collection. Pour la configuration des polarisations parallèles le signal du Silicium est beaucoup plus important et les résultats moins fiables, notamment à basse fréquence sous 1000 cm⁻¹. En revanche, on trouve globalement un meilleur rapport signal/bruit et une allure croissante, pour le signal en polarisations croisées, qualitativement conforme à la réponse ERS théorique attendue.

On peut noter que les corrections apportées aux spectres, une fois soustrait le signal du substrat, ne sont pas très importantes sauf en ce qui concerne la correction d'interférence, qui change fortement la forme du continuum. La figure

5.10 (b) montre réponse Raman χ''_{ERS} en polarisations croisées, juste avant (en orange) et après (en vert) avoir appliqué le facteur d'interférence. Avant la correction, on trouve un signal avec un plateau centré autour de 2000-3000 cm^{-1} . Après la correction de l'interférence, en revanche, on obtient une allure spectrale comme on a vu, globalement croissante entre 0 et 4000 cm^{-1} . Sur la figure 5.11(b) et (c) je montre le résultat de la même analyse faite sur deux autres échantillons mono-couche en polarisations croisées. Le signal extrait a été à chaque fois normalisé par l'intensité de la bande G. Les conditions expérimentales étaient légèrement différentes : l'échantillon (b) a été mesuré à l'aire, alors que pour l'échantillon (c) la chaine optique de collection était montée différemment. Si on exclut les fréquences en-dessous de 1000 $\rm cm^{-1}$ le signal bien que d'intensité globale différente a toujours un comportement croissant. Il y a en revanche des différences importantes pour $\omega < 1000 \text{ cm}^{-1}$. Ceci peut être dû à des différences entre le signal du substrat sous l'échantillon et à côté, ou encore à des différences de dopage entre les échantillons. Dans tous les cas on peut imaginer le signal observé comme une superposition d'un signal linéaire et d'une constante. Dans la figure 5.11 je montre ce qu'on obtient (courbes noires) juste en superposant au χ_{ERS}'' expérimental un signal ERS théorique de l'équation 5.11 plus une une constante. Le spectre de l'échantillon 3 est supposé avoir un dopage nul (il correspond au dispositif B dans le chapitre 6 et il a été acquit au point de Dirac). Pour les autres échantillon on peut supposer un certain dopage naturel et une valeur typique de $2E_F = 1200 \ cm^{-1} \ (n \sim 5.10^{12} cm^{-2})$ a été prise. Si l'extraction du signal a été faite correctement la constante additionnelle correspondrait aux processus ERS d'ordre supérieur qui sont faiblement dépendent de l'énergie. Bien entendu il est clair que cette analyse est au mieux qualitative. Elle indique cependant que le continuum observé, de par sa dépendance en polarisation et en énergie, est compatible avec le signal ERS attendu pour le graphène.

Il est interessant de comparer nos résultats avec une étude récente de Ponosov et al. [93] qui de façon analogue, ont essayé d'extraire le signal électronique Raman intrinsèque du graphène. Ponosov et al. [93] ont notamment étudié en polarisation, le continuum du graphite et du graphène, mono et multi-couche, sur une large plage en énergie. Les auteurs ont travaillé sur deux substrats (Co et SiO_2), et avec deux longueurs d'onde laser différentes, pour confirmer la nature Raman du signal observé. Pour les échantillons plus épais, la différence entre les deux configurations des polarisations, croisées et parallèles, est évidente et suggère



FIGURE 5.11: (a) Réponse Raman χ''_{ERS} en polarisations croisées de l'échantillon 1. (b) et (c) Réponse Raman χ''_{ERS} , en polarisations croisées, extraite à partir du continuum de deux échantillons mono-couche mesurés en conditions expérimentales différentes : l'échantillon 2 (b) n'était pas posé dans un cryostat, mais il a était mesuré à l'aire, alors que pour l'échantillon 3 (c) la chaine optique de collection était montée d'une façon différente.

un signal dominant en polarisations croisées comme observé sur nos échantillons mono-couche. Pour leur échantillons mono-couche en revanche, surtout sur SiO_2 , où le signal du substrat est important, le contraste en polarisation est moins clair. En général pour tous leurs échantillons ils ont observé un comportement quasi-linéaire à basse fréquence, un large maximum centré à ~ 2500-3000 cm^{-1} puis redescente après ~ 4000 cm^{-1} . Pour l'échantillon mono-couche sur Co, les auteurs ont interprété la diminution du signal à basse fréquence, uniquement en polarisations croisées, au blocage de Pauli à $2E_F$, dû au dopage naturel de l'échantillon (figure 5.12).

Si on compare les spectres sur substrat de SiO_2 extraits par Ponosov et al. [93], avec ceux que je montre en figure 5.10, on trouve des différences importantes notamment dans la forme spectrale des spectres à haute fréquence. Une explication possible est que Posonov et al. ne semblent pas prendre en compte la correction due aux interférences qui, comme je l'ai montré, a un impact significatif sur l'allure des spectres dans le cas des substrats Si/SiO₂. En prenant mes spectres avant d'appliquer cette correction, je trouve en effet une forme spectrale qualitativement assez similaire à leur spectre (figure 5.10(b)). On peut noter cependant que si la correction d'interférence est déterminante dans mon analyse, elle est aussi une source supplémentaire d'incertitudes. Elle est notamment sensible aux valeur prises pour l'indice optique du graphène et pour l'épaisseur de la couche de SiO₂. L'ouverture numérique finie de l'objectif de collection influence également cette correction. La figure 5.13 illustre la sensibilité de cette réponse



FIGURE 5.12: Spectres Raman du continuum électronique du graphène monocouche sur substrat de SiO_2 (gauche) et de Co (droite), mesurés par Ponosov et al. [93] à 293 K et avec un laser incident de 532 nm. Les deux figures à gauche montrent deux échantillons, le premier avec beaucoup de défauts (a) et le deuxième (b) avec une concentration très basse de défauts. La ligne continue représente le spectre théorique. Pour l'échantillon sur Co la ligne continue représente le spectre théorique avec un niveau de Fermi déplacé de 60 meV par rapport au point de Dirac.



FIGURE 5.13: Facteur de correction du aux interférences, en fonction de petites variations de l'épaisseur de la couche de Silice (a) et l'effet de ces variations sur l'extraction de χ''_{ERS} du graphène mono-couche

à la variation de épaisseur de SiO₂. Une augmentation de 10 nm, par exemple, change sensiblement la forme du spectre à basse fréquence. Les fabricants de wafers garantissent un certaine épaisseur de SiO_2 avec une variation d'environ $\pm 2 nm$, cela signifie que d'un point à l'autre de la surface on peut avoir des modulations d'épaisseur de $\sim 5 nm$. Pour conclure, cet exercice est instructif car il donne une idée des difficultés posées par l'extraction directe su signal ERS. Ceci est principalement du au nombre important de corrections à apporter et à leur variabilité, notamment l'évaluation du signal du substrat et la correction due aux effets d'interférences.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai donné les bases théoriques pour comprendre l'origine et l'intensité de la réponse Raman électronique dans les mono-couches de graphène. Ensuite, d'un point de vu expérimental j'ai cherché à extraire la forme du signal électronique du graphène mono-couche, une stratégie qui s'est montrée très délicate en donnant des résultats au mieux qualitatifs. Je vais présenter dans le prochain chapitre une approche différente, qui comporte l'application d'une tension de grille afin de moduler le signal ERS et d'en faciliter son identification. Cela m'a permis de mettre en évidence et d'analyser d'un façon beaucoup plus convaincante le signal Raman électronique du graphène.

Chapitre 6

Effet de grille sur la diffusion Raman électronique du graphène mono-couche

Dans le chapitre 5 nous avons vu que l'extraction du signal électronique "pur" du graphène nécessite une analyse des données délicate, qui rend les résultats difficiles à interpréter et au mieux qualitatifs. La voie choisie dans l'expérience que je vais décrire ici est différente : nous avons décidé de moduler le signal électronique, à travers l'application d'une tension de grille. Dans ce chapitre je vais donc présenter les dispositifs expérimentaux et les mesures sous tension de grille qui m'ont permis d'extraire sans ambiguïté le signal Raman électronique du graphène mono-couche. Nous verrons que la comparaison avec la théorie nous permet d'attribuer l'effet observé au blocage de Pauli des processus inter-bande de création de paires électron-trou

6.1 Conditions expérimentales

Les deux dispositifs étudiés dans cette expérience, que l'on appellera A et B, ont été fabriqués à partir d'échantillons mono-couche de graphène, exfoliées et transférées sur deux substrats de Silicium et Silice de différentes épaisseurs : $\sim 280nm$ (A) et $\sim 500nm$ (B). Sur ces substrats j'avais fabriqués précédemment, selon les techniques décrites dans le chapitre 4, des électrodes en Palladium. Après avoir déposé l'échantillon de graphène sur l'électrode j'ai obtenu un dispositif



FIGURE 6.1: Schéma (a) et image au microscope optique (b) du dispositif étudié. L'échantillon de graphène est supporté sur 280 nm de SiO_2 et il est en contact avec des électrodes en Pd. Comme on peut voir dans le schéma, cette configuration est l'équivalent électrique d'un condensateur plan, avec le graphène et la couche de Si comme plats, et la couche de SiO_2 comme isolant.

assez classique, qui permet d'appliquer une tension de grille entre l'échantillon et le Silicium dopé du substrat : ce dispositif est similaire à un condensateur plan, dont la capacité par unité de surface est donnée par la relation :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_R}{d} \tag{6.1}$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_R est la permittivité de la Silice, et dla distance antre les armatures du condensateur, le graphène et le substrat de Silicium dopé, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche de Silice. La capacité C est donc un paramètre qui dépend de la nature et de la géométrie du dispositif. Avec cette formule on peut estimer une capacité $C_A \sim 110 a F/\mu m^2$, pour le dispositif A, et $C_B \sim 60 a F/\mu m^2$ pour le dispositif B. La figure 6.1 montre un schéma du dispositif et une image de l'échantillon A supporté sur $\sim 280 nm$ de Silice.

Les conditions expérimentales et le temps d'acquisition sont les mêmes des expériences décrites dans le chapitre 5. Le signal du continuum à basse fréquence (au-dessous de 1050 cm^{-1}) est complètement dominé par le signal provenant du Si : même en soustrayant les phonons du Si, la forme et l'intensité du continuum sont très dépendants des paramètres des fit choisis pour la soustraction des phonons. L'allure du signal extrait dans cette zone spectrale est donc sujette à caution.

6.1.1 Calibration des Dispositifs et détermination du point de Dirac

La première étape a été la caractérisation du dispositif via l'analyse des phonons optiques. Au delà de la caractérisation habituelle (nombre de couches et désordre) j'ai étudié l'évolution de l'énergie et la largeur de la bande G en fonction de la tension appliquée, afin de tester électriquement le dispositif : cette opération permet de vérifier le niveau de dopage naturel de l'échantillon à travers l'effet de grille sur la bande G décrit dans le chapitre 3. Pour ce faire, j'ai utilisé un générateur de tension et un pico-ampèremètre, qui m'ont permis en premier de vérifier les contacts électriques et la solidité de la couche isolante.

La figure 6.2 montre l'évolution en tension de grille de la bande G du dispositif A. J'ai ajusté ces spectres avec des profils lorentziens pour obtenir les valeurs des énergies et largeurs montrés en figure 6.2(b) et (c). Ces fit sont excellents loin du point de Dirac, la où le signal est plus intense et le pic plus étroit, et un peu moins bons quand la largeur de la bande G augmente près de la tension de Dirac où ils montrent une petite asymétrie. Cet effet peut avoir une double origine : en premier une distribution de l'énergie de Fermi, due à l'homogénéité du dopage; cette distribution peut donner lieu à une asymétrie en raison de l'évolution nonmonotone de l'énergie de la bande G en fonction du dopage près de le tension de Dirac [114]. L'autre effet qui peut rendre les spectres asymétrique est l'asymétrie Briet Wigner Fano [26, 44] du au couplage entre le continuum électronique et la bande G. Cela n'a cependant pas posé de problème pour l'identification de tension de Dirac, qui peut être identifié aisément à partir du minimum (maximum) de l'énergie (largeur) de la bande G. Pour le dispositif A j'ai estimé ainsi une valeur $V_{Dirac} \sim 20 V$ comme on peut voir en figure 6.2(b). On peut voir également un bon accord entre les données en fonction de la position du niveau de Fermi et les courbes théoriques prévues.

