

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE**

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Antoine RESERBAT-PLANTEY**

Thèse dirigée par **Vincent BOUCHIAT** et  
codirigée par **Nedjma BENDIAB**

préparée au sein de l'**Institut Néel, CNRS/UJF**  
dans l'**École Doctorale de Physique, Grenoble**

**Nanosystèmes graphitiques :**  
*cavités optiques ajustables et*  
*détection spectrale des contraintes*  
*dans un nanorésonateur mécanique*

Soutenue le 22/11/2012 à Grenoble

Composition du jury :

**Philippe PONCHARAL** (Rapporteur)

LPMCN. Université Lyon I - CNRS

**Christophe VOISIN** (Rapporteur)

LPA. ENS Paris

**Adrian BACHTOLD** (Examineur)

ICFO - Barcelona

**Denis BASKO** (Examineur)

LPMMC - UJF Grenoble - CNRS

**Stéphane BERCIAUD** (Examineur)

IPCMS. Université de Strasbourg - CNRS

**Joël CHEVRIER** (Président du jury)

Institut Néel. UJF Grenoble - CNRS

**Nedjma BENDIAB** (Co-directrice de thèse)

Institut Néel. UJF Grenoble - CNRS

**Vincent BOUCHIAT** (Directeur de thèse)

Institut Néel. UJF Grenoble - CNRS





*à Sophie.*



## *Remerciements*

Trois années pour acquérir un « permis de chercher » en autonomie : voici ce que représente pour moi cette thèse. J'ai appris à avancer dans la recherche en étant guidé, épaulé, encadré. Je voudrais donc remercier toutes celles et ceux qui ont contribué, chacun(e) à leur manière, à ce parcours pour accéder au « permis de chercher ».

Je remercie tout d'abord Alain Schuhl et Hervé Courtois, respectivement directeurs de l'Institut Néel et du département Nano, précédés de Alain Fontaine et Joël Cibert. Ils ont su instaurer un cadre de travail favorisant l'énergie et l'envie de participer collectivement à la recherche scientifique.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury de thèse, à commencer par Joël Chevrier, qui a accepté de présider ce jury, ainsi que Christophe Voisin et Philippe Poncharal, qui en ont été les rapporteurs. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Adrian Bachtold, Denis Basko et Stéphane Berciaud qui ont contribué à ce jury en tant qu'examineurs.

J'ai effectué ma thèse au département Nano de l'institut Néel, sous la direction de Nedjma Bendiab et Vincent Bouchiat. Un grand merci à toi Nedjma, pour tout ce que tu m'as appris, depuis mon premier stage avec toi jusqu'aux dernières heures avant le grand oral. Je te remercie de ton soutien et de m'avoir fait partager tes connaissances, créant ainsi une ambiance de travail dynamique et motivante. Vincent, merci de m'avoir donné le goût des parallèles et connexions entre les différents champs de la physique (ou des arts). Ton raisonnement fluide, ton intelligence et ta curiosité (jusque dans les moindres détails) qui ne s'appliquent pas seulement aux sciences, m'ont guidé et m'ont grandement influencé tout au long de cette thèse et je t'en suis très reconnaissant. J'ai eu la chance de faire ma thèse dans ce laboratoire avec vous. Je suis d'autant plus chanceux que j'ai eu l'occasion d'interagir avec Laëtitia Marty et Olivier Arcizet, qui ont su me faire profiter de leurs grandes connaissances de la physique. Laëtitia et Olivier, travailler avec vous est à la fois, reposant et explosif (je ne crois pas pouvoir être plus clair). Un grand merci donc à vous, « quatre mousquetaires », dont la gentillesse et la bienveillance ont permis trois années d'échanges passionnants.

Dans le désordre, je veux remercier un certain nombre de personnes à l'Institut Néel : Romain Maurand, mon grand frère de la recherche, Matias Urdampilletta et Romain Vincent alias Sgt (on avait dit qu'on mettrait une formule en commun dans nos thèses et j'ai trouvé : « merci »), Nicolas Roch qui m'a gentiment chauffé la place à son bureau, Wolfgang Wernsdorfer pour ces discussions fascinantes à des heures parfois tardives, Edgar Bonnet pour ses réponses souvent plus précises que mes questions, Raoul Piquereel (100% plaisir), Manuel-RamanPez Lopes, Arnaud Ralko pour bien plus que les pauses café-musique, Signe Seidelin pour son enthousiasme et, Caterina Tomba (il camélia i il dromedario), Arnaud Gloppe (Rude boy), Eva Dupont-Ferrier (Raman express), Dipankar Kalita grâce auquel je possède un timbre à l'effigie de Raman, Johann Coraux pour tous les moments qu'il m'a consacrés, Adrien Allain et Zheng Han alias Vitto avec lesquels j'ai découvert la Belgique, ainsi que Pierre Mallet et son accent corse et bien sûr Oriane Mollet. Je remercie tous les membres de l'équipe hybride qui continuent leurs travaux : Hadi Arjmandi-Tash, Amina Kimouche, Fabien Jean, John Landers, Yani Chen, et en particulier Cornelia Schwarz à laquelle je souhaite « bon vent », sans oublier Aurélien Kuhn, Sven Rohr, et pas seulement pour ses chemises, Pierre Verlot pour ses conseils et ses remarques lors de mes répêts.

Je remercie également Bernard Barbara pour toutes ces discussions et propositions de manips,

---

Frank Balestro pour bien plus que le « ça va » matinal, Andrea Candini, Jean-Pierre Cleuziou, Shubadeep Datta, Oksana Gaier, Marc Ganzhorn, Jarno Jarvinen, Viet Nguyen, Christophe Thirion et Stefan Thiele.

Un immense merci à Olivier Buisson. Tuteur de thèse, c'est une lourde responsabilité quand on pense à toutes ces discussions qu'on a pu avoir, et qui m'ont ouvert les yeux sur de nombreux champs de la physique. Merci à Christophe Blanc et Olivier Bourgeois pour avoir permis d'étendre ces travaux à d'autres systèmes non graphitiques. Merci également à Benoît Chabaud. Ta réflexion sur l'enseignement est source d'inspiration, et j'ai bien profité d'avoir été ton filleul durant mon monitorat.

Je n'oublie pas Patrick Belmain, Thierry Crozes, Laurent Del Rey, Didier Dufeu et sa grosse caisse, Eric Eyraud, Véronique Fauvel, Bruno Fernandez, Thierry Fournier, Sabine Gadal, Richard Haettel, Christophe Hoarau, Louise Infuso, Julien Jarreau et sa grosse caisse également, David Jeguso, Marielle Lardato, Daniel Lepoittevin, Mathilde Mauro, Julien Michel, Jean François Motte, Sebastien Pairis et Valérie Reita. J'ai appris, à votre contact, que ce soit autour des manips, à l'atelier ou dans les bureaux, à observer comment fonctionne un laboratoire de recherche, et je vous en remercie.

Je souhaite également remercier les chimistes avec lesquels j'ai collaboré : Mario Ruben et Svetlana Klyatskaya. Je remercie également Pascal Vincent, Alessandro Siria, Philippe Poncharal (encore) pour avoir rendu possibles les mesures sur les nanofils. Je remercie également Richard Martel et son équipe qui m'ont fait un accueil fort agréable l'été 2010. Je suis aussi reconnaissant à Hélène Bouchiat, Sophie Guéron et Chuan Li d'avoir donné vie à un riche projet. Merci également à Gilles Frapper, Sylvie Pautrot et Christiane Jaouen. Je remercie aussi Marco Saitta pour ta gentillesse, ta disponibilité et ta passion pour la physique. Ces discussions théoriques furent pour moi très constructives. Merci également à Paola Gava, avec laquelle j'ai eu la chance de travailler sur des projets théoriques.

Mais la vie au laboratoire est dépendante de celle qui se déroule hors-les-murs. Je remercie donc tous les amies et amis qui ont été là pendant ces trois années. Un grand merci donc à Flo, Matthieu, Lauriane, Caro, Antoine, Ségo, Xavier D., Orianne, Xavier F, Marie R., Yves, Cynthia, Marie A., Martin, Cyril, Régine, Alix, Mandoue, Marion Bi., Marie-Laure, Delphine, Marion Bu., Olivier, Amandine, Patou, Doudou, Pascal(e)s, Cheryl, Diaf, Jacques, Sylvie, Bertrand, Isabelle, Diane, Dimitri, Anaïs, Alexia, Patrick, Fabien, Véronique, Adrien, Julie C., Clément, Christelle, Nathalie, Audrey, Dave, Val, Clovis, Julie D., . . . Je remercie également mon frère qui m'a beaucoup soutenu, ainsi que mes parents.

Enfin, un merci bien trop modeste à toi, Sophie.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Réponse Raman de systèmes graphitiques</b>	<b>13</b>
1.1 Signature Raman de systèmes carbonés hybridés $sp^2$	15
1.1.1 La diffusion par les phonons optiques parmi les processus d'interaction lumière-matière	15
1.1.2 Processus Raman et intensité du faisceau diffusé	16
1.1.3 Structure électronique du graphène et des nanotubes de carbone	18
1.1.4 Règles de sélection	19
1.1.5 Diffusion Raman résonnante	20
1.1.6 Caractéristiques d'un spectre Raman de systèmes graphitiques	21
1.2 Dispositif expérimental : cartographie Raman	30
1.2.1 Principe expérimental	30
1.2.2 La cartographie Raman dans la bibliographie	32
1.3 Défauts dans le graphène CVD	34
1.3.1 Déterminer la densité et la nature des défauts	34
1.3.2 Illustration expérimentale : défauts dans une membrane continue de graphène CVD	35
1.4 Rôle de la température sur la réponse Raman	37
1.4.1 Réponse Stokes et anti-Stokes	37
1.4.2 Effet sur la fréquence des bandes Raman	38
1.4.3 Illustration expérimentale : nanotube de carbone en régime de saturation	40
1.5 Effets du transfert de charge sur la réponse Raman du graphène et des nanotubes	44
1.5.1 Contexte et bibliographie	45
1.5.2 Illustration expérimentale du couplage electron-phonon dans un transistor à nanotube de carbone	46
1.6 Effet des contraintes mécaniques sur la réponse Raman	48
1.6.1 Cas du graphène	48
1.6.2 Illustration expérimentale : graphène déposé sur un réseau de nano-piliers	52
1.6.3 Illustration expérimentale : gradient de contraintes dans un résonateur en diamant	61
1.7 Conclusion du chapitre	62
<b>2 Membranes auto-supportées en graphène multicouche semi-transparent</b>	<b>65</b>
2.1 Manipulation d'un levier à base de graphène	67
2.1.1 Elaboration du dispositif	67
2.1.2 Description du dispositif	70
2.1.3 Dispositif expérimental : actuation électrostatique de la membrane	72
2.2 Franges de Fizeau dans une cavité optique	77
2.2.1 Le graphène multicouche comme membrane semi-transparente	77
2.2.2 Dispositif expérimental : cartographie optique	87
2.2.3 Observations expérimentales du système d'interférences	88
2.3 Détection optique du mouvement d'une membrane de graphène multicouche	91
2.3.1 Détection interférométrique	91
2.3.2 Force électrostatique modulable	93



2.3.3	Rôle du dopage électronique initial de la membrane . . . . .	95
2.3.4	Calibration de l'actuation électrostatique en régime quasi-statique . . . . .	96
2.4	Conclusion du chapitre . . . . .	98
<b>3</b>	<b>Cavités optiques à base de graphène</b>	<b>101</b>
3.1	Système hybride graphène-molécule magnétique . . . . .	108
3.1.1	Le graphène comme substrat pour une exaltation du signal Raman d'un aimant moléculaire déposé à sa surface . . . . .	109
3.1.2	Interaction d'une molécule magnétique avec une feuille de graphène : approche <i>ab initio</i> . . . . .	114
3.2	Une plateforme interférométrique pour la détection de molécules . . . . .	117
3.2.1	Franges de Fizeau des raies Raman . . . . .	118
3.2.2	Contrôle électrostatique de la réponse Raman de la molécule . . . . .	126
3.3	Influence de l'augmentation de la puissance laser sur la cavité optique . . . . .	128
3.3.1	Pseudo-franges pour la fréquence de la bande G . . . . .	129
3.3.2	Effets thermiques et déformation du système interférentiel avec la puissance laser . . . . .	130
3.3.3	Distribution de la température le long de la membrane sous éclairage laser . . . . .	132
3.3.4	Réponse Raman anti-Stokes : effets thermiques à deux échelles . . . . .	135
3.3.5	Expérience Raman à deux lasers : pompe thermique et sonde Raman . . . . .	139
3.4	Conclusion du chapitre . . . . .	143
<b>4</b>	<b>Détection optique des contraintes et du mouvement d'une membrane suspendue à base de graphène</b>	<b>145</b>
4.1	Sonder les contraintes mécaniques en régime statique et quasi-statique . . . . .	150
4.1.1	Cartographie des contraintes mécaniques le long de la membrane au repos . . . . .	150
4.1.2	Réponse Raman de la membrane en régime quasi-statique . . . . .	152
4.2	Description théorique d'un nano-résonateur en régime dynamique . . . . .	155
4.2.1	Equation du mouvement . . . . .	155
4.2.2	Cas général d'une membrane simplement encastree . . . . .	157
4.3	Détection de la résonance mécanique d'un levier à base de graphène par une méthode interférométrique . . . . .	158
4.3.1	Dispositif expérimental : détection synchrone de la position du résonateur . . . . .	158
4.3.2	Autocalibration de l'actuation . . . . .	160
4.3.3	Détection des modes harmoniques . . . . .	162
4.3.4	Observation de non-linéarités mécaniques . . . . .	162
4.3.5	Propriétés mécaniques d'une membrane de graphène multicouche à basse température . . . . .	166
4.3.6	Effet de l'augmentation de la puissance laser . . . . .	169
4.3.7	Réponse Raman du système en fonction de la puissance laser et de la température du cryostat . . . . .	171
4.4	Mesure spectroscopique des contraintes dynamiques dans une membrane à base de graphène . . . . .	175
4.4.1	Mesurer les contraintes dynamique en spectroscopie Raman dans un résonateur microscopique . . . . .	175
4.4.2	Dispositif expérimental : synchronisation du mouvement et de la réponse Raman . . . . .	177
4.4.3	Interprétation des résultats expérimentaux . . . . .	180
4.5	Conclusion de ce chapitre . . . . .	182
<b>5</b>	<b>Détection optique du mouvement et des contraintes mécaniques dans un résonateur 1D</b>	<b>185</b>
5.1	Nanofil de carbure de silicium : résonateur 1D suspendu dans le vide . . . . .	188
5.1.1	Mise en oeuvre expérimentale . . . . .	188
5.1.2	Réponse Raman des contraintes mécaniques dynamiques . . . . .	190
5.2	Détection et caractérisation Raman de la résonance d'une nanopoutre en silicium . . . . .	194
5.2.1	Description et caractérisation du système . . . . .	194
5.2.2	Détection de la résonance d'un dispositif sur puce par spectroscopie Raman . . . . .	195

---

5.3	Mesure de la réponse statique et dynamique d'un résonateur à base de nanotube de carbone . . . . .	197
5.3.1	Descriptions de nanotubes de carbone suspendus dans le vide . . . . .	197
5.3.2	Détection Raman de la vibration d'un nanotube de carbone suspendu . . . . .	201
5.3.3	Déformations minimales : mouvement Brownien d'un nanotube de carbone suspendu . . . . .	207
5.4	Conclusion du chapitre . . . . .	211
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>213</b>
<b>A</b>	<b>Fabrication des échantillons</b>	<b>247</b>
A.1	Membranes suspendues de graphène multicouche . . . . .	247
A.1.1	Exfoliation micro-mécanique . . . . .	248
A.1.2	Lithographie . . . . .	248
A.1.3	Gravure . . . . .	248
A.1.4	Séchage . . . . .	249
A.2	Graphène déposé sur un réseau de nano-piliers de SiO <sub>2</sub> . . . . .	250
A.3	Transistor à nanotube de carbone . . . . .	250
<b>B</b>	<b>Mesures complémentaires</b>	<b>255</b>
B.1	Chapitre 1 . . . . .	255
B.2	Chapitre 3 . . . . .	257
B.3	Chapitre 5 . . . . .	257
<b>C</b>	<b>Illustration géométrique du critère de Brossel</b>	<b>259</b>
<b>D</b>	<b>Microscopie confocale et fabrication d'une enceinte à vide</b>	<b>261</b>
<b>E</b>	<b>Brève introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT)</b>	<b>267</b>



# Introduction générale

Notre environnement proche et sensoriel, ainsi que les principes physiques qui le gouverne, peut être décrit en grande partie par des phénomènes ondulatoires. De la lumière au son, en passant par l'électricité, les télécommunications, la chaleur ou les battements de coeur : les ondes électromagnétiques, acoustiques ou thermiques sont omniprésentes. En les confinant dans une cavité (entre deux miroirs, dans une caisse de résonance, dans un circuit électrique LC, etc), il en résulte des ondes stationnaires dont l'observation, parfois plus facile, renseigne à la fois sur la cavité et l'onde elle-même. Dans ce travail de thèse, je m'intéresse tout particulièrement aux ondes stationnaires en mécanique et en optique, dont les premières observations remontent au XVIII<sup>ème</sup> et XIX<sup>ème</sup> siècles.

## Expériences de Wiener et Chladni : visualiser des ondes stationnaires dans une cavité

L'expérience d'Otto Wiener au XIX<sup>ème</sup> siècle [287] est l'une des premières visualisations d'ondes lumineuses stationnaires formées entre une lame semi-transparente et un miroir. Wiener utilise alors une émulsion photographique, noirissant quand le champ électrique est fort, comme révélateur pour visualiser les ondes stationnaires (cf. figure 1) . Outre l'intérêt fondamental dans la compréhension de la nature ondulatoire de la lumière, cette expérience démontre la possibilité de détecter de faibles variations d'épaisseur de la cavité optique (inférieures à  $\lambda$ ).

Il existe un analogue acoustique à l'expérience de Wiener. Au cours d'une expérience devenue célèbre, Ernst Chladni [67] a montré au XVIII<sup>ème</sup> siècle comment visualiser les noeuds de vibration d'un violon (cf. figure 2). Cette expérience marque le début de la standardisation de la lutherie,

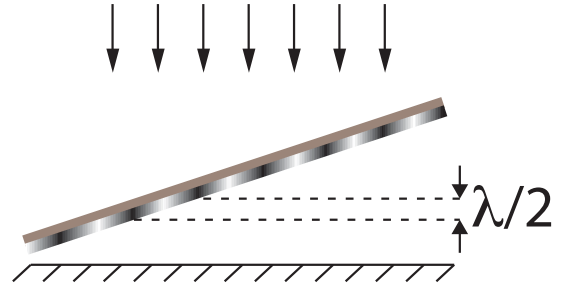


FIGURE 1: **Visualisation des ondes lumineuses stationnaires : expérience de Wiener (1890).** Un miroir est éclairé par une lumière monochromatique ( $\lambda$ ) en incidence normale. Un film semi-transparent (épaisseur  $e \sim \lambda/20$ ) recouvert d'une émulsion photographique, est incliné entre la source lumineuse et le miroir. Cette émulsion réagit et noircit dans les zones de fort champ électrique, et la plaque photographique présente alors des raies noircies séparées verticalement de  $\lambda/2$ , correspondantes aux ventres du champ électrique à la surface du film. C'est l'une des premières mises en évidence expérimentales d'ondes stationnaires en optique [287].

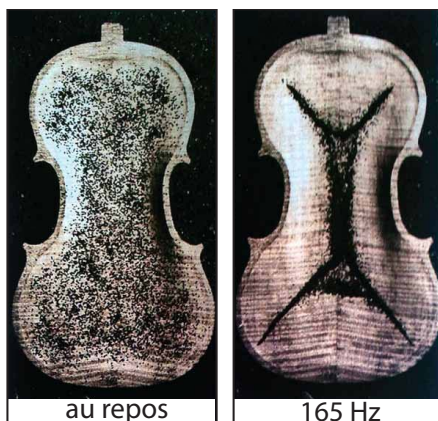


FIGURE 2: *Expérience de Chladni [67]. Photographies de la caisse de résonance d'un violon dans laquelle une poudre est déposée de manière homogène (gauche). À la résonance mécanique (droite), les grains sont déplacés vers les zones de faible amplitude d'oscillation (noeuds), permettant la visualisation du profil du mode mécanique. Figure re-travaillée à partir [120].*

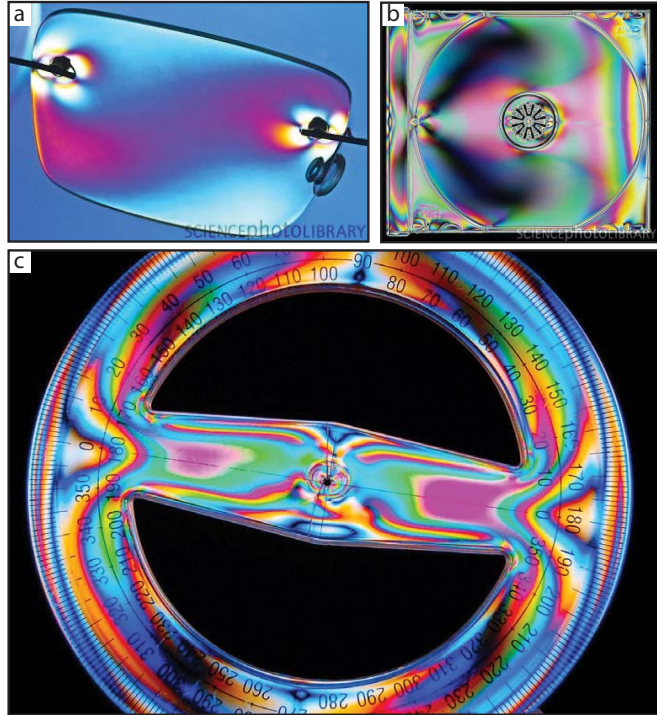
en analysant comment travailler le bois pour améliorer l'acoustique d'un violon. Chladni utilise de petits grains (sel ou poudre noire) déposés au fond de la caisse du violon, comme révélateurs de l'onde acoustique stationnaire. En mouvement, les grains se déplacent vers les zones de moindre amplitude, permettant de visualiser les noeuds de vibrations de l'onde acoustique stationnaire. Plus généralement, l'expérience de Chladni offre une image indirecte de la déformation d'un résonateur plan, permettant de relier le profil de déformation à la forme du résonateur. Cette déformation est souvent accompagnée de contraintes mécaniques localisées qui dépendent de la nature même du matériau. La visualisation des contraintes mécaniques permet alors d'analyser les structures et les géométries les plus performantes, réduisant les zones contraintes, ou les renforçant pour prévenir de la fracture.

## Expérience de Brewster : visualisation optique des contraintes mécaniques

Au début du XIX<sup>ème</sup> siècle, David Brewster [47] réalise expérimentalement que les contraintes mécaniques induisent une anisotropie locale de l'indice optique du matériau. Cette anisotropie peut être détectée en lumière polarisée : c'est le principe de la photoélasticimétrie (cf. figure 3). On éclaire alors l'objet étudié qui est placé entre un polariseur et un analyseur. Les contraintes mécanique  $\sigma$  imposent alors des conditions sur la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau lumineux transmis par l'analyseur ( $\sigma \propto \lambda$ ) [47, 45]. C'est pourquoi on observe des franges isochromatiques (franges d'interférences) correspondant à des régions de mêmes contraintes (cf. figure 3). En un sens, l'expérience de Brewster peut être complémentaire à celle de Chladni, mesurant les contraintes mécaniques associées à la déformation d'un résonateur mécanique. Néanmoins, l'expérience de Brewster n'est pas toujours compatible avec des objets dont les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde de la lumière, ou intégrés à une cavité optique.

Cette thèse propose de réaliser un système de taille nanométrique, couplant un résonateur mécanique à une cavité optique. Dans ce contexte, dans quelle mesure les expériences de Wiener et Chladni se transposent à l'échelle du nanomètre (ou de  $\lambda$ ) ? Quels marqueurs peuvent alors être utilisés pour visualiser des phénomènes d'ondes stationnaires à une échelle proche de la longueur d'onde de la lumière ? Quelles alternatives à l'expérience de Brewster peuvent être appliquées à ces

FIGURE 3: *Visualisation des contraintes par photoélasticimétrie : expérience de Brewster.* Les contraintes mécaniques peuvent induire une anisotropie optique. L'indice de réfraction dépend alors de l'orientation de la polarisation de la lumière (biréfringence). En lumière polarisée, on observe des lignes isochromatiques, correspondant à une région de même contrainte mécanique [47]. Que ce soit au niveau de la fixation des verres de lunettes (a), de l'injection du plastique dans un boîtier de CD (b) ou dans un rapporteur (c), les contraintes mécaniques sont rarement uniformes dans ces objets (crédits [www.sciencephoto.com](http://www.sciencephoto.com)).



nanosystèmes pour visualiser et quantifier les contraintes mécaniques? Ces différentes questions, au coeur de cette thèse, sont fortement liées à la dimension des systèmes étudiés, nécessitant de définir les spécificités de la mécanique et de l'optique à l'échelle du nanomètre.

## La mécanique à l'échelle du nanomètre

En réduisant la taille et la masse d'un résonateur sa fréquence de résonance  $\omega$  augmente. Des phénomènes parfois silencieux à grande échelle, deviennent prépondérants à l'échelle du nanomètre (interactions avec l'environnement, effets de surface, processus de dissipation, confinement, effets thermiques, vibrations quantifiées). Les micro-résonateurs<sup>1</sup> mécaniques ont été intensivement étudiés depuis une quarantaine d'années, et plus particulièrement depuis les années 2000 [77] avec l'apparition des nanorésonateurs mécaniques, dont les dimensions sont inférieures au micron. Ces systèmes possèdent des débouchés au niveau industriel (capteurs inertiels, composants de circuits électroniques hautes fréquences, ou encore sondes de faibles forces, thermomètres, etc), et représentent aussi un outil pour sonder i) les effets quantiques apparaissant quand  $\hbar\omega > k_B T$  (qualification de l'oscillateur harmonique mécanique [62], mémoire mécanique, fluctuations de point zéro, quantification de la conductance thermique, etc), ainsi que ii) le comportement fondamental des résonateurs mécaniques (dissipation, contraintes mécaniques, mouvement Brownien).

La nanomécanique rassemble l'étude de ces systèmes. Son développement passe bien entendu par la compréhension de la physique à cette échelle, mais également par le choix de *matériaux performants*, ainsi que par des *dispositifs expérimentaux* convertissant le déplacement du résonateur mécanique en un signal observable (courant électrique, flux lumineux, etc). Dans ce contexte, les

1. Résonateur mécanique de la taille du micron ou de la dizaine de microns.

systèmes graphitiques (carbone hybridé  $sp^2$ ) possèdent des propriétés mécaniques, électroniques et optiques qui en font des candidats de choix pour la nanomécanique.

## Systèmes graphitiques, candidats de choix pour la nanomécanique

Le carbone est l'un des rares éléments chimiques dont l'histoire s'étend de la préhistoire au XXI<sup>ème</sup> siècle. Historiquement, son utilisation passe par l'écriture (graphite vient du grec  $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\iota\nu$  : écrire), la métallurgie (production d'acier), la production d'énergie (charbon), et dans une autre mesure par la datation radioactive ( $C^{14}$ ), la chimie organique, etc. Alors que le graphite et le diamant sont familiers, de nouvelles formes du carbone ont été mises en évidence dans les trente dernières années. Les fullerènes, isolés en 1985 [157], précèdent les nanotubes de carbone découverts en 1991 [135], tandis que les premières expériences utilisant le graphène voient le jour en 2004 [200, 300, 38]. Ces récentes découvertes, chronologiquement inversées par rapport à la dimension de ces objets, jalonnent le développement des technologies à base de carbone.

Le graphène, monocouche d'atomes de carbone agencés selon un réseau cristallin en nid d'abeille, est rapidement devenu un matériau phare étudié au laboratoire, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Avec une mobilité électronique cent fois supérieure à celle du silicium [300], le graphène est un candidat de choix pour l'électronique ultra-rapide. Ses propriétés mécaniques [165], ainsi que celles des nanotubes de carbone [156], surpassent de loin les autres matériaux (module d'Young  $E \sim 1$  TPa). Ainsi, le graphène est environ dix mille fois plus résistant à la rupture que le silicium, et aussi rigide que le diamant.

Il peut être intéressant de transposer à l'échelle macroscopique les propriétés mécaniques du graphène. En construction civile, il est souvent difficile de fabriquer un surplomb, comme l'avancée suspendue d'un toit, ou bien encore l'aile d'un avion. La principale raison provient des propriétés mécaniques intrinsèques des matériaux utilisés (acier, aluminium, bois, verre). Le cas du centre d'art KKL de Lucerne, imaginé par l'architecte Jean Nouvel, illustre tout à fait ce type de surplomb (cf. figure 4 a) qui atteint ici une longueur remarquable grâce à l'utilisation de matériaux et d'une structure innovante mo-

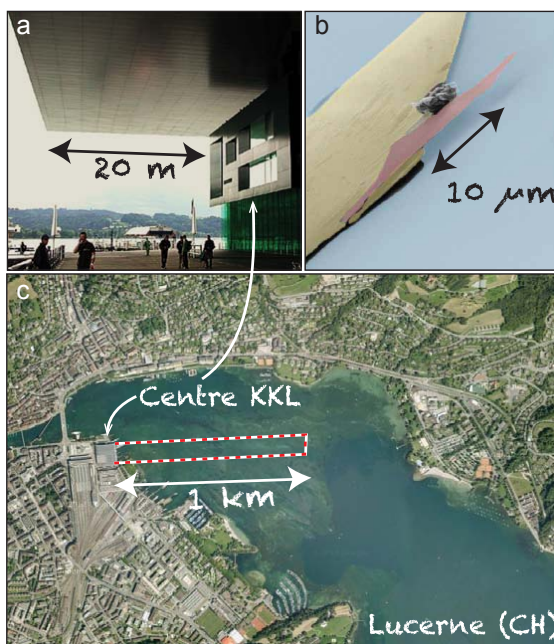


FIGURE 4: *Mise à l'échelle des propriétés mécaniques du graphène. a : Avancée du toit du centre KKL à Lucerne (Jean Nouvel). b : Micrographie électronique d'une membrane suspendue (rouge) en graphène multicouche (épaisseur  $\sim 10$  nm) présentée dans cette thèse. c : Image satellite de la ville de Lucerne. Les traits pointillés représentent l'avancée qu'aurait le toit du centre d'art KKL, en conservant le rapport d'aspect du graphène présenté dans la figure b.*

délinée par informatique<sup>2</sup>. On peut alors se demander quel est le comportement d'une feuille de graphène (ou graphène multicouche) formant ce même type de surplomb (*ie.* membrane suspendue dans le vide et tenue d'un seul côté, montré à la figure 4 **b**). La flèche  $f$  (variation de position à l'extrémité libre) d'une structure simplement encastrée de masse  $m$ , et de rapport d'aspect  $L/e$  (longueur/épaisseur) s'écrit comme :  $f \propto \frac{m}{E} \left(\frac{L}{e}\right)^4$ . Malgré un fort rapport d'aspect ( $\frac{L}{e} \sim 10^3 - 10^4$ ), la flèche d'une membrane suspendue de graphène monocouche (ou multicouche) reste limitée par le faible rapport de la masse<sup>3</sup> sur le module d'Young ( $\frac{m}{E} (\text{kg.Pa}^{-1}) \sim 10^{-28} - 10^{-27}$ ). En transposant les propriétés du graphène à une échelle macroscopique, le surplomb du toit du centre d'art KKL de Lucerne aurait des proportions encore plus exceptionnelles (cf. figure 4). Cet exemple illustre en quoi les structures nanométriques graphitiques ne sont pas une simple mise à l'échelle au milliardième de mètre d'objets de tailles macroscopiques, mais des systèmes originaux possédant des propriétés mécaniques hors du commun.

### Résonateurs mécaniques à base de nanotubes

Les premières expériences de Treacy *et al.* [272] en 1996 sur les nanotubes de carbone révèlent, par l'analyse du mouvement thermique de nanotube multiparois, un module d'Young inégalé de l'ordre de 1.8 TPa. Trois ans plus tard, les travaux de Poncharal *et al.* [224] aboutissent à l'élaboration d'un résonateur en nanotube de carbone. Le mouvement du nanotube excité électrostatiquement est suivi par microscopie électronique en transmission (cf. 5). En 2002, les expériences de Purcell *et al.* [227] utilisent l'émission de champ électrique pour détecter la résonance d'un nanotube de carbone simplement encastré, chargé et excité électrostatiquement<sup>4</sup>. Les travaux de Sazonova *et al.* [248] en 2004 proposent une actuation et une détection électrique hétérodyne du mouvement d'un résonateur à nanotube doublement encastré, qui est intégré à un micro-circuit électrique. Cette technique de détection hétérodyne, aussi appelée "mixing current", est basée sur la réponse électrique d'un nanotube soumis à une force électrostatique légèrement désaccordée par rapport à la tension oscillante aux bornes du nanotube. Cette technique a l'avantage d'être compatible avec des mesures à basses températures (4 K), permettant d'atteindre des gammes de sensibilité meilleure que la masse d'un atome [63, 161], ou à très basses températures (cryostat à dilution, 40 mK) mettant en avant le couplage entre la mécanique et le transfert séquentiel d'électrons dans le nanotube [162, 261].

### Résonateurs mécaniques en graphène

Le premier résonateur mécanique en graphène voit le jour en 2007, grâce aux travaux d'une équipe de l'université de Cornell [50] (cf. figures 2.2 et 4.1). Ces expériences proposent deux approches pour mettre en mouvement le résonateur. La première est une actuation électrostatique, similaire à celle introduite précédemment [248], tandis que la seconde fait appel aux propriétés optiques et thermoélastiques du graphène couplé à une cavité optique. La membrane de graphène étant suspendue au-dessus d'un substrat réfléchissant formant une cavité optique, l'intensité du

2. Pour compléter l'anecdote, cette structure en cuivre est structurée par des lamelles verticales en forme de nid d'abeille pour rigidifier l'ensemble, ce qui n'est pas sans rappeler - à une toute autre échelle - la structure du graphène.

3. On prend le cas d'une membrane de dimensions 10 nm x 10 μm x 10 μm.

4. Le terme de nanorésonateur électromécanique (NEMS) est utilisé pour décrire un résonateur mécanique intégré à un circuit électrique.



premier laser est modulée dans le temps pour créer un cycle de compression-extension mettant la membrane en mouvement. La détection du mouvement est effectuée par un second laser (d'énergie différente) grâce à une détection interférométrique de la lumière réfléchie (cf. figure 4.1). Ainsi, le premier résonateur mécanique en graphène peut être considéré comme un NEMS ("nanoelectromechanical system"), ou un NOMS ("nano-optomechanical system"). Très rapidement, cette technique d'actuation et de détection optique a été mise à profit sur des résonateurs en graphène épitaxié sur carbure de silicium [251], ou en graphène syntéthisé par CVD<sup>5</sup>, permettant une fabrication à grande échelle [298]. En 2008, Garcia-Sanchez *et al.* [114] ont montré la possibilité de visualiser directement la déformation d'un résonateur en graphène (cf. figure 5) par microscopie à force atomique. Un an plus tard, une équipe de l'université de Columbia [64] montre que le coefficient de qualité ( $Q = \omega/\Delta\omega$ ) de résonateurs en graphène augmente fortement en diminuant la température ( $Q \sim 14000$ , à  $T = 5$  K), tandis que des effets d'expansion thermique peuvent modifier la fréquence de résonance d'une feuille de graphène doublement encastrée [253]. Une méthode de détection radio-fréquence du mouvement de la membrane de graphène, environ 100 fois plus rapide que la technique du "mixing current", apparaît en 2010 [291], et est mise à profit pour étudier des effets mécaniques non linéaires [258]. Des non-linéarités mécaniques exotiques apparaissant dans les résonateurs en graphène (ou nanotubes), ont été analysées par Eichler *et al.* en 2011 [90], suggérant la possibilité de varier le coefficient de qualité du résonateur (mesuré jusqu'à 100000 dans le cas du graphène). Le lien entre les contraintes mécaniques et le coefficient de qualité a été évoqué par Verbridge *et al.* [281], montrant que le coefficient de qualité de nanorésonateurs en nitrure de silicium augmente fortement quand les contraintes mécaniques, initialement présentes dans la structure, sont importantes. Un enjeu dans la compréhension des phénomènes qui régissent le coefficient de qualité, est la capacité de mesurer localement les contraintes mécaniques apparaissant lorsque le résonateur est déformé. Une des orientations prises dans ma thèse est de démontrer le principe d'une mesure locale et non-invasive des contraintes mécaniques à résonance. Cette mesure est basée sur les variations d'énergie des phonons optiques du système graphitique.

## Mesurer l'énergie phonons optiques

Il peut paraître paradoxal de venir sonder le mouvement d'un résonateur graphitique (modes acoustiques) en mesurant l'énergie des phonons optiques. Et pourtant, cette question soulevée dans ce manuscrit est au coeur de la détection de la résonance mécanique des membranes de graphène multicouche ou des nanotubes de carbone *via* les contraintes mécaniques dynamiques. La spectroscopie Raman, mesurant la réponse inélastique de la lumière diffusée sur des phonons optiques, est un outil puissant d'investigation de la matière condensée, renseignant sur la nature du matériau (structure, type de liaison, géométrie), ses interactions avec l'environnement (structure électronique, température, défauts, contraintes, énergie du laser, adsorbats, etc), mais également sur la compréhension de phénomènes fondamentaux (supraconductivité, transitions de phase, équilibre thermodynamique des bains de quasi-particules). Les phonons optiques sondés répondent à des règles de sélection et sont généralement dans la gamme de la centaine de meV ( $\sim 20$  THz), et donc très éloignés en énergie des modes acoustiques de vibration d'un nanorésonateur (MHz - GHz). Une des questions abordées dans cette thèse porte sur le lien entre les vibrations acoustiques d'un

---

5. Acronyme pour Chemical Vapour Desposition.

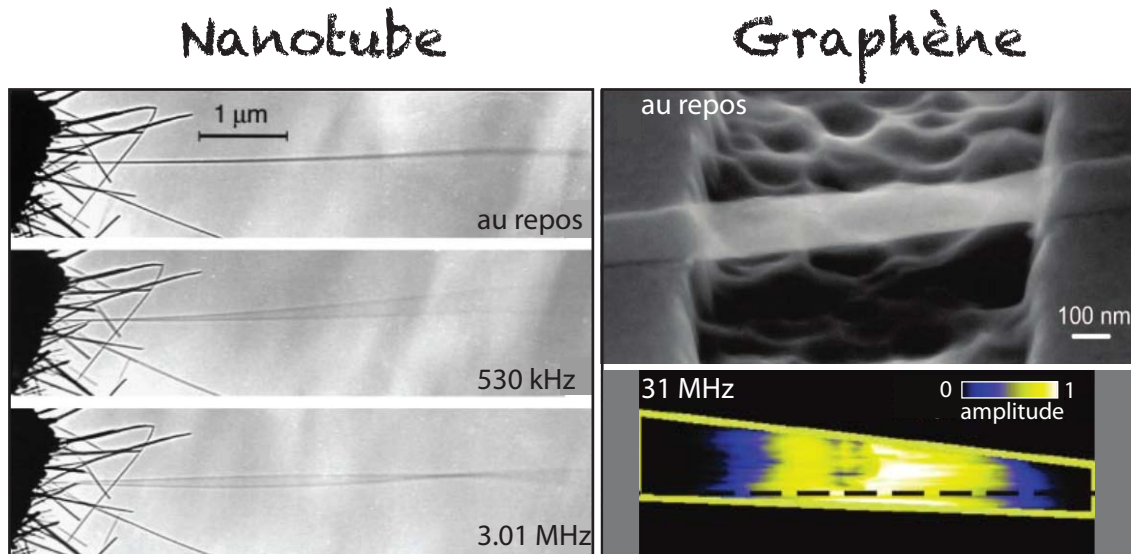


FIGURE 5: *Visualiser la déformation de nanorésonateurs graphitiques.* À gauche : visualisation des oscillations au repos et à résonance d'un nanotube de carbone par microscopie électronique à transmission [224]. À droite : visualisation du mode fondamental d'un résonateur en graphène. Micrographie électronique (haut) et profil déformé obtenu par microscopie à force atomique (bas) [114]. Ces résultats font écho à l'expérience de Chladni sur les violons (cf. figure 2), visualisant le profil déformé de résonateurs de tailles manométriques cette fois-ci.

résonateur mécanique à base de graphène d'une part, et l'énergie de phonons optiques sondés par spectroscopie Raman d'autre part.

## Le graphène, un terrain de jeu pour l'optique

En se limitant aux propriétés mécaniques et électroniques du graphène (et des systèmes graphitiques en général), ses propriétés optiques sont occultées. Le graphène possède néanmoins des propriétés optiques exceptionnelles, au premier rang desquelles le fait qu'une unique monocouche atomique de carbone est visible à l'oeil car elle absorbe 2.3 % de la lumière visible [194]. Cette absorption record pour une seule couche d'atome, combinée aux propriétés électroniques et mécaniques, rend possible l'utilisation du graphène comme *élément optique* (système photo-électrique, électrodes flexibles et transparentes, modulateur optique haute fréquence, etc). C'est d'ailleurs grâce à ses propriétés optiques que le mouvement du premier résonateur en graphène a pu être mesuré [50]. Plus récemment, ce même type de détection a permis la reconstruction du profil déformé d'une membrane de graphène multicouche [296]. Un des axes de ma thèse est consacré à la détection optique interférométrique de la position de membranes à base de graphène couplées à une cavité optique.

### Cavité optique à base de graphène

Le graphène peut être utilisé comme un *élément optique situé à l'intérieur* d'une cavité optique, ou comme un *dioptré semi-transparent* formant l'une des parois d'une cavité optique.

Dans le premier cas, qui n'a pas été abordé dans cette thèse mais qui commence à être étudié [26], notamment dans notre groupe, le graphène est situé entre deux miroirs, dont l'un est semi-réfléchissant, de façon à permettre l'injection de photons dans la cavité. Récemment, une équipe de l'université de Vienne a réalisé un système où le graphène est situé entre deux miroirs de Bragg<sup>6</sup>, et connecté à deux électrodes. Cette expérience montre que i) la sensibilité du graphène comme photodétecteur (mesure du photocourant généré) est augmentée une fois placé dans une cavité optique<sup>7</sup>, et que ii) cette sensibilité accrue s'applique uniquement pour la longueur d'onde correspondante à la résonance de la cavité optique<sup>8</sup>. Une seconde expérience, réalisée par Engel *et al.* [92] analyse la radiation thermique du graphène lorsqu'un fort courant le traverse. Cette expérience montre que le spectre d'émission a un pic important pour la longueur d'onde de résonance de la cavité optique, qui reflète une inhibition de l'émission spontanée induite par la cavité<sup>9</sup>.

Dans le second cas, la membrane est située au-dessus d'un matériau transparent (air, verre, silice, etc). En 2007, deux expériences majeures considèrent ce cas de figure. La première expérience de Bunch *et al.* [50] a utilisé cette cavité pour effectuer une détection interférométrique du mouvement d'un résonateur en graphène. La seconde expérience a été effectuée dans le groupe de Geim et Novoselov à Manchester [39], et analyse le contraste en réflexion d'une feuille de graphène déposée sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. La cavité optique est alors formée de la couche transparente de silice, délimitée de chaque côté par le graphène et la couche réfléchissante de silicium. En variant l'épaisseur de la cavité (*ie.* l'épaisseur de silice), le contraste en réflexion pour une longueur d'onde peut être optimisé de façon à détecter la présence de graphène. Pour faire le lien avec les travaux de Nair *et al.* [194], on peut dire qu'en transmission, le graphène est détectable à l'oeil sans autre précaution, tandis qu'il faut l'aide d'une cavité optique d'épaisseur ajustée [39] pour le voir en réflexion. D'autres travaux [255] ont également analysé l'effet de l'augmentation du nombre de couches de graphène. Outre l'optimisation de la détection du graphène sur substrat, ce type de cavité optique est fondamental pour la détection d'objets déposés à la surface du graphène, agissant alors comme une plateforme hybride semi-transparente [141].

On définit un système hybride à base de graphène comme un système constitué de graphène en interaction avec un objet déposé à sa surface. Ce système hybride combine les propriétés du graphène et de l'objet déposé, de façon à en créer de nouvelles. Quelques résultats expérimentaux sont résumés à la figure 3.4, et illustrent la grande variété de dispositifs hybrides à base de graphène (ou nanotubes). Dans cette thèse, j'aborde la question de la détection par spectroscopie Raman de faible quantité d'objets déposés à la surface d'une membrane graphitique. Ce manuscrit discute notamment le rôle joué par le graphène dans la détection, ainsi que l'intérêt de coupler ce système hybride à une cavité optique.

---

6. Un miroir de Bragg est généralement en empilement de couches fines ( $\lambda/4$ ) de matériaux d'indices optiques différents. Ce type de miroir a un coefficient de réflexion proche de 1 et permet de fabriquer des cavités optiques de très hautes finesses (ordre d'interférence élevé).

7. Cette conclusion découle du fait qu'un même photon piégé dans la cavité passe à de multiples reprises au travers de la membrane de graphène, et a donc plus de chance d'interagir avec elle.

8. Seuls les photons dont la longueur d'onde est résonante avec la cavité optique génèrent un photocourant.

9. Lorsqu'il est chauffé par un courant électrique, le graphène intégré à la cavité optique (de longueur d'onde de résonance  $\lambda^*$ ) ne peut émettre des photons que si leur longueur d'onde est égale à  $\lambda^*$  en raison du confinement imposé par la cavité optique.

## Couplage entre une cavité optique et un résonateur mécanique

En couplant un nanorésonateur à une cavité optique, il devient possible de suivre son mouvement grâce à une détection interférométrique [143], bien que certains effets de diffraction apparaissent pour des tailles inférieures à la longueur d'onde de la lumière [154]. Cette méthode de détection est analysée en détail au cours de cette thèse.

Ce type de couplage permet également de manipuler certaines propriétés du résonateur (déplacement, température, absorption lumineuse, contraintes mécaniques). Reprenons un instant l'exemple de Chladni : un violon associe un résonateur mécanique (cordes) avec une cavité résonante (caisse) amplifiant le son. Si la fréquence de résonance de la corde est proche de celle de la caisse, un son désagréable de battement apparaît ("wolf tone"), traduisant le couplage important entre ces deux systèmes. Une cavité optique et un résonateur mécanique ont généralement une réponse spectrale très différente puisque la résonance électromagnétique dans la cavité optique apparaît pour des fréquences de l'ordre de 100 THz, tandis que la résonance mécanique se produit à des fréquences beaucoup plus basses (MHz-GHz pour un nanorésonateur). On peut néanmoins s'interroger sur le possible couplage entre la cavité optique et la dynamique du résonateur. Ce type de couplage optomécanique, très récemment démontré pour une membrane suspendue de graphène monocouche [26], permet d'envisager un refroidissement optique du résonateur, de façon à sonder et manipuler son état quantique fondamental.

Cette thèse s'insère donc dans une zone de transition entre la mise en évidence des propriétés du graphène pour la nanomécanique et son utilisation pour l'optomécanique et des expériences avancées d'optique quantique.

**Questions abordées dans cette thèse**

- *Couplage des phonons optiques des systèmes graphitiques à leur environnement.* Quels sont les mécanismes de couplage des phonons optiques aux contraintes mécaniques, aux défauts structuraux ou aux variations de température ou de dopage? Comment ces différents facteurs influent la réponse Raman de systèmes graphitiques? Ces questions, loin d'être résolues, sont illustrées par divers exemples expérimentaux dans le premier chapitre.
- *Cavité optique à base de graphène.* Comment fabriquer une cavité à base de graphène? Comment se comporte un faisceau lumineux à l'intérieur? Peut-on utiliser ce type de cavité optique pour exalter le signal Raman du graphène, ou de molécules déposées dessus? Comment est modulée l'absorption lumineuse le long d'une membrane de graphène multicouche auto-supportée au-dessus d'un substrat réfléchissant? Quelles en sont les conséquences sur les effets thermiques liés aux phénomènes d'interférence? Les chapitres 2 et 3 abordent ce point, en développant la fabrication, la manipulation et les propriétés optiques et spectrales de ces systèmes.
- *Le graphène comme une brique élémentaire pour fabriquer un système hybride.* Comment combiner les propriétés du graphène à celles d'un objet déposé à sa surface? La perspective de systèmes hybrides avec de nouvelles propriétés est motivée par le fait que le graphène ne modifie généralement pas les propriétés d'un objet déposé dessus. Ses propriétés mécaniques et électroniques, assurent la robustesse du graphène "décoré" (même suspendu), tout en utilisant cette membrane comme un transducteur pour injecter ou mesurer le passage d'électrons. Est-il possible de combiner ce type de système hybride à une cavité optique? Comment alors moduler les propriétés optiques du système hybride, et notamment sa réponse Raman? Ces différents points sont principalement abordés au troisième chapitre, présentant un système hybride constitué de molécules magnétiques déposées sur des membranes à base de graphène.
- *Détection de la résonance mécanique de nanorésonateurs graphitiques.* Comment convertir en une quantité mesurable le mouvement d'un nanorésonateur en graphène multicouche ou à base de nanotube? La stratégie adoptée dans cette thèse est une détection purement optique basée sur une mesure interférométrique de la position, et sur une mesure par spectroscopie Raman des contraintes mécaniques, exaltées à la résonance du résonateur. Nous abordons au cours des deux derniers chapitres dans quel cadre ce type de méthode s'applique (résonateurs 1D, 2D), ainsi que les informations supplémentaires obtenues (valeur des contraintes mécaniques, distribution spatiale de ces contraintes, effets thermiques, défauts structuraux, nature du résonateur (CNT, SiC, Si...)).
- *Les contraintes mécaniques dans les nanorésonateurs graphitiques.* Cette question, en lien avec la détection par spectroscopie Raman de la résonance mécanique de nanotubes de carbone ou de membranes à base de graphène, joue d'abord un rôle dans la compréhension des phénomènes de dissipation et dans la détermination quantitative des contraintes mécaniques exercées à résonance. Dans ce cadre, quelle est la valeur des contraintes mécaniques s'exerçant à résonance dans un résonateur graphitique extrêmement rigide ( $E \sim 1\text{TPa}$ )? En mesurant séparément les contraintes et la déformation, peut-on observer des écarts à la loi linéaire (loi de Hooke) régissant la déformation élastique? Quelles informations sur les processus de dissipation peut-on obtenir en mesurant localement et en différents endroits les contraintes mécaniques? Un second aspect de cette question est l'éventualité de mesurer un effet en retour (*back-action*) des phonons optiques servant à sonder les contraintes mécaniques, sur le mouvement du résonateur. Peut-on, dans ce cas, parler de couplage optomécanique véhiculé par les contraintes? Tous ces aspects sont traités aux chapitres 4 et 5, ainsi que dans les perspectives de cette thèse.

## Plan du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres (cf. figure 6).

Le premier chapitre est dédié à la réponse Raman de systèmes graphitiques. En analysant la lumière inélastiquement diffusée par la matière, on accède à l'énergie de certains phonons optiques. Au coeur de ce travail de thèse, la diffusion Raman offre un grand nombre d'informations sur la structure et l'environnement de ces systèmes graphitiques. Pour éviter d'alourdir ce chapitre très détaillé, j'ai choisi d'illustrer expérimentalement quatre facteurs modifiant la réponse Raman : les défauts structuraux, la température, le dopage électronique et les contraintes mécaniques. L'accent est également mis sur une technique expérimentale utilisée durant cette thèse : la cartographie Raman.

Le deuxième chapitre décrit la fabrication et la manipulation de membranes auto-supportées à base graphène multicouche. Suspendues au-dessus d'un substrat réfléchissant, ces membranes, suffisamment fines pour être semi-transparentes, forment l'une des faces de cavités optiques ajustables. La présence d'interférences optiques dans cette cavité, ainsi que la possibilité de mettre en mouvement la membrane à base de graphène, sont deux éléments illustrant la richesse de ce système, permettant par exemple une détection interférométrique du mouvement de la membrane.

Le troisième chapitre traite des effets interférentiels sur la réponse Raman de cavités optiques hybrides. Décorée par une molécule aimant, la membrane de graphène devient alors la face mobile d'une cavité optique hybride accordable, et favorise par exemple la détection de très faibles quantités de molécules. Les effets d'interférences observés pour la diffusion Raman conduisent à une exaltation du signal de la membrane ou de la molécule déposée. À la fin de ce chapitre, j'insiste sur la possibilité d'utiliser les phénomènes d'interférences optiques pour générer des effets thermiques le long de la membrane de graphène multicouche.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de résonateurs mécaniques à base de graphène, correspondant aux membranes suspendues décrites dans les précédents chapitres. En mesurant la réponse optique élastique (réflexion) et inélastique (Raman), nous verrons de quelle manière il est possible de détecter la résonance mécanique de ces membranes, de calibrer avec précision l'actuation, et de mesurer les contraintes mécaniques apparaissant à résonance. En particulier, j'analyserai le comportement de ces résonateurs en fonction de paramètres externes tels que la température, la pression ou la puissance laser.

Le cinquième chapitre est consacré à la détection des contraintes mécaniques s'exerçant à résonance, pour des systèmes unidimensionnels. Je présenterai les stratégies adoptées pour détecter la résonance mécanique de systèmes dont deux dimensions sont plus petites que la longueur d'onde du faisceau laser de sonde. Grâce à la spectroscopie Raman, nous avons pu détecter la résonance mécanique de nanofils de SiC, de poutres en silicium ou de nanotubes de carbone, bien que dans ce dernier cas, l'interprétation est parfois délicate. À la fin de ce chapitre, je présenterai une première mesure du mouvement brownien d'un nanotube de carbone suspendu.

Enfin, les perspectives et les conclusions de cette thèse sont illustrées par des résultats expérimentaux préliminaires.

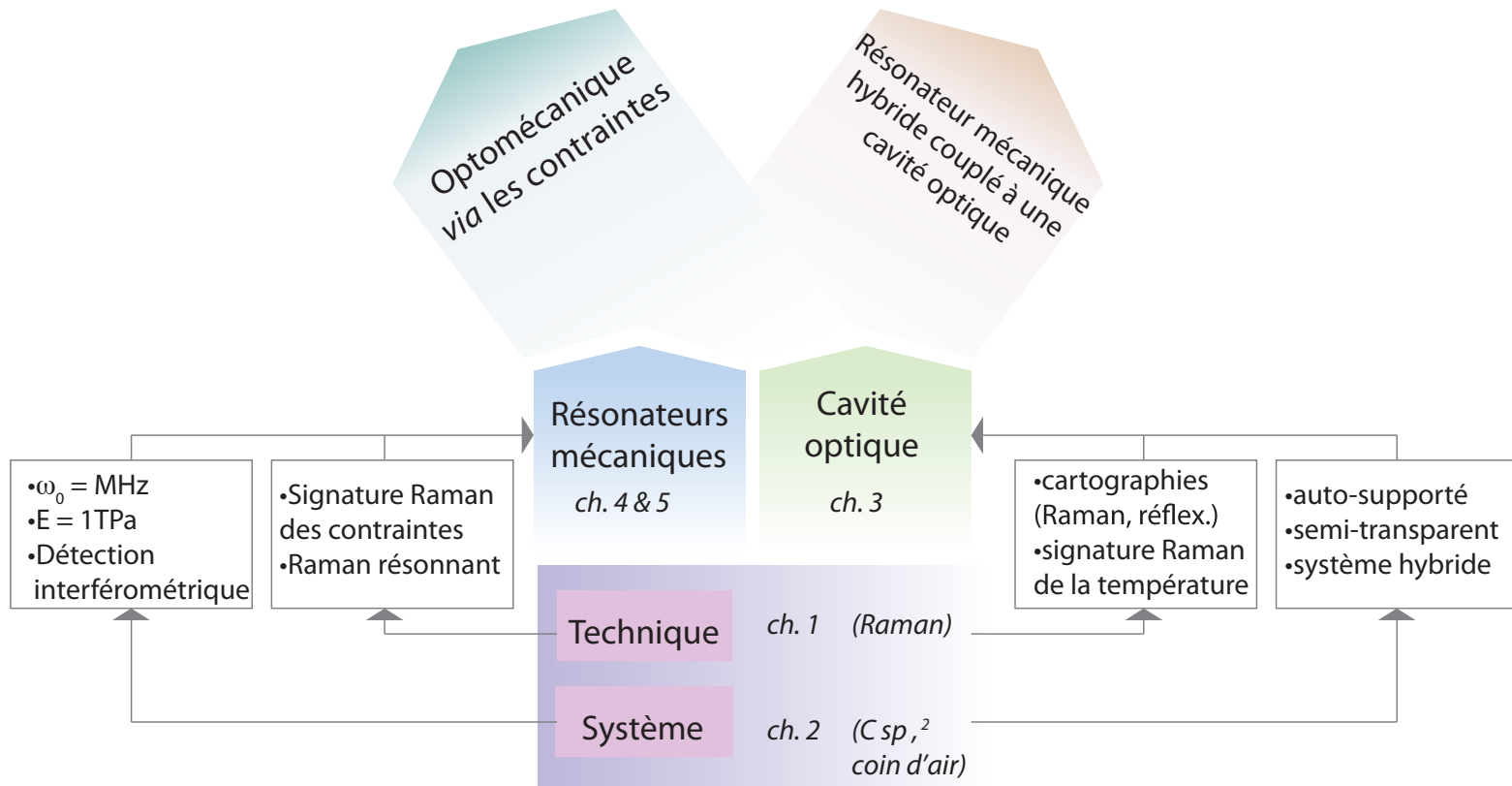


FIGURE 6: *Plan schématisé du manuscrit.*

# Chapitre 1

## Réponse Raman de systèmes graphitiques

### Bases théoriques et illustrations expérimentales

EN illuminant du graphène, du graphite ou un nanotube, on peut mesurer la réponse optique élastique ou inélastique du matériau. Dans le premier cas, on analyse les photons réfléchis, diffusés ou encore transmis qui ont la même énergie que les photons incidents. Cette observation contient des informations sur la structure électronique, excitonique ou plasmonique de l'échantillon. La mesure des photons diffusés, qui ont une énergie différente de celle des photons incidents, permet de sonder les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, ou thermiques du matériau. On parle alors de diffusion Raman quand cette diffusion inélastique implique un phonon optique, ayant pour conséquence l'émission d'un photon dans la gamme du visible. Dès les premières expériences sur le graphite monocristallin [275], le graphène [100] ou les nanotubes de carbone [84, 235, 246], la spectroscopie Raman s'est révélée être un moyen rapide et non destructif pour obtenir un maximum d'informations sur le matériau étudié. La spectroscopie Raman reposant sur la structure vibrationnelle du matériau, il existe donc des points communs entre les espèces graphitiques, mais également des différences dues à leur dimensionnalité (graphite 3D, graphène 2D, nanotubes 1D, fullerènes 0D).

La diffusion Raman des systèmes graphitiques est particulièrement sensible à l'énergie du laser<sup>1</sup>. Ce phénomène, résultant d'un mécanisme de diffusion Raman résonnante<sup>2</sup>, exalte la réponse Raman. Ce mécanisme résonnant est à l'origine de nombreuses caractéristiques de la réponse Raman de ces systèmes (bande D activée par un défaut, bande 2D, sensibilité à l'énergie du laser, etc). Un nanotube de carbone (faible quantité de matière sous le laser :  $10^4$ - $10^5$  atomes) possède une réponse Raman exaltée, et donc détectable, en raison de ce processus Raman résonnant. Il est ainsi permis de détecter le nanotube avec un bon contraste (cf. figure 1.1).

Historiquement, les expériences Raman ont toujours accompagné les avancées dans le domaine des systèmes graphitiques, tant comme *moyen de caractériser les échantillons* (nanotube : chiralité

---

1. À l'exception de la bande G par exemple (cf. §1.1.6).

2. La section efficace de diffusion Raman augmente d'environ un facteur 1000 quand l'énergie du laser est proche d'une transition électronique réelle du système (cf. §1.1.5).



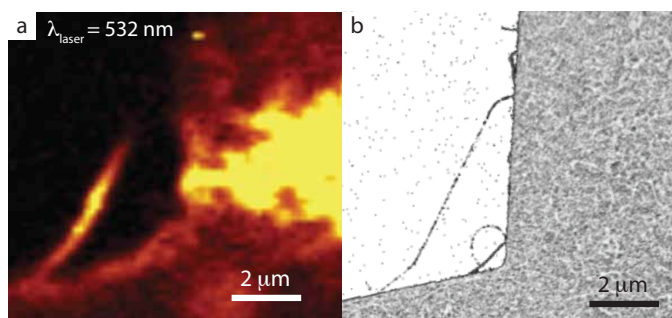


FIGURE 1.1: *Nanotube de carbone suspendu détecté par spectroscopie Raman. a* : Cartographie Raman de l'intensité de la bande G (cf. §1.1.6) d'un nanotube doublement encastré et suspendu dans le vide. Le signal en jaune est intense (il y a une réponse de toutes les espèces graphitiques sur le support) et non uniforme (rugosité de l'échantillon). La variation de  $I_G$  le long du tube est la conséquence d'effets de focalisation et de polarisation du faisceau laser par rapport à l'axe du nanotube. *b* : Micrographie MEB du même échantillon (contraste inversé pour faire ressortir le tube suspendu).

[18], défauts, structure électronique [84, 235], etc; graphène/graphite : nombre de couches [100], défauts [139, 89], dopage [102], contraintes [133, 107, 105, 106, 108], etc), qu'en tant que *sonde des interactions fondamentales* (couplage électron-phonon [229, 293, 94, 219], dispersion électronique ou phononique [234], génération de phonons chauds [164, 206, 262]).

Après avoir décrit les spectres Raman des systèmes graphitiques, ainsi que le dispositif expérimental de cartographie Raman, je souhaite mettre en avant dans ce chapitre quatre phénomènes, illustrant les informations obtenues par spectroscopie Raman sur ces systèmes :

- La nature des *défauts* dans du graphène synthétisé par CVD sur cuivre. Ainsi, nous verrons que l'interprétation des bandes D, D' et 2D permet de comprendre qu'une feuille de graphène synthétisée est continue sur de grandes distances, même au niveau des joints de grains du cuivre.
- La *température* dans des membranes de graphène ou des nanotubes. Je présenterai deux possibilités d'extraire la température du bain de phonons optiques d'un système refroidi dans un cryostat, ou à l'inverse, chauffé par le passage d'un fort courant électrique.
- Le *couplage électron-phonon* dans le graphène et les nanotubes de carbone. Une mesure couplée transport/Raman favorise la compréhension des effets de dopage électrostatiques sur la réponse Raman d'un transistor à nanotube.
- Les *contraintes mécaniques* dans une feuille de graphène déposée sur un réseau de nanopiliers. Je montrerai comment la spectroscopie Raman permet de caractériser des domaines de contraintes dans cette structure. Ce système complexe offre des possibilités intéressantes pour créer des champs de contraintes dans le graphène ou pour suspendre ces membranes sur de grandes surfaces.

---

**Sommaire**


---

<b>1.1</b>	<b>Signature Raman de systèmes carbonés hybridés sp<sup>2</sup></b>	<b>15</b>
1.1.1	La diffusion par les phonons optiques parmi les processus d'interaction lumière-matière	15
1.1.2	Processus Raman et intensité du faisceau diffusé	16
1.1.3	Structure électronique du graphène et des nanotubes de carbone	18
1.1.4	Règles de sélection	19
1.1.5	Diffusion Raman résonnante	20
1.1.6	Caractéristiques d'un spectre Raman de systèmes graphitiques	21
<b>1.2</b>	<b>Dispositif expérimental : cartographie Raman</b>	<b>30</b>
1.2.1	Principe expérimental	30
1.2.2	La cartographie Raman dans la bibliographie	32
<b>1.3</b>	<b>Défauts dans le graphène CVD</b>	<b>34</b>
1.3.1	Déterminer la densité et la nature des défauts	34
1.3.2	Illustration expérimentale : défauts dans une membrane continue de graphène CVD	35
<b>1.4</b>	<b>Rôle de la température sur la réponse Raman</b>	<b>37</b>
1.4.1	Réponse Stokes et anti-Stokes	37
1.4.2	Effet sur la fréquence des bandes Raman	38
1.4.3	Illustration expérimentale : nanotube de carbone en régime de saturation	40
<b>1.5</b>	<b>Effets du transfert de charge sur la réponse Raman du graphène et des nanotubes</b>	<b>44</b>
1.5.1	Contexte et bibliographie	45
1.5.2	Illustration expérimentale du couplage electron-phonon dans un transistor à nanotube de carbone	46
<b>1.6</b>	<b>Effet des contraintes mécaniques sur la réponse Raman</b>	<b>48</b>
1.6.1	Cas du graphène	48
1.6.2	Illustration expérimentale : graphène déposé sur un réseau de nano-piliers	52
1.6.3	Illustration expérimentale : gradient de contraintes dans un résonateur en diamant	61
<b>1.7</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>62</b>

---

## 1.1 Signature Raman de systèmes carbonés hybridés sp<sup>2</sup>

Je présente ici une brève introduction à la spectroscopie Raman des systèmes graphitiques. Pour plus de détails, se référer à la revue de Saito *et al.* [246] ainsi que les références s'y trouvant, et les chapitres 6 à 8 du livre de Reich *et al.* [235].

### 1.1.1 La diffusion par les phonons optiques parmi les processus d'interaction lumière-matière

Quand on éclaire un matériau, une fraction de l'énergie le traverse (transmission) et une autre interagit avec la matière (absorption, réflexion, diffusion, émission). Les propriétés électroniques et vibrationnelles gouvernent ces interactions. Les mécanismes d'interaction lumière-matière dépendent de l'énergie des photons incidents, et on différencie les gammes d'énergie suivantes : i) [1-10 meV] dans le cadre de la théorie de Drude (discutée au §2.2.1), la réponse des électrons libres à une onde électromagnétique contribue à l'expression de la constante diélectrique (métaux et semi-conducteurs) [11]; ii) [10-100 meV] dans le cas d'un matériau semi-conducteur, des transitions optiques au sein du gap vers un état d'impureté influent sur l'absorption lumineuse iii) [50-200 meV] les phonons optiques peuvent absorber l'énergie (ou une partie) du photon incident

(spectroscopie infra-rouge ou Raman) ; iv) [1-5eV] les photons peuvent être absorbés pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction<sup>3</sup>. Dans cette description, j'ai pris en compte des photons du spectre visible (1.7 - 3 eV). Or, des photons de plus haute énergie (rayons X), ou des neutrons, sont également de puissantes sondes des propriétés électroniques et vibrationnelles de la matière [11].

Dans la suite de ce manuscrit, je ferai référence à la diffusion Raman, faisant intervenir des phonons optiques dont l'énergie est comprise entre 50 et 200 meV. Les photons incidents, comme les photons diffusés détectés, appartiennent au spectre visible.

### 1.1.2 Processus Raman et intensité du faisceau diffusé

Quand le champ électrique d'un faisceau lumineux incident est en interaction avec un réseau cristallin, les ions et les électrons forment un dipôle oscillant qui interagit avec le photon incident pour générer le faisceau diffusé<sup>4</sup>. Dans le cadre de la diffusion Raman, le couplage entre le dipôle et le champ électrique du photon incident se traduit par la création ou l'annihilation d'un phonon. La diffusion Raman est donc considérée comme un processus de diffusion inélastique de la lumière. Un photon incident d'énergie  $E_i$  et de moment  $k_i$  est diffusé en un photon d'énergie  $E_d$  et de moment  $k_d$  et sont liés par les lois de conservation [56] :

$$E_d = E_i + E_{ph} \quad k_d = k_i + q, \quad (1.3)$$

avec  $E_{ph}$  et  $q$  l'énergie et le moment échangés avec le matériau durant la diffusion. On associe  $E_{ph}$  et  $q$  à l'énergie et au moment d'un phonon. Avec la règle d'or de Fermi, l'intensité du faisceau diffusé  $I_{Raman}$  s'écrit en fonction i) des éléments de matrice  $\mathcal{M}_{e-r}$  de l'hamiltonien d'interaction électron-radiation (dipolaire électrique) pour le faisceau incident et diffusé<sup>5</sup>, ii) des éléments de matrice  $\mathcal{M}_{e-ph}$  de l'hamiltonien d'interaction électron-phonon et iii) de l'énergie  $E_\mu$  correspondant à un état de transition :

$$I_{Ra}(E_{ph}, E_i) \propto \underbrace{[n+1]}_{\text{nombre de phonons}} \left| \frac{\mathcal{M}_{e-r} \mathcal{M}_{e-ph} \mathcal{M}_{e-r}}{\Delta E (\Delta E - E_{ph})} \right|, \quad (1.4)$$

avec  $\Delta E = E_i - E_\mu - i\gamma$ ,  $E_\mu$  l'énergie de séparation entre l'état électronique fondamental et intermédiaire,  $E_i$  l'énergie du photon incident (laser) et  $\gamma$  un paramètre d'amortissement définissant

3. Si le photon a une énergie inférieure à l'énergie du gap, il peut générer un état excitonique constitué d'un électron et d'un trou liés par interaction Coulombienne.

4. L'approche classique de la diffusion Raman fait intervenir la sensibilité de la polarisabilité électrique  $\alpha$  à une déformation. En supposant que  $\alpha$  se décompose en puissance de l'amplitude du mouvement collectif (phonon)  $u(t) = u_0 e^{i\omega_{ph}t}$  tel que :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \dots \quad (1.1)$$

Le champ électrique incident (laser) s'écrit  $E(t) = E_0 e^{i\omega_i t}$ , conduisant à ce que le moment dipolaire induit s'écrive (en notation réelle) :

$$\alpha_1 E_0 u_0 \cos \omega_i t \cos \omega_{ph} t = \frac{\alpha_1 E_0 u_0}{2} \left[ \underbrace{\cos(\omega_i + \omega_{ph})t}_{\text{annihilation phonon}} + \underbrace{\cos(\omega_i - \omega_{ph})t}_{\text{creation phonon}} \right] \quad (1.2)$$

Le matériau sondé doit donc être polarisable ( $\alpha_0 \neq 0$ ), et sa polarisabilité doit changer le long de la vibration du phonon sondé ( $\alpha_1 \neq 0$ ).

5. Les valeurs de ces éléments de matrice dépendent de la polarisation du champ électrique incident.

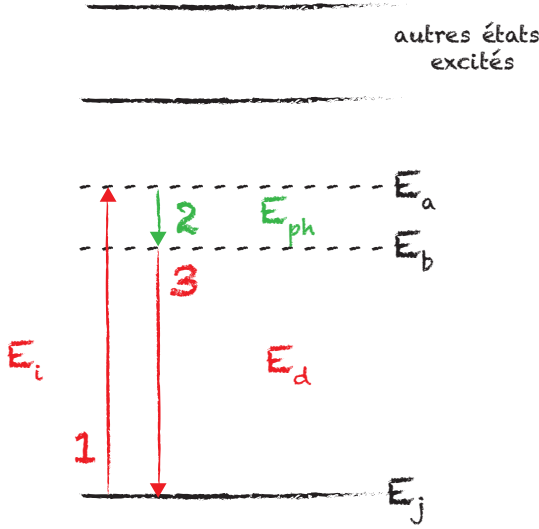


FIGURE 1.2: *Schéma de la diffusion Raman non-résonnante.* Les traits continus représentent les états électroniques réels du système, et les traits pointillés, des états virtuels.  $E_{ph}$  est l'énergie du phonon sondé. Le système est excité (1), émet un phonon (2, processus Stokes), puis se désexcite en émettant un photon (3, recombinaison). Figure traduisant l'équation (1.5).

le temps de vie de l'état intermédiaire excité, qui correspond à la largeur de la fenêtre de résonance et est relié au temps de vie de l'électron dans son état excité. Ce paramètre  $\gamma$  diffère de  $\Gamma$  mesuré expérimentalement par la largeur à mi-hauteur des pics Raman. Le paramètre  $\gamma$  renseigne sur les effets d'anharmonicité ou, de façon plus générale, sur tout ce qui perturbe le temps de vie du phonon comme le couplage électron-phonon [275, 84, 235]. Dans cette description simpliste (eq. (1.4)), j'ai volontairement fait abstraction du niveau virtuel, séparé par une énergie  $E_\mu$  de l'état fondamental. Néanmoins, cet état de transition - ou virtuel -, est crucial dans la compréhension du processus Raman dans les systèmes graphitiques. Je vais donc détailler le processus Raman non résonnant, en analysant le rôle joué par cet état virtuel (cf. figure 1.2). La notation  $|\omega_i, 0, j\rangle$  décrit un état du système avec un photon incident de pulsation  $\omega_i$ , un phonon d'état fondamental 0 (pas de phonon excité) et un état électronique fondamental  $j$ . Pour tenir compte de l'intensité d'un pic Raman, il faut ainsi tenir compte de toutes les contributions des états électroniques intermédiaires virtuels, notés  $a$ . L'équation (1.4) s'écrit alors comme une somme sur tous les états intermédiaires  $a$  et fondamentaux  $j$  :

$$I_{Ra}(E_{ph}, E_i) \propto [n + 1] \frac{E_a}{E_j} \sum_j \left| \sum_a \frac{\langle \omega_d, 1, j | H_{e-r} | 0, 1, b \rangle \langle 0, 1, b | H_{e-ph} | 0, 0, a \rangle \langle 0, 0, a | H_{e-r} | \omega_i, 0, j \rangle}{[E_i - (E_a - E_j) - i\gamma][E_i - (E_a - E_j) - E_{ph} - i\gamma]} \right|^2 \quad (1.5)$$

Cette expression décrit le processus Raman :

- $\langle 0, 0, a | H_{e-r} | \omega_i, 0, j \rangle$  : un électron est excité par l'interaction dipolaire électrique avec le photon incident pour faire une transition vers un état électronique virtuel  $j \rightarrow a$  (cf. transition 1 de la figure 1.2). Le bain de phonons est inchangé (état fondamental) et un photon est annihilé.
- $\langle 0, 1, b | H_{e-ph} | 0, 0, a \rangle$  : l'électron excité puis diffusé  $a \rightarrow b$ , en émettant un phonon  $0 \rightarrow 1$  (cf. transition 2 de la figure 1.2). Le processus décrit ici est une diffusion du premier ordre (un seul phonon en jeu).
- $\langle \omega_d, 1, j | H_{e-r} | 0, 1, b \rangle$  : l'électron émet un photon (photon diffusé  $\omega_d$ ) par transition dipolaire

électrique  $b \rightarrow j$  (cf. transition 3 de la figure 1.2). On notera qu'à ce stade, il y a création d'un phonon ( $0 \rightarrow 1$ ), indiquant que (1.5) traduit un processus Stokes.

Un tel découpage séquentiel simplifie la compréhension du processus Raman. Néanmoins, il s'agit d'un phénomène de diffusion à deux photons, et les 3 étapes indiquées à la figure 1.4 sont simultanées.

D'après l'équation (1.5), l'intensité Raman est donc une fonction du nombre de phonons dans le système, mais également de l'énergie du laser. Quelles sont les modifications sur l'équation (1.5) quand l'énergie du laser est de l'ordre de l'énergie de séparation avec les autres états électroniques excités du système? Je reviendrai sur cet aspect et ses conséquences au §1.1.5, mais auparavant, il est nécessaire de rappeler la structure électronique des systèmes graphitiques.

### 1.1.3 Structure électronique du graphène et des nanotubes de carbone

D'après l'équation (1.4), on comprend que la structure électronique du matériau sondé joue un rôle dans le processus Raman. On trouvera une présentation détaillée de la structure électronique des nanotubes de carbone et du graphène aux références [235, 246, 84] :

- *graphène*<sup>6</sup> : les bandes de valence et de conduction se coupent aux points K et K' de la zone de Brillouin et leur dispersion au voisinage de ce point - appelé point de Dirac - est linéaire, formant deux cônes de Dirac<sup>7</sup> (cf. figure 1.3). Il est possible d'ouvrir un gap énergétique entre ces deux bandes sous l'action de contraintes mécaniques [119], d'inclusion de liaisons  $sp^3$  dans la maille du graphène [22], ou en réduisant les dimensions du système (*nanoribbons*) [121].
- *nanotubes* : le confinement des fonctions d'onde conduit à ce que les vecteurs d'onde des électrons ( $\mathbf{k}$ ) prennent des valeurs discrètes pour les vecteurs  $k$  sur la circonférence du tube ; et des valeurs continues le long de l'axe du tube<sup>8</sup>. Il existe une infinité de possibilités d'enrouler un nanotube à partir d'une membrane de graphène. Ces différentes configurations définissent la chiralité du tube<sup>9</sup> qui gouverne son comportement électronique (métallique ou semi-conducteur). En traçant la densité d'états électroniques (DOS) d'un nanotube, on observe systématiquement des maxima singuliers (singularités de Van Hove). On considère alors que le spectre énergétique devient quasiment discret, bien que dans le cas des nanotubes, il reste un dimension continue (cf. figure 1.3).

Le graphène est toujours assimilé à un semi-métal avec une dispersion électronique linéaire autour du point K, tandis que les nanotubes peuvent être métalliques ou semi-conducteurs, selon leur chiralité.

6. Les principales différences entre les structures électroniques du graphène et du graphite sont discutées à la référence [2].

7. On considère que le graphène est un semi-conducteur de gap nul (semi-métal).

8. La zone de Brillouin est différente de celle du graphène car seuls les points  $\mathbf{k}$  vérifiant les conditions de quantification constituent la zone de Brillouin du nanotube. Une bonne approximation consiste à représenter ces points dans la zone de Brillouin du graphène (*zone folding*), formant ainsi des lignes parallèles dont l'espacement et l'orientation dépendent de la chiralité du nanotube. À la figure 1.3, ces lignes correspondent à l'intersection des plans verts avec le diagramme de bandes du graphène. Si l'une de ces lignes coupe le point K, le nanotube est dit métallique car les bandes de valence et de conduction ont un point en commun. Dans le cas contraire (ce qui est 2 fois plus probable), le nanotube a un comportement semi-conducteur.

9. La chiralité est caractérisée par un couple d'indices entiers  $(n,m)$  propres à chaque nanotube et définissant le vecteur dans le réseau cristallin du graphène qui représente la circonférence du tube une fois enroulé. Le diamètre d'un nanotube est donc fonction des indices  $(n,m)$  :  $d = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$  où  $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$  est la norme du vecteur unitaire du graphène.

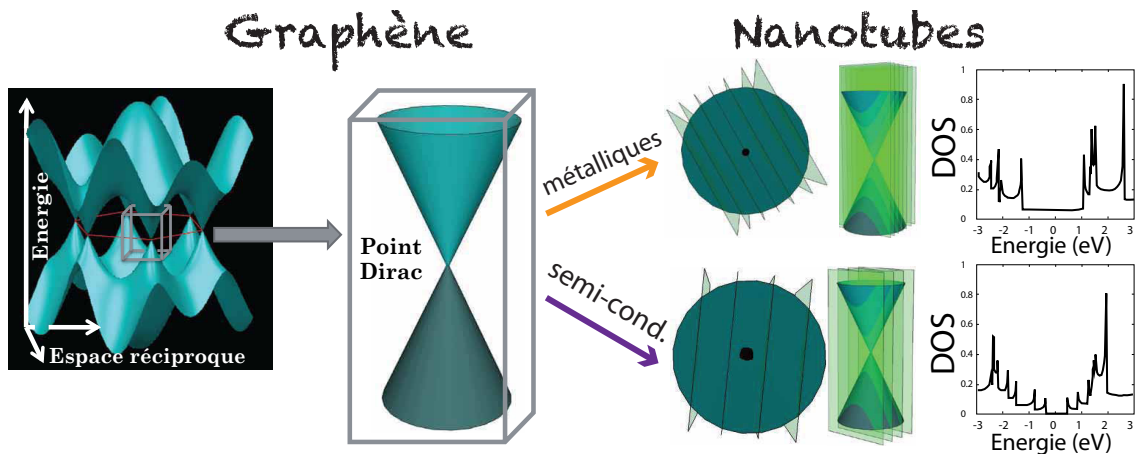


FIGURE 1.3: **Structures électroniques du graphène et des nanotubes de carbone.** La structure de bandes du graphène est représentée à gauche. On identifie les cônes de Dirac aux points  $K$  et  $K'$  de la zone de Brillouin. Le confinement de la fonction d'onde électronique sur la circonférence d'un nanotube conduit à une structure électronique différente selon la chiralité (identification de nanotubes métalliques et semi-conducteurs). Les tracés de densité d'états à droite pour un CNT métallique (6,6) (haut) ou semi-conducteur (6,7) (bas) sont issus de [247].

#### 1.1.4 Règles de sélection

La spectroscopie Raman sonde certains phonons optiques qui répondent à des règles de sélection. Lors d'une expérience Raman, les photons incidents et diffusés se situent dans le spectre visible. Ainsi,  $k_i$  et  $k_d$  sont de l'ordre de  $10^7 \text{ m}^{-1}$ , tandis que  $q$  prend rapidement des valeurs de l'ordre de la taille de la zone de Brillouin :  $10^{10} \text{ m}^{-1}$ . La première règle de sélection est donc :  $q \cong 0$ , de façon à respecter la conservation du moment. Au centre de la zone de Brillouin ( $q = 0$ ), les seuls phonons qui ont une énergie non nulle sont les phonons optiques<sup>10</sup>, qui sont sondés par spectroscopie Raman.

D'après l'équation (1.3), cette règle de sélection est contournée dans le cas d'une diffusion d'ordre supérieur, pour laquelle deux phonons de moment  $q$  et  $-q$  entrent en jeu. Dans ce cas, la lumière diffusée a une énergie  $E_d = E_i + 2E_{ph}$ , correspondant à un mode harmonique. Ces processus Raman d'ordre supérieur sont généralement peu importants, sauf dans le cas où le processus Raman est résonnant (cf. bande 2D).

Une autre règle de sélection porte sur la symétrie du mode de vibration pour laquelle le tenseur de polarisabilité doit être non nul (matériau polarisable). Enfin, un critère d'observation est généralement la polarisation du champ électrique incident par rapport à l'objet sondé (*ie.* axe principal d'un nanotube de carbone [264, 87]).

10. Dans un cristal comportant au moins deux atomes par unité cellulaire (ce qui est le cas du graphène, graphite et nanotubes), deux types de phonons sont présents :

- *phonons acoustiques* : leur relation de dispersion  $E(q)$  est linéaire pour de faibles valeurs de  $q$  et leur énergie s'annule à  $q = 0$ , où  $q$  est le nombre d'onde et prend des valeurs comprises entre 0 (centre de la zone de Brillouin :  $\Gamma$ ) et  $2\pi/a$  (extrémité de la zone de Brillouin, où  $a$  est la taille de la cellule unitaire). La pente de leur dispersion à  $q = 0$  est liée à la vitesse du son dans le matériau.
- *phonons optiques* : ils correspondent à des mouvements en opposition de phase des atomes de la cellule unitaire. Ces phonons ont généralement une énergie finie à  $q = 0$ .

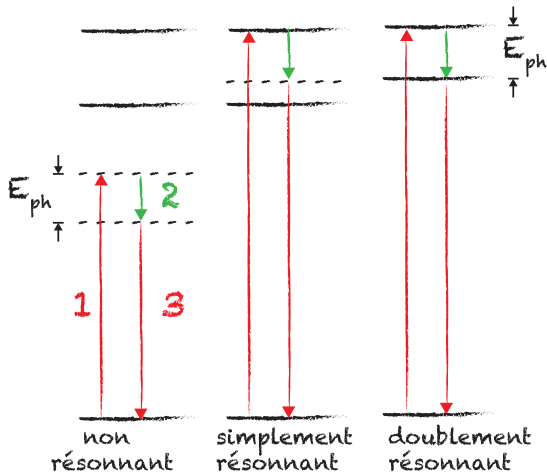


FIGURE 1.4: *Schéma de la diffusion Raman résonnante et non-résonnante.* Les traits continus représentent les états électroniques réels du système, et les traits pointillés, des états virtuels.  $E_{ph}$  est l'énergie du phonon sondé. Le processus non-résonnant est détaillé à l'équation (1.5) et à la figure 1.2. La nature résonnante provient de l'accord de l'énergie du photon incident (laser) et/ou diffusé, avec des états électroniques réels. Figure inspirée de [235].

Tous les phonons du système ne sont donc pas sondés par spectroscopie Raman. Pour reconstruire expérimentalement l'ensemble de la dispersion des phonons, il faut utiliser des approches complémentaires telles que la diffusion inélastique des rayons X ou des neutrons. Je précise néanmoins que par rapport à la diffusion neutronique, la spectroscopie Raman est i) facile à mettre en place (expérience de laboratoire), ii) sensible à de petites quantité de matière (nanotube unique) et iii) peut être couplé à un microscope confocal<sup>11</sup>, particulièrement adapté à l'étude de nano-systèmes.

### 1.1.5 Diffusion Raman résonnante

J'ai conclu la section §1.1.2 en questionnant le rôle joué par l'énergie laser et les états électroniques réels dans le processus Raman. L'expression simplifiée de l'intensité Raman (1.4) fait apparaître deux conditions de résonance sur l'énergie du laser :

$$\begin{cases} E_i = E_\mu & \text{résonance entrante} \\ E_i = E_\mu + E_{ph} & \text{résonance sortante} \end{cases} \quad (1.6)$$

Lorsque l'énergie du laser est accordée sur une transition électronique, le signal Raman est maximal (le dénominateur de l'équation (1.4) est minimal). Si l'une de ces condition est respectée, le processus Raman est simplement résonnant (cf. figure 1.4) (entrant ou sortant). Dès lors que ces deux conditions sont réunies, le processus Raman est doublement résonnant : tous les états en jeu dans le processus de diffusion sont des états réels [269]. Ce phénomène de résonance est majeur dans le cas des nanotubes de carbone ou du graphène. Le principe de la diffusion Raman résonnante (et doublement résonnante) est à l'origine de l'explication de plusieurs observations[278, 29, 275, 234, 84, 235] :

- i. Le spectre des phonons du graphite, du graphène ou des nanotubes ne présente aucun mode ayant, à  $q=0$ , l'énergie de la bande D [101] (cf. figure 1.6).
- ii. Les fréquences des bandes D et 2D dépendent de l'énergie du laser (dispersion linéaire) [146, 282, 85, 84, 246]. Cette dispersion est illustrée pour le graphite à la figure 1.9.

11. De fait, il existe des microscope à rayons X [46], ainsi que des "microscopes" à neutrons [128].

- iii. Un spectre Raman de graphène, graphite ou nanotubes présente toujours une bande dite 2D qui est souvent plus intense que la bande D [100].
- iv. La fréquence de certaines bandes anti-Stokes (D, RBM<sup>12</sup>) n'est pas exactement l'opposé de la diffusion Stokes ; ce décalage contredit la diffusion Raman classique [246].
- v. L'intensité des modes Raman d'un nanotube de carbone dépend très fortement de l'énergie du laser [140].

Je reviendrai sur les trois premiers points à la partie §1.1.6.

Les deux dernières remarques, illustrées à la figure 1.5, permettent de comprendre notamment qu'il est possible de détecter la réponse Raman d'un nanotube de carbone individuel (cf. figure 1.1). Dans le cadre d'un mécanisme Raman non-résonnant, il ne serait pas possible de détecter le signal Raman d'un nanotube de carbone (ou du graphène) : trop peu de matière se trouve sous le laser, et la section efficace de diffusion Raman serait trop faible. En revanche, si l'une et/ou l'autre des conditions de résonance présentées à l'équation (1.6) est respectée, la section efficace de diffusion Raman augmente, et l'intensité Raman est environ 3 ordres de grandeurs supérieure au cas non-résonnant. Les travaux de Kataura *et al.* [147] en 1999 sur les nanotubes ont permis de relier les conditions de résonance à leur chiralité, établissant ainsi un diagramme du diamètre des nanotubes en fonction de l'énergie de séparation  $E_\mu$ . Dans le cas des nanotubes,  $E_\mu$  correspond à la différence d'énergie entre des singularités de Van Hove (cf section §1.1.3). La figure 1.5 est une illustration expérimentale de ces conditions de résonance Raman pour la bande RBM d'un nanotube de carbone, mais on remarque également que les conditions de résonance pour le processus Stokes et anti-Stokes sont légèrement différentes :  $E_i^{Stokes} - E_i^{anti-Stokes} \sim 20$  meV. Dans ce cas, le processus Stokes est en condition de résonance entrante, et le processus anti-Stokes en condition de résonance sortante (cf. équation (1.6)). L'écart entre ces deux conditions correspond à l'énergie du phonon sondé (RBM), conformément à l'écart d'environ 20 meV observé à la figure 1.5.

Cette condition drastique sur l'énergie du laser affecte dans une moindre mesure le spectre Raman du graphène ou du graphite. Dans le cas du graphène, la structure électronique présente un cône de Dirac au niveau de Fermi (cf. section §1.1.3) : la dispersion des bandes électroniques est linéaire pour tous les vecteurs  $\mathbf{k}$  proches du point de Dirac  $k \sim K$  et il n'y a pas de gap électronique. Cette structure électronique particulière induit que les conditions de résonance Raman sont respectées pour une grande gamme d'excitation. Cette constatation fondamentale implique que les processus Raman du deuxième ordre (*ie.* faisant intervenir deux phonons, ou un phonon et un défaut)<sup>13</sup> *sont toujours résonnants dans le cas du graphène.*

### 1.1.6 Caractéristiques d'un spectre Raman de systèmes graphitiques

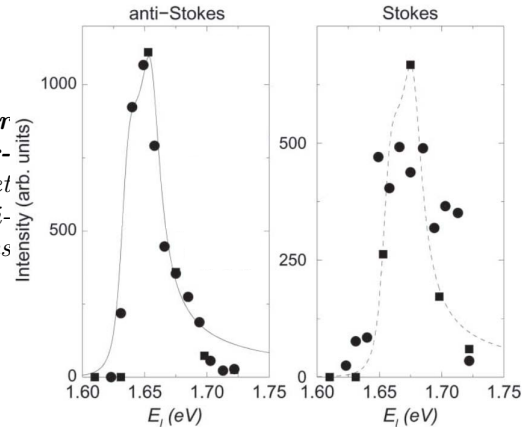
Un spectre Raman correspond à l'*intensité de la lumière diffusée* en fonction du *décalage en énergie* par rapport au rayonnement incident. Ce décalage, appelé décalage Raman, est souvent noté en  $\text{cm}^{-1}$ , et correspond à l'énergie  $E_{ph}$  du phonon sondé ( $8\text{cm}^{-1} = 1\text{meV}$ ). Quand le décalage est nul, l'intensité mesurée correspond au signal provenant des mécanismes de diffusion élastique

12. Acronyme pour *Radial Breathing Mode*.

13. On trouvera au paragraphe 3.1 de [84] une présentation très détaillée des processus Raman résonnants du premier ordre (émission d'un phonon,  $q=0$ ) et du deuxième ordre (émission d'un phonon,  $q \neq 0$  ou émission de deux phonons,  $q \neq 0$ ).



FIGURE 1.5: *Fenêtre de résonance Raman pour le mode Raman RBM d'un nanotube de carbone.* Intensité de la bande Raman anti-Stokes et Stokes en fonction de l'énergie laser  $E_i$ . La valeur optimale de  $E_i$  n'est pas identique pour la diffusion Stokes et anti-Stokes. Figure issue de [140].



(Rayleigh) et de réflexion<sup>14</sup>. Ce signal très intense est filtré optiquement (filtre Notch, Edge ou monochromateur). Le signal mesuré, dispersé grâce à un spectromètre à réseau, donne lieu à une série de pics Raman associés à chaque phonon sondé. Dans le cas d'un mode de phonon isolé, sans interaction particulière avec l'environnement (dopage électronique, contraintes, ...), le pic Raman obtenu a un profil lorentzien. La *fréquence* d'un pic Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) réfère à la fréquence d'un mode de phonon, donc à son énergie. L'*intensité* d'un pic Raman (en coups sur la caméra CCD) est reliée au nombre de photons diffusés et détectés à une énergie précise. La *largeur* d'un pic Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est proportionnelle au temps de vie du phonon sondé, renseignant ainsi sur les mécanismes fondamentaux de diffusion électron-phonon ou phonon-phonon.

Les systèmes graphitiques sont des formes du carbone sous la forme hybridée  $sp^2$  : chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes par liaison double ( $\pi$ ). On compte plusieurs types de structures :

- le *graphène* : plan monoatomique de graphite composé d'atomes de carbone formant un réseau en nid d'abeille. Il y a deux types d'atomes (A et B) par maille élémentaire. Le graphène possède trois modes de phonons optiques LO pour longitudinal optique, iTO pour tangentiel optique (dans le plan) et oTO (hors du plan) ainsi que trois modes de phonons acoustiques (LA, iTA, oTA). Une expérience Raman classique<sup>15</sup> ne sonde pas les phonons hors du plan du graphène. Je montrerai par la suite que les défauts donnent lieu à la présence d'autres modes détectés par spectroscopie Raman.
- les *nanotubes* [135] : enroulement d'un feuillet de graphène. Leur maille unitaire comporte plus d'atomes que pour le graphène et donc plus de modes de phonons. On notera que les phonons LO et TO du graphène ne sont plus dégénérés dans le cas d'un nanotube à cause de la courbure du plan et constituent deux modes bien différenciés<sup>16</sup>  $G^-$  et  $G^+$ . Un mode propre aux nanotubes est le mode de respiration (RBM) pour lequel les atomes se déplacent en phase selon un axe radial du tube.

14. En réflexion, il n'est pas possible de faire la différence entre la lumière réfléchie et la lumière diffusée élastiquement. Une détection à  $90^\circ$  du faisceau incident, permet de mesurer uniquement la lumière diffusée élastiquement.

15. Ici, le terme "classique" réfère à une mesure en rétro-diffusion (un unique objectif pour la lumière incidente et diffusée). Le champ électrique incident est polarisé dans le plan du graphène. Cette configuration ne permet donc pas de sonder les vibrations (phonons) hors du plan.

16. Les bandes  $G^-$  et  $G^+$  réfèrent systématiquement aux bandes d'énergie inférieure et supérieure. Pour les nanotubes métalliques le mode LO est la bande  $G^-$ , tandis que c'est l'inverse pour un nanotube semi-conducteur [221].

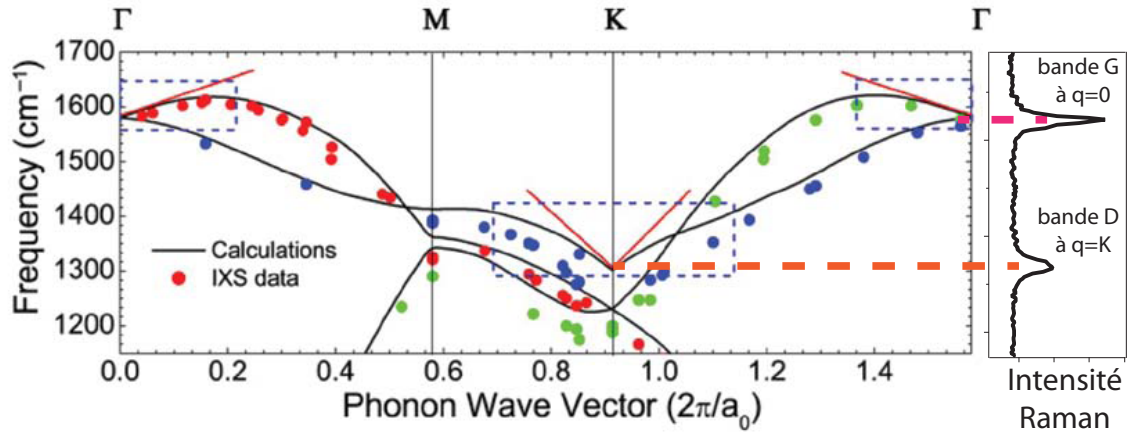
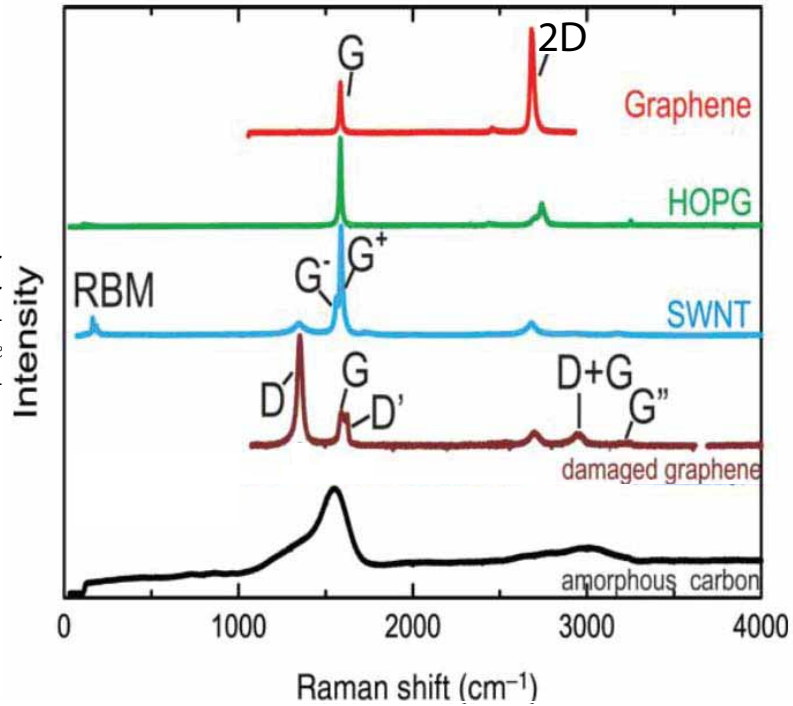


FIGURE 1.6: *Dispersion des phonons du graphène/graphite.* Energie des modes de phonons en fonction de leur moment dans l'espace réciproque. Le point  $\Gamma$  représente le centre de la zone de Brillouin. La règle de sélection Raman (cf §1.1.4) impose que  $q=0$  pour les processus du premier ordre. On voit que le phonon correspondant à la bande D se situe à  $q \sim K$  (processus Raman du deuxième ordre doublement résonnant). Les traits continus représentent le calcul théorique des branches de phonons du graphène. Les points expérimentaux sont obtenus par diffusion inélastique des rayons X sur du graphite. Le spectre à droite est tiré d'une expérience sur du graphène CVD. La bande G correspond au mode le plus élevé en énergie (la bande 2D non présentée ici est un mode harmonique de la bande D). La figure est re-travaillée à partir de [99].

- Les *fullerènes* [157] : (non abordés dans cette thèse) sphères de carbone constituées de cycles carbonés hexagonaux, pentagonaux et heptagonaux. Un exemple est le  $C_{60}$ .
- le *graphite* : empilement régulier (Bernal) de feuillets de graphène dans lequel tous les atomes de type A sont alignés verticalement et les atomes de type B sont en correspondance avec le centre des cycles hexagonaux (empilement AB). Les interactions dans les plans de graphène sont très fortes (liaisons covalentes doubles  $\pi$ ) comparées à celles hors du plan (inter-couche) qui sont de nature dipolaires (Van der Waals). La distance entre les plans se situe autour de 3.35 Å. On retrouve les modes dégénérés TO et LO dans le plan similaire au graphène (bande G) ainsi qu'un mode de cisaillement (bande Raman C), mis en évidence expérimentalement par Tan *et al.* [267] en 2012 qui se situe à très basse énergie ( $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ). Une revue complète sur la spectroscopie Raman du graphite se trouve à la référence [234].
- les *empilements divers* de couches de graphène : type AA (les plans de graphène se superposent parfaitement), type turbostratique (empilement de plans de graphène aléatoirement orientés), ...
- *carbone amorphe* : structure désordonnée. Les états d'hybridation du carbone sont  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Selon leur degré d'hybridation  $sp^2$ , les structures amorphes présentent une bande G, et également une bande D très large.

La figure 1.7 indique les spectres Raman de quelques uns de ces systèmes. Toutes les formes de carbone hybridées  $sp^2$  présentent un mode Raman G, D et 2D. Intéressons-nous en détail à ces modes communs, mais également aux modes C (graphite) et RBM (nanotubes).

FIGURE 1.7: *Spectres Raman de systèmes graphitiques.* La bande G est omniprésente et est la signature du carbone hybridé  $sp^2$ . Figure issue de [85].



### Bande G : sensible à la liaison C-C

La bande G est omniprésente dans les systèmes carbonés  $sp^2$ . Elle correspond à un mode de symétrie  $E_{2g}$  dont l'énergie se situe autour de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Le déplacement (et donc sa fréquence) associé à ce mode est l'étirement dans le plan des doubles liaisons C-C. Pour le graphène et le graphite, ce mode est doublement dégénéré (cf. figures 1.6 et 1.8), tandis que la courbure d'un nanotube lève cette dégénérescence donnant lieu à deux bandes Raman distinctes  $G^-$  et  $G^+$  (modes TO et LO, selon la chiralité du nanotube<sup>16</sup>). Le processus Raman à l'origine de la bande G est du premier ordre (un phonon en jeu) et simplement résonnant (cf. [28]). La figure 1.11 illustre la simple résonance de ce processus : le photon incident permet une transition électronique vers un état réel proche du point K, puis un phonon à  $\Gamma$  ( $q = 0$ ) est émis, et le photon mesuré

FIGURE 1.8: *Schéma du mode  $iTO/LO-E_{2g}$  associé à la bande G.* Ce mode ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) est doublement dégénéré à  $q=0$  pour le graphène et le graphite. Il est présent dans toutes les formes de carbone hybridé  $sp^2$ . Dans le cas d'un nanotube, ces deux modes ne sont plus dégénérés et on observe deux bandes  $G^+$  et  $G^-$ . La correspondance avec les branches TO et LO dépend de la chiralité du nanotube<sup>16</sup> [221].

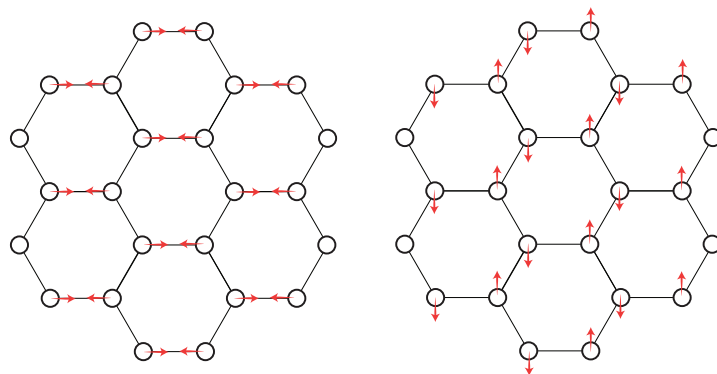
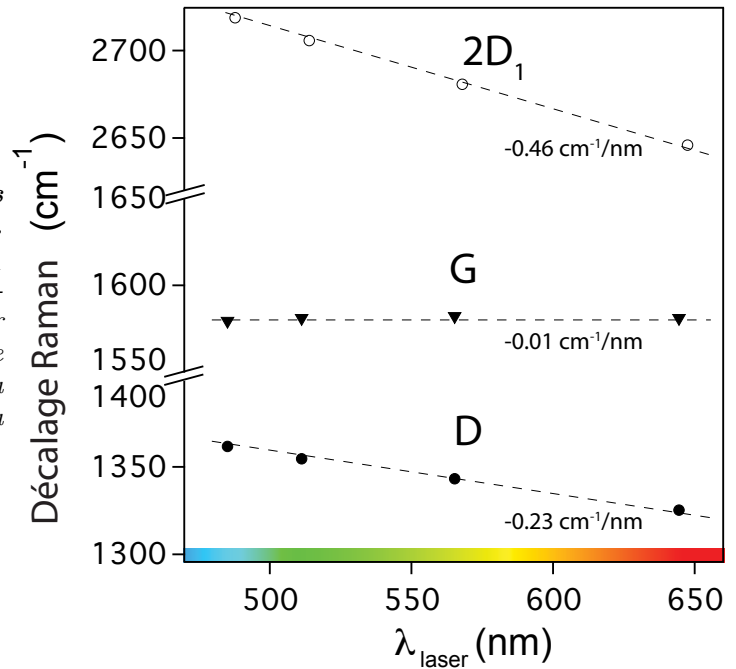


FIGURE 1.9: *Dispersion des modes Raman avec l'énergie du laser.* Fréquence des modes D, G, et 2D<sub>1</sub> du graphite en fonction de l'énergie du laser.  $\nu_G$  reste constant sur cette gamme d'excitation, tandis que  $\frac{\partial \nu_{2D}}{\partial \lambda_{laser}} = 2 \frac{\partial \nu_D}{\partial \lambda_{laser}}$ , confirmant que la bande 2D est bien un harmonique de la bande D. Données issues de [282].



résulte de la recombinaison de la paire électron-trou à partir d'un état virtuel. Dans les matériaux graphitiques (sauf nanotubes semi-conducteurs ou systèmes avec un gap électronique au point K), la dispersion des bandes électronique au voisinage du point K étant (quasi) linéaire, ce processus pour la bande G est autorisé pour une large gamme d'énergie laser. Les résultats présentés à la figure 1.9 confirment que la fréquence de la bande G du graphite ne dépend pas de l'énergie du laser. En revanche, la fréquence de la bande G ( $\nu_G$ ) est sensible à toute modification de la liaison C-C (dopage électrostatique, contraintes mécaniques, température) tandis que son intensité est souvent indépendante de ces changements. Basko [30] a détaillé en 2009 le calcul de l'intensité de la bande G pour le graphène.  $I_G$  est proportionnel au *nombre de liaisons C-C  $sp^2$*  sous la tache laser. Ainsi, l'intensité de la bande G est quantifiée en nombre de couches (jusqu'à  $\sim 10$  couches [150], cf. figure 1.15). La référence [99] indique que la position de la bande G diminue également avec le nombre de couches, tandis que la largeur du pic n'est pas affectée, traduisant la faible influence du nombre de couches sur le phonon associé à la bande G. En présentant la bande 2D, je reviendrai sur la modification de la réponse Raman en fonction du nombre de couche.