6.2 Mesures de la diffusion Raman électronique pour le dispositif A

Dans ce paragraphe je vais présenter les spectres Raman du dispositif A avec un regard orienté sur les excitations électroniques en analysant le continuum.



FIGURE 6.2: (a) Évolution des spectres de la bande G en fonction de la tension de grille. Les mesures ont été faites à une température de 30 K. (b) Fit lorentziens de la bande G au point de Dirac et à deux tensions aux limites de la plage de tension appliqué. (c)Dépendance en tension de grille de la largeur et de la position de la bande G, extraites à partir des fit lorentziens des courbes en (a). La ligne pointillée indique la position approximative de la tension de Dirac. (d) Évolution de la position et de la largeur de la bande G en fonction des énergies de Fermi, calculées à partir de la capacité du dispositif. Les lignes continues représentent les ajustements théoriques [2]. Ceux-ci sont calculées avec une distribution gaussienne d'énergie de Fermi avec $\delta E \sim 50 \ meV$ et une valeur de couplage électron-phonon $D = 13 \ eV/A$.



FIGURE 6.3: (a) Schéma du set-up expérimental de spectroscopie Raman $\omega_{L,S}$ et $\boldsymbol{e}_{L,S}$ sont la fréquence et la polarisation des photons incidentes et diffusés, le déplacement Raman étant défini comme $\omega = \omega_L - \omega_S$. (b) Spectres Raman du dispositif A acquis entre 0 et 6000 cm^{-1} , en configuration des polarisations croisées, à deux différents tension de grille, 0 et -40 V. (c) et (d) Grossissements des variations du continuum des spectres Raman, à trois différents tensions de grille en configuration de polarisations parallèles (c) et croisées (d).

La figure 6.3 montre des spectres du premier dispositif résolues en polarisation, acquis entre 0 et 6000 cm^{-1} avec le réseau 600 t/mm à une température de 30 K. Ces trois spectres ont été enregistrés en faisant varier la tension de grille entre 0 V et -40 V. Dans ces spectres on reconnaît les phonons optiques du graphène, notamment la bande G et la bande 2D, et les phonons provenant du substrat en Silicium, en particulier un phonon à ~ 520 cm^{-1} , étroit et provenant d'un processus au premier ordre, et plusieurs structures entre 0 et 1050 cm^{-1} , moins intenses, provenant des processus phononiques d'ordres supérieures du Si.

La figure 6.3(c) et (d) montre l'évolution du continuum dans les deux configurations de polarisation à trois différentes valeurs de tension de grille. Dans la première configuration, c'est-à-dire avec polarisations incidente et diffusée parallèles entre elles, le continuum est essentiellement indépendant de la tension de grille. En configuration de polarisations croisées, au contraire, en augmentant la tension de grille on observe un effet clair et reproductible qu'on peut décrire comme la suppression d'une partie du continuum. Cette suppression concerne au maximum environ 20% de l'intensité totale du continuum et elle se déclenche à une certaine énergie de seuil, qui augmente progressivement avec la tension de grille. La dépendance en tension de grille et celle en polarisation, suggèrent que le continuum total de ces spectres a plusieurs composantes. Une des composantes est indépendante de la tension de grille et domine le continuum en polarisations parallèles : on peut l'attribuer au signal provenant du substrat. Nous avons vu au chapitre 5 que ce signal représente typiquement 70% du signal total en polarisations parallèles, voir plus suivant les substrats. On peut aussi en attribuer une partie aux processus électroniques résonants d'ordres supérieurs car ils sont essentiellement indépendants de la position du niveau de Fermi et de la polarisation. L'autre contribution dépend de la tension de grille, et elle est visible uniquement en polarisations croisées. Qualitativement le comportement de cette contribution est cohérent avec des excitations électroniques inter-bande verticales à travers le cône de Dirac de symétrie A_{2g} créée via des processus Raman non-résonants (chapitre 5.1). En appliquant une tension de grille on déplace le niveau de Fermi, interdisant la formation des paires électron-trou avec une énergie inférieure à $2E_F$ via le blocage de Pauli et créant une déplétion dans le continuum ERS.

On peut faire une estimation plus fine des différentes contributions en polarisations croisées. Le signal provenant du graphène, pris autour de 3000 cm^{-1} (valeur pour laquelle le facteur d'interférence vaut 1) une fois soustraite la Silice, correspond à environ 30-40 % du continuum total des spectres. Les changements observés en fonction de la tension de grille concernent environ 20 % du continuum total, et correspondent donc au minimum à environ 50 % du signal Raman électronique du graphène. Par rapport aux prévisions de Hasdeo et al. [44], l'intensité du signal provenant des processus non-résonant d'ordre zero en interaction coulombienne est donc au moins du même ordre de grandeur que les processus résonants d'ordres supérieurs.

6.2.1 Analyse du continuum électronique

Dans ce paragraphe je vais plus loin dans l'analyse du continuum Raman électronique du graphène, en introduisant la grandeur normalisée R, très utile pour l'interprétation quantitative de ces spectres. Les informations qu'on vient de recueillir, à partir des premiers spectres, nous suggèrent la décomposition du continuum suivante :

$$I(\omega, V_g) = \alpha(\omega)(I_0 + I_{ERS}(\omega, V_g))$$
(6.2)

où I_{ERS} est l'intensité de la diffusion électronique dépendante de la tension de grille et provenant du graphène, I_0 est la composante qui ne dépend pas de V_g et provient de plusieurs sources comme on l'a vu dans le paragraphe précédent. $\alpha(\omega)$ est un facteur qui tient compte des autres paramètres dépendant de la longueur d'onde mais indépendant de la tension de grille : il s'agit essentiellement des corrections que j'ai décrites et appliquées aux spectres dans le chapitre précédent. Nous avons vu qu'estimer $\alpha(\omega)$ est un travail compliqué et laborieux. Pour s'en affranchir, nous avons choisi de normaliser tous les spectres avec celui acquis quand le niveau de Fermi est au point de Dirac, c'est à dire, d'après la calibration du dispositif, pour $V_D = 20 V$. Pour un dopage homogène, ce spectre, par rapport aux autres, est censé n'avoir aucune suppression de continuum due au blocage de Pauli, puisque par définition $E_F(V_g = V_D) = 0$. On peut définir le rapport Rcomme suit :

$$R(\omega, V_g) = \frac{I(\omega, V_g)}{I(\omega, V_D)} = \frac{I_0 + I_{ERS}(\omega, V_g)}{I_0 + I_{ERS}(\omega, V_D)}$$
(6.3)

La courbe R nous permet de nous concentrer uniquement sur l'effet de la tension de grille sur le continuum. Pour montrer le signal électronique d'une façon plus claire, j'ai d'abord soustrait les phonons optiques à chaque spectre, après les avoir ajustés en utilisant des profils de Voigt. Le résultat de cette opération, pour plusieurs tensions de grille, est montré en figure 6.4(a).

En s'éloignant du point de Dirac, $R(\omega, V_g)$ subit une progressive diminution d'intensité et l'énergie de déclenchement de cet effet se déplace vers les hautes énergies, en atteignant une valeur de ~ $4000cm^{-1}$ à -40 V. Afin d'être plus quantitatif nous comparons maintenant ces valeurs aux spectres ERS théoriques données par l'équation dérivée au chapitre 5 :



FIGURE 6.4: (a) Dépendance en tension de grille, expérimentale et théorique (ligne continue), du rapport $R(\omega, V_g)$ à $T = 30 \ K$. (b) Évolution théorique de l'intensité de la diffusion Raman électronique χ''_{ERS} dans le graphène avec le niveau de Fermi au point de Dirac (ligne noire pointillée), et avec une valeur d'énergie de Fermi finie (lignes continues). La courbe noire continue représente l'intensité de χ''_{ERS} prévue pour un échantillon homogène à T=0K. La courbe rouge montre le cas d'un échantillon à température finie et avec une distribution gaussienne d'énergie de Fermi. Les schémas insérés en figure (b) montrent des excitations électron-trou inter-bande bloquées pour des valeurs $\omega < 2E_F$.

$$\chi''(\omega) = \frac{\gamma_0^2}{2} \frac{\omega}{\pi (\hbar v_F)^2} [f(-\frac{\hbar \omega}{2}) - f(\frac{\hbar \omega}{2})]$$
(6.4)

L'inhomogénéité de charge de l'échantillon est prise en compte en convoluant cette expression de la réponse Raman, avec une distribution gaussienne de l'énergie de Fermi. Les valeurs moyennes de l'énergie de Fermi sont définies sans ambiguïté par la tension, qui détermine la densité de charge, et par les propriétés géométriques du dispositif, qui comme on a vu fixent la capacité du système :

$$n = C(V_g - V_D)/e \tag{6.5}$$

et

$$E_F = -sgn(n)\hbar v_F \sqrt{(\pi \mid n \mid)}$$
(6.6)

Le rapport R théorique dépend finalement de quatre paramétrés : deux, Tet C, sont fixés par les conditions expérimentales. Les deux autres sont la déviation standard de la distribution gaussienne d'énergie de Fermi δE et le signal I_0 indépendant de V_g . δE doit être en accord avec l'ajustement de l'évolution de la bande G avec la tension de grille; par conséquent I_0 , que nous avons approximé par une constante, est le seul paramètre vraiment libre. Le ratio Rthéorique, montré avec les lignes continues dans la figure 6.4(a), interpole bien les données expérimentales pour une valeur de $\delta E \sim 50 \ meV$, la même que celle utilisée pour ajuster la comportement de la bande G en fonction de la tension de grille. On notera qu'elle est également cohérente avec les estimations faites dans les études précédentes de la bande G sur des dispositifs similaires [115]. Elle représente cependant une limite supérieure pour l'inhomogénéité de dopage car d'autres paramètres comme l'effet de temps de vie fini des électrons dont on va discuter plus tard, peuvent également contribuer à un elargissement de la réponse ERS. On notera d'autre part que pour une valeur inférieure de δE on devrait observer les anomalies logarithmiques prévues théoriquement dans la renormalisation de l'énergie de la bande G [115], ce qui n'est pas le cas pour notre dispositif. Nous retrouvons donc un excellent accord entre les spectres et le modèle théorique remarquablement simple de diffusion Raman électronique par les excitations inter-bandes et un minimum de paramètres ajustables. Nous pouvons également procéder différemment et extraire les valeurs de E_F directement des spectres afin de les comparer avec la relation 6.6. Pour cela nous avons besoin d'un critère pour déterminer $2E_F$ à partir des courbes de R. Comme on le voit sur la figure 6.4(b), avec l'introduction des effets de température et la distribution d'énergie de Fermi, le profil du blocage de Pauli s'adoucit. Cela implique aussi un déplacement de l'onset de suppression du continuum ERS par rapport au cas d'un échantillon homogène à T = 0. La valeur $2E_F$ ne s'identifie donc plus à ce point, mais avec le point d'inflexion à la fois de la courbe $\chi''_{ERS}(\omega)$ et du rapport R, c'est à dire le point ou les dérivées secondes s'annulent. Les spectres de dérivées secondes du rapports R étant assez bruités, à la place de cette opération mathématique, j'ai introduit une procédure plus pratique pour extraire les valeurs expérimentales de $2E_F$: j'ai défini une énergie ω_{mid} qui correspond au point moyen entre le minimum du rapport R et le point de déclenchement. Cette méthode est illustrée sur la figure 6.5 (a). La figure 6.5 (b) montre les valeurs ainsi obtenues, superposées à la courbe théorique qui représente simplement la dépendance linéaire entre l'énergie de Fermi et la racine carrée du tension appliqué. Là encore un bon accord est obtenu.



FIGURE 6.5: (a) méthode empirique pour l'extraction de $2E_F$ à partir du point d'inflexion de $R(\omega, V_g)$. (b) Énergie de Fermi en fonction de la racine carrée de la tension de grille. Les points noirs sont extraits à partir des rapports $R(\omega, V_g)$ expérimentaux, avec la méthode illustrée en (a). La courbe rouge représente la dépendance théorique calculée avec la valeur de capacité estimée géométriquement pour ce dispositif.

6.2.2 Lien entre la diffusion Raman électronique et la bande G du graphène

Dans le chapitre 3.4 nous avons parlé du couplage électron-phonon et de l'origine de l'effet de grille sur la largeur et fréquence de la bande G. Nous avons vu que la modulation de sa largeur, c'est-a-dire du temps de vie du phonon, est directement liée à un processus de création de paires électron-trous verticales d'énergie ω_G , à travers les cônes de Dirac. Ce processus et la diffusion Raman électronique dont on vient de parler, sont profondément liés. Dans les deux processus l'état final est la création d'une paire électron-trous inter-bande et les deux sont affectés par le principe d'exclusion de Pauli. D'un point de vue mathématique la dépendance en fréquence de χ''_{ERS} , au delà du pré-facteur donné par le vertex Raman, est donnée par la partie imaginaire de la polarisabilité électrique du graphène [45] :

$$\chi''_{ERS} \sim \Pi''(\omega, q \longrightarrow 0) \tag{6.7}$$

Dans le cas de la bande G, on a montré qu'à cause du couplage électronphonon la largeur de la bande G contient un terme, $\Delta\Gamma_G$, provenant des processus d'excitations électron-trou. Ce terme est donné encore lui aussi par la partie



FIGURE 6.6: (a) Évolution de χ''_{ERS} à 1580 cm^{-1} (point rouges) et de la variation de largeur à mi-hauteur de la bande G (point noir) en fonction de l'énergie de Fermi. La courbe noir pointillée représente la prévision théorique de l'évolution de $\chi''_{ERS}(1580cm^{-1}, E_F)$ après la convolution avec une distribution d'énergie gaussienne de largeur $\delta E = 50 \ meV$. (b) Diagrammes de Feynman pour le deux processus responsables de la diffusion Raman électronique (rouge) et de la renormalisation de la bande G (noir), due au couplage électron-phonon.

imaginaire de la polarisabilité électrique calculée à la fréquence du phonon [2] :

$$\Delta\Gamma_G \sim \Pi''(\omega = \omega_G, q \longrightarrow 0) \tag{6.8}$$

L'unique différence entre ces deux grandeurs sont les vertex impliqués : le vertex Raman de couplage photon-électron γ pour la diffusion électronique, et la constante g de couplage électron-phonon pour $\Delta\Gamma_G$. Cela est bien montré aussi par les diagrammes de Feynman des bulles de polarisation qui représentent les deux processus (figure 6.6 (b)). Bien entendu dans le cas du phonon il s'agit là seulement d'une des contributions à sa largeur. Cependant le point clé est que les autres contributions, désordre, anharmonicité et et couplage avec les processus Raman électroniques d'ordre supérieurs, sont indépendants de la position du niveau de Fermi.

D'un point de vue formel, la dépendance en tension de grille de la largeur de la bande G, est donc contrôlée par l'intensité du continuum électronique mesuré



FIGURE 6.7: (a) Continuum électronique du graphène proche de 1580 cm^{-1} à plusieurs tensions de grille. (b) Détermination de la valeur de $\chi''_{ERS}(1580cm^{-1}, 20V)$ à travers la constante additionnelle A du profil (Voigt) qui interpole le phonon.

à la fréquence du phonon (~ $1580 cm^{-1}$). Pour mettre en évidence ce lien j'ai tracé en figure 6.6(a) les valeurs de $\Delta\Gamma_G = \Gamma_G(V_D) - \Gamma_G(V_g)$ et l'intensité du continuum mesurée à la fréquence du phonon, en fonction de l'énergie de Fermi. Les mesures du continuum et celles du phonon, ont été faites sur le même point de l'échantillon, dans les mêmes conditions mais avec une résolution spectrale différente. Pour la détermination de la valeur du continuum électronique à la base du phonon, j'ai utilisé le protocole montré en figure 6.7 : j'ai interpolé le phonon avec un profil de Voigt, qui s'adaptait mieux à la forme du pic à cause de la faible résolution spectrale, plus une constante additionnelle A, tenant compte du continuum total des spectres. Pour certaine tension, une composante linéaire en fréquence a été également ajoutée. Dans cette analyse la constante A correspond par conséquent à l'intensité de χ''_{ERS} additionnée à l'intensité de la partie du continuum indépendante de la tension de grille :

$$A = I_0(\omega_G) + \chi_{ERS}''(\omega_G) \tag{6.9}$$

 I_0 est définie comme l'intensité du continuum loin du point de Dirac (c'est à dire après la suppression totale de I_{ERS}) pour $\omega = \omega_G$, et pour obtenir $\chi''_{ERS}(\omega_G)$ j'ai donc soustrait à la constante A (à ω_G) la valeur de I_0 . L'accord entre les deux quantités, $\chi''_{ERS}(1580 cm^{-1})$ et $\Delta\Gamma_G$, montrés en figure 6.6 (a), et les prévisions théoriques représentées par la ligne pointillée, est excellent. Ce résultat nous

donne une vision unifiée et une preuve directe de l'origine commune des deux processus qui sont tous les deux liés à la polarisabilité dynamique du graphène.

6.3 Mesures sur le dispositif B

Dans cette partie je vais présenter des mesures complémentaires faites sous vide mais à température ambiante. Les mesures préliminaires du dispositif A, faites à température ambiante, n'étaient pas très stables avec des hysteresis importants avec la tension de grille, nous incitant à effectuer les mesures à 30K. Par la suite la grille de ce dispositif ayant cédé nous n'avons pas pu reproduire l'expérience à 293 K. Je vais donc présenter les résultats à 293K sur un deuxième dispositif, ce qui nous a permis de confirmer les résultats du dispositif A sur un dispositif différent. Le dispositif B, avec une couche isolante plus épaisse, était moins fragile que le dispositif A, j'ai pu faire varier la tension de grille entre -90 Vet +80 V. Cela m'a permis de compenser la diminution de C et d'atteindre des variations d'énergie de Fermi comparables au premier dispositif. Cette expérience m'a aussi permis de tester le modèle théorique utilisé d'un autre point de vue. Comme évoqué précédemment, le modèle pour le calcul de R théorique a un paramètre libre I_0 , un paramètre fortement contraint par l'évolution de la bande G, δE , et deux paramètres fixés par la géométrie du système et par les conditions expérimentales, $T \in C$. Un échantillon fabriqué dans les mêmes conditions ayant probablement un niveau d'inhomogénéité moyenne similaire, on attend donc un δE similaire. En revanche, j'ai modifié les autres paramètres : les mesures ont été faites à température ambiante T = 293 K et en utilisant un substrat différent avec 500 nm de Silice avec, du coup, une capacité C et possiblement un fond I_0 différents. L'évolution de la bande G a permis, comme dans l'étude précédente, l'identification de la tension de Dirac (figure 6.8 (b)). La figure 6.8 montre les spectres (6.8 (a)) et le rapport R (6.8 (c)), mesurés et théoriques, pour ce deuxième dispositif à trois différentes tensions de grille. Comme on peut le voir, la forme et l'inclinaison du continuum brut ont visiblement changé par rapport au premier dispositif. Le signal différent du substrat ou bien des variations inopinées des conditions expérimentales, comme un alignement ou une focalisation légèrement différents, peuvent expliquer cette différence qui souligne ici encore la difficulté d'extraire le continuum ERS uniquement à partir d'un seul spectre à une tension de grille donnée. Cependant, malgré ces différences l'effet de grille



FIGURE 6.8: (a) Spectres acquis avec le dispositif B (500 nm de SiO_2) à quatre valeurs de tension, dans la plage 0-7000 cm^{-1} , à température ambiante. (b) Évolution en tension de grille de la largeur et de la position de la bande G et détermination de la tension de Dirac ($V_D \sim 60V$). (c) Évolution en tension de grille, théorique et expérimentale, de $R(\omega, V_g)$ pour $T = 294 \ K$ et $C = 60 \ aF/\mu m^2$. Les courbes théoriques ont été convoluées avec une distribution gaussienne d'énergie de Fermi, avec $\delta E = 50 \ meV$. (d) Énergie de Fermi en fonction de la racine carrée de la tension de grille. Les points noirs sont extraits à partir des $R(\omega, V_g)$ expérimentaux. La courbe rouge représente la dépendance théorique calculée avec la valeur de capacité estimé à 60 $aF/\mu m^2$.

est toujours présent et clair, indiquant sa robustesse. Ainsi une fois les spectres normalisés via le calcul du rapport R, nous retrouvons également un bon accord avec le modèle théorique en utilisant la valeurs estimée de C, T=293 K et une distribution d'énergie de Fermi identique de $\delta E =50 \ meV$. La seule différence est la valeur de I_0 , supposée constante, utilisée pour le fit de R, et qui peut varier d'un substrat à un autre. Pour quantifier cette grandeur on peut définir $I_{ERS}^{\%}((2000cm^{-1})$ le rapport entre le signal I_{ERS} et I_0 à une énergie donnée, loin du point de Dirac. J'ai pris $I_{ERS}^{\%}(2000cm^{-1}) =0.25$ pour les dispositifs A et $I_{ERS}^{\%}(2000cm^{-1}) =0.17$ pour le dispositif B.

6.4 Effets de temps de vie et lien avec la conductivité optique

Avant de conclure ce chapitre nous allons aborder l'impact du temps de vie des électrons sur la réponse ERS du graphène que nous avons négligé jusqu'ici, puis nous allons relier nos résultats à ceux de spectroscopie infrarouge déjà publiés.

Tout d'abord nous allons prendre en compte les effets de temps de vie des électrons pour voir dans quelle mesure ils pourraient affecter le profil de la diffusion Raman électronique observée. Pour ce faire, je vais reprendre des éléments introduits dans le chapitre 2 pour le modèle de Drude. L'expression complète 2.26 de la fonction spectrale électronique $A_s(\boldsymbol{p}, \omega)$, dans le cas de la dispersion linéaire du graphène s'écrit :

$$A_s(\mathbf{p},\omega) = \frac{-2\Sigma''}{(\hbar\omega - s\hbar v_F |\mathbf{p}| - \Sigma')^2 + \Sigma''^2}$$
(6.10)

On considère, comme dans le chapitre 2, l'effet du désordre isotrope dans la limite $\boldsymbol{q} = 0$, qui a comme résultat un taux de diffusion Γ_0 fini, indépendant de la fréquence, associé à la partie imaginaire de la *self-energy* $\Sigma'' \propto \Gamma_0^{-1}$. Un premier effet du temps de vie fini est de relaxer la contrainte cinématique sur les processus intra-bandes dont la contribution devient non-nul à dopage fini. Ces processus donnent lieu à une réponse Raman à χ'' de type Drude à basse

^{1.} L'interaction électron-électron peut à priori donner lieu aussi à une contribution additionnelle à la *self-energy*, dépendante de la fréquence. Cette contribution plus subtile à analyser, pourrait être importante pour des échantillons ultra propres, comme les échantillons suspendus, dans lesquels les effets dus au désordre sont moins déterminants, et que l'on ne va pas considérer ici.



FIGURE 6.9: Réponse Raman électronique théorique du graphène et du rapport R pour les excitations inter-bande électron-trou pour différentes énergies de Fermi, calculées en considérant un taux de diffusion des quasiparticules de 100 cm^{-1} .

énergie centrée sur $\omega \sim \Gamma_0$ [118] (voir chapitre 2), analogue au pic de Drude de la conductivité optique qui est, lui, centré sur $\omega=0$ et de largeur Γ_0 . Les mobilités typiques d'un échantillon de graphène supporté suggèrent un taux de diffusion du aux impuretés $\Gamma_0 \sim 100 \ cm^{-1}$ [9], valeur qui est confirmée par des mesures THz de la conductivité optique de Drude dans des échantillons de graphène CVD [47]. Dans nos données il n'y a pas d'indice clair de cette contribution pour $\omega > 80 \ cm^{-1}$ (énergie à laquelle on filtre le signal du laser). On ne peut pas exclure que ce signal existe et soit masqué par le signal provenant du substrat en dessous de 1000 cm⁻¹. Il est cependant très faible car nos spectres sont quasiment indépendants de la tension de grille pour $\omega < 800 \ cm^{-1}$.

On peut également calculer l'effet de ce taux de diffusion sur la contribution inter-bande à la réponse Raman électronique, ainsi que le rapport R pour plusieurs valeurs d'énergie de Fermi. Le résultat est montré en figure 6.9. Pour un échantillon homogène, l'élargissement observé dans ces courbes est beaucoup trop faible pour justifier ce qu'on observe expérimentalement : cela nous amène à conclure que l'inhomogénéité de la densité de charge est, avec l'effet de la température pour T = 293 K, très probablement le mécanisme dominant dans l'élargissement du seuil observé.