### Bande D : activée par la présence de défauts

Lorsqu'on introduit des défauts dans une structure graphitique, la symétrie du système change et certains modes sont activés<sup>17</sup>. C'est le cas de la bande D. Le mode de vibration associé à la bande D correspond à la respiration des cycles aromatiques, comme l'illustre la figure 1.10. La bande D est liée au nombre de défauts structuraux dans les matériaux graphitiques. Les premiers travaux de Tuinstra et Koenig en 1970 [275] mentionnent la présence d'un mode à  $1355 \text{ cm}^{-1}$  qui est observé dans des échantillons de graphite désordonnés ou nano-cristallins. Ces travaux ont

17. Un mode est dit "Raman actif" quand il respecte les règles de sélection. Dans le cas de la bande D, un défaut permet l'activation de ce mode.

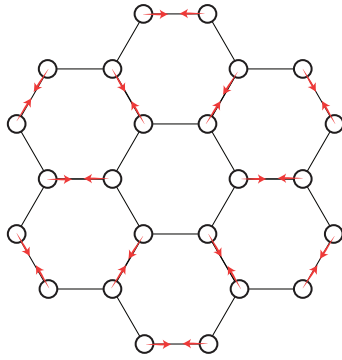


FIGURE 1.10: *Schéma du mode  $A_1$  associé à la bande D. Ce mode ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux respirations des cycles carbonés et n'existe pas à  $q=0$ . L'intensité de ce mode est sensible à la quantité de défauts structuraux dans le système carboné.*

également montré que le rapport des intensités Raman des modes D et G varie comme l'inverse de la taille d'un nanocristal de graphite (cf. §1.3).

Je reviens un instant sur la remarque (i) faite au §1.1.5 : il n'existe pas de mode à  $1355 \text{ cm}^{-1}$  (cf. figure 1.6) qui respecte la règle de sélection  $q = 0$  (cf. §1.1.4). Cette question non-triviale a provoqué un débat pendant une trentaine d'années. Il est à présent établi que le mécanisme de diffusion Raman associé est un processus du deuxième ordre doublement résonnant [269, 234, 85, 84, 246]. La figure 1.11 détaille ce mécanisme : i) le photon incident permet une transition électronique vers un état réel proche du point K, ii) un phonon de moment  $q = K$  est émis, iii) recombinaison radiative vers un état de défaut, puis iv) diffusion sur ce défaut de moment  $k_{imp}$ , respectant ainsi la conservation du moment  $q + k_{imp} = 0$ . Il s'agit d'un processus inter-vallée entre les points K et K' de la zone de Brillouin. Néanmoins, le même type de mécanisme peut exister pour une diffusion intra-vallée, se manifestant par la présence de la bande D'. Je détaillerai au §1.3 quelles informations sont obtenues *via* l'interprétation de ces bandes de défauts. Pour revenir à la remarque (i) du §1.1.5, grâce au mécanisme de double résonance, le mode Raman situé à  $1355 \text{ cm}^{-1}$  est ainsi activé par la présence de défauts structuraux.

Un autre aspect essentiel du comportement de la bande D est la dépendance de la fréquence du mode avec l'énergie laser (cf. remarque (ii) du §1.1.5). Cette dépendance est illustrée à la figure 1.9. La dispersion du mode de phonon associée à la bande D est très abrupte au niveau du point K (cf. figure 1.6). Pour une énergie laser donnée, la variation de moment  $q$  respectant les conditions de double résonance, entraîne un décalage en énergie du phonon. Ainsi, en variant l'énergie du laser, il est possible de sonder la dispersion des phonons et des électrons au niveau du point K.

### Bande 2D : toujours présente dans le graphène-graphite

La bande 2D<sup>18</sup> est un mode harmonique de la bande D. C'est une bande assez intense dans les systèmes graphitiques, située entre  $2650$  et  $2750 \text{ cm}^{-1}$ , selon le système sondé et l'énergie laser. Contrairement à la bande D, le processus Raman ne fait pas appel à un défaut. La bande 2D est donc toujours présente dans le spectre du graphène, des nanotubes ou du graphite (cf. remarque (iii) du §1.1.5). Dans le cas du graphène, le processus doublement résonnant associé à la bande 2D conduit au pic Raman le plus intense. Le mécanisme en est présenté à la figure 1.11 : tous les états impliqués dans ce processus sont des états électroniques réels du système. Pour la bande 2D, son intensité et sa fréquence sont extrêmement sensibles à l'environnement (contraintes [107], dopage

18. On trouve parfois la notation G' ou D\* pour cette bande Raman.

[220, 59], température, nombres de couches [100], défauts [101], ...) mais également à l'énergie du laser. Pour ces raisons, il est délicat, bien qu'accepté, de comparer le rapport d'intensité des bandes G et 2D [246]. La bande 2D (profil, largeur et fréquence) est sensible à l'empilement des couches de graphène selon l'axe vertical. Ainsi, elle caractérise le nombre de couches de graphène [100] : profil lorentzien pour une monocouche, quadri-lorentzien pour une bicouche et on fait ainsi la différence dans la forme du pic 2D jusqu'à 5 couches environ. Pour un grand nombre de couches (graphite), le profil de la bande 2D se distingue par deux pics séparés. L'origine du profil de la bande 2D pour le graphite massif a été débattu pendant presque 30 ans [282, 5, 197, 217]. Retenons simplement que la modification de la structure de bandes électroniques avec le nombre de couches de graphène, joue un rôle clé dans le mécanisme Raman doublement résonnant à l'origine de la bande 2D [99]. Je n'insisterai pas sur l'origine du profil double de la bande 2D dans le cas du graphite HOPG, qui fut interprété comme une conséquence de la densité d'états de phonons, et qui demeure une question ouverte. En résumé, le mécanisme de diffusion Raman pour la bande 2D est très riche et constitue un exemple de diffusion Raman du deuxième ordre doublement résonnante [29, 278].

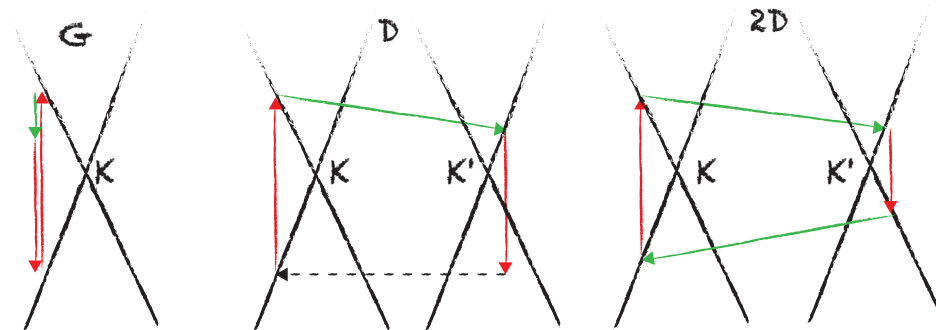


FIGURE 1.11: **Processus Raman G, D, et 2D dans les systèmes graphitiques.** Les lignes noires représentent les bandes électroniques au niveau des points K et K' d'un système graphitique. Les flèches rouges correspondent à des transitions interbandes accompagnées de l'annihilation (création) d'un photon si la flèche est vers le haut (bas). Les flèches vertes correspondent à l'émission d'un phonon ( $q = 0$  pour la bande G,  $q \neq 0$  pour les bandes D et 2D). Les phonons en jeu pour les processus D ou 2D ne sont pas des phonons de centre de zone  $q \neq 0$ . La flèche horizontale pointillée dans le cas du processus de la bande D, représente une diffusion sur un défaut. Le processus G est simplement résonnant, tandis que les processus D et 2D sont doublement résonnants. Figure re-travaillée à partir de [28].

### Bande C : cisaillement

Avec la bande G, la bande C (cisaillement) est le second pic Raman associé à un phonon optique situé au point  $\Gamma$  ( $q = 0$ ). Le mode de cisaillement a été observé par Tan *et al.* [267] en 2012 sur du graphène multicouche. Ce mode caractérise deux couches atomiques se déplaçant dans le plan en opposition de phase comme indiqué à la figure 1.12. Ce mode de basse énergie est quasi indétectable avec un filtre Notch ultra-étroits (bande passante :  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ). Son observation nécessite un filtrage efficace de la diffusion élastique (Rayleigh) en utilisant un triple monochromateur. Néanmoins, sa fréquence  $\nu_C$  renseigne sur le nombre de couches  $N$  de graphène en présence :  $\nu_C \propto \sqrt{1 + \cos\left(\frac{\pi}{N}\right)}$  et tend vers une constante ( $\nu_C \sim 44 \text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas du graphite ( $N \rightarrow \infty$ ), comme mesuré par Nemanich *et al.* en 1979 [21].

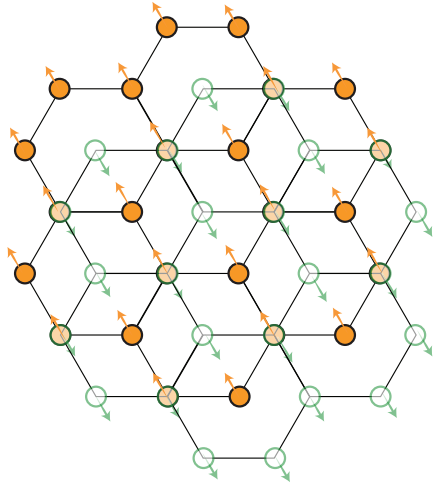
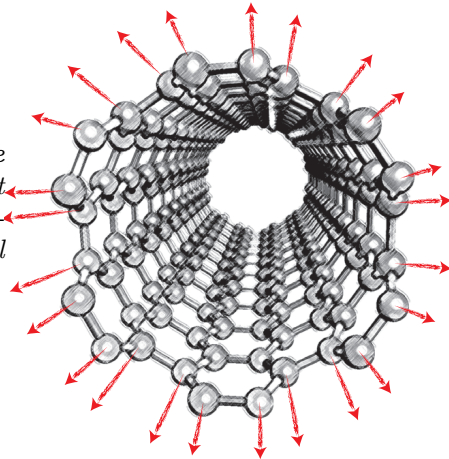


FIGURE 1.12: *Schéma du mode iTO/LO- $E_{2g}$  associé à la bande C. Ce mode de basse énergie ( $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ ), absent dans le graphène, apparaît pour un nombre de couches supérieur à 2. Il correspond au cisaillement des plans (orange et vert) entre eux.*

### Mode de respiration : signature d'un nanotube

FIGURE 1.13: *Mode de respiration  $A_1$  du nanotube (RBM).* Ce mode à basse énergie ( $\sim 100\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ ) est la signature d'un nanotube de carbone. Absent dans le graphène et le graphite, il correspond à un mouvement radial des atomes et renseigne sur le diamètre du nanotube.



Le mode RBM est propre aux nanotubes de carbone : les atomes vibrent selon une direction radiale par rapport à l'axe du tube (cf. figure 1.13). La fréquence de cette bande Raman est inversement proportionnelle<sup>19</sup> au diamètre du tube :  $\omega_{RBM} \sim \frac{248 \text{ cm}^{-1}}{d}$ . On comprend qualitativement cette dépendance en considérant que la masse de tous les atomes sur la circonférence du tube est proportionnelle à son diamètre. Pour des nanotubes multi-parois ou en fagot, cette relation doit être ré-évaluée [84].

### Autres modes présents dans les systèmes graphitiques

J'ai choisi de souligner la présence de deux modes Raman supplémentaires : les bandes R et N. Le premier est un mode actif pour du graphène bicouche dont les feuillets sont orientés d'un

<sup>19</sup> Les travaux de Bachilo *et al.* [18] en 2002 montrent la détermination par deux techniques différentes (Raman et fluorescence) du diamètre des nanotubes. Plus récemment, les travaux de Liu *et al.* [177] en 2011 proposent une méthode efficace pour séparer les nanotubes en fonction de leur chiralité (la caractérisation n'est pas faite par spectroscopie Raman, mais par fluorescence).

angle quelconque  $\theta$ . Les travaux de Carozo *et al.* [58] ont mis en évidence en 2011 deux pics Raman R et R' (1435 et 1625 cm<sup>-1</sup>, respectivement), dépendant de  $\theta$  et de l'énergie du laser. Ce mode, considéré comme une signature d'effet de moiré [187] observé par microscopie à effet tunnel sur du graphène multicouche, offre alors la possibilité de déterminer l'orientation relative des deux plans de graphène.

Le mode N hors du plan (environ 1510 cm<sup>-1</sup>) dans le graphène multicouche, mis en évidence en 2012 par Herziger *et al.* [129], montre une dépendance claire avec le nombre de couches de graphène pour un empilement de type Bernal (graphite). Le mode N, très peu intense, constituerait donc un moyen supplémentaire de déterminer le nombre de couches de graphène. On peut également supposer que ce mode, fortement couplé aux différentes couches de graphène, est affecté par les contraintes mécaniques.

### Signature Raman des systèmes graphitiques

- La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière mettant en oeuvre un ou plusieurs phonons vérifiant  $q=0$  (centre de zone).
- Toutes les espèces graphitiques présentent des caractères communs dans leur signature Raman : i) une bande G, sensible à la liaison C-C hybridée sp<sup>2</sup> (étirement de la liaison), ii) une bande D, activée par un défaut (respiration des cycles aromatiques), iii) une bande 2D, harmonique de la bande D et souvent plus intense que la bande D.
- Des bandes particulières sont les signatures de nanotubes de carbone (mode de respiration RBM) ou du graphite/graphène multicouche (mode de cisaillement C, de rotation R, ou hors du plan N).
- Quand l'énergie du photon incident coïncide avec un état excité du système sondé, le processus Raman est dit résonnant. Dans le graphène, nanotubes et graphite, ces processus Raman résonnants sont importants et expliquent i) la sensibilité du spectre Raman de nanotube à l'énergie du laser, ii) la présence de bande Raman correspondant à des modes ne vérifiant pas la règle  $q = 0$  (ex : D), iii) l'intensité plus forte des modes harmoniques (2D) par rapport aux modes fondamentaux (D), iv) la diffusion anti-Stokes et Stokes (cf. §1.4.1) ou encore v) la dispersion des bandes D et 2D avec l'énergie du laser. Grâce au processus Raman résonnant, on peut mesurer le signal d'un nanotube de carbone unique.
- D'un spectre Raman, on extrait des informations *structurales* telle que la nature du matériau, le nombre de couches de graphène en présence, le diamètre d'un nanotube, la densité de défauts, la nature des défauts, les contraintes mécaniques, la température des bains de phonons, la chiralité d'un nanotube ou des bords d'une membrane de graphène, l'orientation de l'axe d'un nanotube, la dispersion de phonons autour du point K, l'orientation relative de deux plans de graphène, ou encore l'isotope du carbone en présence (C<sup>12</sup> ou C<sup>13</sup>); et des informations *électroniques* telles que le dopage électronique dans le système, le couplage électron-phonon ou le comportement électronique (met. ou SC) d'un nanotube.



## 1.2 Dispositif expérimental : cartographie Raman

### 1.2.1 Principe expérimental

Avec le développement des filtres optiques (filtres Notch) simplifiant les montages optiques, et l'exploitation de détecteurs CCD sensibles et performant, la spectroscopie Raman connaît des avancées considérables. En couplant un spectromètre Raman avec un microscope confocal et une platine piézo-électrique, il est aujourd'hui envisageable de réaliser des cartographies Raman de petits systèmes, dans des environnements extrêmes (vide, pression, cryogénie, champ magnétique, four, transport, etc).

Le dispositif expérimental de cartographie Raman présenté ici, est similaire à celui exposé au §2.2.2 pour la cartographie optique en réflexion. Cependant, la lumière collectée dans l'objectif de microscope est à présent filtrée de façon à supprimer la réflexion et la diffusion élastique (Rayleigh). Pour cela, nous utilisons des filtres réjecteurs de bande (Notch) ou des filtres passe-haut (Edges), selon qu'on souhaite ou non mesurer la réponse Raman anti-Stokes en plus de la réponse Stokes. Le signal ainsi filtré puis dispersé grâce à un spectromètre à réseau, est détecté par une caméra CCD refroidie par effet Peltier. La résolution latérale de ce mode d'imagerie est de 320 nm, et la résolution verticale est de 700 nm pour  $\lambda = 532$  nm (cf. annexe D figure D.17). Le spectromètre utilisé est un WITec Alpha 500 avec deux lignes laser (532 nm et 633 nm). La cartographie Raman offre plusieurs avantages :

- *Obtention d'image contrastée* pouvant atteindre un "contraste<sup>20</sup>" de 1 (signal vs. absence de signal) - ce qui n'est pas toujours évident en imagerie optique - comme l'illustre la figure 1.14.
- *Suivi spatial d'une grandeur* pouvant évoluer le long du système (contraintes, défauts, chiralité (CNT), dopage, structure, ...)
- *L'image obtenue est fonction de la nature de l'échantillon* puisqu'à chaque pixel correspond un spectre Raman. On obtient ainsi des cartographies en intensité, fréquence ou largeur des modes Raman.
- *Localisation et recherche d'objet unique* tel qu'un nanotube de carbone. En combinant la cartographie à un processus Raman résonnant comme dans le cas des nanotubes, on peut en localiser et en détecter un seul (cf. §1.1.5), comme l'illustre la figure 1.14 d.
- *Repositionnement*. Après avoir cartographié une région, le laser peut être déplacé avec précision à un endroit précis (résolution spatiale de la platine piézo électrique : 10 nm).
- *Moyenne spatiale*. Pour un échantillon homogène, il est possible de moyenner spatialement un spectre Raman. Cette mesure est différente d'une moyenne temporelle car elle tient compte de l'homogénéité du signal le long de l'échantillon (*ie.* graphène peu défectueux sur toute la surface de l'échantillon).

Il y a cependant quelques inconvénients à ce type de dispositif : i) la quantité de données acquises est rapidement importante car chaque cartographie contient généralement entre 1000 et 10000 spectres Raman et ii) la platine piezoélectrique utilisée supporte une charge maximale de

---

20. Le contraste des cartographies obtenues n'est pas exactement similaire au contraste d'une image optique prise avec un microscope. Pour chaque pixel, on ne mesure pas simplement une intensité lumineuse, mais un spectre Raman. C'est en filtrant l'intensité, la fréquence (etc), qu'on obtient une image.

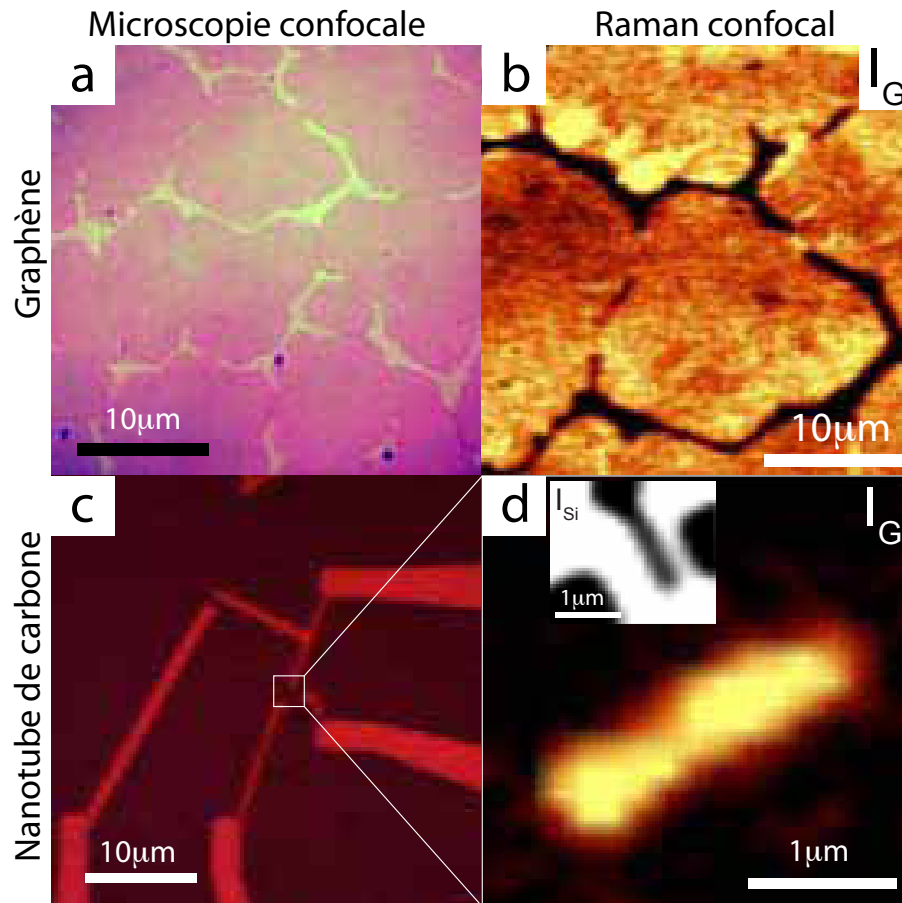


FIGURE 1.14: **Contraste de  $\sim 100\%$  pour les cartographies Raman.** *a* : Cliché enregistré en lumière blanche (microscopie confocale) de domaines de graphène formés par croissance sur cuivre (CVD). *b* : Cartographie Raman de l'intensité de la bande G sur ce même type d'échantillon. Entre deux domaines, le signal est nul conduisant à un contraste de 1. *c* : Cliché enregistré en lumière blanche (microscopie confocale) d'un transistor à nanotube de carbone. *d* : Cartographie Raman de l'intensité de la bande G sur ce même échantillon. Le nanotube de carbone est très contrasté et apparaît plus large (convolution par la tache du laser). L'encart est une cartographie Raman de l'intensité du mode Raman Si-TO du silicium montrant en négatif la forme des électrodes.

200 g, ce qui exclut pour l'instant <sup>21</sup> toute utilisation directe avec le cryostat optique.

## 1.2.2 La cartographie Raman dans la bibliographie

Citons quelques exemple de réalisations expérimentales sur du graphène ou des nanotubes dont le succès est intrinsèquement lié au dispositif de cartographie Raman (ces quelques contributions sont rassemblées à la figure 1.15) :

- Pour le graphène : i) corrélation du nombre de couches avec le signal Raman du graphène par Graf *et al.* [118] en 2006, ii) effet de la suspension d'un feuillet de graphène par Berciaud *et al.* [37] en 2009, iii) suivi de la croissance de couches de graphène par des marqueurs isotopiques C<sup>12</sup> et C<sup>13</sup> par Li *et al.* [173] en 2009, iv) suivi spatial des défauts induits par le laser par Krauss *et al.* [155] en 2009, v) distribution spatiale de la température d'une jonction p-n en graphène par Rao *et al.* [230] en 2011, vi) image des domaines de fort dopage entre le graphène et un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> par Stampfer *et al.* [260] en 2007, vii) suivi spatial de la température du mode G sur un transistor à base de graphène sous fort champ électrique par Chae *et al.* [61] en 2010.
- Pour les nanotubes : i) suivi de la chiralité de long du nanotube par Anderson *et al.* [4] en 2007, ii) repérage de nanotubes de carbone en fonction de la polarisation de la lumière incidente par Hartschuh *et al.* [125] en 2003 ou encore iii) « laboratoire sur puce » nanotubes à base de différents isotopes du carbone et servant de marqueurs sélectifs à une protéine par Chen *et al.* [66] en 2008.

### Cartographie Raman

- Réaliser une cartographie Raman revient à enregistrer un spectre Raman pour chaque pixel d'une surface qui est dans le plan horizontal (x,y) ou vertical (x,z). On peut faire des cartographies en intensité, fréquence ou largeur de modes Raman. La résolution latérale est de 320 nm et la résolution verticale de 700 nm, pour  $\lambda = 532$  nm.
- La cartographie Raman sert à repérer, identifier et se-repositionner sur un objet unique (type nanotube de carbone, membrane de graphène, ...).
- Confronté à des grandeurs physiques dépendantes de la position (contraintes, dopage, température, densité, défauts), la cartographie Raman permet de suivre spatialement leur évolution. Dans le cas de valeurs homogènes spatialement, la cartographie permet d'extraire une valeur moyennée sur toute la surface de l'échantillon.
- De nombreuses avancées dans la compréhension des liens structures-propriétés des matériaux graphitiques sont permises grâce à la cartographie Raman.

Intéressons-nous à présent à quatre facteurs influant le spectre Raman des systèmes graphitiques : les défauts structuraux, la température, le dopage et les contraintes mécaniques.

21. Durant ma thèse, un système pour contourner ce problème a été développé. Il s'agit de contrebalancer le poids de 5.5 kg du cryostat grâce à un système de report du poids via des suspensions. Les premiers tests mécaniques ont été concluants et une cartographie a pu être réalisée à 300 K en se repositionnant et sans endommager la platine. Les tests en cours prennent en compte les dérives mécaniques dues à la dilatation thermique des éléments au sein du cryostat. Enfin, prenons l'exemple de l'enceinte à vide miniature développé durant ma thèse et qui pèse 120 g environ (cf. figure 2.8 et annexe D).

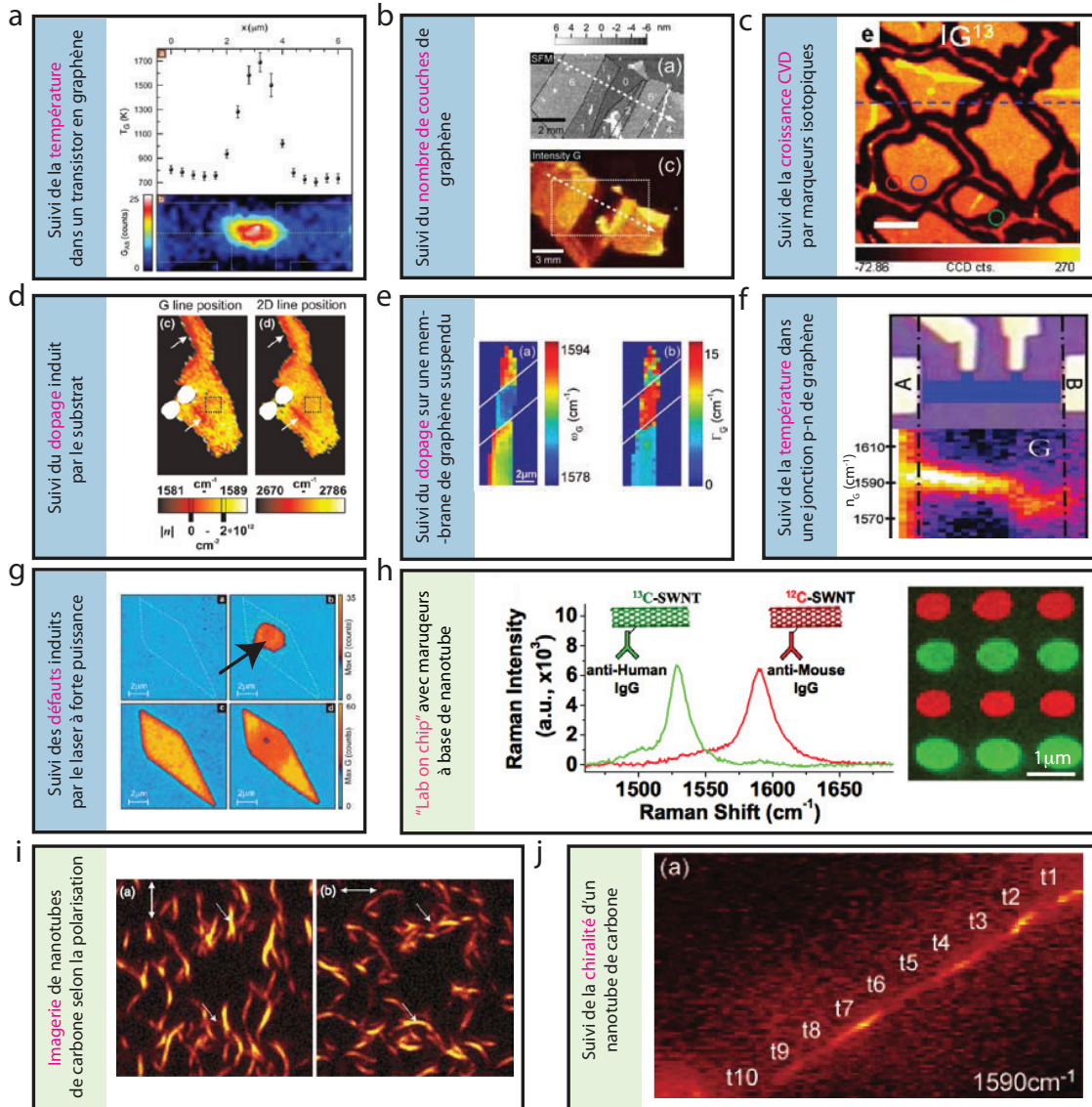


FIGURE 1.15: *Avancées dans la compréhension des liens structures-propriétés grâce à la cartographie Raman.* **a** :suivi spatial de la température du mode  $G$  le long d'un transistor en graphène sous fort champ électrique. La carte représente  $I_G$  [61]. **b** : Identification du nombre de couches de graphène. Corrélation entre l'image MEB (haut) et la cartographie de  $I_G$  (bas) [118]. **c** : suivi de la croissance CVD du graphène par des marqueurs isotopiques  $\text{C}^{12}$  et  $\text{C}^{13}$ . Les bandes  $G$  pour ces deux isotopes sont séparées spectralement et l'ajout de gaz enrichi en  $\text{C}^{13}$  lors de la synthèse permet d'analyser le mécanisme de croissance de ces domaines de graphène comme sur la carte de  $I_G^{13}$  [173]. **d** : cartographies de  $\nu_G$  et  $\nu_{2D}$ , montrant (flèches blanches) des régions dopées par le substrat de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  [260]. **e** : Cartographies  $\nu_G$  et  $\text{FWHM}_G$  pour du graphène suspendu au dessus d'une tranchée (traits blancs). L'amollissement du mode  $G$  dans la région suspendue est due à la suppression de l'interaction avec le substrat et est interprétée en termes de dopage [37]. **f** : (haut) image optique et (bas) spectres Raman (bande  $G$ ) le long d'une ligne traversant un transistor en graphène polarisé en tension. L'amollissement de la bande  $G$  entre  $A$  et  $B$  est interprété comme une élévation de la température [230]. **g** : Cartes en intensité de la bande  $D$  (haut) et  $G$  (bas) d'un feuillet de graphène (état initial gauche) exposé à un laser focalisé au centre (flèche) (état final à droite) : 1 mW, 4 heures). L'apparition d'une bande de défauts coïncidant à la diminution de la bande  $G$  traduit la décomposition du feuillet de graphène [155]. **h** : nanotubes d'isotopes différents servant de marqueurs sélectifs pour l'identification de protéines sur un substrat microstructuré. L'analyse de la cartographie de  $\nu_G$  conduit à l'identification des protéines se trouvant dans ce micropore [66]. **i** : Cartes de  $I_G$  de nanotubes dispersés obtenues pour deux orientations de la polarisation du laser (flèches). Le signal est maximal quand le champ électrique est parallèle à l'axe du tube [125]. **j** : Carte de  $I_G$  d'un nanotube isolé changeant de chiralité (repéré par les modes RBM) entre les repères  $t5$  et  $t4$  [4]. Ces deux dernières expériences sont réalisées en champ-proche, augmentant la résolution spatiale (30 nm).

## 1.3 Défauts dans le graphène CVD

### 1.3.1 Déterminer la densité et la nature des défauts

La bande D (cf. §1.1.6) est présente dans des structures graphitiques avec des défauts structuraux. Nous avons vu que ce mode ne répond pas à la règle de sélection  $q = 0$  et correspond à un phonon au point K de la zone de Brillouin. Ce mode est activé par la présence de défauts et résulte d'un processus Raman doublement résonnant [139]. Intéressons-nous à la quantification des défauts dans les systèmes graphitiques, mesurée par le rapport des intensités des bandes D et G. Les processus Raman à l'origine de ces deux bandes sont très différents, et pourtant, nous avons vu que i) l'intensité de la bande G dépend du nombre de liaisons C-C à condition<sup>22</sup> que les atomes soient sous leur forme hybridée  $sp^2$  tandis que ii) l'intensité de la bande D dépend de la densité de défauts. En considérant un échantillon composé de plusieurs monocristaux de graphène ou de graphite de taille  $L$ <sup>23</sup>, l'intensité de la bande G dépend de leur surfaces  $\propto L^2$ , et l'intensité de la bande D dépend de leur périmètres  $\propto L$ , rassemblant tous les défauts structuraux. Le rapport  $I_D/I_G$  dépend ainsi de l'inverse de la taille d'un monocristal de graphène ou de graphite. Les travaux de Tuinstra et Koenig sur le graphite [275] montraient en 1970 une dépendance linéaire de  $I_D/I_G$  avec  $1/L$ , où  $L$  est mesuré par diffraction des rayons X. Cette loi dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  du laser en raison de la nature résonnante du processus Raman [139] :

$$L(nm) = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda^4 \frac{I_G}{I_D} \quad (1.7)$$

L'équation (1.7) est valable pour  $L > 20 \text{ \AA}$ . En effet, en 2000, les travaux de Ferrari et Robertson [101] démontrent que, dans la limite de  $L \rightarrow 0$ , la loi indiquée n'est plus monotone : la principale raison est que la quantité de carbone hybridé  $sp^2$  diminue quand  $L$  devient trop petit ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ), faisant également chuter  $I_G$ . Cet aspect a été confirmé notamment par Cançado *et al.* [54] en 2011 en tenant compte en particulier des effets de dispersion liés au laser (cf. figure 1.16).

Récemment, les travaux de Eckmann *et al.* [89] sur le graphène ont mis en évidence la possibilité d'analyser la nature des défauts structuraux en comparant le rapport  $I_D/I_G$  et  $I_{D'}/I_G$ , où la bande  $D'$  apparaît autour de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ <sup>24</sup>. En comparant ces deux rapports d'intensité, on remonte à deux cas extrêmes de défauts : i) si  $I_D/I_{D'} \sim 13$ , les défauts sont des atomes de carbone hybridés  $sp^3$  (*ie.* formation d'une nouvelle liaison covalente) et ii) si  $I_D/I_{D'} \sim 7$ , les défauts sont des lacunes dans la maille de graphène<sup>25</sup>. Ces résultats sont obtenus en créant volontairement des liaisons  $sp^3$  (lacunes) dans le graphène par fluorination (bombardement ionique  $\text{Ar}^+$ ). En plus d'être mesurés par spectroscopie Raman, les échantillons sont caractérisés par AFM afin d'analyser la structure des défauts créés.

22. C'est-à-dire qu'il n'importe pas que les atomes forment des cycles hexagonaux ou des chaînes.

23. Considérons que  $L$  est inférieur à la taille de la tache laser, sinon le raisonnement revient à considérer un monocristal de taille infinie.

24. La bande  $D'$  diffère de la bande D par son processus Raman. Les processus associés aux bandes D et  $D'$  sont assistés par un défaut et doublement résonnants. Cependant, il s'agit d'un processus inter-vallée (entre les cônes de Dirac aux points K et  $K'$ ) pour la bande D, tandis qu'il s'agit d'un processus intra-vallée pour la bande  $D'$ .

25. Cette conclusion est à rapprocher des travaux de Krauss *et al.* [155] en 2009 sur l'effet du laser sur le graphène. Cette étude expérimentale conduit à la conclusion que le laser induit des défauts dans le graphène par décomposition en nanocristaux ( $L \sim 10 \text{ nm}$ ), facilitant le greffage covalent d'adsorbats au niveau des joints de grain (vérifié en transport et par AFM).

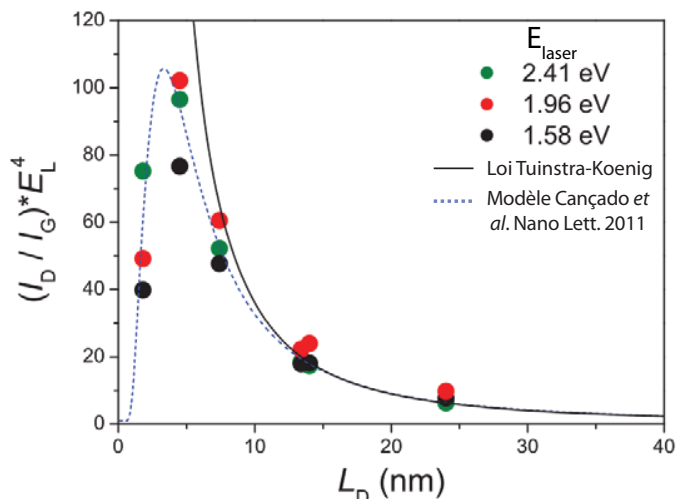


FIGURE 1.16: **Le rapport  $I_D/I_G$  pour quantifier la densité de défauts.** Rapport d'intensité  $I_D/I_G$  normalisé par l'énergie du laser (la bande D est dispersive à cause du processus doublement résonnant) en fonction de la taille caractéristique d'un monocristal de graphène. Pour  $L < 10\text{\AA}$ , la loi de Tuinstra et Koenig (1.7) ne s'applique plus en raison de la diminution d'atomes hybridés  $sp^2$ , faisant chuter  $I_G$ . Figure issue de [54].

### 1.3.2 Illustration expérimentale : défauts dans une membrane continue de graphène CVD

Pour illustrer l'information qu'offre la spectroscopie Raman sur le type de défauts dans la maille de graphène, intéressons-nous au cas de la croissance CVD (chemical vapour deposition) du graphène sur une surface de cuivre, initialement développé par Li *et al.* [172] en 2009, et utilisée dans l'équipe<sup>26</sup>.

Une fois la croissance du graphène sur le cuivre terminée, la mono-couche est transférée<sup>27</sup> sur un substrat tel que du silicium oxydé et le profil lorentzien de la bande 2D confirme la présence de graphène (cf encart figure 1.17 d). Une fois le graphène transféré, on observe au microscope optique des lignes sombres correspondant à des régions où  $I_D$  est minimal et  $I_G$  souvent 3 fois plus important que la valeur moyenne hors de ces lignes (cf figure 1.17 a-c). Ces lignes, souvent considérées comme des repliements du graphène (wrinkles), correspondent à l'empreinte des joints de grains du cuivre [122, 172]. La structure du graphène est localement modifiée et on peut se demander si la monocouche est continue à cet endroit. Pour répondre à cette question, l'analyse des spectres Raman (cf. figure 1.17 d) indique que le rapport d'intensité  $I_D/I_{D'}$  est supérieur ou égal à 13. D'après les récents travaux de Eckmann *et al.* [89] en 2012, cette valeur élevée du rapport  $I_D/I_{D'}$  suppose la présence de carbone sous sa forme hybridée  $sp^3$  plutôt que des lacunes dans la maille de graphène. Cet argument est en faveur d'une mono-couche de graphène<sup>28</sup> continue le long des joints de grain du cuivre. Le facteur 3 dans l'intensité de la bande G le long de ces plis est interprété comme la signature d'un pli de la feuille de graphène, formant alors une structure tri-couches. Enfin, les variations des valeurs du rapport  $I_D/I_{D'}$  peuvent être dues à de légères variations de concentration en défauts  $sp^3$ . On suppose alors un maximum de liaisons défectueuses  $sp^3$  au niveau des plis, où le rapport  $I_D/I_{D'}$  est le plus faible. Au niveau du pli, la fréquence de la bande 2D augmente de  $\Delta\nu_{2D} = 6 \text{ cm}^{-1}$  tandis que la fréquence de la bande G augmente de  $\Delta\nu_G =$

26. La synthèse CVD des membranes de graphène présentée à la figure 1.17 a été réalisée par Zheng Han (Institut Néel).

27. Cette technique de transfert n'est pas détaillée ici, mais on en trouvera une rapide présentation à la référence [122].

28. En toute rigueur, puisque cette membrane de graphène présente des liaisons  $sp^3$ , il ne s'agit plus vraiment de graphène, mais plutôt de graphane, ou d'une structure intermédiaire.

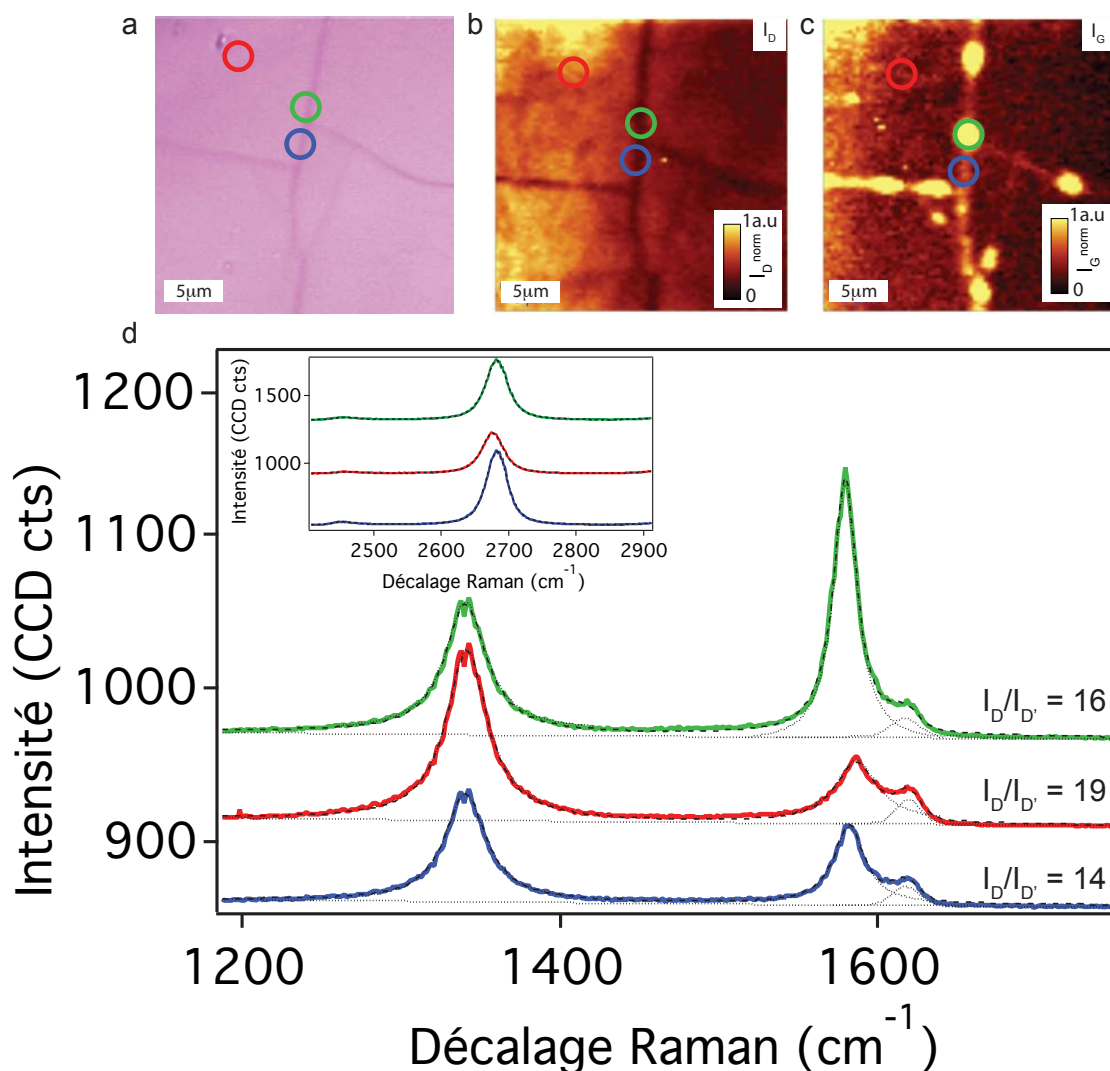


FIGURE 1.17: *Mise en évidence expérimentale du type de défaut lors de la croissance CVD du graphène.* **a-c** : Image optique (**a**) et cartographies Raman de l'intensité des bandes D (**b**) et G (**c**) d'une membrane de graphène synthétisée par CVD sur cuivre et transférée sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Les lignes sombres sur l'image optique correspondent aux bords des grains de cuivre. **d** : Spectres Raman (moyenné spatialement) de la bande D, G et D' des 3 différentes régions délimitées en **a-c**. Les courbes en pointillés représentent l'ajustement lorentzien effectué. L'encart correspond à la bande 2D pour ces trois zones.

$5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce comportement est cohérent avec l'action concomitante d'un dopage<sup>29</sup> plus important au niveau du pli ainsi que des contraintes en compression provoquées par le repliement.

## 1.4 Rôle de la température sur la réponse Raman

L'augmentation de la température influence la réponse Raman de deux manières : i) *l'intensité* des modes est différente pour la diffusion Stokes et anti-Stokes, ii) *la fréquence* des modes varie à cause d'un effet d'expansion thermique de la maille du réseau et d'une modification du potentiel dans lequel se situe le phonon. Je présente ici succinctement le rôle de la température dans la réponse Raman ainsi que l'illustration expérimentale correspondant au fonctionnement d'un transistor à nanotube de carbone en régime de saturation.

### 1.4.1 Réponse Stokes et anti-Stokes

La manifestation la plus flagrante de la nature quantique des phonons mesurés en spectroscopie Raman réside dans l'existence d'une diffusion Stokes et anti-Stokes. Bien que l'interprétation classique de la diffusion Raman fasse apparaître un terme de création et d'annihilation d'un phonon (cf. équation (1.2)), la probabilité de ces deux événements est la même si on traite ce phénomène classiquement. Or, l'intensité des bandes Stokes et anti-Stokes n'est jamais équivalente (cf. figure 1.18). Dans la limite quantique, où les fluctuations thermiques sont négligeables devant l'énergie du phonon considéré, les diffusions Stokes (création phonon :  $n + 1$ ) et anti-Stokes (annihilation phonon :  $n$ ) ne sont pas équiprobables, et explique donc le spectre Raman figurant à la figure 1.18. La probabilité de trouver  $n$  phonons d'énergie  $\hbar\omega_{ph}$  à la température  $T$  est donnée par la



FIGURE 1.18: *Timbre-poste émis par la République d'Inde à l'effigie de C.V. Raman. Sur le timbre, on reconnaît un spectre avec la réponse Stokes (pics intenses à droite) et la réponse anti-Stokes (pics moins intenses à gauche) de part et d'autre de l'énergie du laser. L'intensité relative de ces raies est régie par la distribution de Boltzmann.*

distribution de Bose-Einstein :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_B T}} - 1} \quad (1.8)$$

Le rapport d'intensité Stokes et anti-Stokes s'exprime comme :

$$\frac{I_{aS}}{I_S} \propto \frac{\langle n \rangle}{\langle n + 1 \rangle} \propto e^{-\frac{\hbar\omega_{ph}}{k_B T}} \quad (1.9)$$

<sup>29</sup>. Ce dopage pourrait être lié à un transfert de charge provoqué par les greffons covalents caractérisés au niveau du repliement.



Quelques remarques sur ce résultat :

- La température  $T$  est la température du bain de phonons d'énergie  $\hbar\omega_{ph}$ .
- L'énergie du phonon  $\hbar\omega_{ph}$  dépend de la température du bain de phonons (cf. §1.4.2). Cette dépendance ajoute une correction numérique dans le résultat.
- Cette relation (1.9) est valide pour des particules traitées quantiquement :  $\hbar\omega_{ph} > k_B T$ . On remarque que dans la limite des hautes températures,  $\frac{n}{n+1}$  tend vers 1. En d'autres termes, dans le cas classique, l'absorption et l'émission d'un phonon sont deux processus équiprobables. A 300K, on considère que tous les phonons d'énergie supérieure à  $208 \text{ cm}^{-1}$  ( $25.8 \text{ meV}$ ) sont traités quantiquement et répondent à la distribution détaillée à l'équation (1.8).
- Les modes Raman Stokes sont toujours plus intenses que les modes anti-Stokes (si  $\hbar\omega_{ph} > k_B T$ ).
- Le mode G des systèmes graphitiques est un phonon d'énergie parmi les plus élevés en matière condensée ( $1585 \text{ cm}^{-1} = 196 \text{ meV} = 2274 \text{ K}$ ). Le rapport d'intensité  $I_{aS}/I_S$  pour le mode G constitue alors une sonde de température précise<sup>30</sup>.

Nous avons vu à la figure 1.5 que, pour les nanotubes de carbone, les intensités des bandes Stokes et anti-Stokes dépendent fortement de l'énergie du laser. J'ai soulevé ce point précédemment §1.1.5, et la raison principale réside dans la nature résonnante (et doublement résonnante) des processus Raman pour les nanotubes de carbone, le graphène ou le graphite (bande D, 2D). Néanmoins, on peut extraire une température du bain de phonons à partir de ce rapport d'intensité pour les systèmes graphitiques comme l'ont montré les travaux de Berciaud *et al.* [36] sur le graphène connecté ou les travaux de Steiner [262] *et al.* ou Oron-Carl *et al.* [206] sur les nanotubes de carbone connectés<sup>31</sup>. Les travaux de Puech *et al.* [226] présentent une façon originale d'extraire la température du bain de phonons à partir du rapport des rapports d'intensité Stokes et anti-Stokes, s'affranchissant ainsi du préfacteur de l'intensité dépendant de l'énergie du laser [84]. Dans tous les cas, il est nécessaire de connaître la température initiale car le rapport  $\frac{I_{aS}}{I_S}$  ne permet pas facilement de déterminer une valeur absolue de la température pour les systèmes où le processus Raman est résonnant.

Une illustration expérimentale de l'extraction de la température du bain de phonons à partir du rapport Stokes anti-Stokes se trouve à la section §3.3.4 pour du graphène multicouche et également à la section §4.3.7 pour le silicium.

### 1.4.2 Effet sur la fréquence des bandes Raman

En plus de l'intensité, la fréquence d'un mode Raman (*i.e.* l'énergie du phonon) dépend de la température. On comprend qualitativement ce phénomène en considérant i) l'expansion thermique modifiant le volume du matériau (longueur de la liaison C-C) et ii) la modification du potentiel dans lequel évolue le phonon, dû par exemple à un couplage anharmonique entre les modes de

30. À une température donnée, la précision sur la mesure de la température grâce au rapport Stokes anti-Stokes croît exponentiellement avec l'énergie du phonon.

31. Remarquons que les travaux de Berciaud *et al.* [36] sont à rapprocher des récentes expériences de Engel *et al.* [92]. Dans les deux cas, le spectre d'émission thermique du graphène (chauffé par le passage d'électrons) est mesuré, à ceci près que dans l'expérience de Engel *et al.*, le graphène est situé dans une cavité optique Fabry-Pérot (résonnante à  $\lambda^*$ ), ce qui modifie singulièrement les taux d'émission spontanée, et présentant un pic d'émission pour  $\lambda = \lambda^*$  (cf. Introduction Générale).

phonons. On modélise la variation d'énergie du phonon  $\delta\nu$  comme :

$$\Delta\nu = \underbrace{\chi_T \Delta T}_{\text{effet thermique}} + \underbrace{\chi_V \Delta T}_{\text{effet de volume}} \quad (1.10)$$

où  $\chi_V$  et  $\chi_T$  sont respectivement des coefficients volumiques et thermiques<sup>32</sup>. Le premier terme ( $\chi_T$ ) provient du *couplage anharmonique entre les modes de phonons*<sup>33</sup>, tandis que le terme de volume ( $\chi_V$ ) est dû à *l'expansion thermique*<sup>34</sup>.

Une équipe de l'université de California-Riverside a présenté en 2007 et 2008 deux études Raman sur i) du graphène supporté chauffé/refroidi par une cellule thermique [52] et sur ii) du graphène suspendu chauffé par le laser de sonde [20].

Le premier de ces travaux [52] montre que la variation de fréquence des modes Raman (cas de la bande G) avec la température se réduit à :

$$\nu(T) \sim \chi T + \nu_0, \quad (1.13)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de la bande Raman extrapolée à  $T=0\text{K}$  et  $\chi$  un coefficient négatif de l'ordre de  $-0.016 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la bande G du graphène, qu'on assimile à  $\chi_T + \chi_V$  (cf. équation (1.10)). Cette variation linéaire est à rapprocher des travaux de Tan *et al.* [266] en 1999 sur le graphite HOPG, conduisant à  $\chi = -0.011 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la bande G<sup>35</sup>. Les résultats expérimentaux de ce travail (Calizo *et al.*) sont rapportés à la figure 1.19.

La deuxième étude menée sur du graphène suspendu au dessus d'une tranchée [20] caractérise le chauffage induit par le laser en déterminant la conductivité thermique exceptionnelle du graphène. L'évacuation de l'énergie thermique apportée par le laser ne peut alors se faire que par deux moyens : i) le contact sur les bords de la tranchée (électrodes = réservoirs) et ii) la dissipation

32. Concrètement,  $\chi_V = \frac{\partial\nu}{\partial V}|_T \frac{\partial V}{\partial T}|_P$  et  $\chi_T = \frac{\partial\nu}{\partial T}|_V$

33. Les travaux théoriques de Bonini *et al.* [43] ont montré que le couplage anharmonique entre les modes de phonons est la contribution majeure à l'amollissement des modes Raman pour le graphène et le graphite (G, D et 2D). Cet amollissement est caractérisé par une diminution de  $\nu$  et une augmentation de la largeur du pic quand la température augmente. Le couplage phonon-phonons mais également le couplage électron-phonon sont discutés à la référence [43], qui sont des éléments clés pour comprendre les effets de chauffage liés à une forte densité de courant électrique. L'évolution ainsi prédite par Bonini *et al.* est présentée à la figure 1.19.

34. Quand on fait varier la température d'un matériau, il se déforme à cause de la dilatation thermique. L'étirement  $\epsilon = \delta L/L$  devient une fonction de la température et s'écrit :

$$\epsilon = \alpha \Delta T \quad (1.11)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'expansion thermique qui est un tenseur d'ordre 2 (cas général d'un matériau 3D anisotrope). Dans le cas du graphène ou du graphite, l'étirement est isotrope dans le plan, l'action de la température est donc très différente de celle de contraintes uniaxiales. Je présenterai à la figure 4.16 le comportement de  $\alpha(T)$  pour les déformations dans le plan et hors du plan (graphite). La variation de la fréquence  $\nu/\nu_0$  d'un mode de phonon associée à une variation de volume (ici dû à la dilatation) est donné par le modèle de Grüneisen [266] :

$$\frac{\nu(T)}{\nu_0} = e^{-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT'} \quad (1.12)$$

où  $\gamma$  est le paramètre (ou constante) de Grüneisen qui est sans unité et caractérise la sensibilité de l'énergie du phonon à une variation de volume (cf. §1.6.1). Les modes observés en spectroscopie Raman (typiquement, bande G ou D) sont associés à des vibrations dans le plan. Si on prend le cas du graphite, le coefficient d'expansion thermique qui nous intéresse est celui qui est dans le plan :  $\alpha_{\parallel} \sim 30 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$  dans la gamme de température 300-850K (cf. figure 5.16). Or, pour le graphite, le coefficient d'expansion thermique est plus important dans la direction normale au plan  $\alpha_{\perp} \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . En effet, l'interaction entre les plans est relativement faible (dipolaire) contrairement à celle dans le plan (covalente). L'évaluation du terme  $\chi_V$  montre que ce n'est pas le phénomène dominant dans le cas des phonons optiques sondés en Raman [266].

35. Pour comparaison,  $\chi_{\text{diamant}} = -0.012 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\chi_{\text{nanotube}} \in [-0.078; -0.019] \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [266, 168, 231]

dans l'air (qui est le phénomène minoritaire). Un dispositif suspendu est donc un candidat de choix pour tester la conductivité thermique du graphène. En augmentant la puissance laser ( $P_{laser}^{max} = 4 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ), une diminution linéaire de  $\nu_G$  est observée puis reliée au coefficient  $\chi$  préalablement déterminé, conduisant ainsi à une conductivité thermique<sup>36</sup> de l'ordre de  $5.3 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$ . Je reviendrai dans la section §3.3, sur les effets thermiques induits dans une membrane de graphène multicouche, lorsque le système est soumis à une forte puissance laser.

La figure 1.19 rassemble quelques résultats expérimentaux et théoriques sur l'évolution de  $\nu_G(T)$ .

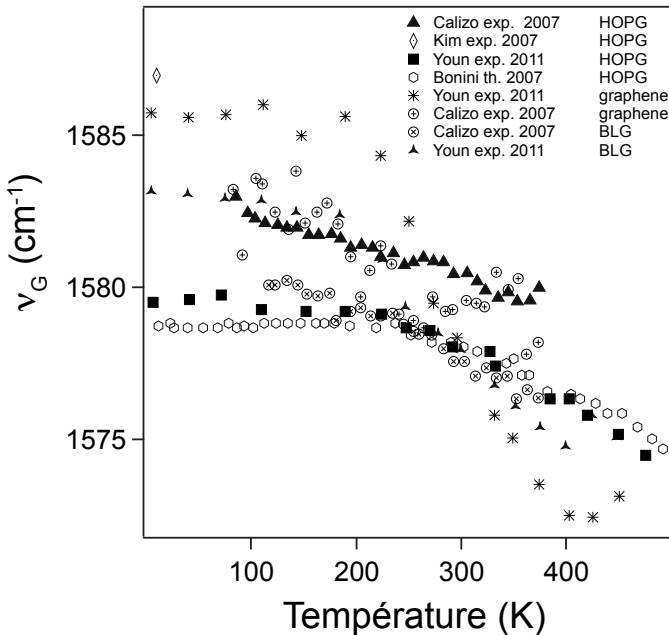


FIGURE 1.19: *Evolution de la fréquence de la bande G en fonction de la température. Extraits (dans l'ordre de la légende) des références [53, 293, 88, 43, 52]. HOPG et BLG signifient "Highly orientated pyrolytic graphite" et "Bilayer graphene".*

Une illustration expérimentale de la détermination de la température à partir de la fréquence de la bande G est présentée à la figure 5.20 (refroidissement hélium). Une autre illustration de ces effets thermiques est le cas d'un nanotube de carbone chauffé par le passage d'un fort courant électrique.

### 1.4.3 Illustration expérimentale : nanotube de carbone en régime de saturation

#### Dispositif

Considérons un nanotube de carbone en configuration transistor<sup>37</sup> : le nanotube est connecté par deux électrodes en palladium et couplé capacitivement à une électrode jouant le rôle de grille arrière (cf. figure 1.20 a). La fabrication de ces échantillons est présentée en annexe A. La tension  $V_d$  aux bornes du nanotube est progressivement augmentée pour atteindre le régime de saturation électrique, pour lequel l'intensité du courant  $I_d$  est constante pour toute tension appliquée. Dans

36. Cette valeur record est 2 à 3 fois supérieure au diamant, 13 fois supérieure au cuivre et  $2 \cdot 10^5$  fois supérieure à l'air.

37. Ce travail a été effectué en collaboration avec Laëticia Marty à l'Institut Néel.

ce cas, la résistance aux bornes du nanotube augmente et le mécanisme décrivant la saturation est discuté en terme de diffusion des électrons par des phonons optiques. La réponse des phonons optiques est mesurée par spectroscopie Raman. Il s'agit donc ici d'une expérience couplée Raman/transport puisque pour chaque valeur de  $V_d$ , on enregistre un spectre Raman du transistor en opération<sup>38</sup>.

### Contexte

Cette expérience s'inscrit dans le cadre d'études menées sur les nanotubes en régime de saturation, pour déterminer si la diffusion électron-phonon optique porte la population de phonons optiques dans un état hors équilibre, générant des phonons chauds [164, 206, 262]. Cette hypothèse est confortée par les expériences de transport de Park *et al.* en 2004, concluant que le libre parcours moyen des électrons en régime de saturation est compatible avec un modèle diffusif sur les phonons optiques<sup>39</sup>. Deux expériences couplées Raman/transport réalisées en 2008 par Oron-Carl *et al.* [206] et en 2009 par Steiner *et al.* [262] conduisent à des résultats complémentaires. La première expérience supporte la thèse de la génération de phonons chauds [206, 164]<sup>40</sup>, excités par les électrons et fortement découplés du thermostat (phonons acoustiques). La seconde expérience [262] montre i) que les populations de phonons optiques et acoustiques ne sont pas en équilibre lorsque la puissance électrique dissipée dans le nanotube augmente; et ii) qu'il est cependant nécessaire de prendre en compte la diffusion des électrons par les phonons du substrat. Cette question a été également abordée par Berciaud *et al.* [37] en 2009 pour le cas du graphène, concluant que le bain de phonons optiques et le bain d'électrons sont en équilibre thermique<sup>41</sup>.

### Résultats

La figure 1.20 montre la réponse électronique et vibrationnelle d'un faisceau de nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques en régime de saturation<sup>42</sup>. Sont représentés l'intensité du courant, la fréquence du mode majeur de la bande G et la température du bain de phonons en fonction de la puissance électrique par unité de longueur (le nanotube mesure  $1\mu\text{m}$ ). On remarque que la température (cf. figure 1.20 c) augmente quasi-linéairement avec la puissance électrique, comme suggéré par les travaux de Steiner *et al.* [262] (cf. figure 1.20 c) :  $T = T_{\text{thermostat}} + \gamma P$ , où  $\gamma$  est une constante. La température du bain de phonons est extraite de deux façons :

- En utilisant le rapport d'intensité Stokes et anti-Stokes, nous avons calculé le rapport du rapport d'intensités [226] en faisant l'hypothèse que la température du bain de phonons est

38. Le pilotage de la tension aux bornes du nanotube et la mesure de l'intensité sont réalisés grâce à un automate de mesure ADwin Pro (interfacé via NanoQt, développé dans l'équipe Nanospin à l'Institut Néel (Edgar Bonnet, Raoul Piquere, Christophe Thirion). La coordination entre l'acquisition des spectres et ADwin est réalisée par un contrôle à distance de l'ordinateur.

39. La détermination du libre parcours moyen est déduite de la mesure des courbes  $I - V$  pour un nanotube métallique dont la longueur du canal de conduction est modulée en déplaçant une pointe AFM servant d'électrode.

40. L'analyse de la réponse Stokes et anti-Stokes détermine la température des phonons et montre un écart de +200K entre le bain de phonons associés à la bande G et au mode RBM. Cependant, aucune courbe de saturation électrique n'est présentée pour illustrer ce travail.

41. Le fait que les électrons et les phonons optiques soient en équilibre thermique est modéré par l'élargissement de la bande Raman G à mesure que la puissance électrique dissipée augmente. Cette observation peut être interprétée comme une modification du couplage anharmonique entre les phonons et n'est pas en parfait accord avec une population de phonons optiques en équilibre avec la population d'électrons.

42. Le nanotube sondé à 532 nm a un comportement semi-conducteur, caractérisé par son spectre Raman, présenté à l'annexe B.

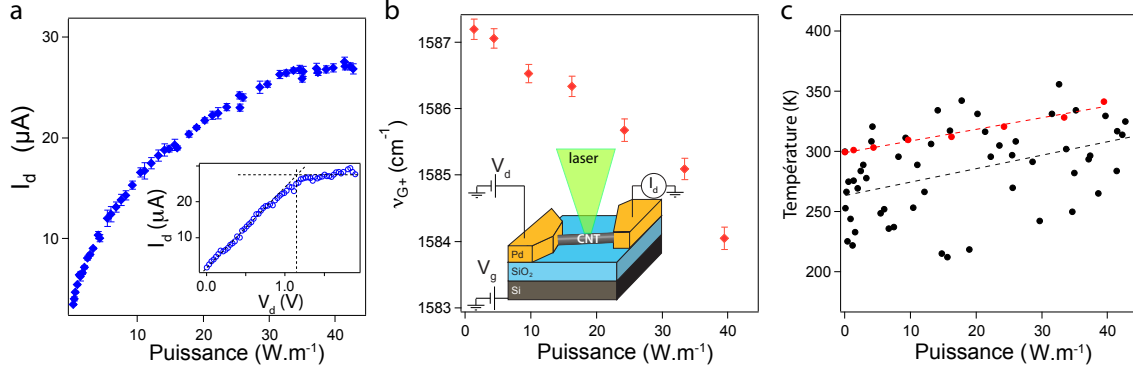


FIGURE 1.20: **Réponse électronique et vibrationnelle d'un nanotube de carbone semi-conducteur en régime de saturation.** **a** : Intensité du courant en fonction de la puissance électrique ( $P = V_d I_d$ ) à tension de grille fixe  $V_g = 0V$ . Encart : intensité en fonction de la tension de polarisation, montrant le plateau de saturation pour  $V_d > 1.2 V$ . **b** : fréquence  $\nu_{G^+}$  du mode Raman  $G^+$  (LO pour un semi conducteur) du nanotube en fonction de la puissance électrique. Le schéma du dispositif montre que le nanotube est polarisé en tension. **c** : Evolution de la température du bain de phonons LO (bande  $G^+$ ) en fonction de la puissance électrique. La température est extraite par les deux méthodes décrites précédemment : i) rapport d'intensité Stokes et anti-Stokes (●) et ii) dépendance avec la température de la fréquence de la bande  $G^+$  (●) issue de **b**. En raison d'un faible signal anti-Stokes, la première méthode est fortement bruitée. Nous avons arbitrairement fixé à  $T=300 K$  le point à  $P=0 W$ , puis ajusté par une droite (pointillés) les données obtenues.  $\lambda_{laser} = 532 nm$ .

300K lorsque  $V_d$  est nul<sup>43</sup>. Un ajustement linéaire de ces données (cf. figure 1.20 **c**●) conduit à une valeur de la pente de l'ordre de  $\gamma_{SaS} = 1.1 \pm 0.3 K.m.W^{-1}$ .

- Une mesure plus précise de la température utilise la fréquence de la bande G (ici  $G^+$ ) (cf. figure 1.20 **b**) comme décrit à la section §1.4.2. Concernant la fréquence de la bande  $G^-$ , l'erreur est trop importante pour affirmer si la tendance est décroissante également. La dépendance linéaire de la fréquence de la bande  $G^+$  conduit à une expression de la forme :  $\nu_{G^+}(P) = \nu_{G^+}^0 + gP$ , avec  $g = -0.076 \pm 0.005 cm^{-1}.m.W^{-1}$ . On reconnaît alors que  $\gamma = g/\chi$ , où  $\chi$  est la grandeur introduite à l'équation (1.13) Dans ce cas précis, nous n'avons pas pu calibrer  $\chi$  en faisant varier la température par une variable externe (puissance laser, température de l'enceinte), mais nous avons utilisé la valeur de  $\chi$  obtenue par Levshov *et al.* [168] en 2012 pour un nanotube de carbone individuel sondé par un laser à 532 nm<sup>44</sup> :  $\chi_{CNT} = -0.078 cm^{-1}.K^{-1}$ . La valeur de  $\gamma_{\nu G}$  est alors déterminée par l'ajustement linéaire de la température en fonction de la puissance électrique (cf. figure 1.20 **c**●) et on obtient  $\gamma_{\nu G} = 0.97 \pm 0.07 K.m.W^{-1}$ , qui est du même ordre de grandeur que la valeur déterminée par l'analyse de la réponse anti-Stokes du nanotube, confirmant ainsi la valeur de  $\chi_{CNT}$  rapportée par Levshov *et al.* [168].

43. Cette hypothèse suppose que le laser ne chauffe pas le nanotube, ce qui est vérifié pour la faible puissance laser utilisée dans cette expérience ( $500 \mu W.\mu m^{-2}$ ). Pour vérifier cela, nous avons enregistré des spectres Raman tout en augmentant la puissance laser. Aucune variation significative n'a été observée à cette puissance laser.

44. Cette comparaison est discutable car dans le cas des travaux de Levshov *et al.*, il s'agit de nanotubes individuels pris dans une matrice de gélatine et l'expansion thermique différentielle des deux corps a également un effet sur la valeur de  $\chi$ . Cependant, cette valeur est de l'ordre de grandeur de celles rapportées précédemment [231].

L'échauffement des phonons optiques du nanotube ainsi obtenu est environ 10 fois plus faible ( $\gamma \sim 1 \text{ K.m.W}^{-1}$ ) que lors de l'expérience de Steiner *et al.* [262]. Plusieurs éléments expliquent pourquoi le nanotube sondé en Raman ne ressent pas si fortement l'échauffement lors du passage des électrons : i) le nanotube sondé est semi-conducteur ; la conduction doit être meilleure le long du nanotube métallique<sup>45</sup> présent dans le fagot de nanotubes sondés, impliquant que le semi-conducteur ressent faiblement les effets du chauffage et ii) les modes de phonons des nanotubes semi-conducteurs ne sont pas aussi fortement couplés aux électrons que ceux des nanotubes métalliques [290, 221]. L'élargissement du profil de la bande G avec la puissance électrique est présenté en annexe B, et relève une très légère augmentation (+5%) de la largeur à mi-hauteur de la bande  $G^+$ , ce qui pose la question du rôle des effets de couplage anharmonique entre les phonons, ainsi que du couplage entre les phonons optiques et le bain d'électrons. L'analyse en cours de ces résultats, et de ceux obtenus pour une autre énergie laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), devraient pouvoir faire la lumière sur le lien entre les effets thermiques en régime de saturation de courant, et la nature métallique (met.) ou semi-conductrice (sc.) des nanotube sondés.

La figure 1.21 montre des résultats préliminaires sur l'évolution de la température des bains de phonons LO et TO pour un nanotube métallique et un nanotube semi-conducteur. On constate que la température des bains de phonons TO (sc. & met.) et LO (sc.) suit une loi linéaire avec l'augmentation de la puissance électrique, comme présenté dans le cas du mode LO (sc.) à la figure 1.20 c. En revanche, l'augmentation de la température du bain de phonons LO (met.) se détache fortement des autres modes dès que la puissance électrique devient supérieure à  $20 \text{ W.m}^{-1}$ . Ce comportement traduit le fait que le bain de phonons LO (met) n'est plus en équilibre avec les autres bains de phonons optiques au delà de ce seuil. La raison principale de ce phénomène hors équilibre est liée au fort couplage électron-phonon pour le mode LO dans les nanotubes métalliques [164], qui induit une diffusion électronique importante et donc une augmentation de la résistance du nanotube (plateau de saturation). La résistance électrique du nanotube est alors gouvernée par le couplage des bains de phonons, c'est-à-dire, par le temps de thermalisation des phonons LO (met.) au thermostat (phonons acoustiques). Il faudrait néanmoins pouvoir confirmer cette tendance par une mesure précise de la température des bains de phonons *via* notamment le rapport  $I_{aS}/I_S$ .

Dans le cas présenté dans cette section, deux analyses séparées du spectre Raman permettent d'avancer l'hypothèse d'un échauffement du nanotube lorsqu'on applique une forte tension à ses bornes. Cette constatation est supportée par une augmentation de la température du bain de phonons du substrat<sup>46</sup>, en accord avec la diffusion sur les phonons du substrat, suggérée par Steiner *et al.* [262]. Il est alors important de pouvoir réaliser ce type d'expérience sur un nanotube suspendu, de façon à s'affranchir du couplage thermique avec le substrat. Néanmoins, le passage d'un courant électrique induit des modes de phonons hors équilibre (mode LO nanotube métallique), dont la température augmente de façon importante. Ces phénomènes hors équilibre dépendent fortement du couplage électron-phonon dans les nanotubes de carbone métallique. La spectroscopie Raman est alors un thermomètre sélectif des différents bains de phonons.

45. La présence d'un nanotube métallique est confirmé par i) la réponse Raman à 633 nm et ii) la caractéristique de transfert de ce transistor, qui ne présente pas d'effet de champ important.

46. Données présentées à l'annexe B.

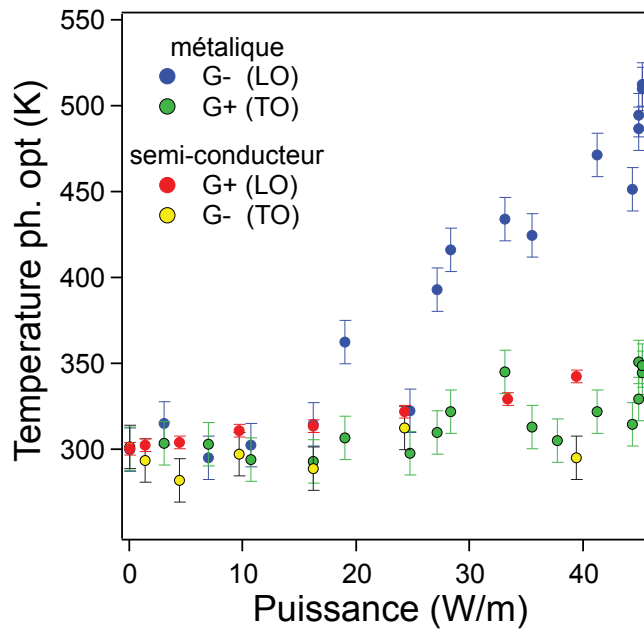


FIGURE 1.21: **Génération de phonons optiques hors équilibre.** Température du bain de phonons optiques LO et TO en fonction de la puissance électrique ( $P = V_d I_d$ ) pour un nanotube métallique (met.) et un nanotube semi-conducteur (sc.), présents dans le même faisceau de nanotube polarisé en tension ( $V_d$ ). Les données pour le mode  $G^+$  du nanotube semi-conducteur ont été déjà présentées à la figure 1.20 c. La température du bain de phonons est extraite de la variation de fréquence des modes associés. Alors que les modes LO (sc.) et TO (sc. & met.) suivent sensiblement la même variation de température, le mode LO (met.) devient plus chaud que les autres à mesure que la puissance électrique augmente, traduisant un couplage électron-phonon plus important pour ce mode.

#### Rôle de la température

- Les effets thermiques peuvent être induits globalement (température de l'enceinte) ou localement (chauffage laser, fort courant électrique, ...).
- Les conséquences d'une variation de température sur le spectre Raman affectent : i) l'intensité des bandes Stokes et anti-Stokes et ii) la fréquence (la largeur) des bandes Raman.
- La température du bain de phonons peut être déterminée en analysant le rapport  $I_{aS}/I_S$ , régi par la statistique de Boltzmann. Cette détermination est délicate en cas de processus Raman résonnant.
- Les effets d'expansion thermique et de modification du couplage phonon-phonon induisent une variation de la fréquence et de la largeur des pics Raman. La présence possible d'autres effets dépendant de la température et modifiant la structure du matériau (dopage, contraintes, ...), rend parfois délicate l'analyse fondée sur la fréquence des modes Raman.

## 1.5 Effets du transfert de charge sur la réponse Raman du graphène et des nanotubes

Après avoir pris en compte les défauts et la température, analysons les effets du dopage sur la réponse Raman d'un système graphitique.

### 1.5.1 Contexte et bibliographie

Un transistor à base de nanotube ou de graphène présente deux canaux de conduction (nanotubes) avec une forte mobilité électronique. Cette propriété a pour conséquence que les effets de surface (un seul plan atomique<sup>47</sup>) rendent la structure électronique particulièrement sensible à l'environnement. Ainsi, il est facile de transférer des charges électroniques à ce type de dispositif. Ce transfert de charge peut être dû à des molécules déposées à la surface de l'échantillon (cf. §3.1), ou un champ électrique créé par des charges piégées dans le substrat. L'intérêt d'une telle sensibilité au dopage est de pouvoir moduler les propriétés électroniques de ces transistors à base de "nano-carbones" (graphène, nanotubes, fullerène) [73], et ce, jusqu'à pouvoir induire des propriétés supraconductrices (nanotubes dopés au bore [103] ; graphite dopé). La variation de densité de charges électriques dans du graphène ou des nanotubes métalliques affecte fortement certains modes de phonons en raison du fort couplage électron-phonon. La spectroscopie Raman est alors un moyen rapide, local et non invasif pour sonder le dopage électronique dans ces systèmes graphitiques. Cet effet est discuté en détail aux références [102, 293, 260, 219] pour le graphène et [79, 93, 229, 51, 35, 273, 59] pour les nanotubes.

Pour tester les effets de charge, le niveau de Fermi est modulé *via* : i) une grille arrière, ii) une grille locale (ou latérale)<sup>48</sup>, iii) une grille électrolytique ou encore iv) un dopage par intercalation. Cette dernière technique est destructrice et irréversible, mais conduit à des niveaux de dopage très importants ( $>1$  eV). Concernant le dopage par couplage capacitif (trois premières méthodes), seule l'utilisation d'une grille électrolytique permet aujourd'hui d'atteindre de forts taux de dopage ( $\sim$  eV) [102]. La figure 1.22 rassemble quelques résultats expérimentaux réalisés sur du graphène et des nanotubes de carbone métalliques. On constate que la variation du niveau de Fermi entraîne un durcissement<sup>49</sup> du mode de phonon associé à la bande G du graphène (mode LO ( $G^-$ ) pour les nanotubes). Les travaux de Caudal *et al.* [59] en 2007 (nanotubes), de Piscanec *et al.* [220, 221] (graphite et nanotube) et de Pisana *et al.* [219] en 2007 (graphène) conduisent à établir un modèle expliquant la sensibilité de la bande G à la position du niveau de Fermi<sup>50</sup>. En résumé, la matrice dynamique<sup>51</sup>, régissant la fréquence des modes de phonons, présente un terme de couplage électron-phonon faisant intervenir une interaction i) interbande (transition électronique entre la bande de valence et de conduction) et ii) intrabande (transition électronique au sein de la même bande). Pour de faibles valeurs du dopage ( $\Delta\epsilon_F <$  bande supérieure), les transitions électroniques interbandes dominent : le schéma de cette transition est représentée à la figure 1.23. En variant la position du niveau de Fermi autour du point de Dirac, on passe d'un régime où cette transition électronique est possible (électron de la bande de valence échangeant avec un trou de la bande de conduction), à un régime où cette transition électronique est bloquée (états électroniques remplis). Ce changement apparaît quand le niveau de Fermi est décalé d'une quantité égale à la moitié de l'énergie du phonon mis en jeu :  $\Delta\epsilon_F = E_{ph}/2 \sim 100$  meV. La probabilité de transition ne s'annule qu'à  $\Delta\epsilon_F = E_{ph}/2$  si

47. Dans le cas du graphène ou des nanotubes, il n'y a pas de volume ; donc tous les atomes sont en contact direct avec l'environnement.

48. Notons que la configuration de grille avant (ou top gate) est souvent incompatible avec une mesure optique.

49. Un durcissement du mode signifie une augmentation de la fréquence du mode  $\nu_G$ , accompagnée d'une diminution de la largeur du pic.

50. Ces travaux discutent également les effets du dopage sur les modes en bords de zone (D et 2D).

51. En développant l'énergie  $E$  d'un système cristallin pour de faibles oscillations  $u$  des ions autour de leur position d'équilibre, on fait intervenir un terme du deuxième ordre en  $\partial^2 E / \partial u^2$ . En considérant les déplacements dans toutes les directions de l'espace et pour tous les atomes, on construit la matrice dynamique  $D$  qui a pour valeurs propres les énergies de tous les modes de phonons du système.



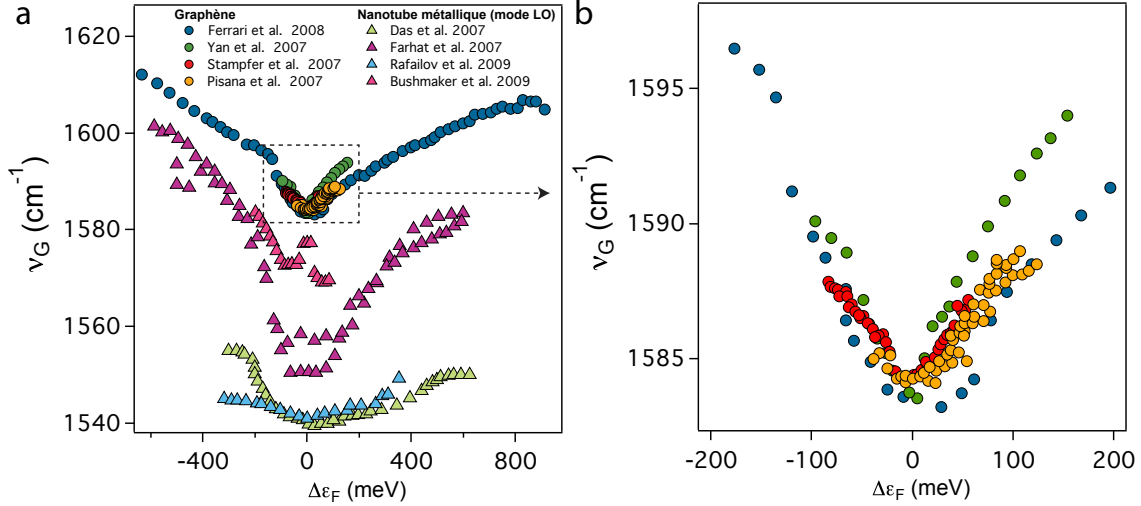


FIGURE 1.22: **Réponse Raman en fonction du dopage électronique.** **a** : fréquence de la bande G en fonction du niveau de Fermi ( $\Delta\epsilon_F = 0$  correspond au point de Dirac) pour le graphène et les nanotubes métalliques (mode LO). **b** : Détail pour le graphène pour de faibles valeurs de dopage. Ces différents travaux expérimentaux sont issus des références (ordre d'apparition dans la légende) [102, 293, 260, 219, 79, 93, 229, 51]

$T=0\text{K}$ . À température finie, la probabilité chute comme la densité d'états électroniques disponibles. Le spectre de phonon présente une singularité dans la dispersion du mode LO à  $q = 0$ . Cette singularité est appelée une anomalie de Kohn, et est observée également pour le mode de bord de zone (D, 2D) à  $q = K$ . Il faut ici souligner que pour décrire convenablement ces anomalies de Kohn, il est nécessaire de tenir compte des effets dynamiques des ions par rapport aux électrons. C'est-à-dire que l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer ne s'applique plus. Il faut alors décrire la variation d'énergie  $\Delta\nu_G$  du phonon LO à  $q = 0$  (bande G) comme fonction du déplacement  $u_i$  associé à ce mode et de la variation du niveau de Fermi  $\Delta\epsilon_F(u)$  qui dépend de la position des ions puisqu'on est hors du cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer :

$$\Delta\nu_G = \frac{1}{2m\nu_G^0} \frac{d^2\Delta\epsilon_F(u)}{du^2} \quad (1.14)$$

Une conséquence importante de ce résultat est que lors du mouvement des atomes correspondant au mode G, la perturbation de la structure électronique associée ne se relaxe pas assez rapidement. On trouvera le détail de cette démonstration à la référence [219].

### 1.5.2 Illustration expérimentale du couplage electron-phonon dans un transistor à nanotube de carbone

Cette expérience<sup>52</sup>, réalisée au cours de la première année de thèse, porte sur un nanotube métallique, connecté à deux électrodes et modulable par i) une électrode de grille arrière et ii) une

<sup>52</sup>. Ce travail a été effectué en collaboration avec Laëticia Marty à l'Institut Néel. La synthèse CVD de ce nanotube a été réalisée par Jean-Pierre Cleuziou et Viet Nguyen (Institut Néel).

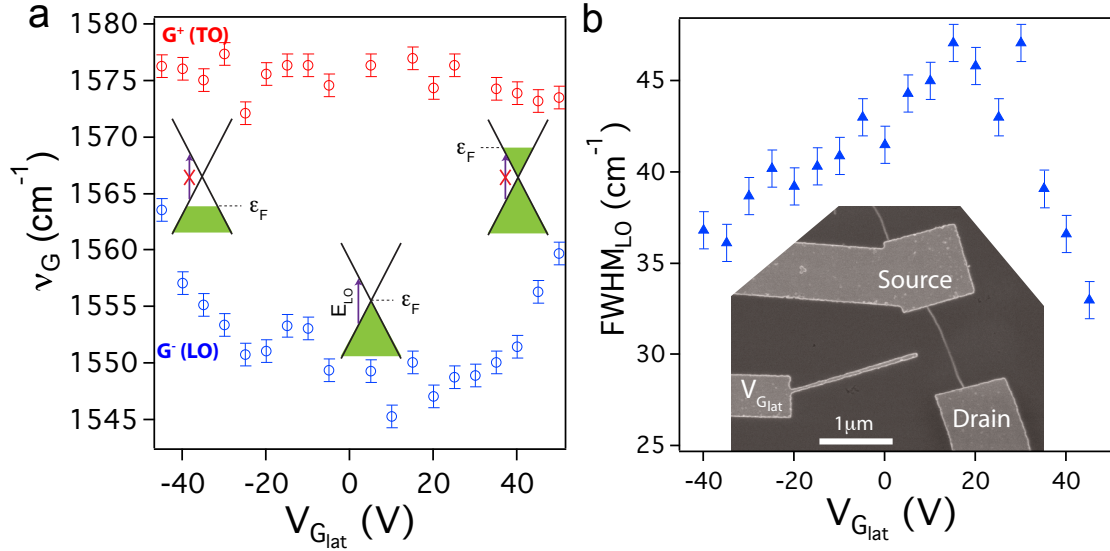


FIGURE 1.23: **Modulation électrostatique du couplage électron-phonon dans un nanotube de carbone métallique.** **a** : Evolution de la fréquence des modes LO ( $\circ$ ) et TO ( $\circ$ ) (bande G) d'un nanotube métallique au sein d'un petit faisceau dont le niveau de Fermi est modulé électrostatiquement par une grille latérale. Les trois schémas représentent la modulation du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac (états occupés en vert). Les flèches représentent la possibilité (ou l'impossibilité) pour un électron de réaliser une transition interbande selon la position du niveau de Fermi. La longueur de ces flèches est égale à l'énergie du phonon en jeu (soit  $\sim 195$  meV pour le mode LO). **b** : Evolution de la largeur à mi-hauteur ( $FWHM_{LO}$ ) du mode Raman LO en fonction du potentiel de grille. L'encart montre une micrographie MEB du dispositif. Les électrodes de source et drain sont mises à la masse.

électrode de grille latérale située à une centaine de nanomètre du milieu du nanotube<sup>53</sup>. Mais le couplage capacitif est faible, nécessitant d'appliquer des tensions importantes et rendant délicate la conversion en décalage du niveau de Fermi. Ces résultats, présentés à la figure 1.23, sont obtenus à l'air, pour un laser d'excitation à 633 nm.

On observe un durcissement de la bande Raman  $G^-$  du nanotube (phonon LO à  $q = 0$ ) de  $+16$   $\text{cm}^{-1}$  pour une tension appliquée sur la grille latérale  $V_{G_{lat}} = -45$  V. Cette augmentation de  $\nu_G$  est similaire au comportement détaillé à la figure 1.22, et on remarque un léger décalage d'environ  $\Delta V_{G_{lat}} = 10$  V pour le minimum de  $\nu_G$ , signature d'un dopage initial du nanotube. Il est intéressant de remarquer que la fréquence mode  $G^+$  (TO) du nanotube ne varie pas (modulation  $< 3$   $\text{cm}^{-1}$ ) avec la tension de grille (cf. figure 1.23 a), ce qui est en accord avec les travaux de Caudal *et al.* [59] en 2007. Enfin, on remarque que la largeur à mi-hauteur de la bande  $G^-$  est maximale ( $FWHM_{LO}^{max} \sim 47$   $\text{cm}^{-1}$ ) quand le niveau de Fermi est au point de Dirac (cf. figure 1.23 b), en accord avec le fait que le couplage électron-phonon est important à ce niveau, diminuant le temps de vie des phonons (et donc augmentant la largeur du pic Raman) [290].

Cette expérience illustre l'importance du couplage électron-phonon dans les nanotubes métalliques (et en général dans les systèmes graphitiques). Le spectre Raman est fortement affecté par les effets de dopage, qui peuvent être *contrôlés* (comme dans cette expérience) ou *inhérents au*

53. Cette seconde grille induit une variation du niveau de Fermi du nanotube, sans moduler la barrière de potentiel au niveau des électrodes.

*dispositif* (présence d'adsorbats, de molécules, de charges dans le substrat...).

#### Effets du transfert de charge sur les systèmes graphitiques

- En raison de leur basse dimensionnalité, les propriétés électroniques et vibrationnelles du graphène (ou des nanotubes de carbone) sont fortement couplées. Il faut donc prendre en compte les propriétés électroniques pour interpréter la réponse Raman de ces systèmes. Ainsi, le couplage électron-phonon est un élément majeur dans la compréhension du spectre Raman, et par conséquent des propriétés vibrationnelles de ces systèmes. Le couplage électron-phonon est également fondamental pour caractériser le transport électronique dans ces systèmes.
- Le dopage d'un système graphitique peut être i) induit par un couplage capacitif (grille arrière, latérale, électrolytique, présence de charges piégées dans le substrat) ou ii) induit par un transfert de charge (adsorption de molécules, intercalation).
- Dans ces systèmes, le décalage du niveau de Fermi induit par le dopage a deux effets distincts sur le spectre de phonons : i) la variation de la longueur de la liaison C-C et par conséquent de la matrice dynamique du système, conduisant à une variation des fréquences des phonons ; et ii) une modification de la dispersion des phonons au niveau de l'anomalie de Kohn en raison d'effets non adiabatiques prenant en compte le mouvement des ions par rapport à celui des électrons (limite de l'approximation de Born-Oppenheimer).
- Dans le cas des nanotubes de carbone métalliques, le mode LO ( $G^-$ ) est sensible au dopage, contrairement au mode TO ( $G^+$ ).

## 1.6 Effet des contraintes mécaniques sur la réponse Raman

Lorsqu'un matériau cristallin est déformé, les liaisons entre les ions sont modifiées et certaines symétries sont brisées. Par conséquent, les contraintes mécaniques induisent de fortes modifications de la réponse Raman. Je présente ici le cas du graphène [106, 107, 108, 133, 190], qui est à rapprocher du graphite et des nanotubes. D'autres études expérimentales sur le diamant ou le silicium se trouvent aux références [60, 123, 3].

On s'intéressera tout particulièrement aux contraintes uniaxiales qui font écho à l'étude principale de cette thèse sur la détection des contraintes mécaniques dans un résonateur en graphène multicouche.

### 1.6.1 Cas du graphène

#### Appliquer des contraintes uniaxiales

Pour appliquer une contrainte uniaxiale sur une membrane de graphène, le dispositif le plus souvent utilisé est un substrat flexible (PET, acrylique, PDMS ou PMMA) sur lequel est déposé du graphène. Plier ce substrat revient à étirer ou comprimer la membrane de graphène (cf. figure 1.24). Cette méthode pour étirer le graphène est contrôlable, reproductible et on enregistre alors un spectre Raman pour chaque valeur de l'étirement.

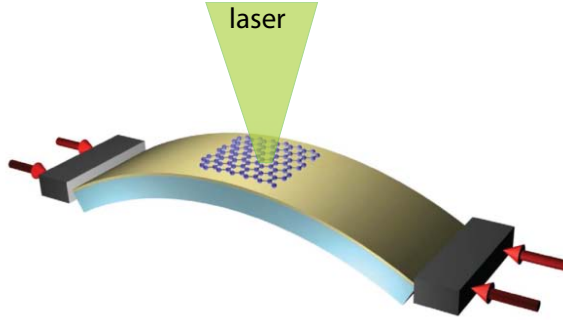


FIGURE 1.24: *Dispositif pour appliquer une contrainte uniaxiale au graphène* Le graphène est déposé sur un substrat flexible qui est ensuite plié. Sur ce schéma, issu de [190], deux points de contact permettent de plier le substrat. La déformation du graphène peut aller jusqu'à environ 3 % de sa taille.

### Effet sur l'énergie des phonons

En présence d'une contrainte uniaxiale, la longueur des liaisons C-C change, induisant une modification du potentiel dans lequel évolue le phonon. L'équation de la dynamique pour les modes de phonons s'écrit :

$$-m\ddot{u}_i = \overbrace{m(\nu^0)^2 u_i}^{\text{sans contraintes}} + \overbrace{\sum_{klm} K_{iklm} \epsilon_l m u_k}^{\text{avec contraintes}}, \quad (1.15)$$

avec  $m$  la masse des ions,  $u_{i=x,y,z}$  est le déplacement des ions selon les directions de l'espace,  $\nu^0$  la fréquence du mode de phonon en l'absence de contraintes ( $\epsilon = 0$ ). Le deuxième terme décrit la modification induite par la déformation  $\epsilon$ .  $K_{iklm}$  est un élément du tenseur de constante de force  $K$ <sup>54</sup>. Résoudre l'équation (1.15) revient à prendre en compte l'équation séculaire conduisant à déterminer les valeurs de  $\nu$ , racines de l'équation de la dynamique (fréquences des modes de phonons). Ce développement est détaillé dans de nombreux travaux (pour le graphène [132, 108, 190]; pour le diamant [60]). Dans le cas du graphène, appliquer une contrainte uniaxiale conduit à deux fréquences propres pour la bande G, appelées  $\nu_{G^+}$  et  $\nu_{G^-}$  définies telles que :

$$\begin{cases} \nu_{G^+} = \nu_G^0 - \mathcal{A}^+ \epsilon \\ \nu_{G^-} = \nu_G^0 - \mathcal{A}^- \epsilon \end{cases} \quad (1.16)$$

où  $\mathcal{A}^+$  et  $\mathcal{A}^-$  sont deux fonctions dépendantes du coefficient de Poisson du graphène<sup>55</sup> ainsi que des coefficients de Grüneisen et de cisaillement<sup>56</sup> pour la bande G [132, 190]. La figure 1.25 a présente quelques résultats expérimentaux pour le décalage en fréquence de la bande G ( $\Delta\nu_G = \nu_G^0 - \nu_G(\epsilon)$ ) en compression ( $\epsilon < 0$ ) et en extension ( $\epsilon > 0$ ) et montre le dédoublement de la bande G à mesure

54. Qualitativement, on peut voir  $K$  comme la variation de la constante de raideur effective par rapport à la contrainte appliquée [60]. Une vision plus macroscopique consiste à dire que cette grandeur caractérise la résistance du matériau à se déformer.

55. Le coefficient de Poisson du graphène est assimilé à celui du graphite dans le plan et vaut 0.13 [190].

56. Quand une contrainte uniaxiale est appliquée selon l'axe (Ox), une déformation longitudinale  $\epsilon_L = \epsilon$  du système se produit selon la direction parallèle à (Ox), mais une autre apparaît selon une direction transverse  $\epsilon_T = -\nu\epsilon$  à (Ox) ( $\nu$  est le coefficient de Poisson). On combine ensuite ces deux expressions pour former la déformation hydrostatique  $\epsilon_h = \epsilon_L + \epsilon_T$  et la déformation de cisaillement  $\epsilon_c = \epsilon_L - \epsilon_T$ . Le coefficient de Grüneisen  $\gamma$  ainsi que le coefficient de cisaillement  $\beta$  pour le mode doublement dégénéré  $E_{2g}$  (bande G cf. §1.1.6) sont liés à ces deux types de déformations induites par une contrainte uniaxiale [190] :

$$\begin{cases} \gamma = -\frac{1}{\nu_G^0} \frac{\partial \nu_G^h}{\partial \epsilon_h} \\ \beta = -\frac{1}{\nu_G^0} \frac{\partial \nu_G^c}{\partial \epsilon_c} \end{cases} \quad (1.17)$$

que la déformation augmente. On notera que pour  $|\epsilon| < 0.5\%$ , il est assez difficile de résoudre les deux modes  $G^+$  et  $G^-$ .

Ce résultat important a plusieurs conséquences :

- La présence d'une contrainte uniaxiale dans une membrane de graphène brise la symétrie et lève la dégénérescence de la bande G (cf. figure 1.8), donnant lieu à deux modes  $G^+$  et  $G^-$ . La séparation en fréquence de ces deux modes dépend de la déformation.
- Les mouvements associés aux modes  $G^+$  et  $G^-$  sont orthogonaux :  $u_{G^+}$  est perpendiculaire à la direction de la déformation appliquée, tandis que  $u_{G^-}$  est parallèle à l'axe de la déformation. Cette relation d'orthogonalité explique pourquoi le mode  $G^-$  chute plus rapidement que le mode  $G^+$  sous l'action d'une contrainte. On fait un rapprochement avec le rôle joué par la courbure dans un nanotube de carbone<sup>57</sup>.
- Une conséquence directe du fait que les modes  $G^+$  et  $G^-$  soient orthogonaux est qu'ils sont sensibles à la polarisation du laser d'une façon opposée, comme le montrent notamment les travaux de Huang *et al.* [132] ou de Mohiuddin *et al.* [190]. Ainsi, une mesure Raman en lumière polarisée sélectionne de manière séparée la contribution de ces deux modes. En faisant varier la direction de la polarisation dans le plan de l'échantillon, on peut déterminer l'orientation cristalline du graphène.
- La compression et l'étirement n'ont pas un effet symétrique sur  $\nu_G$ . Les fréquences des bandes  $G^+$  et  $G^-$  diminuent quand le graphène est en extension, et augmentent sous un effet de compression.
- Les travaux de Frank *et al.* [108] en 2011 ont permis d'établir une abaque universelle pour déterminer les contraintes dans un matériau graphitique (graphène, fibre de carbone) :  $-\frac{5}{\nu_0}$  (en  $\text{cm}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ ) ; soit environ  $-0.003 \text{ cm}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$ .

La figure 1.25 **b** rassemble quelques résultats pour la fréquence de la bande 2D du graphène, dont le mécanisme<sup>58</sup> est discuté par Frank *et al.* [107]. Retenons simplement que  $\nu_{2D}$  est plus sensible à la déformation que  $\nu_G$  : la pente  $\partial\nu/\partial\epsilon$  (ou coefficient de Grüneisen) est 2 à 3 fois plus importante pour la bande 2D que pour la bande G dans le cas du graphène<sup>59</sup>. Cette sensibilité accrue est principalement liée au fait que les conditions de double résonance Raman, à l'origine de la bande 2D (cf. §1.11), sont liées à la structure électronique du graphène. Or, sous l'effet de contraintes uniaxiales, la zone de Brillouin est distordue, et la distance entre les points K et K' varie [294]. Comme le mécanisme à l'origine de la bande 2D est un processus inter-vallée, cette modification de la distance entre les points K et K' implique que la sensibilité aux contraintes uniaxiales est plus importante dans le cas de la bande 2D, que dans celui de la bande G [190].

Connaissant le comportement des bandes Raman avec la déformation de la maille cristalline, on remonte aux contraintes exercées  $\sigma$  (en Pascal). En effet, la loi de Hooke isotrope relie la contrainte  $\sigma$  à la déformation  $\epsilon$  *via* le module d'Young  $E$  tel que :  $\sigma = E\epsilon$ . Dans le cas général, la loi de Hooke relie un tenseur de contrainte  $[\sigma]$  à un tenseur de déformation  $[\epsilon]$  par le biais du tenseur d'élasticité  $[\mathbf{C}]$  tel que  $\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j$ . Dans le cas d'une déformation uniaxiale et isotrope, les

57. Nous avons vu que la bande G d'un nanotube de carbone est constituée de deux modes, traditionnellement appelés  $G^+$  et  $G^-$ . Cette courbure induit une contrainte dans la structure du nanotube, provoquant la levée de dégénérescence de ces deux modes [233].

58. En raison du processus doublement résonnant à l'origine de la bande 2D, la réponse de ce mode à une contrainte mécanique est différente de celle pour le mode G.

59. Dans le cas du graphite, la bande 2D n'est plus une seule lorentzienne et les deux composantes se comportent différemment sous contraintes, comme présenté dans les travaux de Del Coro *et al.* [82] en 2012 (contraintes biaxiales)

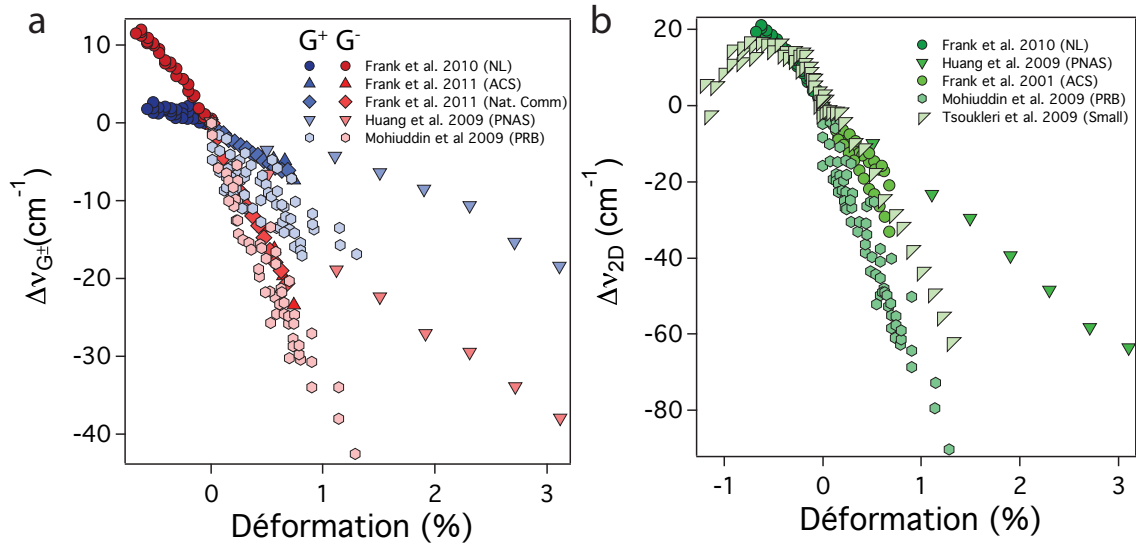


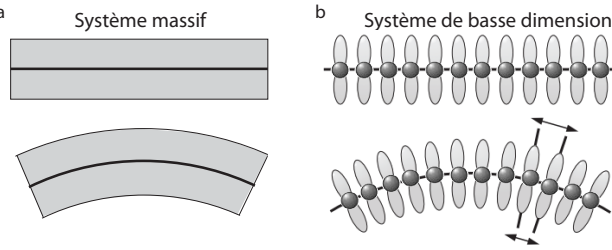
FIGURE 1.25: *Effet d'une contrainte uniaxiale sur la fréquence des bandes G et 2D du graphène.* Variation de la fréquence de la bande G ( $\Delta\nu_{G\pm}$ ; **a**) et 2D ( $\Delta\nu_{2D}$ ; **b**) en fonction de la déformation  $\epsilon = dl/l$  en %. Données issues des références [105, 107, 108, 133, 190, 274]. Notons que le comportement non-symétrique en compression ( $\epsilon < 0$ ) pour  $\nu_{2D}$ , mesuré par Tsoukleri et al. [274] est lié à un artefact expérimental, dissymétrisant l'action de l'étirement et de la compression. Ceci illustre que les expériences en étirement et compression ne sont pas équivalentes.

éléments diagonaux du tenseur  $[\mathbf{C}]$  correspondent au module d'Young du matériau. On rappelle que les matériaux graphitiques ont un module d'Young très élevé  $E_{graphene} \in [1.0; 2.4 \text{ TPa}]$  [165, 166]  $E_{nanotube} \sim 1.25 \text{ TPa}$  [156],  $E_{HOPG} \sim 1.02 \text{ TPa}$  (dans le plan)[40].

### Singularité de la dimensionnalité du graphène et des nanotubes

J'ai introduit l'effet d'une contrainte uniaxiale sur la réponse Raman du graphène. Cet effet est assez bien décrit sans réellement prendre en compte la nature bidimensionnelle ou unidimensionnelle du graphène et des nanotubes. C'est-à-dire que la conséquence de contraintes mécaniques est ressentie comme une modification de la position des atomes dans la maille. Or, le procédé pour contraindre les membranes de graphène consiste en réalité à les plier, et il faut alors prendre en compte le recouvrement entre les orbitales  $p_z$  (hors du plan) assurant la liaison  $\pi$ . Les travaux de Moser *et al.* [191] de 2011, offrent un aperçu de cette singularité dans la déformation d'objets de basse dimensionnalité (cf. figure 1.26).

FIGURE 1.26: **Rôle de la dimension d'un système sur sa déformation.** Schéma d'un milieu continu (système massif) **a** et d'une assemblée d'atomes (points noirs) représentant un système de basse dimensionnalité **b** (ici, le graphène). Dans les deux cas, le système relaxé (haut) et déformé (bas) sont représentés ainsi que la ligne neutre (droite noire : pas de variation de longueur le long de cette ligne). Le rôle du recouvrement des orbitales atomiques (**b** en gris) est une singularité propre à un système de basse dimensionnalité. Figure inspirée de [191].



#### Rôle des contraintes sur la réponse Raman

- Une contrainte uniaxiale lève la dégénérescence de la bande G du graphène (systèmes graphitiques). On observe alors deux bandes  $G^+$  et  $G^-$ , sensibles à la polarisation du laser.
- La fréquence des bandes  $G^+$  et  $G^-$  dépend linéairement de la déformation  $\epsilon$  (pour  $\epsilon < 3\%$ ) provoquée par la contrainte. Les pentes sont différentes pour ces deux modes, mais le comportement global, conduisant directement à la déformation appliquée, vaut :  $-\frac{5}{\nu_0}$  (en  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ); soit environ  $-0.003 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$  [108].
- La fréquence de la bande 2D est également sensible aux contraintes dans le graphène. En raison de la nature doublement résonnante du processus Raman, la dépendance de la fréquence de la bande 2D est très sensible aux déformations, mais également plus complexe à analyser (modification de la zone de Brillouin, changement des conditions de double-résonance).

### 1.6.2 Illustration expérimentale : graphène déposé sur un réseau de nano-piliers

Le développement des méthodes de croissance de graphène [149, 112], passe par la maîtrise du dépôt de grandes surface de graphène sur un substrat de destination sans formation de plis, ou à l'inverse, en contrôlant leur orientation pour conférer au système des propriétés électroniques ou magnétiques particulières. Des questions se posent alors sur la modification et le possible contrôle des propriétés du graphène transféré. Dans ce cadre, le rôle des contraintes mécaniques est important et leur présence dans le graphène est parfois liée à la rugosité du substrat de destination. Je vais présenter dans ce paragraphe comment contrôler la formation de zones de plis, ce qui offre la perspective de dispositifs suspendus ou contraints périodiquement et possédant de nouvelles

propriétés<sup>60</sup>.