Pour conclure il est intéressant de faire un parallèle entre la réponse Raman électronique et la conductivité optique infrarouge (IR) dans le graphene. En effet les similarités entre ces deux réponses ont amené Shastry et Shraiman [100] à proposer la pseudo-identité suivante :



FIGURE 6.10: Conductivité optique du graphène, $\sigma_1(\omega)$ à différentes valeurs de tension de grille (gauche), dans les travaux de Li et al. [61]. La figure de droite montre la réponse Raman électronique mesurée dans ce travail, via le rapport R.

$$\chi''(\omega) \propto \omega \sigma_1(\omega) \tag{6.11}$$

Il est aisé de voir que cette égalité est bien vérifiée dans le cas du modèle de Drude mais Shastry et Shraiman ont montré qu'elle est valide également dans le modèle de Hubbard à une bande par exemple. Dans le cas des transitions inter-bandes du graphéne ce lien est également théoriquement vérifié car σ_1 est indépendant de la fréquence [9, 64] alors que χ''_{ERS} est linéaire en fréquence. La figure 6.10 illustre ce lien en montrant des résultats de conductivité optique IR de Li et al. [61], où il a été mis en évidence le blocage de Pauli sur les transitions inter-bande dans un échantillon de graphène mono-couche. Les similarités avec le rapport R, que je remontre à côté, sont très éloquentes et illustre le lien étroit entre ces deux spectroscopies dans le cas du graphène mono-couche. Nous allons voir au chapitre suivant que ce lien n'est cependant pas généralisable au cas multi-couche.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai présenté les résultats expérimentaux qui montrent sans ambiguïté la première observation de la diffusion Raman électronique dans le graphène mono-couche à champ magnétique nul. Les dépendances en tension de grille et en polarisation ont permis de caractériser le signal électronique et identifier la nature des excitations observées, c'est-à-dire la création de paires électron-trou inter-bande chirales à travers le cône de Dirac. Dans ce travail nous avons montré comment, même loin des conditions de résonance, donc dans une situation bien différente par rapport aux hétérostructures semi-conductrices, la spectroscopie Raman est un outil puissant dans l'étude des excitations électroniques. Ce résultat, que je vais généraliser au cas du graphène bi-couche au chapitre suivant, ouvre de nouvelles perspectives pour l'utilisation de la diffusion Raman dans d'autres cristaux 2D

Chapitre 7

Diffusion Raman électronique dans le graphène multi-couche

Dans ce chapitre je vais présenter les résultats obtenus sur un dispositif multi-couche. Je commencerai par introduire la réponse Raman électronique du graphène bi-couche, en soulignant les différences avec la théorie présentée dans les chapitres précédents à propos du graphène mono-couche. En suite je présenterai les résultats expérimentaux obtenus sur un échantillon de graphène multi-couche avec deux épaisseurs différents : un bi-couche et un quadri-couche.

7.1 Transitions électroniques du graphène bi-couche

Comme nous l'avons introduit dans le chapitre 1, la structure des bandes électroniques du graphène bi-couche nous permet de décrire ses électrons comme particules chirales massives, dont le pseudospin est cette-fois associé à l'indice de couche [69, 70]. Ici nous allons considérer uniquement les excitations électroniques d'énergie $\omega < 2\gamma_1$, c'est à dire inférieures à ~ 6000 cm⁻¹. Les excitations possibles dans cette plage d'énergie sont montrées en figure 7.1(a). Les transitions verticales entre les bandes 2-3 et 1-4, à cause du changement de chiralité des particules dans les bandes électroniques, sont actives en symétrie A_{2g} uniquement, pour les mêmes raisons que dans le cas mono-couche [75] (voir chapitre 5). L'onset des transitions 1-4 étant attendu à $2\gamma_1 \sim 6000 cm^{-1}$, les spectres en symétrie A_{2g} à basse énergie seront donc essentiellement dominés par les tran-
sitions 2-3. Ces transitions peuvent impliquer des états intermédiaires virtuels dans les bandes 1, 2, 3 ou 4 (figure 7.1(b)) : on a donc deux fois plus de termes contribuant au vertex que dans le cas mono-couche. Cependant comme l'énergie de l'état intermédiaire intervient au dénominateur du vertex Raman (équation 5.6), les termes du vertex impliquant des états intermédiaires dans les bandes 1 et 4 sont plus faibles d'un facteur ($\gamma_1/\hbar\omega_L$) par rapport aux processus avec états intermédiaires dans les bandes 2 et 3. Leur contribution à l'intensité χ''_{ERS} est atténuée d'un facteur ($\gamma_1/\hbar\omega_L$)² ~ 2.10⁻² pour $\hbar\omega_L = 2.3eV$. La contribution des termes additionnels est donc faible et nous pouvons considérer que le vertex Raman en symétrie A_{2g} est quasiment inchangé par rapport au cas mono-couche $\gamma^{2L}_{A2g} \sim \gamma^{1L}_{A2g}$.

Par rapport au cas mono-couche on a également d'autre transitions interbande possibles à basse énergie. Celles-ci appartiennent à la symétrie E_{2g} [75] et ne sont activées que si le dopage est fini. Cependant comme pour le cas mono-couche le vertex Raman dans cette symétrie est fortement réduit par les phénomènes d'interférences destructives entre les termes avec des états intermédiaires à 0 et 2 photons. Leur signal est ainsi atténué d'un facteur $(\frac{pv_F}{\omega_L})^2$ par rapport aux termes en symétrie A_{2g} [75]. Il sont donc a priori faibles sur notre plage d'énergie où on a $pv_F \sim \omega \ll \omega_L$. Ces considérations théoriques nous amènent donc à penser que le signal ERS du graphène bi-couche sera essentiellement dominé par les transitions chirales de symétrie A_{2g} entre les bandes 2 et 3.

7.1.1 Réponse Raman électronique du graphène bi-couche : théorie

Nous allons donc nous concentrer sur la réponse Raman électronique due aux transitions entre les deux bandes 2 et 3, dont les dispersions électroniques $E_1^-(p)$ et $E_2^+(p)$ sont données par les equations 1.8. La densité d'états de ces bandes s'écrit :

$$n(E_p) = \frac{2p}{\pi(\partial E_p/\partial p)} = \frac{2E_p + \gamma_1}{\pi(\hbar v_F)^2}$$
(7.1)

avec $E_p = -E_1^-(p) = E_2^+(p)$.

La calcul de la réponse Raman dans le graphène bi-couche due aux transitions électroniques verticales entre les bandes 2 et 3 est analogue au cas mono-couche.



FIGURE 7.1: (a) Structure des bandes électroniques du graphène bi-couche avec les transitions électroniques inter-bandes de basse énergie. En bleu sont indiquées les excitations électroniques actives en symétrie A_{2g} et en rouge celles appartenant à la symétrie E_{2g} [75]. (b) Processus Raman électronique inter-bande 2-3, appartenant à la symétrie A_{2g} , avec état intermédiaire dans la bande 3 (gauche) et dans la bande 4 (droite).

On a :

$$\chi_{2L}''(\omega) = \gamma_{A_{2g}}^2 \sum_{s \neq s'} \int \frac{p dp}{(2\pi)^2} \int d\epsilon [f(\epsilon) - f(\epsilon + \hbar\omega)] \delta(\epsilon - sE_p)) \delta(\hbar\omega + \epsilon - s'E_p)) \quad (7.2)$$

L'intégrale sur ϵ donne :

$$\chi_{2L}^{\prime\prime}(\omega) = \gamma_{A_{2g}}^2 \int \frac{\boldsymbol{p} d\boldsymbol{p}}{(2\pi)^2} [f(E_p) - f(E_p + \hbar\omega)] \delta(\omega - 2E_p)$$
(7.3)

On peut évaluer cette intégrale en utilisant la densité d'état $n(E_p)$ et on obtient finalement :

$$\chi_{2L}''(\omega) = \frac{\gamma_{A_{2g}}^2}{2} \frac{\omega + \gamma_1}{\pi (\hbar v_F)^2} [f(-\frac{\hbar \omega}{2}) - f(\frac{\hbar \omega}{2})]$$
(7.4)

Si pour le mono-couche la réponse est linéaire en fréquence à dopage nulle, pour le bi-couche on trouve une combinaison d'un signal linéaire et d'un signal constant. Si $\omega \ll \gamma_1$, nous sommes dans l'approximation parabolique et dans ce cas la réponse Raman est uniquement constante [52, 75] :

$$\chi_{2L,para}^{\prime\prime}(\omega) = \frac{\gamma_{A_{2g}}^2}{2} \frac{\gamma_1}{\pi(\hbar v_F)^2} [f(-\frac{\hbar\omega}{2}) - f(\frac{\hbar\omega}{2})]$$
(7.5)

Pour les échantillons dopés, les excitations à basse fréquence sont interdites par le principe d'exclusion de Pauli comme pour le graphène mono-couche. La



FIGURE 7.2: (a) Signal χ''_{ERS} du graphène mono-couche (courbe noir) et bicouche (courbe rouge) calculé à partir de l'équation 7.4, à 293 K. La courbe rouge pointillée représente le signal du grahène bi-layer dans l'approximation parabolique (equation 7.5). (b) Signal χ''_{ERS} calculé pour des échantillons dopés avec $E_F = 1000 \ cm^{-1}$.

figure 7.2 compare les spectres théoriques calculées pour une mono-couche de graphène (en noir) et pour une bi-couche (en rouge) à 293 K. La réponse du graphène bi-couche est calculée avec la formule 7.4 (courbe rouge continue) et avec l'approximation parabolique (courbe rouge pointillée). La figure 7.2(a) correspond à ces calculs faits pour un échantillon non-dopé, alors que en figure 7.2(b) je montre le cas d'un échantillon avec le niveau de Fermi $E_F=1000 \ cm^{-1}$ (b).

Ces courbes mettent en évidence un aspect important : même en ne prenant en compte uniquement les deux bandes électroniques de plus basse énergie, pour analyser correctement la forme et l'allure du continuum Raman dans notre plage d'énergie, l'approximation parabolique n'est pas suffisante. Dans la suite j'utiliserai donc la formule exacte 7.4. Il faut souligner que si on considère uniquement les transitions inter-bande de basse énergie en symétrie A_{2g} , formellement la seule différence entre le graphène mono- et bi-couche est leur densité d'états électroniques. Si on calcule le rapport entre le signal Raman électronique inter-bande du bi-couche et du mono-couche on obtient :

$$\frac{\chi_{2L}''}{\chi_{1L}''} = \frac{\omega + \gamma_1}{\omega} \tag{7.6}$$

Le rapport entre les deux devrait valoir approximativement 2 à 3000 cm^{-1} ,

tendre vers 1 à haute fréquence et diverger vers zéro. Nous pouvons étendre ces considérations aux échantillons plus épais. Comme M. Koshino et T. Ando le suggèrent [55], on peut obtenir les bandes du graphène multi-couche, près du point de Dirac, à partir des bandes du graphène bi-couche, en substituant le paramètre γ_1 par $\gamma_1 \lambda$, avec λ un indice qui est caractéristique du nombre de couches. Pour un échantillon tri-couche (en supposant un empilement ABA), les bandes électroniques peuvent être vues comme la somme d'un mono-couche $(\lambda = 0)$ et d'un bi-couche "effectif" $(\lambda = \sqrt{2})$. On déduit donc une densité d'états :

$$n(\epsilon) = \frac{2k}{\pi(\partial\epsilon\partial k)} = \frac{4\epsilon_k + \sqrt{2}\gamma_1}{\pi(\hbar v_F)^2}$$
(7.7)

et un rapport entre les χ'' :

$$\frac{\chi_{3L}''}{\chi_{1L}''} = \frac{2\omega + \sqrt{2}\gamma_1}{\omega} \tag{7.8}$$

A 3000 cm^{-1} on s'attendrait un signal approximativement ($\sqrt{2} + 2 \sim 3.4$) plus intense par rapport au mono-couche. La figure 7.3(a) montre les spectres à 293 K en polarisations croisées d'un échantillon possédant des zones monoet bi- et tri-couche exfolié sur un substrat de Si/SiO_2 avec 500 nm de silice. Cet échantillon n'était pas contacté (nous ne connaissons pas donc la position de son point de Dirac), mais le rapport signal/bruit était très bon, condition qui rend plus facile une analyse qualitative du continuum. En générale on observe un continuum Raman qui augmente avec le nombre de couches comme attendu. Le signal χ''_{ERS} , montré en figure 7.3(b), a été obtenu à partir des spectres des mono et bi- et tri-couche avec les corrections décrites dans le chapitre 5.

Les continuum ont globalement des allures similaires, même si ceux des bi- et tri-couche croissent plus lentement. Les rapports à 3000 cm^{-2} diffèrent quantitativement des prédictions théoriques entre le mono-couche et les bi- / tri-couche. Cela n'est pas forcément surprenant si on considère que la réponse ERS calculée ne représente qu'un partie du continuum observé. Dans la suite je vais présenter les données concernant un dispositif à base de graphène multi-couche et analyser son continuum électronique en fonction de la tension de grille.



FIGURE 7.3: (a) Spectres d'un échantillon mono- bi- et tri-couche supporté sur un substrat de SiO_2 , acquis à 293 K en polarisations croisées. (b) Signal χ''_{ERS} extrait à partir des spectres des mono-, bi- et tri-couche grâce aux corrections décrites dans le chapitre 5. Les lignes pointillées représentent les signaux des biet tri-couche divisés respectivement par un facteur 2 et ($\sqrt{2} + 2 \sim 3.4$).

7.2 Conditions expérimentales et caractérisation de l'échantillon

J'ai conduit cette analyse à partir des données acquises sur un échantillon multi-couche, contenant des zones bi- et quadri-couche, transféré sur un substrat de 500 nm de Silice avec des électrodes en Pd. La capacité estimée du dispositif est de $C \sim 60 \ aF/\mu m^2$. Les conditions expérimentales sont les mêmes présentées dans le chapitre 6. J'ai effectué des mesures à température ambiante et à 30 K. En plus de la caracterisation habituelle des phonons optiques, pour l'échantillon multi-couche, montré en figure 7.4 (a), il a été nécessaire de faire une étude combinée de la forme et de la largeur des bandes M et 2D (figure 7.4(c-f)) pour établir à la fois le nombre de couches et aussi l'empilement de la zone quadricouche, selon la référence [80] (figure 7.4(b)). Cette étude nous a confirmé que l'échantillon possédait des zones bi-couche et quadri-couche avec empilement ABAB.

La figure 7.5 montre les données concernant la calibration de la zone bicouche. L'évolution de la largeur et de l'énergie de la bande G à 30 K en fonction de la tension de grille, obtenues à partir de fit lorentziens, permet d'estimer le point de Dirac à $V_D = 50 \pm 10 V$. Les courbes continues représentent les renor-



FIGURE 7.4: Photo de l'échantillon multi-couche (a) et spectres des phonons optiques G, 2D et M pour l'échantillon bi-couche (c-d), et quadri-couche (e-f). Le nombre de couches de l'échantillon 4-layer a été établi par comparaison avec la largeur et la position des phonons M, montrés dans les travaux de Nguyen et al. [80] (b).



FIGURE 7.5: Évolution de la fréquence et de la largeur de la bande G de l'échantillon de graphène bi-couche en fonction de la tension de grille (a) et de l'énergie de Fermi (c) à 30 K. Le point de Dirac est estimé à 50 ± 10 V.(b) Fit lorentziens du phonon G à -80 V, -20 V et 60 V. Les courbes continues dans la figure (c) représentent l'allure théorique [3], convoluée avec une distribution d'énergie de Fermi de $\delta E = 35 \ meV$ [114]. (d) Relation entre l'énergie de Fermi E_F et la densité d'états électroniques n dans l'approximation parabolique (courbe pointillée) et selon l'équation 7.11 (courbe continue).

malisations théoriques du phonon optique, obtenues à partir de la self-energy du graphène bi-couche calculée par T. Ando [3]. Pour cela j'ai utilisé la relation suivante entre densité de charge N et énergie de Fermi :

$$E_F = \frac{-\gamma_1 + \sqrt{\gamma_1^2 + 4\pi N(\hbar v_F)^2}}{2}$$
(7.9)

Comme déja observé experimentalement sur le graphène bi-couche [114] les deux anomalies logarithmiques dans la modulation de la fréquence du phonon, qui n'était pas observées dans le les dispositifs mono-couche, sont observables à



FIGURE 7.6: Spectres Raman du graphène bi-couche, acquis entre 0 et 5000 cm^{-1} à 30 K, en configuration des polarisations parallèles (a) et croisées (b), à cinq différentes tensions de grille (60, 0, -40 et -80 V).

 $E_F = \pm \hbar \omega_G/2$. Une possible explication de l'observation plus aisée de ces anomalies dans le bi-couche est liée aux différences de densités d'états électroniques [114] : le graphène bi-couche ayant une densité d'état supérieure au mono-couche, la position du niveau de Fermi est moins sensible à une distribution spatiale de charge. De fait l'évolution de l'énergie de la bande G en fonction du niveau de Fermi est très bien reproduite en prenant un distribution d'énergie de Fermi $\delta E=35 \ meV$ plus faible que pour le mono-couche ($\delta E=50 \ meV$).

7.3 Effets de grille sur la diffusion Raman électronique du graphène bi-couche

Nous passons maintenant à l'étude du continuum électronique de la partie bi-couche du dispositif. La figure 7.6 montre la dépendance en tension de grille du continuum à T=30 K dans les deux configurations de polarisations HH et HV. Comme dans le cas du graphène mono-couche, le continuum ne dépend de la tension de grille qu'en configuration de polarisations croisées. Ce signal est donc également associé à la symétrie A_{2g} comme prévu théoriquement, et on peut donc l'assigner aux transitions électroniques verticales entre les bandes 2 e 3.

Pour analyser le continuum électronique, nous appliquons la même méthode



FIGURE 7.7: (a)Signal χ''_{ERS} calculé à partir de l'équation 7.4 pour le graphène bi-layer à 293 K, avec le niveau de Fermi au point de Dirac et à trois valeurs de $E_F = 60,100,130 \ meV$. (b)Rapport R calculé pour un échantillon de graphène bi-couche avec $E_F = 110 \ meV$ et $\delta E = 1, 20, 30$ et 50 meV.

via le rapport $R(\omega, V_g)$ que pour le mono-couche. La figure 7.7(a) montre la réponse Raman χ''_{2L} prévus pour le graphène bi-couche au point de Dirac et pour trois différentes valeurs de E_F . La forme fortement non-linéaire du signal au point de Dirac à basse fréquence, a des effets importants sur le rapport R calculé. La position de $2E_F$ associée au blocage de Pauli, notamment, ne correspond plus au point d'inflexion des courbes, ce qui rend plus délicate l'extraction de E_F directement à partir des données. Sa position sur la courbe R, de plus, peut dépendre de la largeur de la distribution d'énergie de Fermi δE : dans la figure 7.7(b) sont tracés les rapports R avec E_F fixé à 110 meV et pour différents δE . Il faut donc faire des ajustements théoriques des courbes de R pour extraire les valeurs fiables de E_F et vérifier la validité du modèle.

Sur la figure 7.10(c) sont montrés les R expérimentaux à 30 K superposés aux courbes théoriques. Les ajustements des rapports R ont été fait en prenant $\delta E =$ 35 meV, une valeur identique à celle utilisée pour les ajustements de la bande G en figure 7.5. En ce qui concerne le continuum indépendant de la tension de grille I_0 , j'ai pris $I_{ERS}^{\%}((2000cm^{-1}) = 0.15)$.

Bien que l'accord ne soit pas aussi bon que pour le dispositif mono-couche, les courbes expérimentales sont malgré tout assez bien reproduites par les courbes théoriques au-delà de 1000 cm^{-1} , avec encore une fois un minimum de paramètres ajustables. Les valeurs utilisées pour E_F sont très proches de celle-estimés via la



FIGURE 7.8: (a) Rapports R expérimentaux et théoriques (courbes continues) de l'échantillon bi-couche, avec les paramètres $\delta E = 35 \ meV$, $T = 30 \ K$, $C \sim 60 \ aF/\mu m^2$. (b) Énergie de Fermi en fonction de la tension de grille pour $C \sim 60 \ aF/\mu m^2$: les quatre points indiquent les valeurs prises pour les ajustements de R.



FIGURE 7.9: Évolution de $\chi''_{ERS}(\omega_G)$ et de la renormalisation de la largeur de la bande G à T=30 K. La courbe théorique pour $\delta E=35$ meV est donnée en pointillé.

capacité C.

La figure 7.9(b) montre également les valeurs de $\chi''_{ERS}(\omega_G)$ à 30 K en fonction de la tension de grille, superposées à l'évolution de la largeur du phonon optique. Comme dans le cas du graphène mono-couche les deux grandeurs suivent la même courbe théorique, ce qui confirme la vision unifiée des deux phénomènes.

Mesures à 293 K

Les mesures de diffusion Raman électronique ont été également faites à température ambiante sur la même zone bi-couche du dispositif. La figure 7.10 montre les spectres du continuum en polarisations croisées (a) en fonction de la tension de grille et les rapports R expérimentaux et théoriques calculés avec T= 293 K (b). Un bon accord est obtenu avec $\delta E = 30 \ meV$ pour les spectres à 0 V et -40 V et $I_{ERS}^{\%}((2000cm^{-1}) = 0,11$. Les spectres à -80 V, par contre, se séparent nettement des courbes théoriques entre 1500 et 3000 $\rm cm^{-1}$. Pour cette tension on trouve un meilleur accord (courbe pointillée) si nous utilisons une distribution inférieure d'énergie de Fermi ($\delta E = 15 \ meV$). Ce désaccord a plusieurs explications possibles. Il est possible la position du laser ait changé sur l'échantillon et soit sur une zone moins dopé. Il est possible que δE puisse dépendre de la tension de grille et être plus grand près du point de Dirac. Cet effet, à été observé par STM pour le graphène mono-couche [98] et attribué au nombre limité de porteurs de charge près du point de Dirac et donc à l'écrantage moins fort des impuretés. C'est un effet qu'on peut prendre en compte, même si dans un bi-couche il devrait être inférieure (la densité de porteurs est supérieure par rapport à la mono-couche) et il ne permet pas d'expliquer pourquoi l'effet ne se produirait pas à 30 K. Il faut aussi souligner que à 293 K il y a toujours un hysteresis plus ou moins important avec la tension de grille, qui peut modifier la relation théorique entre tension de grille et E_F (figure 7.10(b)). L'ajustement est en effet un peu meilleur si on prend une énergie de Fermi inférieure à celle estimée pour -80V.

7.3.1 Lien avec la conductivité infrarouge

Comme pour le graphène mono-couche (chapitre 6), il est intéressant de faire un parallèle avec les mesures de conductivité optique faites en spectroscopie IR. Dans le cas du graphène mono-couche on avait trouvé une grande similarité entre les deux spectroscopies : dans le deux cas il avait été mise en évidence la suppression des excitations inter-bande due au blocage de Pauli. Dans la figure 7.11 (a) je montre des mesures de conductivité optique IR faits par Li et al. sur un dispostif de graphène bi-couche [61].

La conductivité IR est dominé par un pic intense et relativement étroit autour de 3000 cm^{-1} (~ γ_1) qui est du aux transitions entre les bandes 3 et 4 pour un



FIGURE 7.10: (a) Spectres du graphène bi-couche acquis à 293 K en fonction de la tension de grille en polarisations parallèles et croisées. (b) Rapports R expérimentaux et théorique (courbes continues) de l'échantillon bi-couche, avec les paramètres $\delta E = 30 \ meV$, $T = 293 \ K$, $C \sim 60 \ aF/\mu m^2$. Pour le spectre à -80 V un accord meilleur est obtenu si on réduit la distribution d'énergie de Fermi jusqu'à $\delta E = 15 \ meV$ (courbe pointillée).



FIGURE 7.11: Mesures de conductivité optique σ_1 IR (Li et al. [61]) sur un échantillon bi-couche. Les mesure mettent en évidence un pic dominant autour de 3000 cm^{-1} du aux transitions entre les bandes 3 et 4.

dopage en électrons (schéma en figure 7.11 (b)). Ces transitions gagnent en poids spectral au fur et à mesure qu'un dope la bi-couche. La différence est ici spectaculaire avec la spectroscopie Raman où ces transitions ont un poids négligeable : ayant la symétrie E_{2g} elles devraient apparaitre sur les spectres en configuration HH qui expérimentalement ne dépendent pas de la tension de grille. Comme évoqué au chapitre 5 et dans l'introduction de ce chapitre, l'absence des excitations de symétries E_{2g} est directement reliée aux phénomènes d'interférences destructives des termes du vertex Raman dans les symétries non- A_{2g} . Cet effet de "filtre" des excitations chirales de symétrie A_{2g} est une propriété spécifique de la diffusion Raman.