De fait, les contraintes mécaniques modifient les propriétés vibrationnelles du graphène, mais également ses propriétés électroniques et magnétiques. Un champ local de contraintes peut ouvrir un gap électronique [119, 198] ou créer des pseudo-champs magnétiques supérieurs à 300 T [169, 195, 196]. Pouvoir contrôler l'orientation et la formation de plis dans le graphène est donc un atout non seulement dans la fabrication de nano-résonateurs à base de graphène [23], mais aussi dans la fabrication d'un circuit électrique possédant une région conductrice délimitée par deux barrières isolantes réalisées par les plis. Un tel circuit offre ainsi l'avantage de posséder une barrière de potentiel sans modification de la structure du graphène (pas de liaison pendante, pas d'atome hybridé  $sp^3$ ).

Il est donc nécessaire de comprendre le mécanisme de formation des plis dans le graphène, ainsi que de contrôler l'orientation de ces lignes de contraintes, leur rayon de courbure et leur propagation spatiale, afin de réaliser des dispositifs sur mesure.

### Observation de graphène plié

Dans ce cadre là, nous avons déposé une membrane de graphène sur un réseau carré de nanopiliers en silice comme l'illustre la figure 1.27. Le pas du réseau, noté  $a$ , est compris entre 0.25 et 3  $\mu\text{m}$ , tandis que les piliers ont une hauteur de 260 nm et une section au sommet comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$   $\mu\text{m}^2$ . Les différentes étapes de fabrication sont détaillées en annexe A. Ce type de dispositif a été également étudié par Tomori *et al.* [270] en 2011, mais le réseau de piliers résultait de la gravure sélective d'une résine (LOR) déposée sous le graphène. La principale différence est que le graphène n'est déposé qu'en fin de processus de fabrication, évitant ainsi toute contamination. Les images MEB et AFM (cf. figure 1.27) montrent bien la création de plis du graphène, formant des lignes qui relient les nano-piliers entre eux<sup>61</sup>. Deux types de comportements sont alors observés :

- Comportement individuel : les lignes de plis s'orientent aléatoirement (cf. flèche rouge fig. 1.27 **b**). On définit alors la longueur de cohérence d'un pli  $\ell_p$ , comme la distance au delà de laquelle le pli disparaît (*ie.* la membrane de graphène est plate). On observe ce comportement si la distance  $a$  entre deux piliers est supérieure à  $\ell_p$ , ou si l'extrémité de la membrane de graphène ne recouvre qu'une partie du réseau de piliers (flèche rouge fig. 1.27 **b**).
- Comportement collectif : les lignes de plis se propagent selon la même direction (cf. flèche bleue fig. 1.27 **b**). Afin que ce comportement collectif apparaisse, il faut que i) la même feuille de graphène recouvre tous les nano-piliers participant à la formation des plis, et que ii) le diamètre du pilier à son sommet soit inférieur au rayon de courbure du pli (*ie.*  $R \sim 29$  nm), au risque de briser la cohérence du pli se propageant de pilier en pilier. Le rayon de courbure moyen d'un pli est mesuré *via* les micrographies MEB (cf. figure 1.29 **b**).

Ces observations interrogent sur le type d'interactions régissant la formation des plis et, en particulier, sur les mécanismes qui expliqueraient les comportements collectifs de propagation des plis du graphène.

60. Les réseaux de pics sont réalisés par le groupe de physique mésoscopique LPS (Orsay) en collaboration avec le LPN (Marcoussis). La synthèse CVD et le transfert du graphène sont réalisés par Zheng Han (Institut Néel). Des études Raman complémentaires (non-présentées) ainsi que la fabrication d'échantillons supplémentaires sont réalisées par Dipankar Kalita (Institut Néel). Collaboration et discussions : Laëtitia Marty et Arnaud Ralko (Institut Néel).

61. Notons également la présence de régions où le graphène est localement suspendu autour d'un pilier.



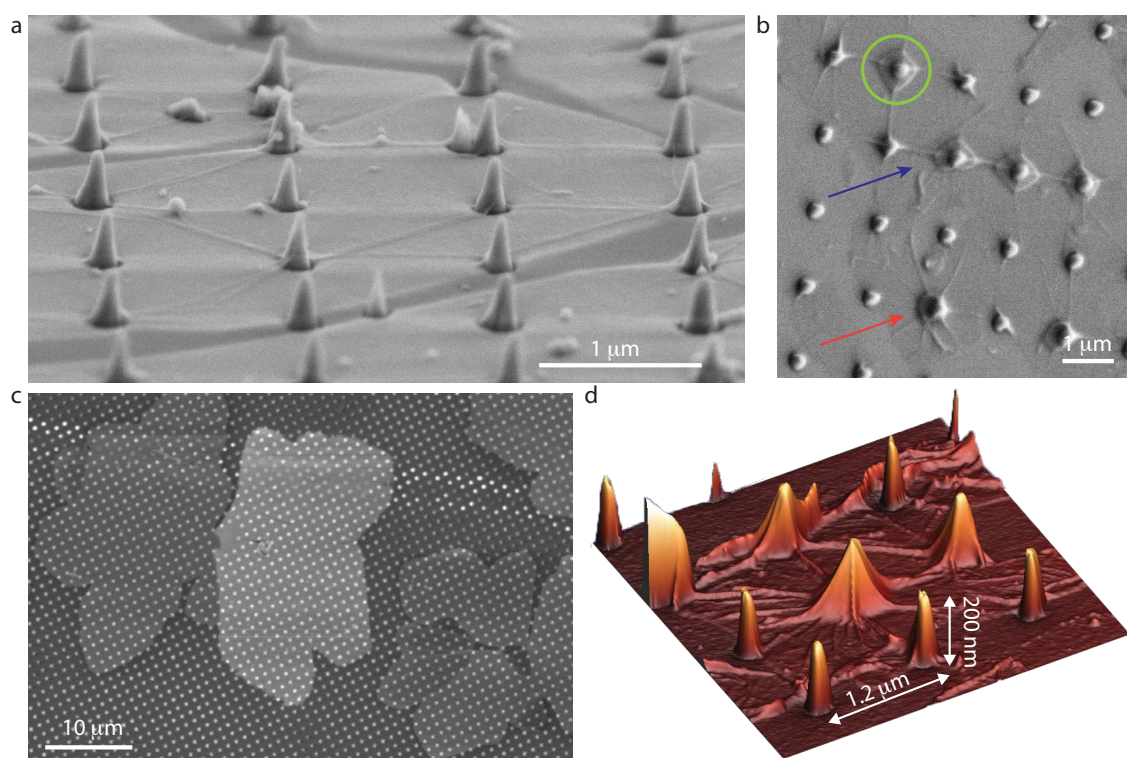
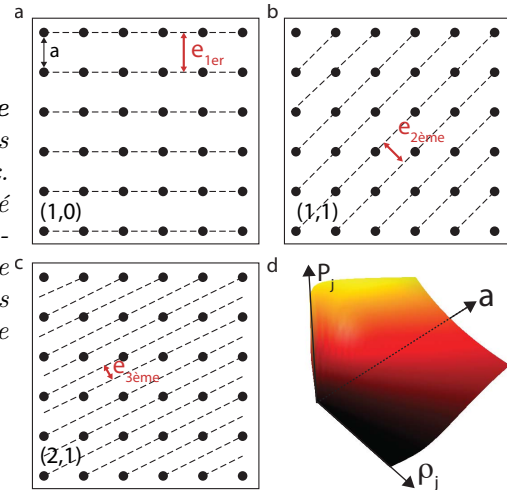


FIGURE 1.27: *Graphène déposé sur un réseau de piliers. a-c* : micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de graphène déposé sur un réseau de piliers en  $\text{SiO}_2$ . *b* : la flèche rouge indique des plis aléatoirement orientés sur un nano-pilier isolé (la feuille de graphène ne recouvre pas ses voisins). La flèche bleue montre un comportement collectif des plis du graphène, orientés selon la direction des piliers  $1^{\text{ers}}$  voisins. Le cercle vert indique une position où le graphène est localement suspendu autour du nano-pilier. *d* : micrographie AFM du graphène déposé sur un réseau de nano-piliers de  $\text{SiO}_2$  (figures *b* et *d* : groupe de physique mésoscopique LPS Orsay en collaboration avec le LPN (Marcoussis)).

FIGURE 1.28: *Configuration des plis du graphène dans un réseau carré de piliers. a-c* : les lignes de plis (pointillées) relient les piliers (points) entre eux. L'espacement  $e_j$  entre deux lignes de plis est représenté en rouge. *d* : tracé de la probabilité  $P_j$  d'avoir un système de densité de plis  $\rho_j$ , en fonction du paramètre de maille  $a$  du réseau de piliers et de la densité de plis  $\rho_j$  (équation (1.21)). L'échelle de couleur est identique à l'axe  $P_j$ .



La topologie des deux objets mis en contact étant différente (plan 2D de graphène d'une part et surface rugueuse des nano-piliers d'autre part), il n'est pas possible que le graphène épouse parfaitement le substrat sans être déformé. Une approche qualitative du problème revient à considérer i) *l'interaction attractive* entre le graphène et le substrat ( $U_{VDW}$ ) qui force le graphène à épouser la surface du réseau de piliers, ii) *l'interaction répulsive* ( $U_\pi$ ) entre les orbitales  $\pi$  de la membrane de graphène, forçant le graphène à rester le plus plat possible. Cette seconde interaction est illustrée par la forte rigidité<sup>62</sup> du graphène (module d'Young égal à 1 TPa) [165]. Trois régimes sont alors envisagés : i)  $U_\pi$  domine, le graphène repose suspendu entre les sommets de chaque pilier ; ii)  $U_{VDW}$  domine, le graphène se déforme pour épouser la surface rugueuse formée par les piliers et iii) les deux interactions sont comparables et le graphène épouser le substrat tout en cherchant à se déformer au minimum, ce qui donne naissance à des régions relaxées, et à d'autres fortement contraintes (lignes de plis)<sup>63</sup>. Dans la suite, on décrira l'orientation des plis en termes d'axes de hautes symétries dans le réseau carré de piliers (*i.e.* lignes reliant les 1<sup>ers</sup>, 2<sup>emes</sup>, 3<sup>emes</sup> voisins, etc.) comme illustré à la figure 1.28. On se rend compte que la hauteur des piliers joue également un rôle important dans ces différents cas de figures : plus le pilier est grand devant la distance les séparant, plus la déformation du graphène pour épouser parfaitement le substrat sera importante. Dans la suite de la discussion, la hauteur du pilier reste fixe (260 nm).

### Formation des plis : étude statistique

On considère que la densité de plis unidimensionnels et parallèles - notée  $\rho_j$  - est inversement proportionnelle à la distance  $e_j$  entre deux lignes parallèles de plis joignant le  $j^{eme}$  pilier voisin (cf. figure 1.28) :

$$\rho_j = \frac{1}{e_j} = \frac{\sqrt{n_j^2 + m_j^2}}{a}, \quad (1.18)$$

62. Un traitement rigoureux doit séparer la contribution du module d'Young dans le plan du graphène, de celle hors du plan.

63. Ce problème revient à envelopper un objet sphérique avec une feuille : i) si la feuille est trop rigide (carton), c'est impossible ; ii) si la feuille est élastique (film alimentaire), il est facile d'envelopper en étirant et déformant la feuille et iii) si la feuille est rigide tout en gardant de la souplesse (feuille papier), on recouvre la sphère en ne pliant l'excédant de papier que selon certaines directions.

où  $n_j$  et  $m_j$  sont les indices entiers du  $j^{\text{eme}}$  pilier voisin<sup>64</sup>. La figure 1.28 **a-c** illustre bien que si  $j$  augmente, la densité de plis devient importante<sup>65</sup>. D'après la loi de Boltzmann, on décrit la probabilité  $P_j$  d'avoir un système de densité de plis  $\rho_j$  par une loi de type :

$$P_j = \frac{\Lambda_j}{C} e^{-\frac{E_j}{ka}}, \quad (1.20)$$

où  $E_j \propto \rho_j$  est l'énergie du système ayant une densité de plis  $\rho_j$ ,  $a$  le paramètre de maille,  $k$  une constante de dimension  $\text{J.m}^{-1}$ ,  $\Lambda_j$  la dégénérescence des configurations réalisant<sup>66</sup>  $E_j$  et  $C$  une constante de normalisation<sup>67</sup>. L'équation (1.20) traduit le fait que :

- Pour une valeur de  $a$  fixée, la probabilité que la feuille de graphène présente un réseau de lignes de plis reliant des piliers  $j^{\text{emes}}$  voisins est plus grande que pour les  $j+1^{\text{emes}}$  : la solution la plus stable est de minimiser la densité de plis.
- Le paramètre de maille joue le rôle d'une température effective : à  $\rho_j$  fixe, la probabilité d'observer cette configuration augmente avec  $a$  : la limite ultime est un pilier isolé ( $a \rightarrow \infty$ ) et on a vu que les lignes de plis peuvent prendre n'importe quelle direction :  $P_j/\Lambda_j = P_i/\Lambda_i, \forall (i, j)$  (cf. flèche rouge figure 1.27 **b**).

En combinant les expressions (1.18) et (1.20), on établit que :

$$P_j \propto \Lambda_j e^{-\Omega \frac{\rho_j}{a}}, \quad (1.21)$$

où  $\Omega$  est une constante analogue à une surface. L'analyse des micrographies MEB d'échantillons (avec un même réseau de piliers de pas  $a$ ) conduit à la distribution statistique des lignes de plis reliant les  $1^{\text{ers}}$ ,  $2^{\text{emes}}$ ,  $3^{\text{emes}}$ , ... voisins (cf. figure 1.29 **a**). Pour un grand nombre de plis comptabilisés, cette distribution reflète la probabilité  $P_j/\Lambda_j$  en fonction de  $\rho_j$  et les résultats expérimentaux sont en accord avec la loi de probabilité établie à l'équation (1.21), comme le montre l'ajustement numérique (cf. courbe pointillée de la figure 1.29 **a**).

Après avoir présenté le mécanisme de formation des différentes configurations de plis possibles, on s'interroge sur les contraintes exercées au niveau de ces plis. La spectroscopie Raman va permettre d'obtenir une valeur quantitative des contraintes mécaniques locales, mais également de localiser les lignes de plis ainsi que les nano-piliers.

64. Ces deux indices répondent aux règles de sélection :

$$\begin{aligned} \sqrt{n_j^2 + m_j^2} &< \sqrt{n_{j+1}^2 + m_{j+1}^2} \\ \tan\left(\frac{m_{j1}}{n_{j1}}\right) &\neq \tan\left(\frac{m_{j2}}{n_{j2}}\right) \quad \forall \{(n_j, m_j)\} \in \{n_j^2 + m_j^2 = A\} \end{aligned} \quad (1.19)$$

La première condition fixe l'ordre du voisinage en fonction de la distance inter-voisins (*i.e.* le  $j^{\text{eme}}$  pilier voisin est toujours plus proche de la position initiale que le  $j+1^{\text{eme}}$ ). La seconde condition évite un double comptage des directions dans le voisinage (les couples (1,1) et (2,2) définissent la même direction) tout en prenant en compte la dégénérescence des configurations des lignes de plis (ex : le domaine de lignes défini par (1,3) et (3,1) conduit à la même densité de plis tout en ayant deux directions différentes).  $A$  est un nombre entier.

65. La variable externe dans ce modèle de formation des plis est le paramètre du réseau de piliers  $a$  : plus  $a$  est grand, et plus il y a de configurations possibles ( $j$  varie beaucoup), tandis que si  $a$  est faible, la densité de plis devient rapidement trop grande, conduisant à ce que les lignes reliant les premiers voisins dominent. On fait donc le parallèle entre le paramètre du réseau de piliers et la température, qui gouverne le nombre d'états accessibles d'après l'équation de Boltzmann.

66.  $\Lambda_j$  tient compte de la dégénérescence des configurations réalisant un domaine de densité  $\rho_j$ . Cette fonction non triviale, dépendante de  $j$ , est calculée en utilisant les conditions (1.19).

67. En toute rigueur, on fait l'analogie entre  $C$  et la fonction de partition du système, sur toutes les configurations de plis possibles.

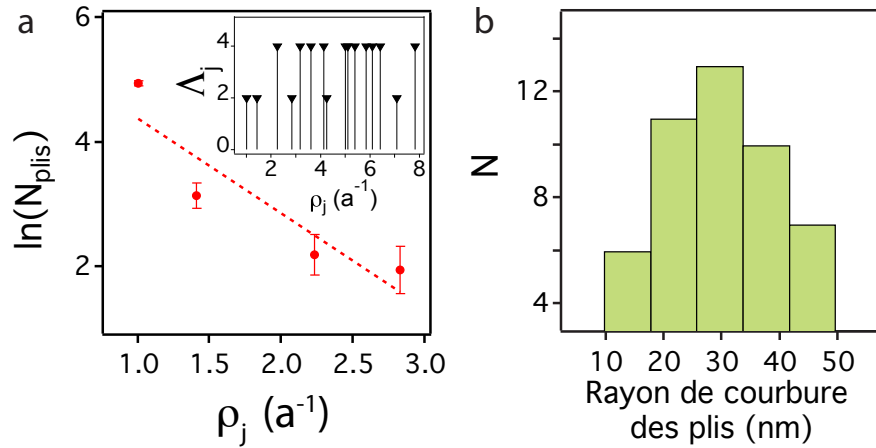


FIGURE 1.29: **Distribution des plis de graphène.** **a** : distribution de plis ( $N_{plis}$ ) dans le graphène déposé sur un réseau carré de piliers (paramètre  $a = 1\mu\text{m}$  fixe) en fonction de la densité de plis :  $\rho_j$  (premier voisin :  $\rho_1 = 1/a$ , second voisin :  $\rho_2 = \sqrt{2}/a, \dots$ ). Un ajustement numérique par la fonction (1.21) est représenté en pointillés. L'encart représente le facteur de dégénérescence  $\Lambda_j$  calculé<sup>66</sup> pour chacune des configurations de lignes de plis. **b** : Distribution du rayon de courbure des plis du graphène. La valeur centrale vaut 29 nm. Données issues de l'exploitation des micrographies MEB.

### Réponse Raman du graphène en interaction avec les nano-piliers

Pour quantifier les contraintes mécaniques exercées dans la feuille de graphène pliée, il faut avant tout s'assurer de pouvoir détecter la position des piliers. On a donc réalisé une cartographie de l'intensité Raman et de la fréquence du mode Si-TO ( $521\text{ cm}^{-1}$ )<sup>68</sup>, pic le plus intense du spectre du silicium. La figure 1.30 montre que l'intensité Raman du mode Si-TO varie localement au niveau des nano-piliers, tandis que la fréquence de ce mode est homogène et non perturbée par la présence de graphène. On interprète alors la variation d'intensité Raman mesurée comme un effet d'interférence optique au sein de la couche de  $\text{SiO}_2$ . En effet, au sommet d'un pilier, l'épaisseur de silice vaut environ 260 nm de plus qu'au niveau de sa base. Cette variation de hauteur n'est pas négligeable devant la demi longueur d'onde des photons diffusés, modulant ainsi l'intensité de la lumière diffusée. Je reviendrai au troisième chapitre sur ces aspects d'interférences Raman. La cartographie Raman de l'intensité du mode du silicium est un moyen de repérer la position des nano-piliers, et donc de mesurer la corrélation avec la réponse Raman du graphène.

La figure 1.31 montre deux domaines de contraintes (flèches bleue et verte) où les lignes de plis sont orientées dans la direction des 1<sup>ers</sup> (flèche bleue) et 2<sup>emes</sup> voisins (flèche verte). On remarque que ces lignes de plis s'observent sur l'intensité des bandes G et 2D, mais également sur la fréquence  $\nu_G$  de la bande G (cf. figure 1.31 b). Une diminution de  $\Delta\nu_G = -2.8\text{ cm}^{-1}$  entre le pli et la région non pliée se rapporte à un étirement<sup>69</sup> de la maille du graphène d'environ 0.1 %. De façon à éviter

68. TO : mode optique tangentiel.

69. Un modèle simple de physique des milieux continus conduit à un résultat légèrement différent. La déformation  $\epsilon$  est le rapport entre l'épaisseur de la membrane de graphène ( $e \sim 3.3\text{ \AA}$ ) et le rayon de courbure du pli ( $R \sim 29\text{ nm}$ , cf. figure 1.29 b). On obtient alors  $\epsilon = \frac{e}{R} \sim 1\%$  ce qui est un ordre de grandeur supérieur à la valeur obtenue en analysant la réponse Raman. Cet écart est probablement lié au fait que les plis sont très rapprochés. La sonde Raman enregistre alors un signal moyen de la réponse de la région contrainte et de celle de la région relaxée, conduisant à un élargissement inhomogène.

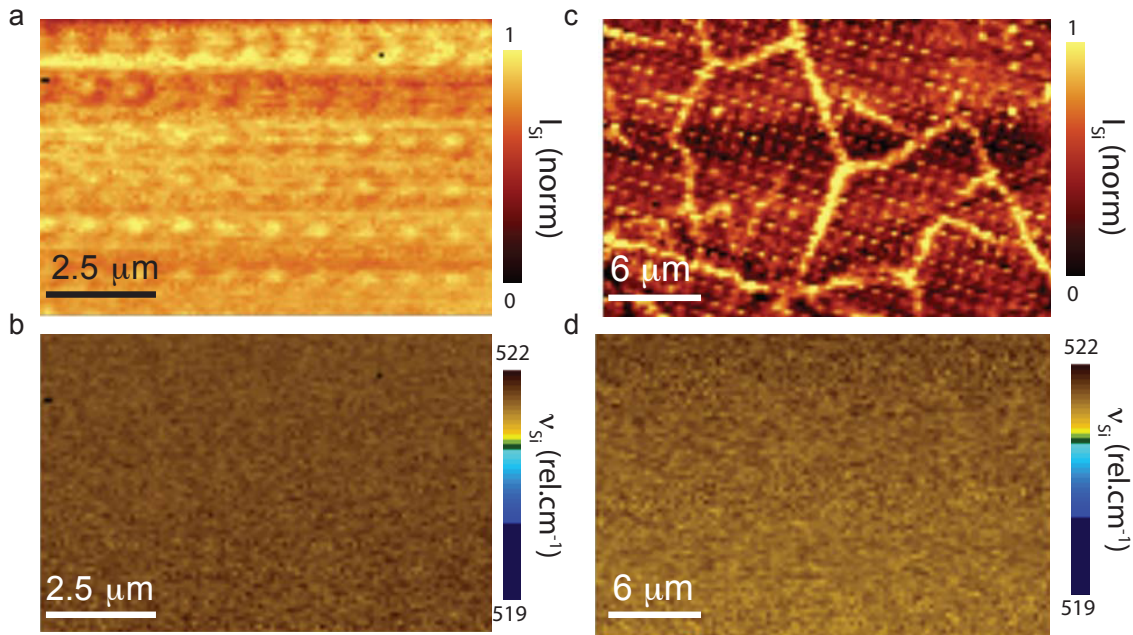


FIGURE 1.30: **Réponse Raman du silicium avant et après dépôt de graphène.** Cartographies Raman dans le plan du substrat pour l'intensité (a) et la fréquence (b) du mode Si-TO avant le transfert du graphène. Une fois le graphène déposé (c), l'intensité du mode Si-TO est plus faible sur les zones recouvertes de graphène qu'au niveau des joints de grains. Cependant, la fréquence (d) du mode Si-TO reste inchangée.

tout effet de chauffage lié au laser, sa puissance est maintenue basse ( $P_{laser} = 0.5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ). Bien que  $I_{2D}$  révèle les lignes de plis, sa fréquence -  $\nu_{2D}$  - est principalement corrélée à la position des piliers. La figure 1.31 d montre que  $\nu_{2D}$  est minimale au sommet de chaque nano-pilier ( $\Delta\nu_{2D} = -2.5 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui est cohérent avec une suspension locale de la membrane de graphène au niveau des piliers (cf. cercle vert figure 1.27 b). En effet, les travaux réalisés par Berciaud *et al.* [37] ont montré clairement ce type d'effet sur des membranes de graphène suspendues, dû à la diminution de l'interaction entre le substrat et le graphène. Ainsi, une hypothèse serait que le transfert de charge entre le substrat et le graphène est modulé périodiquement (sommet de chaque pilier). Dans ce cas, on s'interroge sur l'apparition d'un pseudo-potential périodique dans une membrane de graphène déposée sur un réseau de nano-piliers. Je reviendrai sur cette perspective dans la dernière partie de ce manuscrit. En résumé, deux principaux mécanismes influent sur la réponse Raman du graphène suspendu sur un réseau de nano-piliers : i) les contraintes mécaniques exercées localement au niveau des plis et ii) la diminution de l'interaction entre le substrat et le graphène localement suspendu au niveau d'un nano-pilier.

### Un argument topologique pour suspendre le graphène

L'équation (1.21) est établie en émettant l'hypothèse que la configuration la plus stable est celle présentant la plus faible densité de plis  $\rho_1$ , correspondant à des lignes de plis parallèles reliant les 1<sup>ers</sup> voisins. Cette hypothèse est discutable dans le régime des faibles valeurs de  $a$ . En effet, la rigidité du graphène ( $U_\pi$ ) joue alors un rôle important et de nouvelles configurations apparaissent

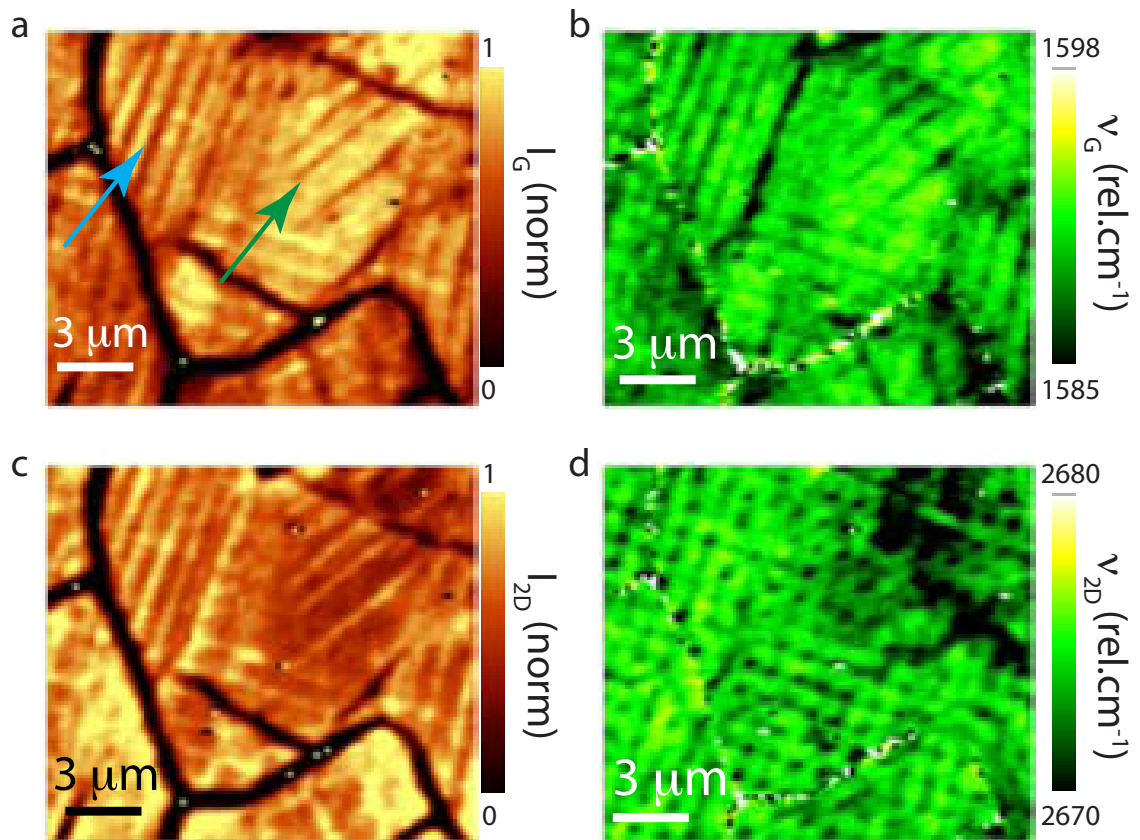


FIGURE 1.31: *Domaines de contraintes du graphène déposé sur un réseau de nanopiliers. a-b* : Cartographies Raman dans le plan du substrat de l'intensité (a) et de la fréquence (b) de la bande G du graphène. Les flèches bleue et verte indiquent des domaines de contraintes où les lignes de plis relie les 1<sup>ers</sup> et 2<sup>èmes</sup> voisins, respectivement. *c-d* : Cartographies Raman de l'intensité (c) et de la fréquence (d) de la bande 2D du graphène. ( $\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$ )

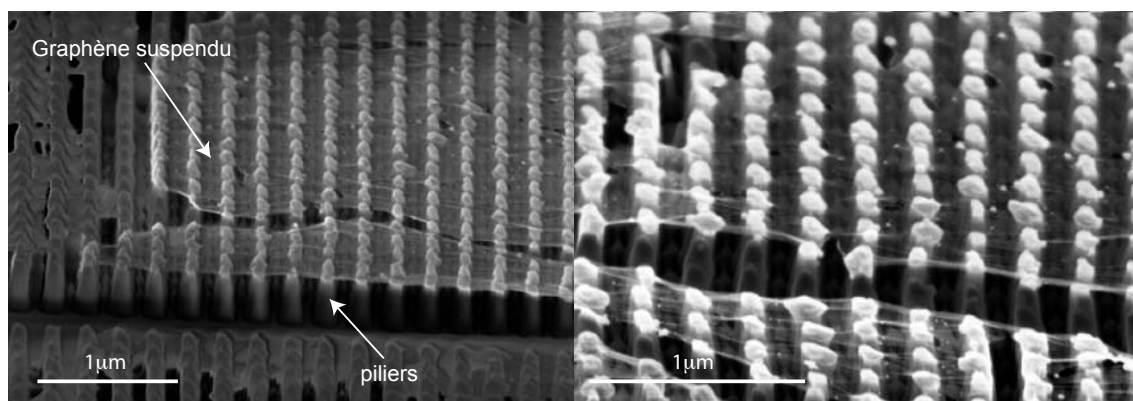


FIGURE 1.32: *Graphène suspendu sur un réseau de piliers en  $\text{SiO}_2$* . Micrographies MEB enregistrées avec un angle d'incidence proche de  $90^\circ$ . Pour ce réseau dense de nano-piliers ( $a \sim 250 \text{ nm}$ ), on observe que la membrane de graphène est suspendue et repose sur le dessus des piliers de  $\text{SiO}_2$ . Il n'y a vraisemblablement donc pas d'opposition à ce que le graphène soit suspendu sur de très larges surfaces.

telles que celle où le graphène est complètement suspendu, en contact uniquement avec le sommet de chaque pilier (cf figure 1.32). En réduisant le pas  $a$  du réseau carré de piliers, il est envisageable que la membrane de graphène soit complètement suspendue pour une valeur critique  $a^*$ , comme illustré à la figure 1.32.

Si on considère à présent un réseau aléatoire de nano-piliers, la propagation des plis est à présent frustrée par l'orientation aléatoire des différents voisins. La valeur<sup>70</sup> critique  $a_r^*$  sera donc supérieure à  $a^*$ . C'est-à-dire qu'il faudra moins de piliers pour suspendre une feuille de graphène sur des surfaces *a priori* illimitées<sup>71</sup>.

Récemment, les travaux de Yamamoto *et al.* [292] en 2012 soulignent l'effet de la densité d'un réseau aléatoire de piliers (ici, formés par des nanoparticules dispersées sur un substrat) sur les plis du graphène. Ces mesures AFM conduisent à établir une densité critique de nanoparticules (analogue de  $a_r^*$  dans notre cas) pour laquelle les plis du graphène forment un réseau percolant. C'est donc une première étape vers la suspension de grandes surfaces de graphène.

70. On définit le pas du réseau aléatoire comme étant la distance caractéristique séparant  $N$  piliers sur une surface  $S$ ;  $a_r = \sqrt{\frac{S}{N}}$

71. Anecdote architecturale : lors de la construction du musée du Quai Branly à Paris, l'architecte Jean Nouvel a utilisé un réseau aléatoire de pilotis pour suspendre une partie du musée, minimisant ainsi le nombre de poteaux utilisés et donnant un aspect déconstruit et aérien à l'édifice. Ce type de suspension est tout à fait similaire à celle proposée ici.

### Graphène sur un réseau de nano-piliers

- Des plis apparaissent sur une membrane de graphène déposée sur un réseau de nano-piliers en silice. Ces plis s'orientent selon des axes de haute symétrie du réseau de piliers (direction 1<sup>ers</sup>, 2<sup>emes</sup>, 3<sup>emes</sup>...voisins.)
- Ce comportement collectif de propagation d'un pli selon une direction est décrit par un modèle statistique prenant en compte la densité de plis ainsi que l'énergie nécessaire pour plier une membrane de graphène. Ce modèle est en accord avec l'étude statistique menée sur les différents échantillons.
- Des domaines de contraintes, observés par spectroscopie Raman, correspondent à des régions de lignes de plis parallèles. L'ordre de grandeur des contraintes au niveau d'un pli est environ de 1 GPa ( $\epsilon \sim 0.1\%$ ).
- En réduisant le pas du réseau de piliers, on observe que les membranes de graphène sont suspendues. Ce type d'argument s'applique également à un réseau aléatoire de piliers, suggérant une suspension du graphène pour un réseau moins dense.

### 1.6.3 Illustration expérimentale : gradient de contraintes dans un résonateur en diamant

De façon à illustrer l'universalité de la mesure des contraintes mécaniques par spectroscopie Raman, prenons l'exemple de résonateurs mécaniques en diamant<sup>72</sup>. Ils se présentent comme une poutre doublement encastree et naturellement flambée (structure minimisant les contraintes mécaniques au centre de la poutre). Les contraintes mécaniques évoluent depuis l'encastrement jusqu'au milieu de la poutre comme l'illustre la cartographie dans le plan vertical de la fréquence du mode Raman du diamant (cf. figure 1.33 b). La fréquence du mode Raman du premier ordre situé à  $1332 \text{ cm}^{-1}$  dans le diamant massif<sup>73</sup> [225, 256] est sensible aux contraintes mécaniques comme le montrent les travaux de Cardona *et al.* dans les années 70 [60, 57].

La cartographie en intensité<sup>74</sup> de la bande Raman présentée à la figure 1.33 révèle la position du résonateur, tandis que la cartographie en fréquence de cette même bande (cd. figure 1.33 b) illustre la relaxation des contraintes mécaniques à mesure qu'on s'éloigne de la charnière. On notera que, conformément à un modèle de poutre doublement encastree sous contraintes, cette relaxation est symétrique par rapport au centre de la charnière. On estime à environ 3 GPa les contraintes exercées à la charnière puis relaxées au centre de la poutre [57]. Cette relaxation est donc de relativement courte portée puisque la valeur de la fréquence de la bande Raman est stabilisée après

72. Ces résonateurs ont été fabriqués par Caterina Tomba (Institut Néel). Collaboration Olivier Arcizet, Signe Seidelin (Institut Néel). Des centres NV (nitrogen-vacancy) sont implantés de façon homogène dans ce résonateur. Ces centres NV consistent en une lacune couplée à une substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote au sein de la maille du diamant. Ils constituent un système à deux niveaux dont l'état quantique peut être contrôlé extérieurement. Le couplage de ce système à un nano-résonateur mécanique est détaillé à la référence [9].

73. Dans notre cas, le diamant étant fortement dopé en centres NV, il est probable que des effets de charge modifient en bloc la fréquence de la bande Raman du diamant [115, 116].

74. On notera la modulation de l'intensité Raman (visible près de l'encastrement), due à un effet d'interférence optique, similaire à celui observé dans les cavités optiques à base de graphène, comme nous le verrons au §3.2. C'est-à-dire que les photons diffusés à l'issue d'un processus Raman interagissent dans la cavité optique formée par la membrane suspendue et le substrat. L'épaisseur de cette cavité variant avec la distance à l'encastrement, des franges claires et sombres se succèdent le long de la poutre.



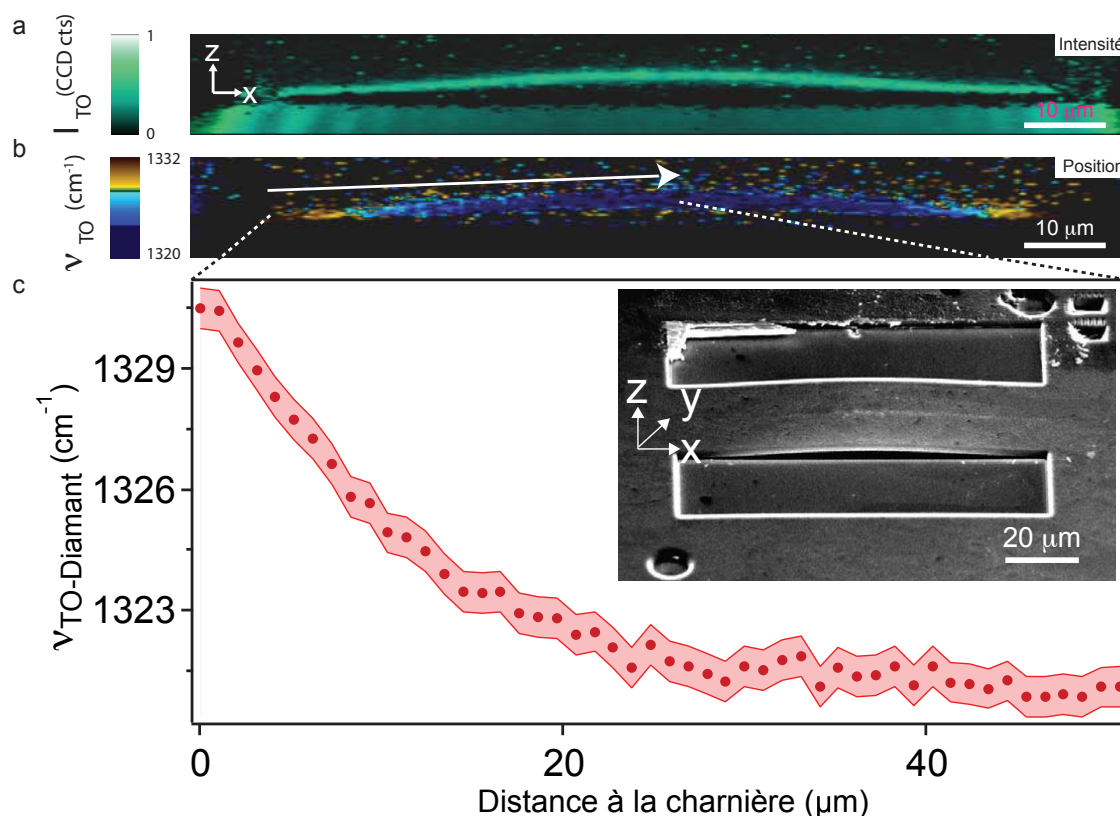


FIGURE 1.33: *Mise en évidence expérimentale des contraintes mécaniques dans un résonateur en diamant.* a-b : Cartographies dans le plan vertical  $(x, z)$  le long du résonateur de l'intensité Raman du mode principal du diamant (a) et de sa fréquence (b). c : Evolution de la fréquence du mode Raman du diamant le long de la première moitié sur résonateur. (encart) : micrographie MEB du résonateur (C. Tomba).

20  $\mu\text{m}$  de la charnière<sup>75</sup>.

La spectroscopie Raman permet une mesure quantitative rapide des contraintes mécaniques (temps d'intégration  $\sim 0.1 - 1\text{s}$ ), non perturbative ( $P_{laser} \sim 0.5\text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) et résolue spatialement (taille de la tache laser  $\sim 320\text{ nm}$ ).

## 1.7 Conclusion du chapitre

La réponse Raman des systèmes graphitiques est riche et complexe. Elle permet d'accéder aux propriétés vibrationnelles de ces objets, mais également à leur propriétés structurales (empilement, défauts, diamètre, chiralité, ...) et électroniques (couplage électron-phonon, dopage, ...) Les spectres Raman du graphène, du graphite, des nanotubes ou encore du carbone amorphe possèdent des similitudes dans leur aspect (bande G, D) ou dans leur comportement face aux contraintes mécaniques, aux défauts structuraux, à des variations de température ou encore au dopage. Il est important de souligner que le mécanisme de diffusion Raman est résonnant pour les modes dits de

<sup>75</sup>. Cette localisation des contraintes mécaniques au niveau de l'encastrement est cohérente avec des simulations par éléments finis pour ce matériau et ce type de géométrie (données non présentées).

bords de zone (D, 2D) et pour les modes de centre de zone (G) du graphène ou des nanotubes. En plus d'exalter considérablement le signal Raman, ces processus résonnants renseignent sur la structure électronique des systèmes étudiés.

J'ai présenté les avantages d'un dispositif expérimental de cartographie Raman. La dimension spatiale de la réponse Raman encourage de nombreuses avancées dans la compréhension des liens structures-propriétés des systèmes graphitiques, mais également le repérage et l'identification d'objet unique.

J'ai choisi d'explorer quatre effets modifiant la réponse Raman du graphite, du diamant, du graphène ou des nanotubes : les défauts structuraux, les variations de température, le dopage électronique et les contraintes mécaniques. J'ai tenté ici de séparer chacun des effets, ce qui en pratique est rarement le cas<sup>76</sup>. Dans chaque cas, j'ai proposé des illustrations expérimentales réalisées au cours de ma thèse. En particulier, j'ai insisté sur le rôle joué par les contraintes mécaniques dans un système composé de graphène déposé sur un réseau de piliers. Dans ce système, des domaines de contraintes sont observés par spectroscopie Raman quand les plis formés par le graphène répondent à un agencement périodique. Les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle proposé prévoyant la possibilité de suspendre des membranes de graphène, minimisant ainsi les contraintes mécaniques. Ces considérations sur les contraintes mécaniques seront d'un intérêt tout particulier pour discuter la détection Raman des contraintes à la résonance mécanique d'un résonateur à base de graphène (cf. chapitre 4.4) ou de nanotube (cf. chapitre 5.3). Quant aux effets thermiques, modulant la fréquence et l'intensité des bandes Stokes et anti-Stokes, ils peuvent être activés de différentes manières telles i) qu'un chauffage/refroidissement de tout l'échantillon (cf. §4.3.7), ii) le passage d'un fort courant électrique (cf. §1.4.3), ou encore iii) l'augmentation de la puissance laser, constituant un moyen de chauffage complexe dès lors qu'on l'utilise sur une cavité optique interférentielle (cf. §3.3). Cet aspect sera abordé au troisième chapitre, traitant de la modification du signal Raman dans une cavité optique interférentielle à base de graphène.

---

76. On citera par exemple les travaux de Nicolle *et al.* [199] considérant les effets de contraintes mécaniques et de dopage dans du graphène mono et multicouche, ou encore ceux de Levshov *et al.* [168] prenant en compte les contraintes mécaniques induites par la température dans un nanotube de carbone.



## Chapitre 2

# Membranes auto-supportées en graphène multicouche semi-transparent

### Une lame optique à partir du noir de carbone !

**B**IEN que le carbone sous sa forme hybridée  $sp^2$  soit à l'origine du noir de carbone, l'un des matériaux connus pour absorber le mieux la lumière, je vais montrer dans ce chapitre qu'il peut se comporter comme un dioptré optique original puisqu'il constitue le plus petit et léger miroir semi-transparent et auto-supporté jamais construit. Selon leurs géométries et leurs dimensions, les matériaux en carbone  $sp^2$  couvrent toute la gamme d'absorption de la lumière visible (figure 2.1). Aux deux extrêmes se situent les forêts de nanotubes de carbone, le matériau avec la plus forte absorption lumineuse existante [259], et le graphène, excellent candidat pour des électrodes transparentes dont l'absorption dans le visible est quantifiée en fonction de constantes universelles [205, 194]. Que le carbone  $sp^2$  soit à l'origine de ces deux extrêmes peut sembler paradoxal, mais ce paradoxe est dissipé par le fait que l'organisation structurale est très différente à l'échelle microscopique : la surface formée d'une forêt de nanotubes de carbone est très rugueuse et plus épaisse que la longueur d'onde de la lumière, tandis que le graphène est un matériau plat et fin. En ajustant l'épaisseur d'une membrane de graphite entre 10 et 100 couches de graphène [255], on obtient une membrane semi-transparente très rigide qui peut être utilisée comme composante d'une cavité optique en suspendant cette membrane au-dessus d'un miroir en silicium oxydé. En addition de leurs propriétés optiques, ces matériaux (nanotubes, graphène, graphite) possèdent un module d'Young parmi les plus importants [156, 165] ( $\sim 1$  TPa pour le graphène) et sont également des conducteurs électriques.

Dans le cas des membranes décrites ici, la combinaison de leurs propriétés optiques, mécaniques et électriques en font des lames semi-transparentes de quelques nanomètres d'épaisseur, suffisamment rigides pour réaliser des membranes en porte à faux résistant à l'effondrement et qui peuvent être mises en mouvement par une force électrostatique. L'épaisseur de la cavité optique peut être accordée avec la lumière incidente en faisant varier électrostatiquement la distance entre la mem-

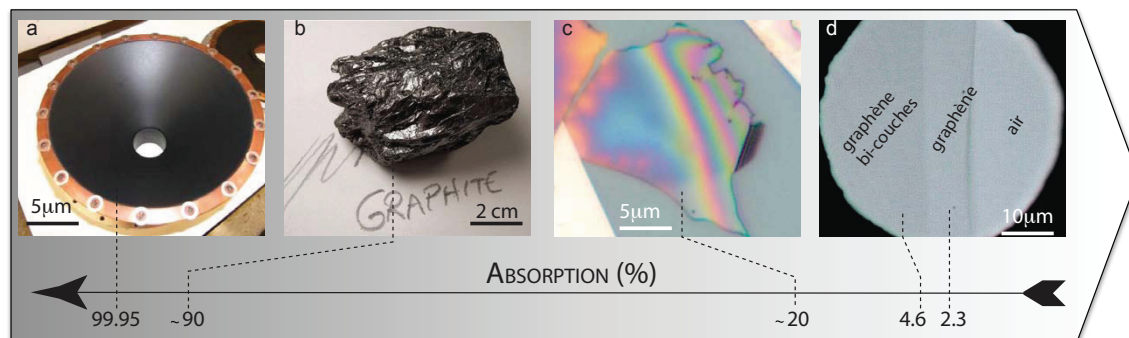


FIGURE 2.1: *Du noir de carbone au graphène multicouche.* Différents matériaux à base de carbone  $sp^2$  classés en fonction de leur absorption optique dans le visible. **a** : photographie d'un puissance-mètre à base de forêts de nanotubes de carbone développé au NIST (record d'absorption dans le visible) [259]. **b** : photographie d'une pépite de graphite naturel (R. Weller-Cochise College). **c** : image obtenue en réflexion par microscopie optique d'une membrane constituée de 30 couches de graphène et suspendue au-dessus d'un miroir de silicium oxydé. Cette membrane constitue l'une des faces de la cavité optique décrite dans ce chapitre. **d** : image de graphène bi-couches et mono-couche mesurée en transmission par microscopie optique [194].

brane de graphène multicouche et le substrat réfléchissant. Dans la suite du chapitre, je décrirai la fabrication de ce système relativement simple tant par son concept que par sa réalisation, ainsi que les moyens mis en oeuvre pour moduler l'épaisseur de la cavité optique. Puis je détaillerai les propriétés optiques de cette cavité permettant une détection originale du mouvement de la membrane : la détection interférométrique de Fizeau.

## Sommaire

<b>2.1</b>	<b>Manipulation d'un levier à base de graphène . . . . .</b>	<b>67</b>
2.1.1	Elaboration du dispositif . . . . .	67
2.1.2	Description du dispositif . . . . .	70
2.1.3	Dispositif expérimental : actuation électrostatique de la membrane . . .	72
<b>2.2</b>	<b>Franges de Fizeau dans une cavité optique . . . . .</b>	<b>77</b>
2.2.1	Le graphène multicouche comme membrane semi-transparente . . . . .	77
2.2.2	Dispositif expérimental : cartographie optique . . . . .	87
2.2.3	Observations expérimentales du système d'interférences . . . . .	88
<b>2.3</b>	<b>Détection optique du mouvement d'une membrane de graphène multicouche . . . . .</b>	<b>91</b>
2.3.1	Détection interférométrique . . . . .	91
2.3.2	Force électrostatique modulable . . . . .	93
2.3.3	Rôle du dopage électronique initial de la membrane . . . . .	95
2.3.4	Calibration de l'actuation électrostatique en régime quasi-statique . . .	96
<b>2.4</b>	<b>Conclusion du chapitre . . . . .</b>	<b>98</b>

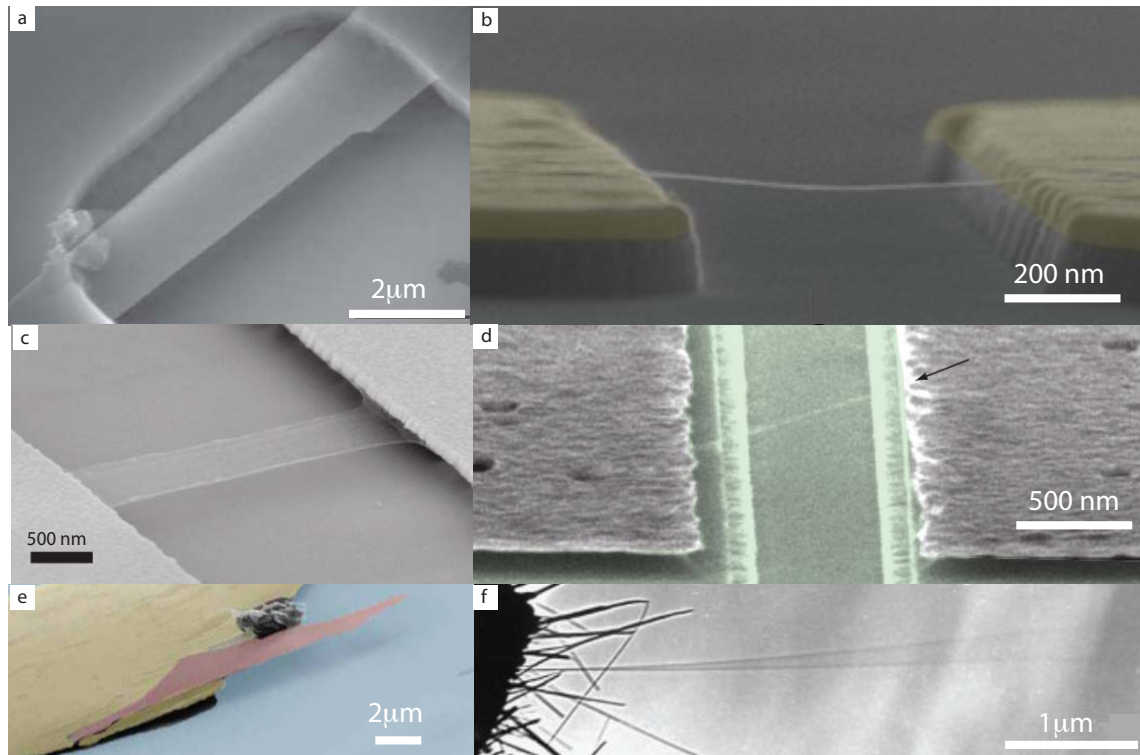


FIGURE 2.2: *Exemples de résonateurs en carbone  $sp^2$  obtenus par différentes techniques de suspension.* Micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage. **a** : résonateur graphène obtenu par déposition du graphène sur une tranchée [50]. **b** : résonateur nanotube obtenu par croissance CVD du nanotube d'une électrode à l'autre [111]. **c** : résonateur en graphène obtenu par gravure du  $SiO_2$  [90]. **d** : NEMS nanotube obtenu par gravure du  $SiO_2$  [261]. **e** : résonateur en graphène multicouche simplement attaché obtenu par gravure du  $SiO_2$  par la méthode décrite dans cette thèse. **f** : résonateur en nanotube simplement attaché obtenu par décharge électrique [224].

## 2.1 Manipulation d'un levier à base de graphène

### 2.1.1 Elaboration du dispositif

La principale caractéristique du procédé de fabrication des échantillons est l'assemblage à deux niveaux : i) l'exfoliation d'un grand nombre de feuillets de graphène multicouche et ii) la connexion par superposition sans alignement préalable d'un masque sur les feuillets. Cet assemblage permet d'obtenir un grand nombre d'échantillons de différentes géométries, tailles et épaisseurs, leur conférant des propriétés mécaniques et optiques variables (type de charnière, fréquence de résonance, réflectance et absorbance optique). Il est également possible de trier par analyse rapide du contraste au microscope optique les échantillons présentant les caractéristiques optiques et structurales recherchées (cf. §2.1.2)

La fabrication de nano-résonateurs à base de graphène ou de nanotubes de carbone est assez bien contrôlée depuis quelques années [63, 137, 50, 113, 90, 261, 161]. On distingue trois principales approches : i) suspension par gravure de la couche d'oxyde sous le résonateur (cf. figure 2.2 c-e), ii)

croissance directe du résonateur à partir d'une électrode (cf. figure 2.2 **bf**) ou iii) dépôt aléatoire sur des tranchées (cf. figure 2.2 **a**). Dans notre cas, les membranes sont prises en étau entre le substrat et une électrode évaporée, puis suspendues par gravure de la couche d'oxyde. Les différentes étapes de fabrication (*exfoliation micro-mécanique*, *lithographie optique*, *gravure* et *séchage*) ont été réalisées au sein des plate-formes NanoFab et Nanochimie, à l'Institut Néel. Le détail de ces étapes de fabrication est présenté en annexe A.

La première étape consiste à déposer des feuillets de graphène multicouche sur un substrat de silicium oxydé thermiquement. La couche d'oxyde réfléchit 5% de la lumière visible et absorbe environ 1% de la lumière visible [213]. La face métallique sert de contact pour une électrode de grille arrière et agit comme un miroir semi-absorbant, réfléchissant environ 20% de la lumière [141]. Le dépôt des feuillets de graphène est réalisé par exfoliation mécanique [200] (technique dite du « ruban de scotch ») d'un échantillon de graphite Kish<sup>1</sup>. Cette méthode consiste à déposer une pépite de graphite (< 10 mm<sup>2</sup>) au centre d'un ruban de scotch (~ 10 cm). Par replis successifs on arrive à démultiplier le clivage jusqu'à obtenir une fraction importante du ruban adhésif couvert de flocons de très faible épaisseur. On appose ensuite cette zone sur le substrat<sup>2</sup>.

Un motif d'électrodes en or de 50 nm d'épaisseur, radialement orientées et de largeurs comprises entre 1 μm et 50 μm est ensuite réalisé par lithographie DUV (deep ultra violet) à l'aide d'une résine positive, suivi d'un dépôt d'or par évaporation sous faisceau d'électrons.

La troisième étape est la gravure d'environ 100 nm de silicium oxydé par attaque acide (solution tamponnée d'acide fluorhydrique HF). Les membranes de graphène (simple ou multicouche) qui sont coincées sous une électrode d'or seront suspendues à l'issue de cette phase de gravure. L'acide HF possède des propriétés excellentes de mouillage sur les surfaces graphitiques donnant lieu à une surgravure très efficace de la silice sous le graphène. Cette propriété autorise des structures spécifiques par surgravure de la silice (cf. figure 2.3) et permet la libération de larges structures auto-supportées de graphite tout en préservant des piliers de silice sous les électrodes métalliques (évitant l'effondrement des électrodes et donc de l'ensemble de la structure) [263].

À l'issue de cette étape de gravure, on procède à un rinçage dans différents bains d'eau distillée (premier bain : 10 s dans 500 ml, second bain : 1 min dans 500 ml). Le séchage de l'échantillon est réalisé grâce à un sécheur CO<sub>2</sub> supercritique : le liquide est remplacé par du CO<sub>2(gaz)</sub> sans transition de phase [208] (contournement du point critique), permettant ainsi d'éviter l'effondrement de la membrane lié à la tension superficielle de l'eau et aux forces de capillarité. La membrane de graphène multicouche obtenue forme un angle  $\alpha$  avec la surface du substrat à l'issue de cette ultime étape. La puce est collée sur un porte échantillon avec de la laque d'argent, assurant un bon contact électronique pour la contre électrode arrière que constitue le substrat de silicium<sup>3</sup>. On soude ensuite les électrodes connectant les échantillons repérés par microscopie optique (cf. partie 2.2).

1. Le graphite Kish est un produit dérivé de l'industrie métallurgique. Ce matériau très coûteux (autour de 1000 \$/g pour <https://graphene-supermarket.com/>) est constitué de graphite pyrolytique avec une dispersion angulaire interplans inférieure à 1°.

2. Voir par exemple les vidéos du groupe de Barbaros Ozyilmaz (Singapour) <http://www.youtube.com/watch?v=rphiCdR68TE>.

3. Parfois appelée « backgate ».

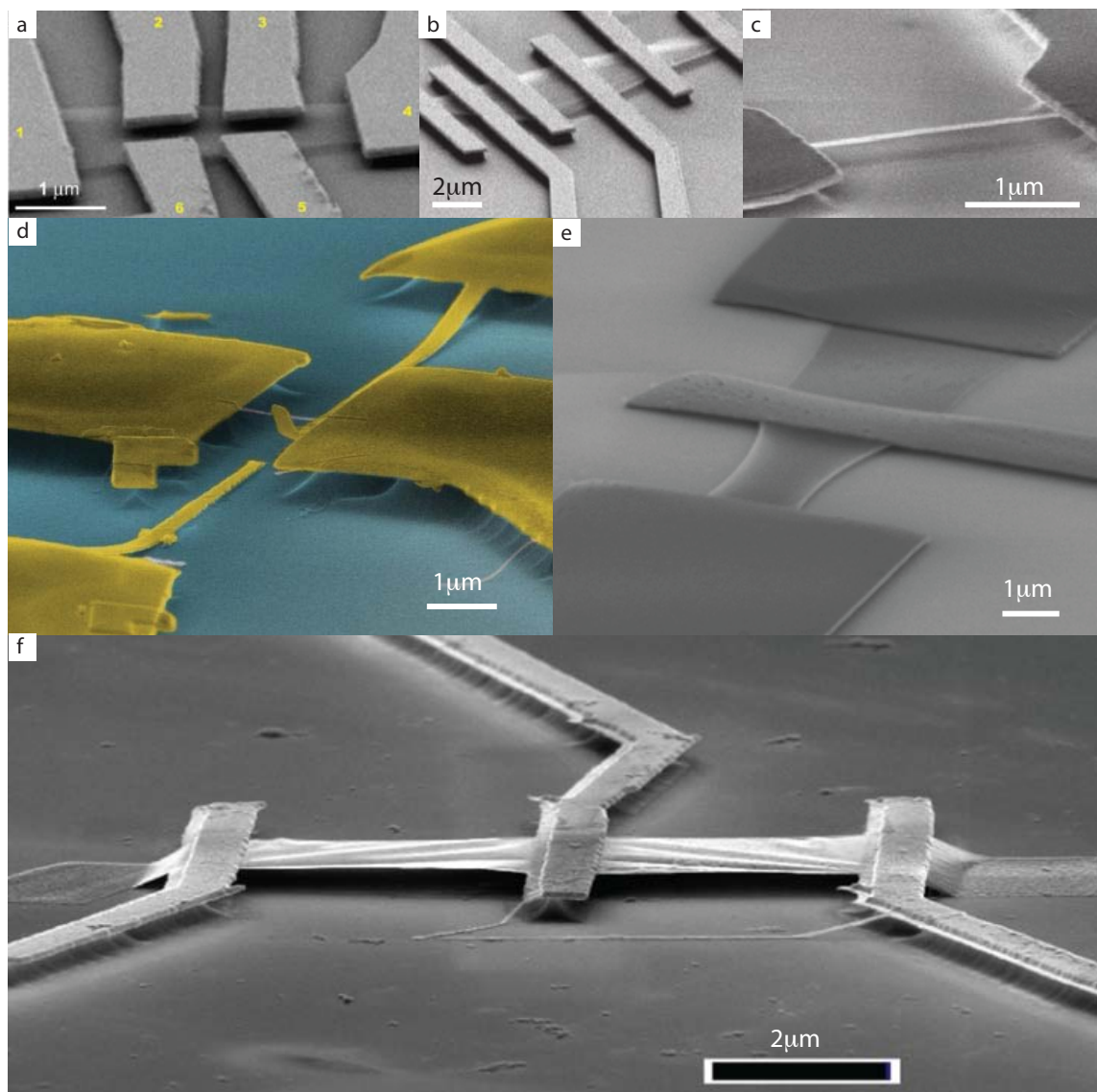


FIGURE 2.3: *Exemples de membranes de graphène ou nanotubes suspendus par gravure du  $\text{SiO}_2$ . Micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage. a-c : premiers travaux de Bolotin et al. [42, 64] d : suspension d'un nanotube décoré d'une pédale pour une expérience de mesure de torsion [70]. e : graphène suspendu réalisé dans l'équipe (A. Allain, V. Bouchiat) f : graphène suspendu [253]. On voit bien les piliers de silice préservés sous les électrodes tandis que les membranes de graphène ont été libérées.*



## 2.1.2 Description du dispositif

Le dispositif ainsi obtenu est une membrane de graphène multicouche suspendue avec un angle  $\alpha$  au-dessus du substrat et dont l'un des flancs se trouve encastré entre un pilier de silice et un film mince d'or (qui a servi de masque de gravure pour la silice) .

L'angle  $\alpha$  a été mesuré à la fois par microscopie confocale, par microscopie à force atomique et par microscopie électronique<sup>4</sup> (cf. figure 2.4 et §2.2) et sa distribution est centrée à 11.6°. Cette valeur est fortement biaisée par le choix fait lors du repérage des échantillons au microscope optique<sup>5</sup>. La membrane doit être suffisamment rigide et fine, de façon à éviter un effondrement de la structure tout en conservant un comportement semi-transparent. Les clichés présentés sur la figure 2.4 **c-g** illustrent les différents cas de systèmes suspendus obtenus. La surface de la partie suspendue est comprise entre 4  $\mu\text{m}^2$  et 50  $\mu\text{m}^2$ . L'épaisseur de cette membrane est comprise entre 3 nm et 30 nm (mesures AFM), ce qui correspond à un empilement de 10 à 100 couches de graphène<sup>6</sup>.

On peut s'interroger sur la stabilité de cette structure suspendue, tenue par un seul côté et formant un surplomb rigide au-dessus du substrat. Considérons que la membrane est assimilable à une série de poutres simplement encastrées, dont la flèche  $f$  (ou variation en position de l'extrémité libre) est une fonction dépendant du module d'Young  $E$ , de la longueur  $L$ , de l'épaisseur<sup>7</sup>  $e$  et de la charge répartie [83]. Cette charge répartie peut être le poids, ou toute autre force s'appliquant le long de la membrane (dipolaires, électrostatiques). Prenons le cas d'une membrane soumise à son propre poids, suffisamment éloignée du substrat pour négliger les forces d'origines dipolaires ou électrostatiques :

$$f \propto \frac{m}{E} \left( \frac{L}{e} \right)^4 \quad (2.1)$$

Le très grand rapport d'aspect du graphène multicouche ( $L/e \sim 10^3 - 10^4$ ) est en faveur d'une flèche importante, et n'explique pas pourquoi de tels surplombs peuvent être obtenus. Néanmoins, la raison pour laquelle ces membranes ne s'effondrent pas sur le substrat est que le rapport  $m/E$  est très faible<sup>8</sup> ( $10^{-28} - 10^{-27} \text{ kg.Pa}^{-1}$ ), réduisant considérablement la flèche de ces structures.

4. La détermination de l'angle par microscopie électronique à balayage est délicate. L'échantillon doit être incliné d'environ 80° de façon à ce que le faisceau d'électrons soit en incidence quasi-rasante. Pour faire une mesure précise de la structure observée, il faut ensuite corriger l'image pour éviter tout effet de distorsion.

5. Ce repérage, décrit en 2.2, est basé sur la présence de franges d'interférences optiques plus ou moins contrastées.

6. Ces mesures d'épaisseur ont été enregistrées par AFM sur des membranes intentionnellement effondrées soit par action de la pointe, soit par attraction électrostatique (cette technique sera détaillée en 2.1.3).

7. En réalité, la flèche dépend du moment quadratique, qui a la dimension d'une distance<sup>4</sup>, et qui est proportionnel à  $e^4$  dans le cas d'une poutre de section carrée d'épaisseur  $e$ .

8. Dans le cas du surplomb du toit du centre d'art KKL de Lucerne,  $m/E \sim 10^{-5} \text{ kg.Pa}^{-1}$ , pour une aile d'Airbus A380  $m/E \sim 10^{-6} \text{ kg.Pa}^{-1}$ . Dans le cas d'un levier d'AFM en silicium, le rapport  $m/E$  est environ 100 fois supérieur au cas du graphite présenté dans cette thèse ( $\sim 10^{-24} \text{ kg.Pa}^{-1}$ ).

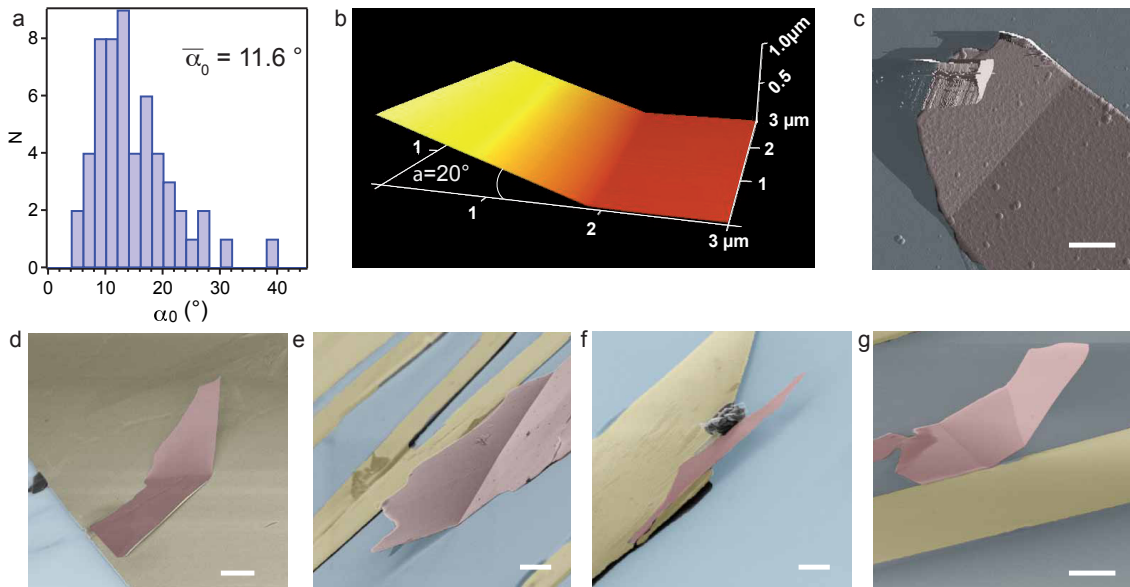


FIGURE 2.4: **Aspect de différentes membranes suspendues en graphène multicouche.** **a** : Répartition angulaire des coins d'air obtenus. La mesure de l'angle  $\alpha$  est réalisée par microscopie à force atomique (AFM), ou par microscopie confocale (cf. §2.2) sur 54 échantillons. **b** : Image topographique en 3D enregistrée avec un AFM en mode contact et montrant la partie pliée de la membrane de graphène multicouche (L. Marty). **c** : micrographie enregistrée avec un AFM en mode contact. En rose : la membrane de graphène multicouche, en bleu : le substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. **d**, **e**, **f**, **g** : micrographies MEB (microscopie électronique à balayage) d'échantillons typiques. En rose : la membrane de graphène multicouche, en bleu : le substrat Si/SiO<sub>2</sub>, en jaune : les électrodes d'or. La position de la charnière diffère d'un échantillon à l'autre et peut être définie par l'interface avec l'électrode d'or (f), un pli sur la membrane partiellement effondrée sur le substrat (c, e) ou l'électrode (d). La charnière peut également être double (g), ce qui complexifie l'interprétation de son comportement mécanique. Barres d'échelle : 2  $\mu\text{m}$

#### Membranes suspendues de graphène multicouche utilisées

- Ce sont de fines feuilles formées d'une dizaine à une centaine de couches de graphène obtenues après exfoliation de graphite Kish, et encastrées d'un côté entre une électrode d'or et un substrat réfléchissant.
- La membrane type a une surface de 30  $\mu\text{m}^2$ , et une épaisseur de 10 nm. L'angle entre la membrane et le substrat est typiquement de 12°, ce qui laisse une couche d'air/vide entre la membrane et le substrat pouvant aller de 100 nm à 2  $\mu\text{m}$ .
- La structure en surplomb obtenue pour ces membranes est permise par leur faible masse, combinée à leur module d'Young très élevé.

### 2.1.3 Dispositif expérimental : actuation électrostatique de la membrane

L'application d'une tension électrique sur l'électrode de connexion va permettre d'exercer une force électrostatique sur la membrane et modifier l'angle  $\alpha$  du dièdre. Avant de décrire les effets induits sur les propriétés optiques du système, détaillons ce mode d'actuation.

#### Le coin d'air comme un condensateur diédrique

Les dispositifs décrits dans la section précédente peuvent être considérés comme des condensateurs diédriques (cf. figure 2.5). Ce type de condensateur est composé d'un diélectrique composite { (air ou vide<sup>9</sup>) + silice } de section trapézoïdale, qu'il est possible de décomposer en deux condensateurs en série : i) un *condensateur plan à faces parallèles*, de capacitance  $C_0$ , constitué de la surface de  $SiO_2$  ( $\epsilon_{SiO_2} \sim 3.9$ ) et de la grille arrière en silicium oxydé ; et ii) un *condensateur diédrique*, de capacitance  $C_1$ , fait de la membrane de graphène multicouche<sup>10</sup> (L,W) et de la surface de  $SiO_2$ . Il faut alors faire l'hypothèse que la surface de silice est une iso-potentielle, considérée alors comme une électrode infiniment fine jouant le rôle des deux armatures amont et aval. Pour un angle  $\alpha$  non nul, l'épaisseur de la couche de diélectrique  $h_{tot}(\rho) = h_{SiO_2}(\rho) + h(\rho)$  dépend de la position  $\rho$  le long de la membrane. La capacitance totale de ce condensateur peut alors s'écrire :

$$C_{tot}^{-1} = C_0^{-1} + C_1^{-1} \quad (2.2)$$

L'expression de  $C_0$  est immédiate tandis qu'il faut intégrer la contribution de  $dC_1$  sur toute la surface du condensateur délimitée par L et W. Ces deux expressions s'écrivent formellement :

$$C_0 = \frac{\epsilon_{SiO_2} LW}{h_{SiO_2}} \quad (2.3)$$

$$C_1 = \iint \frac{\epsilon_0}{h(\rho)} dS = \frac{\epsilon_0 W}{\sin(\alpha)} \ln \left( 1 + \frac{L \sin(\alpha)}{h_{air}^0} \right)$$

L'équation (2.3) est établie moyennant les hypothèses suivantes : i) les effets de bords sont négligés<sup>11</sup> ii) le condensateur est rectangulaire et iii) les lignes de champ électrique sont considérées à symétrie cylindrique dans le premier diélectrique, et à symétrie parallèle dans le deuxième<sup>12</sup>. La valeur de  $C_1$  obtenue à l'équation (2.3) s'annule en  $\alpha = 0$  puisque la contribution du condensateur diédrique est dans ce cas nulle, ce qui correspond à une membrane collée à la surface de  $SiO_2$  ( $C_{tot} = C_0$ ).

#### Force électrostatique

Une façon de mettre en mouvement la membrane de graphène multicouche est d'appliquer une différence de potentiel  $V$  aux bornes d'un condensateur. Cette différence de potentiel crée une force toujours attractive entre les deux faces du condensateur, et orientée selon les lignes de champ ( $\vec{u}_\theta$ ).

9. Selon les conditions expérimentales.

10. On considérera un échantillon dont la membrane de graphène multicouche fait  $L=10 \mu\text{m}$  en longueur et  $W=4 \mu\text{m}$  en largeur.

11. La divergence du champ électrique au voisinage des bords n'est pas pris en compte.

12. Une dernière hypothèse est de considérer que le gradient de champ électrique est constant le long d'une ligne de champ entre les deux faces du condensateur.

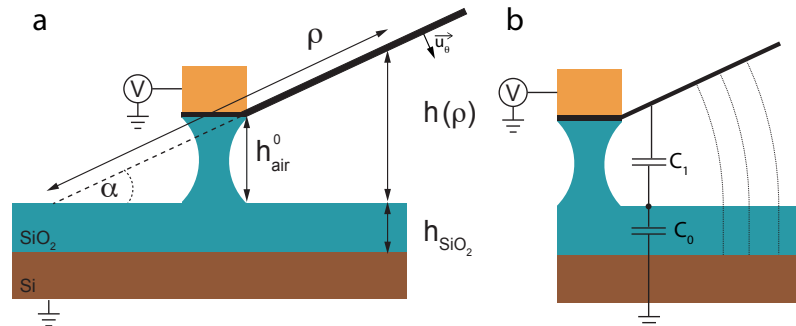


FIGURE 2.5: **Schéma du dispositif vu comme un condensateur diédrique.** En appliquant une différence de potentiel aux bornes de ce condensateur, une force électrostatique attractive tend à rapprocher la membrane de graphène multicouche de la surface du substrat. **a** : schéma introduisant les différentes grandeurs. La longueur totale de la membrane vaut  $L$ , et sa largeur (non représentée sur ce schéma en coupe) est  $W$ . **b** : modélisation en deux condensateurs en série et représentation des lignes de champ.

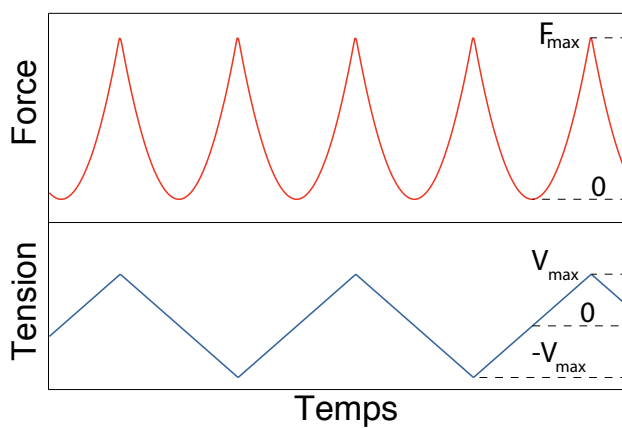


FIGURE 2.6: **Evolution temporelle de la tension appliquée et de la force électrostatique associée.** La force électrostatique est proportionnelle au carré de la différence de potentiel entre la grille arrière et la membrane de graphène multi-couche, comme indiqué par l'équation (2.4). Pour une tension appliquée triangulaire, on obtient une force en festons.

Cette force électrostatique s'exprime comme :

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{tot}}{\partial h(\rho)} V^2 \vec{u}_\theta = -B[h(\rho)] V^2 \vec{u}_\theta \quad (2.4)$$

La dépendance quadratique en  $V$  (cf. équation 2.4) met en évidence que la force est ici toujours attractive et que si la tension  $V$  appliquée est périodique de fréquence  $\omega$ , la force résultante a une fréquence de  $2\omega$ . Pour une membrane telle que  $L = 10\mu m$ ,  $W = 4\mu m$  et  $\alpha = 12^\circ$ , l'ordre de grandeur de  $F$  varie entre  $1nN$  et  $100nN$ . Quand le laser est focalisé à  $10\mu m$  de la charnière, la variation de position de la membrane par rapport à sa position d'équilibre  $\delta h = h^{eq} - h$  ne change pas beaucoup ( $\delta h/h^{eq} < 10\%$ ).  $B[h(\rho)]$  peut être considéré comme étant une constante<sup>13</sup> dans ce cas. Prenons le cas de mouvements de fréquences largement inférieures à la fréquence de résonance mécanique,  $\omega \ll \omega_m$ . La taille de la cavité  $h(\rho, t)$  (ou plus généralement  $h(x, y, t)$ ) correspondante à la position d'un résonateur de masse  $m$  est alors définie par le produit de la susceptibilité mécanique à basses fréquences<sup>14</sup>  $\chi_{mec}^{BF} = \frac{1}{m\omega_m^2}$  avec la force appliquée [159] :

$$h(x, y, t) = \chi_{mec}^{BF} F(t) \quad (2.5)$$

Le moment électrostatique  $\mathcal{M}_{el}$  peut s'établir par une démonstration énergétique. L'expérience consiste à garder une différence de potentiel  $V$  constante aux bornes du dispositif et à faire tourner légèrement la membrane de graphène multicouche autour de sa charnière. L'angle  $\alpha$  devient  $\alpha + d\alpha$ , tandis que la capacité  $C_{tot}$  du condensateur devient  $C_{tot} + dC_{tot}$ . La variation élémentaire d'énergie  $d\mathcal{E}_{el}$  stockée dans le condensateur est :

$$d\mathcal{E}_{el} = d\mathcal{E}_{el.G} + d\mathcal{E}_{el.M} \quad (2.6)$$

où  $d\mathcal{E}_{el.G}$  est la variation élémentaire d'énergie apportée par le générateur pour maintenir  $V$ , et  $d\mathcal{E}_{el.M}$  est la variation élémentaire d'énergie mécanique nécessaire à faire tourner l'armature<sup>15</sup> convertie en énergie électromagnétique. L'équation (2.6) peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{2} V^2 dC_{tot} = V^2 dC_{tot} - \mathcal{M}_{el} d\alpha \quad (2.7)$$

L'équation (2.7) permet d'obtenir le moment de la force qui s'exerce sur la membrane de graphène multicouche pour une différence de potentiel donnée :

$$\mathcal{M}_{el} = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C_{tot}}{\partial \alpha} \quad (2.8)$$

À l'équilibre, les moments des forces s'exerçant sur la membrane sont le moment associé au poids (négligeable<sup>16</sup>), et le moment de torsion  $\mathcal{M}_t = \mathcal{C}(\alpha' - \alpha)$  lié à la charnière et  $\mathcal{M}_{el}$ . Le problème se

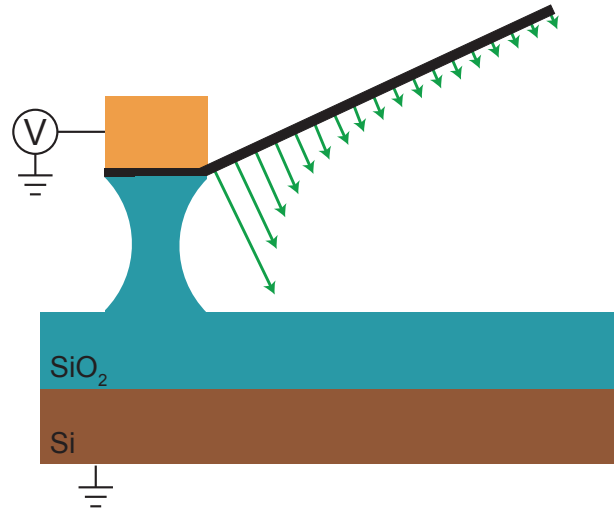
13. Pour de très amples mouvements, le comportement non-linéaire de la capacitance peut jouer.

14. L'expression de la susceptibilité mécanique à fréquence finie  $\omega$ , en présence de dissipation  $\Gamma$ , se généralise [159] :  $\chi_{mec}[\omega] = \frac{1}{m(\omega_m^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)}$ .

15. L'énergie mécanique qui devrait être fournie par l'opérateur pour faire tourner la membrane est un gain d'énergie pour le système et s'écrit  $+\mathcal{M}_{op}d\alpha$ . Donc, l'énergie électrostatique associée à ce mouvement doit être comptée négativement  $-\mathcal{M}_{el}d\alpha$ .

16. On néglige le poids qui est de l'ordre de  $10\text{ fN}$ , soit 8 ordres de grandeurs plus faible que la force électrostatique appliquée.

FIGURE 2.7: *Moment des forces électrostatiques s'appliquant sur la membrane* Les forces électrostatiques (ici en vert) sont d'autant plus importantes que la distance entre les deux armatures du condensateur sont proches. C'est, par exemple, le cas au niveau de la charnière.



résout alors au cas d'un pendule de torsion :

$$\sum \mathcal{M} = 0 = \mathcal{M}_{el} - \mathcal{C}(\alpha' - \alpha) \quad (2.9)$$

La constante de torsion  $\mathcal{C}$  caractérisant la raideur de la charnière est une quantité variant d'un échantillon à l'autre. Parmi tous les échantillons, nous avons observé deux familles distinctes : i) *la charnière est définie par l'encastrement* (image d'un plongeur figure 2.4 f), la charnière est rigide ( $\mathcal{C}$  grand) et ii) *la charnière est définie par un pli de la membrane* (image d'une charnière de porte fig. 2.4 d-e), la charnière est plus souple ( $\mathcal{C}$  petit). Nous avons observé que les plus hautes fréquences de résonances et facteurs de qualité (cf. §4.3) étaient obtenus pour des échantillons appartenant à la première famille, tandis qu'on pouvait atteindre de grandes amplitudes de mouvements avec des échantillons de la seconde.

D'après les équations (2.8) et (2.3), on remarque que le couplage capacitif est d'autant plus fort que la distance entre les deux armatures est faible, ce qui est le cas près de la charnière (cf. figure 2.7). Donc, pour des mouvements à très basses fréquences<sup>17</sup>, le mouvement de la charnière peut être décrit comme une rotation autour de l'axe de la charnière. Les forces électrostatiques sont donc plus importantes à la charnière qu'à l'extrémité libre de la membrane. L'ordre de grandeur des tensions appliquées pour activer les membranes à base de graphène dans cette configuration 1V-10V.

La réponse rapide<sup>18</sup> de ce condensateur permet de mettre en mouvement la membrane à des fréquences en dessous de 1 Hz ou largement supérieures à la fréquence de résonance mécanique fondamentale du système. Le champ électrique s'établit donc très rapidement à la surface de cette membrane, permettant d'explorer le régime dynamique de cette membrane par actuation électrostatique

La figure 2.8 présente le dispositif expérimental permettant l'actuation électrostatique des mem-

17. C'est-à-dire, pour des fréquences en-dessous de la fréquence du premier mode mécanique de la membrane ( $\sim$  MHz).

18. Un calcul d'ordre de grandeur donne une résistance équivalente de  $10^4 \Omega$  et une capacitance de  $10^{-15}$  Farad. Mais en réalité, la fréquence de coupure est gouvernée par la capacitance du câble coaxial utilisé pour appliquer la tension. Cette coupure limite l'actuation à 600 MHz environ.

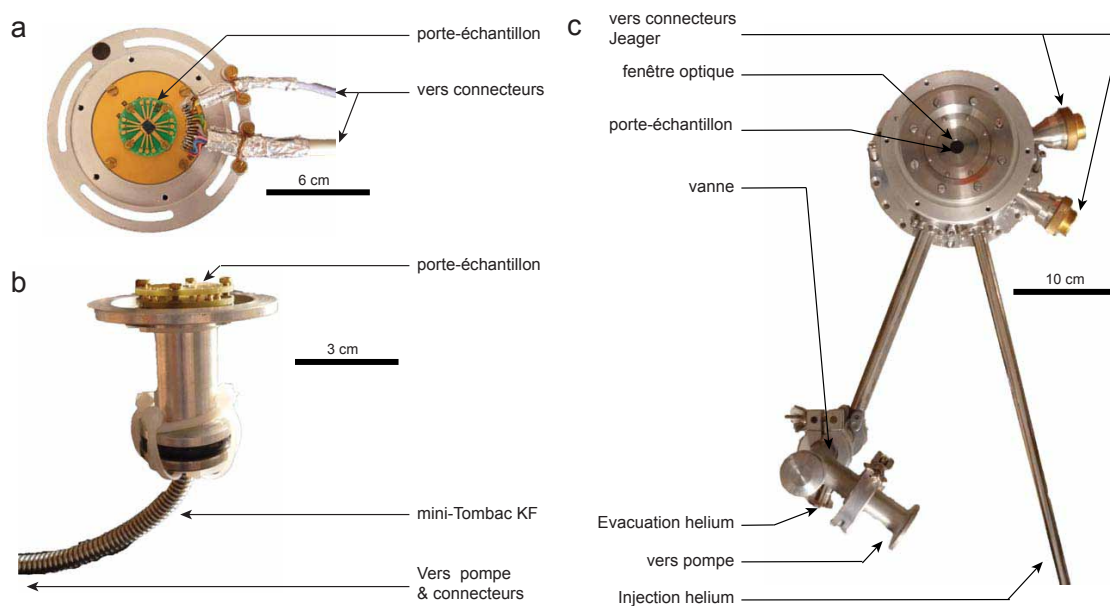


FIGURE 2.8: *Supports utilisés pour connecter le dispositif. a : Support pour expériences à l'air, sur la platine piézoélectrique. b : Mini-enceinte à vide (aussi décrite à l'annexe D) pour des expériences sous vide en utilisant la platine piézoélectrique. Sur cette photo, le hublot a été démonté pour rendre visible l'intérieur. c : Micro-cryostat optique permettant des mesures à 10 K.*

branes de graphène multicouche. La tension d'actuation est produite par un générateur de fonction HP 33120A, capable de générer une tension sinusoïdale de fréquence égale à 15 MHz<sup>19</sup>. Le porte-échantillon est placé sur un support avec des connecteurs BNC. Trois différents supports (cf. figure 2.8) ont été utilisés au cours de cette thèse : i) un support simple permettant des mesures à l'air et pouvant être fixé à la platine piézoélectrique du microscope , ii) une enceinte à vide miniature avec fenêtre optique permettant des mesures à  $10^{-3}$  mbar et pouvant être fixée à la platine piézoélectrique du microscope (cette enceinte est détaillée à l'annexe D) et iii) un micro-cryostat optique Janis à flux d'hélium avec des connections électriques. Il permet des mesures cryogéniques entre 300K et 10 K, sous vide.

<sup>19</sup>. Pour quelques expériences, j'ai également utilisé un générateur de signaux Helwett Packard 33250 A limité à 80 MHz)

### Actuation électrostatique

- La membrane de graphène multicouche est mise en mouvement en appliquant une tension entre la membrane et l'électrode de grille.
- Quand on applique une tension entre la membrane et la grille arrière, la force électrostatique résultante est toujours attractive et proportionnelle au carré de la tension appliquée.
- Cette technique permet un grand contrôle de l'actuation du système : gamme en fréquences (1 mHz-1GHz), faibles déplacements  $\sim 10$  nm (quelques centaines de mV suffisent à faire bouger la membrane), forts déplacements  $> 1 \mu\text{m}$  (possibilité d'appliquer jusqu'à quelques dizaines de Volts). La calibration précise est réalisée grâce à une méthode interférométrique.

## 2.2 Franges de Fizeau dans une cavité optique

Les membranes de graphène multicouche sont semi-transparentes pour la lumière visible. Quand elles sont suspendues au-dessus d'un substrat de silicium oxydé qui réfléchit la lumière, le dispositif ainsi obtenu définit une cavité optique à faces non-parallèles. Lorsqu'on éclaire<sup>20</sup> cette cavité optique, on observe des franges d'interférences optiques d'égale épaisseur appelées *franges de Fizeau*.

### 2.2.1 Le graphène multicouche comme membrane semi-transparente

#### Réponse de la membrane de graphène multicouche à un champ électrique oscillant

En appliquant un champ électrique à basse fréquence (cf. actuation électrostatique §2.1.3), la réponse électronique à ce champ est immédiate ; et la membrane est semi-transparente pour la lumière du visible. On peut alors s'interroger sur le comportement d'une onde électromagnétique dont le champ électrique varie à la fréquence  $\omega$  dans la membrane de graphène multicouche. Dans un métal au sens de Drude [86] (exemple : métaux alcalins), les interactions électrons-ions et électrons-électrons entre deux collisions instantanées sont négligées. Ces collisions assurent l'équilibre thermique dans le métal<sup>21</sup>. L'équation d'onde du champ électrique [11]  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  dans un métal au point  $\vec{r}$  et de fréquence  $\omega$  s'écrit :

$$-\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E} \quad (2.10)$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière et  $\epsilon(\omega)$  la constante diélectrique du métal<sup>22</sup>. Dans le cadre de la théorie de Drude, on peut écrire que :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.11)$$

20. Je précise qu'il s'agit d'un éclairage en incidence normale au plan du SiO<sub>2</sub>.

21. De plus, on définit un temps de relaxation  $\tau$  entre deux collisions.

22. La constante diélectrique et l'indice complexe de réfraction du matériau sont liés :  $\sqrt{\epsilon(\omega)} \equiv \tilde{n}(\omega)$ .



où  $\omega_p$  est la fréquence plasma du métal, valant  $\sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}$  avec  $n$  la densité électronique,  $m$  la masse du gaz d'électron et  $e$  la charge élémentaire<sup>23</sup>. Dans le cadre de ce modèle simple, le champ électrique varie :

- si  $\omega < \omega_p$ ,  $\epsilon(\omega)$  est négatif. D'après l'équation (2.10)  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  est une exponentielle décroissante (onde évanescente). C'est-à-dire que l'onde électromagnétique ne peut pas traverser le métal, sauf si celui-ci est très mince ;
- si  $\omega > \omega_p$ ,  $\epsilon(\omega)$  est positif. Dans ce cas, les solutions de l'équation (2.10) sont oscillantes et l'onde peut se propager dans le métal qui devient transparent.

Si on traite le graphite comme un métal au sens de Drude, la fréquence plasma du graphite calculée est de 0.44 eV [214], ce qui correspond à une fréquence de 106 THz (infra-rouges). Cependant, de récents travaux expérimentaux [97, 65] ont montré que la fréquence plasma dans le graphène se situe autour de 6-8 eV (1500-1900 Thz). D'après le raisonnement qui précède, le graphène devrait donc être opaque pour la lumière visible ( $\omega \sim 500$  THz) puisque le régime décrit est celui où  $\omega < \omega_p$ . Dans les systèmes carbonés sp<sup>2</sup> (graphène, graphite, nanotubes, fullerènes), il faut donc tenir compte des effets d'absorption, d'interaction électrons-phonons ou électrons-électrons [134, 194, 153, 222]. On peut alors définir une épaisseur de peau (cf. figure 2.9) [255]  $\delta$  qui est la distance sur laquelle l'onde électromagnétique évanescente va diminuer en module d'un facteur  $e$  :

$$\delta = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\lambda d}{\alpha}} \quad (2.12)$$

Dans l'équation (2.12),  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident,  $d = 3.3$  est la distance entre deux couches de graphène et  $\alpha = 1/137$  est la constante de structure fine. Pour  $\lambda = 532$  nm,  $\delta = 50$  nm (soit environ 150 couches de graphène). Les membranes décrites au §2.1.2 sont généralement composées d'une vingtaine de couches de graphène : elles sont donc semi-transparentes car leur épaisseur est de l'ordre de  $\delta$ .

### Absorption lumineuse dans le graphène et dans le graphène multicouche

Une fraction de la lumière incidente est absorbée par le graphène. Plus précisément, la proportion  $A$  de lumière absorbée par un film de graphène mono-couche est quantifiée et ne dépend que de constantes fondamentales<sup>24</sup> :

$$A = \pi\alpha = \frac{\pi e^2}{\hbar c} \sim 2.3\% \quad (2.13)$$

La transmittance  $T$  et la réflectance  $R$  d'une feuille de graphène peuvent s'écrire en fonction de la conductivité à haute fréquence  $G = e^2/2\hbar$  comme [158] :

$$\begin{aligned} T &= \left[ 1 + \frac{2\pi G}{c} \right]^2 = \left[ 1 + \frac{1}{2}\pi\alpha \right]^2 \\ R &= \frac{1}{4}\pi^2\alpha^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Sachant que  $R \ll T$ , on peut écrire que  $A \sim 1 - T = \pi\alpha$  [194]. Cette quantification de l'absorption de la lumière par couches de graphène est valide jusqu'à environ 5 couches (cf. figure 2.9),

23.  $e=1.60 \cdot 10^{-19}$  C.

24. En unité CGS.

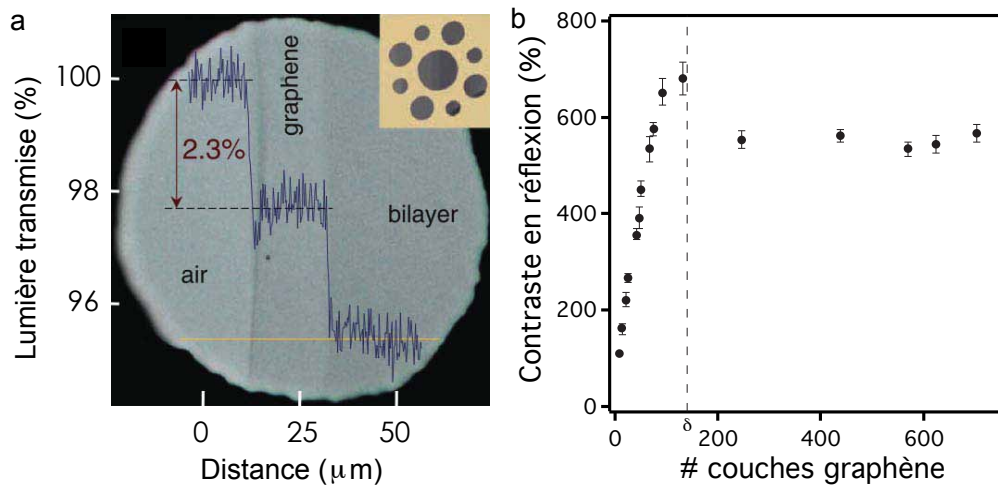


FIGURE 2.9: **Transmission et réflexion optique du graphène et du graphène multicouche.** **a** : Image prise au microscope optique d'un trou sur lequel est partiellement suspendue une membrane de graphène mono et double couche. On remarque la quantification de l'absorption de la lumière par une analyse du contraste. Figure re-travaillée à partir de [194]. **b** : Contraste optique en réflexion d'échantillons de graphène multicouche déposés sur verre. Figure re-travaillée à partir de [255].

avant d'observer un écart à la quantification (cf. figure 2.9 a). Cette propriété importante permet l'identification du nombre de couches de graphène *via* le contraste optique mesuré (cf. figures 2.9 et 2.10). Pour une membrane composée de 10 (35) couches de graphène, la réflectance vaut 7.5 % (16 %) pour  $\lambda = 550\text{nm}$  [255]. Les travaux expérimentaux de Skulason *et al.* [255] en 2010 sur du graphène multicouche déposé sur une lame de verre ont montré que pour une fine couche de 30 nm d'épaisseur ( $\sim 100$  couches), la valeur de la réflectance est de 30% (transmittance  $\sim 25$  %, absorption  $\sim 45$  %). Le contraste optique en réflexion est défini par  $C = \frac{I_g - I_0}{I_0}$  où  $I_g$  et  $I_0$  sont respectivement l'intensité réfléchie sur graphène multicouche/SiO<sub>2</sub> et l'intensité réfléchie sur SiO<sub>2</sub>. On remarque que  $C$  augmente quasi-linéairement avec le nombre de mono-couches de graphène<sup>25</sup> (cf. figure 2.9 b) [255] et est maximal pour environ 150 couches de graphène ( $\lambda = 550\text{nm}$ ). Cette valeur correspond à l'épaisseur de peau du graphène à cette longueur d'onde, confirmant ainsi une forte absorption de la membrane.

### Cavité Fabry-Pérot en graphène mono et multicouche

Le paradoxe soulevé dès les premiers travaux expérimentaux sur le graphène porte sur la visibilité par microscopie optique de ces membranes sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> : en 2004, Novoselov *et al.* [200] établissent qu'il est possible de détecter la présence de quelques couches de graphène (1-3) sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> avec 300 nm de silice. En 2005, ces mêmes auteurs [201] affirment qu'un phénomène d'interférences optiques est responsable du fort contraste optique en réflexion permettant de détecter une monocouche de graphène. Ce résultat sera confirmé rapidement par Zhang *et al.* [300]. Ces deux groupes de Manchester et Columbia proposent en annexe de leur articles que l'épaisseur de silice joue un rôle sur le contraste optique en réflexion. Cette dépendance est

<sup>25</sup> En empilement graphitique Bernal.

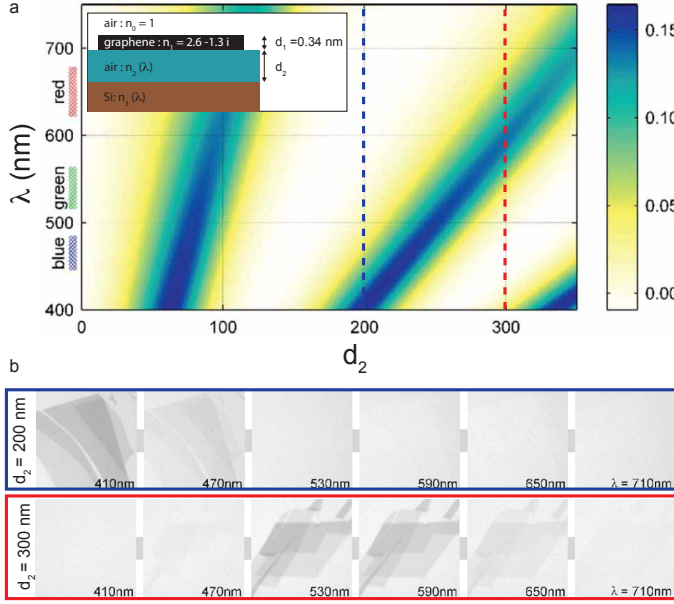


FIGURE 2.10: *Effets d'interférence et d'absorption optique dans un système graphène/SiO<sub>2</sub>/Si* **a** : Simulation du contraste en réflexion (couleur) en fonction de l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> ( $d_2$ ) et de la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\lambda$ ). **b** : images prises au microscope optique en filtrant la longueur d'onde de feuillets de graphène (1 à 4 couches) déposés sur deux échantillons ayant une épaisseur de SiO<sub>2</sub> de 200nm et 300nm, respectivement. Figure re-travaillée à partir de [39].

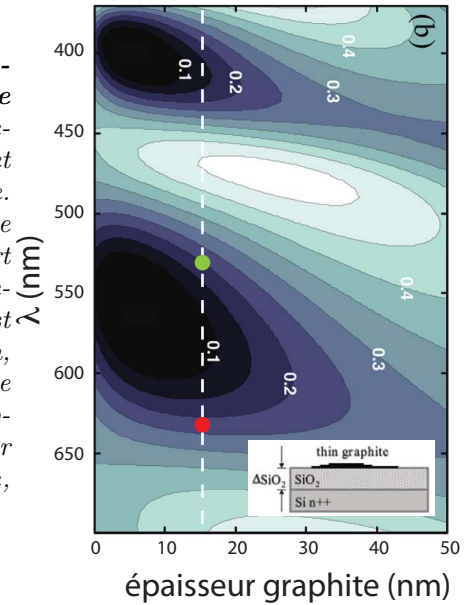
démontrée en 2007 par Blake *et al.* [39], qui définissent le système graphène/SiO<sub>2</sub>/Si comme une cavité Fabry-Pérot. L'intensité lumineuse réfléchie  $I_r$  est alors modulée en fonction de l'épaisseur de silice  $h_{SiO_2}$  et de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement incident à cause d'interférences optiques à ondes multiples dans cette cavité [45] :

$$I_r = \frac{\mathcal{F} \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)}{1 + \mathcal{F} \sin^2\left(\frac{\phi[h_{SiO_2}, \lambda]}{2}\right)} I_0 \quad (2.15)$$

où  $\mathcal{F}$  est la finesse de la cavité (*i.e.* le nombre de réflexion de l'onde lumineuse dans la cavité) définie par  $\mathcal{F} = \frac{4\mathcal{R}}{(1-\mathcal{R})^2}$  ( $\mathcal{R} = r_{SiO_2/Si} r_{SiO_2/graphene}$ )<sup>26</sup> et  $\phi[h_{SiO_2}, \lambda]$  est le déphasage entre les faisceaux qui interfèrent, que je détaillerai à la section suivante (cf. §2.2.1). L'évolution du contraste optique en réflexion entre une feuille de graphène et le substrat est présentée à la figure 2.10 et illustre la double dépendance en  $\lambda$  et  $h_{SiO_2}$  du contraste en réflexion. Il est donc nécessaire d'ajuster l'épaisseur de ce Fabry-Pérot en changeant l'épaisseur de silice, de façon à maximiser la visibilité en lumière blanche d'une membrane de graphène. Cependant, les effets d'interférences optiques ne peuvent être tenus pour responsables de la variation du contraste entre une couche de graphène et deux couches de graphène car l'augmentation du chemin optique représente  $1/1000$  de  $\lambda$ . Cet effet est purement lié à la forte absorption optique du graphène qui dépend du nombre de couches (cf figure 2.9). Les travaux de Roddaro *et al.* [241] en 2007 ont montré la dépendance de la réflectance optique d'une cavité graphène/SiO<sub>2</sub>/Si en fonction non pas de l'épaisseur de silice, mais de l'épaisseur de la couche de graphène (cf. figure 2.11) : l'épaisseur d'une fine membrane de graphène peut être déterminée par sa couleur en réflexion si l'épaisseur de silice est connue. On observe également à la figure 2.11 que la modulation de la réflectance diminue fortement à mesure

26. Nous avons fait deux hypothèses pour obtenir le résultat de l'équation (2.15) : i) nous avons négligé l'absorption, ce qui est discutable dès lors que l'épaisseur de la membrane de graphène devient importante, et ii) nous avons considéré que  $r_{SiO_2/graphene} = r_{air/graphene}$  pour simplifier le calcul, ce qui est rigoureusement faux car  $r_{SiO_2/graphene} \sim 0.5$  et  $r_{air/graphene} \sim 0.3$ .

FIGURE 2.11: *Courbes isoréfectances d'une membrane de graphène multi-couche sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Réflectance optique (couleur) calculée en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\lambda$ ) et de l'épaisseur de la membrane de graphène multicouche.  $h_{\text{SiO}_2} = 465$  nm. Le trait pointillé est l'épaisseur typique des membranes présentées dans cette thèse. Les points vert et rouge correspondent aux intersections avec le rayonnement des lasers utilisés (532 nm et 633 nm). Ce modèle est très éloigné de notre cas expérimental où  $h_{\text{SiO}_2} = 180$  nm, mais donne l'allure du spectre en réflexion d'un feuillet de graphène. On voit que la combinaison de l'absorption optique et des interférences optiques dans la cavité a pour conséquence de moduler la réflectance dans l'espace ( $\lambda$ ,  $e$ ,  $h_{\text{SiO}_2}$ ). Figure re-travaillée à partir de [241].*



que la couche de graphite devient épaisse, ce qui est en accord avec la saturation du contraste en réflexion présentée à la figure 2.9 pour des membranes de graphite dont la taille est supérieure à l'épaisseur de peau  $\delta$ .

#### Membranes semi-transparentes à base de graphène

- Dans le cadre de la théorie de Drude, un métal est transparent pour une onde électromagnétique dont la fréquence est supérieure à la fréquence plasma de ce métal.
- La fréquence plasma du graphène a été mesurée expérimentalement autour de 1600 THz. Le graphène a une épaisseur de peau dans le visible de l'ordre de 50 nm, ce qui le rend tout de même transparent à une radiation dans cette gamme de fréquence.
- Les interférences optiques dans une cavité Fabry-Pérot formée par une membrane de graphène (mono ou multicouche) et le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> augmentent fortement le contraste optique en réflexion permettant la détection de la présence de graphène.
- L'*absorption* dans le visible du graphène permet l'identification du nombre de couches tandis que les effets d'*interférences* optiques permettent de « voir » le graphène déposé sur un substrat de silicium oxydé.
- Le graphène absorbe 2.3 % de lumière visible par couche (quantification parfaite jusqu'à 5 couches, approximative entre 5 et 150 cf. fig. 2.9 b), ce qui permet l'identification du nombre de couches atomiques optiquement.
- Une membrane composée de 35 couches de graphène a une réflectance de 16 % environ et présente un contraste en réflexion de 300 % sur du verre.

### Paramètres optiques des dioptries

Le dispositif décrit précédemment est assimilé à un coin d'air : deux lames séparées par une couche d'air d'épaisseur variable. Le nano-coin d'air présenté ici est en réalité composé de quatre dioptries<sup>27</sup> optiques : i) air-graphène multicouche, ii) graphène multicouche-air, iii) air-SiO<sub>2</sub> et iv) SiO<sub>2</sub>-Si. On notera  $n_0$  l'indice de l'air ou du vide et pour simplifier, on adoptera les notations suivantes pour les facteurs de réflexion et de transmission en amplitude :

$$\begin{aligned} r_{air \rightarrow G} &= r \\ r_{SiO_2 \rightarrow Si} &= r' \\ t_{air \rightarrow G}^2 t_{G \rightarrow air}^2 t_{air \rightarrow SiO_2} t_{SiO_2 \rightarrow air} &= T \end{aligned} \quad (2.16)$$

L'épaisseur de la membrane de graphène multicouche est environ  $1/20^{eme}$  de la longueur d'onde de la lumière incidente. On considère dans un premier temps que les réflexions internes dans la membrane de graphène multicouche sont négligeables<sup>28</sup>. En d'autres termes, on considérera que cette membrane est purement bidimensionnelle vis à vis de la lumière visible incidente.

### Interférence à deux ondes

Dans le cas général, on considère un faisceau incident (cf. figure 2.12) formant un angle  $i \neq \alpha$  avec la normale à la membrane [45]. Dans ce cas :

- la figure d'interférence se forme au point O, situé à une distance finie du coin d'air ;
- la position des franges d'interférences en O est sensible à l'angle d'incidence car l'angle  $\theta$  représenté sur le schéma vaut  $i - 2\alpha$  ;
- le rayon transmis par la membrane de graphène multicouche a la même orientation que le rayon incident<sup>29</sup> (cf. encadré de la figure 2.12 a).

Notre dispositif est éclairé par des rayons se propageant de façon normale à la surface de silicium. L'angle d'incidence est  $i = \alpha$ , ce qui renvoie le point O près de la surface de la membrane de graphène multi-couche. Les franges d'interférence se forment à la surface d'un coin d'air éclairé de façon normale à la surface de silicium. Les amplitudes complexes<sup>30</sup> de l'onde réfléchi par la membrane  $\Psi_1$  et de celle réfléchi par le substrat  $\Psi_2$  s'écrivent en fonction des facteurs de réflexion et de transmission en amplitude :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= r\Psi_0 \\ \Psi_2 &= Tr' \Psi_0 e^{i\phi} \end{aligned} \quad (2.17)$$

où  $\Psi_0$  est l'amplitude complexe de l'onde incidente, et  $\phi$  est la phase acquise par un faisceau réfléchi sur le silicium par rapport au faisceau réfléchi sur la membrane de graphène. Considérons

27. On définit un dioptre comme l'interface séparant deux milieux d'indices optique différents.

28. Les résonances de type Fabry-Pérot à l'intérieur de la membrane de graphène multicouche ne sont pas prises en compte.

29. On pourrait prendre en compte la rugosité d'une lame mince qui impliquerait de la diffusion. Dans ce cas, elle est constituée de graphène multi-couche, ce qui permet d'affirmer que cette membrane a une très faible rugosité (de l'ordre d'un plan atomique  $\sim 2-3 \text{ \AA}$ ).

30. Rappelons qu'une onde lumineuse peut être décrite par un champ électrique  $\vec{E} = \Psi e^{-i\omega t} \vec{u}$ . Pour qu'il y ait interférence, les deux ondes doivent avoir la même pulsation  $\omega$ . Il est donc préférable de considérer uniquement l'amplitude complexe du champ électrique.

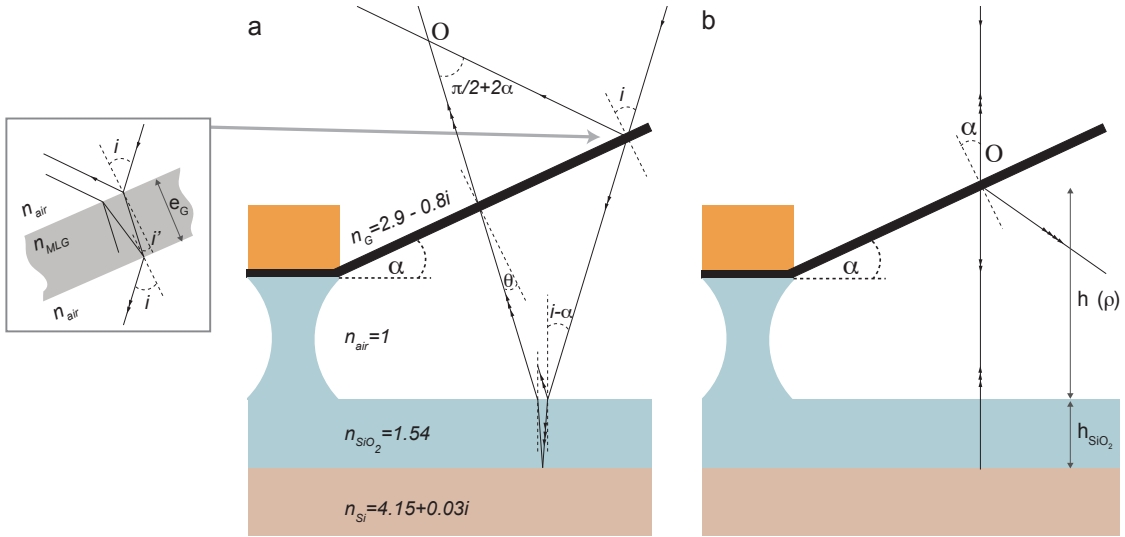


FIGURE 2.12: **Formation des franges de Fizeau dans un coin d'air.** **a** : Cas général d'un coin d'air illuminé par un faisceau d'incidence non perpendiculaire au plan du silicium. On considère un cas simple d'interférence à deux ondes. On voit que la figure d'interférence se forme au point  $O$ . L'encart gris montre le détail du passage du faisceau dans la membrane de graphène multi-couche. Données :  $(n_G = 2.9 - 0.8i)$  [255, 39],  $(n_{SiO_2} = 1.54)$  et  $(n_{Si} = 4.15 + 0.03i)$  [31]. **b** : Cas particulier de l'incidence normale au plan de silicium. Dans ce cas, la figure d'interférence se forme au voisinage de la surface de la membrane.

une interférence à deux ondes entre une onde réfléchi par la membrane de graphène multi-couche et une onde réfléchi par le substrat comme introduit à l'équation (2.17). L'intensité réfléchi s'écrit  $I_r = |\Psi_1 + \Psi_2|^2$  et dépend du déphasage  $\phi[\rho]$  entre ces deux ondes. On définit alors la grandeur  $g_{opt}$  représentant le gain optique<sup>31</sup> :

$$g_{opt} = \frac{I_r[\rho]}{I_0} = r^2 + (Tr')^2 + rr'T \cos(\phi[\rho]) \quad (2.18)$$

L'espacement entre deux franges est gouverné par la différence de phase  $\phi$  qui s'écrit formellement :

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda_0} + \pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left[ n_G e_G \frac{\tan i'}{\sin \alpha} + 2n_0 h(\rho) + 2n_{SiO_2} h_{SiO_2} \right] + \pi \quad (2.19)$$

Dans l'équation<sup>32</sup> (2.19),  $\delta$  correspond à la différence de marche entre un faisceau réfléchi sur la face supérieure de la membrane et un autre réfléchi sur la surface de silicium. Le premier terme

31. Chaque maximum (minimum) de  $g_{opt}$  correspond à une frange claire (sombre) et on définit le contraste optique (ou la visibilité) par  $C = \frac{g_{opt}^{max} - g_{opt}^{min}}{g_{opt}^{max} + g_{opt}^{min}} = \frac{2rr'T}{r^2 + (r'T)^2}$ . La présence d'ondes stationnaires à l'intérieur de la cavité est à rapprocher de l'expérience de Wiener qui, en 1890, a photographié un système d'interférence [287]. Son expérience est la suivante : un miroir métallique est éclairé avec une lumière monochromatique ( $\lambda$ ) en incidence normale et un film mince (L'épaisseur de ce film est plus petit que  $\lambda/20$ ) semi-transparent, recouvert d'une émulsion photographique, placé entre la source lumineuse et le miroir. Cette émulsion noircit à fort champ électrique. La plaque photographique forme un angle avec la surface du miroir, de façon tout à fait similaire au schéma présenté à la figure 2.13 a. La plaque photographique présente alors des raies noircies, correspondantes aux ventres du champ électrique à la surface du film. C'est l'une des premières mises en évidence expérimentales d'ondes stationnaires en optique [45, 287].

32. Le déphasage supplémentaire de  $\pi$  est du à l'observation des franges en réflexion.

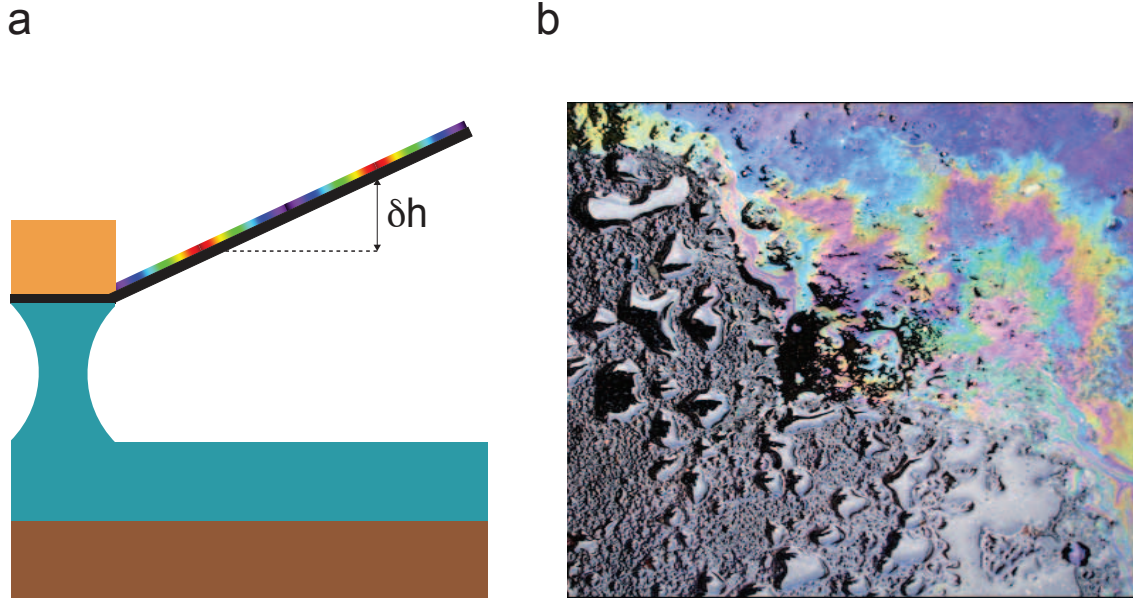


FIGURE 2.13: *Franges de Fizeau : franges d'égale épaisseur.* **a** : Schéma du coin d'air à base de graphène. Une nouvelle frange apparaît pour une variation d'épaisseur d'air égale à  $\delta h = \lambda_0/(2n_0)$  **b** : illustration la notion de franges d'égale épaisseur avec le cas d'une flaque d'essence sur le sol montrant un phénomène d'irridescence. Quand l'épaisseur de la couche d'essence (indice optique  $\sim 1.5$ ) augmente de  $\lambda_0/(2n_{essence})$ , une nouvelle frange de Fizeau apparaît, traduisant le relief du sol sous la flaque.

$n_G e_G \frac{\tan i'}{\sin \alpha}$  correspond à la différence de marche dans la membrane de graphène multi-couche ( $i'$  défini la direction du faisceau transmis dans la membrane de graphène). Le second et le dernier termes correspondent respectivement aux différences de marche dans l'air et dans la couche de  $\text{SiO}_2$ . Pour  $i = \alpha$ ,  $e_G = 10$  nm,  $h(\rho) = 1$   $\mu\text{m}$  et  $h_{\text{SiO}_2} = 180$  nm, ces trois termes contribuent respectivement pour 2%, 77% et 21% de la différence totale de marche. Dans ces conditions, la membrane de graphène multicouche peut être considérée comme un élément bidimensionnel<sup>33</sup>.

La seule variable expérimentale dans l'expression (2.19) est la valeur de  $h(\rho)$  : les conditions d'interférences optiques varient donc selon l'épaisseur d'air<sup>34</sup>. La géométrie d'un coin d'air plan est telle que tous les points situés à une distance  $\rho$  de la charnière ont le même déphasage, formant des lignes d'égale intensité optique. Ces franges d'interférences sont également appelées *franges de Fizeau*<sup>35</sup> ou franges d'égale épaisseur car l'épaisseur du coin d'air - unique source de variation de chemin optique entre les ondes interférentes - est la même le long d'une seule et même frange (cf. figure 2.13). On peut montrer que la variation d'épaisseur de la couche d'air  $\delta h$  séparant deux

33. Cette approximation n'est plus vraie pour une membrane un peu plus épaisse et à un endroit près de la charnière. Dans ce cas,  $e_G = 30$  nm,  $h(\rho) = 100$  nm et  $h_{\text{SiO}_2} = 180$  nm; ce qui revient à des contributions respectives de l'ordre de 19%, 21% et 60%. La différence de marche est alors gouvernée par le passage dans la couche de  $\text{SiO}_2$  et compte de façon égale pour la membrane et la couche d'air.

34. Cette valeur peut varier en se positionnant à une autre position sur la membrane ( $\rho$ ), mais également en faisant varier la valeur de l'angle  $\alpha$ .

35. Hippolyte Fizeau (1819-1896) est également connu pour avoir travaillé sur la propagation des ondes lumineuses (mesure de la vitesse de la lumière avec une roue dentée, image du soleil, effet de l'entraînement de la lumière par l'eau, effet Doppler-Fizeau, etc).

franges successives s'écrit :

$$\delta h = \frac{\lambda_0}{2n_0} \quad (2.20)$$

L'équation (2.20) illustre que le système d'interférence peut être décrit uniquement en terme de variation de l'épaisseur de la couche d'air. Une remarque importante : à la vue des dimensions du système, l'ordre d'interférence est très faible. C'est-à-dire qu'au niveau de la charnière,  $h \sim \delta h$ . Cette simple constatation rend alors possible l'observation des franges de Fizeau en lumière blanche, sans nécessité d'une très grande cohérence spatiale de la source lumineuse. Il faut également préciser que plus l'angle  $\alpha$  est petit, et plus la distance  $\Delta\rho$  entre deux franges dans le plan de la membrane est important. Cet aspect est souvent utilisé pour mesurer de très faibles angles.

### Interférence à ondes multiples - Critère de Brossel

De façon à examiner un cas plus réaliste, considérons un phénomène d'interférence à ondes multiples. L'amplitude de l'onde réfléchie s'écrit formellement :

$$\Psi_r = \Psi_0 (r + Tr' e^{i\phi} + Trr'^2 e^{2i\phi} + \dots + Tr^{p-1} r'^p e^{ni\phi}) \quad (2.21)$$

Cependant, deux limitations majeures sont à prendre en considération dans notre système :

- *la géométrie n'est pas parfaitement parallèle* (coin d'air), ce qui limite la suite (2.21) à un nombre fini de termes car après chaque réflexion sur la membrane de graphène multi-couche, le faisceau est légèrement dévié. Cet effet induit une coupure dans la suite (2.21) déterminée par le critère de Brossel car si la déviation du faisceau entraîne un décalage supérieur à la tache laser (limite de diffraction  $\sim \lambda/2$ ), ces photons ne seront pas collectés dans l'objectif. Ceci a pour conséquence de i) diminuer l'intensité de la frange, ii) élargir la frange, iii) éloigner le sommet de la frange par rapport à la charnière et même de iv) rendre la frange asymétrique avec l'apparition d'un maximum secondaire sur le flanc.
- *l'absorption de la lumière* par le silicium, le graphène et dans une moindre mesure la silice et l'air. À chaque aller-retour dans la cavité, une fraction de la lumière est absorbée, ce qui diminue l'intensité des faisceaux lumineux ayant subi un grand nombre de réflexions. Cet effet implique une variation dans l'expression de l'intensité réfléchie totale.

Je dévie un instant de ce modèle en considérant que  $r = r'$ , hypothèse fautive au premier abord (le coin d'air est asymétrique : graphène multicouche d'un côté et silicium de l'autre), mais qui n'implique au final qu'une légère correction ( $r \sim 0.41$  ;  $r' \sim 0.46$ )<sup>36</sup>. Une seconde hypothèse simplifiant la démonstration est de s'affranchir de l'absorption, ainsi on peut écrire que  $rr' + T = r^2 + T = 1$ . L'équation (2.21) s'écrit alors :

$$\Psi_r = \Psi_0 r \left( \frac{1 - e^{i\phi}}{1 - r^2 e^{i\phi}} \right) \quad (2.22)$$

et l'intensité réfléchie prend la forme :

$$g_{opt}^n = \frac{I_r}{I_0} = \frac{\mathcal{F} \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right)}{1 + \mathcal{F} \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right)} \quad (2.23)$$

---

36. En incidence normale,  $r = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$ .



où  $\mathcal{F} = \frac{4r^2}{(1-r^2)^2}$  est la finesse de la cavité introduite à l'équation (2.15). Dans notre cas, les facteurs de réflexion sont faibles, ce qui limite la finesse de la cavité et on peut linéariser l'équation (2.23) :

$$g_{opt,p} = \frac{I_r}{I_0} \sim \mathcal{F} \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\mathcal{F}}{2}(1 - \cos\phi) \quad (2.24)$$

L'expression  $g_{opt,p} = I_r/I_0$  a le même comportement, si  $\mathcal{F}$  est faible, que celle obtenue pour un cas d'interférence à deux ondes (cf. §2.2.1<sup>37</sup>). Le contraste optique en réflexion est toujours égal à 1 ce qui s'oppose à l'expression à deux ondes (cf. équation (??)).

Considérons à présent les deux limitations sur la suite (2.21) dues i) au non-parrallélisme de la cavité et ii) à l'absorption de la lumière par le graphène multi-couche et le silicium.

- *Effet de coin d'air* : les deux faces d'un coin d'air sont non-parallèles. La position du faisceau transmis après  $p$  réflexions se décale à mesure que  $p$  augmente, même si le laser est en incidence normale. Cet effet, propre à la géométrie du coin d'air, est illustré sur le schéma de la figure 2.12 **b** (faisceau réfléchi) et détaillé à l'annexe C<sup>38</sup>. Il en résulte que les franges de Fizeau ont une distribution selon la fonction (2.23) uniquement dans la région de la charnière lorsque l'épaisseur du coin d'air est minimale. Une conséquence de cette restriction dans le nombre de réflexions à prendre en compte implique un critère (dit de Brossel) limitant l'ordre d'interférence maximal d'un coin d'air [48, 242] :

$$p^3 \leq \frac{3\lambda_0}{8h_0(\rho)\alpha^2}, \quad (2.25)$$

où  $p$  correspond au  $p^{eme}$  faisceau réfléchi dans la cavité (*i.e.* l'ordre d'interférence). Dans notre cas, les valeurs de  $p$  sont généralement inférieures à 10 pour un coin d'air avec  $\alpha \in [5^\circ; 35^\circ]$  car  $h(\rho)$  est du même ordre de grandeur que  $\lambda_0$ . La finesse  $\mathcal{F}$  de la cavité, qui est le nombre moyen de réflexions subies par un photon à l'intérieur de la cavité, est alors réduite dans le cas d'un coin d'air, en partie à cause de la possibilité d'échappement du photon. Nous verrons qu'elle n'excède que rarement 10. Cette finesse modeste implique un faible contraste des franges de Fizeau.

- *Effet d'absorption* : en prenant en compte l'absorption de la lumière, la conservation de l'énergie impose que  $A + R + T = 1$ , avec  $R = r^2$  le coefficient de réflexion et  $A$  l'absorption lumineuse. Les effets de l'absorption ont été étudiés par Holden en 1949 [131], et ont montré que le système d'interférence est composé de franges claires et sombres sur un fond d'intensité globalement uniforme ( $\Gamma$ ). La valeur de l'intensité en réflexion (cf. équation (2.23)) est dépendante de l'absorption et s'écrit [49] :

$$g_{opt;A \neq 0} = \frac{I_r}{I_0} = \underbrace{\frac{1}{A^2} \frac{\mathcal{F} \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)}{1 + \mathcal{F} \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)}}_{\text{modulation}} + \underbrace{R \left[1 - \left(1 - \frac{A}{1-R}\right)^2\right]}_{\text{intensité uniforme : } \Gamma} \quad (2.26)$$

37. Il y a tout de même quelques limitations pour retrouver l'équation (2.18) : il faut considérer deux ondes de même amplitude (et donc de même intensité) telle que  $I_1 = I_2 = \frac{\mathcal{F}}{4}I_0$ . Dans ce cas, l'équation (2.18) peut s'écrire comme :  $2I_1(1 - \cos\phi) = \frac{\mathcal{F}}{2}(1 - \cos\phi)$ . On se rend compte que cette correspondance n'a de sens physique qu'à très faible  $\mathcal{F}$  ( $<4$ ).

38. Une présentation détaillée de ce cas se trouve à la section 7.6.7 de la référence [45].

Ce qui équivaut dans la limite d'une faible finesse :

$$g_{opt;A \neq 0} \sim \frac{\mathcal{F}}{2A}(1 - \cos \phi) + \Gamma \quad (2.27)$$

L'expression (2.26) implique que le contraste en réflexion n'est pas toujours nul, ce qui fait le lien avec le cas d'une interférence à deux ondes.

#### — Franges de Fizeau —

- Les franges de Fizeau sont des franges d'interférences optiques d'égales épaisseurs. Elles apparaissent à la surface d'un coin d'air constitué d'une lame semi-réfléchissante en graphène multicouche formant un angle  $\alpha$  avec un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>.
- Une nouvelle frange apparaît quand l'épaisseur de la cavité optique augmente de  $\lambda/(2n_0)$  où  $n$  est l'indice optique du milieu à l'intérieur de la cavité. Un coin d'air permet donc la dispersion de la lumière.
- Dans un coin d'air tel qu'il est décrit ici, l'ordre d'interférence est faible car l'épaisseur de la cavité optique est de l'ordre de  $\lambda$ .
- On peut décrire les franges de Fizeau comme résultant d'interférence à ondes multiples, mais deux facteurs limitent fortement l'ordre d'interférence (*i.e.* la finesse) : la géométrie non parallèle du coin d'air et l'absorption par le silicium et le graphène. Ainsi, le gain optique varie comme :  $g_{opt} = I_r/I_0 \sim \frac{\mathcal{F}}{2}(1 - \cos \phi[\rho])$ . Cette expression montre que le gain optique est directement proportionnel à la finesse de la cavité  $\mathcal{F}$ .

### 2.2.2 Dispositif expérimental : cartographie optique

Dans le dispositif de microscopie confocale décrit à l'annexe D, l'échantillon est placé sur une platine piézoélectrique<sup>39</sup> avec un volume de déplacement de  $\Delta X = 100 \mu\text{m}$ ,  $\Delta Y = 100 \mu\text{m}$  et  $\Delta Z = 20 \mu\text{m}$  avec un pas de 10 nm. En couplant cette platine avec un microscope confocal, on réalise différentes cartographies optiques d'un échantillon. La figure 2.14 illustre deux modes de cartographie, dans le plan du substrat (XY) et en profondeur (YZ) (ou « depth scan »). Ce dernier mode est une illustration directe de la confocalité du microscope utilisé. En chaque point de l'espace cartographié, l'intensité lumineuse réfléchie est mesurée à l'aide d'une caméra CCD<sup>40</sup> (pour les mesures Rayleigh et Raman) ou d'une photodiode (pour les mesures Rayleigh AC et RF). Cette technique de cartographie optique présente les intérêts suivants :

- Résolution spatiale dans le plan focal (résolution latérale pour  $\lambda = 532\text{nm} : 320 \text{nm}$ ). La résolution est limitée par la diffraction et dépend de la longueur d'onde du laser (cf. annexe D). Pour certains systèmes, l'intensité lumineuse réfléchie varie spatialement (*ie.* franges d'interférence) et la cartographie permet alors de suivre ce comportement.
- Repositionnement de la tache laser à un endroit précis (résolution 10 nm). Cette possibilité est particulièrement utile pour étudier un nano-objet unique, préalablement repéré par

39. Cette platine est fabriquée par PI <http://www.microscopestage.net/> et équipe en série les microscopes WITec <http://www.witec.de/en/home/>.

40. Charge coupled device

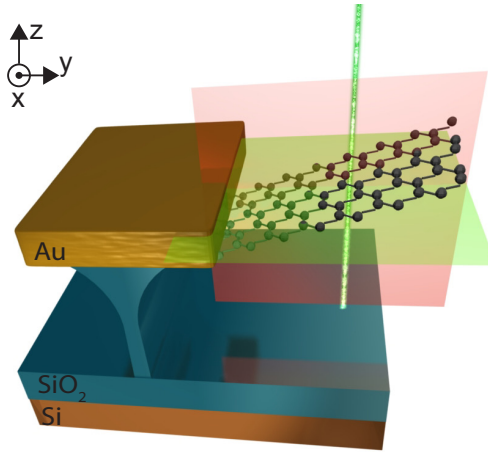


FIGURE 2.14: *Cartographie optique.* Exemples de cartographie dans le plan  $xOy$  (en vert) et dans le plan  $yOz$  (en rose), pour un nano coin d'air à base de graphène.

cartographie<sup>41</sup>.

- Coupe verticale (résolution verticale à  $\lambda = 532 \text{ nm} : 700 \text{ nm}$ ; cf. annexe D). Ce mode de cartographie, illustré en rose à la figure 2.14, est propre à la microscopie confocale. Il peut alors sonder le substrat situé sous un objet transparent ou de déterminer l'angle  $\alpha$  des membranes décrites au §2.1.2.

### 2.2.3 Observations expérimentales du système d'interférences

#### Observations en lumière blanche

Si on éclaire une membrane en graphène multicouche qui est suspendue au-dessus d'un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, des franges de Fizeau sont localisées à la surface de la membrane donnant lieu à un effet d'iridescence en lumière blanche. La figure 2.15 présente trois photographies de ces nano-coins d'air à base de graphène. Sur chacune d'entre elles, on observe bien la figure d'interférence qui se décline pour chaque longueur d'onde de la lumière visible<sup>42</sup>, ce qui donne le dégradé observé. L'angle  $\alpha$  étant supposé constant le long de la membrane, l'espacement entre deux franges de même couleur ne varie pas. Comme l'illustre la relation (2.20), les zones contiguës de même couleur correspondent à une même épaisseur du coin d'air définissant ainsi des lignes de niveau. Si en tout point de la membrane, on peut définir le même angle  $\alpha$  entre un plan tangent à ce point et le plan du substrat, alors ces lignes de niveau sont des lignes droites comme présenté à la figure 2.15 **a**, ce qui confirme la forte rigidité de la membrane de graphène multicouche. Quand la membrane n'est pas parfaitement plane, les lignes de niveau ne sont plus des droites et semblent courbées (cf. figure 2.15 **b**). S'il y a une rupture brusque de la pente (*i.e.* l'angle du coin  $\alpha \rightarrow \alpha'$ ), la distance entre les franges diminue si  $\alpha < \alpha'$  et inversement (cf. flèche rouge sur la figure 2.15 **b**). Dans le cas de l'échantillon de la figure 2.15 **b**, on estime que la partie avec les franges les plus espacées est relevée avec un angle  $\alpha \sim 5^\circ$ , tandis que la partie la plus relevée (flèche rouge) a un angle  $\alpha' \sim 18^\circ$ . Des ruptures de pente plus complexes donnent lieu à des géométries en forme de dièdres ou de toiture. Ces structures ont alors des systèmes d'interférences plus délicats à analyser (cf. figure 2.15 **c**).

41. Dans ce cas, la détection du nano-objet peut être faite via la spectroscopie Raman, comme il en sera discuté par la suite.

42. L'échantillon est éclairé en lumière blanche, contenant *a priori* toutes les longueurs d'onde.

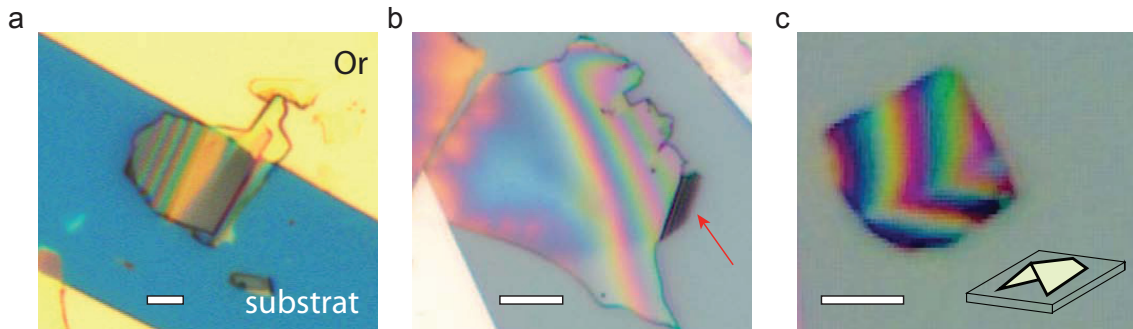


FIGURE 2.15: *Photographies prises au microscope optique de nano coins d'air vus de dessus.* Sur ces trois clichés, on voit les franges de Fizeau se décliner pour toutes les longueurs d'ondes du visible. Les franges sont localisées sur la membrane. Le décalage observé entre les franges est dû à la non planéité de la membrane, si on suppose le substrat parfaitement plan. Sur les images **a** et **b**, on voit les électrodes d'or. Le dernier échantillon **c** n'est pas connecté à une électrode (il ne sera pas possible de l'activer électrostatiquement). Un schéma de la structure de ce coin d'air dièdre est représenté en encart. Barres d'échelle : 5  $\mu\text{m}$ .

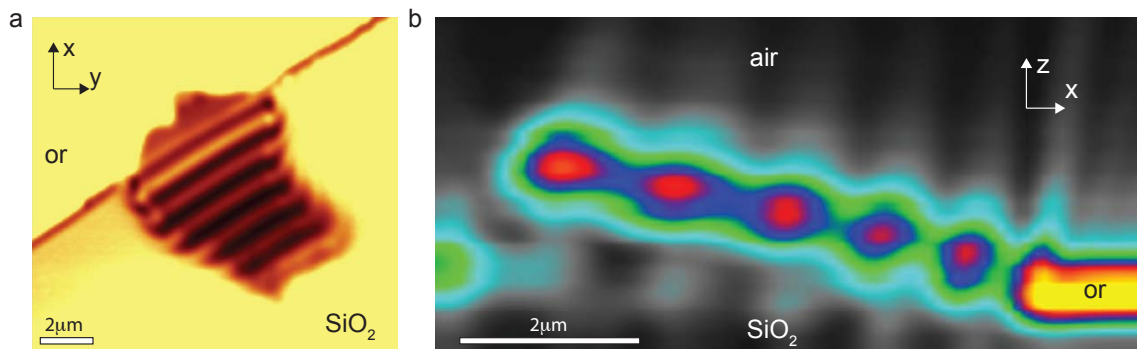


FIGURE 2.16: *Cartographies de la lumière réfléchie ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) sur deux nano-coins d'air à base de graphène.* **a** : Cartographie dans le plan  $xOy$ , ie. le plan du substrat. **b** : Cartographie en « depth scan », ie. dans le plan  $xOz$  par exemple. Dans les deux cas, l'échelle de couleur représente une intensité normalisée de lumière réfléchie. **a** et **b** sont deux échantillons différents.

### Observations en lumière monochromatique

En éclairant un nano coin d'air en lumière monochromatique, on observe des franges d'interférence sombres et claires. L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée à l'aide du dispositif présenté à l'annexe D : les rayons réfléchis sont envoyés dans un spectromètre couplé à une caméra CCD refroidie par effet Peltier. Seule la composante ayant la même énergie que le laser est mesurée par le détecteur CCD. La modulation de l'intensité lumineuse le long de la membrane est oscillante et répond à l'équation (2.24). Des cartographies dans le plan du substrat (cf. figure 2.16 **a**) ou en coupe verticale (cf. figure 2.16 **b**) permettent de mesurer avec précision la valeur de l'interfrange et l'angle  $\alpha$ .

La figure 2.17 montre la variation d'intensité lumineuse le long d'une membrane type pour deux longueurs d'ondes : 532 nm et 633 nm. Ces données expérimentales montrent que l'interfrange du système d'interférence associée à la radiation rouge (633 nm) est plus grande que pour la radiation

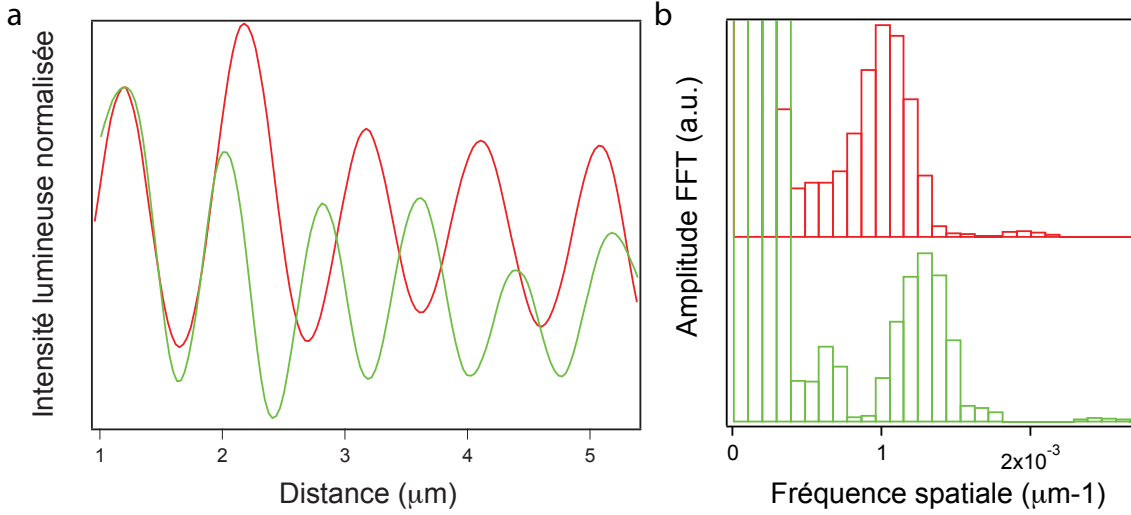


FIGURE 2.17: **Détermination de la valeur de l'interfrange.** **a** : Intensité lumineuse réfléchie en fonction de la position le long de la membrane de graphène multicouche pour  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (en vert) et  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (en rouge) **b** : Transformées de Fourier correspondantes aux signaux de **a**. Même code couleur. Echantillon différent de ceux présentés à la figure 2.16.

verte (532 nm). Cet est conforme à la relation établie en (2.20) qui peut être ré-écrite comme l'interfrange  $i$  dans le plan de la membrane :

$$i_{\lambda} = \frac{\lambda}{2\alpha n_0} \quad (2.28)$$

Dans l'espace des fréquences, on peut extraire avec précision la valeur de  $i_{532 \text{ nm}} = 785 \text{ nm}$  et de  $i_{633 \text{ nm}} = 970 \text{ nm}$ , ce qui conduit à une valeur de l'angle  $\alpha = 18^\circ \pm 1^\circ$ . Pour cet échantillon (cf. figure 2.17), cette valeur de  $\alpha$  est en parfait accord avec la valeur déterminée directement en analysant la cartographie dans le plan vertical par exemple.

Le contraste des franges observées dépend de l'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé. À la limite de diffraction, l'ouverture numérique  $NA$  et le diamètre de la tache laser  $d$  sont reliés par l'expression  $d \sim \frac{\lambda}{2NA}$ . Comme l'intensité lumineuse collectée par l'objectif est une moyenne sur une tache de dimension  $d$ , il est nécessaire d'utiliser un objectif de grande ouverture numérique (dans notre cas,  $NA = 0.95$ ), de sorte à garantir que  $d$  soit inférieur à l'interfrange  $i$  observée. Ainsi, le contraste optique des franges n'est pas biaisé par la mesure optique. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un objectif de faible ouverture numérique peut impliquer que  $d > i$ , ce qui va diminuer le contraste optique des franges de Fizeau. De façon pratique, la taille de la tache laser est de l'ordre de 320 nm ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), et on se concentre sur des échantillons dont l'interfrange est de l'ordre de 1μm.

## 2.3 Détection optique du mouvement d'une membrane de graphène multicouche

La combinaison de l'actuation de la membrane à base de graphène et de ses propriétés semi-transparentes permet d'expliquer la détection interférométrique du mouvement ainsi que la calibration de l'actuation.

### 2.3.1 Détection interférométrique

La détection interférométrique est utilisée comme méthode de détection du mouvement de nano-résonateurs [143, 144, 154, 254, 50], et est fondée sur le fait que lorsque la membrane est mise en mouvement, la valeur de l'intensité lumineuse réfléchie devient une fonction dépendante du temps  $I_r(t)$ . Il existe deux principaux montages pour faire une détection interférométrique [143] : i) un interféromètre de Michelson (cf. figure 2.18 **b**) dans lequel le faisceau réfléchi sur la surface du résonateur oscillant interfère avec un faisceau de référence (interférence à deux ondes) et ii) une cavité Fabry-Pérot (cf. figure 2.18 **a**) formée par le résonateur et le substrat situé en dessous, modulant le signal réfléchi (interférence à ondes multiples) quand la taille de la cavité optique varie [50]. Ces deux méthodes permettent une détection rapide des oscillations et leur sensibilité dépend fortement des propriétés optiques du résonateur (réflectance, transmittance, finesse de la cavité).

Dans cette thèse, la détection interférométrique utilise la cavité optique réalisée entre la surface de la membrane semi-transparente de graphène multicouche et le substrat. L'épaisseur de cette cavité (caractérisée par  $h(x, y, t)$ ) varie, impliquant que les conditions d'interférences changent également (cf. équation (2.19)). On observe alors un déplacement homothétique du motif d'interférences le long de la membrane en mouvement. De façon à anticiper des déformations non rigides de la membrane, on va considérer que la taille de la cavité optique pour une interférence à deux ondes peut varier en tout point  $(x, y)$  de la surface de la membrane. On peut alors développer l'expression de l'intensité lumineuse réfléchie en un point :

$$\frac{I_r [h(x, y, t)]}{I_0} \sim g_{opt} [h^{eq}(x, y)] + \frac{\partial g_{opt}}{\partial h} \Big|_{h^{eq}(x, y)} \overbrace{\chi_{mec}^{BF} B [h(x, y, t)] V^2(t)}^{h(x, y, t) \text{ (eq.(2.5))}} \quad (2.29)$$

où  $g_{opt}$  est le gain optique qui représente la variation normalisée de l'intensité lumineuse le long de la membrane introduite à l'équation (2.24). Ce gain optique est une fonction périodique  $I_r/I_0 = g_{opt} [h(x, y)]$ . J'ai introduit précédemment la grandeur  $B [h(x, y, t)]$ , traduisant le couplage capacitif entre la membrane et la grille arrière. Pour de faibles mouvements, on pourra considérer que la valeur de la capacité ne varie pas dans le temps. La réponse capacitive sera alors considérée comme linéaire et on écrira par la suite  $B [h^{eq}(x, y)]$ . De l'équation (2.29), on déduit simplement la variation d'intensité lumineuse  $\Delta I$  réfléchie en un point  $(x, y)$  par unité de  $I_0$  :

$$\Delta I [h(x, y, 2\omega)] \sim \chi_{mec} \chi_{opt} [h^{eq}(x, y)] B [h^{eq}(x, y)] V(\omega)^2, \quad (2.30)$$

avec  $\chi_{mec} [2\omega, x, y]$  la susceptibilité mécanique à basse fréquence introduite à l'équation (2.5). On définit la susceptibilité optique  $\chi_{opt} [h^{eq}(x, y)]$  par la dérivée du gain optique  $g_{opt}$  par rapport à la

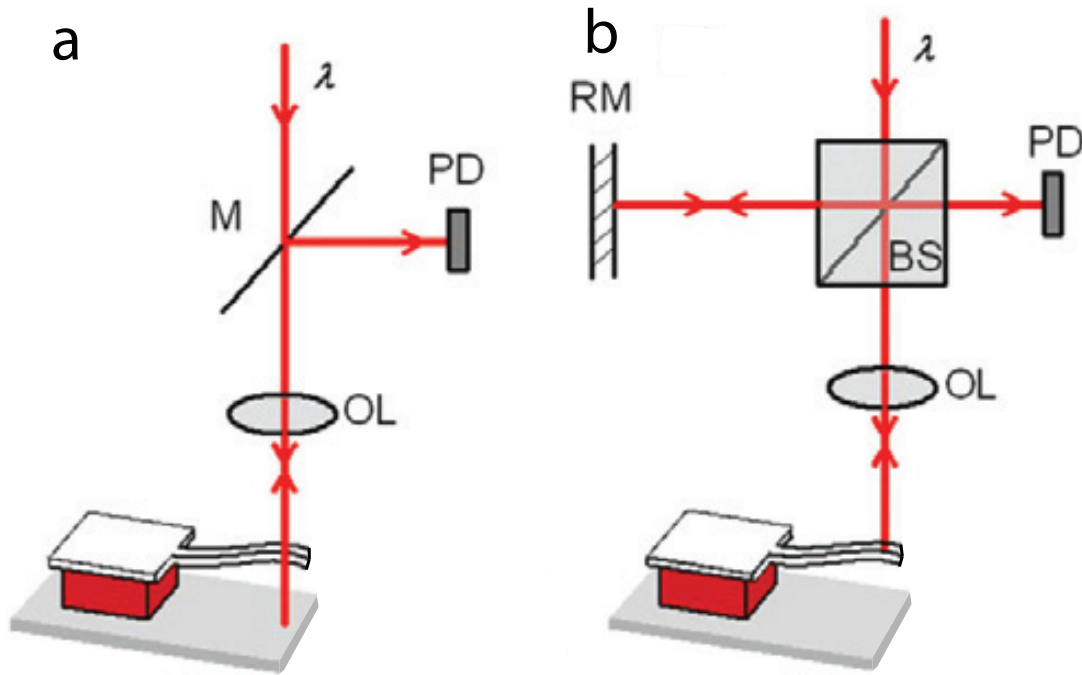


FIGURE 2.18: *Deux dispositifs pour la détection interférométrique. a : Cavité Fabry-Pérot formée entre le résonateur semi-transparent (NEMS ici doublement encastré) et le substrat. L'intensité lumineuse réfléchi est une fonction de l'épaisseur de la cavité et varie lorsque le résonateur est en mouvement. Ce type de détection est utilisé dans cette thèse. b : Interféromètre de Michelson : le faisceau lumineux réfléchi interfère avec un faisceau de référence créé par un beam-splitter (BS) et un miroir de référence (RM). Figure issue de [143].*

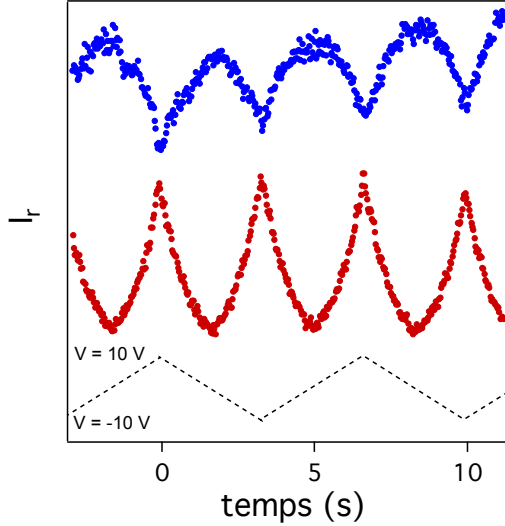


FIGURE 2.19: *Intensité lumineuse réfléchie sur un nano-coin d'air à base de graphène sous actuation électrostatique. Evolution temporelle de  $I_r(t)$  quand la membrane de graphène multicouche est soumise à une force électrostatique (cf. équation (2.30)). La trace de la tension appliquée est représentée en pointillés. Les deux courbes sont enregistrées de part et d'autre d'une frange de Fizeau, ce qui explique l'orientation des festons. Pour une meilleure lecture, les deux courbes ont été décalées verticalement.*

taille de la cavité optique  $h$  :

$$\chi_{opt} [h^{eq}(x, y)] = \frac{\partial g_{opt}}{\partial h} \Big|_{h^{eq}(x, y)} \quad (2.31)$$

Sur le flanc d'une frange de Fizeau et pour de faibles variations de  $h$ ,  $\chi_{opt} [h^{eq}(x, y)]$  est une constante qui peut être positive ou négative. La détection optique est alors linéaire et un comportement quadratique de  $\Delta I$  est systématiquement observé pour la lumière réfléchie<sup>43</sup>. Ce comportement quadratique (festons) est montré à la figure 2.19 et est en parfait accord avec l'expression (2.4) représentée à la figure 2.6. L'orientation de ces festons est fortement influencée par la position du laser. Comme la force électrostatique appliquée est toujours attractive, pour une position donnée du laser, la taille de la cavité  $h(x, y, t)$  ne peut que diminuer. Les franges de Fizeau auront donc tendance à s'éloigner de la charnière du nano coin d'air<sup>44</sup>. On identifie alors deux cas :

- Le laser est situé sur le flanc montant d'une frange de Fizeau. Pour de faibles variations  $\chi_{opt} > 0$ . Les festons pointent vers le bas (cf. figure 2.19-●).
- Le laser est situé sur le flanc descendant d'une frange de Fizeau. Pour de faibles variations  $\chi_{opt} < 0$ . Les festons pointent vers le haut (cf. figure 2.19-●).

### 2.3.2 Force électrostatique modulable

En appliquant une tension alternative pendant un temps long, les festons sont toujours observés, mais la valeur absolue de l'intensité réfléchie varie au cours du temps. Ce bruit peut être dû à des dérives mécaniques, des micro-fissures au niveau de la charnière, des interactions de la membrane avec son environnement, une plasticité de l'encastrement, des charges électrostatiques localisées sur la membrane, etc. En appliquant une tension oscillante avec une composante très basse fréquence (BF), il est possible de filtrer le signal optique mesuré et de réduire le bruit. Cette technique est

43. Nous verrons par la suite que ce comportement quadratique se généralise pour la lumière diffusée Raman.

44. La méthode de détection interférométrique du mouvement de ces membranes s'apparente aux travaux de thèse de Siria [254], mesurant le mouvement d'un nano-levier grâce aux interférences optiques qui s'établissent entre le levier et la fibre optique de collection. Dans notre cas, le système est intrinsèquement une cavité optique avec un système d'interférences optiques.



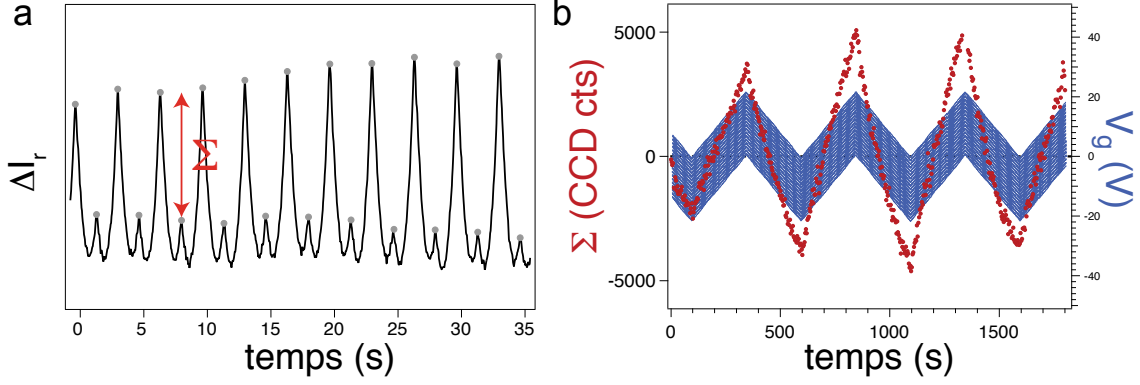


FIGURE 2.20: **Réponse optique d'une membrane soumise à une force oscillante sur une longue plage de temps.** **a** : Intensité lumineuse réfléchie en fonction du temps. Les festons sont asymétriques car la membrane est soumise à une force électrostatique créée par une tension oscillante entre  $-5$  V et  $+15$  V avec une fréquence de  $150$  mHz (NB : la fréquence du signal BF est de  $2$  mHz.) En rouge est représentée la grandeur  $\Sigma$ . **b** : Evolution temporelle de  $\Sigma$  (•). La tension appliquée est représentée en bleu :  $\omega_{HF} = 150$  mHz,  $A_{HF} = 20$  Vpp,  $\omega_{BF} = 2$  mHz,  $A_{BF} = 20$  Vpp. Le comportement de  $\Sigma$  est en parfait accord avec l'équation (2.33) pour un signal triangulaire.

une détection synchrone analogue à celle réalisée par un amplificateur "lock-in"<sup>45</sup> par exemple<sup>46</sup>. Dans ce cas, l'expression (2.30) devient :

$$\Delta I [h(x, y, t)] \propto [V_{BF}(t) + V_{HF}(t)]^2. \quad (2.32)$$

Les festons alors observés à la figure 2.19 deviennent asymétriques car la force appliquée n'est plus  $2\omega$ -périodique, mais devient  $\omega$ -périodique. On définit alors la grandeur  $\Sigma$  qui est la variation d'intensité lumineuse réfléchie entre deux demi-périodes  $\tau_{HF}$  du signal HF d'amplitude  $A_{HF}$  :

$$\begin{aligned} \Sigma &= \Delta I [h(x, y, t)] - \Delta I [h(x, y, t + \tau_{HF})] \\ &\propto \left[ V_{BF}(t) + \frac{A_{HF}}{2} \right]^2 - \left[ V_{BF}(t) - \frac{A_{HF}}{2} \right]^2 \\ &\propto V_{BF}(t) \end{aligned} \quad (2.33)$$

La figure 2.20 détaille comment la valeur de  $\Sigma$  est extraite par un traitement *a posteriori* des données<sup>47</sup>. On observe que le comportement temporel de  $\Sigma(t)$  (cf. figure 2.20 **b-•**) est en accord avec le résultat de l'équation (2.33). En effet, quand la membrane est excitée par une tension avec une composante  $V_{BF}$  triangulaire (*ie.* linéaire dans le temps),  $\Sigma(t)$  est linéaire. En résumé, si le signal lumineux réfléchi par la membrane est bruité dans le temps, il est possible de le filtrer en extrayant la réponse de l'excitation BF.

45. Une détection synchrone ("lock-in") est utilisée pour mesurer de très faibles signaux, même en présence d'un fort bruit dans le signal. Un signal monochromatique de référence (la fréquence doit être différente de celles éventuellement sources de bruit) mesure la réponse du système en phase avec cette fréquence de référence. Les signaux de bruits, résonnant à des fréquences différentes de celle de référence, sont rejetés et n'affectent pas la mesure.

46. En pratique, on applique une tension avec une composante AC triangulaire de fréquence (HF) proche de  $1$  Hz et d'amplitude  $20$  V et une composante basse fréquence (BF) triangulaire de fréquence proche de  $1$  mHz et d'amplitude  $20$  V.

47. Ce traitement est réalisé par une procédure IGOR.

FIGURE 2.21: *Filtrage de la composante BF dans l'actuation d'une membrane en graphène multicouche. a* : Trace temporelle de  $\Sigma(t)$  pour différentes amplitudes de tensions BF. *b* : Dérivée temporelle de  $\Sigma(t)$  en fonction de l'amplitude du signal BF. La dépendance linéaire de  $\partial\Sigma/\partial t$  confirme que la réponse mécanique du système est linéaire, comme présumé à l'équation (2.5).

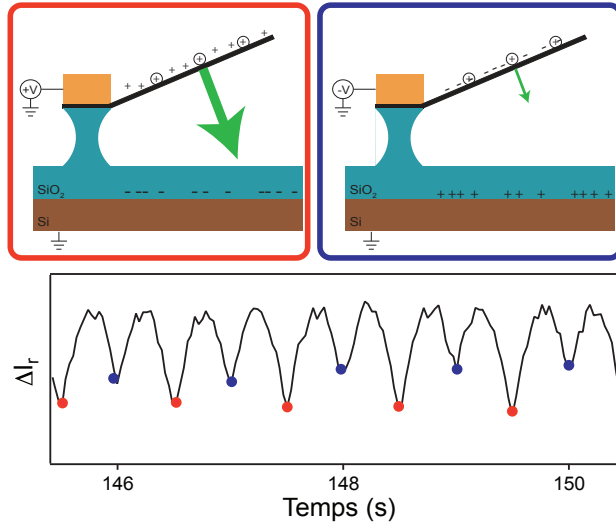
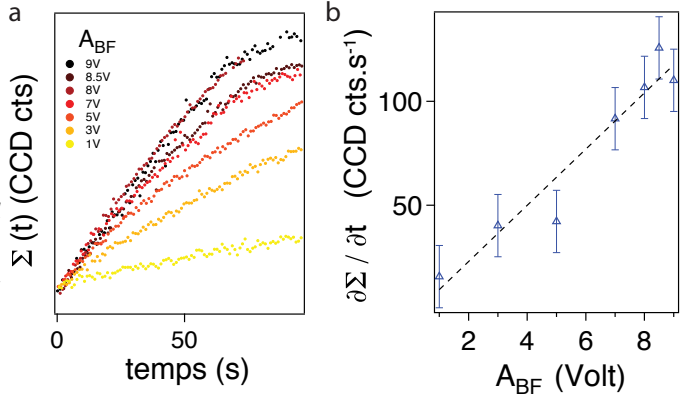


FIGURE 2.22: *Des charges électroniques résiduelles peuvent écranter le champ appliqué.* Les résultats sont obtenus en appliquant une tension oscillante centrée autour de 0 Volt ( $A_{HF} = 10$  Vpp). Les deux schémas traduisent le fait que des charges résiduelles (encadrées) peuvent écranter le champ appliqué, et réduire (●) ou augmenter (●) la force attractive résultante. Les deux encadrés réfèrent aux cas de couleurs correspondantes sur la trace temporelle située en bas.

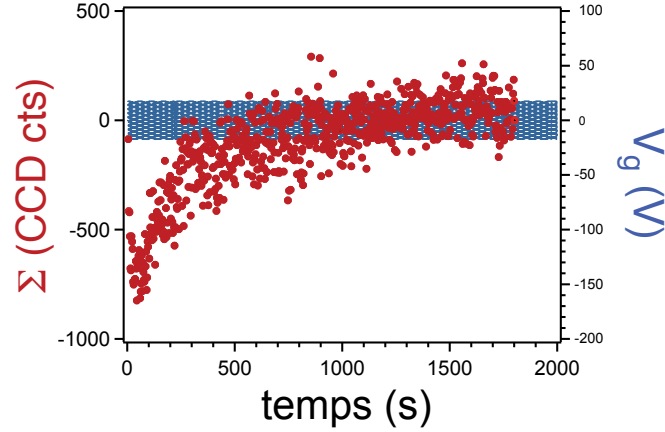
Dans le paragraphe §2.1.3, j'ai supposé que la réponse mécanique de la membrane à une tension oscillante restait linéaire (cf. équation (2.5)). La figure 2.21 montre l'évolution de  $\Sigma(t)$  pour différentes valeurs de  $A_{BF}$ , et on voit que la dérivée temporelle de  $\Sigma(t)$  est linéaire en fonction de l'amplitude de la composante BF de la tension appliquée. Cette observation conforme à l'expression (2.33) démontre que la réponse mécanique de la membrane à une force électrostatique est bien décrite par l'expression (2.5). En d'autres termes, dans cette gamme de tension d'actuation (1-9V) et de fréquence (1-1000 mHz), nous n'observons pas de non-linéarités d'origine électronique (capacitance) ou mécanique ( $\chi_{mec}$ ).

### 2.3.3 Rôle du dopage électronique initial de la membrane

En appliquant une tension oscillante à  $V_{BF} = 0V$ , on observe dans certains cas des festons asymétriques (cf. figure 2.22) similaires à ceux observés en présence d'une composante BF (cf. figure 2.20 a). On peut montrer qu'il faut ajouter un offset d'environ 1 Volt sur le signal oscillant pour symétriser les festons<sup>48</sup> ce qui permet de remonter à la densité de charges surfaciques résiduelles, qui est autour de  $10^{11} cm^{-2}$  [219, 28, 102]. Cette valeur est assez faible par rapport aux variations de

48. Il s'agit d'un ordre de grandeur, valable pour la plupart des cas observés.

FIGURE 2.23: **Evolution temporelle de  $\Sigma(t)$  à  $A_{BF}=0V$ .** La grandeur  $\Sigma(t)$  (•) est introduite à l'équation (2.33). La tension appliquée est représentée en bleu :  $\omega_{HF} = 150$  mHz,  $A_{HF} = 40$  Vpp,  $A_{BF} = 0$  Vpp. D'après l'équation (2.33),  $\Sigma(t)$  est nulle si  $A_{BF}$  est nul. La lente évolution mesurée au début de l'expérience ( $t < 600$  s) traduit un dopage initial de la membrane.



densité de charges obtenues en modifiant la grille et peut être interprétée comme une conséquence de la présence de charges initiales réparties sur la membrane ou à la surface du substrat. Ces charges peuvent être présentes initialement dans le substrat, ou à l'issue du processus de fabrication. Leur présence revient à décaler la tension pour laquelle il n'y a aucune force électrostatique appliquée sur la membrane. Ce dopage initial écran le champ électrique entre la membrane et le substrat, comme présenté à la figure 2.22.

Si on applique une tension AC sans offset, on observe également que la dissymétrie des festons s'amenuise dans le temps. La grandeur caractérisant cet effet est  $\Sigma(t)$ , comme le montre la figure 2.23. Appliquer une tension oscillante à basse fréquence pendant environ 10 minutes revient à dépiéger les charges résiduelles initialement présentes dans le système. Ce résultat est important lorsqu'il s'agit de déposer sur la membrane des molécules sensibles au dopage initial du graphène multicouche comme nous le verrons par la suite. De façon plus générale, cette observation permet de se prémunir de conclusions biaisées sur l'analyse des spectres Raman de la membrane, qui sont sensibles au transfert de charge comme nous l'avons vu au §1.5.

### 2.3.4 Calibration de l'actuation électrostatique en régime quasi-statique

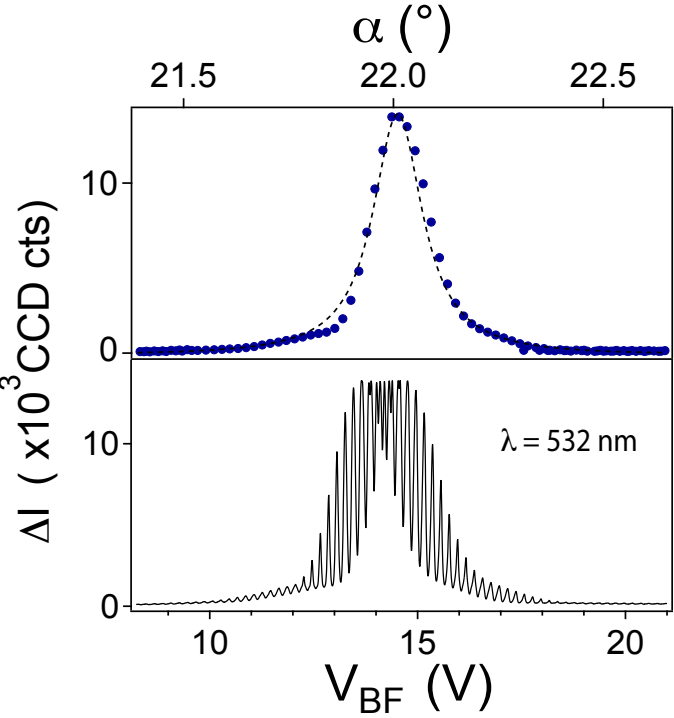
Etant acquise la possibilité de mettre en mouvement une membrane de graphène multicouche et de le détecter, se pose alors la question de la calibration de cette actuation (en  $\text{rad.V}^{-2}$  ou en  $\text{nm.V}^{-2}$ ).

Quand le mouvement de la membrane augmente, il peut devenir suffisamment grand pour explorer la valeur du gain optique  $g_{opt}$  sur un intervalle plus grand qu'une frange de Fizeau. La figure 2.24 présente la lumière réfléchiée en fonction de la composante BF de l'actuation mais également de l'angle  $\alpha$  du nano-coin d'air. Pour obtenir ce résultat j'ai ajusté numériquement la courbe passant par les *extrema* de la trace temporelle de  $\Delta I$  avec la fonction décrivant l'intensité lumineuse le long de la membrane (cf. équation (2.27))<sup>49</sup>. Ces *extrema* sont espacés<sup>50</sup> de  $\tau_{HF}/2$  (cf. figure 2.24-•). Cet ajustement est rendu possible car la courbe extraite présente au moins une

49. En parallèle, j'ai enregistré la coupe confocale du nano-coin d'air au repos (similaire à l'expérience présentée à la figure 2.16) ce qui permet de mesurer l'angle  $\alpha$  à l'équilibre, et l'évolution de l'intensité lumineuse le long de la membrane (cf. équation (2.24)). On accède ainsi à la finesse  $\mathcal{F}$  de la cavité ( $\sim 8$  dans ce cas, qui est en accord avec le critère de Brossel introduit à l'équation (2.25)).

50.  $\tau_{HF}$  est la période du signal HF.

FIGURE 2.24: *Calibration de l'actuation électrostatique en régime quasi-statique.* La trace en noir (bas) est obtenue en excitant la membrane avec une tension  $V(t) = V_{HF}(t) + V_{BF}(t)$  ( $\omega_{HF} = 2$  Hz,  $A_{HF} = 10$  Vpp,  $\omega_{BF} = 5$  mHz,  $A_{BF} = 20$  Vpp). Sur l'axe horizontal, j'ai repporté la valeur de la composante BF uniquement. La courbe du haut (●) correspond aux extrema de la trace en noir (bas) espacés de  $\tau_{HF}/2$ . Cette courbe est ajustée par l'expression (2.24) (ligne pointillée) qui permet d'obtenir la finesse de la cavité. La calibration de l'actuation vaut  $20 \text{ nm.V}^{-2}$  pour cet échantillon, pour  $\rho = 10 \text{ }\mu\text{m}$ .



frange de Fizeau entière, et permet de calibrer précisément l'actuation électrostatique en  $\text{rad.V}^{-2}$  ou en  $\text{nm.V}^{-2}$ .

Dans le cas de cet échantillon pour une distance à la charnière  $\rho = 10 \text{ }\mu\text{m}$ , la calibration obtenue est égale à  $0.5 \text{ nm.V}^{-2}$ . On détecte une signature optique de la modulation de la membrane pour  $V \sim 100 \text{ mV}$ , ce qui signifie que la sensibilité minimale autour d'un déplacement est de l'ordre de la minute d'angle. Notons que la sensibilité (ou  $\chi_{opt}$ ) est d'autant plus grande que la finesse  $\mathcal{F}$  est importante. On remarque que la modulation HF de la trace en noir, présentée à la figure 2.24 (bas), est plus forte quand on est sur le flanc de la frange de Fizeau. Cette observation est cohérente avec l'équation (2.30) dépendante de  $\chi_{opt}$ . J'avais considéré auparavant que  $\chi_{opt}$  était une constante (positive ou négative); on voit ici que cette grandeur peut varier lorsque le mouvement est suffisamment grand pour explorer plus d'une frange de Fizeau. Remarquons que lors de ces expériences de calibration, le laser reste fixe. La membrane peut donc sortir du plan focal et l'intensité de la lumière réfléchie n'est plus simplement décrite par l'équation (2.29), mais on doit prendre également en compte la variation selon l'axe z. Prenons un exemple concret d'expérience  $\rho = 10 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\alpha = 12^\circ$  et  $\delta h \sim \lambda/2n_0 = 266 \text{ nm}$ . Dans ce cas, la variation  $\delta h$  n'est pas négligeable devant la taille en profondeur du laser qui est de  $700 \text{ nm}$ . Expérimentalement, nous observons quelques déviations de la réponse optique à la relation fixée par l'équation (2.29) pour de très amples mouvements ( $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ ).

### — Detection interférométrique —

- En combinant l'actuation électrostatique et la présence de franges de Fizeau, on peut mesurer optiquement le mouvement d'une membrane de graphène multicouche dans une cavité de type coin d'air.
- La détection est dite interférométrique et la variation d'intensité lumineuse réfléchie varie comme  $\Delta I \sim \chi_{mec} \chi_{opt} B V^2$  où  $\chi_{mec}$  et  $\chi_{opt}$  sont respectivement la susceptibilité mécanique à basse fréquence et la susceptibilité optique définie à l'équation (2.31).
- En appliquant une tension oscillante avec une composante BF variant très lentement, il est possible d'extraire un signal synchronisé avec cette composante BF, permettant une réjection du bruit de mesure sur une plage de temps supérieure aux temps de dérives expérimentales du dispositif.
- La présence de charges électriques résiduelles induit un décalage dans la tension appliquée. Il est cependant possible de s'en affranchir, en appliquant avant toutes mesures préalables un signal oscillant sans composante BF sur un temps long ( $\sim 10$  min).

## 2.4 Conclusion du chapitre

Ainsi, il a été possible d'obtenir des cavités optiques de type coin d'air, dont l'un des miroirs est constitué d'une membrane de graphène multicouche, suspendue au-dessus du silicium. Les photons incidents sont piégés pendant quelques réflexions dans la cavité optique formée par la membrane, et le miroir de silicium. L'interférence entre un faisceau réfléchi sur la membrane et sur le substrat, donne lieu à des franges d'égal épaisseur, appelées *franges de Fizeau*. Quand l'épaisseur de la couche d'air augmente de  $\lambda/2n_0$ , une nouvelle frange apparaît. On observe alors des irisations en lumière blanche, marquant les courbes de niveau de la membrane. En couplant un microscope confocal à une platine piézoélectrique, il est possible de faire une cartographie 3D de ces échantillons, en mesurant l'intensité lumineuse réfléchie. Le graphène multicouche étant conducteur et attaché à une électrode, il est alors possible d'appliquer une tension entre la membrane et une grille arrière, donnant lieu à une force électrostatique attractive.

Ces systèmes présentent quelques particularités :

- L'épaisseur de la cavité est de l'ordre de quelques longueurs d'onde ( $\lambda$ ), voire inférieure à  $\lambda$  près de la charnière ( $\sim 100nm$  selon le temps de gravure). Cette faible épaisseur implique que l'ordre d'interférence est proche de l'unité.
- Ces membranes sont très fines (3-30 nm) et légères ( $\sim 100$  fg) tout en étant très rigides (module d'Young  $\sim 1$  TPa). Cette particularité permet d'envisager une actuation électrostatique efficace, sans inertie mécanique, tout en conservant la semi-transparence du dispositif.
- Leur géométrie n'est pas contrôlée dans cette première approche expérimentale<sup>51</sup>, par contre le procédé de fabrication, qui exclut tout usage de résine, les rend libre de toute contamination de surface. Il existe une vaste zoologie de structures, de tailles et de charnières. Nous utilisons la richesse de cette diversité pour nos mesures (variabilité en finesse, nombre de franges, couplage capacitif, rigidité de la charnière, ...). Cependant, les coins d'air formant un angle

51. Il est possible d'envisager une gravure plasma pour donner à ces membranes une géométrie mieux définie.

$\alpha \sim 12^\circ$  et dont la membrane de graphène multicouche a une épaisseur de 5 à 30 couches, présentent systématiquement des franges de Fizeau.

En combinant l'actuation électrostatique et la présence de franges de Fizeau, il est possible de réaliser une détection interférométrique du mouvement quasi-statique de la membrane. Cette détection très sensible (déplacements verticaux statiques de l'ordre du nanomètre) peut être améliorée en utilisant des méthodes de détection synchrone sur de longs intervalles de temps. L'analyse en détail de cette détection interférométrique permet également de calibrer l'actuation électrostatique, qui est de l'ordre de  $0.5 \text{ nm.V}^{-2}$  (à une distance de la charnière  $\rho = 10 \mu\text{m}$ ). Cette méthode de détection interférométrique permet de mesurer des déflexions de l'ordre de la minute d'angle. Cette sensibilité est encore améliorée en augmentant la finesse optique de la cavité (par un traitement de surface de la membrane de graphène multicouche et l'utilisation d'un miroir arrière avec un grand coefficient de réflexion ou en utilisant une géométrie Fabry-Pérot parallèle.). Grâce à cette sensibilité la mesure du mouvement en régime dynamique sera effectuée *via* ce mode de détection (cf. §4.3).

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques de ces membranes de graphène multicouche ont été mesurées en régime quasi-statique ; leur comportement optique a été évalué vis-à-vis d'une interaction *élastique* avec la lumière. Par la suite, je vais présenter comment ces propriétés permettent de comprendre la dynamique de ces systèmes, ainsi que leur réponse aux interactions *inélastiques* avec la lumière.



## Chapitre 3

# Cavités optiques à base de graphène

LE graphène est l'un des rares systèmes chimiquement inertes qui permettent de réaliser un dispositif un gaz bidimensionnel d'électrons (ou de trous) pouvant interagir de manière électronique avec tout objet déposé à sa surface. De plus, il est suffisamment rigide pour soutenir, même suspendu, des objets déposés à sa surface. Le graphène est alors un candidat de choix pour la conception de systèmes hybrides. Cet aspect est basé sur la notion de synergie, présumant que "la totalité est plus que la somme des parties"<sup>1</sup>, et offre la possibilité de combiner les propriétés du graphène avec celles d'objets déposés à sa surface et présentant par exemple un ordre électronique tel que : magnétisme, supraconductivité ou confinement quantique. Ainsi, le système hybride possède de nouvelles propriétés (cf. figure 3.1). Grâce aux propriétés optiques et électroniques du graphène (et dérivés), il devient possible de sonder ou manipuler les propriétés de tels systèmes hybrides grâce à un couplage optique ou électronique (cf. figure 3.2).

C'est par exemple le cas de dispositifs alliant les propriétés électroniques du graphène avec le spin d'une molécule, illustré par les travaux de Candini *et al.* [55] basés sur des nanorubans de graphène et de Urdampilleta *et al.* [276] (cf. figure 3.4 a). D'autres dispositifs hybrides [152, 257, 68] exploitent les propriétés électroniques et optiques du graphène couplé à des points quantiques pour fabriquer des phototransistors ou des diodes électroluminescentes (cf figure 3.4 b,f-g). Des systèmes hybrides originaux, couplant du graphène à des îlots supraconducteurs [1] ou un nanotube de carbone à des nanoparticules [183, 299], permettent d'étudier en détail des phénomènes physiques fondamentaux tels que la transition de phase supra-isolante ou le transfert électronique séquentiel (cf. figure 3.4 c-d). Un autre exemple est l'association du nitrure de bore (BN : isolant ultraplat et de maille hexagonale) avec le graphène (conducteur, 2D et de maille hexagonale) [80] qui conduit à une optimisation de la mobilité électronique du graphène (cf. figure 3.4 e).

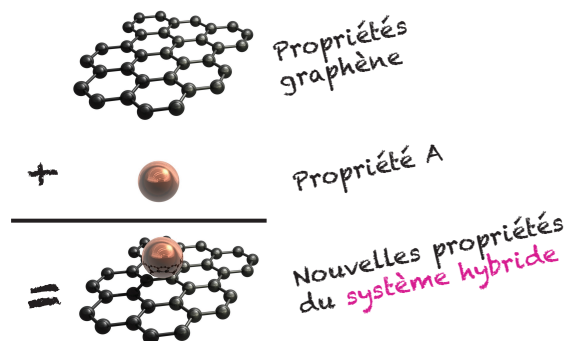


FIGURE 3.1: **Graphène hybride.** Combinaison d'un objet ayant une propriété A avec du graphène (ou dérivés).

1. Expression attribuée à Aristote dans *Métaphysique*.



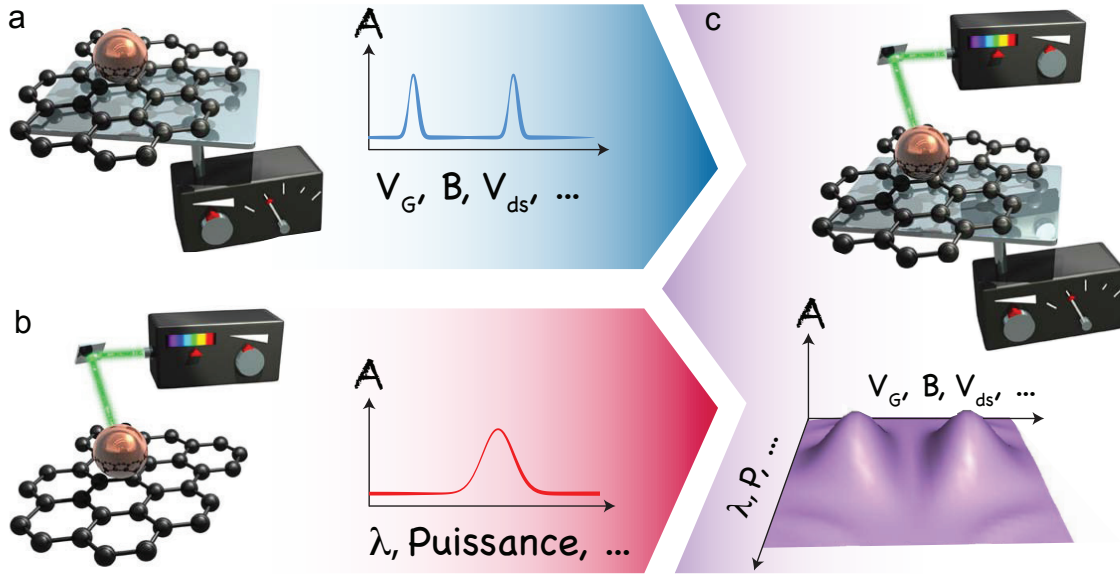


FIGURE 3.2: **Système hybride à base de graphène : contrôler/détecter optiquement et électriquement.** Schémas d'un système hybride graphène + nano-objet possédant la propriété  $\Psi$ . Cette propriété est évaluée ou manipulée en appliquant une tension de grille (a) (ou un champ magnétique, une tension de polarisation, ...), et en mesurant la réponse optique du système en fonction de la longueur d'onde ou de la puissance laser (b). En unissant ces approches (c), il devient possible de manipuler et de sonder le système hybride. Ce dernier cas de figure est examiné dans ce chapitre.

## Plateformes pour la spectroscopie Raman de systèmes hybrides

Un aspect important de certains de ces systèmes hybrides réside dans la capacité d'exalter le signal Raman d'une molécule décorant une membrane de graphène (cf. figure 3.4 h). Cet effet, parfois appelé GERS<sup>2</sup>, est considéré comme une conséquence du transfert de charge entre la membrane de graphène et la molécule. Cette découverte fait également écho aux premières expériences de spectroscopie Raman sur des systèmes interférentiels, comme le rappelle la figure 3.3 a. Le principe de la diffusion Raman exaltée par un phénomène d'interférences optiques consiste à mesurer la réponse Raman (*i.e.* photons émis) d'un objet couplé à une cavité optique dont l'épaisseur est ajustée pour obtenir une interférence constructive du rayonnement Raman qu'on souhaite mesurer. Les expériences de Connel *et al.* en 1979 [75] posent les bases de cette technique. En intégrant le graphène dans une cavité optique dont l'un des deux miroirs semi-transparents est constitué de graphène (*i.e.* graphène/SiO<sub>2</sub>/Si), il devient possible de reproduire ces premières expériences (cf. figure 3.3 b-d), et de les compléter en faisant par exemple varier l'épaisseur de la cavité en fabriquant des échantillons avec différentes épaisseurs de silice. Ces méthodes ont mis en évidence la sélectivité des modes Raman en fonction de la taille de la cavité. Il devient possible d'accorder la cavité optique pour optimiser la détection du signal Raman d'un mode en particulier (cf. courbe de droite fig. 3.3 c). Une limitation essentielle aux développements de ce type de méthode concerne

2. Pour Graphene enhanced Raman scattering [175].

justement l'accord de la cavité, qui n'est réalisé que par une variation de l'épaisseur de silice dans les cas décrits précédemment.

Dans ce chapitre, j'ai choisi de mettre à profit le dispositif présenté dans le chapitre précédent, à savoir une cavité optique d'épaisseur modulable, pour sonder à la fois optiquement et électriquement ses propriétés, ainsi que celles de molécules déposées à sa surface. La figure 3.2 illustre le développement de ce chapitre ; nous allons voir qu'en faisant varier le potentiel de grille, l'épaisseur de la cavité optique varie, tandis qu'en changeant la puissance ou l'énergie du laser, ce sont les effets interférentiels et thermiques qui sont modifiés. Auparavant, je présenterai un travail expérimental montrant un système hybride graphène/molécule magnétique déposé sur silicium oxydé, et qui constitue donc une cavité optique d'épaisseur fixe. L'interaction entre une molécule magnétique et le graphène est sondée par spectroscopie Raman, mais également décrite et modélisée par une approche *ab initio*.

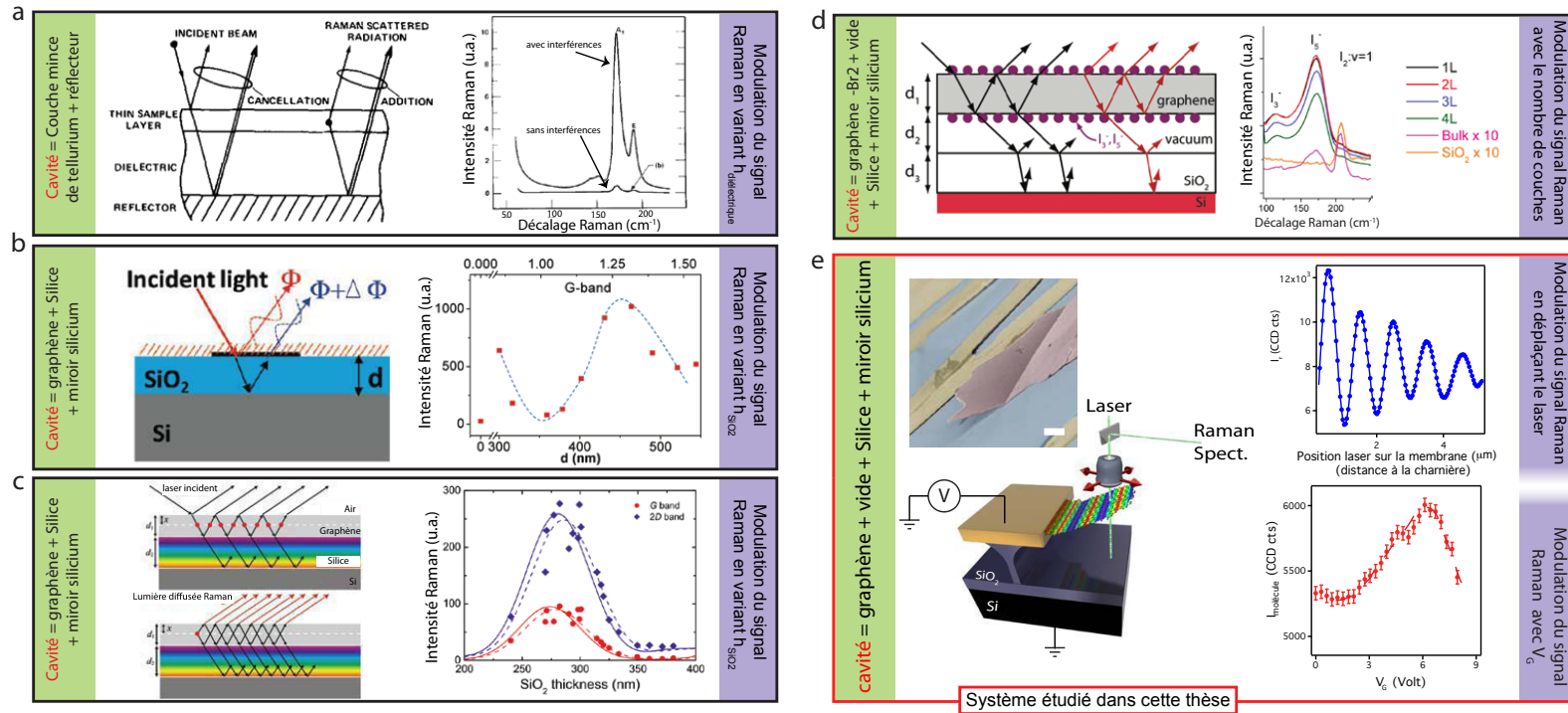


FIGURE 3.3: *Exemples de différents dispositifs intégrés montrant l'action d'une cavité optique sur l'exaltation du signal Raman.*  
**a** Premiers travaux de Connel et al. en 1979 sur une cavité optique à base d'une fine couche de tellurium. Droite : spectres Raman obtenus pour une fine couche semi-transparente (donnant lieu à des interférences optiques) et pour un film épais (opaque) [75]. **b** : Cavité optique à base de graphène. Le signal Raman de la bande G est une fonction quasi-périodique de l'épaisseur de silice (i.e. taille de la cavité). Pour construire la courbe de droite, il a fallu autant d'échantillons que de points [176]. **c** : travaux similaires de ceux présentés en **b**. Droite : quand la cavité est accordée pour optimiser le signal de la bande G, elle ne l'est pas pour le signal de la bande 2D [295]. **d** : cavité optique à base de graphène hybride ( $I_3$  et  $I_5$ ). Droite : signal Raman des molécules déposées en fonction du nombre de couches de graphène. A mesure que le nombre de couche augmente, le signal Raman de la molécule diminue, mêlant un effet d'exaltation lié au graphène, et un effet d'interférences destructrices dans la cavité optique [141]. NB : les calculs de Wang et al. [286] illustrent le rôle des réflexions multiples du signal Raman au sein d'une membrane de graphène multicouche. **e** : cavité optique présentée dans cette thèse. Le signal Raman peut être modulé en déplaçant le laser (donnée expérimentales : haut droite) ou par actuation électrostatique (données expérimentales : bas droite). Il est possible de moduler de cette manière le signal Raman d'une molécule ( $TbPc_2$  déposé à la surface de la membrane).



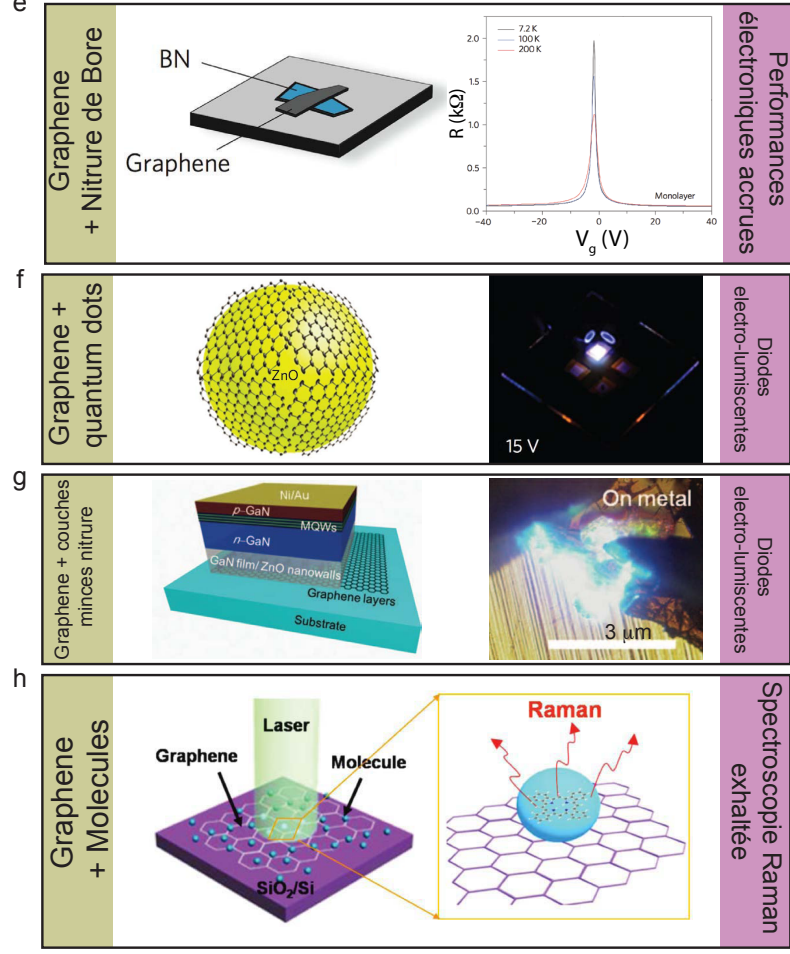
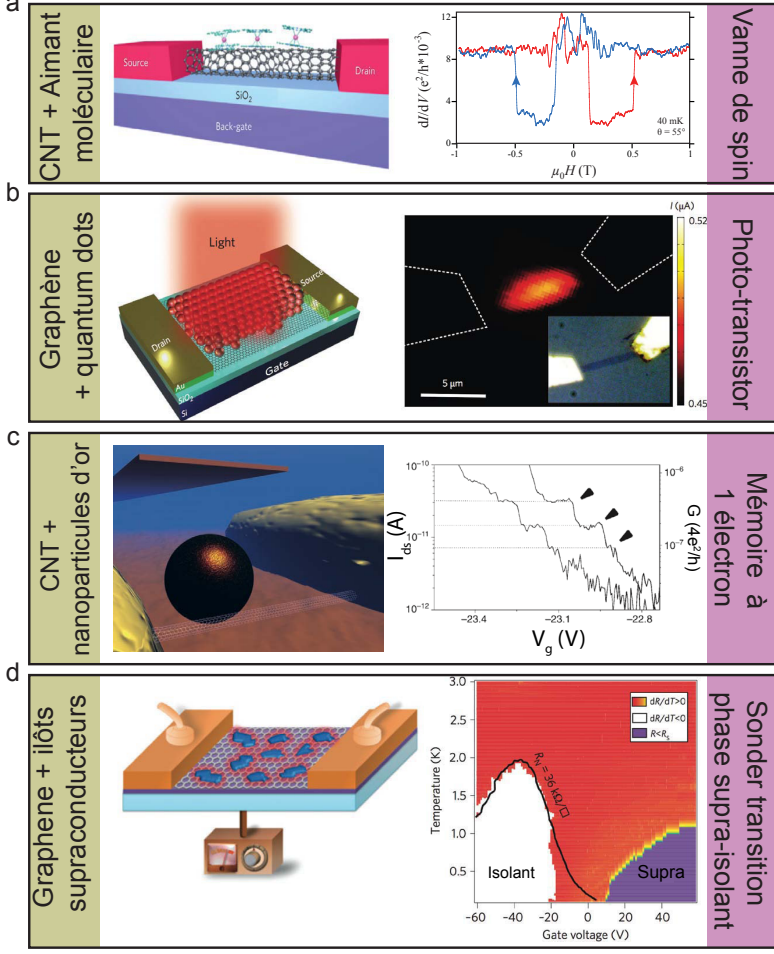


FIGURE 3.4: (voir page suivante) **Structures hybrides à base de carbone  $sp^2$  montrant des propriétés nouvelles.** **a** Transistor nanotube couplé à deux aimants moléculaires. Le dispositif est une vanne de spin, filtrant le courant en spin. Droite : conductance du système hybride en fonction du champ magnétique. La vanne est passante quand tous les moments magnétiques moléculaires sont alignés selon le même axe [276]. **b** : Transistor graphène couplé à des points quantiques de PbS. En éclairant le dispositif hybride avec de la lumière, un photocourant est mesuré ( $\sim 10^7 A.W^{-1}$ ). Droite : Intensité du photocourant en fonction de la position du laser [152]. **c** : Transistor nanotube couplé à un point quantique (nanoparticule d'or) réalisant une mémoire à un électron. En mesurant la conductance au travers du nanotube tout en faisant varier la potentiel électrochimique du point quantique, il est possible de détecter le transfert individuel d'électrons du point quantique vers le nanotube [183]. **d** : Transistor graphène couplé à des nanoparticules d'étain, supraconductrices pour  $T < 3.7 K$ . Ce dispositif permet de sonder la transition de phase supra-isolante (diagramme de phase expérimental) en fonction de la température et de la grille [1]. **e** : graphène déposé sur nitrure de bore (BN). Cet isolant permet d'obtenir du graphène dont la mobilité électronique atteint des records ( $10^6 cm^{-2} V^{-1} s^{-1}$ ) [80]. **f** : Point quantique de ZnO enveloppé de graphène. Ce dispositif est utilisé comme émetteur de base pour préparer une diode blanche (droite) de luminosité d'environ  $800 cd.m^{-2}$  (contre  $\sim 400-500 cd.m^{-2}$  pour les DEL d'un écran d'ordinateur portable) [257]. **g** : graphène couplé à des couches minces de nitrure formant une diode électroluminescente facilement transférable sur différents substrats pour une plus grande intégration [68]. **h** : graphène couplé à une molécule. La réponse Raman de la molécule est exaltée : c'est l'effet GERS (ang. : Graphene enhanced Raman scattering) [175]. Il est alors possible de détecter, de façon non-invasive, de très faible quantité de molécules.

---

**Sommaire**

<b>3.1</b>	<b>Système hybride graphène-molécule magnétique . . . . .</b>	<b>108</b>
3.1.1	Le graphène comme substrat pour une exaltation du signal Raman d'un aimant moléculaire déposé à sa surface . . . . .	109
3.1.2	Interaction d'une molécule magnétique avec une feuille de graphène : approche <i>ab initio</i> . . . . .	114
<b>3.2</b>	<b>Une plateforme interférométrique pour la détection de molécules . . . . .</b>	<b>117</b>
3.2.1	Franges de Fizeau des raies Raman . . . . .	118
3.2.2	Contrôle électrostatique de la réponse Raman de la molécule . . . . .	126
<b>3.3</b>	<b>Influence de l'augmentation de la puissance laser sur la cavité optique</b>	<b>128</b>
3.3.1	Pseudo-franges pour la fréquence de la bande G . . . . .	129
3.3.2	Effets thermiques et déformation du système interférentiel avec la puissance laser . . . . .	130
3.3.3	Distribution de la température le long de la membrane sous éclairage laser	132
3.3.4	Réponse Raman anti-Stokes : effets thermiques à deux échelles . . . . .	135
3.3.5	Expérience Raman à deux lasers : pompe thermique et sonde Raman . . . . .	139
<b>3.4</b>	<b>Conclusion du chapitre . . . . .</b>	<b>143</b>

---

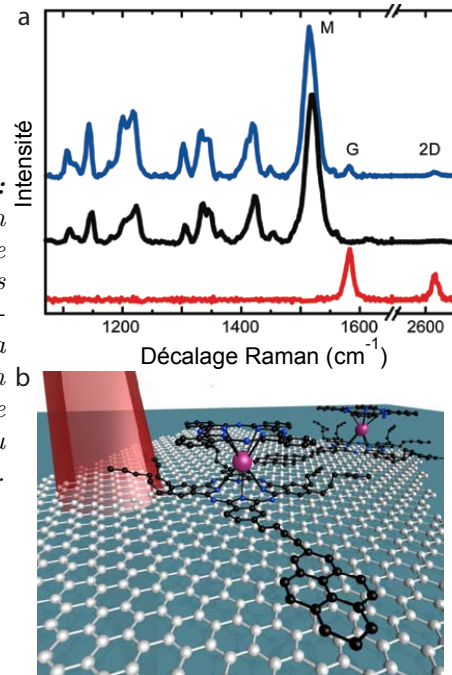
### 3.1 Système hybride graphène-molécule magnétique

Le système hybride que je présente ici est composé d'une feuille de graphène décorée de molécules magnétiques TbPc<sub>2</sub> (Terbium double-decker). L'atome de terbium est situé entre deux groupement phtalocyanine, formant un complexe de coordination, protégeant le magnétisme de l'atome central (Tb) et stabilisant son degré d'oxydation. Ces molécules ont un moment magnétique non nul présentant une forte anisotropie magnétique et constituent un élément de base pour la spintronique moléculaire [41]. La spintronique moléculaire, ainsi nommée, est une discipline exploitant l'interaction de l'état de spin d'une molécule magnétique avec un environnement magnétique et ce, différemment selon la polarisation du spin. L'information contenue dans le spin perdure lorsqu'aucun champ n'est appliqué et nécessite une très faible énergie pour être modifiée. Récemment, un premier dispositif de valve de spin constitué d'un transistor à nanotube décoré de TbPc<sub>2</sub> a été fabriqué par Urdampilleta *et al.* [276], et Vincent *et al.* [283] ont mesuré du spin nucléaire de l'atome de Terbium au sein de cette molécule. À température ambiante, un aimant moléculaire comme le TbPc<sub>2</sub> a un comportement paramagnétique tandis qu'en dessous de la température de l'azote liquide ( $\sim 77\text{K}$ ), l'aimantation reste figée dans une direction. La molécule a alors un comportement diamagnétique, ce qui lui vaut son nom d'aimant moléculaire. Ce sont également des molécules complexes (contenant plus de 30 atomes), dont le composé de base (la phtalocyanine) est très souvent utilisé comme colorant et comme brique de base pour accueillir des centres magnétiques. Dans le cas présent, je ne présenterai pas les propriétés magnétiques de ces aimants moléculaires<sup>3</sup>, mais je soulignerai la richesse du spectre Raman, la possibilité de sonder l'état structural de la molécule *via* une méthode non-invasive, ainsi que la facilité à déposer ces molécules sur le carbone sp<sup>2</sup>. Tout d'abord, intéressons-nous à ce système hybride sans faire varier les conditions d'interférences optiques qui influent sur l'intensité du signal Raman.

---

3. L'étude du magnétisme de ces molécules aimants est faite à l'Institut Néel [55, 276]

FIGURE 3.5: *Caractérisation du système hybride : graphène-TbPc<sub>2</sub>. a* : De bas en haut : spectre Raman du graphène, de la molécule seule et du système hybride. Le spectre Raman du système hybride est la somme des spectres du graphène et de la molécule seule, indiquant que cette dernière reste intacte une fois déposée sur le graphène. Il y a de petits déplacements de fréquence et des effets d'exaltation que nous discutons ci-dessous. *b* : Schéma d'une molécule de TbPc<sub>2</sub> décorant une feuille de graphène sous un faisceau laser (qui n'est pas à l'échelle). (Merci à M. Urdampilleta).



### 3.1.1 Le graphène comme substrat pour une exaltation du signal Raman d'un aimant moléculaire déposé à sa surface

L'utilisation du graphène comme un substrat exaltant le signal Raman d'objets individuels déposés à sa surface est une avancée expérimentale pour la caractérisation optique et non-invasive de ces objets. L'étude de ce système hybride est également essentielle pour la compréhension des mécanismes d'exaltation du signal Raman. Les premiers travaux de Ling *et al.* [175] montrent que ce comportement d'exaltation du signal Raman de molécules en interaction dipolaire (*i.e.* sans liaison covalente) avec le graphène reste valable pour une large gamme de molécules (phtalocyanine, rhodamine, protoporphyrine, ...) souvent utilisées comme des marqueurs pour la spectroscopie Raman. Les deux principales origines de l'exaltation du signal Raman sont i) un effet purement *électromagnétique*, amplifiant le champ électrique incident et le champ diffusé par couplage avec un plasmon de surface<sup>4</sup>, et ii) un effet *chimique* de transfert de charge entre le substrat et l'objet sondé, induisant une augmentation de la polarisabilité de cet objet.

Le système hybride que je présente à la figure 3.5 est une couche de graphène sur laquelle sont déposées des molécules de TbPc<sub>2</sub>-Py, double decker décrits en introduction, et présentant un bras de pyrène, favorisant l'attache sur le graphène<sup>5</sup>. Cette molécule a un pic d'absorption dans le rouge (la couleur de la solution est bleu-vert) et pour cette raison, les spectres Raman sont enregistrés pour une excitation de pompe de 632.8 nm (He-Ne), permettant d'amplifier la

4. Cet effet d'exaltation est souvent appelé SERS (surface enhanced Raman scattering) ou TERS (tip enhanced Raman scattering).

5. La synthèse des molécules a été réalisée par S. Klyatskaya et M. Ruben (Karlsruhe Institute of Technology). Le dépôt sur des échantillons de graphène exfolié a été fait par A. Candini, M. Lopes et M. Urdampilleta (Institut Néel). Les mesures de transport ainsi que la fabrication du transistor présenté à la figure 3.8 ont été faites par A. Candini. J'ai participé à l'acquisition et à l'analyse des spectres Raman avec M. Lopes. Collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer (Institut Néel), référence [180].



réponse de la molécule par un processus résonnant de diffusion Raman. La caractérisation Raman de ce système hybride (cf. figure 3.5 **a**) montre que le spectre obtenu correspond à la somme des réponses Raman individuelles du graphène et des molécules. Ceci est donc la preuve que la molécule est bien intacte lorsqu'elle est sur le graphène. Ces molécules sont très sensibles à la puissance laser (nécessitant d'utiliser de faibles puissances  $P_{laser} \sim 50\mu W$ ). Nous avons constaté que le signal Raman de la molécule disparaissait<sup>6</sup> avec le temps d'exposition laser ( $\sim$  secondes) pour des puissances supérieures à  $500\mu W$ .

Le dépôt de la molécule consiste à verser une goutte de solution de TbPc<sub>2</sub> et de dichlorométhane (DCM) sur l'échantillon, puis de rincer l'échantillon dans un bain de DCM pur et de sécher sous flux d'azote<sup>7</sup>. L'accroche de la molécule est purement dipolaire<sup>8</sup> (forces de Van der Waals), comme semble le confirmer la superposition parfaite des spectres pris séparément de la molécule et du graphène (cf. figure 3.5 **a**), caractérisant l'absence de liaisons covalentes entre les deux systèmes.

En diluant la solution de molécule, il est possible de caractériser une même feuille de graphène pour diverses concentrations de molécules déposées. La figure 3.6 rassemble des cartographies Raman (cf §1.2) d'une feuille de graphène monocouche décorée de molécules de TbPc<sub>2</sub>, issues de solutions de différentes concentrations  $C$  ( $10^{-10}$  à  $10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>). Le dépôt des molécules a été fait dans l'ordre croissant de concentration, de façon à toujours augmenter la quantité de molécules à la surface du graphène. Les cartographies de l'intensité de la bande G du graphène (cf. fig. 3.6 **a**) montrent une légère diminution du signal pour de fortes concentrations de molécules, liée à l'absorption par la couche moléculaire formée à la surface du graphène. Sur les cartographies de la bande majeure de la molécule ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ), présentées à la figure 3.6 **b**, on remarque que le signal de la molécule est plus important sur le graphène que sur le substrat<sup>8</sup>. Cela peut signifier i) que la molécule s'attache préférentiellement sur le graphène, ou bien ii) que le graphène permet une exaltation du signal Raman de la molécule. La présence de molécules sur le graphène est également confirmée par l'analyse de la surface par microscopie à force atomique (AFM), révélant une plus forte rugosité ( $\sim 3\text{-}4\text{ nm}$ ) à la surface du graphène après dépôt de molécule. En utilisant la pointe AFM en mode contact<sup>9</sup> sur la membrane de graphène décorée de molécules, on déplace les molécules, nettoyant ainsi la surface et confirmant la sélectivité de l'accroche sur le graphène car cet effet n'est pas perçu sur la silice. De plus, remarquons que le signal est homogène sur le graphène et que l'intensité croît avec la concentration. L'augmentation logarithmique de l'intensité Raman du mode à  $1515\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la concentration (cf. figure 3.6 **c**) sature autour d'une concentration égale à  $10^{-7}$  mol.l<sup>-1</sup>. Cette réponse Raman non-linéaire est compatible avec une exaltation chimique induite par un changement de polarisation de la molécule, comme annoncé en introduction. Cet effet n'est censé affecter que les molécules en contact avec le graphène (transfert de charge), impliquant que seule la première couche moléculaire voit sa réponse Raman exaltée. Ceci est cohérent avec la saturation observée à des concentrations élevées qui correspondent à des films de molécules composés de plusieurs couches atomiques. La spectroscopie Raman permet ici de détecter des concentrations de molécules de l'ordre de  $10^{-10}$  mol.l<sup>-1</sup>, ce qui revient à considérer

6. Cette observation a été confirmée par la présence de taches sombres sur des cartographies Raman du signal de la molécule à l'emplacement où le laser avait été focalisé pendant un temps long ( $\sim 1\text{ min}$  pour  $P_{laser} \sim 500\mu W$ ). Données non présentées.

7. D'éventuels résidus de DCM sont enlevés par un second rinçage dans de l'isopropanol.

8. Des calculs DFT sur l'accroche préférentielle de cette molécule ont montré que l'interaction graphène-pyrène était favorable à une accroche dipolaire sur le graphène [180].

9. En mode contact, la pointe du levier d'AFM est plaquée contre la surface de l'échantillon.

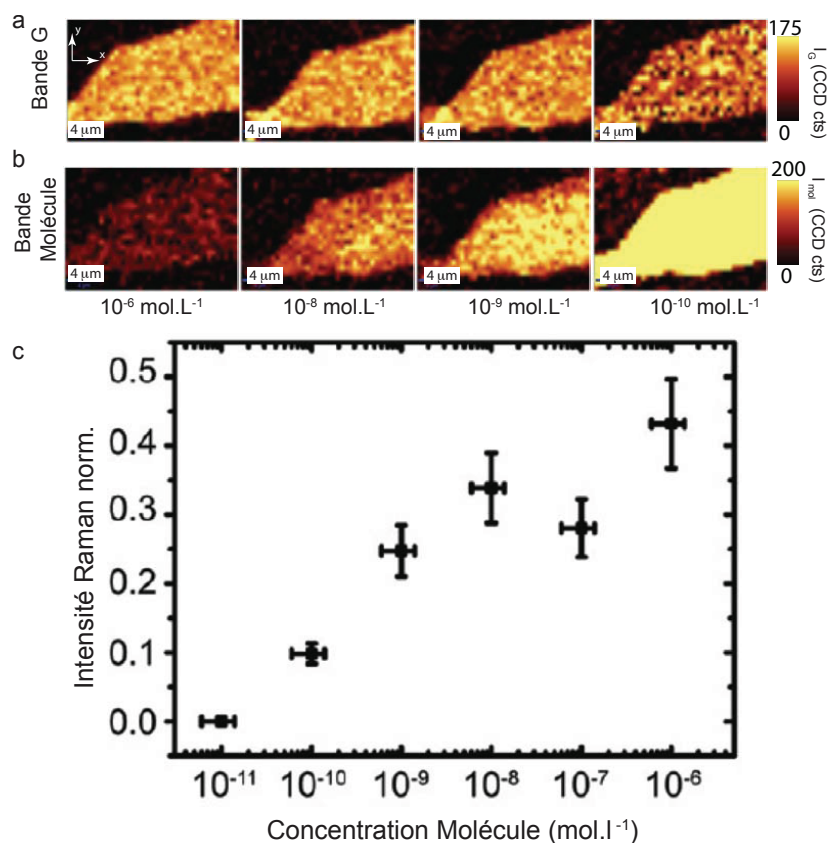
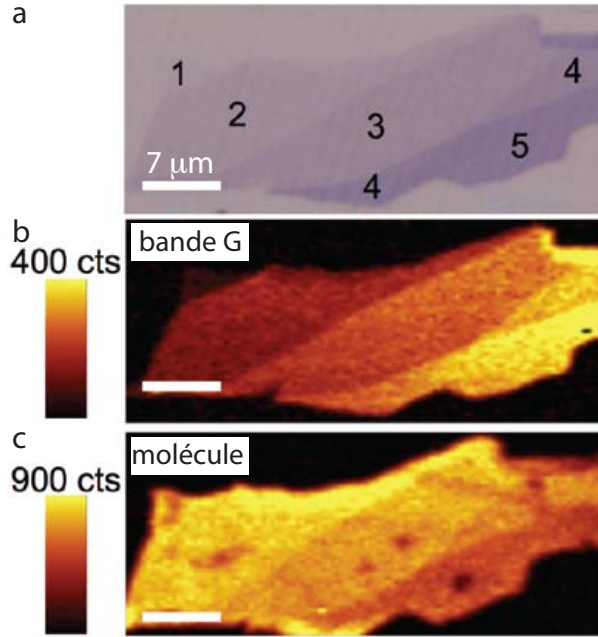


FIGURE 3.6: *Réponse Raman du système hybride en fonction de la concentration de molécules.* Cartographies Raman de la bande G (a) et d'une bande de la molécule (b) du système hybride en fonction de la concentration de molécules déposées. La puissance laser est maintenue constante dans cette expérience.  $\lambda_{laser} = 633$  nm. c : Evolution de l'intensité Raman normalisée de la bande de la molécule à  $1515$   $cm^{-1}$  en fonction de la concentration montrant une sensibilité jusqu'à de très faibles concentrations ( $10^{-10}$  mol.l $^{-1}$   $\sim$  10-100 molécules sous la tache laser)

FIGURE 3.7: **Evolution du signal Raman de la molécule en fonction du nombre de couches.** **a** : Photographie d'un échantillon de graphène exfolié sur  $\text{SiO}_2$  présentant plusieurs couches de graphène. **b** : Cartographie Raman de l'intensité de la bande G du graphène.  $I_G$  croît linéairement avec le nombre de couches. **c** : Signal de la molécule TbPC<sub>2</sub> déposée sur le graphène. Le signal Raman de la bande à  $1515 \text{ cm}^{-1}$  diminue à mesure que le nombre de couches de graphène augmente.



environ 10 à 100 molécules sous la tache laser<sup>10</sup> À ces faibles concentrations, aucun signal n'a été détecté par microscopie à force atomique.

Notons que l'exaltation du signal Raman de la molécule dépend fortement du nombre de couches de graphène, et cet effet d'exaltation diminue fortement à mesure que le nombre de couches de graphène augmente, comme l'illustre la figure 3.7. Au delà d'une dizaine de couches, l'exaltation du signal Raman de TbPC<sub>2</sub> est inexistante. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'un phénomène de transfert de charge entre la molécule et le graphène (qui serait écranté si le nombre de couches augmente).

Pour confirmer l'hypothèse du mécanisme d'exaltation par un transfert de charge entre le graphène et l'aimant moléculaire, nous avons enregistré la fréquence de la bande G ( $\nu_G$ ) du graphène en fonction de la concentration de molécules. Comme je l'ai mentionné au §1.5, la fréquence du mode G  $\nu_G$  dépend de la position du niveau de Fermi du graphène, ce qui permet de relier la variation  $\Delta\nu_G$  à  $\Delta\epsilon_F$ . Nous avons fait l'hypothèse qu'à très faible concentration de molécules ( $10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ ), la mesure de  $\nu_G$  correspond à du graphène non dopé par la présence des molécules (à l'exception d'un dopage initial de la feuille de graphène exfoliée). La figure 3.8 a montre l'évolution de la fréquence de la bande G  $\nu_G$  avec la concentration en molécules, reliée au décalage du niveau de Fermi correspondant, en se référant aux travaux cités en [102, 260, 293]. Un dopage initial du graphène, correspondant à plusieurs centaines de meV, conduit à ce que  $\nu_G$  décroît à mesure qu'on augmente la concentration en molécules (cf. §1.5). La diminution logarithmique observée pour  $\nu_G(C)$  suggère que le transfert de charge ne se produit principalement qu'entre la première couche de molécules et le graphène. Ce décalage en fréquence de la bande G à de fortes concentrations a

10. La détermination du nombre de molécules sous la tache laser repose sur deux hypothèses : i) une monocouche complète de molécules est obtenue pour  $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  (concentration de saturation, pour des concentrations plus fortes, on observe une rupture de pente dans l'évolution de l'intensité Raman), ii) la densité de molécules sur le graphène est linéaire avec la concentration de la solution. Ainsi, en diluant de  $10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$  à  $10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ , on divise par 1000 la densité de molécules (encombrement  $\sim 0.5 \text{ nm}$ ), ce qui permet de remonter au nombre de molécule sous la tache laser.