7.4 Mesures sur le graphène quadri-couche

Dans cette partie je vais montrer les données acquises sur l'échantillon quadricouche. Du point de vue de la structure des bandes électroniques, montrée en figure 7.12, le graphène quadri-couche avec empilement ABAB, peut être vu comme un "double bi-couche" [55]. Dans ce cas, le paramètre λ vaut $(\sqrt{5}-1)/2$ (en noir en figure 7.12) et $(\sqrt{5}+1)/2$ (en rouge en figure 7.12). A basse énergie, la structure électronique est composée de 4 bandes paraboliques, 2 ,3 , 2* et 3*



FIGURE 7.12: (a) Structure des bandes électroniques du graphène quadri-couche. La dispersion des bandes peut être vue comme une double bi-couche effective [55]. En noir sont représentées les 4 bandes de la première bi-couche et en rouge les 4 bandes de la deuxième (*). Les flèches bleues représentent les transitions électroniques, appartenant à la symétrie A_{2g} . (b) Schéma des transitions électroniques entre les bandes 1 et 4 qui sont également de symétrie A_{2g} .

et on a deux types de transitions inter-bandes A_{2g} : 2-3 et 2*-3*. A plus haute énergie les bandes paraboliques suivante (1 et 4) sont séparées de $(\sqrt{5} - 1)\gamma_1$, inférieure par rapport à la même distance dans le graphène bi-couche. Quand le niveau de Fermi atteint la bande parabolique pointillée en figure 7.12, ce qui correspond à une valeur $2E_F \sim 3500 cm^{-1}$, on s'attend, en plus du blocage de Pauli a basse fréquence, à un blocage supplémentaire des transitions électroniques interbandes (1-4) de symétrie A_2g du au remplissage d'une de ces bande (figure 7.12(b)). Cependant en raison de la grande densité d'états du graphène quadricouche, pour atteindre cette énergie de Fermi on aurait besoin d'une tension de grille beaucoup plus grande de celle atteignable avec notre dispositif. On ne s'attend donc pas à observer les effets de ce deuxième blocage de Pauli dans notre dispositif.

Si la structure des bandes à basse énergie est approximativement la somme des deux bi-couche, la densité d'états aussi est la somme des deux contributions. En négligeant la contribution de γ_3 comme pour le bi-couche, on peut écrire :

$$n_{4L} = \frac{4\epsilon_p + \sqrt{5}\gamma_1}{\pi(\hbar v_F)^2} \tag{7.10}$$

Ce qui nous donne la relation suivante entre la densité de charge N et l'énergie

de Fermi :

$$E_F = -\frac{\sqrt{5}}{4}\gamma_1 + \sqrt{\frac{5}{16}\gamma_1^2 + \frac{\pi N(\hbar v_F)^2}{2}}$$
(7.11)

Les courbes en figure 7.13(d) montrent la dépendance du niveau de Fermi de la densité de charge pour des échantillon mono-, bi- et quadri-couche. Pour un échantillon quadri-couche, à cause de la grande densité d'états à basse énergie, la même densité de charge donne lieu à un déplacement du niveau de Fermi presque deux fois plus petit par rapport au bi-couche.

La figure 7.13 (a-c) montre l'évolution de la largeur et de la fréquence de la bande G de l'échantillon quadri-couche en fonction de la tension de grille (a) et de l'énergie de Fermi (c). Le point de Dirac se trouverait selon la figure 7.13(a) à 50 \pm 10 V. Les deux anomalies logarithmiques sont visibles comme pour le graphène bi-couche et corrèlent bien avec la chute de largeur du phonon comme attendu. Cependant, les tensions à laquelle elles apparaissent sont assez étonnantes. En effet, si nous utilisons la densité d'états du quadri-couche, comme on le voit en figure 7.13(c), la position des anomalies tombe environ à \pm 50 meV, ce qui est en contradiction avec la nature des anomalies. Les anomalies logarithmiques sont liées à la résonance entre l'énergie des paires électron-trou et la fréquence du phonon G : si le profil des anomalies peut changer en fonction des inhomogénéités de charges, leur position dépend uniquement de la fréquence de la bande G et se situe à $\hbar\Omega_G/2 \sim 100 \text{ meV}$ quelle que soit l'épaisseur et la nature de l'empilement.

La figure 7.14(a) montre les données superposées aux fit théoriques de l'évolution de fréquence de la bande G, avec les anomalies logarithmiques, calculés pour deux différentes distributions d'énergie. Ces courbes mettent en évidence le désaccord entre les positions des anomalies, qui ne peut pas être comblé en jouant avec δE .

Nous allons ici proposer un scénario permettant d'expliquer qualitativement cette incongruité dans le cadre d'un modèle simple de séparation de phase en deux canaux de la quadri-couche. Les mesures de transport récentes sur des echantillons multi-couches indiquent que ces échantillons pourraient présenter des canaux de transports parallèles avec mobilités et densités de charge différentes. Ainsi Gopinadhan et al. [38] dans leur étude de transport dans des multi-couches de graphène, ont mesurés, entre autres, un échantillon quadri-couche sous champ magnétique et modulé sa densité de charge avec une tension de grille. Les mesures



FIGURE 7.13: (a)Évolution de la largeur et de la fréquence du phonon G à 30 K de l'échantillon quadri-couche en fonction de la tension de grille. (b) Fit lorentziens de la bande G à trois différentes tensions de grille. (c) Évolution de la largeur et de la fréquence de la bande G en fonction de la position du niveau de Fermi. (d) E_F en fonction de la densité électronique prévue pour le graphène mono-, bi- et quadri-couche.

de résistance Hall ont montré un comportement fortement non-linéaire indiquant la présence de deux contributions séparés avec des concentrations de charge et mobilités très différentes. Notamment un de ces deux canaux seulement verrait sa densité de charge modulé par la tension de grille (celui proche du substrat), alors que l'autre serait beaucoup moins sensible à la tension de grille. Cet effet peut-être attribué en partie à l'écrantage du champ électrique dont la longeur caractéritstique, selon les calculs théoriques à dopage fini, pourrait être inférieur à 3-4 couches [39] [59].

Dans notre cas les spectres Raman des phonons 2D et M nous disent que l'échantillon a bien un empilement quatre couches de type Bernal et il est donc



FIGURE 7.14: Superposition des données expérimentales et des ajustements théoriques de l'évolution de la fréquence de la bande G. (a) Les données expérimentales sont tracées en fonction de E_F en supposant une densité électronique répartie de façon homogène dans les 4 couches; les deux fit théoriques sont tracés avec deux valeurs différentes de δE . Dans la figure (b) les données expérimentales sont tracées en fonction de E_F en supposant une densité électronique double localisée uniquement dans les deux couches "actives" et interpolées par le fit théorique avec $\delta E = 30 \ meV$;

raisonnable de penser que la structure électronique est bien celle d'un quadricouche. On peut remarquer cependant que l'évolution du phonon G en fonction de la tension de grille manifeste un dopage presque double par rapport a ce qu'on s'attend, si considéré la densité d'états du graphène quadri-couche. Un scénario possible est donc que seulement une partie du quadri-couche est vraiment affectée par la grille, et que l'échantillon soit constitué par deux couches "actives" et sensibles à la tension de grille, et deux couches approximativement "inertes". La structure des bandes des deux couches "actives" serait de type quadri-couche mais avec une densité de charge double et donc un décalage de l'énergie de Fermi par rapport au point de Dirac bien plus grand qu'attendu si le dopage était homogène à travers les 4 couches. Dans cette hypothèse l'évolution de la bande G en fonction de la tension de grille est attribuable uniquement aux couches actives de l'échantillon, alors que les couches inertes ne contribuent à aucun déplacement ou élargissement. Si on prend une inhomogénéité de dopage à l'intérieur des couches actives de $\delta E = 30 \ meV$, un bon accord avec la théorie est effectivement trouvé pour l'évolution de l'énergie avec la tension de grille (figure 7.14(b)).

Nous discutons maintenant de l'évolution du continuum électronique sur le



FIGURE 7.15: Spectres du graphène quadri-couche à 293 K en polarisations parallèles (a) et croisées (b) à 293 K.

même échantillon afin notamment d'évaluer si le scénario envisagé pour la bande G est cohérent. D'un point de vue théorique la réponse Raman électronique du graphène quadri-couche ABAB, bien que plus intense, est proche de celle du graphène bi-couche. Pour la calculer il suffit d'ajouter les contributions de type bi-couche des transitions inter-bandes 2-3 et 2*-3*. On obtient :

$$\chi_{4L}''(\omega) = \frac{\gamma_{A_{2g}}^2}{2} \frac{2\omega + \sqrt{5}\gamma_1}{\pi(\hbar v_F)^2} [f(-\frac{\hbar\omega}{2}) - f(\frac{\hbar\omega}{2})]$$
(7.12)

La figure 7.15 montre les spectres du continuum du graphène quadri-couche acquis à 293 K, en polarisations parallèles (a) et croisées (b). Les spectres à 30 K, bien que qualitativement similaires, n'ont pu être exploités quantitativement en raison d'un changement abrupt du dopage résiduel au cours du deuxième refroidissement du dispositif, qui a rendu la détermination exacte du point de Dirac incertaine pour cette mesure. Je me concentre donc ici uniquement sur les données à température ambiante. La dépendance avec la tension de grille du continuum, encore une fois, est réservée aux excitations électroniques appartenant à la symétrie A_{2g} et qualitativement comparable à celle du graphène bi-couche.

Dans le scénario qu'on vient de proposer pour la bande G, on suppose que le dopage de la partie "inerte" de l'échantillon est négligeable et indépendant de la tension de grille. Le rapport R dans ce cas, contient la somme des deux contributions. Cependant l'une étant indépendante de la tension, cela revient à renormaliser légèrement la valeur de I_0 sans modifier sensiblement les ajuste-



FIGURE 7.16: $R(\omega, V_g)$ du graphène quadri-couche, expérimentaux et théoriques à 293 K. Les ajustements sont calculé en supposant une distribution de dopage homogène (a) et dans le scénario multi-canal actif / inerte (voir texte) (b).

ments, on a :

$$R(\omega, V_g) = \frac{I_0 + I_{ERS}^{actif}(\omega, V_g) + I_{ERS}^{inerte}(E_F = 0)}{I_0 + I_{ERS}^{actif}(\omega, V_D) + I_{ERS}^{inerte}(E_F = 0)}$$
(7.13)

Les réponses Raman sont celles d'un quadri-layer. Le point clé, comme pour la bande G, est la densité de charge qu'on utilise pour déterminer l'énergie de Fermi. Elle est double pour la partie active et négligeable pour la partie inerte. La figure 7.16 montre les R expérimentaux obtenu à partir des spectres de la figure 7.15, superposés aux ajustements théoriques, dans le cas d'un dopage homogène des 4 couches (a) et dans le scénario des deux couches actives / deux couche inertes (b). Dans les deux cas, les fit ont été faits avec une valeur de $\delta E = 30 \ meV$, et donc cohérente avec les fit de la bande G. L'accord, même si imparfait, est bien meilleur dans la figure (b). Notre modèle, bien que probablement trop minimaliste, permet donc de rendre compte semi-quantitativement du comportement de la bande G et du continuum électronique. La diffusion Raman n'étant pas une sonde locale, il est difficile d'aller au delà de ce modèle et de proposer un profil de la densité de charge plus réaliste.

7.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous avons montré des résultats concernant la spectroscopie Raman électronique d'un échantillon multi-couche. L'approche expérimentale et conceptuelle, déjà présentée dans le chapitre 6, nous a permis de mettre en évidence et d'identifier les excitations électroniques des échantillons bi- et quadri-couche. Avec l'augmentation du nombre de couches, la structure électronique devient plus complexe. Cependant par rapport aux autres spectroscopies, nous avons vu que la diffusion Raman sonde préférentiellement un type d'excitations électroniques, celles qui appartiennent à la symétrie A_{2g} , c'est à dire les excitations chirales. Cet effet de filtre est une propriété unique due aux interférences destructives entre les différents termes de l'interaction lumière-matiére entrant en jeux dans les processus Raman électronique. Dans le cas du graphène quadri-couche, l'étude indirect (via la bande G) et direct (via le continuum) des excitations électroniques indique un dopage très inhomogène entre les différentes couches. Celui-ci pourrait être dû à des effets d'écrantage du champ électrique qui deviennent prépondérants quand le nombre de couches augmente.

Conclusion

Le travail de thèse que je viens de présenter représente la première étude systématique et directe par spectroscopie Raman des excitations électroniques du graphène sous tension de grille. En ce qui concerne le graphène mono-couche, les mesures ont mis en évidence un continuum purement électronique que j'ai caractérisé en polarisation et modulé avec un effet de champ. Le principe d'exclusion de Pauli permet d'identifier sans ambiguïté le signal observé : la création des paires électron-trou inter-bande à travers le cône de Dirac. Cet effet est observable avec une configuration précise de polarisation qui de par sa symétrie, A_{2q} , indique qu'il s'agit d'excitations chirales. Cette étude a fourni des réponses à plusieurs questions théoriques sur la nature du couplage Raman avec les excitations électroniques dans le graphène. L'intensité du continuum électronique dû aux transitions inter-bande d'ordre zéro en interaction coulombienne a été quantifiée pour la première fois. Ce signal s'est révélé observable, avec une intensité comparable à celle du phonon G comme prévu par Kashuba et Fal'ko [52], et au moins du même ordre de grandeur des processus aux ordres supérieurs malgré son caractère non résonant. Le graphène mono-couche est un système électronique très simple, ne possédant que deux bandes électroniques linéaires. La caractérisation d'un tel système représente une démarche précieuse, en donnant des réponses simplifiées, et permettant de créer le cadre dans lequel étudier des systèmes plus complexes.