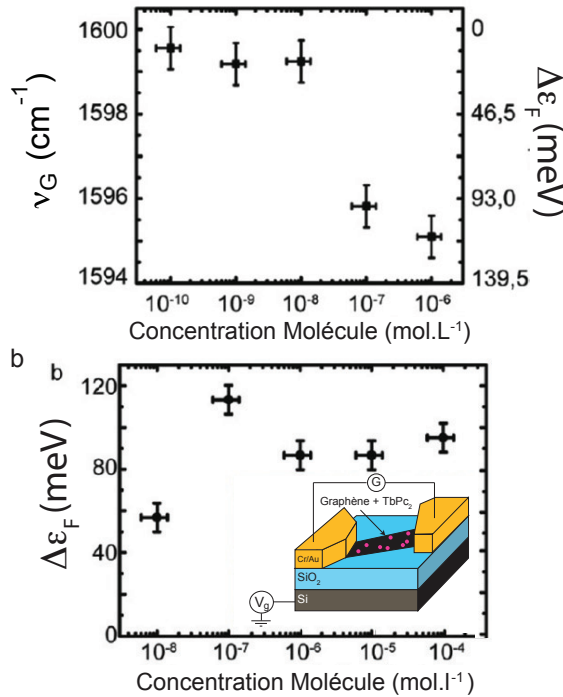


FIGURE 3.8: *Mise en évidence du transfert de charge entre le TbPc<sub>2</sub> et le graphène. a* : Evolution de la fréquence de la bande G du graphène ( $\nu_G$ ) en fonction de la concentration de molécules déposées. La concentration de molécules augmentant,  $\nu_G$  diminue, traduisant un transfert de charge de la molécule à la feuille de graphène. Sur l'axe de droite est représentée la variation du niveau de Fermi correspondante, selon les travaux cités en référence [293]. Les données présentées en a et b ont été obtenues sur deux échantillons différents.

été systématiquement observé, et correspond à un transfert de charge de l'ordre de  $10^{12}$  e.cm<sup>-2</sup>. De façon à exclure tout autre effet pouvant faire varier la fréquence de la bande G, nous avons mesuré les propriétés électroniques de transistors hybrides graphène/TbPc<sub>2</sub> à effet de champ (cf. schéma à la figure 3.8 b). En mesurant la caractéristique de transfert<sup>11</sup> du transistor hybride, il est possible de connaître le décalage du niveau de Fermi en mesurant la tension de grille nécessaire pour minimiser la conductance du transistor. Connaissant la géométrie exacte du transistor, nous avons extrait le décalage du niveau de Fermi  $\Delta\epsilon_F$  en fonction de la concentration en molécules (cf. figure 3.8 b). L'augmentation du décalage du niveau de Fermi de l'ordre de 100 meV pour  $C = 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> est cohérent avec le décalage de  $\Delta\epsilon_F$  mesuré par spectroscopie Raman, ce qui confirme un transfert de charge entre les molécules déposées et le graphène. De plus, à mesure que la concentration en molécules augmente, aucune variation importante de la mobilité électronique du graphène n'est observée<sup>12</sup>, ce qui indique que la présence des molécules perturbe peu le transport au travers du graphène.

11. On mesure la conductance différentielle du système hybride  $dI/dU_{ds}$  en fonction de la valeur de la grille arrière qui module le niveau de Fermi. Les courbes obtenues (présentées à la figure 5 de la référence [180]) montrent une forme en V centrée autour du point de Dirac. La conductance du graphène est alors minimale au point de Dirac (seul point commun dans l'espace réciproque des bandes électroniques de valence et de conduction). La valeur de la tension de grille nécessaire pour minimiser la conductance représente le dopage initial de la feuille de graphène.

12. La mobilité électronique  $\mu$  relie la vitesse des porteurs de charges  $v$  à un champ électrique appliqué  $E$  :  $v = \mu E$ . On peut également relier  $\mu$  à la densité de porteurs de charges  $n$ , à la charge d'un électron  $e$  et à la conductivité électronique  $\sigma_e$  :  $\mu = \sigma_e/ne$ . Dans le cas de cette expérience  $\mu = 2000\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

### Graphène-TbPc<sub>2</sub> : exaltation et haute sensibilité Raman

- La molécule magnétique TbPc<sub>2</sub> reste intacte une fois déposée sur le graphène.
- Le signal Raman d'une molécule déposée à la surface (couplage dipolaire) du graphène est exalté tandis que ce n'est pas le cas sur la silice ou sur du graphite. Cela indique que le graphène est un substrat idéal pour exalter le signal Raman et que l'accroche de la molécule est sélective à la surface du graphène.
- Cette exaltation du signal Raman d'objets déposés à la surface du graphène offre une technique optique non invasive pour caractériser la présence de molécules (y compris à faible concentration).
- Le mécanisme avancé responsable de l'exaltation Raman du signal de la molécule repose sur un transfert de charge de la molécule au graphène. Ce transfert de charge a été mis en évidence par spectroscopie Raman et confirmé par une mesure de transport électronique.

### 3.1.2 Interaction d'une molécule magnétique avec une feuille de graphène : approche *ab initio*

J'ai présenté à la section précédente la possibilité de déposer, et de caractériser par spectroscopie Raman une molécule magnétique décorant une membrane de graphène. Ces travaux expérimentaux (complétés par une étude théorique) confirment notamment l'accroche sélective de cette molécule magnétique sur le graphène. À présent, intéressons-nous aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques de ce système hybride<sup>13</sup>.

Ces propriétés peuvent être déterminées théoriquement dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>14</sup>. Cette approche *ab initio* détermine les fonctions d'ondes électroniques  $\varphi$  du système hybride afin de comprendre l'origine et les conséquences de l'hybridation. Par exemple, nous allons voir qu'il existe des fonctions d'ondes délocalisées sur le graphène et la molécule, traduisant ainsi l'interaction dans le système hybride. Pour comparer au transfert de charge observé expérimentalement (cf. §3.1.1), il est intéressant d'analyser théoriquement le transfert de charge entre la molécule déposée et le graphène.

L'implantation du calcul se fait dans la base des ondes planes. C'est-à-dire que chaque fonction d'onde électronique  $|\varphi_{i,s}\rangle$  ( $i$  réfère au  $i^{eme}$  électron et  $s$ , à son spin) est exprimée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $|\phi_{\ell,m}^\beta\rangle$  ( $\ell, m$  nombres quantiques angulaire et orbital) des atomes ( $\beta$ ) du système hybride :

$$|\varphi_{i,s}\rangle = \underbrace{\sum_{\ell,m}^{\beta \in G} c_{\ell,m}^\beta |\phi_{\ell,m}^\beta\rangle}_{\text{atomes du graphene (G)}} + \underbrace{\sum_{\ell,m}^{\beta' \in M} c_{\ell,m}^{\beta'} |\phi_{\ell,m}^{\beta'}\rangle}_{\text{atomes de FeTPA}_4 \text{ (M)}} \quad (3.1)$$

13. Ces travaux théoriques ont été initiés lors de mon stage de master (2009). J'ai effectué les calculs présentés ici durant ma première année de thèse [237], en étroite collaboration avec Paola Gava et Marco Saitta (IMPMC-Paris 6).

14. On trouvera une présentation de ces approches dites *ab initio* ou "premiers principes" à la référence [25] et une brève introduction à l'annexe E. Le code utilisé est Quantum ESPRESSO [24] et utilise des pseudopotentiels pour décrire le potentiel formé par un atome écranté par les électrons de coeur.

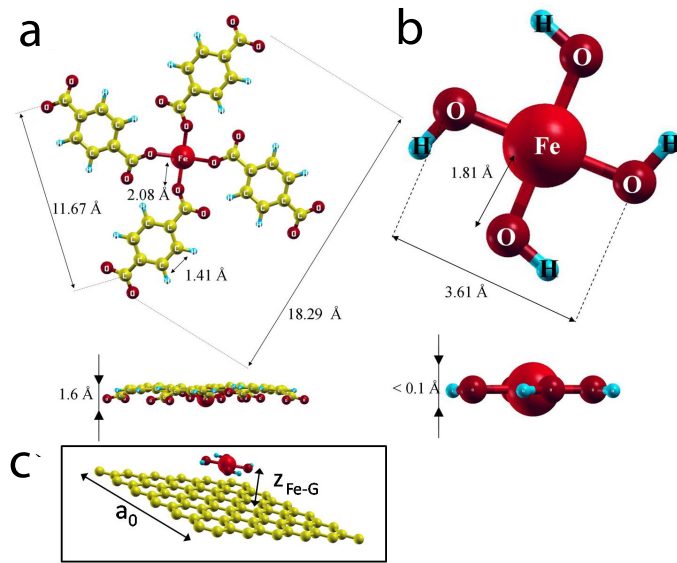


FIGURE 3.9: *Modélisation d'un système hybride graphène-molécule magnétique.* Structure d'une molécule magnétique réelle (a) et du modèle utilisé dans nos calculs (b). Le système hybride est représenté en (c).

Certaines fonctions d'ondes du système hybride ne sont pas localisées sur le graphène (*i.e.*  $c_{\ell,m}^{\beta} = 0 \quad \forall \beta$ ), tandis que d'autres sont propres au graphène (*i.e.*  $c_{\ell,m}^{\beta'} = 0 \quad \forall \beta'$ ). Ce sont les fonctions d'ondes *délocalisées* à la fois sur la molécule et le graphène qui nous intéressent ici car elles représentent *l'interaction au sein du système hybride*.

En projetant  $\varphi_{i,s}$  sur les orbitales atomiques ( $n, \ell$ ) d'un atome  $\beta$ , il est possible de déterminer la distribution de charge électronique  $n^{\beta}$  sur l'atome  $\beta$  par exemple :

$$n^{\beta} = \sum_{i,\ell,m,s=\uparrow,\downarrow} \left| \langle \phi_{\ell,m}^{\beta} | \varphi_{i,s} \rangle \right|^2 \quad (3.2)$$

Le système hybride graphène-molécule magnétique que j'introduis ici diffère du système présenté auparavant (§3.1.1). La molécule magnétique est constituée d'un atome de Fer lié à quatre groupes d'acide tetraphtalique (TPA) (cf. figure 3.9 a et s'inspire des travaux de Gambardella *et al.* [110]). La molécule de Fe-TPA<sub>4</sub> est difficile à modéliser *via* la DFT en raison du grand nombre d'atomes qui la composent, et en particulier de la grande taille de la supercellule de graphène nécessaire. Nous avons donc choisi de modéliser cette molécule magnétique par une molécule-test simple, Fe(OH)<sub>4</sub> (cf. figure 3.9 b), dont nous avons vérifié que les propriétés électroniques et magnétiques de l'atome de Fer central sont similaires à celles de la molécule FeTPA<sub>4</sub>. Ainsi, nous avons calculé une variation de 10% de la valeur de la polarisation de spin,  $\Delta n = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$  (cf. équation (3.2)), entre la molécule réelle et la molécule test ( $3.59 \mu_B$  contre  $3.94 \mu_B$ , respectivement). De plus, nous avons vérifié que la charge électronique associée aux atomes communs aux deux molécules (Fe, O) sont similaires, ce qui permet raisonnablement d'extrapoler un comportement très similaire de ces deux molécules une fois déposées sur la feuille de graphène.

Nos résultats indiquent que i) l'accroche de la molécule sur le graphène est favorable ( $E_{\text{graphene+molecule}} - E_{\text{graphene}} - E_{\text{molecule}} < 0$ ) et que ii) la configuration d'équilibre corres-

pond à l'atome de Fer central situé à la verticale d'un atome de carbone ( $z_{Fe-C}^{eq} = 4.1 \text{ \AA}$ )<sup>15</sup>. Nous avons également pu quantifier le transfert de charge entre le graphène et la molécule : une charge de 0.63 e a été transférée du graphène à la molécule. Ce résultat important supporte l'observation expérimentale d'un transfert de charge au sein du système hybride graphène+molécule magnétique en interaction dipolaire (cf. §3.1.1). Cette valeur de 0.63e correspondrait à une variation de la densité surfacique de charge dans le graphène de l'ordre de  $-3.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , ce qui est cohérent<sup>16</sup> avec les résultats présentés au §3.1.1.

Concernant les propriétés magnétiques de ce système hybride, nous avons déterminé que la valeur de l'aimantation est de  $3.34 \mu_B$  pour le système hybride contre  $3.94 \mu_B$  pour la molécule isolée. La différence de polarisation de spin de  $0.6 \mu_B$  indique que l'interaction entre la molécule et le graphène a généré 0.6 électrons appariés, ce qui est cohérent avec le transfert de charge de 0.63e observé à l'issue de ces calculs. Une singularité dans la différence entre la PDOS<sup>17</sup> de haut spin et de bas spin ( $PDOS_{\uparrow} - PDOS_{\downarrow}$ ) apparaît autour de 2 eV en dessous du niveau de Fermi, indiquant que la densité de spin haut et bas n'est plus équivalente dans cette gamme d'énergie (cf. figure 3.10 a). Notons que cette différence est perçue pour des atomes de carbone situés à une distance d'environ 5 Å de l'atome situé à la verticale du centre ferrique de la molécule (NB. 5<sup>eme</sup> voisin  $\sim 5 \text{ \AA}$ ). Ce rayon d'action "magnétique" de la molécule sur le graphène est cohérent avec le rayon d'action "mécanique", déterminé en analysant la position des atomes de carbone variant légèrement dans un plan perpendiculaire au graphène à cause de la présence de la molécule (données présentées à la figure 2 de la référence [237]).

De façon à comprendre et à quantifier l'interaction dans ce système hybride, nous avons analysé les fonctions d'ondes électroniques délocalisées sur l'ensemble du système hybride, ce qui, d'après l'équation (3.1), revient à considérer les cas où  $c_{\ell,m}^{\beta'} \neq 0 \forall \beta'$  et  $c_{\ell,m}^{\beta} \neq 0 \forall \beta$ . On quantifie l'interaction entre le graphène et la molécule en mesurant le rapport  $\zeta = c_{\ell,m}^{\beta'}/c_{\ell,m}^{\beta}$  : si  $\zeta \ll (\gg) 1$ , on considère que cet état électronique est localisé sur le graphène (la molécule), tandis que si  $\zeta \sim 1$ , cet état électronique est délocalisé sur le système hybride. Notamment, on observe un état de haut spin pour lequel  $\zeta \sim 1$  se situant 2.4 eV en dessous du niveau de Fermi (gamme d'énergie où l'on observe une singularité dans la PDOS (cf. figure 3.10 a)) et qui correspond au chevauchement entre l'orbitale  $3d_{z^2}$  de l'atome de Fer et l'orbitale  $2p_z$  de l'atome de carbone situé immédiatement en dessous. De plus, c'est le seul état présent pour lequel  $\zeta \sim 1$  a une contribution de l'atome de Fer. Ce résultat important montre que l'aimantation induite dans le graphène par la présence de la molécule trouve son origine dans l'interaction entre une seule orbitale du fer et l'orbitale  $\pi$  du carbone situé en dessous. D'après ces conclusions, on s'attend à un excès de charges haut spin sous la molécule, au centre d'une couronne de charge bas spin de 5 Å de rayon. Cette hypothèse est confirmée par la distribution spatiale de l'aimantation présentée à la figure 3.10 b.

En résumé, cette étude théorique confirme le transfert de charge observé expérimentalement entre une molécule déposée et la membrane de graphène, et analyse également le rôle joué par

15. Il est connu que les calculs DFT *ab initio* ne rendent pas bien compte des forces de Van der Waals, ce qui implique que la distance d'équilibre déterminée est vraisemblablement surévaluée. Le cas le plus flagrant est l'espacement entre les couches de graphène dans un calcul DFT d'une structure graphitique dont la valeur expérimentalement mesurée vaut 3.35 Å tandis qu'un calcul DFT indique souvent plus de 5 Å. Nous allons donc comparer les résultats obtenus pour  $z_{Fe-C}^{eq} = 4.1 \text{ \AA}$  avec ceux obtenus pour une plus faible distance :  $z_{Fe-C} = 3.1 \text{ \AA}$ .

16. Cette valeur de la variation de densité surfacique diffère d'un ordre de grandeur avec ce que nous avons observé expérimentalement au §3.1.1. La principale raison de cet écart correspond à la différence des molécules déposées.

17. La PDOS est la densité d'états électroniques de spin projetée sur les orbitales  $\pi$  (i.e.  $2p_z$ ) des atomes du graphène.

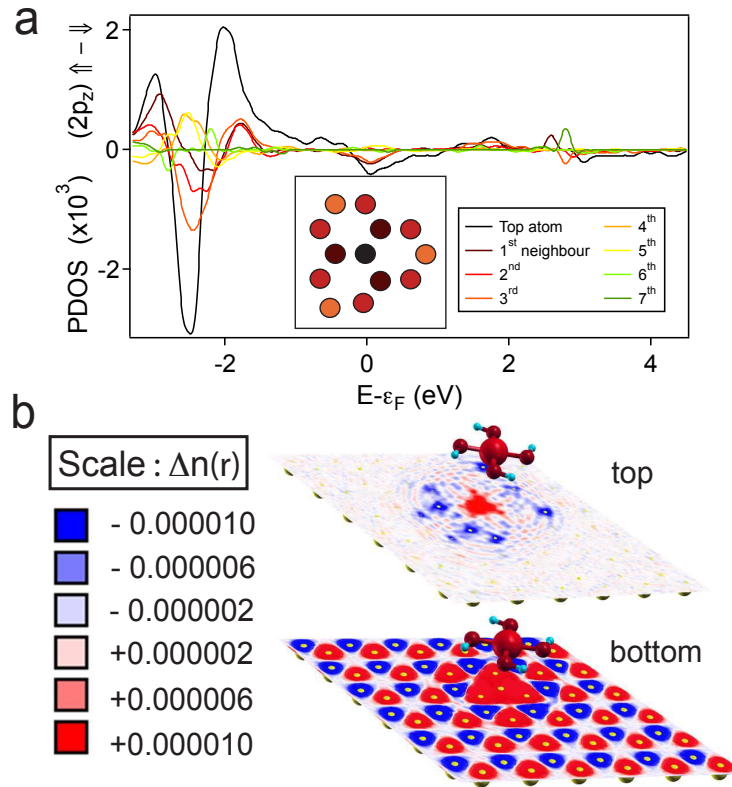


FIGURE 3.10: *Rayon d'interaction de la molécule magnétique sur le graphène.* **a** : Différence entre la densité d'états (DOS) de spin haut et bas du système hybride en fonction de la distance au point d'ancrage de la molécule magnétique (rang de voisinage). La DOS est projetée sur les orbitales atomiques  $2p_z$ . **b** : Distribution spatiale de l'aimantation définie comme  $\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r})_{\uparrow} - n(\vec{r})_{\downarrow}$ . Les deux représentations correspondent à une distance d'équilibre entre la molécule et le plan de graphène de 4.1 Å (haut) et 3.1 Å (bas).

ce transfert de charge sur l'aimantation induite dans la feuille de graphène. Une perspective de ce travail est la polarisation en spin d'un courant électronique circulant dans une membrane de graphène décorée de telles molécules magnétiques [55].

#### Système hybride graphène- $\text{Fe}(\text{OH})_4$ : étude *ab initio*

- L'interaction dans le système hybride a des conséquences structurales (déformation du graphène), électroniques (transfert de charge) et magnétiques (aimantation induite dans le graphène).
- Dans le cas étudié par DFT, nous observons un état électronique de spin haut du système qui correspond au recouvrement des orbitales  $3d_{z^2}$  de l'atome de Fer et  $2p_z$  de l'atome de carbone situé immédiatement en dessous. Cet état électronique décrit l'interaction majeure entre la molécule magnétique et le graphène.

## 3.2 Une plateforme interférométrique pour la détection de molécules

J'ai présenté le graphène comme un substrat idéal pour caractériser par spectroscopie Raman des objets déposés à sa surface, mais également pour combiner les propriétés du graphène à celles d'objets adsorbés (système hybride). En couplant un tel système hybride à une cavité optique



comme décrite au §2.2, on définit alors une plateforme interférométrique ajustable à base de graphène. Analysons à présent la réponse Raman d'un tel système.

### 3.2.1 Franges de Fizeau des raies Raman

#### Modulation de l'intensité Raman le long de la membrane

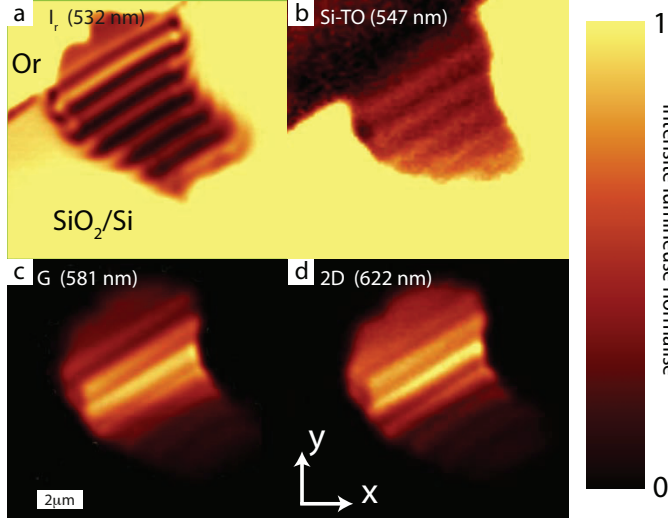


FIGURE 3.11: *Franges de Fizeau pour les modes Raman du graphène multicouche.* Cartographies Raman Stokes obtenues grâce aux procédés de cartographie optique détaillés au deuxième chapitre en filtrant le pic élastique du laser (a), la bande Raman du silicium (b), la bande G (c) et 2D (d) de la membrane. Pour chacune de ces bandes Raman, la longueur d'onde du photon émis à l'issue d'un processus Raman est précisée.  $\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$ .

Lorsque la membrane suspendue de graphène multicouche est illuminée en lumière blanche ou monochromatique, des franges de Fizeau sont systématiquement observées en collectant la réponse élastique (*i.e.* la lumière réfléchie mesurée par une caméra). Dès lors qu'on place un filtre optique bloquant la lumière élastiquement réfléchie ou diffusée, on observe alors des franges de Fizeau associées à chaque mode Raman<sup>18</sup> de la membrane ou du silicium, comme l'illustre la figure 3.11. La figure 3.11 rassemble des cartographies Raman obtenues dans le plan du substrat et illustrant que l'intensité Raman est modulée le long de la membrane.

D'après l'équation de l'intensité lumineuse à la surface de cette cavité optique (2.24), on considère que le gain optique Raman ( $g_{opt}^{Ra}$ ) à une puissance laser constante<sup>19</sup> s'écrit :

$$g_{opt}^{Ra}[\rho] = \frac{I_{Ra}[\rho]}{I_{Ra}^0} = \underbrace{\frac{\Omega_1}{4\pi}}_{\text{fig. 3.12a}} + \underbrace{\frac{\Omega_2}{4\pi} \left[ \frac{\mathcal{F}}{2} (1 - \cos \phi_{Ra}^0[\rho]) \right]}_{\text{fig. 3.12b}} \quad (3.4)$$

18. Rappelons qu'une diffusion Raman à un phonon d'énergie  $\hbar\omega_{ph,opt}$ , est un processus de diffusion inélastique de la lumière : le photon incident a une longueur d'onde  $\lambda_0$  tandis que le photon diffusé a une longueur d'onde  $\lambda_{ph} \neq \lambda_0$ . La différence d'énergie correspond à celle du phonon absorbé ou émis. Le décalage Raman  $\Delta\omega$ , exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , est donc une fonction croissante de  $\lambda_{ph}$  et s'écrit :

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{ph}} \right) 10^{-2} \quad (3.3)$$

Notons l'ambiguïté de cette notation : plus le décalage Raman augmente, et plus la longueur d'onde du photon diffusé augmente. L'énergie du phonon en jeu dans une diffusion Raman est égale à la valeur absolue du décalage Raman :  $\hbar\omega_{ph,opt}(\text{eV}) = \eta |\Delta\nu|$  où  $\eta = 0.123 \text{ meV}\cdot\text{cm}^{-1}$  est un coefficient de conversion.

19. Cette hypothèse idéale considère un éclairage homogène de la membrane. Or, nous verrons par la suite qu'il faut également tenir compte de la modulation interférométrique de la puissance laser.

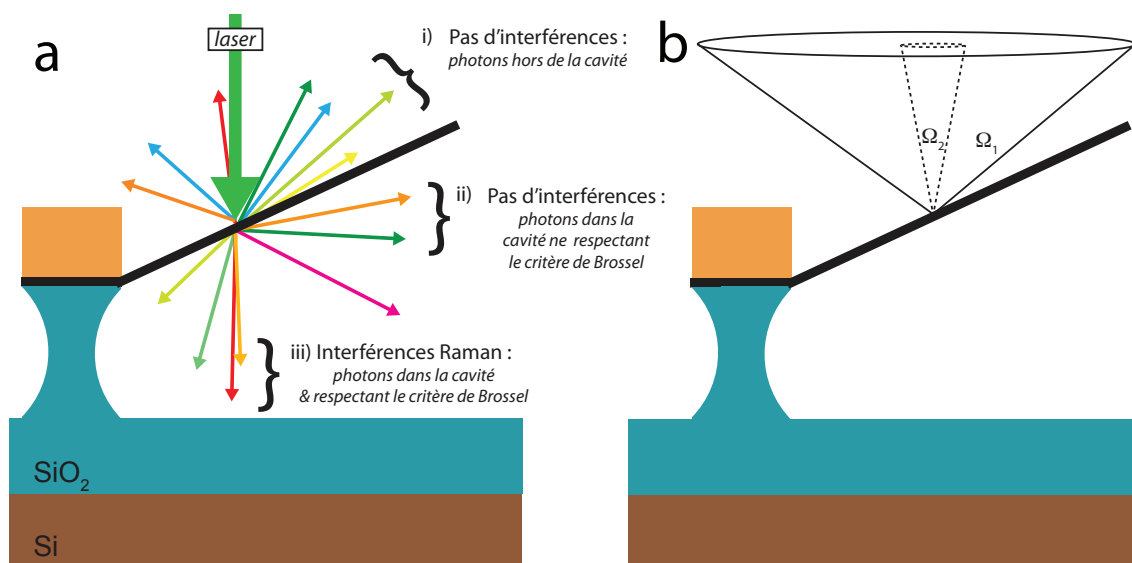


FIGURE 3.12: *Schéma de principe de la diffusion inélastique (Raman) dans une cavité optique en coin d'air.* Dans l'hypothèse isotrope de la diffusion Raman, les photons diffusés se propagent dans toutes les directions et la source lumineuse est localisée dans la membrane de graphène multicouche. **a** : i) Ces photons seront collectés (en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif) mais n'interfèrent pas avec un photon réfléchi dans le coin d'air (sauf si le photon réfléchi respecte le critère de Brossel cf. §2.2.1). ii) Ces photons ne seront pas collectés par l'objectif. iii) Photons respectant le critère de Brossel et se réfléchissant dans la cavité : ils participent à une interférence optique. **b** : Parmi tous les photons collectés (trait plein), seule une fraction respecte le critère de Brossel et participe au phénomène d'interférence (trait pointillés).

où  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  sont les angles solides de collections de la lumière (cf. figure 3.12 **b**) pour le cas des photons directement collectés (n'ayant subi aucune réflexion) et les photons réfléchis dans la cavité (interférence),  $\mathcal{F}$  la finesse de la cavité définie à l'équation (2.15) et  $\phi_{Ra}^0[\rho]$  le déphasage entre deux faisceaux diffusés de longueur d'onde  $\lambda_{ph}$ .

- Le premier terme de l'équation (3.4) est la contribution des photons diffusés n'ayant subi aucune réflexion avant d'être collectés. Ce terme est indépendant de la position de long de la membrane et dépend de l'ouverture numérique (NA) de l'objectif utilisé car  $\Omega_1$  augmente avec NA :

$$\Omega_1 = 2\pi(1 - \cos\theta_1) \quad ; \quad \theta_1 = \sin^{-1} \text{NA} \quad (3.5)$$

Dans le cadre d'une diffusion Raman isotrope (et NA=0.95), l'angle solide rapporté à une sphère vaut  $\frac{\Omega_1}{4\pi} \sim 34\%$ .

- Le second terme de l'équation (3.4) est la contribution de l'exaltation interférentielle du signal Raman. Ces interférences à ondes multiples obéissent au critère de Brossel (cf. eq. (2.23)) définissant l'ordre d'interférence maximal dans un coin d'air avant que la position du photon transmis sur la membrane ne se soit décalée d'une distance supérieure à la taille de la tache laser. Ce critère s'exprime en terme d'angle limite  $\theta_2$  entre l'axe vertical et le faisceau diffusé dans la cavité. Le cône de collection des faisceaux ayant interféré dans la cavité est défini par l'angle solide  $\Omega_2$  (cf. figure 3.12), qui s'évalue par un calcul à deux ondes réfléchies de longueur d'onde<sup>20</sup>  $\lambda_{ph}$  :

$$\Omega_2 = 2\pi(1 - \cos\theta_2) \quad ; \quad \theta_2 = \tan^{-1} \left( \frac{\lambda_{ph}}{4h_0} \right) \quad (3.6)$$

$\Omega_2$  dépend de l'épaisseur du coin d'air  $h_0$  et donc de la distance à la charnière : près de la charnière ( $h_0 \sim 180$  nm,  $\alpha = 12^\circ$ ) l'angle de collection est important  $\frac{\Omega_2}{4\pi} \sim 11\%$ , tandis qu'à  $5 \mu\text{m}$  de la charnière<sup>21</sup> ( $h_0 \sim 1.2 \mu\text{m}$ ) :  $\frac{\Omega_2}{4\pi} \sim 0.3\%$ .

L'expression établie à l'équation (3.4) est valable pour une puissance du laser donnée et constante le long de la membrane. Or, nous avons vu (cf. §2.2.1) que les effets d'interférences ont pour conséquence de moduler l'intensité du laser le long de la membrane, donc en fonction de la coordonnée  $\rho$  (cf. figure 2.5), ce qui revient à considérer une puissance  $P_{laser}$  effective modulée le long de la membrane. L'intensité Raman  $I_{Raman}^0$  dépendant linéairement de la puissance laser  $P_{laser}$  :

$$\begin{aligned} I_{Ra}^0[\rho] &= \mathcal{I}_{Ra}^0 P_{laser}[\rho] \\ &= \mathcal{I}_{Ra}^0 P_{laser}^0 \left[ \frac{\mathcal{F}}{2} (1 - \cos \phi_{laser}[\rho]) \right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

où  $\mathcal{I}_{Ra}^0$  est l'amplitude du signal Raman par unité de puissance laser<sup>22</sup>. Dans les expressions (3.4) et (3.7),  $\phi_{laser}[\rho]$  et  $\phi_{Ra}^0[\rho]$  correspondent au déphasage des franges de Fizeau associées au laser et

20.  $\lambda_{ph}$  est la longueur d'onde du photon diffusé ( $\sim 581$  nm pour le mode G pompé avec un laser à 532 nm).

21. Pour un objectif de faible ouverture numérique,  $\Omega_1 \sim \Omega_2$ , mais la tache laser est plus étendue (limite de diffraction plus grande). Près de la charnière (ou apex), on retrouve  $\Omega_1 \sim \Omega_2$ . En résumé, la contribution interférentielle à l'intensité Raman collectée est plus forte si l'on est près de la charnière et si l'ouverture numérique est faible (à condition que cet objectif permette tout de même de séparer deux franges l'une de l'autre).

22. Rappelons que  $\mathcal{I}_{Ra}^0$  dépend de l'énergie du laser dans le cas d'un processus Raman résonnant, comme discuté au §1.1.5.

à un mode Raman, et ce indépendamment de la puissance laser. On écrit pour simplifier :

$$\phi_{laser}[\rho] = \frac{2\pi}{i_{laser}}\rho \quad ; \quad \phi_{Ra}^0[\rho] = \frac{2\pi}{i_{Ra}^0}\rho \quad (3.8)$$

avec  $i_{laser}$  et  $i_{Ra}$  l'interfrange associée aux interférences du laser et d'un mode Raman. Notons que pour le mode G,  $\frac{i_G^0}{i_{laser}} = 1.1$ . En combinant les équations (3.7) et (3.8) on ré-écrit l'équation (3.4) en tenant compte de la modulation spatiale de la puissance effective :

$$I_{Ra}[\rho] = \frac{\mathcal{F}\mathcal{I}_{Ra}^0}{8\pi} \left\{ \Omega_1 \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{i_{laser}}\rho\right) \right] + \frac{\Omega_2\mathcal{F}}{2} \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{i_{laser}}\rho\right) \right] \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{i_{Ra}^0}\rho\right) \right] \right\} \quad (3.9)$$

Quelques remarques s'imposent concernant ce résultat :

- La périodicité du signal Raman dépend de i) la périodicité propre des *photons diffusés par le processus Raman* (de longueur d'onde  $\lambda_{ph}$ ) et de ii) la périodicité propre des *photons émis par le laser* ( $\lambda_{laser}$ ). On définit alors trois valeurs :
  - $i_{Ra}$ , l'interfrange des franges Raman mesurées dont l'expression dépend de la longueur d'onde du laser et du photon diffusé (cf. équation (3.11))
  - $i_{Ra}^0 = \frac{\lambda_{ph}}{2\alpha n_0}$ , l'interfrange théorique des franges Raman (*ie.* l'interfrange qu'on obtiendrait pour un système éclairé uniformément avec une lumière de longueur d'onde  $\lambda_{ph}$ ).
  - $i_{laser} = \frac{\lambda_{laser}}{2\alpha n_0}$ , l'interfrange du système d'interférence des franges du laser.
- Si  $\Omega_1 \gg \frac{\Omega_2\mathcal{F}}{2}$  (terme interférentiel négligeable), la périodicité de  $I_{Ra}[\rho]$  est celle de  $P_{laser}[\rho]$  : la position des franges de Fizeau pour les modes Raman et pour les faisceaux du laser est confondue.
- Si  $\Omega_1 \ll \frac{\Omega_2\mathcal{F}}{2}$  (terme interférentiel dominant), la périodicité de  $I_{Ra}[\rho]$  est donnée par la moyenne des périodicités<sup>23</sup> des systèmes de franges associées aux photons du laser et aux photons diffusés :

$$(i_{Ra})^{-1} = \frac{1}{2} [(i_{Ra}^0)^{-1} + (i_{laser})^{-1}] \quad (3.11)$$

En extrayant le profil d'intensité Raman des cartographies présentées à la figure 3.11 (*ie.* une ligne perpendiculaire aux franges), on obtient la valeur expérimentale de l'interfrange  $i_{Ra}$  associée aux systèmes d'interférences de chaque bande Raman par une transformée de Fourier du signal. En reportant la valeur de l'interfrange  $i_{Ra}$  en fonction de la longueur d'onde, on observe une dispersion quasi-linéaire (cf. figure 3.13) correspondant au comportement suggéré à l'équation (3.11), ré-écrite comme :

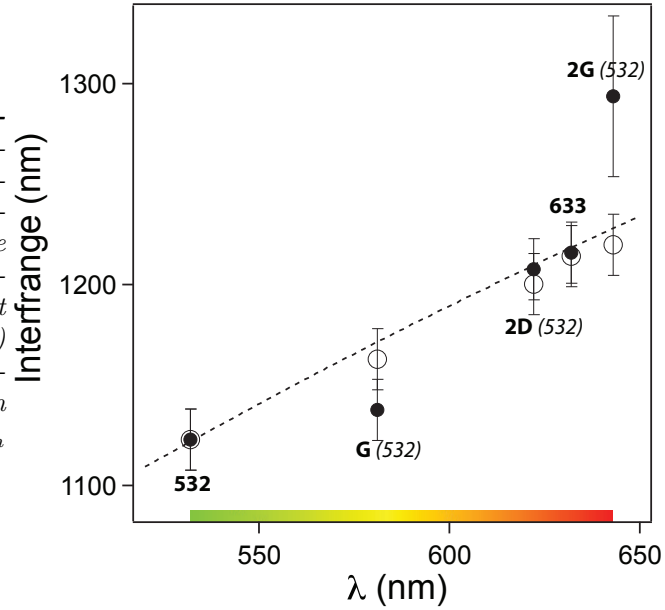
$$i_{Ra} = \frac{1}{\alpha n_0} \frac{\lambda_{ph}\lambda_{laser}}{\lambda_{ph} + \lambda_{laser}} \quad (3.12)$$

Nous avons réalisé une simulation de ces résultats à l'aide d'un logiciel de profilométrie (Nanocalc) prenant en compte les paramètres externes tels que l'indice optique du graphène multicouche, de la silice et du silicium. Les systèmes d'interférence des modes Raman sont donc indépendants et

<sup>23</sup>. En toute rigueur, ce signal est également modulé à plus grande échelle (n'a jamais été observé) et la période spatiale de cette modulation est donnée par :

$$(i_{Ra}^\infty)^{-1} = \frac{1}{2} [(i_{Ra}^0)^{-1} - (i_{laser})^{-1}] \quad (3.10)$$

FIGURE 3.13: **Interféromètre de Fizeau.** Interfrange mesurée en fonction de la longueur d'onde du photon émis à l'issue de chaque processus Raman. L'interfrange est la période spatiale du système de franges de Fizeau. Les points expérimentaux (●) sont en accord avec les points simulés (○) par Nanocalc et suivent une loi quasi-linéaire (courbe pointillée) calculée en remplaçant les valeurs de  $\lambda_{laser}$  et  $\lambda_{ph}$  dans l'équation (3.12).



conformes à la loi de dispersion de l'interfrange avec la longueur d'onde (équation (3.12)). En déplaçant le laser ou la membrane (actuation électrostatique cf. §2.1.3), l'épaisseur de la cavité est modulée. Ceci permet d'accorder la cavité optique pour maximiser un pic Raman par rapport à un autre. Cet effet, encore plus marqué si la finesse  $\mathcal{F}$  de la cavité optique est grande, offre ainsi la possibilité d'une réjection efficace de signaux Raman parasites (substrat, résidus, etc).

En résumé, l'intensité des bandes Raman est soumise à un phénomène d'interférence formant des franges de Fizeau. La modulation de l'intensité des bandes Raman (période  $i_{Ra}$ ) résulte de l'action concomitante i) d'un effet d'interférence propre à chaque photon diffusé inélastiquement (période  $i_{Ra}^0$ ) et ii) de la modulation interférentielle de l'intensité du laser (période  $i_{laser}$ ).

### Localisation des franges de Fizeau

L'une des principales différences avec les franges de Fizeau observées en lumière blanche ou monochromatique, est que la source lumineuse est à présent *localisée sur l'une ou l'autre partie du coin d'air* : c'est le cas des photons diffusés par un phonon du graphène multicouche ( $G$ ,  $2D$ ) ou du silicium ( $Si-TO$ ), ce qui soulève la question de la localisation des franges de Fizeau pour les raies Raman.

Pour répondre à cette question, nous avons analysé la réponse Raman d'une membrane dans le plan vertical ( $x,z$ ). Ce type de cartographie est présenté à la figure 3.14 **b-d**. En extrayant le profil d'intensité Raman le long d'une ligne verticale (cf. ligne en pointillés), on observe à la figure 3.14 **a** un maximum d'intensité pour les bandes Raman du graphène multicouche ( $G_{anti-S}$ ,  $G_S$ ,  $2D$ ) éloigné du maximum d'intensité pour les bandes du silicium ( $Si-TO_{anti-S}$ ,  $Si-TO_S$ ). Cet écart correspond à l'épaisseur de la cavité optique à cette position donnée : d'un côté la membrane de graphène multicouche, de l'autre, le miroir de silicium. En approfondissant, on observe des décalages du maximum d'intensité des bandes Raman associées à la membrane ( $G_{anti-S}$ ,  $G_S$  et  $2D$ ) et des bandes Raman associées au substrat ( $Si-TO_{anti-S}$ ,  $Si-TO_S$ ). En prenant arbitrairement

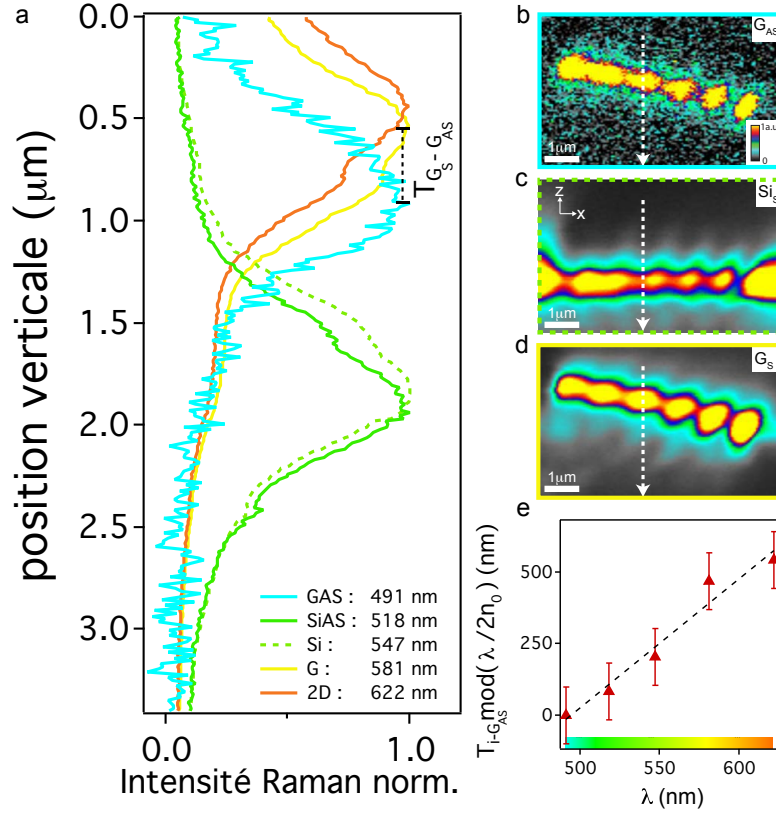


FIGURE 3.14: *Localisation des franges de Fizeau pour les modes Raman.* **a** Coupe confocale dans le plan  $(x,z)$  pour le signal des bandes Raman  $G_S, G_{AS}, 2D_S, Si-TO_S$  et  $Si-TO_{AS}$ . **b, c, d** : Cartographies Raman dans le plan  $(x,z)$  de l'intensité Raman des modes Raman indiqués. Les lignes pointillées représentent la coupe réalisée en **a**. **e** : Distance relative au sommet de la frange  $I_{G_{AS}}$  modulo  $\lambda/2n_0$ . On retrouve le comportement linéaire défini à l'équation (3.13).

comme origine la position où  $I_{G_{anti-S}}$  est maximal, on extrait le décalage vertical  $T_{i-G_{AS}}$  entre chacun des maxima associés aux différentes bandes Raman. D'après l'équation (2.20), ce décalage équivaut à :

$$T_{i-G_{AS}} = \delta h_{\lambda_i} - \delta h_{\lambda_{G-AS}} = \frac{1}{2n_0} (\lambda_i - \lambda_{G_{AS}}) \quad (3.13)$$

Pour simplifier la situation, la valeur de ce décalage est systématiquement prise à  $\lambda/2n_0$  près car l'espacement vertical entre deux franges est  $\delta h = \lambda/2n_0$  (cf. équation (2.20)). Cette projection revient à ramener les franges sur le même plan. La valeur de cet écart est tracé à la figure 3.14 **e** et suit une loi linéaire avec la longueur d'onde<sup>24</sup>. Nous pouvons donc considérer que la loi linéaire expérimentalement déterminée à la figure 3.14 **e** confirme que, même si les franges de Fizeau des raies Raman sont localisées sur l'une ou l'autre des faces de la cavité, elles répondent aux mêmes règles d'interférence définies à l'équation (3.12).

### Battement entre les franges de Fizeau

En introduction, j'ai présenté les travaux d'exaltation interférentielle du signal Raman dans des cavités de type Fabry-Pérot. L'avantage de ces cavités est de permettre une finesse élevée ainsi qu'une géométrie robuste (le graphène est supporté). Dans le cas de nos cavités à faces non-parallèles (coin d'air), l'épaisseur de la cavité croît linéairement avec la distance à la charnière,

<sup>24</sup>. La pente de la courbe obtenue ( $\sim 5$ ) se trouve être d'un ordre de grandeur supérieur à celle attendue en se référant à l'équation (3.13) ( $1/2n_0 \sim 0.5$ ) et peut être liée à un effet d'aberration chromatique venant se superposer au phénomène d'interférence. De tels effets dus à l'objectif peuvent alors devenir dominants.

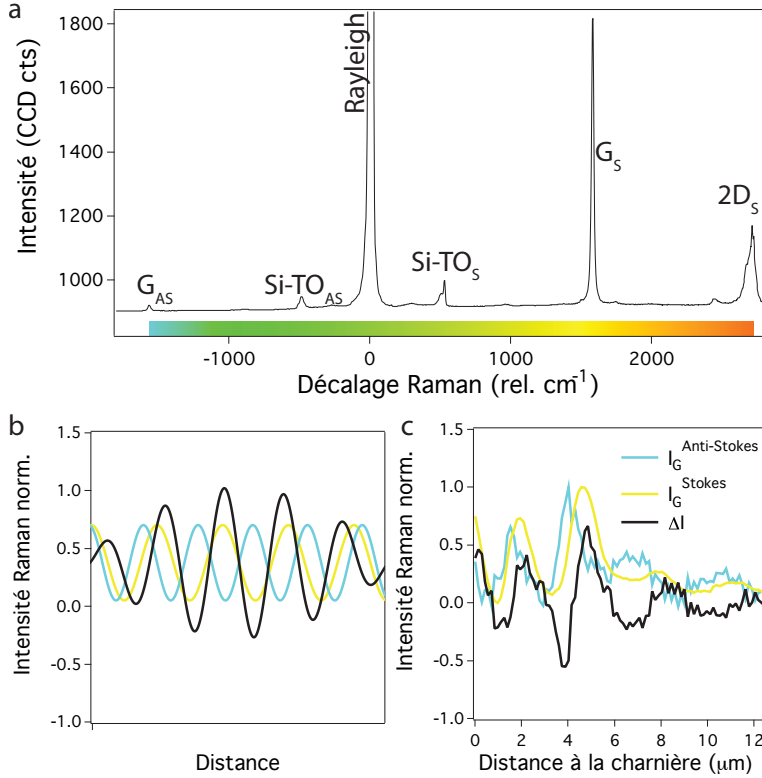


FIGURE 3.15: **Battements entre les franges Stokes et anti-Stokes.** **a** : Spectre Raman d'une membrane de graphène multicouche avec la réponse Stokes et anti-Stokes. **b** : Simulation de l'intensité de la bande Raman G Stokes (//) et anti-Stokes (//) le long d'un coin d'air. La différence des deux signaux  $\Delta I = I_{Stokes}^G - I_{anti-Stokes}^G$  est représentée en noir. **c** : données expérimentales mettant en évidence ce phénomène de battements.

permettant d'observer des phénomènes de battements entre les franges d'interférence. Ce type de phénomène est illustré à la figure 3.15. Prenons le cas des franges de Fizeau associées aux bandes G Stokes et anti-Stokes de la membrane de graphène (3.15 a). Ces deux bandes sont intéressantes par la différence importante dans les longueurs d'onde des photons  $G_S$  (581 nm) et  $G_{AS}$  (491 nm).

De façon à expliciter le phénomène de battement, j'ai tracé deux fonctions sinusoïdales de périodes légèrement différentes représentant l'intensité Raman à la surface de la membrane (cf §chap 2) pour la bande G Stokes et G anti-Stokes (cf. figure 3.15 b). La différence des deux signaux,  $\Delta I$ , correspond à une interférence entre eux et réfère à un phénomène de battement. Les données expérimentales (cf. figure 3.15 c) obtenues pour une grande membrane ( $L > 12 \mu\text{m}$ ) confirment la présence d'un effet de battement, correspondant à une interférence entre les réseaux de franges de Fizeau associés à l'intensité des bandes Raman G Stokes et G anti-Stokes. Nous avons vu précédemment (cf. §1.4.1) que le rapport des intensité Stokes et anti-Stokes est directement relié à la température du bain de phonons considérés. Il est donc primordial de prendre en considération d'éventuels effets interférentiels pouvant modifier le rapport  $I_S/I_{AS}$ , lorsqu'on souhaite extraire la température du bain de phonons de la membrane. Ce phénomène de battement interroge également sur la possibilité de refroidir localement le bain de phonons optiques du système à un endroit où le rapport  $I_{aS}/I_S$  est maximal. Cette question ouverte fait écho aux expériences de refroidissement Raman opérées sur des atomes en physique atomique, comme il sera discuté en conclusion de cette thèse [145].

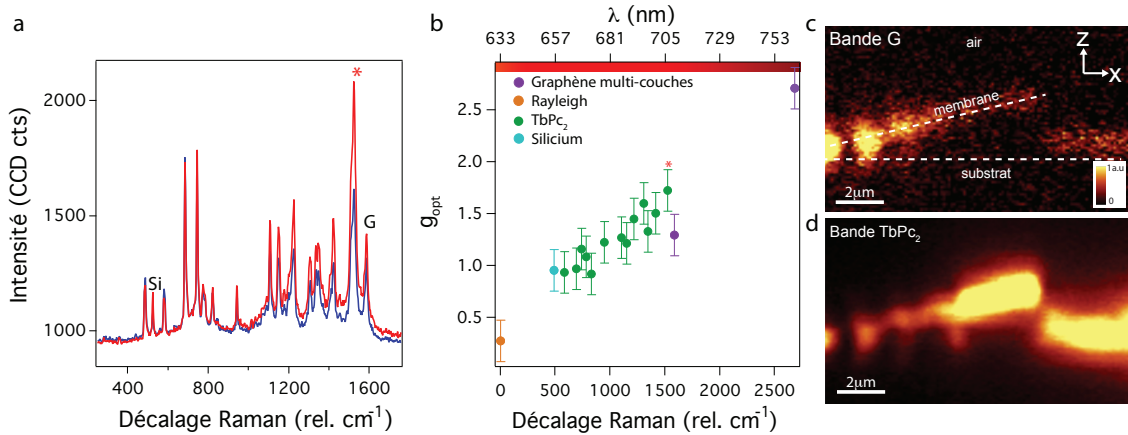


FIGURE 3.16: **Franges de Fizeau pour les modes Raman de TbPc<sub>2</sub>**. **a** : Spectre Raman d'une membrane de graphène multicouche décorée de molécules de TbPc<sub>2</sub>. Le laser est focalisé sur une frange de Fizeau pour le mode Raman 2D du graphène multicouche (//) puis à un endroit où la membrane est effondrée sur la silice (/). **b** : Gain optique  $g_{opt} = I_r/I_0$  en fonction de la longueur d'onde des photons émis à l'issue de chaque processus Raman. De façon pratique,  $g_{opt}$  est le rapport des aires d'une bande Raman mesurées sur une frange de Fizeau ( $I_r$ ) et lorsque la membrane est effondrée ( $I_0$ ). Les modes Raman de la membrane (●), du silicium (●) et de la molécule (●) sont représentés, ainsi que le pic de diffusion élastique Rayleigh (●). **c, d** : Cartographies Raman dans le plan vertical ( $x, z$ ) de l'intensité de la bande G (**c**) et de la bande du TbPc<sub>2</sub> (**d**) à  $1515 \text{ cm}^{-1}$  (repéré par \* en **a** et **b**). On voit clairement les franges de Fizeau pour chacun de ces modes. À l'extrémité libre de la membrane, la présence d'amas de molécules masque sensiblement le signal de la bande G (cf. figure 3.6).

### Exaltation interférentielle de la réponse Raman de TbPc<sub>2</sub>

Nous avons déposé des molécules<sup>25</sup> TbPc<sub>2</sub> par deux méthodes légèrement différentes de celle que j'ai décrit au §3.1.1 :

- Une goutte de la solution de TbPc<sub>2</sub> est déposée sur une membrane de graphène multicouche suspendue lorsque l'échantillon tourne à vitesse rapide ( $\sim 6000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (ang. spin drop casting). Cette méthode est simple et ne modifie pas le processus de fabrication des échantillons. La grande vitesse de rotation permet d'éviter l'effondrement de la membrane ( $\sim 90\%$  de succès).
- Entre l'étape de gravure et celle du séchage super-critique, l'échantillon est plongé dans une solution de TbPc<sub>2</sub>. Cette méthode évite d'avoir des amas de molécules (clusters) sur la surface de l'échantillon.

La caractérisation de ce système hybride est réalisée par spectroscopie Raman et, comme présenté à la figure 3.16 **a**, indique que la molécule est intacte une fois déposée sur la membrane de graphène multicouche (résultat conforme à l'étude du §3.1.1). Contrairement au cas où le graphène est parallèle au plan du substrat [141], une cartographie de notre système hybride dans le plan vertical ( $x, z$ ) révèle des franges de Fizeau pour les bandes Raman de TbPc<sub>2</sub> en plus de celles correspondant au signal Raman de la membrane (cf. figure 3.16 **c-d**).

<sup>25</sup> La synthèse des molécules a été réalisée par S. Klyatskaya et M. Ruben (Karlsruhe Institute of Technology).



En positionnant le laser sur le sommet d'une frange claire pour une bande Raman de  $\text{TbPc}_2$  (par exemple :  $1515 \text{ cm}^{-1}$ ), on enregistre un signal Raman de la molécule exalté par effet d'interférence, dont le gain dépend directement de la finesse de la cavité. De façon à quantifier ce gain optique, nous avons enregistré (cf. figure 3.16 **a**) un spectre Raman à deux positions : i) au sommet d'une frange de Fizeau (pour la bande 2D du graphène multicouche) et ii) où la membrane est effondrée sur la silice. Dans le second cas, l'épaisseur de la cavité optique est plus petite que  $\lambda/2$  pour  $\lambda \in [400; 800 \text{ nm}]$  ( $h_{\text{SiO}_2} \sim 180 \text{ nm}$ ). Le rapport des intensités Raman sur le sommet de la frange et sur la membrane effondrée est reporté à la figure 3.16 **b**. On voit que le gain optique  $g_{opt}$  défini à l'équation (3.9) est maximal pour la bande 2D, ce qui est attendu car le laser est focalisé sur une frange claire de  $I_{2D}$ <sup>26</sup>. Le gain optique correspondant à chacune des bandes Raman de la molécule, du silicium ou de la membrane suit une dispersion croissante avec la longueur d'onde associée à chacun des systèmes d'interférence<sup>27</sup>.

Le phénomène d'interférence affecte bien tous les modes Raman de la molécule puisque le gain diffère au sein même de cette forêt de pics Raman (cf. figure 3.16 **b-●**). Il devient donc possible d'exalter préférentiellement chaque modes Raman, à condition de pouvoir modifier l'épaisseur de la cavité en déplaçant le laser, ou la membrane de graphène multicouche, comme nous allons le voir dans la section suivante.

### 3.2.2 Contrôle électrostatique de la réponse Raman de la molécule

La réponse Raman de la molécule  $\text{TbPc}_2$  est soumise à un phénomène d'interférence. En appliquant une force électrostatique, l'épaisseur de la cavité - et donc la position des franges de  $I_{\text{TbPc}_2}$  - est modulée. Ceci offre non seulement la possibilité d'accorder simplement la cavité pour maximiser le signal Raman de la molécule, mais permet également une détection Raman synchrone (type lock-in) de ce signal Raman, augmentant considérablement la sensibilité de la mesure.

Je précise ici que le moyen d'actuation est identique à celui détaillé au §2.1.3 : un potentiel oscillant est appliqué sur la membrane, tandis que l'électrode de grille est mise à la masse (comme le rappelle le schéma en encart de la figure 3.17 **b**). Si la modulation est un signal triangulaire, on détecte systématiquement une réponse en forme de festons (cf. figure 2.19) de la lumière réfléchie sur la membrane. On observe exactement le même genre de comportement pour la lumière diffusée à l'issue d'un processus Raman, comme le montrent les courbes mesurées pour de faibles amplitudes d'excitation  $\delta V < 6 \text{ V}$  (cf. figure 3.17 **a**). Lorsqu'on augmente progressivement  $\delta V$ , l'épaisseur de la cavité diminue d'une distance parfois de l'ordre de  $\delta h = \lambda/2n_0$ , ce qui se traduit par le passage d'une frange de Fizeau. La trace temporelle de l'intensité Raman du mode  $\text{TbPc}_2(1515 \text{ cm}^{-1})$  est reportée en fonction de la tension appliquée et comparée au signal Raman mesuré sur une membrane effondrée immobile (cf. figure 3.17 **b**). Le gain optique est maximal quand l'épaisseur de la cavité a été ajustée afin d'avoir une frange claire pour le mode Raman de la molécule (dans ce cas, pour environ  $6 \text{ V}$ ).

26. Le gain relativement faible obtenu ( $g_{opt}^{2D} \sim 2.7$ ) est lié à la faible finesse de cette cavité.

27. En réalité, cette dispersion est croissante uniquement parce que le laser a été positionné sur une frange claire pour la bande 2D (la longueur d'onde correspondante est la plus haute mesurée). En positionnant le laser sur le sommet d'une autre frange de Fizeau (*i.e.* pour un autre mode Raman de longueur d'onde  $\lambda_i$ ), la fonction  $g_{opt}(\lambda)$  atteint un maximum pour  $\lambda_i$  (données non présentées).

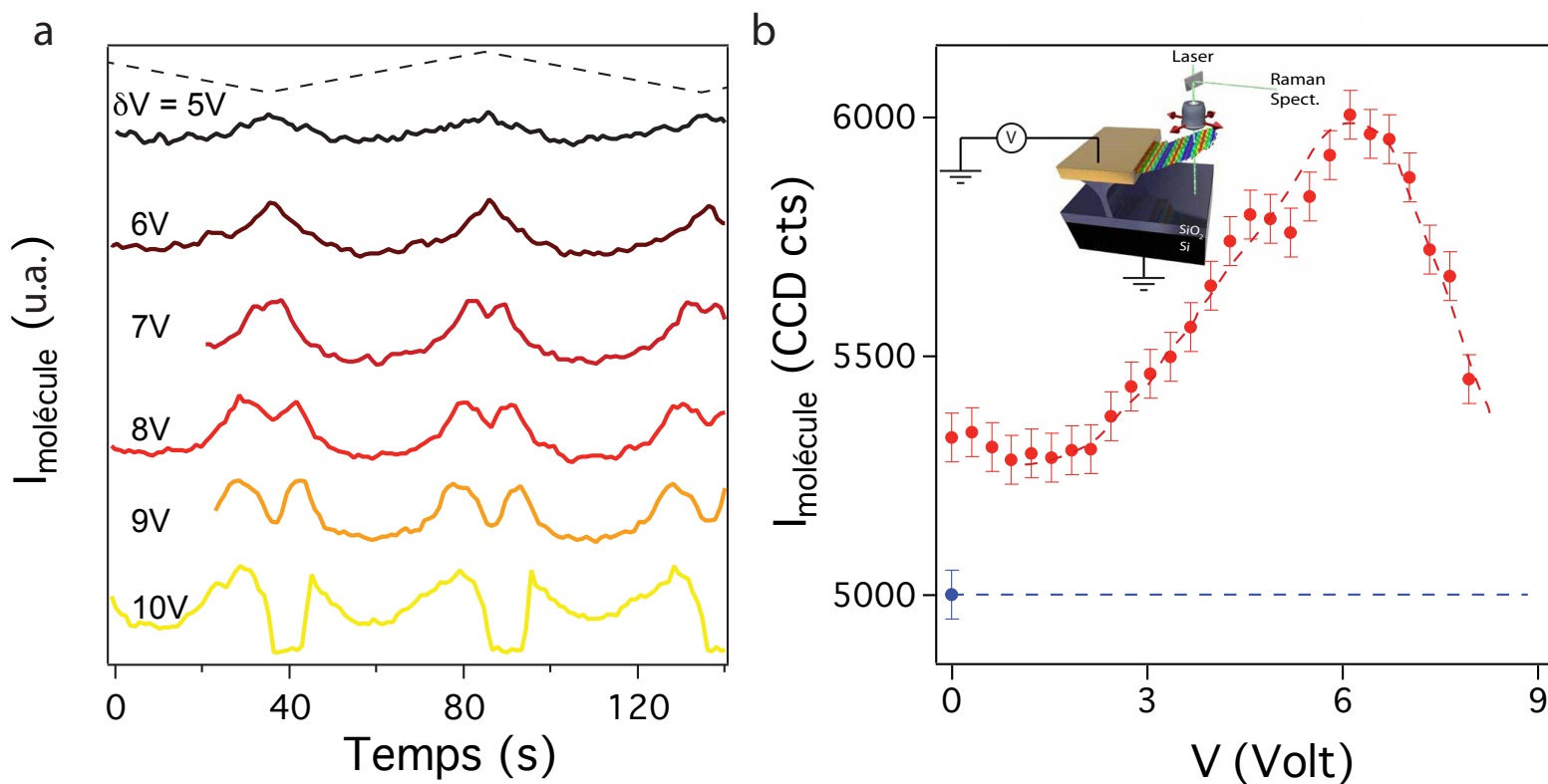


FIGURE 3.17: **Contrôle électrostatique du signal Raman de la molécule TbPc<sub>2</sub>.** **a** : Traces temporelles de l'intensité Raman de la bande à  $1515\text{ cm}^{-1}$  de TbPc<sub>2</sub> déposé sur une membrane de graphène multicouche mise en mouvement par une force électrostatique de fréquence 10 mHz et d'amplitude  $\delta V$  variable (ligne pointillée noire). Les différentes courbes sont décalées selon l'axe vertical pour une meilleure lisibilité. **b** : Intensité Raman de la bande à  $1515\text{ cm}^{-1}$  de TbPc<sub>2</sub> en fonction de la tension appliquée sur l'électrode de grille. Les points (●) sont enregistrés quand la membrane est en mouvement, ce qui permet d'ajuster l'épaisseur de la cavité optique, tandis que les points (●) sont enregistrés sur une membrane effondrée sur la silice, qui ne peut pas être mise en mouvement.

La cavité optique est donc modulée électrostatiquement afin d'ajuster son épaisseur, maximisant ainsi l'intensité d'une raie Raman. Cet aspect permet d'envisager des méthodes de détection synchrone type "lock-in" où le signal d'excitation est synchrone avec la fréquence d'enregistrement du spectre Raman, par exemple. Une telle technique permettrait d'abaisser le seuil de détection des molécules adsorbées à la surface de la membrane, de façon à tendre vers la détection d'un objet unique individuel. Plus simplement, la modulation électrostatique de la cavité permet de sélectionner les modes Raman exaltés par interférence constructive. Cette sélectivité offre la possibilité d'inverser la réponse Raman d'une molécule par rapport à un autre signal ou encore de supprimer le signal de fluorescence.

#### — Une plateforme Raman interférométrique —

- À l'issue d'une diffusion Raman, le photon émis interfère avec d'autres photons de même longueur d'onde ayant subi une ou plusieurs réflexion(s) dans le coin d'air. On associe pour chaque mode Raman un système de franges de Fizeau.
- À puissance laser constante, l'intensité Raman mesurée est la somme des contributions i) des *photons n'ayant pas interféré* dans la cavité (ne répondant pas au critère de Brossel) et ii) *du terme interférentiel*. Le poids de ces deux contributions est lié à la valeur de l'angle solide de collection des photons dans chacun des cas  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  :

$$g_{opt}^{Raman}[\rho] = \frac{I_{Raman}[\rho]}{I_{Raman}^0} = \frac{\Omega_1}{4\pi} + \frac{\Omega_2}{4\pi} \left[ \frac{\mathcal{F}}{2} (1 - \cos \phi_{Ra}^0[\rho]) \right]$$

- En prenant en compte la modulation interférentielle de la puissance laser, la formulation de  $g_{opt}^{Raman}[\rho]$  est plus complexe (cf. équation (3.9)). L'interfrange  $i_{Ra}$  mesurée pour les franges d'intensité Raman dépend alors de l'interfrange  $i_{laser}$  associée au laser et de l'interfrange théorique  $i_{Ra}^0$  associée au photons diffusés à puissance constante :

$$(i_{Ra})^{-1} = \frac{1}{2} [(i_{Ra}^0)^{-1} + (i_{laser})^{-1}]$$

- En déplaçant le laser d'une frange à une autre, l'intensité des modes Raman est modulée, ce qui permet d'inverser le rapport entre deux pics Raman par exemple (effet de battement).
- Les bandes Raman de la molécule TbPc<sub>2</sub> présentent également des franges de Fizeau qui leur sont propres.
- La modulation électrostatique de la membrane permet d'ajuster l'épaisseur de la cavité, de façon à maximiser le signal Raman de la molécule étudiée. Ainsi, le déplacement du laser est équivalent à l'actuation électrostatique.

### 3.3 Influence de l'augmentation de la puissance laser sur la cavité optique

Jusqu'à présent, les mesures Raman sont faites à basse puissance laser, pour ne pas perturber le système. Or, la réponse de cette cavité optique soumise à une forte puissance est riche, et son

analyse permet une meilleure compréhension de l'interaction lumière-matière à cette échelle pour un système interférométrique. En effet, nous allons voir qu'en augmentant la puissance laser, i) l'énergie des phonons est modulée spatialement, formant un système de pseudo-franges de période  $i_{\nu_G}$ ; et ii) le système de franges d'intensité Raman est déformé. Dans cette section<sup>28</sup>, j'ai choisi de développer l'hypothèse d'un phénomène purement thermique à l'origine de ces effets. Cette hypothèse va être confirmée par deux expériences utilisant dans un premier temps un unique laser pour sonder et chauffer la membrane et dans un second temps deux lasers d'énergies différentes pour chauffer et sonder sélectivement le système.

### 3.3.1 Pseudo-franges pour la fréquence de la bande G

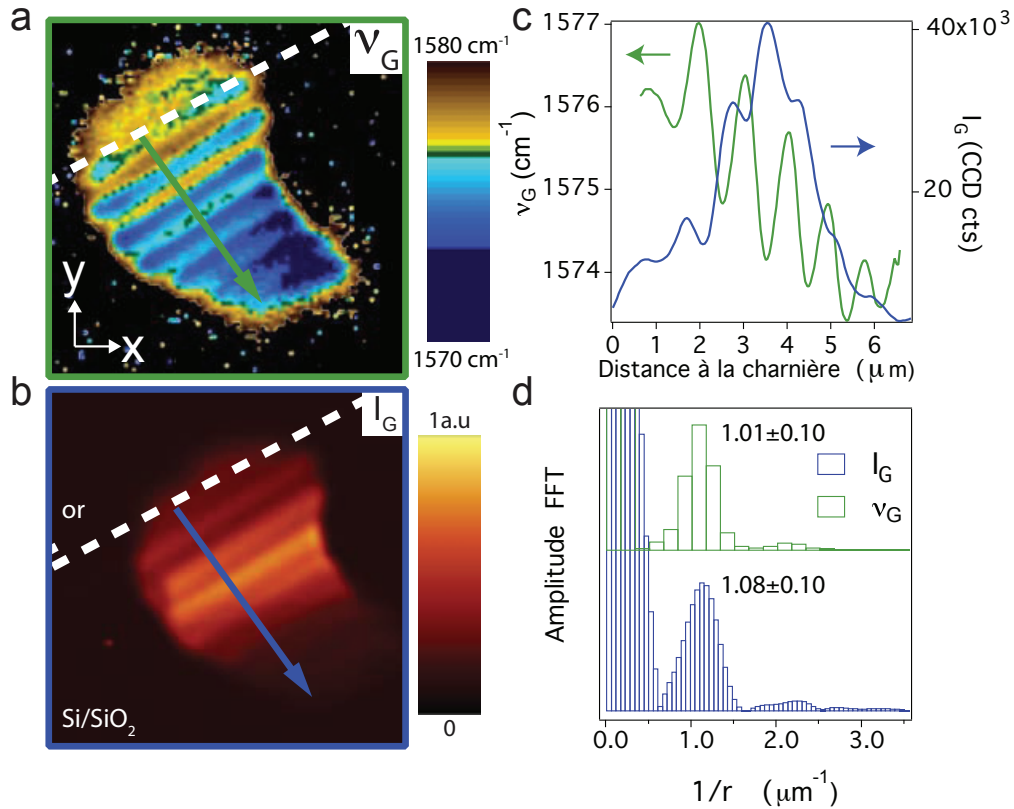


FIGURE 3.18: **Franges de Fizeau de la bande G.** a-b : Cartographies Raman de la fréquence de la bande G ( $\nu_G$ ) ou de l'intensité ( $I_G$ ) dans le plan  $(x,y)$ . La valeur de  $\nu_G$  est extraite par un ajustement lorentzien. Les flèches bleue et verte correspondent au profil montré à la figure c. La zone centrale du profil de l'intensité de la bande G (i.e.  $\in [2;5\mu\text{m}]$ ) présente un maximum car la membrane coupe le plan focal à cet endroit. d : Transformée de Fourier des signaux  $\nu_G(r)$  et de  $I_G(r)$  montrant qu'il n'est pas possible (dans la marge d'erreur) de faire de différence entre la fréquence principale des deux signaux.

En plus des franges associées à l'intensité des bandes Raman (ex. la bande G), on note l'apparition d'une modulation de leur fréquence (ex.  $\nu_G$ ) quand la puissance laser est importante

28. Collaboration Olivier Arcizet, Laëticia Marty (Institut Néel).

( $P_{laser} > 2 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ), comme l'illustre la figure 3.18 **a-b**. On définit alors une "interfrange"  $i_{\nu_G}$  pour ces pseudo-franges associées à  $\nu_G$ . Par la suite, nous comparerons aux autres interfranges caractéristiques définies précédemment<sup>29</sup> :  $i_{laser}$ ,  $i_G$  et  $i_G^0$ .

La modulation de  $\nu_G$  s'apparente à des lignes périodiquement espacées qui semblent être spatialement corrélées aux franges de Fizeau observées pour  $I_G$  (cf. figure 3.18 **c-d**). Ces deux signaux ont des périodicités proches (il n'est pas possible de séparer  $i_G$  de  $i_{\nu_G}$ ). On remarque également que les signaux  $\nu_G$  et  $I_G$  sont en opposition de phase :  $\nu_G$  est minimal sur une frange claire de  $I_G$ . La variation de  $\nu_G$  est caractérisée par cette modulation *locale* et calquée sur le système interférentiel, mais également par une décroissance *globale*, à mesure qu'on s'éloigne de la charnière. Au premier ordre, on exprime la fréquence de la bande G comme :

$$\nu_G(\rho) = \nu_G^0 + \underbrace{\frac{\partial \nu_G}{\partial \rho} \rho}_{\text{décroissance monotone}} + \underbrace{\frac{\delta \nu_G}{2} \cos\left(\frac{2\pi\rho}{i_{\nu_G}} + \psi\right)}_{\text{modulation locale}}, \quad (3.14)$$

où  $\nu_G^0$  est la fréquence de la bande G à la charnière,  $\delta \nu_G$  la modulation de la fréquence de la bande G entre le maximum et le minimum d'une frange de Fizeau,  $i_{\nu_G}$  l'interfrange entre deux pseudo-franges associées à la fréquence de la bande G et  $\psi$  une phase arbitraire.

Plusieurs phénomènes physiques peuvent être responsables de cette modulation de l'énergie des phonons optiques<sup>30</sup> le long de la membrane, à commencer par i) un chauffage induit par le laser dû à l'absorption de la lumière, mais également ii) la présence de forces optiques (type pince optique) pouvant localement piéger la membrane et la contraindre mécaniquement. Les effets de pinces optiques sont importants quand le laser est situé à l'extrémité libre de la membrane. Dans ce cas, les contraintes mécaniques induites sont principalement localisées au niveau de la charnière (cf. chapitre 4), ce qui est incohérent avec la réponse Raman mesurée<sup>31</sup>.

En augmentant la puissance laser, on observe donc que l'intensité *et* la fréquence des bandes Raman<sup>32</sup> sont modulées spatialement. Les pseudo-franges associées à  $\nu_G$  ne peuvent pas être traitées directement comme un phénomène interférentiel : il s'agit de l'énergie des phonons, et non plus de l'intensité lumineuse.

### 3.3.2 Effets thermiques et déformation du système interférentiel avec la puissance laser

À présent, j'ai choisi de considérer en détail les effets thermiques pouvant être responsables de cette modulation de  $\nu_G$ . Pour un même échantillon, dont la géométrie est présentée à la figure 3.19 **b-c**, nous avons réalisé une série de cartographies Raman à différentes puissances laser ( $\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$ ). À mesure que  $P_{laser}^{532}$  augmente, le système de franges d'interférence de  $I_G$  est déformé<sup>33</sup>, et la valeur de l'interfrange  $i_G$  tend vers celle de l'interfrange  $i_{laser}$  du système de franges d'interférence

29. On rappelle que  $i_{laser}$  est l'interfrange pour les franges de Fizeau du laser,  $i_G$  est l'interfrange associée aux franges pour l'intensité de la bande Raman G (cf. équation (3.11)) et  $i_G^0$  l'interfrange théorique associé à un photon diffusé (bande G) en supposant une puissance laser homogène.

30. J'ai introduit au premier chapitre les principales origines physiques modulant la fréquence des bandes Raman.

31. En effet, nous allons voir que les effets sont fortement ressentis à l'extrémité libre de la membrane, notamment quand la puissance laser augmente (cf. figure 3.19 **c**)

32. Nous avons observé ce même type de modulation pour la bande 2D et 2D' également, mais pas pour les phonons du silicium, confirmant un effet local au niveau de la membrane (cf. annexe B).

33. Cette tendance est également observée pour les autres bandes Raman de la membrane (D, 2D).

associé au laser de pompe (cf. figure 3.19 a).

En augmentant la puissance laser, on passe donc de *deux systèmes* de franges d'interférence pour les photons diffusés inélastiquement<sup>34</sup> ( $\lambda_G = 581$  nm) et les photons réfléchis ( $\lambda_{laser} = 532$  nm) à *un unique système* de franges ayant la même périodicité que les franges associées au laser (cf. figure 3.19 b-c). Ce type de transition est décrit par l'équation (3.9), en faisant l'hypothèse que  $P_{laser}^{532}$  joue un rôle sur l'importance des deux termes dans l'expression de l'intensité Raman.

$$\begin{cases} i_{Ra} = 2 \frac{i_{Ra}^0 i_{laser}}{i_{laser} + i_{Ra}^0} & \text{si } P_{laser}^{532} \text{ est faible } \left( \frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2} \ll 1 \right) \\ i_{Ra} = i_{laser} & \text{si } P_{laser}^{532} \text{ est fort } \left( \frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2} \gg 1 \right) \end{cases} \quad (3.15)$$

Quand le rapport  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2}$  est très supérieur à 1, la période de la modulation de l'intensité Raman devient égale à la période de modulation de la puissance laser. Nous n'avons pas de réponse claire pour justifier ce comportement, mais nous pouvons suggérer trois hypothèses<sup>35</sup> :

- *Effet thermique sur l'intensité Raman.* L'augmentation de  $P_{laser}^{532}$  entraîne un chauffage de la membrane de graphène multicouche. La principale raison de cet échauffement est l'absorption des photons du laser, donc les points chauds seront définis par les franges sombres du laser (périodicité  $i_{laser}$ ). La température ayant pour effet de modifier la population de phonons du système - et donc l'intensité des pics Raman (cf. §1.4.1) -, les franges associées à l'intensité Raman de la bande G sont confondues avec les franges du laser. Cette hypothèse implique que l'expression (3.7) n'est pas rigoureuse et doit prendre en compte les effets thermiques dans l'expression de  $\mathcal{I}_{Ra}^0$ . Notons que cette hypothèse est en accord avec la modulation de  $\nu_G$ , pouvant être interprétée comme la signature d'une modulation de la température (cf. §1.4.2).
- *Orientation des photons diffusés.* Si l'orientation des photons diffusés est modifiée quand  $P_{laser}^{532}$  augmente (ex : diffusion vers l'arrière (ang. back-scattering) défavorisée), le rapport des angles solides  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2}$  devient une fonction de  $P_{laser}^{532}$ . Il est alors possible d'expliquer une transition entre un état tel que  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2} \ll 1$  vers un état tel que  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2} \gg 1$ . Cependant, nous ne comprenons pas l'origine fondamentale de la sensibilité du mécanisme Raman à l'augmentation de la puissance laser<sup>36</sup>.

34. Nous avons vu à l'équation (3.11) que l'interfrange du système de franges d'interférence pour les photons diffusés n'est pas strictement égale à  $\frac{\lambda_{Ra}}{2n_0\alpha}$ , mais correspond à la valeur moyenne de la périodicité des franges "Raman" et des franges du laser. Dans notre cas,  $i_G^0 = 2.16 \mu\text{m}$   $i_{laser} = 2.97 \mu\text{m}$ ; par application numérique, on trouve  $i_G = 2.06 \mu\text{m}$ , ce qui est conforme à la valeur expérimentale à basse puissance  $i_G = 2.09 \pm 0.3 \mu\text{m}$  (cf. figure 3.19).

35. Une quatrième hypothèse est d'ores et déjà écartée :

- *Effet thermique sur les indices optiques.* Cette augmentation de la température s'accompagne d'une variation de l'indice optique du matériau et aussi de l'air environnant, changeant ainsi les coefficients de réflexion et donc la finesse de la cavité. Si  $\partial\mathcal{F}/\partial T$  est positif et suffisamment important, on envisage alors que ce phénomène thermique puisse expliquer l'inversion du rapport  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2}$ . Pour l'air, la variation d'indice avec la température est très faible ( $\partial n/\partial T \sim 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), ne permettant pas d'expliquer le changement de régime. Pour le graphène multicouche, la variation de la conductivité optique avec la température modifie la partie imaginaire de l'indice optique, ce qui implique une variation de l'absorption, mais non du coefficient de réflexion. Cette hypothèse n'est donc pas envisageable.

36. Néanmoins, cette hypothèse présuppose une modification fondamentale du processus Raman à l'origine de la bande G, qui est très peu sensible à l'environnement [30] (l'énergie du phonon est cependant dépendante de son environnement). Les effets de l'augmentation de  $P_{laser}^{532}$  étant similaire pour la bande 2D, il est difficilement envisageable (mais pas impossible) de considérer un mécanisme modifiant de façon identique les processus Raman très différents pour la bande G et 2D.

- *Déformation du mode de collection* (artefact expérimental). A forte puissance laser, le mode électromagnétique de collection (supposé être TEM<sub>00</sub>) peut être affecté par des effets non linéaires. Ceci implique une modification des angles solides  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  pouvant expliquer la dépendance du rapport  $\frac{\Omega_1}{\Omega_2 \mathcal{F}/2}$  avec  $P_{laser}^{532}$ . Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la modulation de  $\nu_G$ .

La figure 3.19 **d** montre une augmentation avec  $P_{laser}^{532}$  de l'amplitude  $\delta\nu_G$  des oscillations de la fréquence de la bande G, accompagnée d'une augmentation de la valeur absolue de la pente globale  $\frac{\partial\nu_G}{\partial r}$ . La dépendance de ces deux grandeurs en fonction de  $P_{laser}^{532}$  est présentée à la figure 3.19 **e** en ajoutant les données expérimentales à la fonction introduite à l'équation (3.14) (cf. courbe pointillée figure 3.19 **e**). À la vue de la dépendance linéaire décroissante de l'énergie du phonon associé à la bande G avec la température ( $\frac{\partial\nu_G}{\partial T} = -0.016 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [142, 53, 20]), deux observations supportent l'hypothèse que l'absorption lumineuse est responsable d'un chauffage local induit par le faisceau laser : i)  $\delta\nu_G$  croît linéairement avec  $P_{laser}^{532}$  et ii) chaque minimum local de  $\nu_G$  correspond à un maximum de  $I_G$  (et donc de l'intensité laser). Ce dernier point suggère même que le mécanisme de chauffage est l'absorption de l'énergie lumineuse du laser (cf. §3.3.5).

Selon cette hypothèse, et d'après les résultats obtenus<sup>37</sup> à la figure 3.19 **e**, la variation de température entre deux franges<sup>38</sup> est de 50 K pour  $P_{laser}^{532} = 5.2 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .

En résumé, quand la puissance laser augmente, les valeurs de  $i_G$  et  $i_{\nu_G}$  tendent vers l'interfrange associée au laser  $i_{laser}$ . La modulation locale de  $\nu_G$  (*ie.*  $\delta\nu_G$ ) est interprétée comme un effet purement thermique : puisque l'intensité du laser est modulée spatialement, l'absorption effective de la lumière - et donc la variation de température - est également modulée, avec la même périodicité.

### 3.3.3 Distribution de la température le long de la membrane sous éclairage laser

Nous avons vu à la figure 3.19 **e** que  $\frac{\partial\nu_G}{\partial r}$  suit une décroissance linéaire avec  $P_{laser}^{532}$ , et l'absence de modulation dans ce cas est en faveur d'une hypothèse de chauffage global de la membrane.

On cherche alors la distribution de la température  $T$  le long de la membrane chauffée ponctuellement par le laser à la position ( $r = r_{laser}$  ; on adopte pour ce paragraphe la notation  $r$  pour la distance à la charnière.). L'équation de la chaleur [208] s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - D \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{Q}{\rho c_V d S_{laser}} \delta(r - r_{laser}), \quad (3.16)$$

où  $Q$  est la chaleur dissipée par le laser par unité de temps,  $d S_{laser}$  la surface de la tache laser,  $\rho$  et  $c_V$  la densité et la chaleur spécifique de la membrane,  $\delta(r - r_{laser})$  la fonction de Dirac. Vu

<sup>37</sup>. Notons que l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $FWHM_G$ ) sort difficilement du bruit de fond lié à l'erreur sur la procédure d'ajustement numérique (notamment à faible puissance car le rapport signal-à-bruit est faible). On constate néanmoins (cf. figure 3.19 **d**) que  $FWHM_G$  est plus élevée au niveau de la charnière. La valeur de  $FWHM_G$  semble diminuer à mesure que la puissance augmente. On rappelle que l'effet d'augmentation de la température sur les phonons est particulièrement important sur la fréquence des bandes Raman, et de moindre mesure sur leur largeur (contribution anharmonique phonon-phonon faible), comme précisé dans les travaux de Calizo *et al.* [52] sur le graphène ou ceux de Tan *et al.* [266] sur le graphite HOPG. Cet aspect est propre au graphène et au graphite. Citons en exemple le cas du diamant [178, 126], dont la largeur à mi-hauteur des pics Raman est sensible à la température et suit une loi croissante avec la température.

<sup>38</sup>. L'interfrange étant de l'ordre de  $2\mu\text{m}$ , le pseudo-gradient de température est de  $2.5 \cdot 10^7 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ , ce qui est extrêmement élevé. Ce gradient n'a pourtant rien de réel car la membrane est à l'équilibre thermodynamique lors de la mesure, c'est-à-dire que le graphène multicouche ne sent pas réellement un tel gradient.

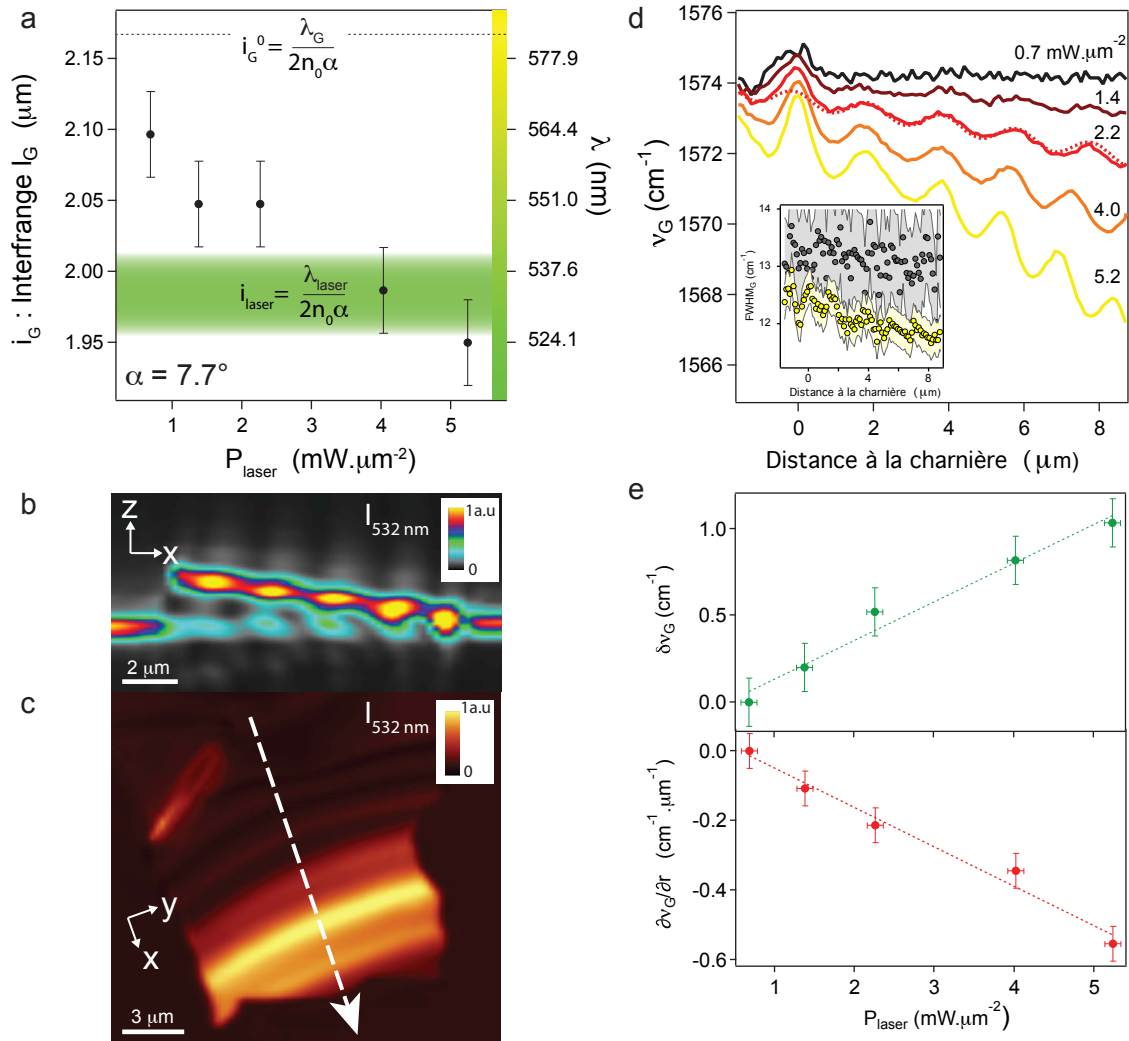


FIGURE 3.19: *Effet de la puissance laser sur les franges de Fizeau associées à la bande G.* **a** : Interfrange ( $i_G$ ) du système de franges d'interférence associé à l'intensité de la bande G. À mesure que  $P_{laser}^{532}$  augmente,  $i_G$  diminue et tend vers l'interfrange du système de franges d'interférence associé à la pompe laser ( $i_{laser}$ ). **b-c** : Cartographies en lumière réfléchie ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P_{laser} = 10 \mu\text{W}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ ) dans le plan ( $xz$ ) et ( $xy$ ) du coin d'air étudié. La flèche blanche représente la coupe qui a été réalisée pour obtenir la cartographie dans le plan ( $xz$ ). **d** : Évolution de la fréquence de la bande G ( $\nu_G$ ) du graphène multicouche le long de la membrane pour différentes puissances laser. La courbe pointillée est un exemple d'ajustement par la fonction (3.14). Encart : Évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande G pour les deux puissances extrêmes. **e** : Évolution avec  $P_{laser}^{532}$  des paramètres extraits de l'ajustement par l'équation (3.14)  $\delta\nu_G$  (amplitude de la modulation de  $\nu_G$  le long des franges) et  $\partial\nu_G/\partial\rho$  (pente globale de  $\nu_G$  le long de la membrane).



le temps d'intégration pour chaque spectre Raman, seul le cas stationnaire est considéré. Dans ce cas, le terme inertiel est nul et conduit à une équation de Poisson :

$$\Delta T = -\frac{Q}{D\rho c_V dS_{laser}}\delta(r - r_{laser}) \equiv -\Theta\delta(r - r_{laser}) \quad (3.17)$$

En faisant les hypothèses : i) le flux de chaleur est nul à l'extrémité libre de la membrane, ii) la température est continue en  $r = r_{laser}$ , iii) la température à la charnière vaut  $T_0$ , iv) la conductivité thermique de la membrane est constante et v) le problème est symétrique par rapport à un axe dans le sens de la longueur ce qui rapporte le problème à un cas unidimensionnel. On établit une solution à l'équation (3.17) :

$$\begin{cases} T(r) = T_0 + \Theta r & \forall r < r_{laser} \\ T(r) = T_0 + \Theta r_{laser} & \forall r > r_{laser} \end{cases} \quad (3.18)$$

Dans notre expérience, on se limite à mesurer  $T(r_{laser})$  en faisant varier  $r_{laser}$ <sup>39</sup>. Considérant qu'une fraction  $A = 45\%$  de la puissance laser incidente est absorbée (cf. §2.2.1) dans la membrane graphène multicouche, on estime que  $\Theta = 15 \text{ K} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  ( $A = 0.45$ ,  $D = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $dS_{laser} = 1 \mu\text{m}^2$ ,  $\rho = 2200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $c_V = 720 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $P_{laser} = 5.2 \text{ mW}$ ).

Pour montrer que le comportement qualitatif se retrouve à deux dimensions sans arguments de symétrie, nous avons simulé par éléments finis la température de la membrane de graphène multicouche soumis à un point chaud symbolisant le laser. La figure 3.20 montre l'évolution qualitative<sup>40</sup> de la température en fonction de la distance à la charnière pour trois différentes positions du laser. Ces résultats sont cohérents aux simulations par éléments finis réalisées par Pini *et al.* [218] en 2011 sur des leviers bimétalliques microscopiques éclairés avec un faisceau laser gaussien. Je reviendrai au chapitre 4 sur l'influence des travaux de Pini *et al.* qui examinent l'effet de la puissance laser sur la mécanique d'un micro-levier.

Pour conclure, il est donc possible de simuler à l'aide d'un modèle diffusif (1D ou 2D) la température induite par le laser le long de la membrane. La membrane n'étant thermalisée que d'un côté (encastrement simple), la température due à l'absorption lumineuse croît linéairement entre l'encastrement et la position du laser. Cette simulation ne tient pas compte des effets locaux (modulation interférentielle de la puissance laser), mais représente l'évolution globale de la température le long de la membrane de graphène multicouche.

39. Si l'on considère à présent que la source de chaleur liée au laser est modulée dans le temps à la fréquence  $\omega$  (cf. expérience de Bunch [50] pour l'excitation thermique d'un NEMS graphène), on a alors une solution harmonique pour l'équation (3.17) de la forme :

$$T(r, t) = T_0 + \mathcal{K}e^{-\frac{r}{\delta}} \cos\left(\omega t - \frac{r}{\delta}\right) \quad (3.19)$$

où  $\mathcal{K}$  est l'amplitude de la modulation spatiale de la température et  $\delta$  est la distance caractéristique de l'atténuation de l'onde de chaleur (épaisseur de peau) définie par  $\delta = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$ . Si  $\delta$  est comparable aux dimensions du système, et en particulier à la distance  $r_{laser} - L$ , l'onde de chaleur est confinée entre la position du laser et l'extrémité libre de la membrane (pas de flux de chaleur sortant). Ce confinement donne lieu à une onde stationnaire si la distance  $L - r_{laser}$  est un multiple entier de  $\frac{\pi v}{\omega}$  ( $v$  est la vitesse de l'onde de chaleur voyageant dans la membrane de graphène). Quels sont alors les effets d'un accord des ventres et noeuds de chaleur avec la position des franges de Fizeau le long de la membrane ? La fréquence de modulation de l'onde de chaleur permettant de sonder ces distances est de l'ordre de  $\omega \sim 200 \text{ MHz}$  ( $\ell = \delta = 1 \mu\text{m}$ ,  $D = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'utilisation d'un modulateur acousto-optique permettrait de moduler l'intensité du laser à cette fréquence.

40. Ces résultats sont purement qualitatifs et ajustés sur le coefficient déterminé à partir de la valeur de  $\Theta = 15 \text{ K} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ .

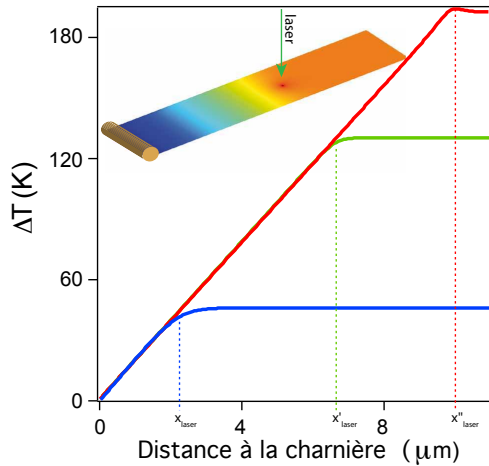


FIGURE 3.20: *Simulation 2D de la température le long de la membrane par éclairage laser. Le schéma correspond au cas où le laser est placé en  $x'_{laser}$  (échelle couleur :  $T$ ). Simulations en régime stationnaire réalisées avec Comsol Multiphysics. Aucun flux d'énergie n'est possible en dehors du plan de la membrane et la charnière est reliée à un réservoir maintenant la température  $T_0 = 300$  K. Le chauffage par le laser est modélisé par un petit point chaud sur la surface de la membrane.*

### 3.3.4 Réponse Raman anti-Stokes : effets thermiques à deux échelles

De façon à confirmer cette hypothèse de chauffage induit par le laser, nous avons analysé les réponses Raman Stokes et anti-Stokes de la membrane de graphène multicouche. Nous allons séparer les effets thermiques à l'échelle *locale* qui sont liés à l'absorption modulée le long de la membrane, de ceux à l'échelle *globale* comme je viens de les présenter à la section précédente.

Après avoir vu au §1.4.1 que la température du bain de phonons optiques est extraite du rapport des intensités anti-Stokes et Stokes, j'ai montré dans ce chapitre (§3.2.1) qu'un effet de battement modifie ce rapport d'intensité car les franges d'interférence pour la bande Stokes et anti-Stokes n'ont pas la même périodicité. J'ai exposé auparavant (§3.3.2) qu'à forte puissance laser, le signal Raman est principalement gouverné par la modulation interférentielle de la puissance laser le long de la membrane. C'est-à-dire qu'à forte puissance, tous les modes Raman ont le même système de franges d'interférence et le rapport  $I_{aS}/I_S$  renseigne bien sur la température du bain de phonons optiques<sup>41</sup>.

41. Un effet de battement tel que celui décrit au §3.2.1 serait un artefact, ne permettant pas d'extraire facilement la température du bain de phonons.

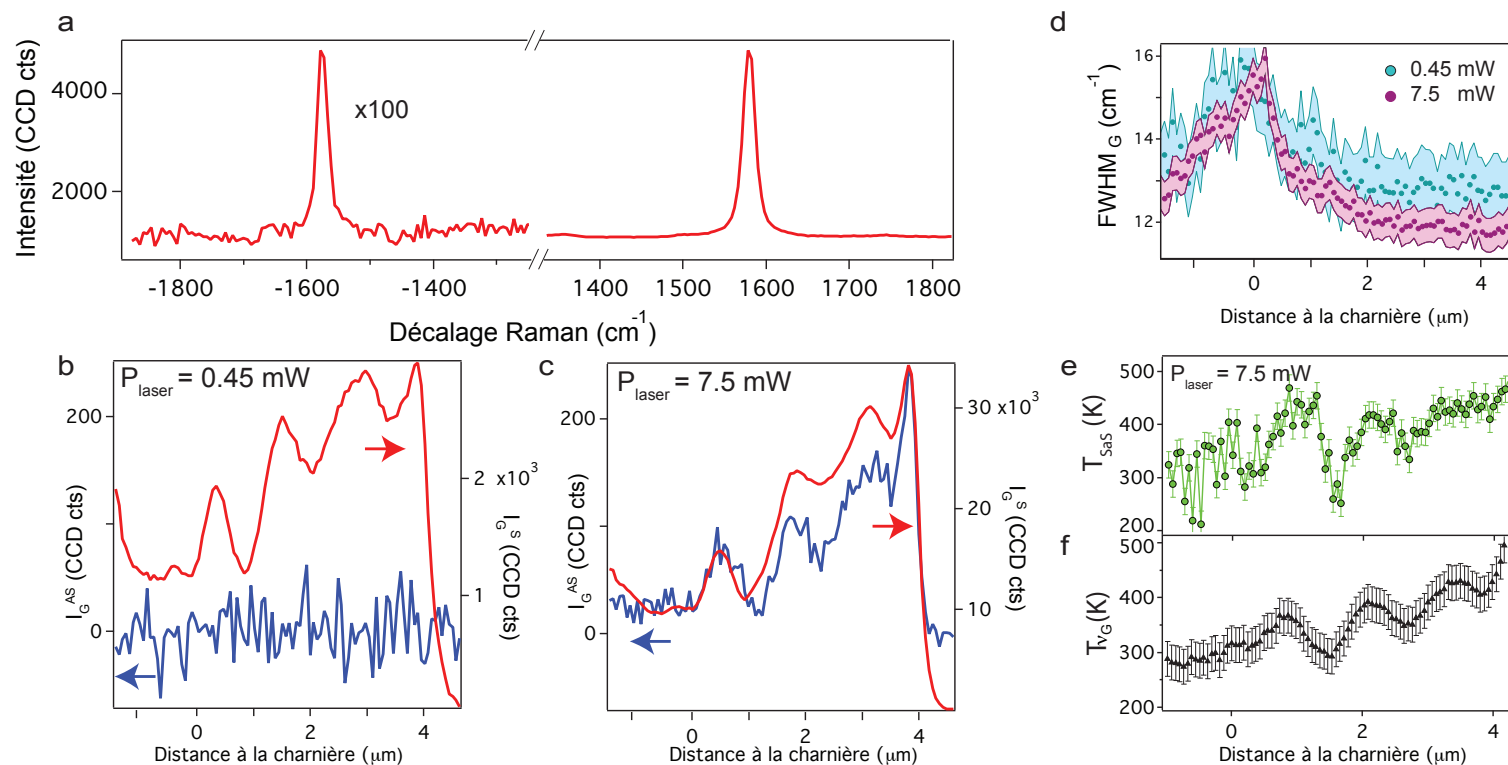


FIGURE 3.21: **Réponse Raman Stokes et anti-Stokes de la membrane à forte puissance laser.** **a** : Spectre Raman de la bande G anti-Stokes et Stokes d'une membrane suspendue de graphène multicouche. **b-c** : Intensités des modes Raman G Stokes ( $I_G^S$ ) et anti-Stokes ( $I_G^AS$ ) à faible puissance laser ( $0.45 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) et forte puissance ( $7.5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) en fonction de la distance à la charnière le long de la membrane. **d** : Évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $\text{FWHM}_G$ ) à différentes puissances en fonction de la distance à la charnière. **e-f** : Évolution à forte puissance ( $7.5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) de la température extraite du rapport  $I_G^AS/I_G^S$  (e) et de la relation établie dans la littérature entre  $\nu_G$  et la température (f).

La figure 3.21 **a** présente un spectre Raman de la bande G anti-Stokes et Stokes de la membrane de graphène multicouche pour une puissance laser de  $5.2 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . La mesure de l'intensité de ces deux pics le long de la membrane pour deux puissances laser extrêmes (cf. figure 3.21 **b-c**) indique que le mode anti-Stokes est absent à faible puissance ( $P_{laser} = 0.45 \text{ mW}$ ) puis apparaît à plus forte puissance ( $P_{laser} = 7.5 \text{ mW}$ )<sup>42</sup>. La périodicité de la modulation de  $I_G^S$  est la même que pour  $I_G^{AS}$  car elle est gouvernée uniquement par la modulation interférentielle de  $P_{laser}$ .

Pour confirmer l'hypothèse d'un chauffage par le laser, nous avons extrait la température du bain de phonons optiques par deux approches :

- *Rapport d'intensité Raman anti-Stokes et Stokes* : le résultat, tracé à la figure 3.21 **e**, est obtenu en fixant arbitrairement la température de la charnière à 300K. Cette hypothèse est vraisemblable car la charnière définit le point de contact électronique et thermique avec le réservoir (électrode, fil de soudure, ...) thermalisé à 300K. En procédant ainsi, on s'affranchit du préfacteur (cf. équation (1.9)) dans l'expression de  $I_G^{AS}/I_G^A$  en calculant le double rapport :

$$\frac{\frac{I_G^{AS}}{I_G^S}(T)}{\frac{I_G^{AS}}{I_G^S}(T^0 = 300K)} = e^{-\frac{\hbar\omega_G}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)} \quad (3.20)$$

L'expression (3.20) est valable si l'on considère que la variation de l'énergie du phonon avec la température est négligeable devant sa valeur absolue<sup>43</sup>. On observe que la température du bain de phonons optiques croît avec la distance à la charnière et est caractérisée par la superposition d'une modulation à petite échelle ( $\sim \mu\text{m}$ ) et d'une croissance linéaire globale.

- *Données de la littérature pour l'évolution de  $\nu_G(T)$*  : Pour de faibles augmentations de la température, on considère [142, 53, 20] que  $\nu_G(T)$  décroît linéairement avec  $T$  tel que<sup>44</sup> :

$$\frac{\partial\nu_G(T)}{\partial T} = -0.016 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (3.22)$$

ce qui permet de reconstruire la courbe présentée à la figure 3.21 **f** en fixant arbitrairement que la charnière est à une température de 300K (cf. argument précédent). L'évolution de  $T_{\nu_G}$  est quantitativement similaire à celle obtenue par l'analyse du rapport d'intensité anti-Stokes et Stokes.

42. La chute brutale du signal Raman à une distance d'environ  $4 \mu\text{m}$  de la charnière est causée par l'absence de graphène multicouche au delà de cette distance.

43. En prenant en compte l'énergie des phonons dépendante de la température, on aboutit à une expression du type :

$$\begin{aligned} \frac{\frac{I_G^{AS}}{I_G^S}(T)}{\frac{I_G^{AS}}{I_G^S}(T^0 = 300K)} &= e^{-\frac{\hbar\omega_G(T^0)}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)} e^{-\frac{\hbar(\omega_G(T) - \omega_G(T^0))}{k_B T}} \\ &\sim e^{-\frac{\hbar\omega_G(T^0)}{k_B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)} \quad \text{si } \omega_G(T) - \omega_G(T^0) \sim 0 \end{aligned} \quad (3.21)$$

44. On remarque que la largeur à mi-hauteur de la bande G ( $FWHM_G$ ) dépend assez peu de la puissance et de la position du laser (cf. figure 3.21 **d**). La puissance laser augmentant, les dopants tels que l'eau, déposés à la surface de la membrane, sont déplacés ou enlevés (effet thermique), ce qui affecte la réponse Raman du graphène multicouche [219, 102]. Notons que le dopage affecte également  $\nu_G$  comme nous l'avons vu précédemment, mais les forts décalages de  $\nu_G$  et les faibles variations de  $FWHM_G$  ne coïncident pas avec cette hypothèse. Je tiens également à souligner un élargissement de ce mode au niveau de la charnière, qui est attribué à la nature singulière de l'encastrement comme je l'exposerai au chapitre suivant (§4.1.1).

	$\delta T_{ph}$ (K)	$\Theta$ (K. $\mu\text{m}^{-1}$ )	Remarques
Mesure anti-Stokes	$160 \pm 30$	$23 \pm 3$	aucun paramètre ajusté
Mesure de $\nu_G$	$80 \pm 30$	$26 \pm 3$	nécessité de connaître $\partial\nu_G/\partial T$
Equation de la chaleur (cf. eq. (3.18))	-	22	hypothèse de 45 % d'absorption [255]

TABLE 3.1: *Grandeurs caractérisant la température le long de la membrane de graphène multicouche. Modulation de la température le long de la membrane de graphène multicouche pour  $P_{laser} = 7.5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .*

Ces deux méthodes conduisent à un résultat cohérent et on peut extraire les grandeurs physiques telles que i) la variation de température  $\delta T_{ph}$  (*échelle locale*) due à la modulation de la puissance laser effective le long de la membrane de graphène multicouche et ii) la pente  $\Theta$  (*échelle globale*) de la température avec la distance à la charnière établie à l'équation (3.18). La température le long de la membrane est alors décrite par l'expression suivante, faisant écho à l'équation (3.14) :

$$T_{ph}(\rho, P_{laser}) = T_0 + \overbrace{\Theta(P_{laser})\rho}^{\text{effet global}} + \overbrace{\frac{\delta T_{ph}}{2} \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi}{i\nu_G}\right) \right]}^{\text{effet local}} \quad (3.23)$$

On remarque le bon accord entre l'expérience et le modèle pour la détermination du pseudo-gradient de température  $\Theta$  le long de la membrane<sup>45</sup>. De plus, nous avons pu confirmer l'augmentation de la température par deux analyses différentes des données expérimentales. L'écart d'un facteur 2.5 relevé pour  $\delta T_{ph}$  entre ces deux méthodes d'analyse est vraisemblablement lié à l'erreur sur la mesure de l'intensité de la bande anti-Stokes (erreur qui ne se répercute pas sur  $\nu_G$ ).

Pour résumer, les effets thermiques induits par le laser affectent la fréquence de la bande G. Ces effets thermiques sont à double échelle : le gradient de température (cf. §3.3.3) entre l'encastrement et la tache laser induit une modification à l'échelle *globale* tandis que ii) la modulation interférentielle de  $P_{laser}^{532}$  implique la variation de température due à l'absorption lumineuse est à l'échelle *locale*. Néanmoins, il reste une zone d'ombre sur le lien entre l'effet thermique et l'intensité des bandes Raman dont la modulation est calquée sur celle du laser. Pour clarifier ce point, et complètement confirmer l'effet de l'absorption du laser, il faut être capable de séparer les effets sur l'intensité *et* la fréquence de la bande G, comme nous allons le voir à la section suivante.

45. Connaissant la valeur expérimentale de  $\delta T_{ph}$ , le modèle établi à l'équation (3.18) permet tout de même d'évaluer la variation de la puissance laser effective entre un point chaud et un point froid (*i.e.* séparés d'une demi-interfrange). Cette évaluation revient à calculer l'erreur sur la valeur de  $P_{laser}^{eff}$  :

$$\frac{\Delta P_{laser}^{eff}}{P_{laser}^{eff}} = \frac{\Delta T_{ph}}{T_{ph}} + \frac{\Delta r}{r} = \frac{\delta T_{ph}}{T_{ph}} + \frac{i\nu_G}{2r} \quad (3.24)$$

Dans ce cas, la modulation de  $P_{laser}^{eff}$  dépend de la température et de la position le long de la membrane. Pour  $r = 3\mu\text{m}$  et  $T = 380\text{K}$ , on trouve que la modulation est proche des 50% de  $P_{laser}^0 = 7.5 \text{ mW}$ , ce qui est cohérent avec une cavité de faible finesse : il n'y a pas extinction totale.

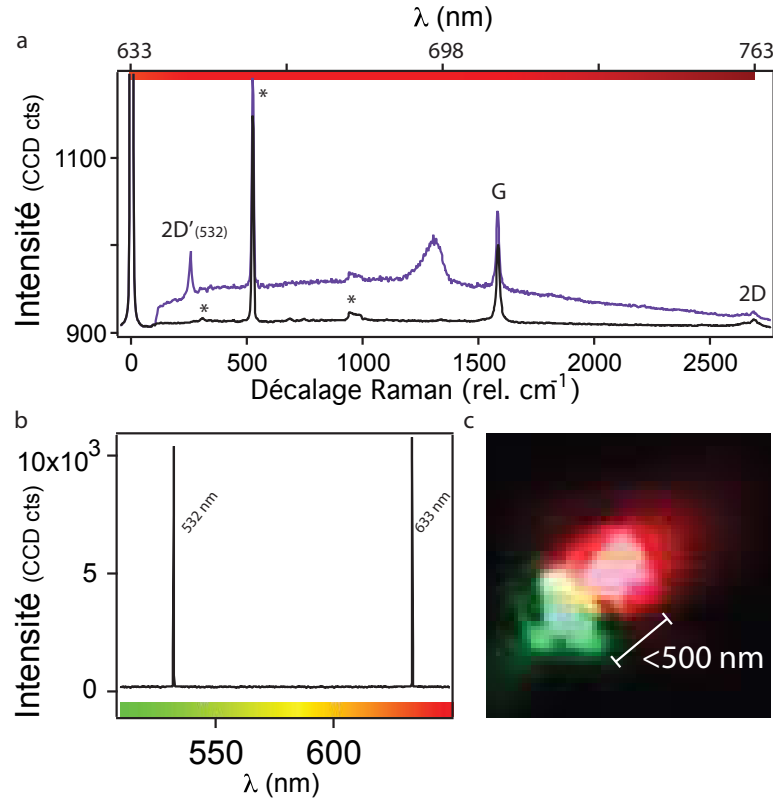


FIGURE 3.22: *Principe de l'expérience à deux lasers : pompe thermique et sonde Raman.* **a** : Spectres Raman d'une membrane de graphène multicouche. Deux lasers à 633 nm et 532 nm sont focalisés au même endroit. Le spectre noir est enregistré pour  $P_{laser}^{633nm} = 0.5$  mW et  $P_{laser}^{532nm} = 0$  W. Le spectre violet est enregistré pour  $P_{laser}^{633nm} = 0.5$  mW et  $P_{laser}^{532nm} = 10$  mW. **b** : Analyse spectrale des deux lasers en analysant la lumière réfléchie à l'aide du spectromètre. **c** : Image de la tache laser bicouleur (puissances laser très faibles  $\sim 10$   $\mu$ W).

### 3.3.5 Expérience Raman à deux lasers : pompe thermique et sonde Raman

L'expérience précédente met en évidence le comportement perturbateur du laser tenant le double rôle de chauffage et de sonde des phonons optiques de la membrane de graphène multicouche. Pour confirmer le scénario de l'absorption lumineuse induisant des variations locales de la température, nous avons réalisé une nouvelle expérience mettant en oeuvre deux lasers de longueurs d'onde différentes (cf. figure 3.22 **b**) : i) *un laser vert* (532 nm) va servir de chauffage modulable et ii) *un laser rouge* (633nm), maintenu à faible puissance, permettra de sonder les phonons optiques.

Le microscope utilisé fonctionnant à l'aide de coupleurs (boîtes) optiques pouvant s'empiler grâce à un système en queue d'aronde, il est possible de concevoir ce type de montage car les faisceaux laser sont bien alignés le long de l'axe optique, ce qui permet d'avoir deux taches laser quasiment confondues (cf. figure 3.22 **c**). Un spectre Raman d'une membrane suspendue lorsque le laser vert est allumé ou éteint est présenté à la figure 3.22 **a**. Lorsque le laser vert (chauffage) est allumé à forte puissance, on remarque la présence d'un fond diffus sur toute la gamme spectrale pouvant s'apparenter à de la fluorescence, ainsi que l'apparition de deux pics : l'un à basse énergie correspondant au mode Raman 2D' pompé<sup>46</sup> par le laser vert (harmonique), et un mode large et asymétrique autour de  $1310$   $cm^{-1}$  qui disparaît immédiatement quand le laser vert est éteint<sup>47</sup>.

46. Sur la figure 3.22 **a**, ce pic apparaît à  $257$   $cm^{-1}$  (par rapport à l'énergie du laser rouge) et disparaît dès qu'on éteint le laser vert de chauffe. En réalité, ce pic correspond à un mode très haute fréquence pompé par le laser vert et qui se situe à  $3238$   $cm^{-1}$  (par rapport à l'énergie du laser vert).

47. Ce pic correspond à un décalage de  $4291$   $cm^{-1}$  par rapport au laser vert, et pourrait correspondre à la somme

La figure 3.23 présente les principaux résultats de cette expérience à deux lasers. Pour  $P_{laser}^{633}$  constante, la modulation locale<sup>48</sup> (oscillations) et globale (pente) de la fréquence de la bande G augmente avec  $P_{laser}^{532}$  comme l'indique la figure 3.23 a. Ce comportement est semblable à celui observé dans l'expérience à un seul laser et confirme la reproductibilité de l'observation dans un cas où le laser de sonde est différent du laser de pompe (chauffage). La figure 3.23 c-d rassemble les cartographies dans le plan vertical (x,z) pour l'intensité et la fréquence de la bande G.  $P_{laser}^{633}$  est faible et les franges pour  $I_G$  ne varient pas lorsqu'on allume le laser de chauffage à forte puissance ( $P_{laser}^{532} = 10.3$  mW). En revanche, la fréquence de la bande G est fortement perturbée quand le laser vert est allumé.

La principale différence avec l'expérience à un laser, est que la valeur de  $i_{\nu_G}$  diffère fortement de la valeur de  $i_G$ , comme résumé à la table (3.2).

En comparant les résultats de l'expérience à deux lasers<sup>49</sup> et à un unique laser<sup>50</sup>, on peut conclure que :

- Dans une expérience à un seul laser de faible puissance (1<sup>er</sup> et 2<sup>eme</sup> cas de la table 3.2), l'interfrange pour l'intensité de la bande G suit la loi définie à l'équation (3.11) et est toujours plus importante que  $i_{laser}$ . Il n'y a pas de modulation de la fréquence des bandes Raman, signifiant qu'il n'y a pas de chauffage induit par le laser.
- Dans une expérience à un seul laser de forte puissance (3<sup>eme</sup> cas), tous les systèmes de franges sont confondus avec celui du laser servant de sonde et de chauffage. Il n'est pas possible de séparer les effets sur  $\nu_G$  et  $I_G$ . La modulation de  $\nu_G$  est interprétée comme du chauffage, mais il n'est pas possible de conclure quant à l'origine de la modulation de  $I_G$ , calquée sur celle du laser.
- Dans une expérience à deux lasers (4<sup>eme</sup> cas), le laser vert (532) chauffe l'échantillon par un processus d'absorption de la lumière.  $P_{laser}^{532}$  est modulé spatialement, impliquant que l'énergie lumineuse absorbée l'est également (et avec la même périodicité  $i_{laser}^{532}$ ). Les variations de température induisant un décalage de  $\nu_G$  suivent donc la périodicité de  $P_{laser}^{532}$ ; c'est pourquoi on observe :  $i_{\nu_G} = i_{laser}^{532}$ . En revanche, le laser rouge (633) ne perturbe pas le système. L'interfrange pour l'intensité de la bande G n'est pas identique à  $i_{laser}^{633}$  car  $P_{laser}^{633}$  est faible. On se trouve alors dans le cas<sup>49</sup> décrit à l'équation (3.11)<sup>51</sup>.

des bandes 2D et G. La complète réversibilité dans l'apparition de cette bande Raman permet d'écarter la possibilité qu'il s'agisse d'une bande de défauts créés par le laser, comme l'avaient illustré les travaux de Krauss *et al.* [155].

48. De façon similaire à l'expérience précédente (cf. §3.3.2), nous avons extrait la modulation interférentielle  $\delta\nu_G$  de la fréquence de la bande G en fonction de  $P_{laser}^{532}$  (cf. figure 3.23 b. À très forte puissance ( $P_{laser}^{532} > 10$  mW), il semble que le comportement de  $\delta\nu_G(P_{laser}^{532})$  est quadratique, suggérant l'apparition d'effets non-linéaires dans le mécanisme de diffusion Raman ou d'absorption lumineuse. En se concentrant sur la partie linéaire, on extrait la pente  $\partial\delta\nu_G/\partial P_{laser}^{532}$  qui vaut  $0.12 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mW}^{-1}$ . Cette valeur est à comparer à celle obtenue à la figure 3.19 e sur un autre échantillon :  $0.19 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mW}^{-1}$ . Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur mais pas rigoureusement égales. Cette différence s'explique par la variation, pour ces deux échantillons, de la finesse  $\mathcal{F}$  de la cavité et d'épaisseur  $e$  de la membrane. En effet, la valeur de  $\partial\delta\nu_G/\partial P_{laser}^{532}$  sera maximale pour une membrane maximisant l'absorption lumineuse et la finesse de la cavité. On suppose alors que la valeur de  $\partial\delta\nu_G/\partial P_{laser}^{532}$  reflète i) l'absorption lumineuse de la membrane de graphène multicouche et ii) la finesse de la cavité; bien qu'en réalité,  $\mathcal{F}$  soit intrinsèquement lié à l'épaisseur de la cavité car si  $e$  est grand, la membrane perd ses propriétés optiques (cf. §2.2.1) et la finesse chute.

49. Pour cet échantillon formant un angle  $\alpha \sim 11.4^\circ$  on a mesuré,  $i_G = 1.68 \mu\text{m}$ ,  $i_{laser}^{633} = 1.59 \mu\text{m}$ ,  $i_{\nu_G} = i_{laser}^{532} = 1.33 \mu\text{m}$ . La valeur expérimentale ( $1.68 \mu\text{m}$ ) de  $i_G$  est en bon accord avec la valeur calculée ( $1.65 \mu\text{m}$ ) à partir de l'équation (3.11). De même, les valeurs mesurées pour  $i_{laser}^{633}$  et  $i_{laser}^{532}$  sont également en accord avec leur expression théorique  $i_\lambda = \frac{\lambda}{2\alpha n_0}$ .

50. Cf. §3.3.2. Expérience sur un échantillon différent de celui sondé dans l'expérience à deux lasers.

51. Cette observation permet d'écarter l'hypothèse faite précédemment sur le rôle joué par l'augmentation de température sur l'intensité de la bande G (cf. §3.3.2).

Expérience	Configuration	Interfranges	
Un laser	$P_{laser}^{532}$ faible]	$i_G > i_{laser}^{532}$	fig. 3.13
Un laser	$P_{laser}^{633}$ faible]	$i_G > i_{laser}^{633}$	fig. 3.23 c
Un laser	$P_{laser}^{532}$ fort]	$i_G \sim i_{\nu_G} = i_{laser}^{532}$	fig. 3.19 a
Deux lasers	$P_{laser}^{532}$ fort ; $P_{laser}^{633}$ faible]	$i_G > i_{laser}^{633} > i_{\nu_G} = i_{laser}^{532}$	fig. 3.23 d

TABLE 3.2: *Comparatif des interfranges mesurées pour les expériences à un et deux lasers.* Lors d'une expérience avec un unique laser de faible puissance, aucune variation sur la fréquence des modes n'est perçue, tandis que l'intensité des pics Raman est modulée par un effet d'interférence décrit à l'équation (3.11). Dans une expérience à un seul laser puissant, il est impossible de séparer les effets sur la fréquence de ceux sur l'intensité des bandes Raman (interfranges identiques). On peut séparer ces effets grâce à une expérience à deux lasers. Dans ce cas, on remarque que la fréquence de la bande G suit les effets thermiques liés à l'absorption lumineuse ( $i_{\nu_G} = i_{laser}^{532}$ ), tandis que l'intensité de la bande G semble être majoritairement gouvernée par des effets interférentiels (cf. équation (3.11)).

Ainsi, l'utilisation de deux lasers d'énergies différentes pour chauffer et sonder l'échantillon permet tout d'abord de retrouver le même comportement sur la modulation de  $\nu_G$  que celui observé dans une expérience à un seul laser. De plus, il est à présent possible de séparer spatialement les modulations de  $\nu_G$  de celles de  $I_G$  permettant de conclure que i) les variations de  $\nu_G$  caractérisent les changements de température (causés par l'absorption) et que ii) les variations de  $I_G$  sont dues uniquement à un phénomène d'interférence optique pour photons diffusés de longueur d'onde  $\lambda_G$  (cf. équation (3.11)).



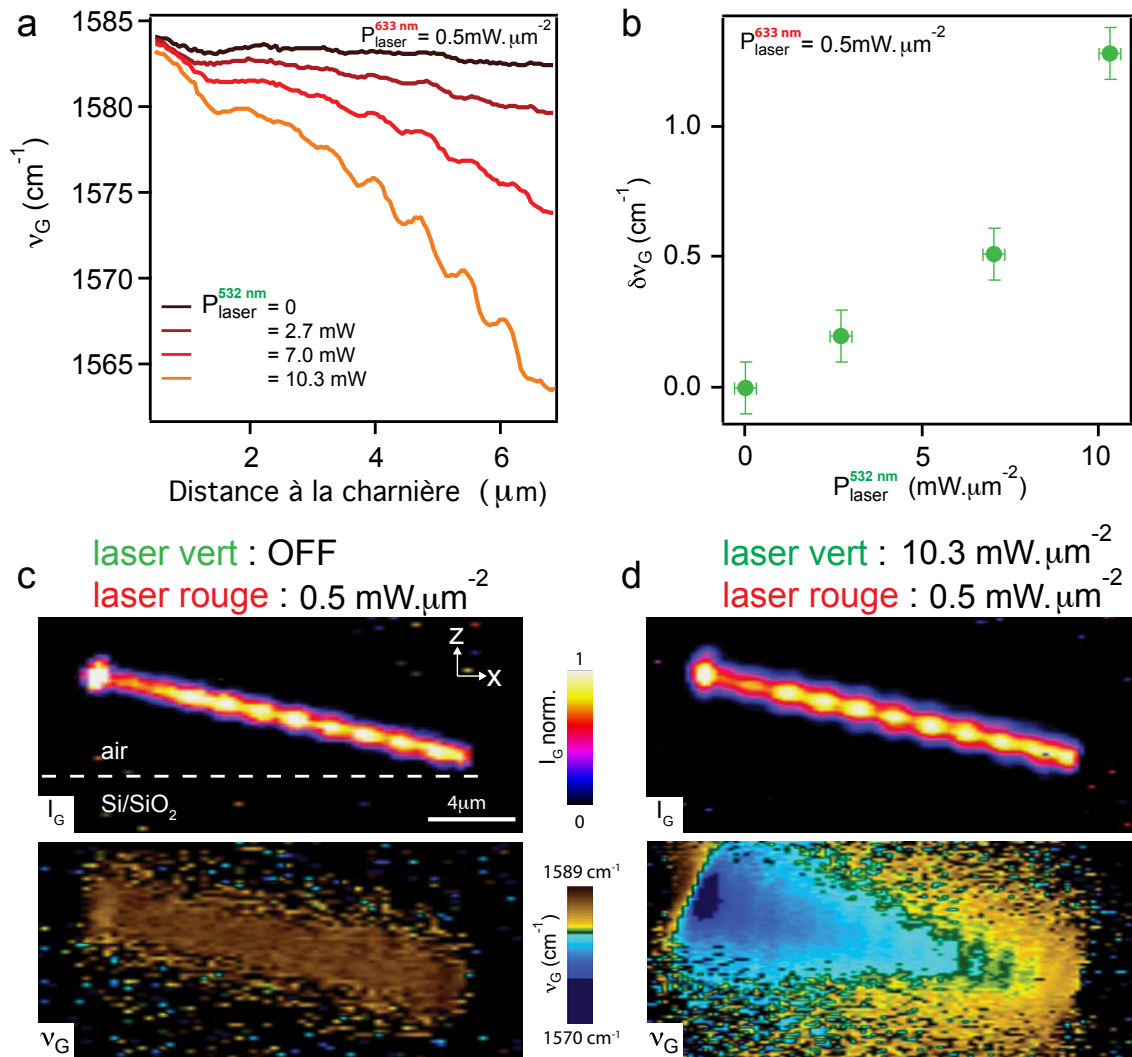


FIGURE 3.23: *Modulation de la fréquence de la bande G à l'aide d'un second laser. a* : Fréquence de la bande G le long de la membrane pour différentes puissances  $P_{\text{laser}}^{532 \text{ nm}}$  du laser vert ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), tandis que la puissance du laser de sonde ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) est maintenue basse et constante  $P_{\text{laser}}^{633 \text{ nm}} = 0.5 \text{ mW}$ . *b* : Modulation locale de  $\nu_G$  le long de la membrane. Cette quantité, notée  $\delta\nu_G$  est mesurée après ajustement des courbes brutes par l'équation (3.14). *c, b* : Cartographies Raman de  $I_G$  et  $\nu_G$  dans le plan  $(x,z)$  d'une membrane suspendue de graphène multicouche (la charnière est sur la gauche). Quand le laser vert est éteint (*c*),  $\nu_G$  est quasiment homogène le long de la membrane, et devient inhomogène et modulé quand le laser vert est à forte puissance ( $P_{\text{laser}}^{532 \text{ nm}} = 8 \text{ mW}$ ) (*d*). Les échantillons *a-b* et *c-d* sont différents. Expériences réalisées à l'air.

### Effets thermiques induits par le laser

- À forte puissance d'un unique laser, l'intensité Raman est gouvernée par  $P_{laser}$ , ce qui a pour conséquence de décaler le système de franges (pseudo-franges) pour l'intensité (la fréquence) des bandes Raman. Un seul système de franges est observé, et il est confondu avec celui associé à la diffusion élastique du laser. On peut émettre des hypothèses quant à l'origine de cet effet qui pourrait être lié à un artefact expérimental (déformation mode e collection) ou à un mécanisme plus subtil de diffusion Raman anisotrope. En revanche, grâce à une expérience à deux lasers, nous avons pu mettre en évidence que les fluctuations thermiques ne sont pas à l'origine de ce rétrécissement du système d'interférence associé à  $I_G$ .
- La fréquence de la bande G dépend de  $P_{laser}$  et de la position  $\rho$  le long de la membrane :

$$\nu_G(\rho, P_{laser}) = \nu_G^0 + \overbrace{\frac{\partial \nu_G}{\partial \rho}}^{\text{global}} \rho + \overbrace{\frac{\delta \nu_G}{2} \cos\left(\frac{2\pi\rho}{i_{\nu_G}} + \psi\right)}^{\text{local}}$$

- La principale hypothèse pour expliquer le comportement de  $\nu_G(\rho, P_{laser})$  est un chauffage induit par le laser à deux échelles : i) *échelle locale* : absorption lumineuse coïncidant avec la modulation interférentielle de la puissance laser effective le long de la membrane et ii) *échelle globale* : augmentation linéaire de la température avec la distance à la charnière.
- La valeur de  $\frac{\partial \nu_G}{\partial \rho}$  est en accord avec un modèle de diffusion thermique en régime stationnaire, impliquant que la température le long d'une membrane soumise à une source ponctuelle de chaleur (laser) croît linéairement avec la distance au réservoir (charnière).
- On relie alors de façon similaire  $\nu_G(\rho, P_{laser})$  et la température :

$$T_{ph}(\rho, P_{laser}) = T_0 + \overbrace{\Theta(P_{laser})\rho}^{\text{global}} + \overbrace{\frac{\delta T_{ph}}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi\rho}{i_{\nu_G}} + \psi\right)\right]}^{\text{local}}$$

- L'hypothèse de chauffage par le laser est confirmée par i) une analyse de la *réponse Raman anti-Stokes* permettant de déterminer la température du bain de phonons optiques de la membrane, ii) l'extraction de la température grâce aux *données bibliographiques* de  $\partial \nu_G / \partial T$  et iii) une *expérience à deux lasers*, séparant le laser de chauffage de celui de sonde et conduisant aux mêmes résultats.

## 3.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre réunit les propriétés d'un système hybride avec celles d'une cavité optique à base de graphène. J'ai tout d'abord détaillé l'ensemble des travaux portant sur un système hybride graphène-molécule. Nous avons pu voir que des transferts de charges électroniques au sein de ce système hybride peuvent être à l'origine d'un des mécanismes d'exaltation du signal Raman

permettant d'atteindre une sensibilité à l'échelle de 10 à 100 molécules. Une étude théorique de ce type de dispositif a permis de mettre en évidence la possibilité d'une aimantation induite dans le graphène par la présence d'une molécule magnétique adsorbée à sa surface. En couplant un système hybride graphène multicouche-TbPc<sub>2</sub> avec une cavité optique comme décrite précédemment, il est possible d'observer une exaltation interférentielle du signal Raman. Ceci offre la perspective de détection synchrone du signal Raman de très faibles quantités de molécules. Puis, j'ai détaillé les conséquences de l'augmentation de la puissance du laser sur la réponse Raman de ces cavités optiques à base de graphène multicouche. Nous avons établi que les effets thermiques induits par chauffage laser déforment le système de franges de Fizeau pour chaque mode Raman. Nous avons pu déterminer la distribution de température le long de la membrane en confrontant un modèle stationnaire diffusif à trois approches expérimentales différentes.

Ainsi, la réponse Raman est un bon thermomètre pour ce matériau, et la modulation interférométrique de la température offre la possibilité de contrôler thermiquement des objets déposés à la surface de la membrane. En associant les effets de cavité à ce type de systèmes hybrides, il est envisageable de manipuler localement des espèces thermo-activées ou photo-sensibles. De tels dispositifs, contrôlables à la fois optiquement et électriquement (modulation électrostatique), offrent la perspective de détecteurs photo-sensibles accordables, de micro-miroirs oscillants ou encore de plateforme ajustable pour la spectroscopie Raman d'objets individuels.

## Chapitre 4

# Détection optique des contraintes et du mouvement d'une membrane suspendue à base de graphène

À l'échelle du nanomètre, les systèmes nano-électromécaniques (NEMS) offrent de nouvelles possibilités pour étudier la mécanique et développer de nouvelles sondes de la matière. Miniaturisation ultime des MEMS (micro-electromechanical systems), ces résonateurs mésoscopiques possèdent un ingrédient supplémentaire : au moins une de leurs dimensions caractéristiques est inférieure au micron. Il peut s'agir de membranes, de poutres simplement ou doublement encastées ou encore de piliers. Les modes propres de résonance mécaniques  $\omega_0$  pour ces systèmes sont de l'ordre du MHz-GHz, ce qui en fait de bons candidats pour étudier le régime quantique, où les fluctuations thermiques sont plus basses que l'énergie d'un phonon  $k_B T < \hbar \omega_0$ . De plus, les coefficients de qualité ( $Q = \omega / \Delta\omega$ ) des nano-résonateurs sont généralement élevés, permettant une extrême sensibilité à leur environnement (détection de masse [63], charge électronique [261], température [72], spin [243]). Une autre conséquence liée à un facteur de qualité élevé, est la diminution de la puissance minimale nécessaire pour mettre en mouvement le résonateur : plus la dissipation est forte, et plus il faudra fournir d'énergie au résonateur pour le mettre en mouvement.

En raison de leurs faibles dimensions, une distribution irrégulière des contraintes mécaniques dans ces systèmes conduit à une profonde modification de leurs propriétés mécaniques ; et par conséquent, de leur fonctionnement [281]. Il est donc nécessaire de mesurer la distribution des contraintes mécaniques à la fois en régime statique et en régime dynamique, de façon à comprendre les processus de dissipation, limitant le facteur de qualité de ces résonateurs. Un problème majeur dans ce domaine est encore la difficulté de pouvoir détecter et cartographier les caractéristiques mécaniques d'un NEMS (déformation, contraintes). Cette difficulté est principalement liée au fait que la transduction de ces quantités en un signal mesurable nécessite un couplage important, entre l'élément de sonde (photons, électrons, ...) et le déplacement ou les contraintes mécaniques.

Le couplage entre un résonateur mécanique et une cavité résonnante permet d'amplifier ce signal ; et de détecter ainsi le mouvement ou encore de manipuler l'état du résonateur [26]. Dès lors que les dimensions d'un résonateur sont à l'échelle du nanomètre, sa fréquence de résonance

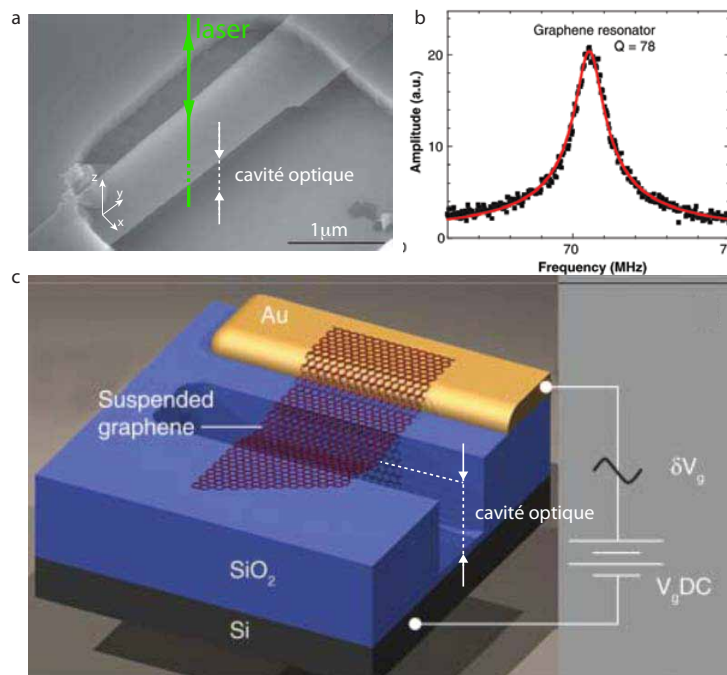


FIGURE 4.1: *Nano-résonateur en graphène mono-couche couplé à une cavité optique.* **a** : micrographie enregistrée au microscope électronique à balayage. **b** : Amplitude du signal optique mesuré ( $\propto$  déplacement selon  $z$ ) en fonction de la fréquence d'actuation pour le mode mécanique fondamental du résonateur à 70.5 MHz. **c** : Schéma du montage montrant ici l'excitation électrostatique mais aussi la cavité optique formée par la membrane de graphène et le substrat. Figure retravaillée à partir de [50].

augmente pour atteindre la gamme du MHz ou du GHz et la détection du mouvement du résonateur nécessite un couplage intense et rapide entre le mouvement mécanique et tout autre objet ou particule tels que : i) les électrons (couplage capacitif [117, 248, 193], magnétique [81, 279, 228], tunnel [148], piézo-électrique [34]) ii) une pointe AFM [114, 113], iii) les photons [9, 143, 144, 154, 50] ou encore les phonons optiques comme j'ai choisi pour l'aborder dans cette thèse.

Les travaux de Bunch *et al.* en 2007 [50] illustrent le couplage entre les photons et un résonateur de graphène doublement encastré pour détecter son mouvement. Cette détection est permise par la présence d'une cavité optique (cf. figure 4.1) formée par la membrane de graphène et la surface de silicium qui constitue un interféromètre de Fabry-Pérot (cf. §2.2.1), reliant l'intensité lumineuse réfléchie avec l'épaisseur de la cavité optique<sup>1</sup>.

Les processus de dissipation, limitant le facteur de qualité ( $Q$ ) et induisant des effets de fatigue ou d'usure - notamment près de la zone d'encastrement -, peuvent être liés à des contraintes mécaniques qu'il est nécessaire de pouvoir sonder localement lorsque que le résonateur est en mouvement. Un résonateur mécanique alliant faible masse (fg), haute fréquence de résonance (MHz) et grand facteur de qualité ( $> 10^4$ ) permet d'envisager des avancées considérables dans la sensibilité des détecteurs de masse, de force, de position ou encore de charges électriques. Pour obtenir un résonateur ayant ces propriétés, il faut un matériau extrêmement léger et rigide mais également adaptable aux diverses configurations expérimentales. Le carbone  $sp^2$  (graphène, graphite, nanotubes,...) concentre ces atouts illustrés par la table 4.1 résumant bon nombre de travaux dans le domaine.

Enfin, l'utilisation d'un résonateur mécanique couplé à une cavité optique permet de manipuler optiquement l'état du résonateur par le biais d'un couplage optomécanique [232, 277, 8, 7, 250]. Ce couplage entre les photons et le résonateur trouve son origine dans les forces optiques s'exerçant

1. Avec cette technique, la sensibilité en force qu'ont établi Bunch *et al.* est de l'ordre de  $1 \text{ fN} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ .

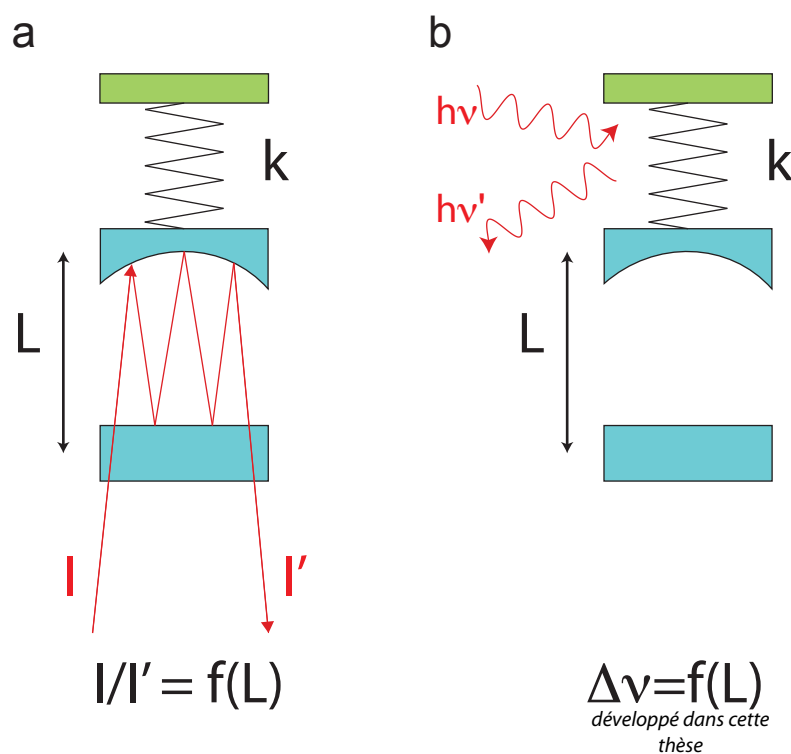


FIGURE 4.2: *Schéma de principe d'une cavité optique couplée à un résonateur mécanique. a* : Couplage optomécanique standard : le couplage entre la cavité optique et le résonateur est sondé en mesurant la variation d'intensité lumineuse codant l'information de la position du miroir mobile (résonateur mécanique), grâce aux interférences à ondes multiples formées au sein de la cavité. Le vecteur de couplage est la force exercée par les photons sur le résonateur (pression de radiation) *b* : Couplage optomécanique véhiculé par les contraintes : le mouvement du résonateur crée des contraintes mécaniques qui sont sondées par spectroscopie Raman. Le couplage existe entre la position du résonateur et les photons émis à l'issue d'une diffusion Raman avec un phonon optique codant l'information des contraintes mécaniques. La cavité optique permet d'exalter la réponse Raman par un phénomène d'interférence. C'est cette deuxième approche originale qui est présentée dans ce chapitre.

sur le résonateur (*i.e.* pression de radiation), et permet dans certains cas de refroidir le résonateur dans son état quantique fondamental. De récents travaux sur des nano-résonateurs mécaniques couplés à des cavités optiques (et micro-ondes) sont résumés dans un article de Regal et Lehnert paru en 2011 [232].

Dans ce chapitre, on explore le couplage d'un résonateur à base de graphène à une cavité optique (cf. chap.2), associant trois processus résonnants : un interféromètre optique (cf. §2.2), la diffusion Raman résonnante (cf. §1.1.5) et un résonateur mécanique à base de graphène. En combinant les interférences optiques avec la diffusion Raman, on réalise une mesure locale et non perturbative de la position et des contraintes mécaniques par détection interférométrique et spectroscopie Raman. Ces systèmes sont simplement encastrés, et donc parfaitement compatibles avec ces approches optiques de détection. La résonance mécanique du résonateur peut être détectée à l'aide de la lumière inélastiquement diffusée (cf. diffusion Raman), ce qui permet d'envisager un couplage optomécanique d'un nouveau type (cf. figure 4.2). Nous allons donc utiliser le couplage intrinsèque entre la membrane de graphène multicouche et la cavité optique détaillée aux chapitres 2 et 3 pour détecter la résonance mécanique du résonateur, sonder les contraintes mécaniques dynamiques et définir un couplage entre les photons issus d'une diffusion Raman et la position de la membrane.

Dans ce chapitre, je présente la réponse Raman associée aux contraintes mécaniques dans un résonateur en graphène multicouche en régime statique, quasi-statique et dynamique<sup>2</sup>. La théorie de la dynamique d'un nano-résonateur est ensuite présentée, de façon à introduire les résultats expérimentaux obtenus. Le dispositif expérimental permettant de caractériser la dynamique du résonateur à différentes températures est également détaillé.

---

2. *Collaboration Olivier Arcizet, Laëtitia Marty (Institut Néel) [238].*

Référence	Système	$\omega_0$ (MHz)	Q	Encastrement	Détection
Park et al. 2000 [209]	C <sub>60</sub>	1.2 · 10 <sup>6</sup>		puits de potentiel	transport
Chaste et al. 2012 [63]	CNT	1890	931	double	transport
Sazonova et al. 2004 [248]	CNT	0.55	80	double	transport
Ganzhorn et al. 2012 [111]	CNT	348	140000	double	transport
Eichler et al. 2011 [90]	CNT	255	5000	double	transport
Jensen et al. 2008 [137]	CNT	328	1000	simple	TEM
Eichler et al. 2011 [90]	CNT	50	300	double	transport
Peng et al. 2006 [211]	CNT	1300	440	double	transport
Philippi et al. 2011 [215]	CNT + Fer	0,573		simple	MEB
Witkamp et al. 2006 [288]	CNT	57	100	double	transport
Steele et al. 2009 [261]	CNT	293	150000	double	transport
Lassagne et al. 2008 [161]	CNT	166	1665	double	transport
Lassagne et al. 2009 [162]	CNT	50	100	double	transport
Garcia-Sanchez et al. 2007 [113]	CNT	154	3-20	double	AFM
Poncharal et al. 1999 [224]	CNT	0,53	170	simple	TEM
Gouttenoire et al. 2010 [117]	CNT	73,6	160	double	transport
Chen et al. 2009 [64]	graphène	130	10000	double	transport
Singh et al. 2012 [252]	graphène	115	140000	double	transport
Singh et al. 2010 [253]	graphène	64	1500	double	transport
Bunch et al. 2007 [50]	graphène	71	78	double	cavité optique
Bunch et al. 2007 [50]	graphène	42	210	double	cavité optique
Eichler et al. 2011 [90]	graphène	156	100000	double	transport
Robinson et al. 2008 [240]	graphène oxydé	575	3000	circulaire	cavité optique
Xu et al. 2010 [291]	graphène	330	10000	double	transport
Van der Zande et al. 2010 [298]	graphène	9,75	20	circulaire	cavité optique
Garcia-Sanchez et al. 2008 [114]	graphène	53	2-30	double	AFM
Barton et al. 2012 [26]	graphène	3.5	500	circulaire	cavité optique
<b>Travaux de cette thèse</b>	MLG	0.5-40	3-70	simple	<b>cavité optique + Raman</b>

TABLE 4.1: *Quelques réalisations expérimentales sur des nano-résonateurs à base de carbone  $sp^2$ .*



## Sommaire

<b>4.1 Sonder les contraintes mécaniques en régime statique et quasi-statique</b>	<b>150</b>
4.1.1 Cartographie des contraintes mécaniques le long de la membrane au repos	150
4.1.2 Réponse Raman de la membrane en régime quasi-statique . . . . .	152
<b>4.2 Description théorique d'un nano-résonateur en régime dynamique .</b>	<b>155</b>
4.2.1 Equation du mouvement . . . . .	155
4.2.2 Cas général d'une membrane simplement encastrée . . . . .	157
<b>4.3 Détection de la résonance mécanique d'un levier à base de graphène par une méthode interférométrique . . . . .</b>	<b>158</b>
4.3.1 Dispositif expérimental : détection synchrone de la position du résonateur	158
4.3.2 Autocalibration de l'actuation . . . . .	160
4.3.3 Détection des modes harmoniques . . . . .	162
4.3.4 Observation de non-linéarités mécaniques . . . . .	162
4.3.5 Propriétés mécaniques d'une membrane de graphène multicouche à basse température . . . . .	166
4.3.6 Effet de l'augmentation de la puissance laser . . . . .	169
4.3.7 Réponse Raman du système en fonction de la puissance laser et de la température du cryostat . . . . .	171
<b>4.4 Mesure spectroscopique des contraintes dynamiques dans une membrane à base de graphène . . . . .</b>	<b>175</b>
4.4.1 Mesurer les contraintes dynamique en spectroscopie Raman dans un résonateur microscopique . . . . .	175
4.4.2 Dispositif expérimental : synchronisation du mouvement et de la réponse Raman . . . . .	177
4.4.3 Interprétation des résultats expérimentaux . . . . .	180
<b>4.5 Conclusion de ce chapitre . . . . .</b>	<b>182</b>

---

## 4.1 Sonder les contraintes mécaniques en régime statique et quasi-statique

Le régime mécanique statique ou quasi-statique apporte des informations nécessaires à la compréhension des résultats obtenus en régime dynamique. Le régime statique est l'état mécanique du système au repos, sans qu'aucune force ne soit appliquée par l'expérimentateur. Il diffère du régime quasi-statique dans lequel le système est soumis à une force modulée très basse fréquence (0.001 à 1 Hz) devant la fréquence de résonance mécanique du résonateur (1 à 100 MHz). Quelles sont les contraintes mécaniques déjà présentes dans le résonateur dans ces deux régimes ?

### 4.1.1 Cartographie des contraintes mécaniques le long de la membrane au repos

#### Contraintes mécaniques apparaissant durant la fabrication

Des contraintes mécaniques peuvent apparaître lors de la fabrication d'échantillons suspendus. Ce phénomène ne s'applique pas exclusivement aux membranes à base de graphène, mais en général aux structures suspendues nanofabriquées. Ces contraintes mécaniques résiduelles sont un inconvénient dans la reproductibilité des échantillons [202]. On distingue deux principales origines de formation de plis dans le graphène : i) une *origine intrinsèque* des plis formés lors de la synthèse du graphène, et ii) une *origine extrinsèque* des plis formés durant la phase de fabrication du dispositif. Dans le premier cas, ces plis sont observés lors de la croissance de graphène par

CVD [198, 122, 236, 149] et sont parfois attribués à une discordance entre la maille du matériau support de la croissance et la maille du graphène (cf. §1.3.2). Je n'insisterai pas sur ce cas, qui n'est pas représentatif des systèmes présentés dans ce chapitre (graphène multicouche de haute qualité). Dans le second cas, les contraintes se manifestent par une courbure du résonateur [74], de façon analogue à ce qu'on obtient en décollant un ruban de scotch d'une surface plane. Dans le cas de systèmes doublement encastrés, des structures comprimées ("slack") sont parfois obtenues à l'issue du processus de suspension [90]. L'origine physique est souvent liée aux interactions entre la membrane et le substrat, qui sont supprimées lorsqu'on suspend la membrane (lors de l'étape de gravure). D'autres types de contraintes mécaniques peuvent apparaître durant la fabrication, induites par un recuit de l'échantillon (extension thermique) ou par une transformation de la structure (pli). Cependant, ces plis peuvent être contrôlés (cf. §1.6.2) en termes de longueur d'onde, d'amplitude et d'orientation [23] en jouant sur les conditions aux limites, c'est-à-dire au niveau de l'encastrement (charnière).

### Observations expérimentales à la charnière d'une membrane de graphène multicouche

Dans le cas présent, les micrographies prises au microscope électronique à balayage (cf. figure 2.4) ne présentent pas de plis périodiques le long de la membrane; tandis qu'au niveau de la charnière, un pli est clairement défini. La figure 4.3 **a** montre une cartographie Raman d'une membrane de graphène multicouche dans le plan vertical (R,Z). On observe alors une augmentation quasi linéaire de la fréquence de la bande G ( $\nu_G$ ), de l'extrémité libre vers la charnière (cf. 4.3 **b-•**). Ce comportement n'est pas observé si la membrane est effondrée sur le substrat (cf. 4.3 **b-●**). Je reviens un instant sur la sensibilité la bande G au dopage électronique du matériau carboné  $sp^2$  associé (cf. §1.5). Dans ce cadre, l'augmentation linéaire de  $\nu_G$  à mesure que la distance au substrat diminue, peut être la signature d'une augmentation continue d'un effet de dopage électrostatique lié à la présence de charges dans le substrat.

Les résultats présentés à la figure 4.3 montrent également que  $\nu_G$  est localement maximal au niveau de la charnière dans le cas suspendu, tandis que  $\nu_G$  est minimal à la même position quand la membrane s'est effondrée. Ce phénomène, localisé à l'encastrement, rappelle que la fréquence de la bande G dépend aussi des contraintes mécaniques (cf. §1.6.1) [105, 108, 106, 133], conduisant à une différenciation de deux composantes de la bande G ( $G^+$ ,  $G^-$ ). Auparavant, j'ai exposé que pour de faibles valeurs de l'allongement  $\epsilon$ , il est difficile de mesurer la séparation entre  $G^+$  et  $G^-$ ; le comportement de la bande G est alors une baisse ou une augmentation de sa fréquence selon que  $\epsilon$  soit positif ou négatif, respectivement [108]. Dans le cas présenté à la figure 4.3, l'augmentation de  $\nu_G$  à la charnière correspond à une contrainte mécanique en compression ( $\epsilon > 0$ ) qui est maximale à cet endroit dans le cas suspendu. Quand la membrane est effondrée, cette contrainte mécanique est due à une extension ( $\epsilon < 0$ ) à l'endroit de la charnière. Cette inversion du sens de la déformation est une signature d'une transformation plastique lors de la fabrication de l'échantillon<sup>3</sup>. Ce décalage de la fréquence de la bande G nous permet d'estimer la contrainte mécanique initiale à la charnière comme étant de l'ordre de 300 MPa [108]. Cette valeur relativement faible comparée à celle au sein de plis du graphène monocouche, reflète la présence de contraintes mécaniques initialement

3. En d'autres termes, la membrane de graphène multicouche a été pliée de façon plastique (sans doute durant la phase de gravure-séchage), définissant ainsi un pli unidimensionnel (la charnière) qui permet d'obtenir une configuration stable inclinée d'un angle  $\alpha$  par rapport au plan du substrat.

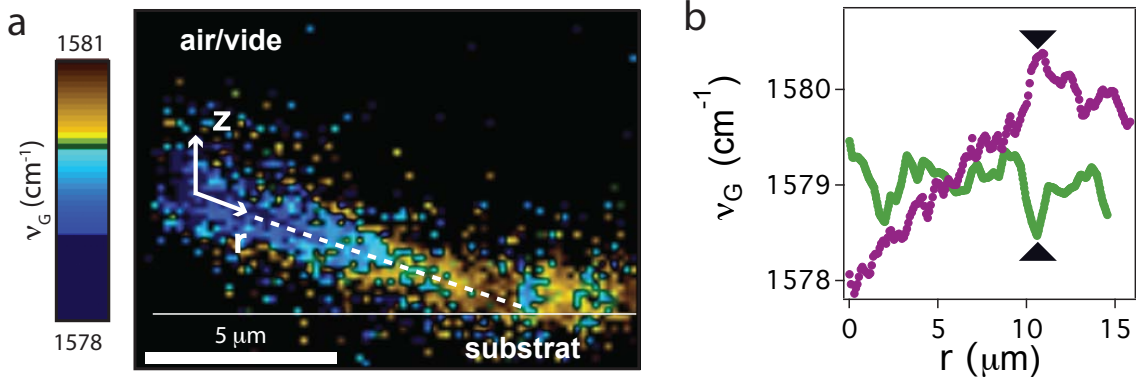


FIGURE 4.3: *Contraintes mécaniques dans une membrane suspendue de graphène multicouche au repos. a* : Cartographie Raman obtenue en microscopie confocale dans le plan  $(R,Z)$ . À chaque pixel est associé la fréquence de la bande G, en nombre d'onde. Les points noirs correspondent aux endroits où il n'y a pas de graphène multicouche. *b* : fréquence de la bande G le long de la membrane (●), et le long du même échantillon après effondrement sur le substrat de  $\text{SiO}_2$  (●). Les marques noires représentent la position de la charnière.

présentes au niveau de la charnière du résonateur. J'exposerai dans la suite de ce chapitre le comportement des contraintes induites par le mouvement du résonateur.

## 4.1.2 Réponse Raman de la membrane en régime quasi-statique

### Observations expérimentales

La figure 4.4 montre l'évolution de  $\nu_G$  en fonction du temps lorsque la membrane suspendue est actée électrostatiquement à basse fréquence (cf. §2.3.1). On parle alors de régime quasi-statique.

En introduisant l'équation (2.30), nous avons décrit la variation d'intensité lumineuse réfléchie  $\Delta I_r$  induite par le mouvement de la membrane. Dans la partie §3.2.1 nous avons vu que les photons diffusés par un processus Raman donnent lieu également à un système d'interférences optiques. Le comportement en festons de  $\Delta I_G$  est systématiquement observé pour la lumière diffusée correspondant à la bande G (cf. figure 4.4-▲). Cependant, nous observons que la fréquence de la bande G (cf. figure 4.4-○) est également quadratique avec la tension appliquée, et diminue de  $-1.9 \text{ cm}^{-1}$  aux extrema de la tension appliquée. Afin de n'écarter aucune hypothèse, je vais considérer les différentes possibilités d'interprétation de ces observations expérimentales.

**Dopage électrostatique.** La fréquence de la bande G est sensible à la variation de densité de charge électronique sur la membrane. Cependant, cette hypothèse d'interprétation des résultats de la figure 4.4-○ a été écartée pour deux raisons principales :

- Dans notre géométrie, la tension électrique nécessaire pour induire le décalage observé de  $\nu_G$  devrait être très importante. Pour ce type d'échantillon, la variation de charge par unité de surface induite par un potentiel de 10 V entre la grille et la membrane est d'environ  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Ce dopage correspondrait à une diminution de  $\nu_G$  d'environ  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  [102], en désaccord avec  $\Delta\nu_G = -1.9 \text{ cm}^{-1}$  observé à la figure 4.4-○
- Le dopage induit par l'actuation électrostatique devrait suivre le potentiel appliqué sur la

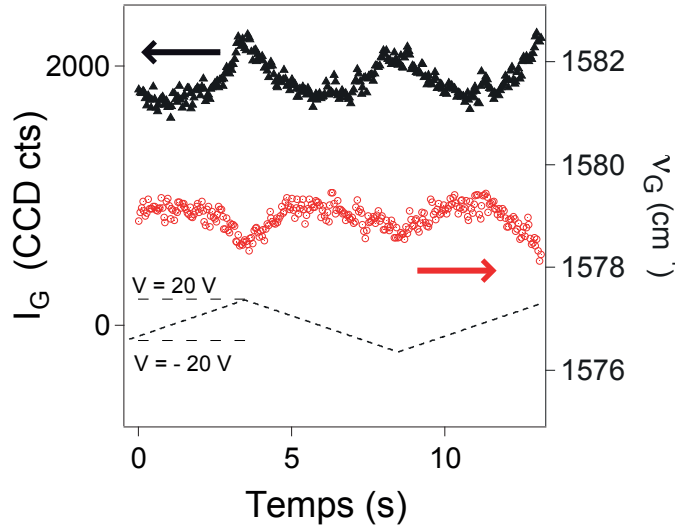


FIGURE 4.4: *Evolution temporelle de la bande G d'une membrane de graphène multicouche sous actuation quasi-statique. Intensité (▲) et fréquence (⊙) de la bande G d'une membrane de graphène multicouche en fonction du temps sous actuation électrostatique à basse fréquence ( $f = 100\text{mHz}$ ). La tension appliquée est représentée en traits noirs pointillés.*

grille arrière, et donc être de fréquence  $\omega$ . Cette considération est en désaccord avec l'évolution observée de  $\nu_G$ , qui a une fréquence de  $2\omega$ .

**Effet thermique.** J'ai présenté au §1.4.1 l'influence de la température du bain de phonons optiques sur la réponse Raman. En particulier, la fréquence de la bande G varie linéairement avec la température [266] :  $\delta\nu_G/\delta T \sim -0.011\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [266]. Au chapitre précédent (cf. §3.3), j'ai exposé les effets induits par une forte puissance laser sur la réponse Raman des membranes suspendues décrites ici. Ces effets thermiques apparaissent pour des puissances supérieures à  $1\text{mW}\mu\text{m}^{-2}$ , soit deux fois la puissance utilisée dans l'expérience détaillée à la figure 4.4. Dans le cadre de cette expérience, le maximum d'intensité de la bande G correspond au maximum de déformation (force électrostatique maximale). Ainsi, le système de franges d'interférences glisse sous la tache laser, en passant d'une interférence destructrice à une frange claire pour la bande G. D'après le formalisme décrit au §2.3.1, cette observation correspond au cas où  $\chi_{opt}(x, y, h_{air}^0) > 0$ . On voit bien ici que la position de la tache laser par rapport au système d'interférence joue un rôle impair : il n'est pas équivalent - du point de vue de l'absorption optique - que  $\chi_{opt}(x, y, h_{air}^0)$  soit positif ou négatif. Or, nous observons systématiquement la même diminution de  $\nu_G$  au maximum de déflexion<sup>4</sup>, quelque soit le signe de  $\chi_{opt}(x, y, h_{air}^0)$  (*ie.* festons vers le haut ou vers le bas cf. figure 2.19), ce qui n'est pas cohérent avec une hypothèse de chauffage. Pour cette raison, ainsi que pour la faible puissance laser utilisée ici, l'hypothèse d'un effet de chauffage dû à l'absorption du laser est donc écartée.

**Contraintes mécaniques.** J'ai exposé au §1.6.1 le rôle joué par les contraintes mécaniques dans la réponse Raman des systèmes carbonés. Puisque  $\Delta\nu_G$  est synchrone avec la déformation de la membrane, et qu'il n'est pas envisageable d'interpréter ce résultat en terme de dopage ou d'effet thermique, on peut relier la diminution de  $\Delta\nu_G = 1.9\text{cm}^{-1}$  de la fréquence de la bande G aux contraintes mécaniques, qui s'exercent au niveau de la charnière en régime quasi-statique. Ces contraintes peuvent être évaluées à 600 MPa (cf. §1.6.1 et [105, 108, 106, 133]). La valeur

4. Données non présentées ici.

correspondante de l'allongement est alors estimée à  $\epsilon \sim 0.06 \%$ . Je reviendrai dans le paragraphe suivant sur la cohérence de ces résultats avec un modèle simple de flexion au niveau d'une charnière.

En résumé, la réponse Raman de la membrane en mouvement, indique la présence de contraintes mécaniques maximales aux extrema du mouvement.

### Modèle simplifié de la contrainte mécanique dans une charnière

On cherche à estimer la pression équivalente dans la charnière présentée sur la figure 4.5. On applique une force électrostatique et on cherche à estimer la force  $\vec{F}_r$  s'appliquant en E nécessaire pour garder le levier à l'équilibre<sup>5</sup>. La force motrice  $\vec{F}_{el}$  (cf. équation (2.4)) est de nature électrostatique et diminue à mesure que l'on s'éloigne de E. Cependant, on fait ici l'hypothèse que cette force s'applique au niveau du centre de gravité G du cantilever<sup>6</sup>. On évalue cette force<sup>7</sup> à 100 nN pour une tension de grille de 10V. Par conservation des moments on a :

$$\vec{F}_{el} \wedge \vec{GH} = \vec{F}_r \wedge \vec{EH} \quad (4.1)$$

Projeter sur la base  $[\vec{u}_x; \vec{u}_y; \vec{u}_z]$  conduit à :

$$\vec{F}_{el} = F_{el} \begin{pmatrix} \sin \alpha \\ -\cos \alpha \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{F}_r = F_r \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{GH} = LH \begin{pmatrix} \cos(\beta - \alpha) \\ \sin(\beta - \alpha) \\ 0 \end{pmatrix}; \vec{EH} = t \begin{pmatrix} -\sin \alpha \\ \cos \alpha \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Où  $\beta = 2 \tan \frac{t}{L} \ll \alpha$  est négligé devant  $\alpha$  en raison du très faible rapport d'aspect de la membrane à base de graphène (exagérée dans le schéma de la figure 4.5.). En combinant les équations (4.1) et (4.2), on obtient par projection selon  $\vec{u}_z$  :

$$F_r = \frac{L}{2t} F_{el} \sim 250 F_{el} \quad (4.3)$$

L'application numérique est faite sur un cantilever ayant pour dimensions  $L=10 \mu\text{m}$ ,  $t=20 \text{ nm}$ . En faisant une seconde hypothèse d'uniformité de la force de réaction sur toute la paroi interne de la charnière (de largeur  $W=4 \mu\text{m}$ ) et pour une force appliquée de l'ordre de 100 nN, on obtient une pression  $\sigma_r$  de 300MPa, décrite par :

$$\sigma_r = \frac{L}{2Wt^2} F_{el} \quad (4.4)$$

En utilisant les paramètres typiques des dispositifs décrits précédemment, l'ordre de grandeur indiqué par l'équation (4.4) est en accord avec la valeur déterminée expérimentalement à partir des variations de  $\nu_G$ .

5. Ce modèle est donc analogue à un casse-noisette. On chercherait alors la force de réaction de la noisette prise en étau.

6. Nous avons vu à la figure 2.7 que cette hypothèse est largement discutable. Dans ce cas, elle ne fait que surévaluer la pression qui s'exerce au niveau de la charnière.

7. Cette valeur est directement issue de l'équation (2.4) pour les paramètres utilisés dans ce modèle. Pour comparaison, le poids du cantilever s'évalue à 10 fN, soit 8 ordres de grandeur inférieurs à la force électrostatique appliquée.

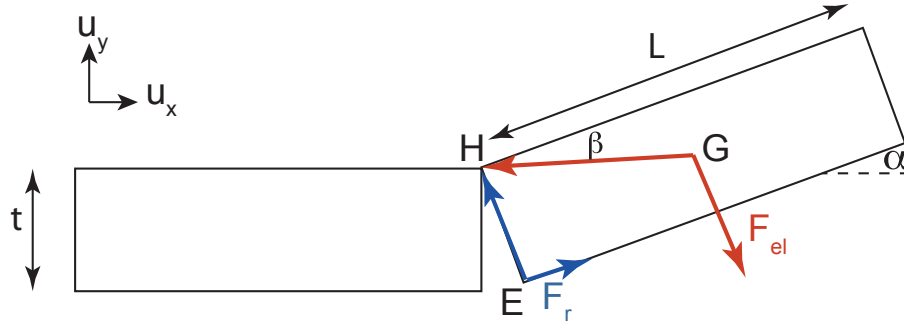


FIGURE 4.5: *Modèle de charnière 1D rigide pour une membrane suspendue de graphène multicouche.* L'expression de la pression équivalente dans la charnière est donnée par l'équation (4.4)

#### Contraintes mécaniques à basse fréquence d'excitation

- La cartographie Raman et l'acquisition résolue en temps de spectres Raman ( $t \sim 0.1 - 1s$ ) constituent un outil d'analyse des contraintes mécaniques dans une membrane de graphène multicouche au repos ou en régime quasi-statique.
- En régime statique, les membranes de graphène multicouche présentent au niveau de la charnière des contraintes mécaniques de l'ordre de la centaine de MPa.
- En régime quasi-statique, la membrane est lentement mise en mouvement par une force électrostatique. La diminution de la fréquence de la bande G est synchrone avec le mouvement. Cette signature Raman est interprétée comme l'apparition de contraintes mécaniques ( $\sim 600$  MPa) avec la déformation de la membrane (*ie.* extrema du mouvement).

## 4.2 Description théorique d'un nano-résonateur en régime dynamique

### 4.2.1 Equation du mouvement

J'ai choisi de rapprocher le mouvement d'une membrane de graphène multicouche dans un fluide de celui d'un résonateur 1D [160], soumis à une force extérieure  $F_{ext}$  et à un amortissement de type visqueux dont l'équation du mouvement s'écrit :

$$m\ddot{h}(t) + \gamma\dot{h}(t) + kh(t) = F_{ext} \quad (4.5)$$

Avec  $m$ ,  $h(t)$ ,  $\gamma$  et  $k$  la masse de la membrane, la position dépendante du temps, le coefficient de d'amortissement et la raideur du résonateur, respectivement. Prenons le cas d'une force périodique  $F_{ext}(t) = F_{ext}e^{i\omega t}$ , la solution de l'équation (4.5) s'écrit formellement  $h(t) = \bar{h}e^{i\omega t}$  et on peut

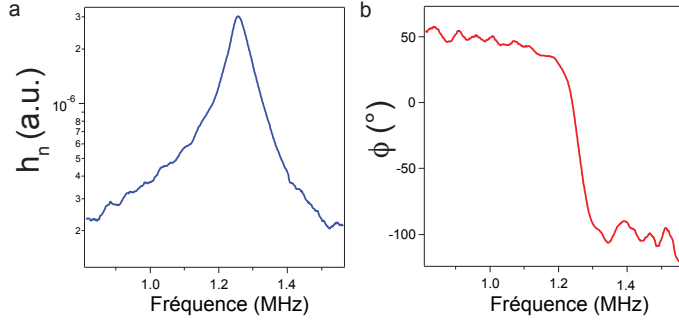


FIGURE 4.6: *Amplitude et phase d'un résonateur à base de graphène multicouche* Résultats expérimentaux obtenus sous vide. L'amplitude du mouvement est ici exprimée en unités arbitraires car la quantité mesurée est l'amplitude du signal lock-in (en V).

réécrire l'équation (4.5) :

$$(i\omega)^2 \bar{h} + \frac{i\omega\gamma}{m} \bar{h} + \sqrt{\frac{k}{m}} \bar{h} = \frac{F_{ext}}{m} \quad (4.6)$$

Ce qui conduit à relier le déplacement  $h$  avec la force appliquée :

$$\bar{h} = \frac{F_{ext}}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} = \chi_{mec}(\omega) F_{ext} \quad (4.7)$$

où  $\chi_{mec}(\omega)$  est la susceptibilité mécanique du résonateur et  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  est la pulsation naturelle de la membrane. Dans le cas d'une excitation électrostatique (cf. §2.1.3), et en faisant l'hypothèse que le couplage capacitif ne varie pas beaucoup dans le temps (hypothèse discutée en §2.1.3), on considère que  $F_{el}(t) = F_{el} \cos(\omega t)$ . Le terme de dissipation induit un déphasage de  $\phi$  entre l'excitation et la réponse du résonateur. Le mouvement peut s'écrire  $h(t) = h_n \cos(\omega t + \phi)$  où  $h_n$  est l'amplitude du mouvement (cf. figure 4.6).

$$h_n = \frac{F_{el}}{\sqrt{m^2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}} \quad (4.8)$$

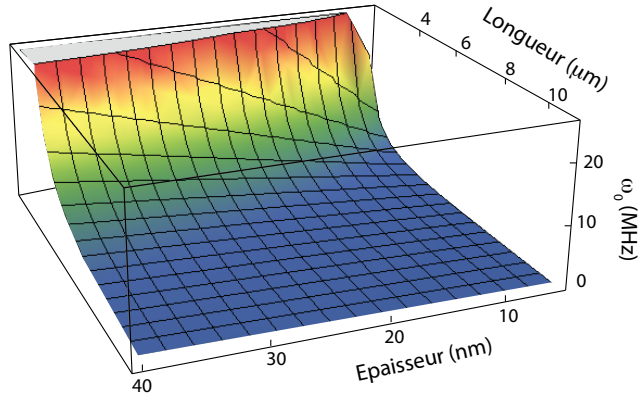
$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{\gamma\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \right)$$

La fréquence de résonance  $\omega_m$  d'un résonateur en présence de dissipation dans le régime linéaire est toujours inférieure à la fréquence naturelle  $\omega_0$  et s'écrit :

$$\omega_m = \sqrt{\omega_0^2 - \left( \frac{\gamma}{\sqrt{2} m} \right)^2} \quad (4.9)$$

La figure 4.6 **a** montre l'amplitude et la phase du mouvement d'un résonateur en fonction de la fréquence des oscillations. A la fréquence de résonance mécanique ( $\omega_m \sim 1.2$  MHz) l'amplitude est maximale, et  $Q$  fois supérieure à l'amplitude dans le régime non-résonnant. Le facteur  $Q = \frac{\omega_m}{\Delta\omega_m}$  est le facteur de qualité du résonateur qui représente le rapport de l'énergie totale fournie au résonateur à l'énergie dissipée durant une période d'oscillation. Quand  $Q$  est important, les phénomènes de dissipation peuvent être négligés. Aujourd'hui, les résonateurs à base de graphène ont des facteurs de qualité qui varient de 10 à 100 à 300K [50] jusqu'à 500-2000 à 5K [252]. Notons enfin que la résonance peut être détectée grâce à la phase (cf. figure 4.6 **b**) qui se décale de  $\pi$  à résonance.

FIGURE 4.7: *Simulation de la fréquence de résonance d'une membrane simplement encadrée. Simulation (Mathematica) utilisant l'équation (4.11) pour  $\rho_{gra} = 2200 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $E = 1 \text{ TPa}$ .*



#### 4.2.2 Cas général d'une membrane simplement encadrée

Nous avons ici développé uniquement un modèle 1D d'un résonateur, ce qui ne permet pas de décrire le profil des modes mécaniques pour une membrane 2D de graphène multicouche. Ce profil est une fonction  $U(r, t)$  décrivant la déformation du résonateur pour chaque mode. À l'exception du mode fondamental, un modèle 1D ne rend pas compte de la géométrie exacte de chaque mode d'une membrane 2D. Pour cela, il faut résoudre l'équation d'Euler-Bernoulli [160] :

$$\rho_{gra} \frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial t^2} + EI \frac{\partial^4 U(r, t)}{\partial r^4} = K \quad (4.10)$$

où  $\rho_{gra}$ ,  $E$ ,  $I$  et  $K$  sont respectivement la masse volumique du graphène-graphite ( $\rho_{gra} \sim 2200 \text{ kg.m}^{-3}$ ), le module d'Young de la membrane ( $E_{graphene} \sim 1 \text{ TPa}$ ), le moment d'inertie et la charge exercée sur la membrane.

L'équation (4.10) conduit à différents profils de modes, que j'ai représenté à la figure 4.13. La fréquence du mode mécanique fondamental dans le cas d'une membrane de graphène multicouche simplement encadrée s'écrit :

$$\omega_0 = 0.162 \frac{e}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho_{gra}}} \quad (4.11)$$

Cette formulation est justifiée si la largeur de la membrane est inférieure à sa longueur [245]. Cette condition sur le rapport d'aspect du résonateur est justifiée par les effets d'amortissement visqueux qui dépendent fortement de la surface en mouvement. Enfin, dans le cas d'un simple encastrement, il n'y a pas de tension dans le résonateur comme ce peut être le cas pour une corde doublement encadrée. L'évolution typique de l'équation (4.11) est présentée à la figure 4.7. Cette section rappelle les conditions de résonance mécanique pour un résonateur 1D ou 2D dont la largeur est inférieure à la longueur. J'ai choisi concentrer l'exposé aux résonateurs 2D à base de graphène dans ce chapitre. Le cas de systèmes 1D (nanotubes, nanofils) sera abordé au chapitre 5.



## 4.3 Détection de la résonance mécanique d'un levier à base de graphène par une méthode interférométrique

### 4.3.1 Dispositif expérimental : détection synchrone de la position du résonateur

Le dispositif expérimental pour mesurer la position de la membrane en régime dynamique (*i.e.* pour des fréquences d'excitation de l'ordre du MHz) est présenté à la figure 4.8. La chaîne de mesure est la suivante :

- *Excitation électrostatique* : une tension oscillante sinusoïdale est générée par un générateur de fonctions Helwett-Packard 33120-A 15MHz. Cette tension est appliquée sur l'échantillon par les connexions décrites au §2.1.3. Le signal de sortie TTL sert de référence à l'amplificateur lock-in.
- *Mesure optique* : le laser est focalisé en un point du système de frange de Fizeau et l'intensité de la lumière réfléchi est mesurée par une photodiode Thorlabs DET10A. Cette photodiode à base de silicium opère dans le visible (200-1100 nm). Elle n'est pas amplifiée et a un temps de montée de 1 ns, permettant ainsi de mesurer des fluctuations jusqu'au GHz. Notons que la lumière se propage dans deux fibres optiques reliant respectivement le laser au microscope et le microscope à la photodiode. Le schéma du microscope est présenté à l'annexe D.
- *Détection synchrone* : le signal électrique en sortie de la photodiode est envoyé vers un amplificateur lock-in Stanford SR844 RF, capable d'opérer à des signaux de référence allant de 25 kHz jusqu'à 200 MHz. Cet amplificateur extrait le signal optique réfléchi sur le résonateur au double de la fréquence du signal d'excitation ( $2\omega$ ). En effet, l'équation (2.30) montre que  $\Delta I$  est une fonction  $2\omega$ -périodique, lorsque la tension d'excitation est une fonction  $\omega$ -périodique.

Le mouvement du résonateur est amplifié à la résonance mécanique, impliquant une plus forte modulation de l'intensité lumineuse réfléchi. C'est pourquoi nous observons un pic de résonance lorsqu'on balaye la fréquence d'excitation (cf. figure 4.9). Contrairement à la détection en régime quasi-statique, le signe de  $\chi_{pot}$  (*i.e.* le fait d'être sur le flanc montant ou descendant d'une frange de Fizeau) n'importe pas car c'est le module du signal qui est mesuré par le lock-in.

La hauteur du pic de résonance dépend de l'amplitude du mouvement (cf. équations (2.29) et (4.7)). Pour s'en assurer, nous pouvons suivre la hauteur du pic à différents endroits le long de la membrane comme présenté à la figure 4.10. Pour cela, nous ajustons la position du laser par rapport à la membrane de façon à rester au focus à chaque déplacement<sup>8</sup>. Cet effet de bras de levier est mis en évidence par la droite croissante de l'amplitude à la résonance mécanique en fonction de l'éloignement à la charnière (cf. figure 4.10). On remarque que la droite ne passe pas par l'origine des axes. Ce comportement s'explique par une incertitude sur la position du laser<sup>9</sup>.

8. L'amplitude de l'excitation est assez faible pour rester dans le cadre de la réponse linéaire du résonateur.

9. L'erreur sur le déplacement est de  $\pm 1 \mu\text{m}$  car on utilise la platine mécanique et non la platine piézoélectrique. Bien que la précision dans le déplacement soit connue, la position exacte du centre de la tache laser n'est connue qu'en réalisant une cartographie précise. Dans l'expérience réalisée, l'échantillon est maintenu sous vide, ce qui est incompatible avec un montage sur la platine piézoélectrique permettant ce type de cartographies. J'ai introduit à la figure 2.8 une mini-enceinte à vide, compatible avec la platine piézoélectrique. Ce support n'était pas encore disponible lors de cette expérience de contrôle.

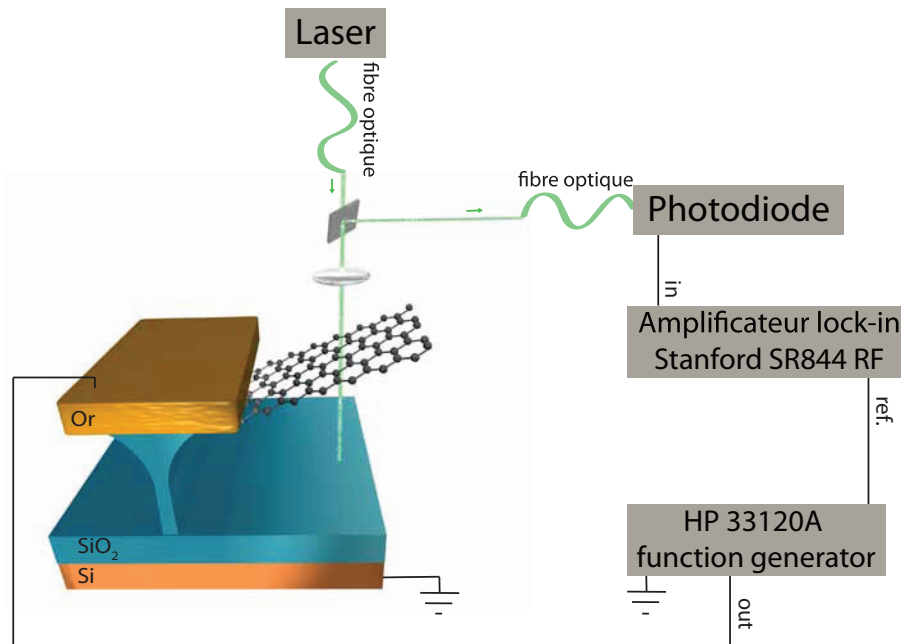


FIGURE 4.8: *Dispositif expérimental : détection synchrone de la position du résonateur.*

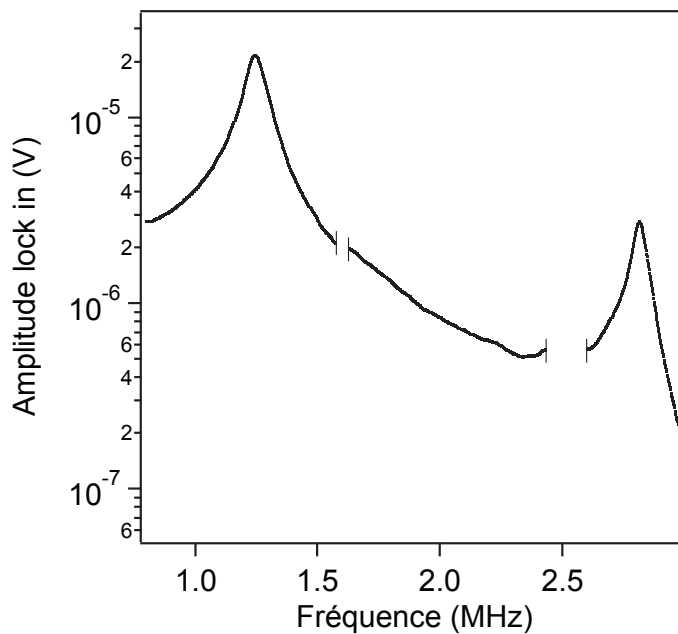


FIGURE 4.9: *Réponse dynamique d'une membrane de graphène multicouche simplement attachée. La fréquence d'oscillation représentée sur l'axe horizontal correspond au double de la fréquence d'excitation (cf. équation (2.30)). Ce spectre typique montre le mode mécanique fondamental  $\omega_0 = 1.24$  MHz et le premier harmonique  $\omega_1 = 2.81$  MHz. Les deux intervalles présentant des données manquantes autour de 1.5 et 2.5 MHz correspondent à un artefact expérimental (changement calibre). Expérience réalisée sous vide, avec un laser à 532 nm, et à  $T=300$  K.*

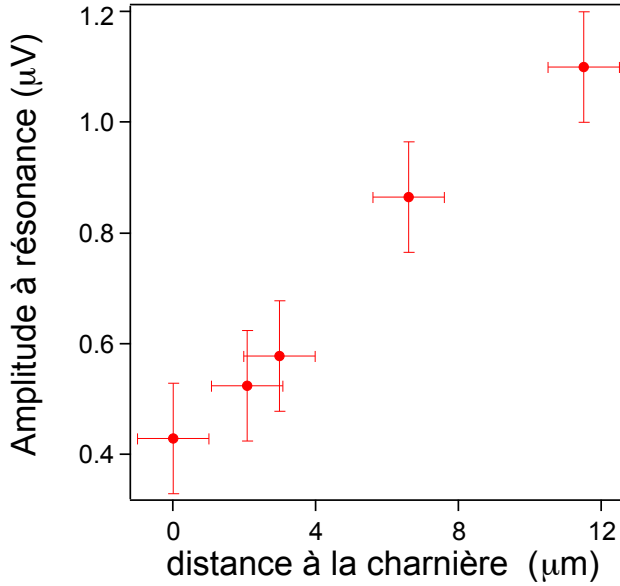


FIGURE 4.10: *Mise en évidence expérimentale de l'effet de bras de levier.* Amplitude du pic de résonance correspondant au mode mécanique fondamental en fonction de la position le long de la membrane. A cause de l'effet de bras de levier, l'amplitude du mouvement est plus importante loin de charnière.

En résumé, la détection interférométrique du mouvement de la membrane s'apparente à une détection synchrone à  $2\omega$ . C'est-à-dire qu'une tension excitatrice de période  $\omega$  induit une modulation de période  $2\omega$  de la lumière réfléchiée à la surface de la membrane. Pour confirmer l'observation d'une résonance mécanique de la membrane de graphène multicouche, nous avons effectué systématiquement les tests suivants :

- Test 1 : on observe la signature Raman du graphène multicouche.
- Test 2 : à la résonance mécanique (ou pour une fréquence inférieure), le signal lock-in dépend fortement de l'amplitude d'excitation.
- Test 3 : à la résonance mécanique (ou pour une fréquence inférieure), le signal lock-in dépend fortement du focus et de la position du laser le long de la membrane.
- Test 4 : on n'observe pas de pic de résonance en focalisant le laser sur une partie effondrée ou sur la silice.

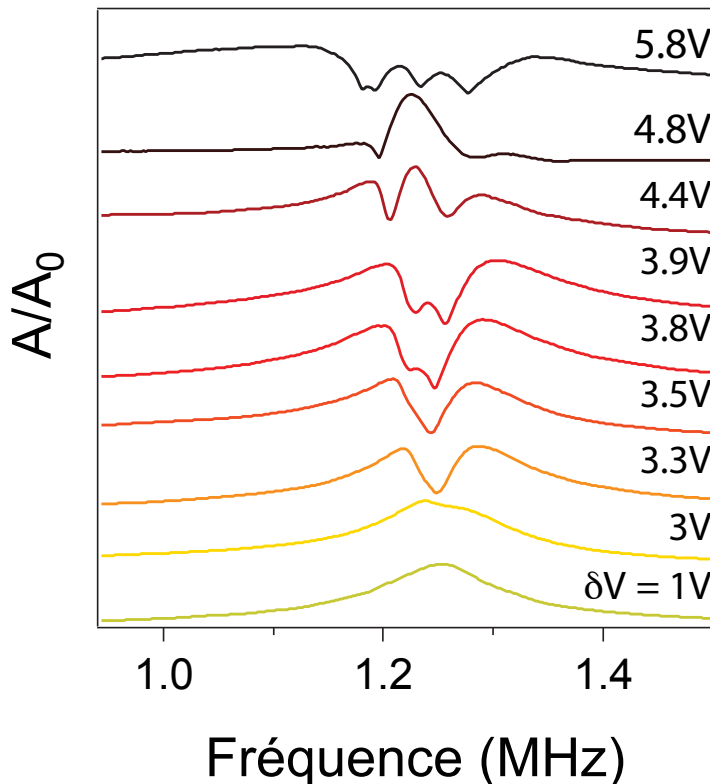
Après avoir vérifié la présence d'un résonateur graphène multicouche, il s'agit de calibrer l'actuation électrostatique.

### 4.3.2 Autocalibration de l'actuation

Dans la partie §2.3.4, j'ai décrit la calibration de l'actuation électrostatique en régime quasi-statique. J'ai choisi à présent de détailler la calibration de cette actuation en régime dynamique. Le phénomène de résonance mécanique va exalter le mouvement de la membrane, modifiant ainsi la calibration établie en régime quasi-statique. Le principe de cette calibration est assez similaire à celle présentée en régime quasi-statique : on cherche à augmenter l'amplitude du mouvement de la membrane de façon à passer au moins une frange de Fizeau. L'amplitude du mouvement loin de la charnière est grande et permet des déflexions verticales supérieures à  $\lambda/2n_{air}$  (cf. figure 4.10).

Une membrane de graphène dont le mode fondamental se situe à 1.25 MHz est excitée pour différentes valeurs de  $\delta V$  (cf. figure 4.11). Quand  $\delta V$  est faible (1V), on retrouve un comportement lorentzien (cf. figure 4.9). En augmentant progressivement  $\delta V$ , on voit apparaître un repliement du

FIGURE 4.11: *Autocalibration de l'actuation électrostatique à la résonance mécanique.* Amplitude du pic de résonance (échelle linéaire) en fonction de la fréquence du résonateur pour 8 différentes amplitudes  $\delta V$  d'excitation. Les repliements successifs du pic de résonance sont liés à l'inversion du contraste des franges avec le déplacement. Ces repliements soulignent donc la non-linéarité de la détection interférométrique à fortes amplitudes de mouvement.



pic à partir de  $\delta V=3.3$  V. Deux repliements supplémentaires sont mesurés à  $\delta V=3.8$  V et  $\delta V=5.8$  V. Ce comportement de l'amplitude à résonance est associé au passage d'une frange de Fizeau.

Cinq schémas représentant les cas typiques de cette série de repliements sont présentés à la figure 4.12 :

- Faible amplitude (cf. figure 4.12 **a**) :  $\chi_{pot}$  est constant. Pour  $\omega = \omega_0$ , l'amplitude du mouvement est la plus grande, ce qui correspond à l'amplitude de la modulation optique la plus importante. C'est pourquoi on voit un unique pic de résonance. La détection optique est donc linéaire.
- Amplitude modérée (cf. figure 4.12 **b**). Le mouvement est suffisamment grand pour passer le sommet de la frange de Fizeau. A  $\omega = \omega_0$ , l'amplitude de la modulation lumineuse n'est pas maximale. On observe alors un premier repliement. La détection optique n'est plus linéaire.
- En continuant d'augmenter l'amplitude du mouvement (cf. figure 4.12 **c**), la modulation de l'intensité lumineuse à  $\omega_0$  recommence à augmenter. On observe un second repliement et un nouveau pic apparaît à la résonance.
- Amplitude forte (cf. figure 4.12 **d**). L'amplitude du mouvement est telle que la modulation de l'intensité lumineuse à  $\omega_0$  devient plus importante. Le second pic à  $\omega_0$  devient majeur.
- Amplitude très importante (cf. figure 4.12 **e**). Le mouvement est tel qu'on voit apparaître la frange de Fizeau suivante. On observe un troisième repliement.

La finesse des cavités optiques décrites ici étant faible, la modulation de l'intensité lumineuse peut être considérée comme sinusoïdale de période  $\lambda/(2n_{air})$ . Entre le premier repliement et le troisième (respectivement pour  $\delta V$  valant 3.3 V et 5.8 V), on a  $\delta h_{air} : \lambda/(4n_{air})$ , ce qui permet de

calibrer l'actuation électrostatique à la résonance mécanique pour cet échantillon :  $6 \text{ nm} \cdot V^{-2}$  ( $\rho = 3 \mu\text{m}$ ). Pour comparer cette valeur à celle obtenue en régime quasi statique, il faut rapporter à  $\rho = 10 \mu\text{m}$ . Dans ce cas on obtient :  $20 \text{ nm} \cdot V^{-2}$  et  $0.5 \text{ nm} \cdot V^{-2}$  dans le cas à résonance et quasi-statique, respectivement. Selon les échantillons, il y a un facteur 10 à 40 entre ces deux calibrations. Cette valeur est en accord avec une amplification de la réponse dynamique du résonateur d'un facteur Q (facteur de qualité). Pour les résonateurs étudiés ici,  $Q \sim 2 - 40$ .

En résumé, la détection interférométrique permet une auto-calibration de l'actuation à résonance, basée sur la variation d'épaisseur de la cavité, nécessaire à passer une frange de Fizeau. On s'interroge à présent sur l'efficacité de la détection pour les différents harmoniques.

### 4.3.3 Détection des modes harmoniques

Jusqu'à présent, le mode mécanique considéré est le mode fondamental. Son profil est composé uniquement d'un noeud au niveau de la charnière et un ventre (*ie.* une amplitude de déplacement maximale) à l'autre extrémité. On peut caractériser les modes harmoniques à plus hautes énergies en comptant le nombre de noeuds selon deux axes dans le plan de la membrane ( $n_x; n_y$ ) (cf. figure 4.13). Prenons le cas d'un mode harmonique (1;1) avec un profil présentant un noeud le long d'une ligne perpendiculaire à la charnière. La détection du mouvement étant basée sur la modulation de la taille de la cavité optique  $h_{air}(x, y)$ , si le laser est focalisé au niveau d'un noeud, il devient quasiment impossible de détecter ce mode<sup>10</sup>. Pour cette raison, il est difficile de détecter tous les modes sur un même spectre pour une même position du laser (cf. figure 4.13). Cette sélectivité dans la détection des harmoniques offre la possibilité de déterminer le profil des différents modes en déplaçant le faisceau sur toute la surface du résonateur et en mesurant le spectre complet à chaque position. Il serait alors possible de reconstruire une cartographie de la sensibilité de détection des différents harmoniques. Ce type de cartographie représente les profils de déformation associés à chaque harmonique. Il faut pour cela s'assurer que l'amplitude de mouvement ne dépasse par  $\lambda/4$  (la détection optique est linéaire). Une approche assez similaire est présentée par Yuasa *et al.* [296] en 2011, utilisant une actuation et détection optique (utilisation de deux lasers, de façon analogue à Bunch *et al.* [50]), pour cartographier le profil du mode fondamental d'un levier de graphène multicouche. Je reviendrai dans la dernière partie de ma thèse sur les perspectives offertes par la détermination du profil déformé de chaque mode, et notamment lorsque la déformation du résonateur est extrême, comme ce pourrait être le cas en régime mécanique non-linéaire.

### 4.3.4 Observation de non-linéarités mécaniques

En ajustant la position de la tache laser et l'amplitude d'excitation, on peut sonder de manière séparée les non-linéarités d'origines optiques (§4.3.2) et mécaniques. Les non-linéarités dans la détection optique sont observées quand le laser est loin de la charnière où, à cause de l'effet de bras de levier (cf. fig. 4.10), l'amplitude d'oscillation devient comparable à la longueur d'onde du laser. Notons que l'entière signature des non-linéarités optiques est mesurée pour une gamme

<sup>10</sup>. Une analogie avec l'acoustique : l'expérience de Chladni au début du XIX<sup>e</sup> siècle [67]. L'expérience consiste à déposer une fine couche de sable dans la caisse de résonance d'un violon. En faisant résonner le violon à différents modes propres, les grains de sable viennent se positionner aux noeuds de vibration, permettant ainsi une détection directe du profil de résonance. Dans le cas de la détection interférométrique, c'est exactement l'inverse puisqu'on visualise les ventres de vibration.

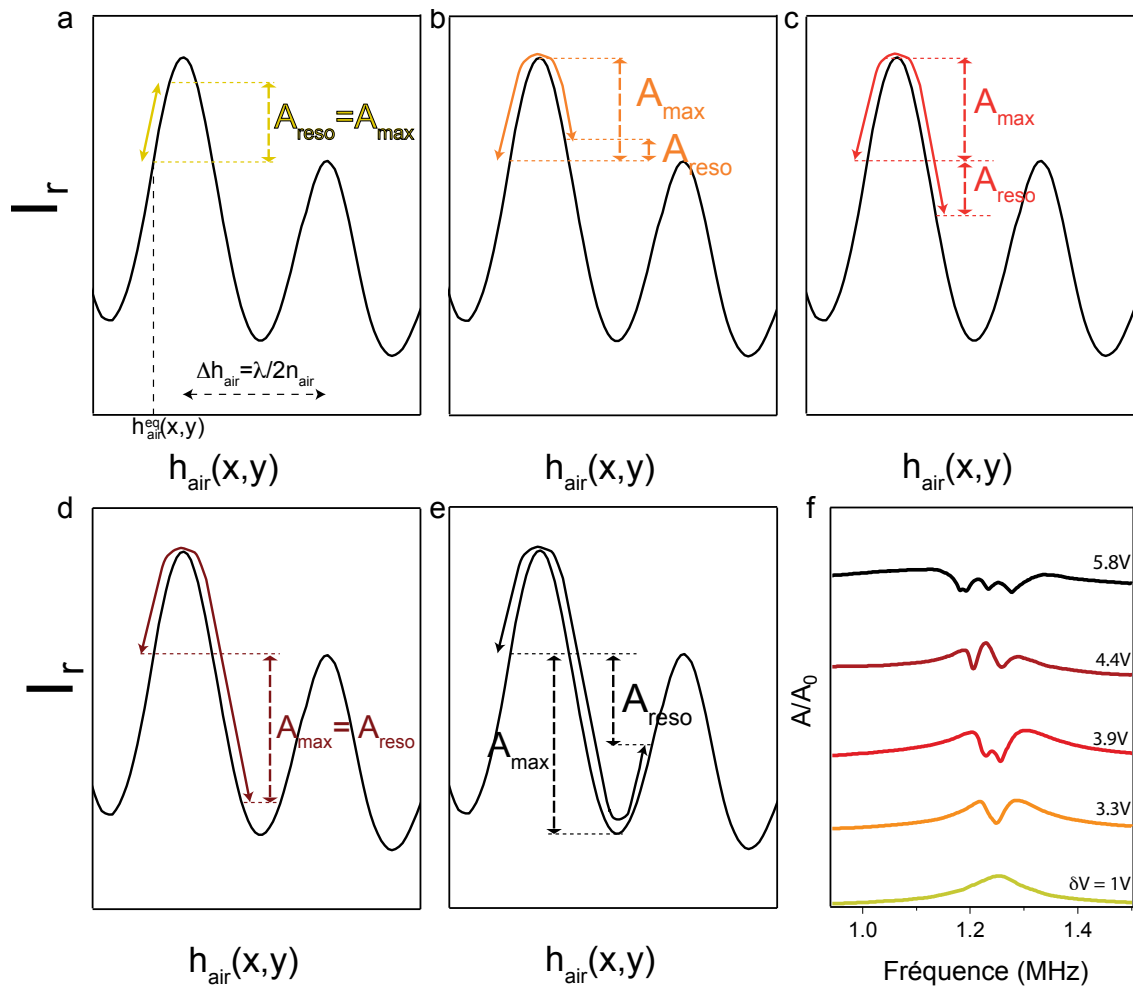


FIGURE 4.12: **Principe de l'auto-calibration de l'actuation à résonance.** **a-e** Représentation de la modulation de l'intensité lumineuse en fonction de la taille de la cavité optique ( $h_{\text{air}}$ ). La position d'équilibre correspond à la taille de la cavité sans aucune actuation électrostatique. Cinq cas typiques pour cinq valeurs de l'amplitude d'actuation  $\delta V$  sont détaillés ici. Les couleurs sont similaires aux cas présentés à la figure 4.11. **f** : Rappel des résultats présentés à la figure 4.11.

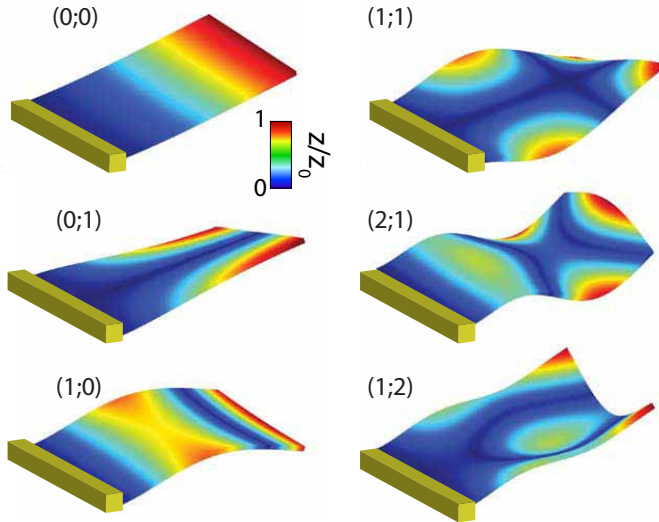


FIGURE 4.13: *Profils des six premiers modes d'une membrane bi-dimensionnelle.* Profils des modes obtenus par un calcul d'éléments finis (Comsol) pour un rapport d'aspect de surface  $L/W > 1$ . L'amplitude du mouvement selon l'axe vertical  $z$  est normalisée par l'amplitude maximale  $z_0$ . Les noeuds sont représentés en bleu. La détection interférométrique est inefficace si le laser est focalisé sur un noeud.

restreinte d'amplitude d'excitation sur laquelle aucune non-linéarité mécanique n'a été détectée. Près de la charnière, les non-linéarités optiques disparaissent à cause des faibles variations de  $h(x, y)$ , révélant ainsi les non-linéarités mécaniques, observées pour des amplitudes d'excitation généralement supérieures à 7 V. La figure 4.14 montre le spectre mécanique d'une membrane de graphène multicouche excitée à diverses amplitudes. Pour de faibles amplitudes d'excitation, la réponse mécanique est linéaire (profil lorentzien du pic de résonance), tandis que les non-linéarités mécaniques apparaissent pour  $\delta V > 5$  V. Cette expérience souligne la diversité des non-linéarités mécaniques observées dans ces résonateurs à base de graphène [160, 174, 90]. Un résonateur non-linéaire est décrit formellement en ajoutant une force proportionnelle au cube du déplacement  $\propto h(t)^3$  et peut être formellement assimilé à un résonateur de Duffing [160, 174, 71]. Parmi les différentes origines physiques de l'apparition de ce terme non-linéaire, on peut discuter les effets liés à un potentiel externe ou à une modification de la géométrie du résonateur (étirement) :

- le potentiel électrostatique dans lequel se trouve le résonateur est, au premier ordre, inversement proportionnel à la distance entre la membrane et la surface de silicium dopé. En faisant un développement de Taylor de ce potentiel en fonction de l'amplitude du mouvement de la membrane  $h(t)$ , des termes en  $h(t)^2$  et  $h(t)^3$  apparaissent dans l'équation du mouvement. Nous pouvons également faire l'hypothèse que les forces optiques de gradient<sup>11</sup> peuvent introduire un autre potentiel dépendant de la position et peuvent contribuer à l'établissement d'un régime non-linéaire.
- La géométrie du résonateur peut varier quand l'excitation augmente, induisant un étirement  $\Delta L$  de la structure. Cet étirement est généralement considéré dans le cas d'un résonateur doublement attaché. Quand l'amplitude du mouvement est faible devant l'épaisseur du résonateur, ces effets géométriques sont négligeables. Pour de plus amples mouvements, la longueur du résonateur augmente  $L \rightarrow L + \Delta L$ , ce qui a pour conséquence d'augmenter la tension du résonateur, entraînant l'apparition d'une force en  $h(t)^3$  qui dépend du profil du

11. Le gradient du champ électrique au niveau du plan focal d'un laser entraîne, sur les objets polarisables, une force d'origine électrostatique appelée force optique de gradient, également connue pour son utilisation comme pince optique en biologie notamment.

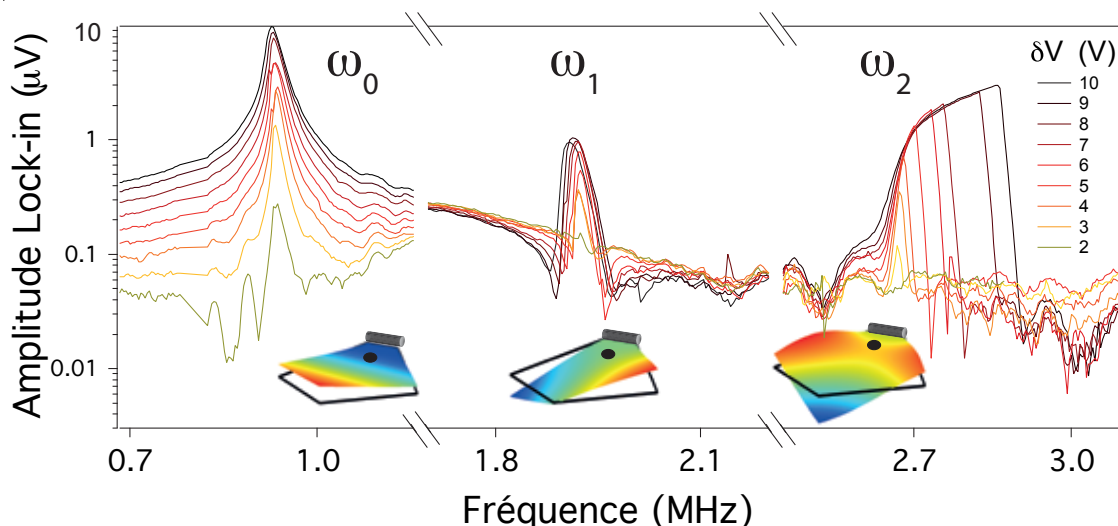


FIGURE 4.14: *Détection d'harmoniques et non-linéarités mécaniques.* Amplitude à  $2\omega$  en fonction de la fréquence du résonateur pour différentes tensions d'excitation. Ces courbes montrent le comportement mécanique non-linéaire de ce résonateur pour son mode fondamental  $(0;0)$  et pour les deux premiers modes harmoniques  $(0;1)$ - $(1;1)$ . Le laser est focalisé près de la charnière (point noir). Les schémas des profils des modes sont obtenus par simulation par éléments finis (Comsol) à partir de la géométrie exacte de l'échantillon.

mode mécanique (les déformations sont dépendantes du profil de chaque mode). Cependant, ce développement ne peut pas directement s'appliquer à notre système qui est simplement attaché : la tension dans la membrane est donc nulle<sup>12</sup>. En revanche, la déformation peut être importante au niveau de la charnière (pour le mode fondamental), ou bien au niveau d'un noeud (pour tout autre mode harmonique). Nous pouvons déjà constater que l'étirement uniaxial au niveau de la charnière avoisine  $\Delta L/L \sim 0.1\%$  (mesure faite par spectroscopie Raman pour le mode fondamental, cf. §4.4). Cet étirement du résonateur - non négligeable pour le graphène<sup>13</sup>-, conforte l'hypothèse sur l'origine géométrique des non-linéarités mécaniques observées. L'élongation du résonateur se produisant au niveau de l'encastrement, la diversité des charnières observées (cf. §2.1.3) se retrouve dans la variété des comportements non-linéaires mécaniques mesurés (cf. figure 4.14).

En résumé, la dynamique d'une membrane simplement encastrée à base de graphène est fortement non-linéaire lorsqu'on augmente l'amplitude d'excitation. La diversité des charnières de ces systèmes ne permet pas une analyse complète de ces phénomènes non-linéaires. Je reviendrai cependant à la fin de ce manuscrit, sur la perspective offerte par la détection Raman des contraintes mécaniques en régime non-linéaire. Il s'agit avant tout de pouvoir caractériser le régime linéaire de ces résonateurs, en fonction de paramètres externes tels que la température ou la puissance laser.

12. La masse ultra-faible du résonateur ainsi que le module d'Young élevé pour ce matériau ne permettent pas d'envisager un allongement inertiel de la membrane.

13. Le graphène ayant un module d'Young de 1 TPa, de faibles déformations sont reliées à de grandes valeurs de contraintes mécaniques (GPa). Peu de matériaux ayant ces dimensions peuvent soutenir de telles contraintes sans se fracturer.



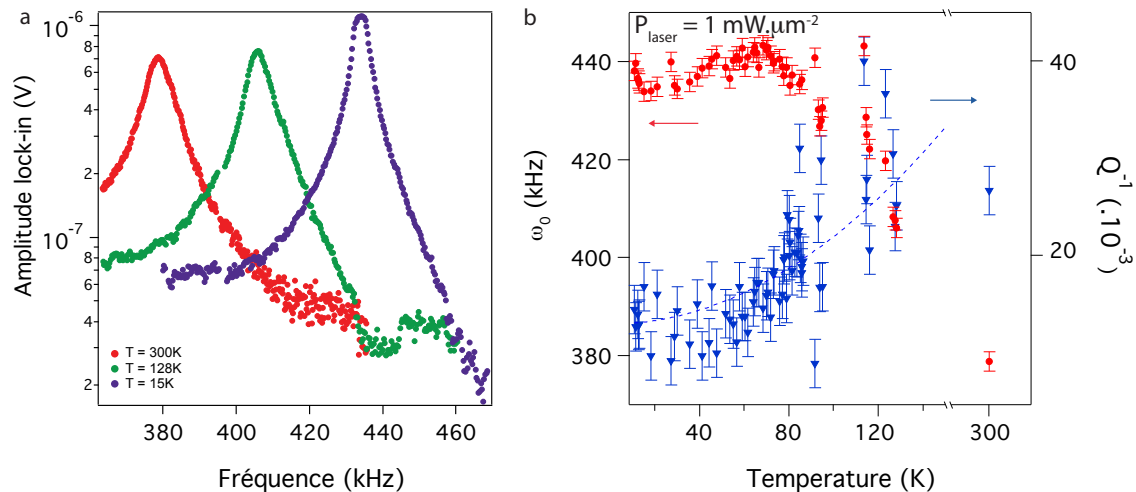


FIGURE 4.15: *Evolution des propriétés mécaniques d'un résonateur à base de graphène entre 300K et 10K. a* : Spectre d'un nano-résonateur à base de graphène à 300K, 128K et 15K. *b* : Fréquence de résonance (●) et dissipation  $Q^{-1}$  (▼) du mode fondamental d'un résonateur à base de graphène en fonction de la température. Ces mesures ont été faites par détection optique pour un échantillon situé dans un cryostat optique à flux d'hélium (cf. figure 2.8).  $P_{laser} = 0.5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ .

#### 4.3.5 Propriétés mécaniques d'une membrane de graphène multicouche à basse température

Le dispositif expérimental permettant de refroidir l'échantillon est composé d'un cryostat optique (cf. figure 2.8c) à flux d'hélium liquide. Le porte échantillon est couplé à un doigt froid dans lequel est mesurée la température à l'aide d'une résistance carbone calibrée. L'échantillon se situe sous une fenêtre optique en verre de quartz<sup>14</sup> et l'observation microscopique nécessite un objectif avec grande distance de travail<sup>15</sup>. A basse température, le cryo-pompage est efficace et la pompe est coupée<sup>16</sup>. Des dérives micro-métriques liées au flux d'hélium ou à l'expansion thermique de l'armature peuvent limiter le temps de mesure car la position de la tache laser va rapidement dériver ( $\sim 0.1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cependant, une fois la température de base atteinte ( $\sim 9\text{K}$ ), le dispositif est stable mécaniquement (vitesse de dérive 100 fois plus faible  $\sim 0.1 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

La figure 4.15 **a** montre le pic de résonance du mode fondamental d'une membrane de graphène multicouche à différentes températures. On observe que la fréquence de résonance  $\omega_0$  et son coefficient de qualité  $Q$  augmentent à mesure que la température diminue (cf. figure 4.15 **b**). On mesure également que  $\omega_0$  sature à partir de  $T < 80\text{K}$ . Je reviendrai plus en détails sur l'origine de cette saturation à la partie §4.3.6. La dépendance de  $\omega_0$  et  $Q$  avec la température indique que le résonateur est bien thermalisé au cryostat (au moins jusqu'à 80K) et que d'éventuels effets perturbatifs liés au laser ne sont pas dominants entre 300K et 80K. Concentrons-nous à présent sur l'augmentation de  $\omega_0$  dans la gamme de température 300-80K. Avant d'explorer les différentes origines possibles, analysons l'expression de  $\omega_0$ , introduite à l'équation (4.11). Dans un premier

14. Spectrosil 2000 est le matériau utilisé car sa réponse Raman n'occulte pas celle qu'on veut mesurer.

15. L'objectif de microscope Mitutoyo utilisé a un grandissement de 50, une distance de travail de 10 mm et une ouverture numérique de 0.65.

16. Les vibrations induites par le pompage sont réduites en utilisant une masse absorbante.

temps, faisons l'hypothèse que les variables  $e$ ,  $L$  et  $\rho$  sont dépendantes de la température. En dérivant l'expression (4.11) par rapport à  $T$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega_0} \frac{d\omega_0}{dT} &= \frac{\overbrace{1}^{\alpha_{\perp}}}{e} \frac{de}{dT} - \frac{\overbrace{2}^{2\alpha_{\parallel}}}{L} \frac{dL}{dT} + \frac{1}{2E} \frac{dE}{dT} - \frac{\overbrace{1}^{-\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}/2}}{2\rho} \frac{d\rho}{dT} \\ \frac{1}{\omega_0} \frac{d\omega_0}{dT} &\sim \frac{1}{2E} \frac{dE}{dT} + \frac{3\alpha_{\perp}}{2} - \alpha_{\parallel} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Compte tenu de la forte anisotropie selon l'axe normal aux plans de graphène, le coefficient linéique d'expansion thermique du graphène multicouche ne peut être considéré comme isotrope (cf. figure 4.16). On introduit alors  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  qui sont les coefficients d'expansion thermique hors du plan et dans le plan, respectivement :

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{e} \frac{de}{dT} ; \quad \alpha_{\parallel} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (4.13)$$

Je vais à présent détailler les phénomènes physiques pouvant expliquer l'augmentation de +15% pour la fréquence de résonance  $\omega_0$  de la membrane.

**Expansion thermique différentielle** Lorsque plusieurs matériaux sont en présence, les effets d'expansion thermique induisent des contraintes entre eux. Dans le cas d'un résonateur doublement encastré, si le résonateur et le substrat ont des coefficients d'expansion thermique différents, il en résulte une variation de la tension au sein du résonateur, comme il a été parfois rapporté dans le cas du graphène [253, 90, 50]. Cette variation de la tension a pour conséquence une modification de  $\omega_0$ . Or, notre dispositif est simplement encastré. Il n'y a donc pas de terme de tension dans la membrane, éliminant de fait cette hypothèse d'expansion thermique différentielle.

**Expansion thermique du graphène** Si les dimensions de la membrane dépendent de la température, alors quelle est la contribution de l'expansion thermique à  $\omega_0$ ? A 300 K, le coefficient d'expansion thermique du graphène vaut  $\alpha_{\parallel} = -7.10^{-6} K^{-1}$  [253, 192]. D'après [192]  $\alpha_{\perp} > 0$  ( $\in [1.10^{-5}; 1.10^{-6} K^{-1}]$  entre 300K et 30K), tandis que  $\alpha_{\parallel} < 0$  ( $\sim -1.10^{-6} K^{-1}$  entre 300K et 30K). D'après l'équation (4.12), une variation de  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  avec la température n'est pas en accord avec une augmentation de  $\omega_0$  quand la température diminue.

**Variation du module d'Young avec la température** Intéressons-nous au terme  $dE/dT$  l'équation (4.12). De récentes simulations par dynamique moléculaire [138] montrent une dépendance du module d'Young  $E$  avec  $T$  telle que  $\frac{dE}{dT} \in [10^{-5}; 10^{-4} K^{-1}]$ . D'après l'équation (4.12), le comportement de  $E(T)$  impliquerait une diminution de  $\omega_0$  quand  $T$  diminue, en désaccord avec les observations de la figure 4.15 b.