L'exploration du continuum électronique du graphène bi- et quadri-couche m'a permis de généraliser l'approche adoptée pour le mono-couche. Le graphène bi-couche a présenté un continuum électronique très similaire à celui du graphène mono-couche. Dans ce cas aussi, j'ai pu observer l'effet du blocage de Pauli dans les transitions inter-bande, uniquement en symétrie A_{2g} . Le modèle théorique, remarquablement simple, utilisé avec succès pour l'analyse du mono-couche, a pu être étendu au cas du graphène bi-couche et a donné un accord satisfaisant avec un minimum de paramètres ajustables. Malgré des similarités indéniables entre les deux systèmes, mes résultats sur le graphène bi-couche ont également mis en lumière une propriété fondamentale de la diffusion Raman électronique qui la distingue des autres spectroscopies : sa forte sélectivité. En effet le graphène bi-couche, avec ses quatre bandes électroniques, possède deux types de transitions inter-bande : aux transitions en symétrie A_{2g} s'ajoutent d'autres transitions inter-bande appartenant à la symétrie E_{2q} . Ces transitions donnent lieu à un signal intense dans les mesures de conductivité IR car ces transitions se font entre deux bandes parallèles. Selon les prévisions théoriques, l'interférence destructive des termes du vertex Raman rend négligeable la contribution de ces excitations. L'observation dans le continuum du graphène bi-couche d'un seul type de transitions, en symétrie A_{2g} , a confirmé ces prévisions. Cet effet de filtre, qui s'ajoute aux règle de sélection Raman classiques, est une propriété exclusive qui fait de la diffusion Raman une sonde privilégiée des excitations électroniques chirales. Elle ouvre des perspectives dans l'étude des isolants topologiques où les états électroniques de surfaces se caractérisent également par leur chiralité mais qu'il est parfois difficile de distinguer des états de volume [42, 43]. Cette propriété est également partagée par les semi-métaux de Weyl mais reste invisible à des nombreuses techniques qui n'y sont pas directement sensibles [82, 112]. Mon travail ouvre donc une perspective d'application intéressante de la diffusion Raman à ces nouveau matériaux.

Les mesures préliminaires d'un échantillon quadri-couche présentées dans le dernier chapitre, qui méritent sans doute d'être confirmées sur d'autres échantillons, ont montré les potentialités de la spectroscopie Raman pour sonder les inhomogénéités de densité de charge entre couches. L'étude combinée de la renormalisation du phonon G et du continuum électronique sous l'effet d'une tension de grille a mis en évidence un fort désaccord avec la densité de charge électronique prévue théoriquement pour une distribution de charge homogène entre les quatre couches. Cette observation m'a poussé à considérer un modèle "multi-canal", qui s'il semble bien reproduire les données, mérite sans doute d'être affiner par des mesures complémentaires, de transport par exemple, sur le même dispositif. Des études sur des autres échantillons multi-couche, avec des épaisseurs différentes seraient également intéressants.

Les spectroscopies sont un outil précieux dans l'étude des excitations électroniques. Par rapport aux mesures de conductivité infrarouge largement explorées dans le graphène, la spectroscopie Raman possède un certains nombre d'avantages. En premier lieu, comme nous avons mis en évidence, elle a la capacité de filtrer et sonder les excitation chirales. De plus, la faible longueur d'onde du laser incident donne la possibilité d'explorer des échantillons de taille beaucoup plus petites, y compris les échantillons suspendus difficiles à sonder en infrarouge. Dans ces échantillons, le taux de diffusion ne serait plus dominé par les impuretés et l'inhomogénéité de charge, ce qui est souvent le cas des échantillons CVD ou bien des échantillons supportés. Cela permettrait éventuellement de sonder l'effet des interactions électroniques sur la réponse Raman. S'affranchir du signal parasite et des effets de l'interaction avec le substrat via l'étude de structures suspendus afin de sonder la réponse intra-bande à basse fréquence, est surement parmi les évolutions naturelles de ce travail. Le travail de mise au point de procédés de fabrication effectué dans ma thèse, notamment le transfert sec, est un premier pas dans cette direction. Il pourra être également utilisé pour la fabrication de dispositifs à base d'autre matériaux 2D comme les dichalcogénures supraconducteurs. Mes travaux sur le graphène ont démontré que la diffusion Raman électronique peut être également un outil de choix pour l'étude de ces composés.

Bibliographie

- [1] Philip B Allen. Single particle versus collective electronic excitations. In From Quantum Mechanics to Technology, pages 125–141. Springer, 1996.
- [2] Tsuneya Ando. Anomaly of optical phonon in monolayer graphene. *Journal* of the physical society of Japan, 75(12) :124701, 2006.
- [3] Tsuneya Ando. Anomaly of optical phonons in bilayer graphene. *Journal* of the Physical Society of Japan, 76(10) :104711, 2007.
- [4] Tsuneya Ando. Magnetic oscillation of optical phonon in graphene. *Journal* of the Physical Society of Japan, 76(2) :024712, 2007.
- [5] Tsuneya Ando, Alan B Fowler, and Frank Stern. Electronic properties of two-dimensional systems. *Reviews of Modern Physics*, 54(2):437, 1982.
- [6] Neil W Ashcroft, N David Mermin, and Sergio Rodriguez. Solid state physics, 1978.
- [7] Denis M Basko. Theory of resonant multiphonon raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 78(12) :125418, 2008.
- [8] DM Basko. Effect of inelastic collisions on multiphonon raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 76(8) :081405, 2007.
- [9] DN Basov, MM Fogler, A Lanzara, Feng Wang, Yuanbo Zhang, et al. Colloquium : graphene spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 86(3) :959, 2014.
- [10] Siham Benhabib. Vie et mort du pseudogap dans l'état normal du cuprate Bi2 Sr2 CaCu2 O8+ δ. PhD thesis, Université Sorbonne Paris Cité, 2016.
- [11] Stéphane Berciaud, Sunmin Ryu, Louis E Brus, and Tony F Heinz. Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene : Raman spectroscopy of freestanding monolayers. *Nano letters*, 9(1) :346–352, 2008.

- [12] Stéphane Berciaud, Marek Potemski, and Clément Faugeras. Probing electronic excitations in mono- to pentalayer graphene by micro magnetoraman spectroscopy. *Nano Lett.*, 14(8) :4548–4553, 2014.
- [13] JD Bernal. The structure of graphite. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 106(740) :749–773, 1924.
- [14] Andreas Betz. Diffusions électronique élastique et inélastique dans le graphene étudiées par le transport micro-onde et le bruit. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [15] P Blake, EW Hill, AH Castro Neto, KS Novoselov, D Jiang, R Yang, TJ Booth, and AK Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Let*ters, 91(6) :063124, 2007.
- [16] Kirill I Bolotin, KJ Sikes, Zd Jiang, M Klima, G Fudenberg, J Hone, Ph Kim, and HL Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9):351–355, 2008.
- [17] Francesco Bonaccorso, Z Sun, Ta Hasan, and AC Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 4(9):611–622, 2010.
- [18] E Burstein, A Pinczuk, and DL Mills. Inelastic light scattering by charge carrier excitations in two-dimensional plasmas : Theoretical considerations. *Surface Science*, 98(1-3) :451–468, 1980.
- [19] Herbert B Callen and Theodore A Welton. Irreversibility and generalized noise. *Physical Review*, 83(1):34, 1951.
- [20] Alessandro Cresti, Norbert Nemec, Blanca Biel, Gabriel Niebler, François Triozon, Gianaurelio Cuniberti, and Stephan Roche. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. Nano Research, 1(5):361–394, 2008.
- [21] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, S Sorgenfrei, K Watanabe, T Taniguchi, P Kim, KL Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10) :722–726, 2010.
- [22] Thomas P Devereaux and Rudi Hackl. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Reviews of modern physics*, 79(1) :175, 2007.

- [23] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Ado Jorio. Group theory : application to the physics of condensed matter. Springer Science & Business Media, 2007.
- [24] Orest Dubay and Georg Kresse. Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite layer and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(3) :035401, 2003.
- [25] LA Falkovsky. Phonon dispersion in graphene. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 105(2):397–403, 2007.
- [26] Ugo Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6) :1866, 1961.
- [27] Hootan Farhat, S Berciaud, M Kalbac, R Saito, TF Heinz, MS Dresselhaus, and J Kong. Observation of electronic raman scattering in metallic carbon nanotubes. *Physical review letters*, 107(15) :157401, 2011.
- [28] C Faugeras, S Berciaud, P Leszczynski, Y Henni, K Nogajewski, M Orlita, T Taniguchi, K Watanabe, C Forsythe, Philip Kim, et al. Landau level spectroscopy of electron-electron interactions in graphene. *Physical review letters*, 114(12) :126804, 2015.
- [29] Clément Faugeras, Mario Amado, Piotr Kossacki, Milan Orlita, Matthias Kühne, AAL Nicolet, Yu I Latyshev, and Marek Potemski. Magneto-raman scattering of graphene on graphite : Electronic and phonon excitations. *Physical review letters*, 107(3) :036807, 2011.
- [30] Clément Faugeras, Mario Amado, Piotr Kossacki, Milan Orlita, Mike Sprinkle, Claire Berger, WA De Heer, and Marek Potemski. Tuning the electronphonon coupling in multilayer graphene with magnetic fields. *Physical review letters*, 103(18) :186803, 2009.
- [31] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [32] Andrea C Ferrari, JC Meyer, V Scardaci, C Casiraghi, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, S Piscanec, Da Jiang, KS Novoselov, S Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18) :187401, 2006.

- [33] Guillaume Froehlicher and Stéphane Berciaud. Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering. *Physical Review B*, 91(20) :205413, 2015.
- [34] Yann Gallais. Diffusion Raman électronique dans les cuprates supraconducteurs. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2003.
- [35] Yann Gallais. Habilitation a diriger les recherche. 2015.
- [36] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature* materials, 6(3) :183–191, 2007.
- [37] MO Goerbig, J-N Fuchs, K Kechedzhi, and Vladimir I Fal'ko. Fillingfactor-dependent magnetophonon resonance in graphene. *Physical review letters*, 99(8) :087402, 2007.
- [38] Kalon Gopinadhan, Young Jun Shin, Rashid Jalil, Thirumalai Venkatesan, Andre K Geim, Antonio H Castro Neto, and Hyunsoo Yang. Extremely large magnetoresistance in few-layer graphene/boron-nitride heterostructures. *Nature communications*, 6, 2015.
- [39] F Guinea. Charge distribution and screening in layered graphene systems. *Physical Review B*, 75(23) :235433, 2007.
- [40] F Guinea, AH Castro Neto, and NMR Peres. Electronic states and landau levels in graphene stacks. *Physical Review B*, 73(24) :245426, 2006.
- [41] RR Haering. Band structure of rhombohedral graphite. *Canadian Journal* of *Physics*, 36(3) :352–362, 1958.
- [42] M Zahid Hasan and Charles L Kane. Colloquium : topological insulators. Reviews of Modern Physics, 82(4) :3045, 2010.
- [43] M Zahid Hasan, Su-Yang Xu, and Guang Bian. Topological insulators, topological superconductors and weyl fermion semimetals : discoveries, perspectives and outlooks. *Physica Scripta*, 2015(T164) :014001, 2015.
- [44] Eddwi H Hasdeo, Ahmad RT Nugraha, Mildred S Dresselhaus, and Riichiro Saito. Breit-wigner-fano line shapes in raman spectra of graphene. *Physical Review B*, 90(24) :245140, 2014.