**Réarrangement de la charnière** La charnière est un élément difficile à contrôler à partir de notre processus de fabrication. Cette charnière est idéalement définie par l'encastrement entre l'électrode d'or et la silice. Cependant, on observe dans certains cas que la charnière est un pli unidimensionnel dans la feuille de graphène multicouche. Dans ce cas, nous n'avons pas facilement accès à la configuration microscopique au niveau de ce pli. On peut alors envisager un réarrangement

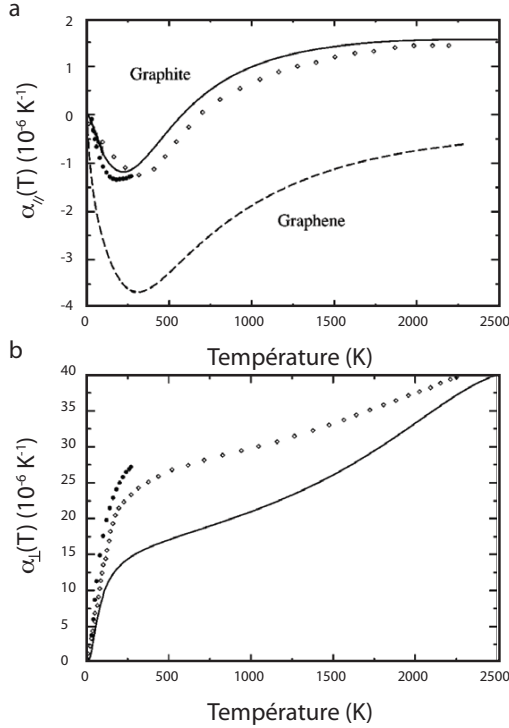


FIGURE 4.16: *Evolution des coefficients d'expansion thermique du graphène et du graphite en fonction de la température. Evolution de  $\alpha_{\parallel}$  (a) et de  $\alpha_{\perp}$  (b) en fonction de la température. Résultats calculés ab initio issus de la référence [192]. Les résultats expérimentaux sur le graphite sont issus des références [19] (●) et [216] (◇)*

atomique qui dépend de la température, rigidifiant la charnière et augmentant la constante de raideur effective du résonateur, et par conséquent  $\omega_0$ . Cette augmentation de 15 % impliquerait une variation de la constante effective<sup>17</sup> de raideur du résonateur de 32 %. Ce réarrangement de la charnière, est en accord avec la diminution de la dissipation (reliée à  $Q^{-1}$ ) entre 300K et 80K observée à la figure 4.15 a-b qui peut se traduire comme la diminution des pertes par encastrement. Cependant, il est difficile de discriminer cet effet des autres mécanismes intrinsèques de dissipation dépendants de la température qui peuvent être liés aux défauts structuraux, impuretés, ou liaisons pendantes, et qui sont modélisés par le formalisme d'un système à deux niveaux [189]. Ce formalisme conduit à  $Q^{-1} \propto T^{-2}$ . Les valeurs de  $Q^{-1}$  déterminées expérimentalement peuvent être ajustées avec une grande marge d'erreur par cette expression (cf. figure 4.15 b).

En résumé, la diminution de la température s'accompagne d'une augmentation de  $\omega_0$  et de  $Q$ . Ce comportement, souvent reporté pour des résonateurs en graphène doublement encastres [253, 90, 50], semble être régi dans notre cas par des effets thermiques au niveau de l'encastrement. De plus, l'évolution de  $\omega_0$  et  $Q$  sature pour des températures inférieures à 80K. Cet observation implique i) qu'il ne semble pas possible de refroidir les modes mécaniques du résonateur au delà de 80 K, mais également que ii) le laser ne perturbe pas la mécanique du résonateur à température ambiante (et jusqu'à 80K, pour  $P_{laser} = 0.5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ). Ces considérations conduisent à s'interroger sur le rôle joué par la sonde laser dans la dynamique de la membrane.

17. En l'absence d'amortissement, la fréquence de résonance s'écrit  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  avec  $k$  et  $m$  la constante de raideur effective et la masse du résonateur, respectivement. Si  $\omega_0 \rightarrow \omega_0 + \delta\omega$  avec  $\delta\omega \sim 15\%$ , alors,  $k \rightarrow k + \delta k \sim 1.15^2$  ce qui conduit à  $\delta k \sim 32\%$ .

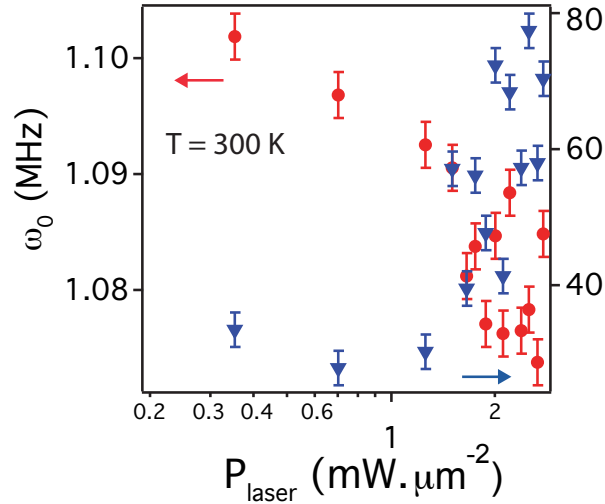


FIGURE 4.17: *Effet de la puissance laser sur les propriétés mécaniques des membranes de graphène multicouche. Fréquence de résonance ( $\bullet$ ) et dissipation  $Q^{-1}$  ( $\blacktriangledown$ ) du mode fondamental d'un résonateur à base de graphène en fonction de la puissance laser  $P_{laser}$ .*

### 4.3.6 Effet de l'augmentation de la puissance laser

Dans ce chapitre, j'ai présenté le laser comme une sonde du déplacement de la membrane. À partir de quelle puissance laser, cette sonde optique devient également un moyen de contrôler le résonateur ? J'ai exposé au chapitre précédent l'effet de la puissance laser sur la cavité optique en régime statique, concluant à des effets thermiques. Or, à forte puissance ( $P_{laser} > 1 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ), l'action en retour du faisceau laser sur la dynamique du résonateur reste inconnue. Cette section est consacrée à l'action de la puissance laser sur la fréquence de résonance et le coefficient de qualité du résonateur.

La figure<sup>18</sup> 4.17 montre l'évolution de  $\omega_0$  et  $Q^{-1}$  en fonction de  $P_{laser}$ . L'augmentation de la dissipation ( $\sim +150\%$ ) et la diminution de  $\omega_0$  ( $\sim -3\%$ ) constituent une signature nette d'un effet perturbatif lié au laser. Examinons à présent les différents scénarios pour l'interprétation de ces résultats.

**Effet de la pression de radiation** La lumière exerce sur le résonateur une force de pression de radiation ; qui peut, dans certains cas, être utilisée pour influencer sur la dynamique du résonateur et le refroidir [12, 6]. Dans notre cas, on s'interroge simplement sur l'action d'une force supplémentaire de pression de radiation dans l'équation du mouvement. En se réfléchissant sur la membrane de graphène multicouche, chaque photon transfère une impulsion  $2\hbar k$  où  $k = 2\pi/\lambda$  est le vecteur d'onde du faisceau incident. Le résonateur est alors soumis à une force :

$$F_{rad}(t) = 2\hbar k I(t), \quad (4.14)$$

où  $I(t)$  est le flux incident de photons d'énergie  $h\nu$  qui seront réfléchis par la membrane semi-transparente à l'instant  $t$ , et s'écrit  $I = P/h\nu$  où  $\nu = c/\lambda$  est la fréquence du laser. Pour un cas standard où le coefficient de réflexion vaut 16 % [255] et la puissance laser totale est  $P_{tot} = 1 \text{ mW}$ , la force de pression de radiation est de l'ordre du pN ( $10^{-12} \text{ N}$ ). Cette force est 3 à 5 ordres de grandeur plus faible que la force électrostatique d'actuation. La dépendance de  $F_{rad}$  étant linéaire

<sup>18</sup>. Cette expérience est réalisée sur un autre résonateur que celui présenté à la figure 4.15.

avec la puissance laser, cet effet de pression de radiation ne permet donc pas d'expliquer ces variations de  $\omega_0$  et de  $Q$ .

**Effet de pince optique** Une autre force optique est la force de gradient. Cette force est responsable des effets de pinces optiques [265, 13]. Elle s'exerce sur des matériaux polarisables dont les dimensions sont plus importantes que la longueur d'onde du laser. La force de gradient peut s'écrire  $F_{grad} = \zeta n_{air} P_{laser}/c$ , où  $\zeta$  est un coefficient sans dimension qui dépend des indices optiques du graphène multicouche et de l'air. L'ordre de grandeur des forces de gradient est le pN. Cette force optique tend à s'opposer à ce que la membrane soit expulsée de la zone où le laser est focalisé. En première approximation, la situation est similaire à deux ressorts en parallèle : l'un est mécanique ( $k$ ), l'autre est d'origine optique ( $k_{opt}$ ) et on définit la constante de raideur effective du résonateur  $k_{eff} = k_{opt} + k$ . A faible puissance, on peut évaluer  $k$  sachant que  $k = m\omega_0^2 \sim 1\mu N.\mu m^{-1}$ .

Le graphène multicouche peut être sensible aux forces de gradient à cause de sa forte anisotropie de polarisabilité dans le plan et hors du plan. Marago *et al.* [181] ont montré expérimentalement en 2010 la possibilité de piéger des feuilles de graphène en suspension. Le coefficient du piège optique créé pour  $P_{laser} = 1mW$  est de l'ordre de  $k_{opt} \sim 1pN.\mu m^{-1}$ . Ces forces de gradient peuvent tout à fait contribuer à perturber la dynamique du résonateur présenté à la figure 4.17. Néanmoins, la constante de raideur associée au piège optique est 6 ordres de grandeurs plus faible que la constante de raideur purement élastique de la membrane. Ainsi, cette hypothèse ne permet pas de décrire la diminution de 3% pour  $\omega_0$  quand  $P_{laser}$  augmente.

**Effet thermique** Cette hypothèse suppose que l'absorption de photons est suffisante pour entraîner une augmentation de la température du résonateur, modifiant ainsi ses propriétés mécaniques.

Cette question a été soulevée en 2010 par Sadeghian *et al.* [244], qui ont analysé les effets de l'augmentation de la puissance du laser sur la dynamique d'un micro-levier de silicium. Leur conclusions indiquent que la dépendance du module d'Young avec la température et l'expansion thermique du silicium sont responsables des décalages en fréquence observés pour le mode mécanique fondamental. Le comportement des modes harmoniques est décrit par les travaux de Pini *et al.* en 2011 [218], indiquant que le couplage entre l'action du laser et le mode mécanique diffère d'un mode à l'autre. Cette étude sur un levier bicouche Au/SiN (nitrure de silicium) suggère même une inversion de l'ordre des modes mécaniques à très forte puissance laser. L'interprétation de ce résultat repose sur les contraintes entre les deux couches au sein du résonateur. Ces contraintes sont activées thermiquement (expansion thermique) sous l'effet du laser, et modifient la constante de raideur effective du résonateur.

Cependant, le cas du graphène multicouche diffère de ces deux études. Précédemment, j'ai rappelé que la dépendance du module d'Young avec la température est faible, ce qui exclut cette possibilité pour interpréter l'augmentation de  $\omega_0$  avec la puissance laser. D'après la figure 4.16, le coefficient d'expansion thermique du graphite dans le plan ( $\alpha_{||}$ ) change de signe et devient positif pour  $T > 500K$ .

D'après l'équation (4.12), ce changement de signe n'implique pas une dérivée  $d\omega_0/dT$  négative. L'expansion thermique de la membrane n'est alors pas cohérente avec une diminution de  $\omega_0$  quand  $P_{laser}$  augmente. Une dernière conséquence d'un chauffage induit par le laser est la modification de l'encastrement, comme je l'ai déjà évoqué précédemment. Un amollissement de la charnière

entraîne une diminution de la constante de raideur effective du résonateur, diminuant ainsi la fréquence de résonance. Pour appuyer cette hypothèse d'une modification de la charnière, il faut pouvoir mesurer localement la température de l'échantillon (qui peut être différente de celle du thermostat), ainsi que les contraintes mécaniques au niveau de la charnière (cf. §4.4.3) comme nous allons le voir dans la section suivante.

À forte puissance, le laser n'est plus simplement une sonde pour mesurer la dynamique, mais également un vecteur pour l'influencer. Ce rôle perturbatif joué par le laser se résume à une augmentation de la température dans la membrane et l'encastrement. Cet effet thermique est cohérent avec la forte absorption optique des systèmes graphitiques (cf. §2.2). Contrairement à ce qui a pu être réalisé sur des résonateurs de géométrie similaire, mais de différentes matières (Si, Au/SiN), la dépendance en température du module d'Young ou du coefficient d'expansion thermique ne permet pas d'interpréter nos résultats. L'hypothèse avancée porte sur une modification de l'encastrement, suggérant que le comportement en température de ces résonateurs est gouverné par la charnière (cf. §4.3.5). Il est donc nécessaire de mesurer localement la température du résonateur ainsi que du substrat, ce que permet la spectroscopie Raman (cf. §1.4).

#### 4.3.7 Réponse Raman du système en fonction de la puissance laser et de la température du cryostat

De façon à comprendre les effets de chauffage dans la membrane de graphène multicouche, je vais analyser la réponse Raman de cette membrane et du silicium massif sous-jacent. La spectroscopie Raman est ici utilisée comme une sonde locale de température du bain de phonons optiques sondés.

La figure 4.18 montre l'influence de l'augmentation de  $P_{laser}$  sur le phonon optique à  $\mathbf{q}=0$  du silicium (TO-Si) à 9K et 300K. Pour ces deux températures du cryostat, le nombre de photons ayant subi une diffusion Raman croît proportionnellement à  $P_{laser}$  (cf. figure 4.18 a), ce qui est en accord avec une réponse Raman linéaire dans cette gamme de puissance. La fréquence de la bande Raman (cf. figure 4.18 b)  $\nu_{Si-TO}$  et sa largeur à mi-hauteur  $FWHM_{Si-TO}$  diffèrent selon la température du cryostat :  $\nu_{Si-TO}(300K,100\mu W) - \nu_{Si-TO}(9K,100\mu W) = -3.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $FWHM_{Si-TO}(300K,100\mu W) - FWHM_{Si-TO}(9K,100\mu W) = 1 \text{ cm}^{-1}$ . Ce durcissement du mode Si-TO à basse température signifie que l'augmentation de la température, induite par le laser à forte puissance, n'est pas ressentie par le bain de phonons optiques du silicium. Autrement dit, le bain de phonons optiques du silicium est bien couplé thermiquement au thermostat [124]. On voit que  $\nu_{Si-TO}$  ne varie pratiquement pas avec  $P_{laser}$ , alors que  $FWHM_{Si-TO}$  augmente de  $\sim 10\%$  quand  $P_{laser} > 5mW$  (le temps de vie des phonons  $E_{2g}$  diminue de 10%). La dépendance de la largeur du pic avec la température a été attribuée par Hart *et al.* [124] à la désexcitation du phonon optique en deux phonons acoustiques longitudinaux (LA). Ces observations sont en accord avec un chauffage induit par le laser à forte puissance ( $P_{laser} > 5mW$ ). Je tiens à préciser que ce chauffage laser du silicium n'est pas suffisamment important pour masquer l'effet du cryostat. La preuve en est que le spectre à 9K diffère toujours du spectre à 300K, quelle que soit  $P_{laser}$ .

Regardons à présent l'évolution des bandes Raman Stokes et Anti-Stokes correspondant au mode Si-TO en fonction de la température. Le durcissement de ces deux bandes<sup>19</sup>,  $\nu_{Si-TO}^{Stokes}(T)$  et

19. L'intensité de la bande anti-Stokes diminue quand la température baisse, car on perd la réponse Anti-Stokes en dessous de 50K ( $n(T)$  diminue).

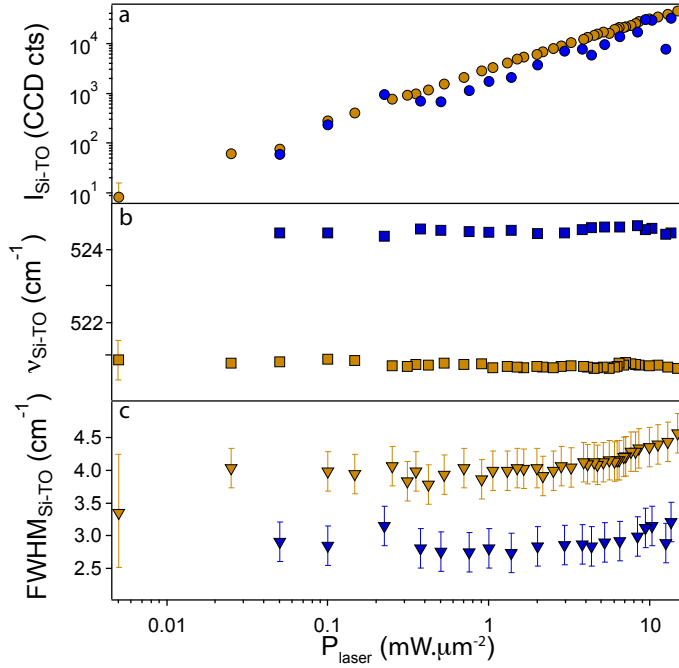


FIGURE 4.18: *Effet de la puissance laser sur la signature Raman du mode TO du silicium à 300K et à 9.4 K. Evolution, en fonction de la puissance laser, de (a) l'intensité du pic Raman Si-TO à 300 K (●) et à 9 K (●), ainsi que de (b) la fréquence du mode Si-TO à 300 K (■) et à 9 K (■) et de (c) la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ce pic à 300 K (▼) et à 9 K (▼).*

$\nu_{Si-TO}^{AntiStokes}(T)$ , observé à la figure 4.19 a, est en accord avec une diminution de la température du bain de phonons optique Si-TO. Ce résultat est en accord avec de précédentes études Raman en fonction de la température de matériaux en silicium tels que du silicium massif, des micro-leviers d'AFM, des nano-cristaux ou encore des nanofils comme le résume la figure 4.19 b.

Si l'on extrait  $T_{ph.Si-TO}(T)$  du rapport des intensités des processus anti-Stokes et Stokes (cf. équation (1.4.1)), on remarque un écart à la linéarité (cf. figure 4.19 b) pour  $T < T^* = 80K$ . C'est-à-dire qu'en dessous de  $T^*$ , le bain de phonon Si-TO ( $T_{ph.Si-TO}$ ) n'est plus en équilibre thermodynamique avec le thermostat (T), à cause du chauffage induit par le laser<sup>20</sup>. Ce résultat est à rapprocher de la saturation observée pour  $T \sim 80K$  (cf. figure 4.15 b) dans l'évolution de la fréquence du résonateur  $\omega_0$  et de son facteur de qualité  $Q$ .

20. Durant ces expériences (fig. 4.19 a-c) et (fig 4.15), la puissance du laser  $P_{laser}$  a été maintenue autour de  $500 \mu W \cdot \mu m^{-2}$ .

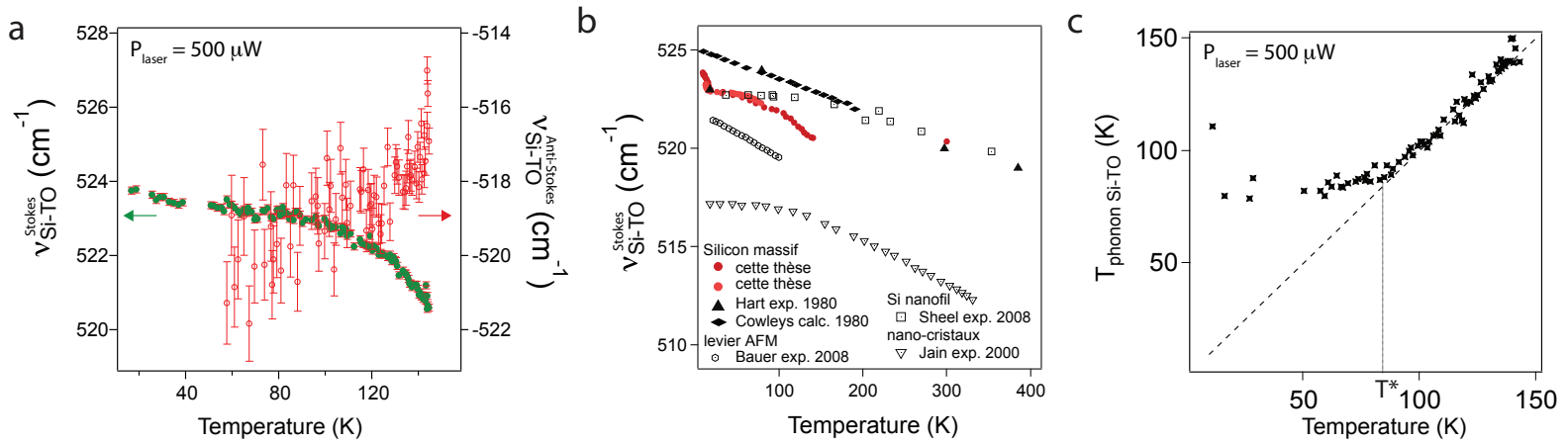


FIGURE 4.19: *Evolution de la réponse Raman du silicium et du graphène en fonction de la température. a* : Evolution de la fréquence du mode Raman Si-TO Stokes (●) et Anti-Stokes (○) du silicium en fonction de la température du cryostat. *b* : Evolution de la fréquence du mode Raman Stokes Si-TO en fonction de la température et comparée à d'autres valeurs dans la littérature. Les références de ces différents travaux sont [32, 188, 249, 76, 124]. *c* : Evolution de la température du bain de phonons optiques TO-Si en fonction de la température du cryostat. La température du bain de phonon est extraite du rapport des intensités des pics Stokes et Anti-Stokes du mode Si-TO, et montre une déviation à l'adiabaticité pour  $T^* \sim 80\text{K}$ .



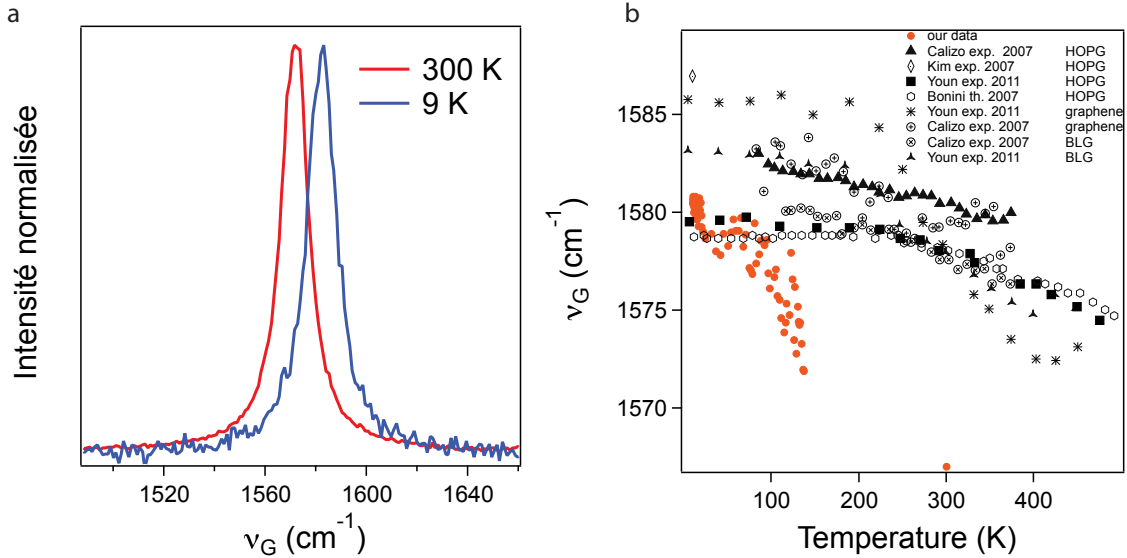


FIGURE 4.20: **Evolution de la réponse Raman de la membrane en graphène multicouche en fonction de la température.** **a** : Spectres de la bande G d'une membrane de graphène multicouche à 300K et à 9K. **b** Evolution de  $\nu_G(T)$  des membranes décrites dans cette thèse, ainsi que d'autres systèmes (graphène, graphite HOPG, graphène bi-couches (BLG)) [301, 43, 293, 88, 53].

La réponse Raman de la bande G des membranes de graphène multicouche est présentée à la figure 4.20. Deux spectres de la bande G à  $T=9\text{K}$  et à  $T=300\text{K}$  (cf. figure 4.20 a) montrent une augmentation de la fréquence de la bande G à basse température de  $10.6\text{ cm}^{-1}$ , significative d'une diminution de la température de la membrane. Si l'on compare l'évolution de  $\nu_G$  en fonction de la température avec d'autres études expérimentales, on se rend compte qu'il y a un facteur 2-3 entre la pente obtenue dans le cas des membranes suspendues de graphène multicouche ( $-0.036\text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et celle obtenue par Calizo *et al.* [53, 52] sur du graphite massif ( $-0.011\text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ou du graphène ( $-0.016\text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) déposés sur un substrat de  $\text{SiO}_2$ . Les écarts observés peuvent être liés aux différentes façons de thermaliser l'échantillon dans toutes les expériences présentées (suspendu, supporté, doublement encastré, isolé électriquement, connecté à une électrode,...), et à la nature des systèmes sondés (graphite, graphène, ...).

De façon générale, on voit que la réponse Raman de la membrane est sensible à la diminution de température (propriétés locales), tout comme les propriétés mécaniques du résonateur (propriétés globales). Cependant, nous avons vu qu'il est nécessaire de diminuer la puissance laser pour abaisser la limite de température atteignable ( $\sim 80\text{K}$  pour  $P_{laser} \sim 1\text{ mW}.\mu\text{m}^{-2}$ ). Diminuer la puissance laser va de pair avec une augmentation du temps d'acquisition, souvent limité par la stabilité mécanique du dispositif de mesure. Cet aspect peut être contourné en installant une boucle d'asservissement sur la position de l'échantillon, permettant d'envisager des mesures à plus basses températures.

**Dynamique d'un résonateur en graphène multicouche**

- La mesure du mouvement en régime dynamique des membranes en graphène multicouche est réalisée par une détection interférométrique, permettant également une calibration de l'actuation à la résonance mécanique.
- Le mode fondamental de ces résonateurs est dans la gamme du MHz, en accord avec leur faible masse (pg), leur module d'Young très élevé ( $\sim$ TPa) et leur géométrie (simple encastrement).
- La détection interférométrique dépend intrinsèquement du profil des modes de vibration, ce qui impose que la sensibilité de la détection varie selon la position de la tache laser. On observe de façon sélective des non-linéarités d'origine optique ou mécanique en éloignant le laser d'un noeud de vibration (charnière pour le mode fondamental) ou en le rapprochant de ce noeud, respectivement.
- La fréquence de résonance et le facteur de qualité d'une membrane de graphène multicouche dépendent de la température et de la puissance laser, ce qui confirme sa grande sensibilité à son environnement. Ainsi, les expériences menées à température ambiante et à puissance laser inférieure à 1 mW ne perturbent pas la dynamique du résonateur.

## 4.4 Mesure spectroscopique des contraintes dynamiques dans une membrane à base de graphène

Jusqu'à présent, j'ai considéré le laser comme sonde de la dynamique du résonateur, ou à la rigueur comme vecteur pouvant l'influencer (effet thermique). Dans cette dernière section, je présenterai comment l'analyse de la diffusion Raman permet d'obtenir des informations sur les contraintes mécaniques à résonance, et offre même un moyen original de détecter cette résonance.

### 4.4.1 Mesurer les contraintes dynamique en spectroscopie Raman dans un résonateur microscopique

Une mesure locale des contraintes mécaniques dynamiques dans un résonateur est importante pour la compréhension des mécanismes de dissipation. Pour quantifier les contraintes mécaniques dynamiques et pour analyser les effets d'usure, des études de spectroscopie Raman réalisées sur des leviers d'AFM utilisent deux approches : i) *détection synchrone* permettant de reconstruire l'évolution des contraintes dans le temps et ii) *détection standard* couplée à l'excitation du résonateur qui permet de déterminer une valeur moyenne des contraintes dynamiques pour les modes harmoniques préalablement détectés.

Dans la première approche (cf. fig. 4.21, l'intensité laser est modulée<sup>21</sup> de façon à émettre de courtes séquences de 10 ns de lumière à la fréquence  $\omega$  du résonateur. Les spectres Raman mesurés sur de longs temps d'acquisition ( $>10$ -100s) contiennent alors l'information Raman du résonateur en un point de son cycle d'oscillation. En changeant le déphasage  $\Delta\phi$  entre le mouvement du résonateur et les séquences émises par le laser, l'ensemble du mouvement du résonateur est reconstruit.

21. Cette modulation est réalisée avec un modulateur acousto-optique.

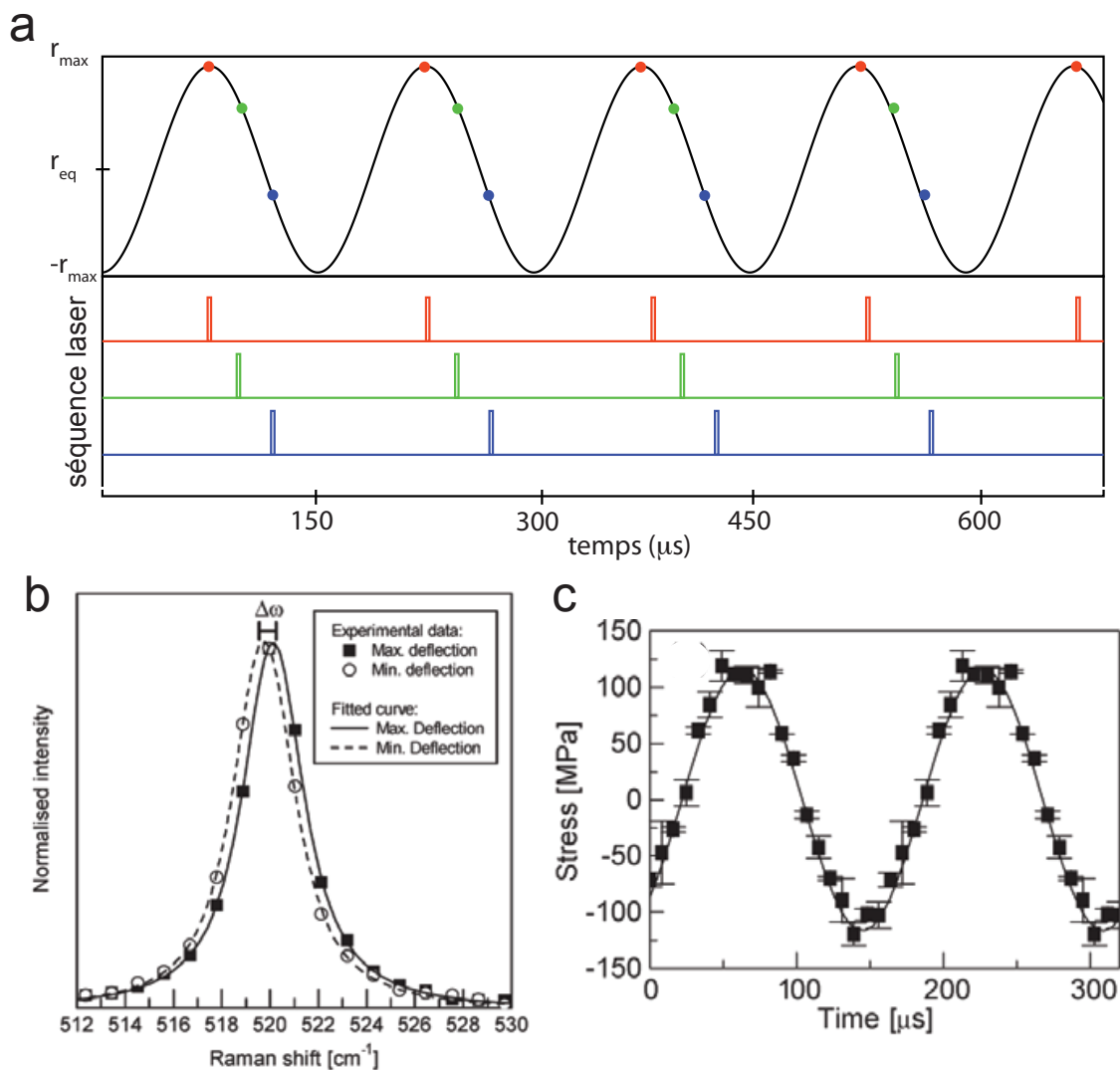


FIGURE 4.21: *Détection synchrone des contraintes dynamiques dans un levier d'AFM par spectroscopie Raman.* **a** : Principe de la mesure : un laser pulsé à la fréquence du mouvement du résonateur permet d'enregistrer la réponse Raman en un point du cycle d'oscillation. En variant le déphasage entre les séquences laser et le mouvement, on peut reconstituer le cycle d'oscillation. **b** : Spectres Raman du levier d'AFM en silicium au maximum et minimum de déflexion. **c** : valeur des contraintes dynamiques extraites des spectres Raman à chaque instant du cycle d'oscillation. On voit ici que les contraintes suivent la période d'oscillation du résonateur. Figure retravaillée à partir de [223].

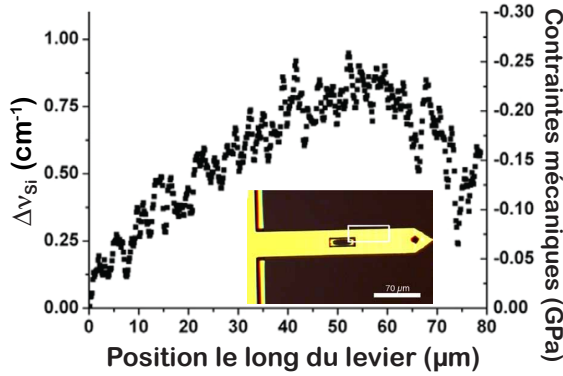


FIGURE 4.22: *Détection standard des contraintes dynamiques dans un levier d'AFM par spectroscopie Raman. Evolution spatiale de la variation de  $\nu_{Si-TO}$  pour le second mode mécanique d'un levier d'AFM. Le profil de ce mode présente un noeud aux  $2/3$  de la distance à la charnière. La mesure Raman faite ici est un zoom d'une région du levier d'AFM qui se situe près de ce noeud. Figure adaptée de [32].*

Pour illustrer cette technique, prenons l'exemple (cf. figure 4.21) de l'expérience réalisée par Pomeroy *et al.* [223] en 2008 sur un levier d'AFM de dimensions microscopiques ( $1400\mu\text{m}/350\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ ). Cette technique est compatible avec des mesures résolues spatialement mais nécessite un temps d'intégration assez long : pour chaque fréquence du résonateur, il faut intégrer un spectre Raman pour toutes les valeurs du déphasage  $\Delta\phi$  de façon à reconstruire le cycle du mouvement, ce qui permet d'avoir une mesure dans l'*espace direct* (temps) de la réponse dynamique des contraintes mécaniques dans le résonateur. De façon pratique, il est donc nécessaire de connaître la fréquence de résonance mécanique du résonateur avant de mesurer sa réponse Raman à résonance.

La seconde approche (cf. figure 4.22), dont s'inspire celle développée dans cette thèse, consiste à enregistrer un spectre Raman en continu sur un temps d'intégration très supérieur à la période d'oscillation du résonateur. Cette approche a le double avantage d'être simple à mettre en place (puisqu'elle ne requiert pas d'asservissement entre le laser pulsé et la mise en mouvement de la membrane) et rapide (pour une fréquence du résonateur, un seul spectre Raman est enregistré). Puisque le temps de vie des phonons optiques sondés ici ( $\sim 1$  ps) est très petit devant la période des oscillations  $\omega^{-1}$  ( $\sim 100$  ns), les photons diffusés à l'issue d'un processus Raman contiennent une information directement reliée à l'état des contraintes du résonateur oscillant. Cependant, chaque spectre Raman enregistré (temps d'intégration  $\sim 1$  s) correspond à une moyenne de la réponse Raman du résonateur, à tous les instants de son cycle d'oscillations (*i.e.* contribution du résonateur contraint et non-contraint). Cette mesure moyenne donne lieu à un élargissement inhomogène des bandes Raman dont la position dépend des contraintes. Néanmoins, une approche aussi rapide permet d'enregistrer un spectre Raman pour chaque fréquence d'excitation, tout en restant focalisé au même point. De cette façon, on peut reconstruire la courbe de résonance mécanique du résonateur en se basant uniquement sur la réponse Raman, ce qui revient à mesurer la réponse dynamique des contraintes mécaniques dans l'*espace réciproque*. On peut ainsi espérer détecter la résonance mécanique du résonateur par la seule analyse de la réponse Raman.

#### 4.4.2 Dispositif expérimental : synchronisation du mouvement et de la réponse Raman

Le dispositif expérimental est différent de celui pour la détection du mouvement de la membrane (cf. figure 4.8) car il couple l'excitation du résonateur à un spectromètre Raman pour mesurer les contraintes mécaniques. Quelques aspects se dégagent de ce montage :

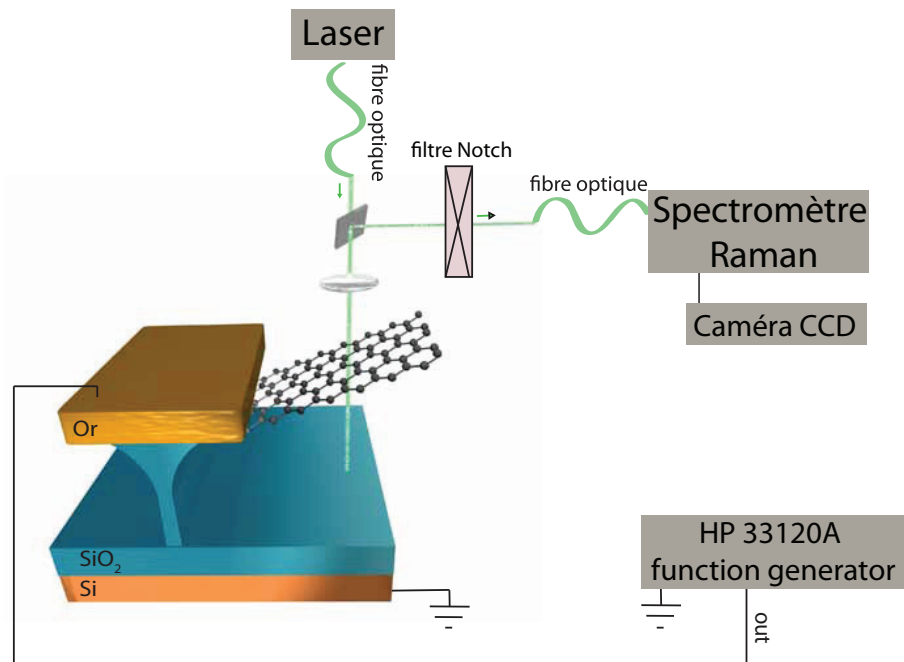


FIGURE 4.23: *Dispositif expérimental pour la détection des contraintes mécaniques en régime dynamique*

- la détection du signal Raman est couplée à l'excitation électrostatique de la membrane, ce qui permet de mesurer un spectre Raman du résonateur à résonance mécanique.
- la synchronisation entre l'excitation électrostatique et l'enregistrement des spectres Raman est manuelle, ce qui n'est pas problématique vu le temps d'intégration pour chaque point (1s) du même ordre de grandeur que le pas lent de la variation de l'excitation  $\omega$ .
- le temps d'intégration d'un spectre Raman est de 1s, tandis que la période d'une oscillation à résonance est de l'ordre de  $1 \mu\text{s}$ . Cette mesure non résolue en temps a l'avantage d'être assez simplement réalisée sans nécessité d'utiliser des laser pulsés.
- chaque spectre Raman mesuré contient l'information du résonateur oscillant à une fréquence  $\omega$ . Cette information est moyennée sur tous les états mécaniques durant un cycle d'oscillation, ce qui introduit un élargissement inhomogène des bandes Raman, qui sont sensibles aux contraintes mécaniques.

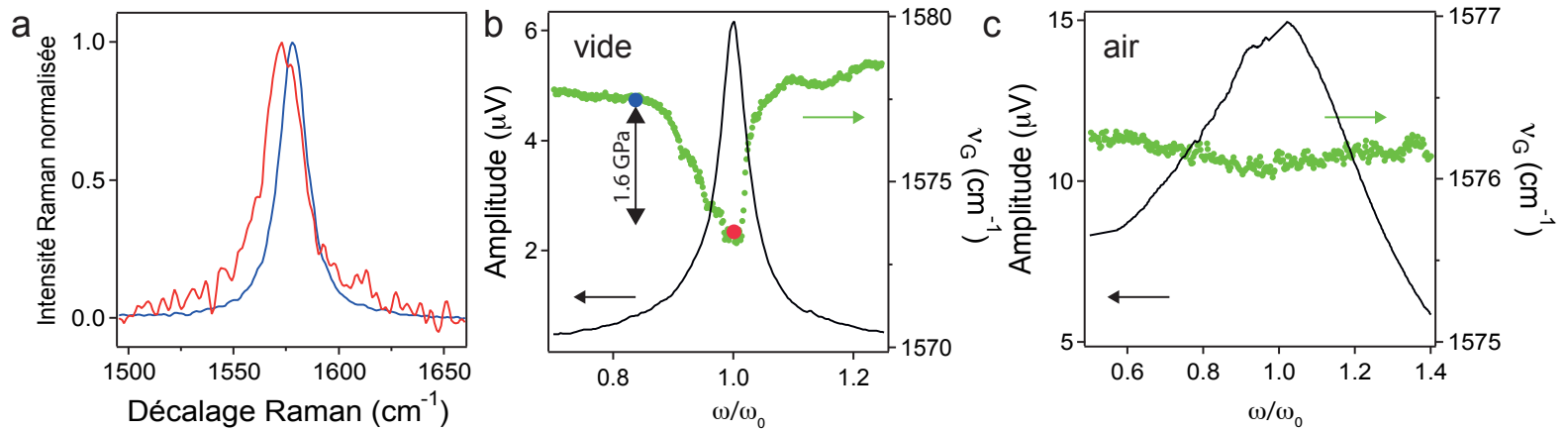


FIGURE 4.24: **Détection de la résonance mécanique et des contraintes dynamiques par spectroscopie Raman.** **a** : Spectre Raman de la bande G d'une membrane de graphène multicouche mise en mouvement électrostatiquement à la résonance mécanique  $\omega_0 = 1.2\text{MHz}$  (rouge, mode fondamental) et à  $\omega = \omega_0 - 360\text{kHz}$  (bleu). L'amplitude des oscillations est plus grande à  $\omega_0 =$ , conduisant à un rapport signal à bruit plus faible que dans le cas hors résonance car la membrane passe plus de temps hors du plan focal. **b-c** : amplitude du signal lock-in à  $2\omega_{excitation}$  (courbe noire, axe de gauche) en fonction du désaccord  $\omega/\omega_0$  sous vide (**b**) et à l'air (**c**). L'amplitude d'excitation rf est de 5V. En parallèle, on représente la fréquence de la bande G du graphène multicouche,  $\nu_G(\omega)$  (•) pour chaque fréquence d'oscillation. On observe un amollissement de la bande G à  $\omega = \omega_0$  qui est plus marqué sous vide. Ces deux expériences ont été réalisées sur le même échantillon que celui présenté à la figure 4.11.

### 4.4.3 Interprétation des résultats expérimentaux

De façon à démontrer la possibilité de détecter spectralement la résonance mécanique, la réponse Raman d'une membrane de graphène multicouche sous vide est mesurée à la résonance mécanique  $\omega = \omega_0 = 1.2\text{MHz}$  et hors résonance (figure 4.24 a). À  $\omega_0$ , la fréquence de la bande G diminue de  $5\text{ cm}^{-1}$  et sa largeur augmente de  $10\text{ cm}^{-1}$ . Cet élargissement est cohérent avec un élargissement inhomogène induit par la mesure non résolue en temps (cf. §4.4.2). La variation de  $\nu_G$  à la résonance mécanique, égale à  $-1\text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-2}$ , est attribuée à la variation correspondante des contraintes mécaniques internes au matériau, exaltées à la résonance mécanique. Comme je l'ai détaillé au §1.6.1, le comportement global des contraintes mécaniques dans les systèmes carbonés  $\text{sp}^2$  implique un décalage de la bande G tel que  $\partial\nu_G/\partial\sigma = 0.003\text{ cm}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$  [108, 133]. Les contraintes mécaniques dynamiques peuvent donc être quantitativement évaluées à 1.6 GPa dans le cas de cette membrane de graphène multicouche, ce qui constitue également un moyen de détecter la résonance mécanique d'un résonateur en mesurant les variations des contraintes. Notons que la valeur des contraintes dynamiques mesurées (1.6 GPa) est au moins un ordre de grandeur plus importante que celle déterminée au préalable par Pomeroy *et al.* [223] sur des leviers d'AFM.

De plus, nous avons vérifié qu'aucune bande de défaut (bande D ou D', cf. §1.1.6) n'apparaît à la résonance mécanique. Ceci implique que la structure du résonateur, même soumise à des contraintes mécaniques de l'ordre du GPa, n'est pas altérée : il n'y a pas de fracture de la maille du graphène. Ainsi ces membranes à base de graphène résistent à des contraintes mécaniques dynamiques très élevées. Cette capacité est fondamentale pour une génération de NEMS ultra fins et rigides, et plus encore pour la fabrication de dispositifs hybrides à base de graphène suspendu. Un tel système hybride suspendu nécessite une plateforme robuste et pouvant recevoir un objet (molécule, nano-particule, protéine, ...) sans s'effondrer. Le graphène et ses dérivés semblent alors des candidats de choix pour l'intégration de ce type de dispositifs, comme je le discuterai à la fin de ce manuscrit.

À la figure 4.24 b-c, nous avons détecté la résonance du mode mécanique fondamental en enregistrant la modulation de la lumière réfléchiée (réponse élastique) mais également le signal Raman (réponse inélastique) sous différentes conditions. L'évolution de  $\nu_G(\omega)$  présentée à la figure 4.24 b-c (●) montre que la diminution de  $\nu_G(\omega)$  est corrélée à la courbe de résonance obtenue en mesurant la réponse élastique (modulation de  $I_r$ ) du résonateur que ce soit à l'air ou sous vide. Si l'on se place dans un régime de déformation linéaire pour de petites déformations, la relation reliant le tenseur de déformation  $\epsilon = l/\delta l$  au tenseur de contraintes  $\sigma$  est linéaire (loi de Hooke) et le coefficient de proportionnalité est le module d'Young  $E$  :  $\sigma = E\epsilon$ . Notons cependant que les effets sur les contraintes liés à l'anisotropie du système (les directions longitudinales et normales aux plans de graphène ne sont pas équivalentes) ne sont pas décrits par cette loi de Hooke linéaire et isotrope. Nous avons vu au premier chapitre (cf. §1.6.1) que la spectroscopie Raman de la bande G sonde la valeur moyenne des contraintes dans le plan (mesure non polarisée).

Quand l'amplitude du mouvement à résonance augmente, la déformation du résonateur associée à ce mouvement augmente également. D'après la loi de Hooke isotrope, les contraintes mécaniques dynamiques augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la déformation (si cette déformation est faible). De façon générale le régime élastique du graphène est décrit phénoménologiquement par  $\sigma = E\epsilon + D\epsilon^2$  où  $D$  est le module d'Young au troisième ordre. Les travaux expérimentaux de Lee *et al.* [165] sur une membrane suspendue de graphène déformée en appuyant

une pointe d'AFM ont permis d'établir cette relation en estimant que  $E = 1$  TPa et  $D = -2$  GPa.

D'après l'expérience résumée à la figure 4.24 **b-c**, la variation de  $\nu_G(\omega)$  à  $\omega_0$  est un ordre de grandeur plus important sous vide qu'à l'air, ce qui est en accord avec l'augmentation du coefficient de qualité  $Q$ , qui augmente également d'un ordre de grandeur sous vide. Ce comportement confirme le lien de linéarité entre l'amplification du mouvement à résonance et les contraintes mécaniques qui en résultent, indiquant que la déformation de la membrane est dans le régime élastique pour lequel le module d'Young ne dépend pas de la déformation ou de la contrainte (loi de Hooke linéaire isotrope :  $\sigma = E\epsilon$ ). Cette hypothèse est confirmée en comparant la valeur de la déformation à résonance ( $\epsilon_{\omega_0} \sim 0.1-0.2\%$ ) aux essais de fatigue réalisés sur du graphène ou du graphite, montrant que le régime plastique apparaît pour des valeurs plus élevées de la déformation ( $\epsilon^* \sim 18\%$ ) [149]. Notons que d'après les travaux cités à la référence [149], le régime plastique est supposé être atteint quand la déformation est telle qu'on observe un changement de la résistance électrique initiale ( $\epsilon = 0$ ) de la feuille de graphène .

Nous avons vu que l'efficacité de l'actuation vaut  $20 \text{ nm.V}^{-2}$  à la résonance mécanique (cf. §4.3.2), et  $0.5 \text{ nm.V}^{-2}$  à basse fréquence (cf. §2.3.4). De plus, la variation de  $\nu_G$  rapportée à l'excitation vaut  $0.2 \text{ cm}^{-1}.\text{V}^{-2}$  à résonance tandis qu'on peut l'estimer à  $0.005 \text{ cm}^{-1}.\text{V}^{-2}$  à basse fréquence. Nous pouvons alors extraire le coefficient de couplage optomécanique  $g$  défini comme le rapport entre le déplacement vertical de la membrane et la variation de  $\nu_G$  associé :  $g_{reso} \sim 1.10^{-2} \text{ cm}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  à la résonance mécanique et  $g_{BF} \sim 1.10^{-2} \text{ cm}^{-1}.\text{nm}^{-1}$  à basse fréquence<sup>22</sup>. On peut tout d'abord remarquer que  $g$  ne varie pas entre le cas à résonance et cas quasi-statique à basse fréquence, ce qui indique que le couplage optomécanique est constant. Ce couplage ( $g \sim 10^{17} \text{ Hz.m}^{-1}$ ) est typiquement de l'ordre du couplage optomécanique obtenu pour des micro-résonateurs cristallins en fluorure de calcium [130]. De plus, ce couplage a l'intérêt d'être préservé pour des systèmes nanométriques, ce qui n'est pas le cas pour les approches optomécaniques standard, pour lesquelles seule une fraction des photons détectés contiennent l'information optomécanique. Dans la perspective de pouvoir sonder l'autre aspect de ce couplage optomécanique, c'est-à-dire l'action en retour (*back-action*) des phonons optiques sur le mouvement du résonateur, ce résonateur à base de graphène est alors un candidat de choix pour réaliser de nouvelles expériences de refroidissement Raman, inspirées des techniques utilisées pour refroidir de petits ensembles d'atomes en physique atomique [145]. Ce point fera l'objet d'une discussion détaillée dans le dernier chapitre de cette thèse lors de la présentation des perspectives.

---

22. Ces valeurs sont à 20% près et sont ici prises pour un seul échantillon.



#### Contraintes mécaniques dynamiques

- Le mouvement de la membrane de graphène multicouche est exalté à la résonance mécanique, ce qui induit des contraintes mécaniques dites dynamiques plus élevées à résonance. Ces contraintes sont localisées au niveau des noeuds des modes mécaniques. Nous nous sommes concentrés sur les contraintes mécaniques dynamiques du mode fondamental localisées à la charnière (encastrement).
- On peut détecter la résonance mécanique d'une membrane de graphène multicouche en mesurant  $\nu_G(\omega)$  à chaque fréquence d'excitation.
- Par l'analyse de la fréquence de la bande Raman G de la membrane de graphène multicouche, on estime que les contraintes mécaniques dynamiques à résonance sont de l'ordre du GPa, soit plus d'un ordre de grandeur supérieur aux valeurs reportées pour des résonateurs en silicium. Cette capacité à ne pas se fracturer pour de si hautes valeurs des contraintes reflète l'intérêt du carbone  $sp^2$  dans le domaine de la nanomécanique, mais également le potentiel du graphène pour l'intégration de systèmes hybrides suspendus.

## 4.5 Conclusion de ce chapitre

En couplant une membrane de graphène multicouche à une cavité optique, la résonance mécanique de ce résonateur a été détectée par une méthode interférométrique non destructrice, pouvant s'appliquer à des résonateurs simplement encastres et compatible avec diverses conditions expérimentales modifiant l'environnement du résonateur (basse pression, basse température). Cette approche permet notamment une auto-calibration de l'actuation à la résonance mécanique de la membrane, et offre la perspective de cartographier le profil de l'ensemble des modes mécaniques. Nous avons mis en évidence la grande variété d'effets mécaniques non-linéaires offerts par ces dispositifs. L'étude des propriétés mécaniques de ces résonateurs à l'air, mais également sous vide et dans un cryostat, permet de confirmer que la dissipation thermique du laser ne perturbe pas le résonateur. Le laser est donc une sonde non perturbative du mouvement du résonateur, à condition de ne pas augmenter la puissance au delà de  $1 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ , ni de refroidir à trop basse température ( $\sim 80 \text{ K}$  dans le cadre de notre expérience). La limite en température peut cependant être abaissée en travaillant à faible puissance laser. La physique de ces résonateurs est riche tant en termes de techniques de détections optiques permettant l'auto-calibration de l'actuation à résonance, que par les différentes non-linéarités mécaniques observées à fortes excitations.

Enfin, nous avons mis en place une sonde locale et optique basée sur la spectroscopie Raman pour mesurer les contraintes mécaniques induites par le mouvement du résonateur. Nous avons pu mesurer les contraintes apparaissant à basse fréquence mais également les contraintes mécaniques dynamiques (*i.e.* apparaissant à la résonance mécanique). Cette sonde permet à elle seule de détecter résonance mécanique du résonateur en analysant sa réponse optique inélastique. Cet aspect laisse envisager également la détection de la résonance mécanique d'un résonateur dont toutes les dimensions sont plus petites que la longueur d'onde du faisceau laser ( $<$  limite de diffraction). Le chapitre suivant est consacré à ce point. La variation d'énergie des photons diffusés Raman rappor-

---

tée au déplacement du résonateur définit la valeur du couplage optomécanique entre le résonateur et les phonons optiques. Ce couplage optomécanique, comparable aux standards des approches optomécaniques, pré-suppone que les phonons optiques pompés induisent en retour un mouvement du résonateur. Ce couplage optomécanique ouvre de larges perspectives expérimentales quant à ces résonateurs à base de graphène, extrêmement légers et rigides, absorbant une fraction de la lumière, et dont les phonons optiques sont fortement couplés aux champs de contraintes.



## Chapitre 5

# Détection optique du mouvement et des contraintes mécaniques dans un résonateur 1D

### Deux dimensions petites devant la longueur d'onde de la lumière

Q,IMPLIQUE la réduction des dimensions latérales d'un résonateur, conduisant ainsi à un système unidimensionnel ? Cette question englobe plusieurs aspects. Premièrement, un système 1D présente un faible degré de liberté mécanique, entraînant un confinement des phonons au sein de la structure. Deuxièmement, l'influence des défauts structuraux, ainsi que celle des contraintes exercées au sein du résonateur sur les processus de dissipation, devient considérable, en raison du nombre restreint de canaux de dissipation. On peut alors s'interroger sur la limite entre une déformation élastique et inélastique quand le résonateur est en régime mécanique non-linéaire. Ainsi, la compréhension des phénomènes de dissipation dans un résonateur mécanique unidimensionnel nécessite de confronter une mesure du déplacement du résonateur, à une mesure locale des contraintes mécaniques induites à résonance. Une sonde optique, limitée par la diffraction, est *a priori* une technique inadéquate pour ce genre de mesure. Néanmoins, nous allons voir comment ce type de sonde permet de détecter la résonance mécanique d'un résonateur dont la section est comparable à la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière visible.

A ce stade, la géométrie des résonateurs est très importante et on distingue deux configurations standard : à simple et double encastrement, c'est-à-dire levier (cantilever) d'un côté, et pont suspendu de l'autre. La dynamique des résonateurs 1D doublement encastres a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. La variété des méthodes de détection est considérable [91]. Parmi celles-ci, notons la détection de la dynamique d'un résonateur en nanotube de carbone *via* les fluctuations de charges élémentaires en régime de blocage de Coulomb [162, 261].

Les méthodes de détection basées sur une mesure du transport électronique ne s'appliquent généralement pas à un résonateur 1D simplement encasté. En effet, il n'est habituellement pas

possible de dessiner un circuit électrique sur le nano-résonateur 1D<sup>1</sup>, le système formant un circuit ouvert. Une approche originale présentée par Purcell *et al.* [227] en 2002, basée sur l'émission de champ d'un nanofil ou d'un nanotube, permet néanmoins de suivre électriquement le mouvement d'un résonateur simplement encastré. Dans ce cas, l'extrémité libre du résonateur est alors couplée par une jonction tunnel à une électrode servant d'écran, sur lequel on peut détecter le mouvement du résonateur<sup>2</sup>. Tirant bénéfice des propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone simplement encastrés, Axelsson *et al.* [15] ont fabriqué en 2005 un nano-interrupteur électrique, permettant de suivre le mouvement à basse fréquence d'un nanotube de carbone simplement encastré. De façon générale, la détection de la dynamique des résonateurs 1D simplement encastrés fait appel à des techniques différentes comme la microscopie électronique en transmission [224], à balayage [17], ou l'émission de champ [227] et le couplage en champ proche [27].

Malgré les dimensions du résonateur, inférieures à la limite de diffraction, la détection optique occupe une place de choix dans cet éventail de méthodes de détection, car elle ne nécessite aucune connexion et s'adapte à différents environnements [280, 10] (liquide, vide,...). Puisque le résonateur 1D est un objet diffractant, la réponse optique mesurée provient principalement de la lumière diffusée (diffraction). Le signal optique peut être mesuré en transmission (résonateur dans le vide), ou en réflexion. Dans ce dernier cas, si un signal incohérent<sup>3</sup> s'ajoute au signal provenant du résonateur, la détection du mouvement devient délicate. Enfin, comme vu précédemment, cette méthode permet de reconstruire le mouvement, mais ne donne pas accès à des informations sur les contraintes mécaniques s'exerçant dans le résonateur.

C'est de cette méthode que s'inspire le travail que je présente ici : la réponse optique diffusée inélastiquement (signal Raman) est utilisée pour sonder la dynamique d'un résonateur dont la section est inférieure à la limite de diffraction. Au précédent chapitre, cette méthode était appliquée à un système bidimensionnel, tandis que dans ce chapitre, nous l'adaptions à un résonateur unidimensionnel. Concrètement, la déformation du système à résonance induit une modification du spectre de phonons optiques (*ie.* du spectre Raman). Ce dernier étant généralement sensible aux contraintes mécaniques, la signature de la résonance est perçue dans la réponse Raman. Un aspect fondamental de ce processus se résume ainsi : tous les photons inélastiquement diffusés et mesurés ont interagi avec le résonateur. Ce n'est donc pas le champ diffusé qui nous intéresse ici, mais bien l'énergie des photons diffusés à l'issue d'un processus Raman. Le résonateur est donc considéré comme une source de photons, dont la longueur d'onde dépend des contraintes mécaniques exercées.

Ce chapitre s'articule autour de trois nanofils, obtenus dans trois matériaux différents (cf. figure 5.1) : un nanofil de carbure de silicium (SiC), une nano-poutre de silicium et un nanotube de carbone. Ces trois systèmes sont exposés du plus standard (SiC) au plus fin et rigide (nanotube), en passant par un système intégré (nanopoutres Si). Ainsi, je terminerai par l'étude d'un résonateur extrême qu'est le nanotube de carbone, par ses dimensions (nm), sa masse (ag) et sa rigidité ( $E \sim$

1. Lorsqu'il est possible de dessiner un circuit, le levier n'est pas vraiment unidimensionnel. En procédant ainsi, d'autres méthodes de détection deviennent possibles (détection piezo-résistive [171] ou magnétomotrice [69]). Le mouvement d'un nanofil (ou nanotube) simplement encastré peut néanmoins être mesuré électriquement grâce à une imagerie par émission de champ [227].

2. Ce dispositif, basé sur les propriétés d'émission de champ des nanofils ou nanotubes, permet également de changer la fréquence de résonance [227], ou d'observer les oscillations du résonateur, générées par l'émission de champ [16].

3. C'est le cas d'un résonateur suspendu au-dessus d'un substrat réfléchissant (ex. Si). Dans ce type de systèmes intégrés -ou "on chip"-, la détection optique est délicate.

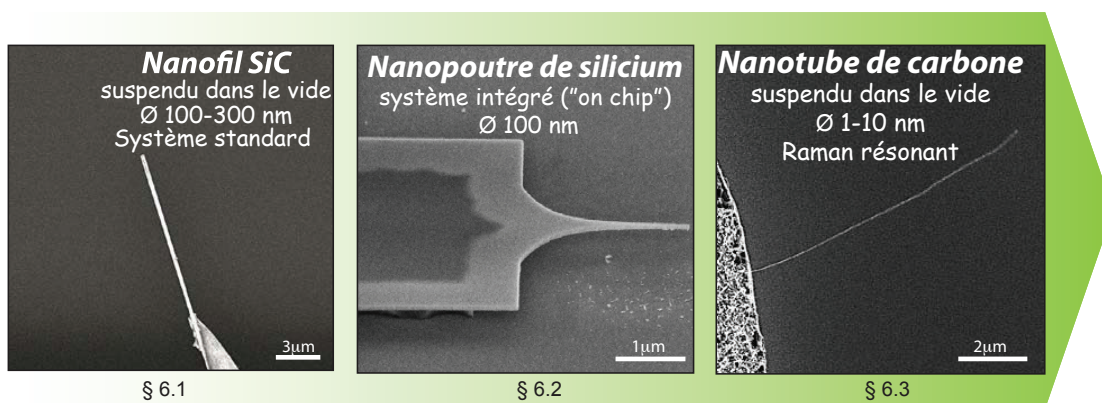


FIGURE 5.1: **Résonateurs mécaniques 1D présentés dans ce chapitre : plus fin, rigide et léger.** Ces trois micrographies MEB jalonnent ce chapitre et illustrent trois systèmes qui ont en commun d'être quasi-unidimensionnels. Les nanofils en carbure de silicium constituent un système idéal, suspendu dans le vide. Les nanopoutres en silicium sont plus complexes à étudier car intégrées sur un substrat. Les nanotubes de carbone figurent ici comme des systèmes extrêmement fins (nm), rigides ( $E \sim TPa$ ) et légers ( $M \sim ag$ ). Leur réponse Raman, très sensible à l'énergie du laser, facilite l'acquisition du signal provenant de ce résonateur, ultimement petit.

TPa). L'ensemble de ces systèmes va permettre d'illustrer la polyvalence de la spectroscopie Raman comme sonde de contraintes dans un résonateur. Pour chaque système, j'exposerai le couplage entre le spectre de phonons optiques et les déformations induites à résonance, suggérant ainsi la possibilité d'une action en retour (*back-action*) des phonons optiques sur l'état mécanique du résonateur<sup>4</sup>.

4. Collaboration Olivier Arcizet, Laëtitia Marty (Institut Néel).

## Sommaire

<b>5.1 Nanofil de carbure de silicium : résonateur 1D suspendu dans le vide</b>	<b>188</b>
5.1.1 Mise en oeuvre expérimentale . . . . .	188
5.1.2 Réponse Raman des contraintes mécaniques dynamiques . . . . .	190
<b>5.2 Détection et caractérisation Raman de la résonance d'une nanopoutre en silicium</b> . . . . .	<b>194</b>
5.2.1 Description et caractérisation du système . . . . .	194
5.2.2 Détection de la résonance d'un dispositif sur puce par spectroscopie Raman	195
<b>5.3 Mesure de la réponse statique et dynamique d'un résonateur à base de nanotube de carbone</b> . . . . .	<b>197</b>
5.3.1 Descriptions de nanotubes de carbone suspendus dans le vide . . . . .	197
5.3.2 Détection Raman de la vibration d'un nanotube de carbone suspendu .	201
5.3.3 Déformations minimales : mouvement Brownien d'un nanotube de carbone suspendu . . . . .	207
<b>5.4 Conclusion du chapitre</b> . . . . .	<b>211</b>

## 5.1 Nanofil de carbure de silicium : résonateur 1D suspendu dans le vide

Comme je l'ai présenté en introduction de ce chapitre, la dynamique des résonateurs 1D a un intérêt technologique (faible masse, grande sensibilité) et fondamental (faible degré de liberté, dissipation, dimension). En détectant la dynamique et les contraintes mécaniques induites par le mouvement, je vais montrer que la spectroscopie Raman constitue une sonde polyvalente, non invasive dans la limite d'une puissance laser faible, et adaptée à ces résonateurs unidimensionnels. Dans ce cadre, je vais présenter tout d'abord un résonateur constitué d'un nanofil en carbure de silicium (SiC) suspendu dans le vide<sup>5</sup>.

### 5.1.1 Mise en oeuvre expérimentale

Le résonateur présenté dans cette section est un nanofil en SiC collé au bout d'une pointe en tungstène, comme indiqué à la figure 5.2. Le procédé de fabrication de ces systèmes est décrit à la référence [33]. La pointe en tungstène, de quelques centimètres de long, est couplée à un actuateur piézo-électrique tels que ceux équipant les microscopes à force atomique<sup>6</sup>. L'actuateur et l'échantillon sont placés dans une enceinte à vide ( $10^{-4}$  mbar). Le dispositif expérimental diffère légèrement de celui que j'ai détaillé à la section §4.3.1. La dynamique du résonateur, toujours mesurée par la modulation de la lumière réfléchie est à présent détectée à l'aide d'un analyseur de réseau (VNA). Cet instrument mesure dans ce cas la transmittance du système { actuateur + résonateur + microscope + photodiode} en balayant la fréquence d'excitation. Concrètement, une sortie du VNA est connectée à l'excitation tandis que la photodiode mesurant la lumière réfléchie est connectée à une entrée du VNA. Physiquement, cette mesure revient à quantifier le rapport entre l'énergie transmise par le système et l'énergie totale fournie par l'appareil. À résonance, le

5. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Olivier Arcizet et Arnaud Gloppe (Nano-Institut Néel) ainsi qu'avec Philippe Poncharal, Alessandro Siria et Pascal Vincent (LPMCN-Lyon) qui ont fourni les échantillons.

6. La pince de cet actuateur piézo-électrique plaque la pointe d'AFM, ou la pointe en tungstène, contre la partie oscillante. Ce système d'actuation a l'intérêt d'être facilement mis en place, mais l'inconvénient d'être limité en fréquence (1 MHz, données Veeco.).

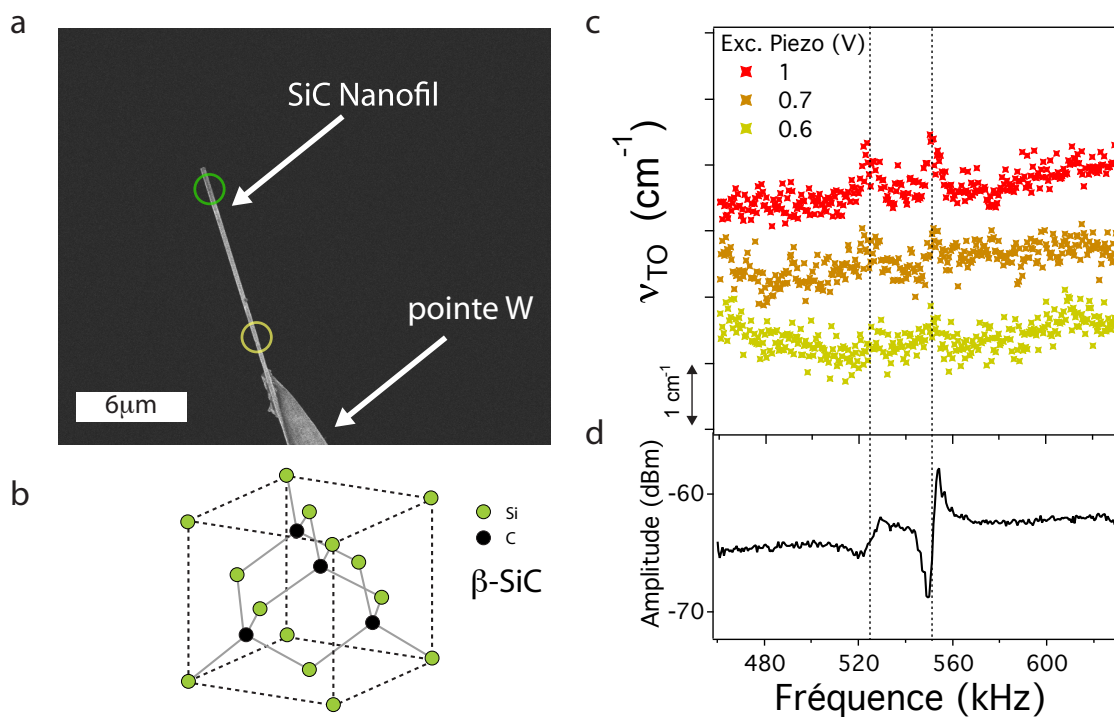


FIGURE 5.2: **Nanofil de SiC en bout de pointe.** **a** : Micrographie MEB d'un nanofil en carbure de silicium ( $\beta$ -SiC) attaché au bout d'une pointe en tungstène. Pour sonder sélectivement la réponse optique élastique ou la réponse Raman, le laser est focalisé respectivement au niveau du cercle vert ou jaune. **b** : Structure cristalline du polytype  $\beta$ -SiC. **c-d** : Fréquence  $\nu_{TO}$  du mode Raman TO (**c**,  $793 \text{ cm}^{-1}$ ) et signal du VNA (**d**, modulation de la lumière réfléchie) en fonction de la fréquence d'excitation. Deux modes de résonance du nanofil (525 et 551 kHz) sont représentés par des lignes pointillées. La fréquence du mode TO du carbure de silicium est enregistrée pour 3 différentes valeurs de l'excitation piézo-électrique. Résultats obtenus sous vide à température ambiante. Les trois courbes de couleur pour  $\nu_{TO}$  sont arbitrairement décalées verticalement pour une meilleure visibilité. L'expérience est réalisée sous vide ( $10^{-4}$  mbar).



nanofil absorbe de l'énergie (mouvement amplifié), traduit par une diminution de la transmittance du système. Il est nécessaire d'isoler la résonance mécanique du nanofil, de celles - parasites - de l'actuateur (basse fréquence), de la pointe en tungstène (basse fréquence) ou d'autres composants<sup>7</sup>. Soulignons que l'intérêt majeur du VNA est d'obtenir une réponse rapide du comportement spectral du système (il faut environ 1s pour balayer la gamme de fréquence 10 kHz-1MHz). Ainsi, les tests qualitatifs pour confirmer la présence d'un mode mécanique du nanofil sont rapidement réalisés. Au cours de ces tests, on cherche à savoir si le signal observé sur le VNA est toujours présent i) si on coupe le laser ? ii) si on diminue l'excitation ? et iii) si on déplace la tache laser (en la positionnant en dehors du nanofil) ? Si la réponse est à chaque fois positive, alors on peut conclure à la présence d'un mode mécanique du nanofil<sup>8</sup>.

J'ai indiqué sur la figure 5.2 **b** la courbe de résonance ainsi obtenue (en noir). On observe deux modes mécaniques (525 et 551 kHz) légèrement décalés en fréquence, pouvant être interprétés comme une levée de dégénérescence des vibrations du mode fondamental<sup>9</sup>. Ces valeurs sont en accord avec les quantités prédites par le modèle présenté au chapitre précédent (équation (4.11)). Sur cette même figure, on constate que la réponse Raman du nanofil, excité à ces deux fréquences de résonance, est différente du cas hors résonance. Je reviendrai en détail sur la réponse Raman du nanofil dans la section suivante, mais notons quelques précisions : i) la réponse Raman est enregistrée *près de la charnière* (cercle jaune figure 5.2 **a**), c'est-à-dire en un point où on s'attend à avoir de fortes contraintes, tandis que ii) la mesure en réflexion (VNA) est réalisée lorsque le laser est focalisé à *l'extrémité libre du nanofil* (cercle vert figure 5.2 **a**), c'est-à-dire en un point où on s'attend à avoir de forts déplacements<sup>10</sup>.

Contrairement à ce que j'ai présenté dans les chapitres précédents, ce système unidimensionnel est suspendu dans du vide. Cette configuration a des conséquences notables comme :

- L'absence de cavité optique dans l'environnement immédiat du résonateur. Les photons collectés en réflexion sont directement réfléchis sur la surface du nanofil<sup>11</sup>.
- L'observation d'un phénomène de diffraction. Le diamètre du nanofil ( $\sim 100$  nm) est inférieur à la limite de diffraction. Il n'est donc pas possible de "focaliser" le laser sur le fil. Je reviendrai par la suite sur cet aspect, qui n'est pas problématique pour la mesure Raman.

### 5.1.2 Réponse Raman des contraintes mécaniques dynamiques

Le carbure de silicium est un matériau polymorphe. Un nanofil de SiC peut être constitué de plusieurs structures cristallines coexistantes (polytypes). Je n'entrerai pas en détail dans la

7. Il peut s'agir de phénomènes de résonance mécanique (ceux qui nous intéressent) ou autres (optique, électriques, ...). Cependant, ces derniers sont à plus hautes fréquences. Dans ce cas, la gamme typique balayée est 10 kHz - 1 MHz.

8. En déplaçant successivement le laser du nanofil, à la pointe de tungstène, on sépare les modes mécaniques de cette pointe de ceux du nanofil. Je précise qu'on confronte également ces résultats aux valeurs théoriques attendues (ou mieux, celles préalablement déterminées par microscopie à transmission).

9. Dans le cas d'une poutre cylindrique, les modes fondamentaux "dans le plan" et "hors du plan" (polarisation horizontale et verticale) sont dégénérés. Une asymétrie dans la structure du nanofil peut expliquer la levée de dégénérescence observée. Notons que ces vibrations ne sont pas complètement hors du plan, car sinon, elles ne seraient pas détectées par la sonde optique.

10. Nous avons également enregistré la réponse Raman à l'extrémité libre du nanofil. A l'exception d'une diminution du signal Raman (nanofil sort du waist du laser à résonance), nous n'avons observé aucune signature de contraintes mécaniques dynamiques, comme nous pouvions le prévoir dans ce cas.

11. J'insiste ici sur la difficulté à positionner le laser sur le nanofil. On ne voit en réflexion le signal du laser que lorsque celui-ci est focalisé sur le nanofil. Une solution à ce problème est simplement de balayer la tache laser de part et d'autre du fil (*ie.* ligne de mesure).

description de ces polytypes, mais je souhaite simplement insister sur leur importance dans la détermination des propriétés électroniques (gap semi-conducteur), vibrationnelles (spectre de phonon [98, 203]) et mécaniques (module d'Young, coefficient de Poisson). Le polytype qui a été majoritairement identifié en analysant la réponse Raman de nos échantillon est  $\beta$ -SiC (maille blende de zinc<sup>12</sup>), dont la réponse Raman montre un mode TO à  $796 \text{ cm}^{-1}$  et un mode LO à  $972 \text{ cm}^{-1}$ . Nous nous sommes concentrés sur le mode TO qui est sensible aux contraintes mécaniques [204] tout en étant indépendant du dopage électronique [297]. C'est donc un indicateur de choix pour suivre l'évolution des contraintes mécaniques induites à la résonance. Dans le cas d'un nanofil de SiC, le spectre de phonon peut varier légèrement [33], et on observe la présence d'un mode intense TO à  $793 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons constaté des fluctuations de la réponse Raman le long du nanofil, ce qui peut être interprété comme la coexistence de différents polytypes du SiC le long du nanofil<sup>13</sup>. Pour les expériences présentées dans cette section, un seul polytype sous le faisceau laser a été détecté ( $\beta$ -SiC). J'ai introduit à la section précédente la nature unidimensionnelle du nanofil, dont les dimensions latérales sont de l'ordre de la limite de diffraction. En observant une réponse Raman de ce système 1D, nous avons une illustration de l'intérêt qu'offre la détection Raman : seuls les photons collectés et filtrés spectralement (mode TO) proviennent effectivement de l'interaction avec le nanofil et contiennent l'information sur l'état de contrainte.

Je reviens sur les deux modes mécaniques introduits précédemment (525 et 551 kHz) et mesurés grâce au VNA. Pour ces deux fréquences d'excitation, la réponse Raman est singulière et la fréquence<sup>14</sup> du mode TO augmente de  $+0.9 \text{ cm}^{-1}$  pour une excitation de 1V sur l'actuateur piézo-électrique. Dans la suite de ce paragraphe, je vais faire l'hypothèse que cette augmentation de la fréquence du mode TO est induite par des contraintes mécaniques maximales à résonance. Nous allons voir que cette hypothèse se vérifie en la confrontant à un simple modèle de déformation de poutre. La figure 5.3 montre le décalage en fréquence  $\Delta\nu_{TO}$  de la bande Raman TO généré à résonance, en fonction de la tension appliquée sur l'actuateur piézo-électrique. Nous avons ensuite relié  $\Delta\nu_{TO}$  à une augmentation des contraintes  $\sigma$  [204]. Un ajustement linéaire<sup>15</sup> des données présentées à la figure 5.3 relie les contraintes  $\sigma$  à l'amplitude de déplacement à résonance<sup>16</sup>  $\Delta L$  tel que :

$$\sigma(\text{Pa}) = 1.08 \cdot 10^{15} \Delta L(\text{m}) \quad (5.1)$$

Pour confirmer l'hypothèse des contraintes mécaniques  $\sigma$ , à l'origine du décalage en énergie du mode de phonon TO observé à résonance, je propose de relier  $\sigma$  à la déformation  $\epsilon$ . D'après un modèle standard similaire à celui présenté pour la déformation d'une couche mince (cf. §1.6.2),

12. Les atomes de Si et C s'organisent comme dans ZnS, l'un occupe les sites cubiques faces centrées et l'autre, la moitié des sites tetragonaux.

13. On peut se demander si la présence de plusieurs polytypes génère des contraintes dans le matériau. La réponse à cette question nécessite une analyse en profondeur de la structure de ces nanofil. Dans l'expérience que je décris, on s'intéresse uniquement à la variation des contraintes à la résonance mécanique du nanofil.

14. Le rapport signal sur bruit étant relativement faible, il n'a malheureusement pas été possible d'observer des variations sur la largeur de ces bandes Raman à résonance.

15. Les droites  $\Delta\nu_{TO}(V_{piezo})$  et  $\sigma(V_{piezo})$  passent bien par l'origine. Ce n'est pas le cas pour les droites  $\Delta\nu_{TO}(\Delta L)$  et  $\sigma(\Delta L)$  en raison de non-linéarités entre l'actuation et l'amplitude de déplacement à résonance.

16. La mesure de  $\Delta L$  est obtenue en déconvoluant le signal par le profil gaussien de la lumière réfléchi. En pratique, on mesure l'intensité de la lumière réfléchi  $I_r$  le long d'une ligne qui coupe le nanofil au repos. La courbe  $I_r(x)$  obtenue est gaussienne. On focalise ensuite le laser sur le nanofil en mouvement. En balayant la fréquence d'excitation autour de la fréquence de résonance ( $\omega_m$ ) du nanofil, on observe une diminution de l'intensité lumineuse réfléchi à  $\omega_m$  (le nanofil "sort" du plan focal). Cette diminution est ensuite comparée au profil gaussien de  $I_r(x)$  mesuré au repos, ce qui permet de faire correspondre l'amplitude d'oscillation du nanofil.

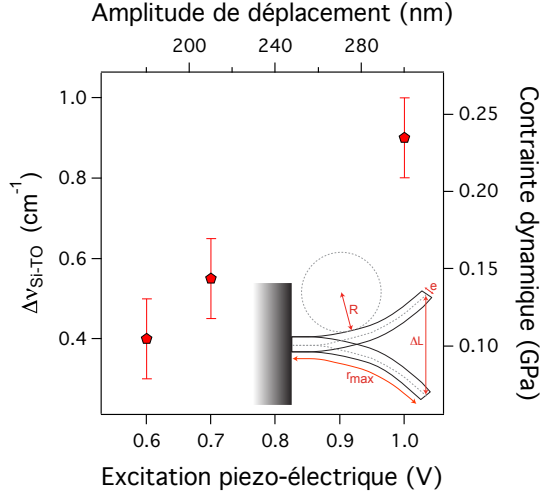


FIGURE 5.3: *Interaction phonons optiques - phonons acoustiques dans un résonateur 1D en SiC.* Le décalage en fréquence du mode TO à la résonance (551 kHz)  $\Delta\nu_{TO}$  (gauche) est reporté en fonction de la tension d'excitation de l'actuateur piézo-électrique (bas). Les barres d'erreur réfèrent à  $\Delta\nu_{TO}$ . D'après les travaux sur l'évolution des modes Raman du SiC contraint [204], on convertit  $\Delta\nu_{TO}$  en la contrainte dynamique correspondante (droite). En déconvoluant le signal par le profil gaussien de la lumière réfléchie, la tension d'excitation est convertie en amplitude du mouvement du nanofil à résonance. Le schéma illustre le mouvement du nanofil pour le mode fondamental.

on peut montrer que la déformation locale  $\epsilon$  du nanofil dépend de sa courbure  $R^{-1}$  et de son épaisseur  $e$  :  $\epsilon = \frac{e}{R}$ . Pour un état déformé donné, on appelle  $f(r)$  la fonction représentant le profil du nanofil, solution de l'équation d'Euler-Bernoulli [212, 254, 160]. Pour de faibles dimensions, on peut faire l'approximation  $f(r) = b r^2$ , où  $b$  est une constante. À l'extrémité du nanofil, on a  $f(r_{max}) = b r_{max}^2 = \frac{\Delta L}{2}$ . Il faut à présent relier la courbure  $R^{-1}$  du nanofil à l'amplitude du mouvement  $\Delta L$  (cf. schéma figure 5.3), qui est donné par [95] :

$$R^{-1} = \frac{\frac{d^2 f}{dr^2}}{\left(1 + \left(\frac{df}{dr}\right)^2\right)^{3/2}} = \frac{\Delta L}{r_{max}^2 \left(1 + \frac{\Delta L^2 r_{laser}^2}{r_{max}^4}\right)^{3/2}} \quad (5.2)$$

Comme je l'ai présenté précédemment, la mesure Raman est réalisée près de l'encastrement ( $r_{laser} \sim 0$ ). De plus, l'amplitude des oscillations ( $\Delta L \sim 300$  nm) à l'extrémité libre du nanofil est négligeable devant la longueur totale du nanofil ( $r_{max} \sim 20$   $\mu$ m). L'équation (5.2) se simplifie comme  $R \sim \frac{r_{max}^2}{\Delta L}$ . Il est à présent possible de ré-écrire l'équation (5.1) telle que :

$$\sigma(Pa) = 1.08 \cdot 10^{15} \frac{r_{max}^2}{R} = \underbrace{1.08 \cdot 10^{15} \frac{r_{max}^2}{e}}_{\text{Module Young : E}} \epsilon(\%) \quad (5.3)$$

Cette dernière équation n'est rien d'autre que la loi de Hooke linéaire et isotrope faisant apparaître comme préfacteur le module d'Young  $E$  du nanofil. Ce modèle naïf de déformation conduit dans notre cas ( $r_{max} \sim 20$   $\mu$ m et  $e \sim 100$  nm) à une valeur expérimentale du module d'Young  $E_{exp} = 4.6$  TPa (notons que cette valeur est un ordre de grandeur puisque l'anisotropie du matériau n'est pas pris en compte dans ce modèle). Cette valeur n'est qu'un ordre de grandeur supérieure à celle admise pour le SiC massif (410 GPa), et expérimentalement déterminée pour ces nanofils

par Perisanu *et al.* [212] en 2008. Outre la faible précision<sup>17</sup> et le modèle simpliste développé ici, cet écart peut être expliqué par une sur-estimation de la conversion entre le décalage Raman et la valeur des contraintes mécaniques (paramètre de Grüneisen §1.6.1 cf. référence [204]). Cette conversion est en effet valable pour un système massif et ne tient compte ni i) du confinement des phonons pouvant induire des variations de ce paramètre (cf. analogie entre nanotubes de carbone et graphite), ni ii) du mélange de polytypes constituant ces nanofils<sup>18</sup>.

Ainsi, en faisant l'hypothèse que les variations de  $\nu_{TO}$  traduisent les contraintes mécaniques à résonance, on remonte à la relation entre les contraintes  $\sigma$  et la déformation  $\epsilon$ . Le rapport  $\frac{\sigma}{\epsilon}$  obtenu à partir des données expérimentales est en accord avec la valeur attendue pour le module d'Young  $E$  du SiC. Ce résultat illustre bien que les observations expérimentales sur la fréquence des bandes Raman peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie de l'élasticité<sup>19</sup>.

Je reviens un instant sur l'analyse de la figure 5.2 b. L'augmentation de  $\nu_{TO}$  est maximale lorsque le nanofil est en résonance mécanique. Cette observation est cohérente avec des contraintes mécaniques maximales à résonance (amplification du mouvement du nanofil). Ce comportement est linéaire lorsqu'on augmente l'intensité de l'actuation (cf. 5.3). Il reste cependant quelques points à éclaircir. Le premier est que cette augmentation de  $\nu_{TO}$  à résonance s'observe pour les deux modes mécaniques du nanofil. On peut alors simplement invoquer le fait que chacun de ces modes mécaniques induit la même contrainte à résonance. Se pose alors un second problème, lié à la mesure Raman elle-même. L'acquisition d'un spectre dure environ 1s, ce qui correspond à un grand nombre de cycles d'oscillation, chacun constitué d'une phase d'extension et d'une phase de compression du nanofil. Or, la réponse Raman est impaire par rapport à la déformation [204], c'est-à-dire que  $\Delta\nu_{TO}$  est positif en compression (comme dans notre cas), et négatif en extension. D'après les données présentées à la figure 5.2 a, les contraintes mesurées sont valables pour des contraintes en compression uniquement. Les travaux de Bauer *et al.* [32], présentant ce type de détection Raman sur un levier d'AFM, apportent un élément d'explication : en défocalisant légèrement le laser, le spectre Raman enregistré ne tient compte que de la partie en compression du cycle d'oscillation. Le résonateur étant unidimensionnel, il est difficile de focaliser le laser sur le nanofil. Il est donc probable qu'on soit dans le cas décrit par Bauer *et al.* [32]. On peut alors envisager une orientation à 45° des modes hors et dans le plan par rapport à l'axe vertical, expliquant pourquoi la sensibilité Raman *et* la sensibilité en réflexion est similaire pour chacun d'entre eux (cf. figure 5.2 a). Pour

17. Le coefficient de proportionnalité obtenu à l'équation (5.1) est valable à 40 %. La précision sur le diamètre du nanofil  $e$  est autour de 20% (il n'a pas été possible de re-mesurer  $e$  après l'expérience (nanofil cassé)). La précision sur la position du laser en bout de pointe ( $r_{max}$ ) est de 5% car limitée par la limite de diffraction ( $0.3 \mu\text{m}$  au mieux). Ainsi, l'erreur relative sur la valeur de  $E_{exp}$  est proche de 70 %. La borne minimale de  $E_{exp}$  est alors du même ordre de grandeur que les valeurs attendues.

18. Cependant, il ne faut pas exclure trop vite des effets thermiques liés à un chauffage par le laser, variant selon la distance entre le laser et le nanofil. Cette hypothèse n'est pour l'instant pas confirmée car i) nous n'avons pas observé de variation sur l'intensité anti-Stokes dans cette gamme de fréquence d'excitation, ii) la puissance laser est maintenue faible ( $< 1\text{mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) pour éviter ce type d'effets et iii) le laser étant focalisé proche de la charnière, l'amplitude du mouvement est faible, variant très légèrement la distance entre la tache laser et le nanofil. Toutefois, la relaxation des contraintes au niveau de l'encastrement (nanofil collé à la pointe de tungstène) ainsi que les effets thermiques sur cette colle sont des informations nécessaires pour totalement écarter l'hypothèse thermique. Ainsi, nous avons parfois observé un décollement du nanofil au bout de la pointe quand le laser était focalisé au niveau de la charnière.

19. Il y a un point paradoxal dans le fait qu'une mesure fondée sur la diffusion inélastique de la lumière puisse s'appliquer dans le cadre d'une théorie élastique des solides. De fait, ce paradoxe n'en est pas réellement un, et cette comparaison illustre surtout que les énergies des phonons optiques (sondés en Raman) et les phonons acoustiques (créant des contraintes) sont très différentes. Pour de forts mouvements (régime mécanique non-linéaire), on peut tout de même s'interroger sur la nature inélastique des déformations du résonateur, pouvant alors entraîner l'apparition de défauts structuraux, parfois détectés par spectroscopie Raman.

poursuivre la discussion, il est nécessaire de réaliser des expériences Raman en lumière polarisée, et un contrôle précis de l'orientation du résonateur dans le référentiel du microscope.

En résumé, nous avons reproduit pour un nanofil de SiC le même type de détection des contraintes mécaniques et de la résonance que celle présentée au chapitre précédent. La spécificité de ce système est l'absence d'interférences optiques et sa taille réduite ( $\sim$  limite de diffraction). La réponse Raman permet un tri spectral des photons qui ont interagi avec le résonateur. Ainsi, on peut relier le décalage en fréquence des bandes Raman à l'apparition de contraintes mécaniques dans le nanofil. Cette conclusion s'appuie sur la dépendance du mode Raman TO avec les contraintes mécaniques [204], et permet d'extraire les propriétés élastiques du nanofil (module d'Young). Dans cette expérience, nous avons mesuré de façon séparée le mouvement et les contraintes mécaniques dans un nanofil oscillant dans le vide. Une question se pose alors : comment cette méthode s'applique dans le cas d'un système intégré, suspendu au-dessus d'un miroir ?

#### Résonateur 1D suspendu dans le vide

- Le résonateur considéré est un nanofil en carbure de silicium, attaché au bout d'une pointe, et suspendu dans le vide. Le tout est excité par un actuateur piézo-électrique. Sa réponse Raman possède un mode TO sensible aux contraintes et indépendant du dopage électrique.
- En utilisant un analyseur de réseau (VNA) pour exciter le résonateur et mesurer la réponse de la photodiode (lumière réfléchie), on s'assure rapidement de la nature des résonances détectées (nanofil, pointe en tungstène, actuateur, ...).
- La signature Raman des contraintes mécaniques est perçue pour les modes propres du nanofil. Cette signature est d'autant plus prononcée qu'on augmente l'intensité de l'excitation. En reliant la réponse Raman aux contraintes  $\sigma$ , et l'excitation à la déformation  $\epsilon$ , on établit expérimentalement la loi de Hooke linéaire et isotrope ( $\sigma = E\epsilon$ ). Cette expression est une approximation ne tenant pas compte de l'anisotropie du matériau. La valeur du module d'Young  $E$  déterminée par ce modèle simpliste n'est qu'un ordre de grandeur supérieur à la valeur attendue, confirmant le mécanisme de déformation à l'origine de la modulation de la réponse Raman.

## 5.2 Détection et caractérisation Raman de la résonance d'une nanopoutre en silicium

### 5.2.1 Description et caractérisation du système

Jusqu'ici, j'ai présenté un système 1D suspendu dans le vide. Bien que dans ce cas la détection Raman de la résonance mécanique soit établie, on peut s'interroger sur l'efficacité de cette méthode pour un système intégré ("on-chip"). Nous avons vu lors des précédents chapitres que de tels résonateurs suspendus au-dessus d'un substrat possèdent un ingrédient supplémentaire par rapport à ceux qui sont suspendus dans le vide : ils sont intégrés dans un environnement bien défini, qui peut être une cavité optique, permettant d'améliorer la détection du signal [96]. Le résonateur présenté dans cette section est fabriqué en sectionnant en son milieu une nano-poutre en silicium doublement

encastrée<sup>20</sup>. La découpe de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (FIB), à la fin du processus de fabrication.<sup>21</sup> La figure 5.4 **a** montre une micrographie MEB d'un échantillon typique. Le résonateur est ensuite mis en mouvement à l'aide d'un actuateur en céramique piezo-électrique<sup>22</sup>, jusqu'à sa fréquence de résonance (typiquement 1–10 MHz). L'ensemble du dispositif est mesuré à pression ambiante.

Généralement, la réponse Raman d'un cristal de silicium montre un pic intense à  $521\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode tangentiel optique (Si-TO). Dans notre cas, le nano-résonateur montre un pic intense à une énergie plus basse :  $511.6\text{ cm}^{-1}$ . Cette différence avec le matériau massif provient d'un effet de confinement sur le spectre de phonons (analogie<sup>23</sup> avec les nano-cristaux de silicium [239]). Il existe d'autres modes présents dans le spectre Raman de ce système, mais la bande Si-TO a l'avantage d'être i) intense et donc facile à détecter et ii) sensible aux contraintes mécaniques, comme l'illustrent les travaux de Anastassakis *et al.* [3] en 1970 (contraintes mécaniques uniaxiales).

Dans ce système intégré, le résonateur est suspendu au-dessus d'un substrat réfléchissant la lumière (miroir en silicium). Il n'est pas possible de suivre son mouvement en mesurant la modulation de la lumière réfléchie, comme je l'ai présenté précédemment (cf §4.3.1), car le signal réfléchi sur le résonateur est moins intense que celui réfléchi sur le substrat. De plus, la réflexion lumineuse sur le résonateur et sur le substrat donne lieu à deux signaux ayant la même modulation temporelle. C'est une conséquence directe de la technique d'actuation piezo-électrique qui met en mouvement l'ensemble de l'échantillon, y compris le support du résonateur. Ainsi, la détection synchrone ("lock-in") est incapable de mesurer ce faible signal caractérisant le mouvement du résonateur. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser une technique de détection qui filtre intrinsèquement le signal associé au mouvement du nano-objet, comme c'est le cas de la spectroscopie Raman.

### 5.2.2 Détection de la résonance d'un dispositif sur puce par spectroscopie Raman

Le principe de mesure est très similaire à celui décrit au chapitre précédent (cf. §4.4.2) : on enregistre la réponse Raman du résonateur pour chaque fréquence d'excitation, la fréquence du mode TO renseignant sur les contraintes mécaniques exercées. Il y a cependant quelques différences notables :

20. Ces travaux sont menés en collaboration avec Christophe Blanc et Olivier Bourgeois (MCBT-Institut Néel), qui ont fabriqué les résonateurs doublement attachés. La découpe post-synthèse de ces échantillons par faisceau ionique focalisé (FIB) est réalisée par Jean-François Motte (Nanofab-Institut Néel)

21. Le processus de fabrication de cet échantillon doublement encastré est détaillé au chapitre 2 de la thèse de J-S Héron [127]. La coupe du résonateur doublement encastré est réalisée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (J-F. Motte).

22. L'efficacité de cette méthode d'actuation est testée en mesurant la modulation de la lumière réfléchie à la surface d'un miroir en silicium déposé sur l'actuateur piezo électrique. Nous avons également déposé un micro-levier d'AFM sur cet actuateur piézo-électrique et nous avons vérifié que la fréquence de résonance de ce micro-résonateur était identique à celle annoncée par le constructeur et mesuré lors de la calibration de l'AFM. Notons que dans le cadre de cette technique d'actuation, les fréquences d'excitation et de vibration du résonateur sont identiques. Le facteur 2 existant dans le cas de l'actuation électrostatique provenait de la dépendance quadratique de la force avec la tension appliquée.

23. D'après les travaux de Richter *et al.* [239], le confinement des phonons a pour conséquence de lever la règle de sélection Raman  $q = 0$ . Ainsi un mode tel que  $q \sim 0$  peut être mesuré par spectroscopie Raman. Selon sa dispersion  $\nu(q)$ , la fréquence de ce pic varie. Le confinement affecte aussi la largeur des pics Raman (élargissement dans le cas du mode TO pour un système nano-cristallin en silicium).

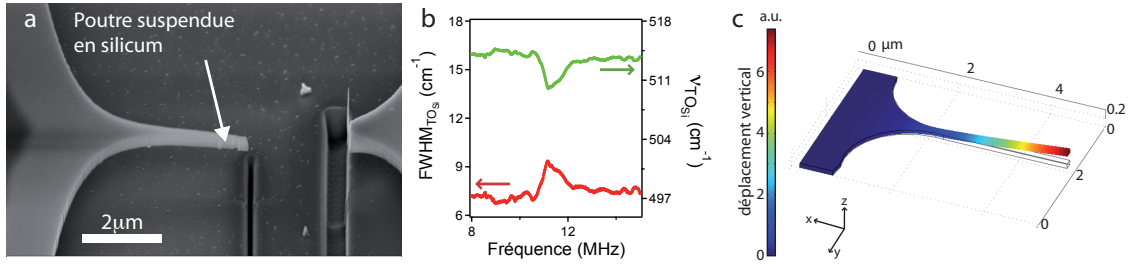


FIGURE 5.4: **Détection Raman de la résonance mécanique d'une nanopoutre en silicium.** **a** : micrographie MEB d'une poutre simplement encastrée en silicium. L'épaisseur de la poutre est 100 nm. **b** : fréquence (●) et largeur à mi-hauteur (●) du mode Raman TO du silicium en fonction de la fréquence d'excitation. L'expérience est réalisée dans l'air et à température ambiante. Un amollissement significatif du mode TO est observé à 11.5 MHz. **c** : Schéma du profil déformé du mode mécanique fondamental d'un résonateur en silicium. Simulation par éléments finis du mode mécanique fondamental obtenu pour la géométrie de l'échantillon (module d'Young : 131 GPa) mesuré en **b**. La fréquence du mode fondamental dans le vide est estimée à 9.2 MHz. La simulation est réalisée grâce au code Comsol Multiphysics. Les échantillons sont fournis par Christophe Blanc et Olivier Bourgeois, la découpe FIB est réalisée par Jean-François Motte (Institut Néel).

- Le résonateur est unidimensionnel et ses dimensions latérales ( $\sim 200$  nm) sont inférieures à la limite de diffraction ( $\sim 320$  nm).
- La fréquence de résonance *a priori* inconnue. La détection synchrone échoue ici car les signaux réfléchis sur le résonateur et sur le substrat ont la même modulation temporelle.
- La réponse Raman du résonateur en silicium n'est pas un processus Raman résonnant générant un temps d'intégration du signal assez important<sup>24</sup> (typiquement trois secondes).

Lorsqu'on balaye la fréquence d'excitation dans la gamme du MHz, on observe un amollissement significatif du mode TO à 11.5 MHz. Cet amollissement<sup>25</sup> (cf. figure 5.4 **b**), caractérisé par une diminution de l'énergie du mode TO ( $-4.3$  cm<sup>1</sup>) et une augmentation de la largeur du pic Raman associé ( $+2.4$  cm<sup>1</sup>), est la signature de contraintes mécaniques activées à cette fréquence d'excitation. D'après les simulations par éléments finis effectuées grâce au logiciel Comsol (cf. figure 5.4 **c**), la fréquence d'excitation à laquelle est observé cet amollissement du mode TO correspond<sup>26</sup> à la fréquence fondamentale de résonance de ce nano-résonateur (9.2 MHz). De façon à extraire une valeur des contraintes dynamiques, on se réfère aux travaux d' Anastassakis *et al.* [3]

24. Dans le cas d'une membrane de graphène multicouche (volume sous le laser  $\sim 10^5$  nm<sup>3</sup>), le temps d'intégration est de l'ordre de  $\sim 1$  s. Pour un résonateur en silicium, le volume sous la tache laser est 10 fois plus important ( $\sim 10^6$  nm<sup>3</sup>), mais le temps typique d'intégration est triplé. Cette comparaison montre bien le rôle joué par le processus Raman résonnant (cf. §1.1.5).

25. En analysant les courbes de la fréquence et de la largeur du pic Raman, on constate que les deux signaux semblent corrélés et ce, même en dehors de l'amollissement à 11.5 MHz (fréquence de résonance). Cette corrélation peut être liée à une inter-dépendance des paramètres de la procédure d'ajustement numérique, qui varie selon l'échantillonnage du signal. Ainsi, alors que les grandes variations sont significatives (le spectre à la fréquence de résonance est décalé de  $-4.3$  cm<sup>-1</sup> par rapport au cas hors-résonance), on a considéré que les fluctuations hors résonance correspondent i) au bruit intrinsèque du spectromètre, et ii) au bruit généré par le processus d'ajustement (*via* cet inter-dépendance des paramètres).

26. L'écart de 20 % entre la valeur expérimentale et simulée est vraisemblablement lié à l'amortissement de l'air (rendant difficile l'extraction de la fréquence du mode mécanique fondamental à l'air car il n'est pas possible d'ajuster le signal Raman par une fonction lorentzienne mécanique (cf. équation (4.7)), ainsi qu'aux limites de la simulation, qui ne prend pas en compte l'orientation cristalline, les défauts structuraux et autres incertitudes de structure, ou de géométrie.

en 1970, conduisant à une expression<sup>27</sup> reliant le décalage en fréquence du mode TO ( $\Delta\nu_{SiTO}$ ) avec la contrainte mécanique uniaxiale  $\sigma$  appliquée :  $\Delta\nu_{SiTO}(\text{cm}^{-1}) = 5.620 \sigma(\text{GPa})$ . La contrainte mécanique dynamique observée à résonance est donc de l'ordre de 770 MPa.

Ainsi, nous avons montré dans cette partie que la spectroscopie Raman offre la possibilité de détecter la résonance mécanique d'un système diffractant et intégré sur un substrat réfléchissant. Cette détection est possible parce que les photons diffusés à l'issue du processus Raman comportent l'information sur l'état mécanique du résonateur. En effet, l'ensemble des photons collectés et spectralement filtrés (bande Raman Si-TO) ont interagi avec le résonateur.

#### Résonateur 1D sur puce

- Le résonateur est une poutre simplement encastrée en silicium. Il est intégré à un substrat de SOI (silicium sur isolant).
- Le mouvement est induit par une excitation piézo-électrique (jusqu'à une dizaine de MHz).
- En plus de caractériser les contraintes dynamiques, on détecte la résonance mécanique d'un résonateur 1D suspendu au-dessus d'un substrat réfléchissant grâce à la spectroscopie Raman. Cette détection n'est pas possible par mesure de la lumière élastiquement réfléchie.
- Cette mesure Raman offre l'avantage de ne prendre en compte que les photons qui ont interagi avec le résonateur (filtrage spectral). Ce filtrage spectral du signal inélastique vis à vis du signal élastique est l'élément clé pour la détection du mouvement de nano-objets. Il autorise notamment la détection de mouvement dans un environnement (notamment le substrat) constitué du même élément chimique (le silicium).

## 5.3 Mesure de la réponse statique et dynamique d'un résonateur à base de nanotube de carbone

### 5.3.1 Descriptions de nanotubes de carbone suspendus dans le vide

Dans les deux précédents exemples expérimentaux, les résonateurs mécaniques ont des dimensions légèrement inférieures à la limite de diffraction (jusqu'à 3 fois plus petites). Dans cette section, j'ai choisi de présenter le résultat d'une expérience similaire, réalisée avec un résonateur constitué d'un nanotube de carbone (CNT) mono paroi<sup>28</sup>. Son diamètre est de l'ordre du nanomètre, soit environ 2 à 3 ordres de grandeur en dessous de la limite de diffraction. Cependant, cette propriété vis-à-vis de la sonde optique n'est pas l'unique intérêt des nanotubes. Leur rigidité très élevée (module d'Young de l'ordre de 1 TPa [224, 156]), combinée à leur très faible masse linéique ( $\sim 1 \text{ ag} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ), en font des résonateurs ultimement fin, rigides et légers. Les travaux de Poncharal *et al.* [224] en 1999, montrent la possibilité d'appliquer une force électrostatique pour mettre en mouvement le nanotube, et présentent les premiers résultats de systèmes nanoélectromécaniques

<sup>27</sup>. Cette expression varie légèrement selon l'orientation de la contrainte uniaxiale avec l'orientation des différents plans cristallins du silicium. Cet aspect est illustré par les données expérimentales présentées à la figure 2 de la référence [3].

<sup>28</sup>. Ce travail est effectué en collaboration avec Laëtizia Marty et Olivier Arcizet (Institut Néel).



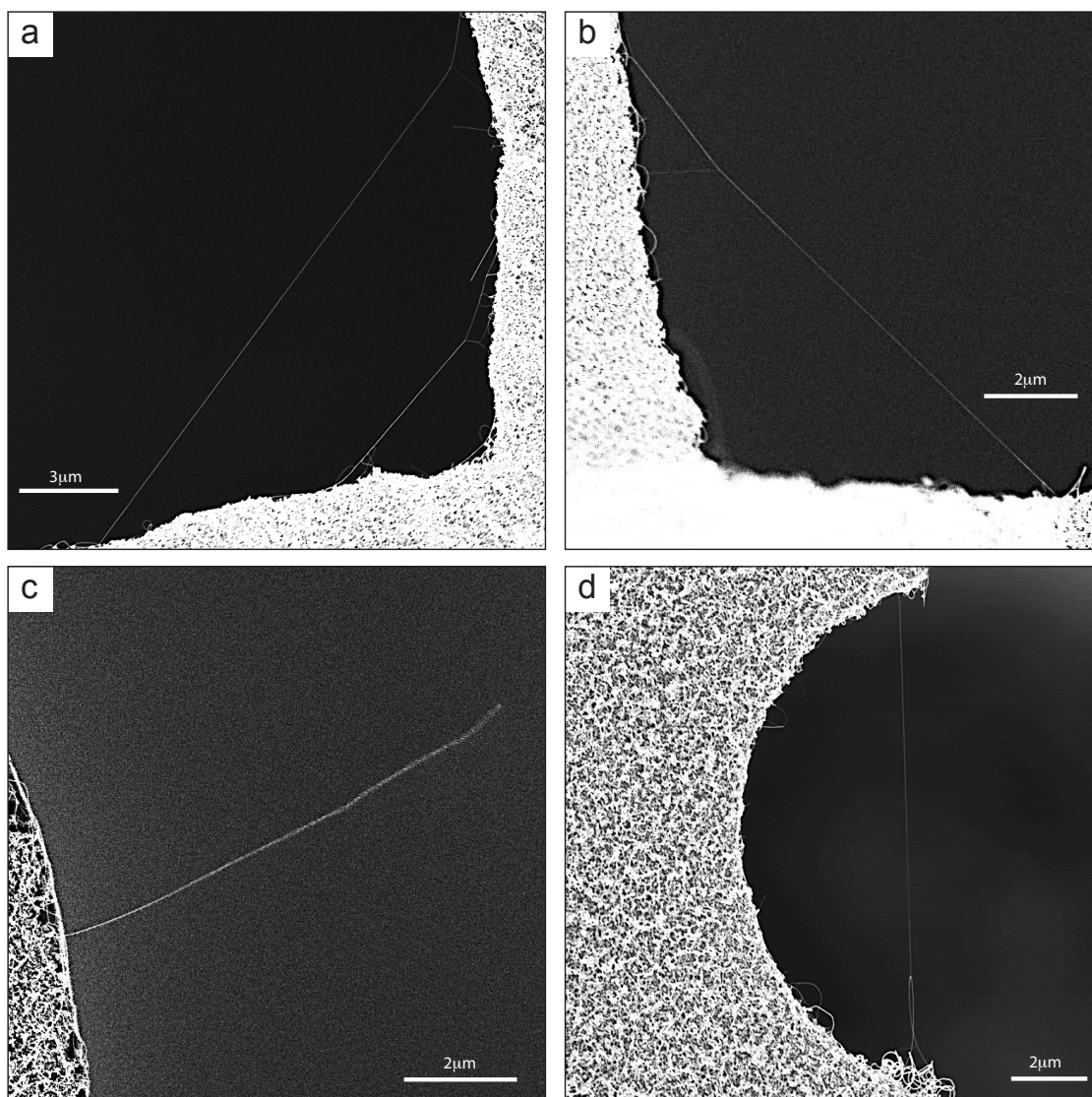


FIGURE 5.5: *Nanotubes de carbone suspendus dans le vide.* Micrographies MEB de nanotubes de carbone suspendus dans le vide et encastrés par un support en silicium. Les nanotubes sont synthétisés *in situ* à partir d'un catalyseur déposé à la surface d'une pointe AFM en silicium (les nanotubes synthétisés donnent un aspect rugueux et filamenteux à la surface du silicium). Les nanotubes suspendus sont observés au coin de la découpe du levier d'AFM (**a-b** : double encastrement), au niveau des bords de la pointe (**c** : simple encastrement) et au niveau des aspérités ou reliefs de la structure (**d** : double encastrement). Synthèse réalisée à l'Institut Néel.