- [45] William Hayes and Rodney Loudon. *Scattering of light by crystals*. Courier Corporation, 2012.
- [46] Felix Herziger, Patrick May, and Janina Maultzsch. Layer-number determination in graphene by out-of-plane phonons. *Physical Review B*, 85(23):235447, 2012.
- [47] Jason Horng, Chi-Fan Chen, Baisong Geng, Caglar Girit, Yuanbo Zhang, Zhao Hao, Hans A. Bechtel, Michael Martin, Alex Zettl, Michael F. Crommie, Y. Ron Shen, and Feng Wang. Drude conductivity of dirac fermions in graphene. *Phys. Rev. B*, 83 :165113, 2011.
- [48] EH Hwang and S Das Sarma. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Physical Review B*, 75(20) :205418, 2007.
- [49] Kohta Ishikawa and Tsuneya Ando. Optical phonon interacting with electrons in carbon nanotubes. Journal of the Physical Society of Japan, 75(8) :084713, 2006.
- [50] Ahmed Jellal and Bellati Malika. Fractional quantum hall states in graphene. International Journal of Geometric Methods in Modern Physics, 7(01) :143–164, 2010.
- [51] A Jorio, MS Dresselhaus, R Saito, and G Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene related systems, swiley, 2011.
- [52] Oleksiy Kashuba and Vladimir I. Fal'ko. Signature of electronic excitations in the raman spectrum of graphene. *Phys. Rev. B*, 80 :241404, 2009.
- [53] Oleksiy Kashuba and Vladimir I Fal'ko. Role of electronic excitations in magneto-raman spectra of graphene. New J. Phys., 14(10) :105016, 2012.
- [54] Y Kim, JM Poumirol, A Lombardo, NG Kalugin, T Georgiou, YJ Kim, KS Novoselov, AC Ferrari, J Kono, O Kashuba, et al. Measurement of filling-factor-dependent magnetophonon resonances in graphene using raman spectroscopy. *Physical review letters*, 110(22) :227402, 2013.
- [55] Mikito Koshino and Tsuneya Ando. Orbital diamagnetism in multilayer graphenes : Systematic study with the effective mass approximation. *Physical Review B*, 76(8) :085425, 2007.

- [56] P Kossacki, C Faugeras, M Kühne, M Orlita, AAL Nicolet, JM Schneider, DM Basko, Yu I Latyshev, and M Potemski. Electronic excitations and electron-phonon coupling in bulk graphite through raman scattering in high magnetic fields. *Physical Review B*, 84(23) :235138, 2011.
- [57] Rep Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. Reports on progress in physics, 29(1):255, 1966.
- [58] M Kühne, C Faugeras, P Kossacki, AAL Nicolet, M Orlita, Yu I Latyshev, and M Potemski. Polarization-resolved magneto-raman scattering of graphenelike domains on natural graphite. *Physical Review B*, 85(19) :195406, 2012.
- [59] Marcelo A Kuroda, J Tersoff, and Glenn J Martyna. Nonlinear screening in multilayer graphene systems. *Physical review letters*, 106(11) :116804, 2011.
- [60] Gr Landsberg. Naturwissenscha en, 1928, 16, 557–558;(b) gs landsberg and li mandelstam. Z. Phys, 50:769–780, 1928.
- [61] ZQ Li, Eric A Henriksen, Z Jiang, Zhao Hao, Michael C Martin, P Kim, HL Stormer, and Dimitri N Basov. Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy. *Nature Physics*, 4(7) :532–535, 2008.
- [62] Chun Hung Lui, Leandro M Malard, SukHyun Kim, Gabriel Lantz, François E Laverge, Riichiro Saito, and Tony F Heinz. Observation of layer-breathing mode vibrations in few-layer graphene through combination raman scattering. *Nano letters*, 12(11) :5539–5544, 2012.
- [63] G.D. Mahan. Many-Particle Physics. Physics of Solids and Liquids. Springer US, 1990.
- [64] 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, 2012.
- [65] Kin Fai Mak, Jie Shan, and Tony F Heinz. Electronic structure of few-layer graphene : experimental demonstration of strong dependence on stacking sequence. *Physical review letters*, 104(17) :176404, 2010.
- [66] LM Malard, MAA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5):51–87, 2009.

- [67] RM Martin and LM Falicov. Resonant raman scattering. In Light scattering in Solids I, pages 79–145. Springer, 1983.
- [68] J Maultzsch, S Reich, and C Thomsen. Double-resonant raman scattering in graphite : Interference effects, selection rules, and phonon dispersion. *Physical Review B*, 70(15) :155403, 2004.
- [69] Edward McCann. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Physical Review B*, 74(16) :161403, 2006.
- [70] Edward McCann and Mikito Koshino. The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in Physics*, 76(5):056503, 2013.
- [71] Dominik Metten, François Federspiel, Michelangelo Romeo, and Stéphane Berciaud. All-optical blister test of suspended graphene using micro-raman spectroscopy. *Physical Review Applied*, 2(5):054008, 2014.
- [72] M Mohr, J Maultzsch, E Dobardžić, S Reich, I Milošević, M Damnjanović, A Bosak, M Krisch, and C Thomsen. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering. *Physical Review B*, 76(3) :035439, 2007.
- [73] A Mooradian, FT Arecchi, and EO Schulz-Dubois. Laser handbook. Vol. 2North-Holland, Amsterdam, page 1409, 1972.
- [74] Alberto F Morpurgo. Ten years of nature physics : The abc of 2d materials. Nature Physics, 11(8) :625–626, 2015.
- [75] Marcin Mucha-Kruczyński, Oleksiy Kashuba, and Vladimir I Fal'ko. Spectral features due to inter-landau-level transitions in the raman spectrum of bilayer graphene. *Physical Review B*, 82(4) :045405, 2010.
- [76] AH Castro Neto, F Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern* physics, 81(1) :109, 2009.
- [77] AH Castro Neto and Francisco Guinea. Electron-phonon coupling and raman spectroscopy in graphene. *Physical Review B*, 75(4):045404, 2007.
- [78] AH Castro Neto and K Novoselov. New directions in science and technology : two-dimensional crystals. *Reports on Progress in Physics*, 74(8) :082501, 2011.

- [79] Christoph Neumann, Sven Reichardt, Marc Drogeler, Bernat Terrés, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Bernd Beschoten, Slava V Rotkin, and Christoph Stampfer. Low b field magneto-phonon resonances in singlelayer and bilayer graphene. *Nano letters*, 15(3) :1547–1552, 2015.
- [80] The An Nguyen, Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, and Hyeonsik Cheong. Excitation energy dependent raman signatures of aba-and abc-stacked few-layer graphene. *Scientific Reports*, 4:4630, 2014.
- [81] R Nicklow, N Wakabayashi, and HG Smith. Lattice dynamics of pyrolytic graphite. *Physical Review B*, 5(12) :4951, 1972.
- [82] Holger Bech Nielsen and Masao Ninomiya. The adler-bell-jackiw anomaly and weyl fermions in a crystal. *Physics Letters B*, 130(6) :389–396, 1983.
- [83] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [84] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, SVb Morozov, Da Jiang, MIc Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, and AAb Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065) :197–200, 2005.
- [85] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102(30) :10451-10453, 2005.
- [86] Diego Olego, A Pinczuk, AC Gossard, and W Wiegmann. Plasma dispersion in a layered electron gas : A determination in gaas-(alga) as heterostructures. *Physical Review B*, 25(12) :7867, 1982.
- [87] Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Yuanfeng Xu, Gang Ni, Rongjun Zhang, and Heyuan Zhu. Phonon transport properties of two-dimensional group-iv materials from ab initio calculations. *Physical Review B*, 94(24) :245420, 2016.
- [88] YU Peter and Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties. Springer Science & Business Media, 2010.

- [89] A. Pinczuk and G. Abstreiter. Light Scattering in Solids V, volume 66. Springer, 1989.
- [90] A Pinczuk and JM Worlock. Light scattering by two-dimensional electron systems in semiconductors. *Surface Science*, 113(1-3):69–84, 1982.
- [91] Simone Pisana, Michele Lazzeri, Cinzia Casiraghi, Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Andrea C Ferrari, and Francesco Mauri. Breakdown of the adiabatic born–oppenheimer approximation in graphene. *Nature materials*, 6(3):198–201, 2007.
- [92] PM Platzman. Incoherent scattering of light from anisotropic degenerate plasmas. *Physical Review*, 139(2A) :A379, 1965.
- [93] Yu. S. Ponosov, A. V. Ushakov, and S. V. Streltsov. Electronic raman scattering in graphite and single-layer and few-layer graphene. *Phys. Rev.* B, 91 :195435, 2015.
- [94] CV Raman and KS Krishnan. A new type of secondary radiation. , 121:501–502, 1928.
- [95] Sebastian Rémi, Bennett B Goldberg, and Anna K Swan. Charge tuning of nonresonant magnetoexciton phonon interactions in graphene. *Physical review letters*, 112(5) :056803, 2014.
- [96] Antoine Reserbat-Plantey, Laëtitia Marty, Olivier Arcizet, Nedjma Bendiab, and Vincent Bouchiat. A local optical probe for measuring motion and stress in a nanoelectromechanical system. *Nature nanotechnology*, 7(3):151–155, 2012.
- [97] R Saito, A Jorio, AG Souza Filho, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, and MA Pimenta. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance raman scattering. *Physical review letters*, 88(2) :027401, 2001.
- [98] S Samaddar, I Yudhistira, S Adam, H Courtois, and CB Winkelmann. Charge puddles in graphene near the dirac point. *Physical review letters*, 116(12) :126804, 2016.
- [99] Kentaro Sato, Jin Sung Park, Riichiro Saito, Chunxiao Cong, Ting Yu, Chun Hung Lui, Tony F Heinz, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Raman spectra of out-of-plane phonons in bilayer graphene. *Physical Review B*, 84(3) :035419, 2011.

- [100] B Sriram Shastry and Boris I Shraiman. Theory of raman scattering in mott-hubbard systems. *Physical review letters*, 65(8) :1068, 1990.
- [101] Hisanori Shinohara, Ashutosh Tiwari, Madhuri Sharon, and Maheshwar Sharon. Graphene : An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications. John Wiley & Sons, 2015.
- [102] Adolf Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. Naturwissenschaften, 11(43):873–875, 1923.
- [103] C Stampfer, F Molitor, D Graf, K Ensslin, A Jungen, C Hierold, and Ludger Wirtz. Raman imaging of doping domains in graphene on si o 2. Applied Physics Letters, 91(24) :241907, 2007.
- [104] Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes. *Physical review B*, 65(23) :235412, 2002.
- [105] Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando. Zone-boundary phonon in graphene and nanotube. Journal of the Physical Society of Japan, 77(4) :044703, 2008.
- [106] PH Tan, WP Han, WJ Zhao, ZH Wu, K Chang, H Wang, YF Wang, N Bonini, N Marzari, Nicola Pugno, et al. The shear mode of multilayer graphene. *Nature materials*, 11(4) :294–300, 2012.
- [107] C Thomsen and S Reich. Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24):5214, 2000.
- [108] Csaba Tőke, Paul E Lammert, Vincent H Crespi, and Jainendra K Jain. Fractional quantum hall effect in graphene. *Physical Review B*, 74(23) :235417, 2006.
- [109] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [110] Peter Weber, J Guttinger, Ioannis Tsioutsios, DE Chang, and Adrian Bachtold. Coupling graphene mechanical resonators to superconducting microwave cavities. *Nano letters*, 14(5) :2854–2860, 2014.
- [111] LM Woods and GD Mahan. Electron-phonon effects in graphene and armchair (10, 10) single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 61(16) :10651, 2000.

- [112] Su-Yang Xu, Ilya Belopolski, Nasser Alidoust, Madhab Neupane, Guang Bian, Chenglong Zhang, Raman Sankar, Guoqing Chang, Zhujun Yuan, Chi-Cheng Lee, et al. Discovery of a weyl fermion semimetal and topological fermi arcs. *Science*, 349(6248) :613–617, 2015.
- [113] Jun Yan, Sarah Goler, Trevor D Rhone, Melinda Han, Rui He, Philip Kim, Vittorio Pellegrini, and Aron Pinczuk. Observation of magnetophonon resonance of dirac fermions in graphite. *Physical review letters*, 105(22) :227401, 2010.
- [114] Jun Yan, Erik A Henriksen, Philip Kim, and Aron Pinczuk. Observation of anomalous phonon softening in bilayer graphene. *Physical review letters*, 101(13) :136804, 2008.
- [115] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Philip Kim, and Aron Pinczuk. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Physical review letters*, 98(16) :166802, 2007.
- [116] 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. *Physical Review B*, 80(12) :125422, 2009.
- [117] YuMeng You, ZhenHua Ni, Ting Yu, and ZeXiang Shen. Edge chirality determination of graphene by raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 93(16) :163112, 2008.
- [118] A Zawadowski and M Cardona. Theory of raman scattering on normal metals with impurities. *Physical Review B*, 42(16) :10732, 1990.
- [119] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065) :201–204, 2005.