à base de nanotubes de carbone. Selon leur tailles (entre 3 et 15  $\mu\text{m}$  de long dans notre cas), la fréquence du mode mécanique fondamental peut être de l'ordre de 0.1-1 MHz.

Les échantillons caractérisés dans cette partie sont obtenus par croissance catalytique de nanotubes de carbone par CVD assisté d'un filament chaud (HFCVD). Cette technique, décrite notamment dans la thèse de L. Marty en 2004 [182] et introduite par Bonnot *et al.* [44] en 1999, est appliquée à la croissance de nanotubes de haute cristallinité en bout de pointes AFM [184]. Une utilisation de ces pointes AFM-nanotube est l'imagerie par microscopie atomique de nano-objets individuels. Dans cette section, je présenterai un "produit dérivé" de ces dispositifs arborant de nombreux nanotubes suspendus dans le vide (bord de la pointe AFM, aspérités, coins), comme le montre la figure 5.5. Nous avons généralement sélectionnés les nanotubes suspendus de grandes tailles pour plusieurs raisons : i) leur fréquence de résonance mécanique est faible ( $\sim 0.1-1$  MHz) et donc accessible par une méthode d'actuation piézo-électrique (cf. §5.1.1) ; ii) le laser n'éclaire que le nanotube (la réponse Raman n'est pas polluée par d'autres CNT non-suspendus) et iii) pour un temps de croissance donné, les nanotubes les plus longs sont généralement les moins défectueux et se rapprochent ainsi davantage d'un système idéal. Les micrographies présentées à la figure 5.5 donnent une indication quant à la nature des résonateurs. On voit que la partie suspendue est généralement un faisceau de nanotubes, se rejoignant pour former un seul brin. En effet, les travaux de thèses de L. Marty [182] font référence à des faisceaux composés d'une dizaine de nanotubes synthétisés selon cette technique. Cette observation est cohérente avec les micrographies MEB hautes résolutions que nous avons réalisées, et conduisant à un diamètre apparent de l'ordre de 10 à 30 nm (ce diamètre est fortement surévalué par les effets électrostatiques provoqués par le faisceau d'électrons).

Bien qu'il soit délicat de déterminer avec précision le nombre de nanotubes dans chacun de ces faisceaux, la spectroscopie Raman est une méthode de choix pour caractériser ces résonateurs au repos. Les conditions de résonance Raman dépendant de la chiralité du nanotube (cf. §1.1.5), l'analyse de son spectre Raman détermine notamment son diamètre ainsi que son comportement métallique ou semi-conducteur (cf. §1.1.6). Concentrons-nous sur un nanotube suspendu dans un coin, à la base du levier d'AFM (cf. figure 5.6). Le profil de ce coin est révélé par la cartographie<sup>29</sup> de l'intensité du mode Raman Si-TO, caractérisant le silicium (fig. 5.6 b). La même région, cartographiée en fonction de l'intensité des bandes G et RBM du nanotube, montre un signal intense dans l'angle (fig. 5.6 a-c). Ce signal en forme de ligne indique la position du nanotube (préalablement caractérisé par MEB). Alors que le signal de la bande G est intense au niveau du nanotube suspendu *et* sur le levier d'AFM (autres nanotubes synthétisés), le signal du mode RBM est plus sélectif (intense sur le tube suspendu et à un seul autre endroit du levier d'AFM). La raison de cette différence provient de la nature résonnante du processus de diffusion Raman associée à la bande RBM (fenêtre de résonance étroite cf. fig. 3.3) : Ce mode RBM correspond au signal de nanotubes ayant une chiralité précise, il n'est donc pas activé pour tous les nanotubes présents.

Le spectre Raman mesuré au centre du nanotube est présenté à la figure 5.6 d. Le mode RBM

---

<sup>29</sup>. L'échantillon n'étant pas complètement plat, le focus est ajusté au niveau du coin, ce qui crée un signal plus fort à ce niveau là.

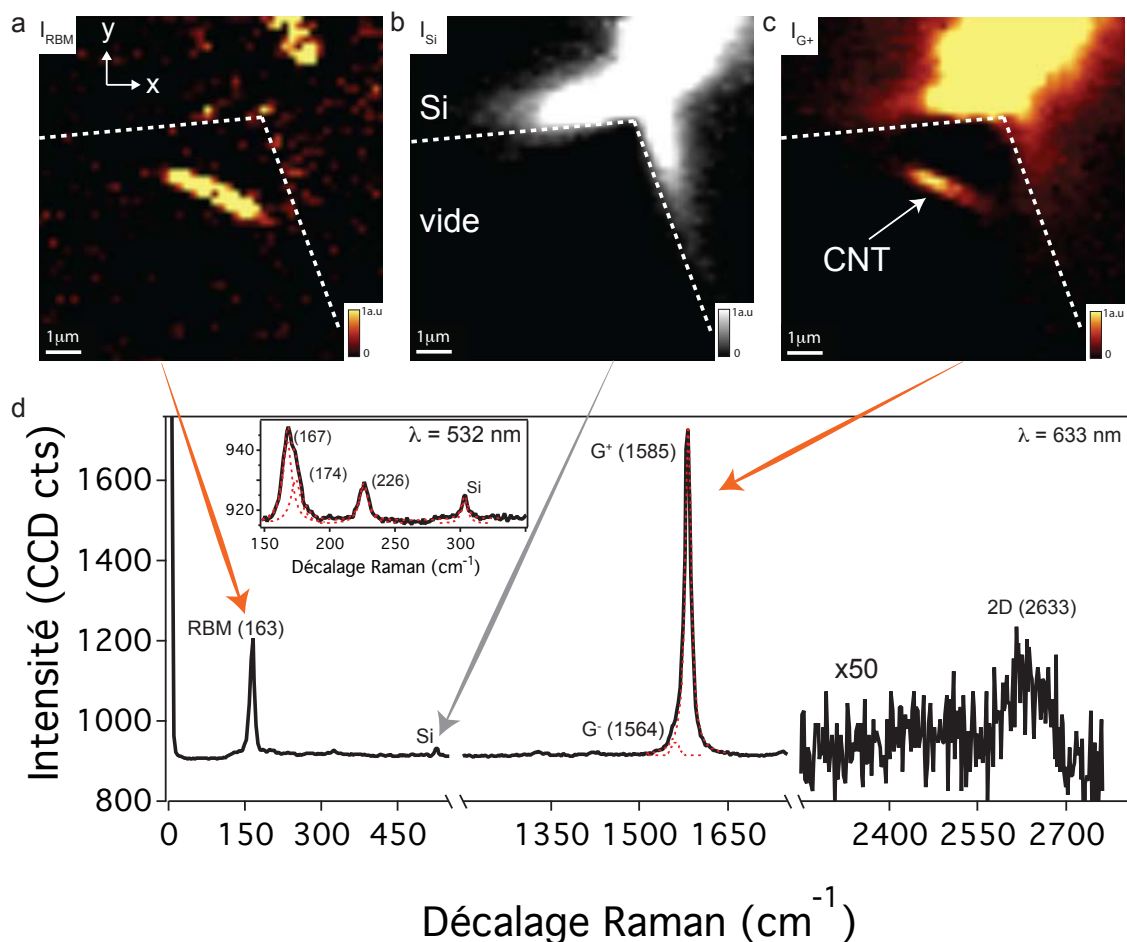


FIGURE 5.6: *Repérage du nanotube vibrant par imagerie Raman.* Cartographies dans le plan horizontal contenant le nanotube de l'intensité du mode RBM (a) du nanotube suspendu, de l'intensité de la bande Si-TO du silicium (b) et de la bande G (c). Les traits pointillés représentent le bord du levier d'AFM en silicium. d : spectre Raman ( $\lambda_{\text{laser}} = 633 \text{ nm}$ ) d'un nanotube suspendu dans le coin dans le vide. Trois bandes caractéristiques RBM, G et 2D sont présentées. On observe également un très léger signal du silicium (bande Si-TO à  $521 \text{ cm}^{-1}$ ). L'encart montre la réponse des modes RBM de ce même faisceau de tubes pour  $\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$ .

très intense et le doublet de la bande G confirment la présence d'un nanotube de carbone<sup>30</sup>, alors que la très faible bande D indique une bonne cristallinité du nanotube. Grâce à ce procédé de synthèse, sans aucune étape de lithographie ou de dispersion des nanotubes, on obtient des systèmes de haute qualité du point de vue structural (pas de trace de résine, ou de carbone amorphe). La réponse Raman du nanotube pour une autre énergie laser ( $\lambda = 532$  nm) confirme la présence d'un faisceau et non d'un tube individuel (cf. annexe D). Cependant, je veux ici souligner que pour  $\lambda = 633$  nm i) les pics Raman sont fins<sup>31</sup> ( $\text{FWHM}_G = 12.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{FWHM}_{RBM} = 11.4 \text{ cm}^{-1}$ ), et que ii) la réponse RBM montre un pic unique. Ces deux observations tendent à considérer qu'un seul nanotube est en condition de résonance pour  $\lambda = 633$  nm.

En résumé, le système est composé de petits faisceaux de nanotubes ( $\sim 10$  tubes) suspendus dans le vide pouvant être simplement ou doublement encastrés. La cartographie Raman permet l'identification et la caractérisation de ces résonateurs carbonés. Le signal Raman des nanotubes est particulièrement intense (conditions de résonance, système suspendu, bonne cristallinité, peu d'adorbats) ce qui va être un atout pour détecter les effets induits à la résonance mécanique.

### 5.3.2 Détection Raman de la vibration d'un nanotube de carbone suspendu

Le résonateur est mis en mouvement par un actuateur piézo-électrique, de façon identique à la méthode que j'ai détaillée au §5.1.1. On s'attend à ce que le mode fondamental du nanotube soit dans la gamme 0.1-1 MHz. Selon les modèles, le levier d'AFM peut également résonner dans cette gamme. Le nanotube étant attaché au niveau de l'encastrement du levier, la dynamique du nanotube est fortement influencée par celle du levier (la réciproque est fautive, en raison de la trop grande différence de masse). Ainsi, il est nécessaire lors de l'analyse, de pouvoir séparer la résonance du levier de celle du nanotube. La mesure s'articule en deux temps :

- On mesure d'abord la *réponse dynamique du levier d'AFM*. Le laser est focalisé à l'extrémité libre du levier, et la modulation de la lumière réfléchiée (réponse élastique) est mesurée par une photodiode (cf. §4.3.1). Cette mesure est analogue à la calibration d'une pointe AFM. Dans notre cas, le mode fondamental de ce levier d'AFM est à 521 kHz (cf. figure 5.7 a), conformément aux données constructeur. Néanmoins, il est possible que certains modes du levier d'AFM ne soient pas détectés en plaçant le laser en bout de pointe (la sonde optique est sensible au déplacement local, qui peut être nul au niveau d'un noeud). C'est pourquoi nous avons également fait ces mesures à d'autres endroits sur le levier d'AFM.
- On mesure ensuite la *réponse Raman du nanotube* (cf. figure 5.7 b). Le laser est donc focalisé dans le coin, à la base du levier d'AFM. Pour chaque fréquence d'excitation, on mesure un

30. Le profil de la bande G indiquerait ici qu'un nanotube semi-conducteur est résonnant à 633 nm (bande  $G^+$  très intense par rapport à  $G^-$ , profil lorentzien de  $G^-$ ) [221]. Cependant, l'écart entre la bande  $G^-$  et  $G^+$  ( $\sim 41 \text{ cm}^{-1}$ ) est plus en faveur d'un nanotube métallique (écartement typique pour un semi-conducteur :  $25 \text{ cm}^{-1}$  [221]). Néanmoins, les nanotubes présentant cette fréquence RBM et qui sont résonnants pour  $\lambda = 633$  nm sont des nanotubes semi-conducteurs (cf. diagramme de Kataura [147]).

31. La largeur d'un pic résulte de la convolution de la largeur intrinsèque du mode de phonon (inversement proportionnelle au temps de vie du phonon), et de la fonction d'appareil du spectromètre. On peut alors déterminer l'ordre de grandeur de la largeur d'un pic Raman pour un unique phonon, en mesurant la largeur du mode Si-TO. En comparant cette valeur à celle mesurée pour la bande G, on peut établir si la bande G consiste en un doublet de mode (TO et LO, ou un seul mode pour les CNT "armchair" (indices chiraux égaux, cf. §1.1.3)), ou à plus, comme observé dans le cas des faisceaux. Cette observation empirique est ensuite confirmée par un ajustement numérique du pic Raman à l'aide de plusieurs fonctions lorentziennes.

spectre Raman au centre du nanotube. On s'intéressera tout particulièrement aux bandes  $G^+$  et RBM de ce nanotube, pour  $\lambda = 633$  nm. On reproduit ensuite la même expérience en positionnant le laser sur le levier d'AFM, au niveau de l'encastrement (ou de l'autre côté du levier d'AFM). Cette dernière mesure est ensuite comparée à la réponse Raman du nanotube suspendu en fonction de la fréquence d'excitation. Les signatures Raman présentées à la figure 5.7 **b** ont été uniquement observées quand le laser était focalisé sur le nanotube suspendu. En procédant ainsi, il est généralement possible d'écarter les effets de la résonance du levier d'AFM sur le nanotube.

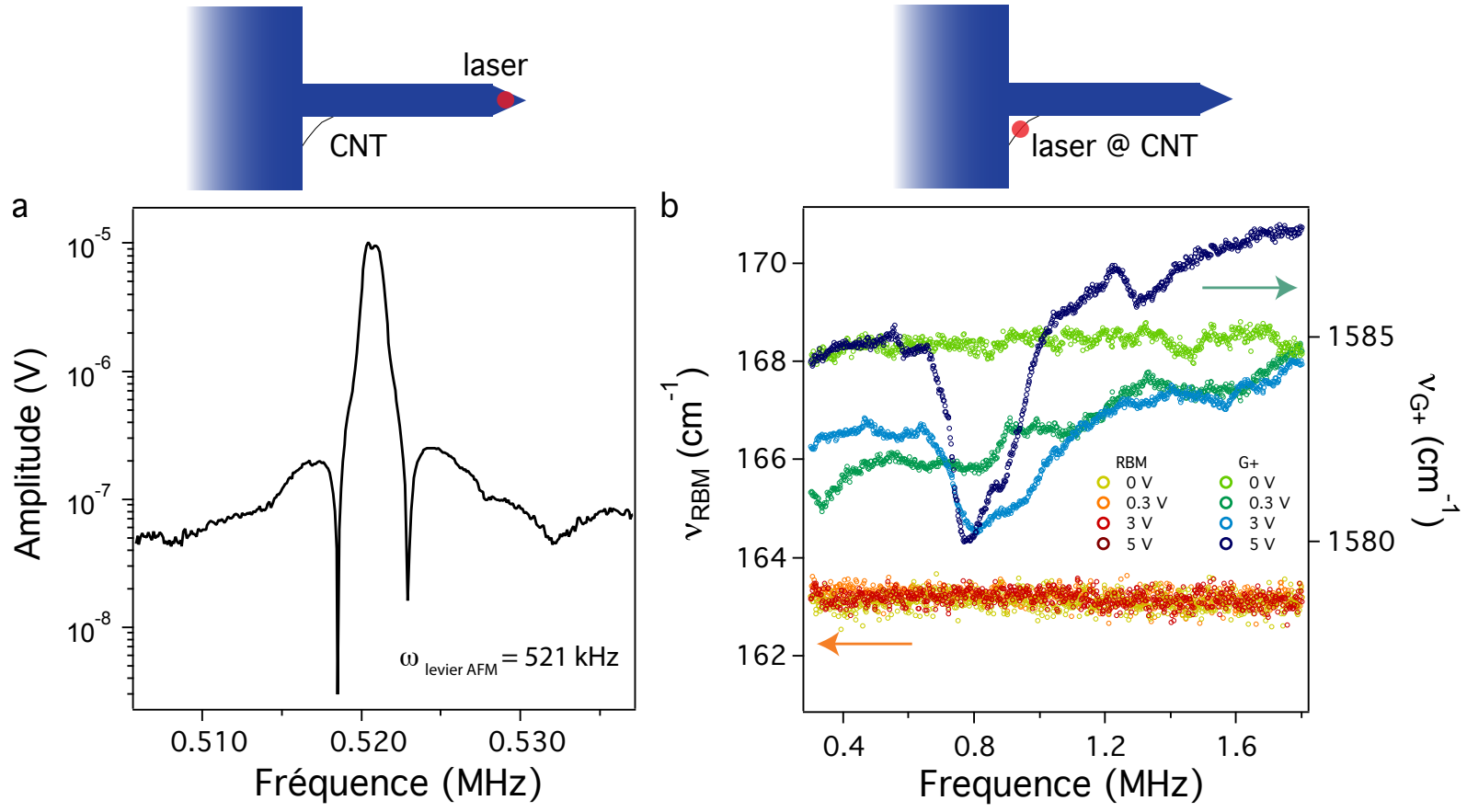


FIGURE 5.7: *Détection par spectroscopie Raman de la dynamique d'un nanotube de carbone suspendu. a* : Amplitude du signal en réflexion quand le laser est focalisé à l'extrémité libre du levier d'AFM (point rouge sur le schéma). Le mode propre de ce levier est 521 kHz ( $Q = 347$ ), en accord avec les données constructeur. Le schéma montre le levier d'AFM, avec un nanotube suspendu dans le coin. *b* : Evolution de la fréquence des bandes RBM et  $G^+$  du nanotube suspendu en fonction de la fréquence d'excitation. Le laser est focalisé sur le nanotube suspendu (cf. point rouge sur le schéma) et on observe une diminution de la fréquence de la bande  $G^+$  autour de 780 kHz.

Je présente en figure 5.7 **b** la réponse Raman en fonction de la fréquence d'excitation du résonateur-nanotube caractérisé préalablement (cf. figure 5.6). En l'absence d'excitation ( $V_{piezo} = 0V$ ), les fréquences des bandes  $G^+$  et RBM restent constantes (à l'exception de quelques variations pour  $\nu_{G^+}$  dont l'interprétation n'est pas établie). Dès lors que le système est en mouvement ( $V_{piezo} \neq 0V$ ), on observe une diminution de la fréquence de la bande  $G^+$  ( $\nu_{G^+}$ ) de l'ordre de  $-4.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $V_{exc} = 5V$ ) autour de 780 kHz. De larges fluctuations de  $\nu_{G^+}$  sont observées et diffèrent également selon l'amplitude d'excitation. L'origine de ces fluctuations, non corrélées à une fréquence d'excitation, fait l'objet d'études plus approfondies. De même que pour l'étude des nanofils de SiC (cf. figure 5.3), on relie la variation de  $\nu_{G^+}$  à 780 kHz avec la tension d'excitation : la pente de la droite obtenue vaut  $0.9 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}.V^{-1}$ . Je reviendrai par la suite sur la possibilité d'interpréter ce décalage Raman comme l'apparition de contraintes mécaniques dynamiques. Un phénomène marquant est la constance de  $\nu_{RBM}$  dans la gamme de fréquence d'excitation, et ce, quelle que soit l'amplitude d'excitation.

A ce stade, il est nécessaire de formuler l'hypothèse que la fréquence de résonance du nanotube  $\omega_0$  est égale à la valeur singulière de 780 kHz déterminée par l'analyse du signal Raman. Plusieurs éléments tendent à confirmer cette hypothèse : i) le levier d'AFM ne présente pas de mode mécanique pour cette valeur, ii) la singularité de  $\nu_{G^+}$  à 780 kHz est reproductible, iii) la valeur de 780 kHz est de l'ordre de grandeur de la fréquence de résonance attendue pour ce résonateur (mais la tension est *a priori* inconnue) et enfin iv) le décalage  $\Delta\nu_{G^+}$  croît linéairement avec l'amplitude d'excitation. Ce dernier point suppose alors que les effets Raman sont linéairement couplés à l'amplitude de déplacement du nanotube. Je reviendrai dans la dernière partie de cette thèse sur de récentes expériences mesurant le mouvement Brownien d'un nanotube suspendu, et qui permettent ainsi la détermination des fréquences de résonance mécanique.

Dans le cadre de l'hypothèse où  $\omega_0 = 780 \text{ kHz}$ , deux interprétations des résultats peuvent être avancées. La première repose sur un pur *effet thermique* lié au laser, et la seconde est fondée sur un effet des *contraintes mécaniques dynamiques*.

### Effets thermiques liés au laser

Cette interprétation est basée sur la sensibilité de  $\nu_{G^+}$  et  $\nu_{RBM}$  avec la température (cf. §1.4.2). Cependant, je vais montrer que cette interprétation est en désaccord avec les résultats expérimentaux.

Si le nanotube est au point focal du laser, l'absorption optique est grande et peut entraîner une augmentation de la température. Cette variation de température est donc reliée à la distance  $d_{CNT-laser}$  entre le point focal et le nanotube. Cette distance étant reliée au mouvement du nanotube (le laser est fixe), si l'amplitude à résonance est de l'ordre de la profondeur focale du laser ( $\sim 700 \text{ nm}$  cf. §2.2.2), alors la température est modulée à la résonance mécanique.

Dans notre cas, la diminution de  $\Delta\nu_{G^+} = -4.8 \text{ cm}^{-1}$  à 780 kHz correspondrait à une augmentation de la température d'environ 165 K [168], traduisant que le nanotube se rapproche du point focal. Cependant, certains éléments ne sont pas en accord avec cette interprétation :

- $\nu_{RBM}$  reste constant alors que la fréquence de la bande RBM est habituellement sensible à la température (cf. §1.4.2).
- Aucune modification de la réponse anti-Stokes n'a été observée. Or, une variation du rapport d'intensité anti-Stokes/Stokes est attendue pour une telle variation de température (cf.

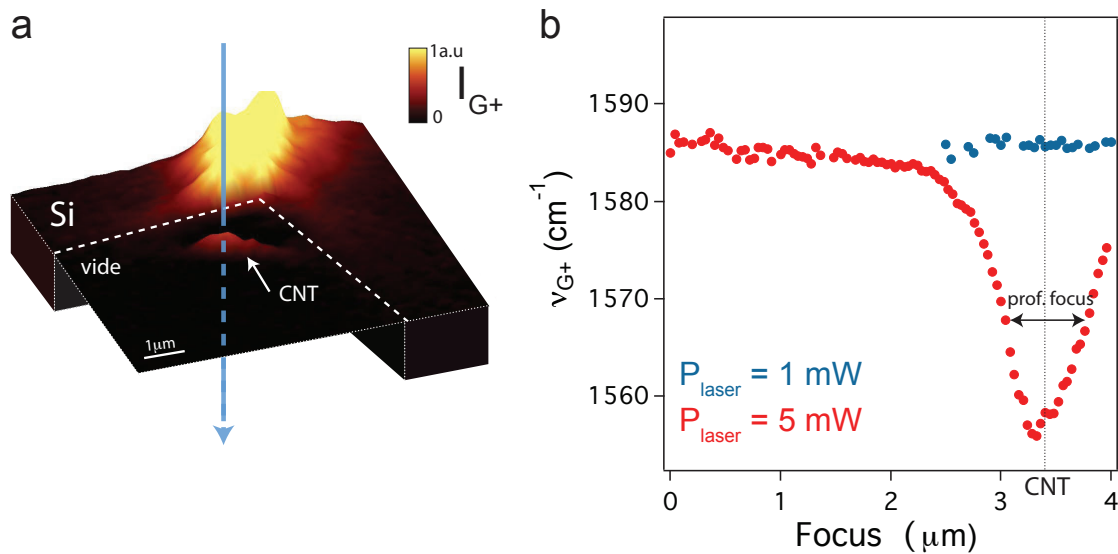


FIGURE 5.8: *Effet de la puissance laser sur le signal Raman du nanotube suspendu*  
**a** : cartographie de  $I_{G^+}$  dans le plan. L'échelle verticale est identique à l'échelle en couleur. Les spectres Raman sont enregistrés le long d'une ligne coupant le nanotube (flèche bleue). Le nanotube est ici suspendu dans un angle de l'armature en silicium (levier AFM). **b** : fréquence de la bande  $G^+$  en fonction de la position du plan focal du laser le long d'une ligne verticale. L'altitude du laser (ou focus) est représentée par la ligne pointillée. À faible puissance laser ( $\bullet$ ),  $\nu_{G^+}$  est constant et uniquement défini quand le laser est focalisé sur le nanotube. À forte puissance laser ( $\bullet$ ), la diminution de  $\nu_{G^+}$  quand le laser est focalisé sur le nanotube traduit l'augmentation de la température du bain de phonons optiques du nanotube. Le laser est si intense qu'on mesure un faible signal même lorsque le laser n'est pas parfaitement focalisé sur le nanotube.



§1.4.1).

- La puissance laser utilisée est maintenue faible ( $P_{laser} < 1\text{mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ) et nous avons quantifié sur le nanotube au repos son action non perturbatrice. L'expérience de contrôle présentée à la figure 5.8 consiste à mesurer un spectre Raman pour chaque point d'une ligne verticale coupant le nanotube suspendu au repos. À forte puissance ( $P_{laser} \sim 5 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ),  $\nu_{G^+}$  diminue quand le laser est focalisé sur le nanotube. À faible puissance ( $P_{laser} \sim 1\text{mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ), comme dans le cas de l'expérience détaillée dans cette section, aucune variation de  $\nu_{G^+}$  n'est observée. On peut donc conclure qu'à faible puissance, le chauffage induit par le laser (absorption) est négligeable.
- Dans l'hypothèse que l'amplitude à résonance et l'excitation soient linéairement couplés, la distance  $d_{CNT-laser}$  entre le laser (point chaud) et le nanotube augmente linéairement avec  $V_{piezo}$ . Une élévation de température du nanotube est bien sûr reliée à la distance  $d_{CNT-laser}$ , mais également au profil du faisceau laser (surtout pour de grandes variations de  $d_{CNT-laser}$ ). Le profil du faisceau étant gaussien, on s'attend à ce que l'élévation de la température ne soit pas simplement proportionnelle à  $d_{CNT-laser}$ , comme semblent le suggérer les données expérimentales (exp :  $\Delta\nu_{G^+}$  varie linéairement avec ( $V_{piezo}$ )).

Ainsi, l'interprétation des résultats présentés à la figure 5.7 **b** ne peut pas simplement s'articuler autour d'effets thermiques induits par le laser.

### Contraintes mécaniques dynamiques

Avant de poursuivre l'analyse des résultats, il faut s'interroger sur la nature des contraintes sondées ici. Alors qu'au niveau de l'encastrement, la déformation est vue comme un pliage du nanotube; au milieu du résonateur, la déformation est analogue à un étirement longitudinal (axe du nanotube). Ces considérations sont importantes quant au comportement des bandes Raman en réponse à une déformation du nanotube. Ainsi, la déformation au niveau du tube est très différente de celle qu'on peut observer dans le cas d'expérience de nanotubes sous pression (nanotube "écrasé" entre deux enclumes) [186]. Les travaux expérimentaux de Cronin *et al.* [78] en 2004 montrent que la bande  $G^+$  est sensible aux contraintes uniaxiales ( $\sim -27 \text{ cm}^{-1}$  pour une déformation de 1% appliquée grâce à une manipulation du nanotube par AFM) tandis que  $\nu_{RBM}$  est indépendant des contraintes<sup>32</sup>. Cette conclusion est également rapportée par Wu *et al.* [289] en 2005, dont le calcul *ab initio* de nanotubes étirés longitudinalement fait référence à une diminution linéaire de  $\nu_{G^+}$  avec la déformation  $\epsilon$  (dont la pente varie selon la chiralité du nanotube), ainsi qu'à une invariabilité de  $\nu_{RBM}$  avec les contraintes appliquées.

Dans l'hypothèse que la fréquence de résonance du nanotube est bien à 780 kHz, les résultats expérimentaux décrits précédemment (cf. figure 5.7 **b**) sont cohérents avec une amplification des contraintes mécaniques à la fréquence de résonance ( $\omega_m$ ). La fréquence de la bande  $G^+$  diminue à  $\omega_m$ , tandis que la fréquence du mode RBM reste constante. Or,  $\nu_{G^+}$  dépend fortement d'une déformation uniaxiale, tandis que  $\nu_{RBM}$  y est insensible [289, 78]. De plus, si l'amplitude du mouvement répond linéairement à l'amplitude d'excitation, on peut dire que les contraintes mécaniques dynamiques augmentent linéairement avec l'amplitude d'oscillation à résonance (ce qui est attendu

<sup>32</sup>. Le coefficient de Poisson d'un nanotube étant  $\sim 0.2$ , le diamètre d'un nanotube longitudinalement étiré diminuera toujours 5 fois moins que sa longueur. La fréquence des modes RBM sont très sensibles au diamètre du nanotube (cf. §1.1.6). On s'attend donc à ce que la fréquence du mode RBM soit quasiment indépendante d'une déformation uniaxiale.

dans le cas d'un résonateur doublement encastré comme celui-ci). En se référant à de précédentes études expérimentales [78], on peut relier la valeur mesurée de  $\Delta\nu_{G^+}$  à la valeur  $\sigma$  des contraintes mécaniques dynamiques. Ainsi,  $\sigma_{(V_{exc}=5V)} = 1.7$  GPa, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur déterminée au niveau de la charnière des membranes de graphène multicouche (cf. §4.4.3), confirmant ainsi la capacité des systèmes en carbone hybridé  $sp^2$  à soutenir de fortes contraintes, sans se fracturer, ni de détériorer<sup>33</sup>.

En résumé, nous pouvons interpréter nos résultats en termes de contraintes mécaniques dynamiques, amplifiées à la résonance mécanique du nanotube. Tout ce raisonnement est fondé sur l'hypothèse que la fréquence singulière d'excitation (780 kHz) correspond à la fréquence de résonance mécanique  $\omega_0$  du nanotube suspendu. Bien qu'il y ait un faisceau de preuves confirmant cette hypothèse, seule une mesure directe de  $\omega_0$  permettrait de la confirmer. Récemment, nous avons pu observer le mouvement Brownien de ce même type de nanotube (malheureusement, pas celui décrit à la figure 5.7) grâce à une détection optique en transmission.

### 5.3.3 Déformations minimales : mouvement Brownien d'un nanotube de carbone suspendu

Soumis à une excitation thermique, le mouvement du résonateur - ou mouvement Brownien - est un cas limite de déformation accessible expérimentalement, et l'analyse spectrale de ce mouvement Brownien caractérise les modes propres du résonateur. En réduisant la taille du résonateur, nous avons vu dans le dernier chapitre qu'il devient difficile de détecter la résonance mécanique grâce à une détection purement optique du mouvement (cf. §5.3). Pourtant, il est nécessaire de pouvoir relier la fréquence des modes de résonance aux fréquences "singulières" pour lesquelles la réponse Raman est différente.

Ces résultats préliminaires<sup>34</sup>, obtenus sur un autre montage expérimental, montrent une détection ultrasensible du mouvement Brownien d'un nanotube de carbone suspendu. Il ne s'agit du même type<sup>35</sup> d'échantillon que ceux présentés au §5.3. Le montage expérimental peut être résumé ainsi :

- l'échantillon est à l'air, fixé sur une platine piézo-électrique (cartographie), et le nanotube est situé dans le plan focal de deux objectifs de microscope se faisant face (mesure en transmission) ;
- le faisceau laser est injecté dans le premier objectif de microscope (polarisation linéaire parallèle à l'axe du nanotube) ;
- le faisceau transmis est ensuite collecté par le second objectif, puis focalisé sur une photodiode à quadrants ;
- La réponse DC de la différence des deux quadrants donne une mesure sensible de la position du nanotube, détectée par la diffraction du faisceau par le nanotube, projetée de façon asymétrique sur les quadrants (cf. figure 5.9 b) ;

33. Nous avons vu aucune variation d'intensité de la bande D à résonance, ou après l'expérience, indiquant qu'il n'y a pas formation de défauts structuraux induits par une trop forte déformation.

34. Ce travail a été mené au sein de l'Institut Néel, en collaboration avec Arnaud Gloppe, Olivier Arcizet, Eva Dupont-Ferrier, Laëtitia Marty et Signe Seidelin.

35. Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer de nouveau le nanotube présenté au §5.3.

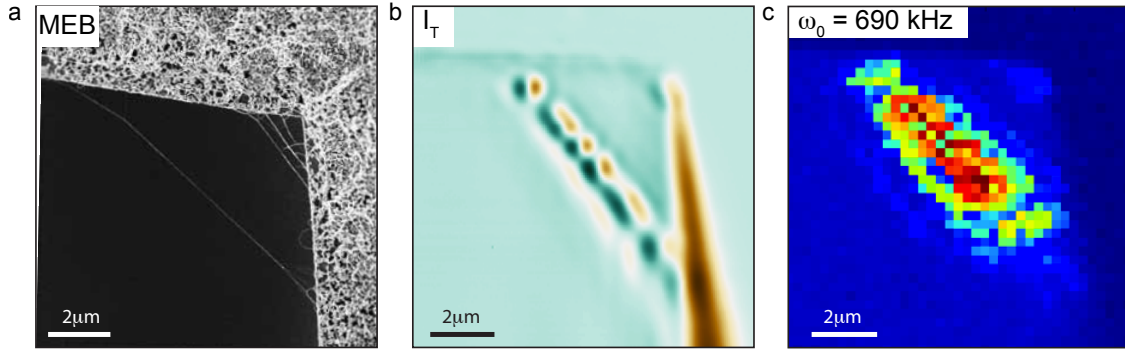


FIGURE 5.9: *Cartographies MEB, en transmission, et dynamique d'un nanotube suspendu.* **a** : Micrographie MEB d'un nanotube de carbone suspendu dans un angle. **b** : Cartographie en transmission. La lumière transmise est envoyée sur une photodiode à quadrants. Cette cartographie représente la différence des deux quadrants. En mesurant le signal haute fréquence de la différence des deux quadrants grâce à un analyseur de spectre, on observe des pics de résonance mécaniques. Le mode fondamental est à 690 kHz. **c** : Cartographie de l'amplitude du mode mécanique du nanotube à 690 kHz. Le signal est présent uniquement au niveau du résonateur, confirmant que ce mode est une résonance mécanique du nanotube.

- La réponse haute fréquence (RF) de la différence des deux quadrants est mesurée par un analyseur de spectre, permettant d'identifier les modes propres d'oscillation du résonateur (cf. figures 5.9 **c** et 5.10).

Le spectre du mouvement thermique présenté à la figure 5.10 montre une série de 6 modes, situés entre 500 kHz et 5 MHz. On peut vérifier qu'il s'agit bien de modes mécaniques du nanotube en réalisant une cartographie de l'intensité de l'un de ces pics, dans le plan du résonateur. Ce type de cartographie est présentée à la figure 5.9 **c**, et montre que ce pic de résonance est présent uniquement au niveau du nanotube de carbone<sup>36</sup>. Nous avons pu détecter l'apparition du profil du mode mécanique sondé, en comparant les différentes cartographies réalisées pour chacun des modes mécaniques.

Le résultat de cette expérience soulève plusieurs questions, et notamment de l'amplitude  $\delta x[\omega]$  relative<sup>37</sup> de chacun des modes observés à la figure 5.10. Le déplacement  $\delta x[\omega]$  en présence d'un

36. Cette cartographie de l'intensité d'un pic de résonance mécanique (phonon acoustique), est à rapprocher des cartographies Raman réalisées sur ce même type d'échantillon (cf. figure 5.6), enregistrant également l'intensité d'un pic de résonance (phonon optique).

37. Cette figure représente le déplacement  $\delta x[\omega]$ , obtenu i) en convertissant la densité de puissance mesurée par l'analyseur de spectre (dBm), en  $V^2 \cdot Hz^{-1}$ , puis ii) en soustrayant le signal provoqué par le courant d'obscurité, avant de iii) convertir en  $m/\sqrt{Hz}$  en normalisant par la pente du signal statique du nanotube  $E$  (en  $V \cdot m^{-1}$ ) :

$$\delta x[\omega] = \sqrt{\frac{RP^0}{E^2 RBW} (10^{dBm[\omega]/10} - 10^{dBm_{dark}[\omega]/10})} \quad (5.4)$$

Où  $R = 50\Omega$  est l'impédance,  $P^0 = 1$  mW est la puissance de référence du dBm, RBW est la bande passante de l'analyseur de spectre,  $dBm[\omega]$  et  $dBm[\omega]_{dark}$  sont les signaux du photocourant et du courant d'obscurité. Ce courant d'obscurité - ou "dark current" - correspond au signal résiduel de la photodiode. Il convient de le soustraire au signal provoqué par les photons (photo-courant). En pratique, le "dark current" est mesuré en obstruant l'entrée de la photodiode.

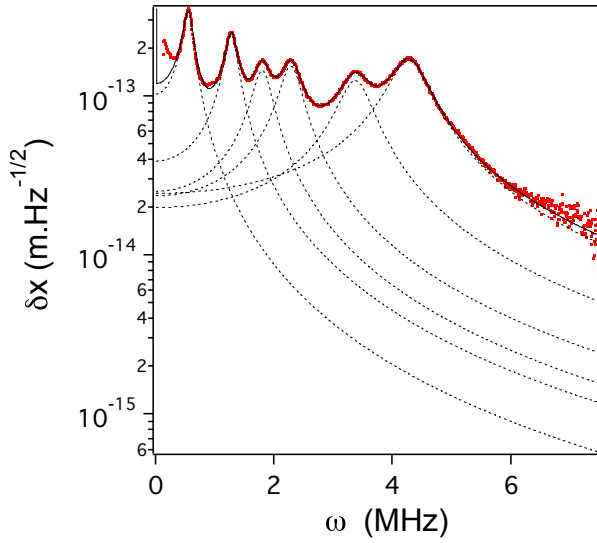


FIGURE 5.10: *Spectre du mouvement Brownien d'un nanotube de carbone.* Déplacement  $\delta x$  (en  $m/\sqrt{Hz}$ ) (courbe rouge, cf. équation (5.4)) en fonction de la fréquence  $\omega$  du nanotube. Les courbes noires sont les ajustements lorentziens de chacun des modes mécaniques du nanotube. La forte amplitude pour les harmoniques élevées suggère une renormalisation de la masse effective du résonateur.

amortissement  $\Gamma_m$  est donné par :

$$\delta x[\omega] \propto \sqrt{\frac{2\Gamma_m k_B T}{m_{eff} [(\omega_m^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_m^2 \omega^2]}} \quad (5.5)$$

Ainsi, en posant  $\Gamma_m = \omega_m/Q$ , le déplacement  $\delta_x$  pour le mode de fréquence  $\omega_m$  s'écrit :

$$\delta x[\omega_m] \propto \sqrt{\frac{Q k_B T}{m_{eff} \omega_m^3}} \quad (5.6)$$

La masse effective attendue pour ce type de résonateur (masse distribuée de façon homogène le long d'un cylindre  $m_{eff}^{theo} \sim 10^{-20}$  kg) n'est pas en accord avec celle obtenue expérimentalement à partir de l'équation (5.6) pour le premier mode ( $m_{eff}^f \sim 10^{-12}$  kg). De plus, dans le cas exposé à la figure 5.10, on estime qu'entre le mode fondamental (560 kHz) et le mode à  $\omega_4 = 4.300$  MHz, la valeur de  $Q$  est doublée (la température  $T$  du réservoir est identique pour chaque mode). D'après l'équation (5.6), si  $m_{eff}$  reste constant, on s'attend à avoir  $\delta x[\omega_0] \sim 100 \delta x[\omega_4]$ , ce qui n'est pas le cas dans cette expérience. Ce résultat suggère une modification de la masse effective du résonateur<sup>38</sup> selon le mode de vibration, et interroge sur le couplage spécifique de chaque mode à l'environnement (lumière, milieu gazeux, etc), ainsi que sur la distribution de la masse le long du résonateur.

Plusieurs travaux montrent des mesures du mouvement Brownien de nanotubes de carbone. La première approche expérimentale est basée sur la microscopie électronique. L'observation du mouvement Brownien de nanotubes par microscopie électronique à transmission est rapportée dans les travaux de Treacy *et al.* [272] en 1999 (MWNT), puis dans ceux de Krishnan *et al.* [156] en 1998 (SWNT). En 2003, Babic *et al.* [17] ont montré qu'une détection par MEB était également possible. Néanmoins, dans tous ces cas de figure, le rôle invasif joué par faisceau d'électrons interroge sur

38. Cette modification de la masse effective peut être liée à une distribution non-homogène de la masse le long du nanotube (présence d'adsorbats). Ainsi, la déformation associée à chaque mode mécanique induit une renormalisation de la masse effective du résonateur.

les forces agissant sur le résonateur. En sondant le mouvement du résonateur *via* des mesures de transport électronique [161, 63], il est possible d'atteindre d'importantes sensibilités en détection de masse ( $10^{-24} - 10^{-21} \text{g}/\sqrt{\text{Hz}}$ ), sans pour autant permettre de détecter le mouvement du tube en l'absence d'excitation externe. Afin de limiter les défauts, les mesures de transport nécessitent souvent un nanotube court ( $< 1\mu\text{m}$ ), ce qui implique que le mouvement Brownien à mesurer est de faible amplitude<sup>39</sup>, ce qui rend d'autant plus délicate la mesure. Dans ce contexte, les sondes optiques offrent l'avantage de pouvoir sonder des nanotubes plus longs, ayant un mouvement Brownien plus ample. À ce jour, la mesure présentée ici figure parmi les premières<sup>40</sup> déterminations expérimentales par une méthode optique du mouvement Brownien d'un nanotube. Pour réaliser cette détection, il n'est pas nécessaire de placer le résonateur dans une cavité optique. Cette expérience en "espace libre" (ou free-space) se différencie donc de celle décrite dans cette thèse pour la détection du mouvement de membranes de graphène multicouche. Néanmoins, placer le résonateur au coeur d'une cavité optique (sur le flanc d'une frange) peut permettre d'augmenter la sensibilité de détection, comme l'ont montré les travaux de Bunch *et al.* [50] en 2007 sur le mouvement Brownien d'un résonateur en graphène.

La détection du mouvement Brownien d'un nanotube est donc un challenge expérimental, qui permet dans notre cas de caractériser un résonateur avec un minimum de contraintes mécaniques. Connaissant précisément la fréquence des modes propres du résonateur, il serait envisageable de réaliser une détection Raman des contraintes mécaniques (cf. §5.3) dans un cas limite de faible déformation (mouvement Brownien), et de forte déformation (régime non-linéaire), tout en interrogeant l'hydrodynamique à l'échelle du nanomètre. L'étape suivante consiste à mesurer le nanotube sous vide, et à basse température, de façon à diminuer les phénomènes de dissipation, augmentant ainsi le déplacement thermique du nanotube.

---

39. En effet, pour un petit résonateur, la fréquence de résonance  $\omega_m$  augmente, et l'équation (5.6) montre que dans ce cas,  $\delta x$  diminue comme  $\omega_m^{-3/2}$ .

40. Les résultats présentés ici sont en cours de publication.

**Résonateur 1D : nanotubes de carbone**

- Le système est un faisceau de nanotubes de carbone ( $\sim 10$ ) suspendu dans le vide et attaché au niveau des bords ou des angles d'un support en silicium (pointe AFM).
- Dans le cadre de notre expérience, ces nanotubes présentent plusieurs avantages : ils sont ultimement fins (1 nm), légers (ag) et rigides ( $E \sim 1$  Tpa). Un atout considérable est leur réponse Raman intense (Raman résonnant) et sensible sélectivement aux contraintes et à la température.
- Notre protocole expérimental sépare les modes de résonances parasites (levier d'AFM) de ceux supposés du nanotube (780 kHz). La fréquence de la bande RBM ne varie pas en fonction de la fréquence ou de l'amplitude d'excitation, tandis que la fréquence de la bande  $G^+$  diminue fortement à 780 kHz. Une interprétation en termes de contraintes mécaniques à résonance est plus raisonnable qu'un effet thermique lié au laser.
- En faisant l'hypothèse que 780 kHz correspond à la fréquence de résonance du nanotube  $\omega_0$ , on peut relier le décalage de la bande Raman  $G^+$  à l'étirement longitudinal au centre du nanotube [289, 78]. La valeur obtenue est de l'ordre de 0.17 %, correspondant à des contraintes mécaniques à résonance de l'ordre de 1.7 GPa. Cette valeur des contraintes, similaire à celle obtenue pour les membranes à base de graphène, suggère une forte rigidité des résonateurs carbonés, pouvant supporter des contraintes mécaniques importantes.
- En raison du mécanisme de Raman résonnant, cette technique n'est pas limitée par la limite de diffraction. C'est-à-dire que la section de diffusion Raman résonnante devient indépendante de la taille du résonateur. Alors qu'une détection du mouvement d'un nanotube est délicate, la spectroscopie Raman offre une sonde indirecte (effet des contraintes sur les phonons optiques) de la résonance mécanique du nanotube.
- Un dispositif expérimental en transmission permet de détecter le mouvement Brownien d'un nanotube de carbone suspendu dans le vide et long de 3 à 10  $\mu\text{m}$ . En réalisant des cartographies de l'amplitude des pics de résonance, on observe que la réponse spectrale mécanique est uniquement présente au niveau du résonateur, attestant que la réponse mesurée est celle du nanotube.
- Le mouvement Brownien est le cas limite d'une déformation minimale, et sa mesure donne accès à la fréquence des modes du résonateur. Ce résultat peut être ensuite confronté aux expériences Raman réalisées à différentes fréquences d'excitation, afin de s'assurer que la signature des contraintes dynamiques coïncide bien avec la résonance mécanique du nanotube.

**5.4 Conclusion du chapitre**

En réduisant les dimensions d'un résonateur, des effets de confinement apparaissent, et affectent les phonons acoustiques (confinement et transport de phonon), et les photons (limite de diffraction). J'ai choisi de présenter plusieurs situations expérimentales qui m'ont permis de mettre en valeur l'apport de la spectroscopie Raman pour l'observation des modes de vibration d'un nano-objet

unidimensionnel. En élargissant la nature des systèmes sondés (SiC, Si, nanotubes de carbone), j'ai illustré la polyvalence de la détection Raman pour sonder la dynamique de ces résonateurs. En progressant pas à pas vers un système ultimement fin, léger et rigide (nanotube de carbone), nous avons étudié un système isolé idéal (nanofil de SiC) ainsi qu'un dispositif plus complexe et intégré à un substrat de silicium (nanopoutre Si). En mesurant la réponse optique élastique (réflexion, diffusion Rayleigh) et inélastique (diffusion Raman) d'un nanofil de SiC, nous avons relié une variation de la fréquence du mode Raman TO à la résonance mécanique. Pour deux modes mécaniques très proches, la réponse Raman est similaire, indiquant que ces deux modes mécaniques (ou phonons acoustiques) sont fortement couplés aux phonons optiques sondés par spectroscopie Raman.

# Conclusions et perspectives

APRÈS deux premiers chapitres introductifs, présentant la technique utilisée et le principal dispositif étudié, le chapitre 3 a abordé les propriétés d'une cavité optique, à base d'un système hybride TbPc<sub>2</sub>-graphène, sondée optiquement (réflexion et diffusion Raman). Le comportement dynamique des membranes de graphène multicouche, qui constituent l'élément mobile des cavités optiques décrites précédemment, a été détaillé au chapitre 4. Ce chapitre a détaillé la détection du mouvement et des contraintes mécaniques dynamiques dans ce résonateur graphitique. Le dernier chapitre a illustré la validité de cette détection dans le cas de résonateurs unidimensionnels, comme les nanotubes de carbone. Cette étude aboutit à la double perspective de fabriquer un résonateur mécanique hybride couplé à une cavité optique, et d'analyser le rôle joué par les contraintes dans la manipulation optique de résonateurs.

## Bilan des résultats présentés

Le premier chapitre de ce manuscrit a décrit la spectroscopie Raman des systèmes graphitiques. Les processus résonnants qui gouvernent la diffusion Raman du graphène, du graphite ou des nanotubes de carbone ont alors été introduits. Ces systèmes ont des propriétés électroniques et vibrationnelles intriquées, rendant leur spectre Raman particulièrement sensible aux modifications de la structure électronique. Quatre principaux facteurs peuvent ainsi modifier la réponse Raman : la température, le dopage, les défauts et les contraintes mécaniques. J'ai alors développé quatre axes secondaires, pour analyser et illustrer expérimentalement ces différents facteurs.

J'ai ensuite exposé au *chapitre 2* une cavité optique constituée d'une membrane semi-transparente de graphène multicouche, suspendue au-dessus d'un substrat réfléchissant de silicium. Cette fine membrane ( $\sim 10$  nm) à base de graphène agit comme une lame optique mobile, délimitant un coin d'air. Nous avons observé des franges d'interférence à la surface de la membrane, et remarqué que l'épaisseur de cette cavité varie spatialement, mais également en mettant en mouvement la membrane de graphène multicouche, grâce à une force électrostatique. L'intensité lumineuse réfléchie dépendante de l'épaisseur de la cavité, le mouvement quasi-statique de la membrane a été mesuré et calibré grâce à la détection interférométrique d'un faisceau laser réfléchi. Cette détection dépend donc de l'interaction élastique entre la lumière et la membrane graphitique.

À l'issue de ces deux premiers chapitres introductifs, le rôle du graphène (et de ses dérivés) dans la fabrication d'un résonateur mécanique hybride, couplé à une cavité optique a été exposé au *chapitre 3*. Dans un premier temps, j'ai présenté les propriétés d'un système hybride {molécule magnétique-graphène} supportée par un substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Dans un cadre purement théorique,



j'ai décrit cette interaction en termes structuraux, électroniques et magnétiques. Le signal Raman de la molécule - inchangé après adsorption de la molécule sur le graphène - est fortement exalté par l'interaction avec le graphène. Cette même molécule a été ensuite déposée à la surface des membranes suspendues en graphène multicouche, décrites au *chapitre 2*. Nous avons montré que la modulation - le long de la cavité - de l'intensité des bandes Raman associées à la membrane et aux molécules était due à un phénomène d'interférence, entre les photons diffusés dans la cavité à l'issue d'un processus Raman. Utilisant au mieux cette modulation des bandes Raman, nous avons montré la possibilité de maximiser le signal Raman de la molécule en faisant varier électrostatiquement l'épaisseur de la cavité. En augmentant la puissance du laser, des effets thermiques ont été mis en évidence, caractéristiques de l'absorption lumineuse modulée par effet d'interférence. Nous avons montré la possibilité de simultanément mesurer et modifier spatialement la température de la membrane.

Les *chapitre 4* et *5* ont été consacrés à l'étude dynamique des résonateurs graphitiques (et Si, SiC) développés dans cette thèse. Les membranes de graphène multicouche formant une cavité optique avec le substrat, nous avons vu au *chapitre 4* qu'une détection interférométrique de la résonance est alors possible (signal optique élastique). Cette détection a donné accès à la calibration précise de l'actuation à la résonance mécanique de la membrane ( $\sim$  MHz), et a révélé aussi des non-linéarités mécaniques dont l'étude, sous l'angle de la mesure des contraintes, est mise en perspective par la suite. En effectuant des mesures dans un cryostat (10K) sous vide ou à forte puissance, nous avons pu tester le couplage de ces résonateurs à leur environnement. En particulier, nous avons souligné le rôle limitant joué par l'encastrement dans les processus de dissipation.

En mesurant la réponse Raman de ces résonateurs tout en balayant la fréquence d'excitation, nous avons identifié une signature des contraintes mécaniques à résonance. Cette mesure constitue une sonde indirecte de la déformation du résonateur, et a l'avantage de trier spectralement les photons diffusés qui contiennent l'information. Nous avons appliqué au *chapitre 5* cette technique de détection à différents résonateurs unidimensionnels suspendus au-dessus du vide (nanofils Si-C, nanotubes de carbone), ou intégrés (nanopoutre Si). En tirant avantage de la réponse Raman résonante exaltée pour un nanotube de carbone, nous avons identifié une signature Raman des contraintes mécaniques pour une fréquence d'excitation proche de celle attendue pour le mode fondamental du résonateur nanotube. Grâce à un dispositif expérimental en transmission, mesurant la réponse optique élastique, nous avons pu mesurer le mouvement Brownien d'un nanotube de carbone suspendu dans le vide. Ce premier résultat donne accès aux fréquences des modes du résonateurs, et définit également un cas limite de déformation minimale du nanotube.

Ce travail de thèse propose différentes perspectives, interrogeant :

- la capacité à *organiser* les contraintes dans le graphène ;
- le *comportement élastique* des déformations dans le graphène et ses limites (non-linéarité de la loi contrainte-déformation), et en particulier dans un résonateur à base de graphène ;
- l'*effet en retour (back-action) des phonons optiques* sur la dynamique d'un résonateur (système optomécanique) ;
- le rôle joué par le graphène dans l'élaboration d'un *résonateur mécanique hybride couplé à une cavité optique*.

## Vers un contrôle des contraintes mécaniques dans le graphène

En décrivant le rôle des contraintes mécaniques dans le graphène, j'ai détaillé le comportement d'une membrane de graphène, déposée sur un substrat comportant un réseau de nano-piliers (cf. §1.6.2).

En développant les techniques de synthèse CVD du graphène [149, 112], et en rendant plus polyvalentes et moins invasives les méthodes de transfert, il est aujourd'hui possible de déposer de grandes surfaces de graphène ( $100 \mu\text{m}^2 - 1 \text{m}^2$ ) sur un large choix de substrats (opaques, transparents, flexibles, rugueux, ...). Ainsi, tandis que les premiers dispositifs électroniques à base de graphène étaient de tailles nanométrique [200, 300], il est à présent réalisable d'en fabriquer de tailles macroscopiques [38, 1], permettant notamment le développement d'électrodes transparentes et flexibles [149, 285]. Cependant, la question du maintien des propriétés électroniques, optiques et mécaniques du graphène se pose lorsque l'interaction avec le substrat induit un transfert de charge [260], une certaine rugosité pouvant créer de la diffraction, ou encore des contraintes mécaniques [198]. En définitive, il est nécessaire de pouvoir contrôler la structure et les propriétés de grandes surfaces de graphène déposées sur un substrat. Dans ce but, une approche serait de déterminer

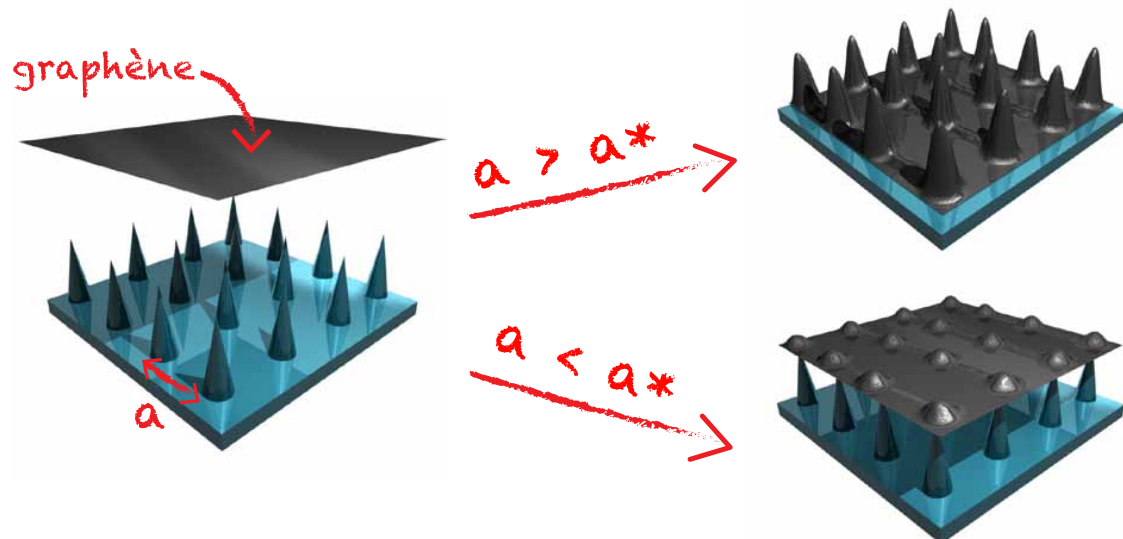


FIGURE 1: **La distance inter-piliers comme paramètre d'ajustement de la structure finale.** La distance inter-piliers  $a$  gouverne les propriétés du système auto-assemblé, s'articulant autour d'une distance critique  $a^*$ . Si  $a > a^*$ , la membrane de graphène épouse la surface rugueuse du substrat, formant des domaines de contraintes (propagation des plis). Pour des valeurs  $a < a^*$ , le graphène est suspendu sur de grandes surfaces. Expérimentalement, nous avons vérifié que  $a^* < 250 \text{ nm}$  (hauteur des piliers  $\sim$ )  $260 \text{ nm}$ .

les propriétés finales du graphène transféré, en contrôlant initialement la structure du substrat. Ce type de système auto-assemblé est illustré par l'expérience que j'ai présentée au §1.6.2. La caractérisation du graphène transféré sur un réseau carré de nano-piliers espacés d'une distance  $a$  nous a permis d'identifier une distance  $a^*$  caractéristique de l'interaction entre le graphène et le substrat. Deux régimes distincts sont alors identifiés, et schématisés à la figure 1 :

- $a > a^*$  : le graphène épouse le substrat composé de piliers ("tapis de fakir"), formant des plis parallèles aux axes de symétries du réseau. De tels domaines de contraintes périodiques dans la membrane de graphène sont un atout pour fabriquer des circuits électroniques dont les canaux de conduction sont délimités par ces lignes de plis.
- $a < a^*$  : le réseau de piliers est si dense qu'une grande surface de graphène reste suspendue, tenue uniquement au sommet de chaque pilier. Ce dispositif est idéal pour sonder le transport électronique dans ce système suspendu, dont l'interaction locale et régulière des nano-piliers peut induire un pseudo-potential à la surface du graphène. On s'interroge alors sur la conduction électronique<sup>41</sup> lorsque le libre parcours moyen des électrons approche la distance inter-piliers, caractérisant ce pseudo-potential.

## Réponse non-linéaire à la déformation de résonateurs graphitiques

Nous avons généralement considéré que la réponse des contraintes mécaniques  $\sigma$  est linéaire à la déformation  $\epsilon$  du résonateur à résonance. Pour tester les limites de cette réponse linéaire dans un cas extrême (forte déformation en régime mécanique non-linéaire), il faut pouvoir confronter une mesure de la déformation, et une mesure des contraintes. Nous avons réalisé cette mesure des contraintes au niveau de l'encastrement, et en régime linéaire pour différents systèmes (membrane graphitique, nanotube de carbone, nanofils Si, SiC). Une perspective serait de cartographier les contraintes dans ce genre de résonateur, mais également de pouvoir sonder les cas extrêmes de déformation. Un cas limite de déformation minimale a été présenté au §5.3.3 (mouvement Brownien d'un nanotube suspendu). Il est à présent envisageable de mesurer la distribution spatiale des contraintes mécaniques dans un régime de fortes déformations (régime mécanique non-linéaire par exemple). Une première étape est donc la cartographie des contraintes mécaniques à résonance dans une membrane à base de graphène, dont je vais présenter les premiers résultats.

## Cartographier la déformation et le champ des contraintes d'un nano-résonateur

J'ai exposé au chapitre 4 la détection par spectroscopie Raman de la résonance mécanique d'un résonateur en graphène multicouche. La valeur des contraintes mécaniques est couplée à la déformation du résonateur. Ainsi, selon le profil du mode mécanique sondé, les contraintes mécaniques dynamiques varient spatialement. On peut alors considérer que les noeuds de vibrations représentent des régions de fortes contraintes, comme l'illustre l'expérience de Bauer *et al.* [32] sur un levier d'AFM (échelle 100  $\mu\text{m}$ ). Cartographier les contraintes mécaniques par spectroscopie Raman est alors une mesure indirecte du profil déformé, et permet notamment d'identifier certains canaux de dissipation dans un résonateur à base de graphène (pertes par encastrement, apparition de lignes de contraintes, etc). Par deux méthodes distinctes, on peut relier la déformation à ces contraintes. En effet, la détection interférométrique (cf. §4.3) de chaque point de la membrane

---

41. La difficulté de ce type de mesures de transport est de pouvoir déposer des électrodes sans contamination (ou effondrement) de la membrane de graphène. L'utilisation d'une grille (similaire à celles utilisées en microscopie électronique à transmission) comme masque pour déposer les électrodes est à envisager.

(cartographie) offre une mesure calibrée et précise du profil de déformation du mode. Notons qu'il existe d'autres approches pour cartographier la déformation d'un résonateur en graphène comme je l'ai introduit à la figure 5 (AFM[114], détection hétérodyne [296]). La cartographie Raman de cette même membrane à résonance quantifie l'étirement ou la compression de la maille du graphène. Or, pour qu'une telle mesure soit réalisable, deux conditions sont nécessaires : la première est *expérimentale*, car il faut pouvoir balayer le laser sur l'échantillon (platine piézo-électrique), la seconde se rapporte au résonateur qui doit avoir un *coefficient de qualité*  $Q$  suffisamment fort (*ie.* encastrement rigide, vide, basse température) pour que les effets à résonance (contraintes, déformation, amplitude) soient significatifs.

Dans cet objectif, nous avons placé l'échantillon dans une enceinte à vide, spécialement développée afin d'être suffisamment légère pour être supportée par la platine piézo-électrique (cf. Annexe D). Ces résultats préliminaires (cf. figure 2) montrent une diminution assez homogène de la fréquence de la bande G à la résonance mécanique de la membrane, interprétée principalement comme l'apparition de contraintes mécaniques dynamiques. Dans l'hypothèse d'un  $Q$  très élevé, on pouvait s'attendre à des contraintes localisées autour de l'encastrement, mais dans le cas considéré, la valeur du coefficient de qualité  $Q$  sous vide était faible ( $\sim 2$ ), brouillant ainsi la distribution spatiale des contraintes mécaniques. Néanmoins, ces travaux préliminaires indiquent la possibilité de réaliser des cartographies de contrainte, y compris pour des modes mécaniques d'ordre supérieur, ou pour un résonateur en régime non-linéaire (cf. §4.3.4).

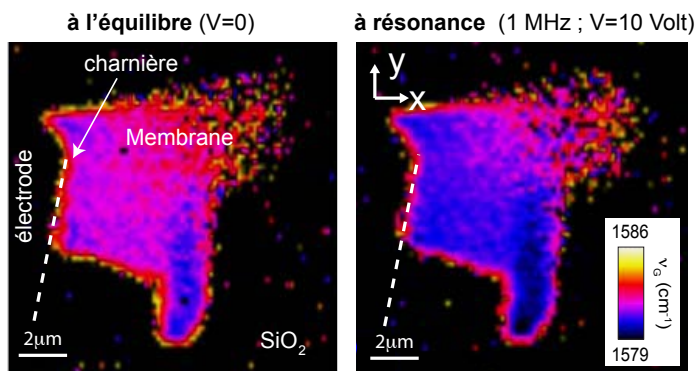


FIGURE 2: **Cartographie Raman à résonance.** Le système est une membrane de graphène multicouche, semblable aux dispositifs discutés aux chapitres 2, 3 & 4. Pour ce résonateur  $\omega_0=1$  MHz ;  $Q=2$ . Une cartographie de la fréquence de la bande G ( $\nu_G$ ) est réalisée sous vide au repos (gauche) et en excitant la membrane à sa fréquence de résonance (droite).

On peut aussi concevoir des mesures Raman en lumière polarisée linéairement, afin de déterminer l'orientation cristalline des plans de graphène (par rapport aux axes des contraintes) au niveau de l'encastrement, ou au niveau d'un noeud de vibration. En adaptant la détection Raman pour sonder les phonons à basse énergie (ex : mode de cisaillement, bande C §1.1.6), il est alors envisageable d'appliquer le même type de détection des contraintes, en étant sensible au mouvement entre les

plans de graphène, plutôt qu'à l'étirement de la membrane. On peut ainsi s'interroger sur le comportement des couches de graphène quand le résonateur est fortement déformé (régime non-linéaire) : est-ce que ces couches restent fortement couplées (description d'un milieu continu), ou bien observe-t-on des phénomènes de "stick-slip"<sup>42</sup>, comme il a été rapporté [104, 179] pour du graphène multicouche ?

42. Littéralement "coller-glisser". Ce phénomène traduit le découplage entre les couches de graphène, tantôt liées les unes aux autres, et tantôt glissant librement l'une sur l'autre.

## Couplage optomécanique dans un résonateur en graphène

Comme évoqué au quatrième chapitre, un système optomécanique peut être vu comme une cavité optique ou micro-onde qui contient un élément mécanique (résonateur mécanique) [14].

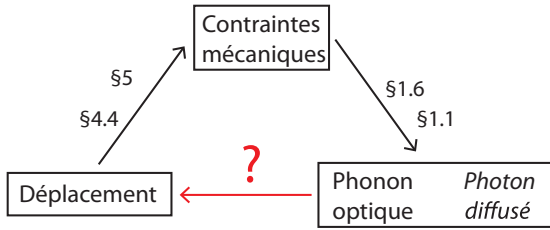


FIGURE 3: *Couplage optomécanique véhiculé par les contraintes mécaniques.*

Ce type de système offre l'opportunité de manipuler l'état mécanique du résonateur (nombre de phonons), grâce à un laser légèrement désaccordé du mode de la cavité. Ainsi, il est possible de refroidir un mode du résonateur vers son état quantique fondamental, bien que ce système soit de taille macroscopique. Dans ce contexte, quelles sont les perspectives offertes par le graphène pour réaliser un système optomécanique ?

Revenant sur le résultat (cf. §4.4.3) de la détection Raman des contraintes mécaniques, dans un résonateur à base de graphène, je souhaite alors discuter des perspectives d'une action en retour des phonons optiques sur la dynamique du résonateur, suggérant un couplage optomécanique, véhiculé par les contraintes mécaniques (cf. figure 3).

### "Back-action" des photons Raman sur le déplacement

La figure 4.2, en introduction du quatrième chapitre, illustre la différence entre le couplage optomécanique standard et le couplage optomécanique véhiculé par les contraintes mécaniques. En revanche, la figure 3 montre la nécessité de relier l'action des photons à la dynamique du résonateur, afin démontrer que ce couplage est à double sens.

Dans une cavité optomécanique standard<sup>43</sup>, l'intensité lumineuse transmise ou réfléchié comporte l'information de la position de l'élément mécanique mobile (*ie.* le résonateur). En l'absence de mouvement, cette cavité Fabry-Pérot admet des ondes stationnaires pour les photons de fréquence  $\omega_0$ . En balayant la fréquence du laser, on mesure un pic de transmission (ou de réflexion) à  $\omega_{laser} = \omega_0$ . Cependant, la force exercée par les photons (pression de radiation, cf. §4.3.6) fait vibrer l'élément mobile de la cavité (fréquence de résonance  $\omega_m$ ) : deux bandes latérales apparaissent à  $\omega_0 - \omega_m$  et  $\omega_0 + \omega_m$ . Désaccorder légèrement le laser de  $\pm\omega_m$  revient à manipuler la population de ces deux modes, en favorisant l'ajout de phonons dans le résonateur ( $\omega'_{laser} \rightarrow \omega_0 - \omega_m$ ), ou au contraire, l'absorption de phonons ( $\omega'_{laser} \rightarrow \omega_0 + \omega_m$ ) [8, 7, 250, 9, 6]. Très récemment, des travaux menés à l'université de Cornell [26] ont mis en évidence une cavité optomécanique à base de graphène. En utilisant l'action en retour de l'effet photothermique sur le mouvement d'un résonateur en graphène, la température du mode fondamental a été portée à 100 K, et peut être encore abaissée en limitant la dissipation dans un résonateur ( $Q \sim 10^4 - 10^5$ ) de fréquence fondamentale élevée ( $\sim 100$  MHz). Le graphène est un candidat de choix pour ce type d'expérience de refroidissement

43. La diffusion Raman et l'optomécanique standard sont très similaires dans leur description formelle : deux bandes latérales apparaissent de part et d'autre de l'énergie du laser. Dans le cas de la diffusion Raman, ces bandes sont les pics Stokes et anti-Stokes associés aux phonons optiques (haute énergie par rapport aux phonons acoustiques du résonateur). On peut pousser le parallèle entre le refroidissement d'un mode mécanique d'un micro-miroir oscillant avec le concept en physique atomique du refroidissement Raman, consistant à inverser le rapport d'intensités Stokes et anti-Stokes à l'aide de lasers pulsés [145].

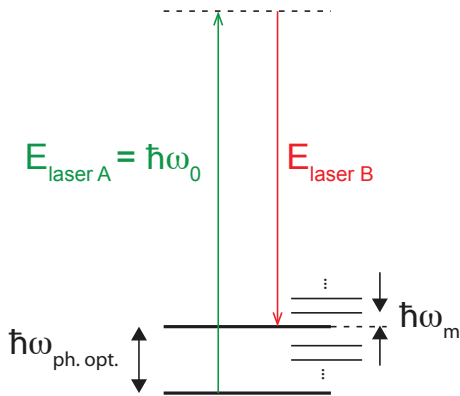


FIGURE 4: **Principe du couplage optomécanique via les contraintes.** Le laser A assure la transition de l'état fondamental du résonateur (en graphène) vers un état de transition virtuel (ou réel). Le laser B sonde la transition entre un état de phonon optique ( $\omega_{ph.opt.}$ ) et le même état de transition. Si le phonon optique est sensible aux contraintes mécaniques, les oscillations du résonateur ( $\omega_m$ ) induisent des états excités autour de l'état du phonon optique. En désaccordant légèrement le laser B, il devient possible de manipuler la dynamique du résonateur.

optique car l'interaction avec la lumière est forte rapportée à une monocouche (absorption optique  $\sim 2.3\%$ ), et la réponse du graphène à une onde de chaleur est à l'échelle de la nanoseconde (conductivité thermique  $\sim 5000\text{W.mK}^{-1}$ ). Ainsi, le couplage optomécanique *via* l'effet photo-thermique dans le graphène est efficace et rapide (même pour des membranes résonnantes dans la gamme du GHz), et permet d'envisager atteindre le régime quantique de résonateurs mécaniques en graphène.

Intéressons-nous à présent sur un aspect développé dans les deux derniers chapitres : il existe un important couplage entre le déplacement d'un résonateur et la longueur d'onde des photons diffusés à l'issue d'un processus Raman (cf. §4.4). On peut donc s'interroger sur la possibilité d'utiliser ce couplage afin de manipuler l'état mécanique du résonateur, ce qui revient à considérer un couplage optomécanique transmis par les contraintes dans le résonateur (cf. 4). Néanmoins, nous n'avons pas encore mis en évidence expérimentalement un effet en retour (*back-action*) des phonons optiques sur le déplacement du résonateur (cf. figure 3).

Le principe d'un couplage optomécanique véhiculé par les contraintes mécaniques est illustré à la figure 4. Quand le résonateur mécanique se déforme, des bandes latérales apparaissent autour de l'état de phonon optique sensible aux contraintes<sup>44</sup>. Ces bandes correspondent à l'absorption ou à l'émission de phonons acoustiques du résonateur. C'est pourquoi en manipulant ces états (2 lasers désaccordés de  $\omega_{ph.opt.} \pm \omega_m$ ), il devient possible de favoriser l'émission de phonons acoustiques, refroidissant ainsi le mode du résonateur. Le principe est donc de peupler un niveau excité, séparé d'une énergie égale à  $\hbar\omega_{ph.opt.} \pm \omega_m$  de l'état fondamental (niveau du bas sur la figure 4). Pour cela, un premier laser d'énergie  $E_{laser A} = \hbar\omega_0$  pompe la transition de l'état fondamental vers un état virtuel<sup>45</sup>. Un second laser d'énergie  $E_{laser B} = \hbar(\omega_0 - \omega_{ph.opt.})$  pompe la transition de l'état de phonon optique vers le même état virtuel, peuplant ainsi l'état de phonon situé à  $\hbar\omega_{ph.opt.}$  de l'état fondamental<sup>46</sup>. En désaccordant légèrement le second laser d'une quantité égale à l'énergie

44. Dans l'expérience présentée à la figure 4.24, on ne distingue pas ces bandes latérales, mais plutôt une seule bande élargie.

45. Si cet état virtuel est proche d'un état réel du système, l'efficacité de cette pompe est maximale. En revanche, si cet état virtuel coïncide exactement avec un état réel, alors il y a absorption électronique, conduisant à un phénomène de décohérence.

46. Si le peuplement de l'état de phonon est suffisamment efficace, le système est alors dans une superposition cohérente d'états. Une illustration spectaculaire de la manipulation de ces états de phonons optiques a été proposée par l'équipe de Walmsley [167] en 2011, en intriquant optiquement les états vibrationnels (phonons optiques) de deux diamants macroscopiques à température ambiante et séparés de quelques centimètres (15 cm).

d'un phonon acoustique du résonateur  $\hbar\omega_m$ , le même type d'opérations que celles réalisées dans une cavité optomécanique peuvent être effectuées (*ie.* pompage de phonons acoustique, entraînant un refroidissement du mode du résonateur). On peut alors s'interroger sur la possibilité de mesurer en parallèle la température du bain de phonons acoustiques du résonateur (*ie.* mode refroidi) et la température du bain de phonons optiques (*via* la spectroscopie Raman, cf. §1.4)<sup>47</sup>.

Dans l'hypothèse d'un couplage optomécanique à double sens, que vaut la force produite sur le résonateur par l'ajout d'un phonon dans l'état d'énergie  $\omega_{ph.opt.} \pm \omega_m$  par rapport à l'état fondamental? Est-ce que la sensibilité en force du résonateur est suffisante pour la détecter? L'hamiltonien de couplage entre le résonateur mécanique et le phonon optique peut s'écrire comme :

$$\hat{H} = \underbrace{\hbar\omega_{ph.opt.}\hat{a}^\dagger\hat{a}}_{\text{phonon optique}} + \underbrace{\hbar\omega_m\hat{b}^\dagger\hat{b}}_{\text{résonateur mécanique}} + \underbrace{\hbar\frac{g_0}{x_q}(\hat{b}^\dagger + \hat{b})\hat{a}^\dagger\hat{a}}_{\text{couplage}} + \hat{H}' , \quad (5.7)$$

avec  $\hat{a}^\dagger$  ( $\hat{a}$ ) et  $\hat{b}^\dagger$  ( $\hat{b}$ ), les opérateurs de création (d'annihilation) associés au phonon optique et au résonateur mécanique<sup>48</sup>,  $\frac{g_0}{x_q} = g = d\omega_{ph.opt.}/dx = 10^{17} \text{ Hz.m}^{-1}$  la constante de couplage entre le niveau de phonon et les contraintes mécaniques, déterminée expérimentalement (cf. §4.4.3) comme la variation d'énergie de la bande G par rapport à l'amplitude d'oscillation, et  $x_q$  les fluctuations quantiques du résonateur<sup>49</sup> (fluctuations de point zéro), définies par  $x_q = \sqrt{\hbar/(2m_{eff}\omega_m)}$ . Dans notre cas, le couplage est véhiculé par les contraintes mécaniques dans le résonateur, mais d'autres expériences d'optomécanique utilisent un couplage magnétique [9], un couplage à une cavité optique [7, 62], ou à une cavité micro-onde [268]. L'hamiltonien  $\hat{H}'$  contient les termes d'amortissement du mode de phonon optique et du mode mécanique du résonateur. L'ajout d'un phonon optique entraîne ainsi sur le résonateur une force<sup>48</sup>  $|F| = \hbar g \sim 10^{-17} \text{ N}$ . La sensibilité en force d'un résonateur de masse  $m_{eff}$  est donnée par  $\delta F = \sqrt{2m_{eff}\omega_m k_B T/Q}$ . Dans le cas d'une membrane en graphène multicouche à l'air, on estime que  $\delta F_{membr.} \sim 10^{-15} \text{ N}/\sqrt{\text{Hz}}$ , ce qui n'est donc pas suffisant pour détecter rapidement l'ajout d'un phonon optique<sup>50</sup>.

Pendant, le cas d'un résonateur en nanotube est différent : le couplage  $g$  est supposé être du même ordre de grandeur (matériau graphitique), et sa masse est nettement plus faible. Ainsi, pour un résonateur tel que celui présenté à la figure 5.9, la sensibilité en force est de l'ordre<sup>51</sup> de  $\delta F_{CNT} \sim 10^{-18} \text{ N}/\sqrt{\text{Hz}}$ . Cette sensibilité en force, améliorée en plaçant l'échantillon sous vide, permettrait de détecter l'action en retour des phonons optiques sur la dynamique du résonateur.

47. Ces deux bains de phonons d'énergies très différentes sont néanmoins en interaction *via* les contraintes mécaniques.

48. Rappelons que l'opérateur de position  $\hat{X}$  du résonateur mécanique vaut :  $\hat{X} = 1/\sqrt{2}(\hat{b}^\dagger + \hat{b})$ . En introduisant l'opérateur  $\hat{N}_{ph.opt.}$  ( $\hat{N}_m$ ) de nombre de phonons présents dans l'état de phonon optique (dans le résonateur), on peut ré-écrire (5.8) :

$$\hat{H} = \hbar\omega_{ph.opt.}\hat{N}_{ph.opt.} + \hbar\omega_m\hat{N}_m + \hbar\frac{g_0}{x_q}\hat{X}\hat{N}_{ph.opt.} + \hat{H}' , \quad (5.8)$$

La force exercée sur le résonateur par l'ajout d'un phonon optique s'écrit alors :

$$\langle F \rangle = -\left\langle \frac{d\hat{H}}{d\hat{X}} \right\rangle = -\hbar\frac{g_0}{x_q} \quad (5.9)$$

49. Pour un résonateur en graphène multicouche semblable à ceux décrit dans cette thèse,  $x_q^{membr.} \sim 100 \text{ fm}$ , tandis que pour un nanotube de carbone (cf. §5.3.1),  $x_q^{CNT} \sim \text{nm}$ .

50. Pour les plus petits échantillons ( $m_{eff} \sim \text{fg}$ ), et pour des Q élevés (100-1000) obtenus en maîtrisant l'encastrement et l'environnement (vide, basse température), on peut espérer atteindre cette limite de  $10^{-17} \text{ N}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

51. Ordre de grandeur pour un nanotube à l'air,  $Q = 10$ ,  $\ell \sim 5\mu\text{m}$ ,  $\omega_m \sim 500 \text{ kHz}$ .

Notons également les records de sensibilité en force obtenus pour des résonateurs nanotubes [63]. Les résonateurs mécaniques en nanotubes de carbone sont donc de bons candidats pour réaliser un système optomécanique, dont le couplage est véhiculé par les phonons optiques.

## Résonateur hybride couplé à une cavité optique

Au cours du chapitre 3, j'ai introduit la notion de système hybride, et notamment le double rôle joué par le graphène. C'est à la fois un *substrat* solide, exaltant la réponse Raman ou favorisant l'accroche d'objets à sa surface, mais c'est également un *élément actif* semi-transparent, conducteur, de forte mobilité électronique et dont les propriétés vibrationnelles sont fortement couplées à l'environnement (contraintes, dopage, température, défauts...). Les structures suspendues à base de graphène (et dérivés) sont très robustes. Nous avons vu qu'il est possible de déposer des molécules dessus, sans risquer l'effondrement de la structure grâce à une méthode de dépôt par "spin-coating" ou par un dépôt précédant l'étape de suspension des résonateurs (cf. §3.2.1). En parallèle, nous avons observé que des résonateurs à base de graphène soutiennent, à résonance, des contraintes mécaniques de l'ordre du GPa, sans se fracturer ou s'effondrer.

En plus de servir de support pour fabriquer un dispositif hybride, le type de membrane en graphène multicouche présenté ici est à la fois un élément mobile (résonateur mécanique), et un élément optique (dioptré d'une cavité optique). On peut alors s'interroger sur les opportunités offertes par l'association d'un résonateur mécanique hybride et d'une cavité optique.

Le tableau 5.1 rassemble les spécificités de ces systèmes hybrides, volontairement séparés en deux familles :

- Les *résonateurs mécaniques*, dont la mesure des propriétés du système hybride est fondée sur le suivi des propriétés mécaniques du résonateur (variations de fréquence mécanique, de dissipation, etc). Ces systèmes hybrides sont à la base des nano-balances composées de nanotubes de carbone, et sensibles jusqu'à la présence de quelques atomes [162, 161] ou protons [63]. On retrouve également ces dispositifs hybrides comme sondes sélectives de protéines, virus ou brins d'ADN [136, 170]. La surface du résonateur est alors fonctionnalisée pour permettre l'accroche sélective de l'entité à détecter. Ici aussi, les systèmes graphitiques sont tout à fait adéquats pour réaliser ce type de structure fonctionnalisée [271]. Parmi les résonateurs hybrides, figurent également les systèmes utilisant le couplage entre le déplacement du résonateur, et des propriétés particulières d'un objet déposé à sa surface. Dans certains cas, un nano-aimant est accroché à un résonateur mécanique (*eg.* un nanotube de carbone), baignant dans un champ magnétique. Si le moment magnétique de cet aimant perturbe la dynamique du système, l'information est mesurée en détectant les décalages fréquentiels des pics de résonance mécanique [163, 207]. D'autres cas exploitent la possibilité de manipuler l'état de spin d'une boîte quantique couplée au résonateur [9].
- Les *cavités optiques* à base de graphène, dont la détection est principalement basée sur l'interaction entre un faisceau laser et la cavité optique (lumière réfléchie, diffusée, absorbée, photo-courant généré). De tels systèmes hybrides permettent notamment de détecter et de manipuler optiquement les propriétés de l'objet déposé, soit parce que le matériau graphitique exalte [180, 175] ou éteint [152] la réponse optique de l'objet, soit parce que la cavité optique influe sur la réponse optique du système [141].



À présent, on s'interroge sur l'intérêt d'associer un *résonateur mécanique hybride* à une *cavité optique hybride*. J'ai exposé dans cette thèse ce type de système (cf. §3.2.2), mais uniquement en régime quasi-statique. Après avoir ensuite détaillé séparément les propriétés du résonateur seul (cf. §4), et celles de la cavité optique hybride statique (cf. §3), j'ai fait allusion (cf. §3.2.2) à la possibilité d'associer un résonateur mécanique hybride à une cavité optique, afin de développer une détection synchrone ultra-sensible du signal optique (Raman, photoluminescence,...) d'un objet unique déposé. On peut également intégrer un résonateur hybride en graphène à l'intérieur d'une cavité Fabry-Pérot, permettant ainsi de moduler l'émission spontanée du système hybride [92].

La spécificité des matériaux déposés sur le résonateur (objets absorbants, colorants, photosensibles, avec des propriétés photovoltaïques), offre un large choix de dispositifs hybrides, dont la manipulation fait intervenir tout à la fois les degrés de liberté électroniques, optiques et mécaniques.

	RÉSONATEUR HYBRIDE	CAVITÉ OPTIQUE HYBRIDE
Système gra- phitique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• graphène</li> <li>• graphène multicouche <math>\text{⊕}</math></li> <li>• nanotubes de carbone <math>\text{⊔}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• graphène <math>\text{⊕}</math></li> <li>• graphène multicouche <math>\text{⊕}</math></li> </ul>
Objets déposés	molécules $\text{⊕}$ , nanoparticules, atomes, protéines, ADN, point quantique, aimants $\text{⊕}$ , particules supraconductrices, éléments photoactifs ou thermoactifs,... cf. figure 3.4	
Configuration	<ul style="list-style-type: none"> <li>• simple encastrement <math>\text{⊕}</math></li> <li>• double encastrement</li> <li>• encastrement total (2D)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• le système est l'une des faces de la cavité (suspendu ou supporté par un substrat transparent) <math>\text{⊕}</math></li> <li>• le système est un élément actif, placé dans la cavité<sup>52</sup> [109, 92, 26]</li> </ul>
Sonde	<ul style="list-style-type: none"> <li>• transport</li> <li>• mesure directe (SEM, TEM, AFM)</li> <li>• optique <math>\text{⊕}</math> (détection interférométrique, spectroscopie Raman)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• optique (spectroscopie Raman <math>\text{⊕}</math>, transmission, etc)</li> <li>• transport (photo-courant généré)</li> </ul>
Observables	<ul style="list-style-type: none"> <li>• force supplémentaire (<math>\Delta\omega_0</math>)</li> <li>• variation de la dissipation (<math>\Delta Q</math>) <math>\text{⊔}</math></li> <li>• variation de contraintes mécaniques (<math>\Delta\sigma</math>) <math>\text{⊔}</math></li> <li>• couplage entre le mouvement et les propriétés de l'objet adsorbé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• intensité lumineuse réfléchie <math>\text{⊕}</math> (ou transmise)</li> <li>• photocourant généré (nécessite une connexion)</li> <li>• énergie des photons émis ou diffusés <math>\text{⊕}</math></li> <li>• modulation thermique (via absorption lumineuse) <math>\text{⊔}</math></li> </ul>
Atouts	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\omega_0 \sim</math> MHz-GHz (cf. table 4.1)</li> <li>• module d'Young <math>\sim</math> TPa [156, 165, 138]</li> <li>• faible masse (ag-pg)</li> <li>• sensibilité : (record) masse du proton (yg) [63]</li> <li>• solide et flexible : contraintes à résonance <math>\sim</math> GPa sans signe de fracture <math>\text{⊔}</math></li> <li>• suspendu (moins d'interactions avec le substrat)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• forte absorption (2.3 % par couche) [194]</li> <li>• accorder la réflectance avec <math>V_g</math> [284]</li> <li>• positionner l'objet adsorbé sur un noeud/ventre du champ <math>\vec{E}</math></li> <li>• haute conductivité thermique (<math>\sim</math> 5000 W/m.K) [20]</li> </ul>

TABLE 5.1: **Systèmes hybrides à base de graphène ou nanotube : résonateurs mécaniques et cavité optiques.** Deux catégories sont représentées : i) des résonateurs mécaniques à base de graphène ou de nanotube, et ii) des cavités optiques à base de graphène. Dans les deux cas, un objet (nanoparticule, atome, molécule, protéine, etc) est déposé sur le matériau graphitique (cf. 3.4), formant ainsi un dispositif hybride. Les symboles  $\text{⊕}$  et  $\text{⊔}$  indiquent que ces éléments sont abordés dans cette thèse, soit dans le cadre d'un système hybride ( $\text{⊕}$ ), soit dans celui d'un système graphitique seul ( $\text{⊔}$ ).



# Bibliographie

- [1] A. Allain, Z. Han, and V. Bouchiat. Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene–metal hybrids. *Nature Materials*, 11(7) :590–594, May 2012. – *Cité pages 101, 107 et 215.*
- [2] A. AlZahrani and G. Srivastava. Graphene to graphite : electronic changes within DFT calculations. *Brazilian Journal of Physics*, 39(4) :694–698, 2009. – *Cité page 18.*
- [3] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. Pollak, and M. Cardona. Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon. *Solid State Communications*, 8(2) :133–138, Dec. 1970. – *Cité pages 48, 195, 196 et 197.*
- [4] N. Anderson, A. Hartschuh, and L. Novotny. Chirality changes in carbon nanotubes studied with near-field raman spectroscopy. *Nano Letters*, 7(3) :577–582, 2007. – *Cité pages 32 et 33.*
- [5] E. Antunes, a.O. Lobo, E. Corat, V. Trava-Airoldi, a.a. Martin, and C. Veríssimo. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. *Carbon*, 44(11) :2202–2211, Sept. 2006. – *Cité page 27.*
- [6] O. Arcizet. *Mesure optique ultrasensible et refroidissement par pression de radiation d'un micro-résonateur mécanique.* PhD thesis, Université Paris VI, 2006. – *Cité pages 169 et 218.*
- [7] O. Arcizet, P.-F. Cohadon, T. Briant, M. Pinard, and A. Heidmann. Radiation-pressure cooling and optomechanical instability of a micromirror. *Nature*, 444(7115) :71–4, Nov. 2006. – *Cité pages 146, 218 et 220.*
- [8] O. Arcizet, P.-F. Cohadon, T. Briant, M. Pinard, a. Heidmann, J.-M. Mackowski, C. Michel, L. Pinard, O. Français, and L. Rousseau. High-Sensitivity Optical Monitoring of a Micro-mechanical Resonator with a Quantum-Limited Optomechanical Sensor. *Physical Review Letters*, 97(13) :1–4, Sept. 2006. – *Cité pages 146 et 218.*
- [9] O. Arcizet, V. Jacques, a. Siria, P. Poncharal, P. Vincent, and S. Seidelin. A single nitrogen-vacancy defect coupled to a nanomechanical oscillator. *Nature Physics*, 7(11) :1–5, Sept. 2011. – *Cité pages 61, 146, 218, 220 et 221.*
- [10] T. Arie, S. Sawano, and S. Akita. A multi-walled carbon nanotube cantilever for interaction force sensing in liquid. *AIP Advances*, 2(1) :012144, 2012. – *Cité page 186.*
- [11] N. Ashcroft and D. Mermin. *Physique des solides.* EDP Sciences, 2002. – *Cité pages 15, 16 et 77.*
- [12] A. Ashkin. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. *Physical Review Letters*, 24(4) :24–27, 1970. – *Cité page 169.*

- [13] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Opt. Lett.*, 11(288-290), 1986. – Cité page 170.
- [14] M. Aspelmeyer, P. Meystre, and K. Schwab. Quantum optomechanics. *physics Today*, 65(7) :29, 2012. – Cité page 218.
- [15] S. Axelsson, E. E. B. Campbell, L. M. Jonsson, J. Kinaret, S. W. Lee, Y. W. Park, and M. Sveningsson. Theoretical and experimental investigations of three-terminal carbon nanotube relays. *New Journal of Physics*, 7 :245–245, Nov. 2005. – Cité page 186.
- [16] A. Ayari, P. Vincent, S. Perisanu, M. Choueib, V. Gouttenoire, M. Bechelany, D. Cornu, and S. T. Purcell. Self-oscillations in field emission nanowire mechanical resonators : a nanometric dc-ac conversion. *Nano letters*, 7(8) :2252–7, Aug. 2007. – Cité page 186.
- [17] B. Babic, J. Furer, S. Sahoo, S. Farhangfar, and Schonenberger. Intrinsic Thermal Vibrations of Suspended Doubly Clamped Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nano letters*, 3(11) :1577–1580, 2003. – Cité pages 186 et 209.
- [18] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science (New York, N.Y.)*, 298(5602) :2361–6, Dec. 2002. – Cité pages 14 et 28.
- [19] A. C. Bailey and B. Yates. Anisotropic thermal expansion of pyrolytic graphite at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 41(13) :5088–5091, 1970. – Cité page 168.
- [20] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3) :902–907, 2008. – Cité pages 39, 132, 137 et 223.
- [21] M. Balkanski, editor. *Long Wavelength Lattice Vibrations of Graphite*. Flammarion, 1979. – Cité page 27.
- [22] R. Balog, B. Jorgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Laegsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, and L. Hornekaer. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nat Mater*, 9(4) :315–319, 04 2010. – Cité page 18.
- [23] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, and C. N. Lau. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes. *Nature nanotechnology*, 4(9) :562–6, Sept. 2009. – Cité pages 53 et 151.
- [24] S. Baroni, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, G. Ballabio, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, N. Marzari, and A. Kokalj. <http://www.quantum-espresso.org/>. *Quantum Espresso*, 2005. – Cité page 114.
- [25] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :515–562, Jul 2001. – Cité page 114.
- [26] R. a. Barton, I. Storch, V. P. Adiga, R. Sakakibara, B. R. Cipriany, R. Ilic, S. P. Wang, P. Ong, P. L. McEuen, J. M. Parpia, and H. G. Craighead. Photothermal Self-Oscillation and Laser Cooling of Graphene Optomechanical Systems. *Nano letters*, Aug. 2012. – Cité pages 8, 9, 145, 149, 218 et 223.

- [27] O. Basarir, S. Bramhavar, and K. L. Ekinici. Motion Transduction in Nanoelectromechanical Systems (NEMS) Arrays Using Near-field Optomechanical Coupling. *Nano letters*, Jan. 2012. – Cité page 186.
- [28] D. Basko, S. Piscanec, and A. Ferrari. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80(16), 2009. – Cité pages 24, 27 et 95.
- [29] D. M. Basko. Theory of resonant multiphonon raman scattering in graphene. *Phys. Rev. B*, 78 :125418, Sep 2008. – Cité pages 20 et 27.
- [30] D. M. Basko. Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene : role of Ward identities. *New Journal of Physics*, 11(9) :095011, Sept. 2009. – Cité pages 25 et 131.
- [31] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, and E. V. Stryland. *Handbook of Optics*, volume 4. McGraw-Hill, 3rd edition, 2009. – Cité page 83.
- [32] M. Bauer, A. Gigler, C. Richter, and R. Stark. Visualizing stress in silicon micro cantilevers using scanning confocal Raman spectroscopy. *Microelectronic Engineering*, 85(5-6) :1443–1446, May 2008. – Cité pages 173, 177, 193 et 216.
- [33] M. Bechelany, a. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, and P. Miele. A Raman Spectroscopy Study of Individual SiC Nanowires. *Advanced Functional Materials*, 17(6) :939–943, Apr. 2007. – Cité pages 188 et 191.
- [34] R. G. Beck, M. A. Eriksson, M. A. Topinka, R. M. Westervelt, K. D. Maranowski, and A. C. Gossard. Gaas/algaas self-sensing cantilevers for low temperature scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 73(8) :1149–1151, 1998. – Cité page 146.
- [35] N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, P. Poncharal, C. Marlière, J. L. Bantignies, E. Anglaret, and J. L. Sauvajol. Combined in situ conductivity and raman studies of rubidium doping of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 63 :153407, Mar 2001. – Cité page 45.
- [36] S. Berciaud, M. Y. Han, K. F. Mak, L. E. Brus, P. Kim, and T. F. Heinz. Electron and optical phonon temperatures in electrically biased graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :227401, Jun 2010. – Cité page 38.
- [37] S. Berciaud, S. Ryu, L. E. Brus, and T. F. Heinz. Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene : Raman spectroscopy of free-standing monolayers. *Nano letters*, 9(1) :346–52, Jan. 2009. – Cité pages 32, 33, 41 et 58.
- [38] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Ultrathin epitaxial graphite :, 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52) :19912–19916, 2004. – Cité pages 4 et 215.
- [39] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6) :063124, 2007. – Cité pages 8, 80 et 83.
- [40] O. L. Blakslee, D. G. Proctor, E. J. Seldin, G. B. Spence, and T. Weng. Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite. *Journal of Applied Physics*, 41(8) :3373–3382, 1970. – Cité page 51.

- [41] L. Bogani and W. Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Materials*, 7(3) :179–186, 03 2008. – Cité page 108.
- [42] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10) :351–355, June 2008. – Cité page 69.
- [43] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, and F. Mauri. Phonon anharmonicities in graphite and graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :176802, Oct 2007. – Cité pages 39, 40 et 174.
- [44] A. Bonnot, M. Deldem, and E. Beaugnon. Carbon nanostructures and diamond growth by HFCVD : role of the substrate preparation and synthesis conditions. *Diamond and Related Materials*, 8(1999) :631–635, 1999. – Cité page 199.
- [45] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon Press, 1959. – Cité pages 2, 80, 82, 83, 86 et 262.
- [46] W. Bragg. A new type of ‘x-ray microscope’. *Nature*, 143(678), 1939. – Cité page 20.
- [47] D. Brewster. On the effects of simple pressure in producing that species of crystallization which forms two oppositely polarised images, and exhibits the complementary colours by polarised light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 105 :60–64, 1815. – Cité pages 2 et 3.
- [48] Brossel. Fabry Perot interferometer. *Proceedings Physical Society*, 59 :460–463, 1947. – Cité page 86.
- [49] C. Bruce. transmission multiple beam refecton interferometry. *Australian Journal of Scientific Research, Series A*, 4 :117, 1950. – Cité page 86.
- [50] J. S. Bunch, A. M. van Der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen. Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science (New York, N.Y.)*, 315(5811) :490–3, Jan. 2007. – Cité pages 5, 7, 8, 67, 91, 134, 146, 149, 156, 162, 167, 168 et 210.
- [51] A. W. Bushmaker, V. V. Deshpande, S. Hsieh, M. W. Bockrath, and S. B. Cronin. Direct observation of Born-Oppenheimer approximation breakdown in carbon nanotubes. *Nano letters*, 9(2) :607–11, Feb. 2009. – Cité pages 45 et 46.
- [52] I. Calizo, a. a. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau. Temperature dependence of the Raman spectra of graphene and graphene multilayers. *Nano letters*, 7(9) :2645–9, Sept. 2007. – Cité pages 39, 40, 132 et 174.
- [53] I. Calizo, F. Miao, W. Bao, C. N. Lau, and a. a. Balandin. Variable temperature Raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices. *Applied Physics Letters*, 91(7) :071913, 2007. – Cité pages 40, 132, 137 et 174.
- [54] L. G. Cançado, a. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. a. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, a. Lombardo, T. S. Kulmala, and a. C. Ferrari. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters*, 11(8) :3190–6, Aug. 2011. – Cité pages 34 et 35.
- [55] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and M. Affronte. Graphene spintronic devices with molecular nanomagnets. *Nano letters*, 11(7) :2634–9, July 2011. – Cité pages 101, 108 et 117.

- [56] M. Cardona and G. Guntherodt. *Light Scattering in Solids II*, volume 50. Springer, Berlin,, 1982. – *Cité page 16*.
- [57] M. G. Cardona. Effect of uniaxial stress on the zone center optical phonon of diamond, 1978. – *Cité page 61*.
- [58] V. Carozo, C. Almeida, E. Ferreira, L. Cançado, C. Achete, and A. Jorio. Raman signature of graphene superlattices. *Nano Letters*, 2011. – *Cité page 29*.
- [59] N. Caudal, A. Saitta, M. Lazzeri, and F. Mauri. Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75(11), Mar. 2007. – *Cité pages 27, 45 et 47*.
- [60] F. Cerdeira, C. Buchenauer, F. Pollak, and M. Cardona. Stress-Induced Shifts of first order Raman Frequencies of diamond and zinc blende type semiconductors. *Physical Review B*, 5(2) :580, 1972. – *Cité pages 48, 49 et 61*.
- [61] D.-H. Chae, B. Krauss, K. von Klitzing, and J. H. Smet. Hot phonons in an electrically biased graphene constriction. *Nano Letters*, 10(2) :466–471, 2010. PMID : 20041665. – *Cité pages 32 et 33*.
- [62] J. Chan, T. P. M. Alegre, A. H. Safavi-Naeini, J. T. Hill, A. Krause, S. Groblacher, M. Aspelmeyer, and O. Painter. Laser cooling of a nanomechanical oscillator into its quantum ground state. *Nature*, 478(7367) :89–92, 10 2011. – *Cité pages 3 et 220*.
- [63] J. Chaste, a. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, and a. Bachtold. A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nature nanotechnology*, 2(April) :1–4, Apr. 2012. – *Cité pages 5, 67, 145, 149, 210, 221 et 223*.
- [64] C. Chen, S. Rosenblatt, K. I. Bolotin, W. Kalb, P. Kim, I. Kymissis, H. L. Stormer, T. F. Heinz, and J. Hone. Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout. *Nature nanotechnology*, 4(12) :861–7, Dec. 2009. – *Cité pages 6, 69 et 149*.
- [65] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-Gonzalez, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenovic, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Zurutuza Elorza, N. Camara, F. J. G. de Abajo, R. Hillenbrand, and F. H. L. Koppens. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature*, advance online publication :–, 06 2012. – *Cité page 78*.
- [66] Z. Chen, S. M. Tabakman, A. P. Goodwin, M. G. Kattah, D. Daranciang, X. Wang, G. Zhang, X. Li, Z. Liu, P. J. Utz, K. Jiang, S. Fan, and H. Dai. Protein microarrays with carbon nanotubes as multicolor raman labels. *Nat Biotech*, 26(11) :1285–1292, 11 2008. – *Cité pages 32 et 33*.
- [67] E. Chladni. *Traité d'acoustique*. Courcier, Paris, 1809. – *Cité pages 1, 2 et 162*.
- [68] K. Chung, C.-H. Lee, and G.-C. Yi. Transferable GaN layers grown on ZnO-coated graphene layers for optoelectronic devices. *Science (New York, N.Y.)*, 330(6004) :655–7, Oct. 2010. – *Cité pages 101 et 107*.
- [69] A. N. Cleland and M. L. Roukes. Fabrication of high frequency nanometer scale mechanical resonators from bulk Si crystals. *Applied Physics Letters*, 69(June) :2653–2655, 1996. – *Cité page 186*.
- [70] T. Cohen-Karni, L. Segev, O. Srur-Lavi, S. R. Cohen, and E. Joselevich. Torsional electro-mechanical quantum oscillations in carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 1(1) :36–41, Oct. 2006. – *Cité page 69*.



- [71] E. Collin, Y. Bunkov, and H. Godfrin. Addressing geometric nonlinearities with cantilever microelectromechanical systems : Beyond the Duffing model. *Physical Review B*, 82(23) :1–12, Dec. 2010. – *Cité page 164*.
- [72] E. Collin, T. Moutonet, J.-S. Heron, O. Bourgeois, Y. Bunkov, and H. Godfrin. A tunable hybrid electro-magnetomotive nems device for low temperature physics. *Journal of Low Temperature Physics*, 162 :653–660, 2011. 10.1007/s10909-010-0257-5. – *Cité page 145*.
- [73] P. G. Collins and P. Avouris. Nanotubes for electronics. *Scientific American*, 283(6) :62–9, Dec. 2000. – *Cité page 45*.
- [74] H. Conley, N. V. Lavrik, D. Prasai, and K. I. Bolotin. Graphene Bimetallic-like Cantilevers : Probing Graphene/Substrate Interactions. *Nano letters*, 11(11) :4748–52, Nov. 2011. – *Cité page 151*.
- [75] G. a. N. Connell, R. J. Nemanich, and C. C. Tsai. Interference enhanced Raman scattering from very thin absorbing films. *Applied Physics Letters*, 36(1) :31, 1980. – *Cité pages 102 et 104*.
- [76] E. R. Cowley. Lattice dynamics of silicon with empirical many-body potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :2379–2381, Jun 1988. – *Cité page 173*.
- [77] H. G. Craighead. Nanoelectromechanical systems. *Science*, 290(5496) :1532–1535, 2000. – *Cité page 3*.
- [78] S. Cronin, A. Swan, M. Ünlü, B. Goldberg, M. Dresselhaus, and M. Tinkham. Measuring the Uniaxial Strain of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes : Resonance Raman Spectra of Atomic-Force-Microscope Modified Single-Wall Nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(16), 2004. – *Cité pages 206, 207 et 211*.
- [79] A. Das, a. Sood, a. Govindaraj, a. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, and C. Rao. Doping in Carbon Nanotubes Probed by Raman and Transport Measurements. *Physical Review Letters*, 99(13) :1–4, Sept. 2007. – *Cité pages 45 et 46*.
- [80] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10) :722–726, 10 2010. – *Cité pages 101 et 107*.
- [81] M. Defoort, K. Lulla, J.-S. Heron, O. Bourgeois, E. Collin, and F. Pistolesi. Audio mixing in a tri-port nano-electro-mechanical device. *Applied Physics Letters*, 99(23) :233107, Sept. 2011. – *Cité page 146*.
- [82] E. del Corro, A. O. de la Roza, M. Taravillo, and V. G. Baonza. Raman modes and Grüneisen parameters of graphite under compressive biaxial stress. *Carbon*, 50(12) :4600–4606, Oct. 2012. – *Cité page 50*.
- [83] A. Delaplace, F. Gatuingt, and F. Ragueneau. *Mécanique des structure : résistance des matériaux*. Dunod, 2008. – *Cité page 70*.
- [84] M. Dresselhaus, G. Dresserlhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 :47–99, 2005. – *Cité pages 13, 14, 17, 18, 20, 21, 26, 28 et 38*.
- [85] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3) :751–758, 2010. PMID : 20085345. – *Cité pages 20, 24 et 26*.

- [86] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *annalen der physik*, 3(11) :24, 1900. – Cité page 77.
- [87] G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth. Polarized raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5436–5439, Dec 2000. – Cité page 19.
- [88] Duhee Yoon and Young-Woo Son, and Hyeonsik Cheong. Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. *Nano letters*, Nov. 2011. – Cité pages 40 et 174.
- [89] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano letters*, July 2012. – Cité pages 14, 34 et 35.
- [90] A. Eichler, J. Moser, J. Chaste, M. Zdrojek, I. Wilson-Rae, and a. Bachtold. Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene. *Nature nanotechnology*, 6(6) :339–42, June 2011. – Cité pages 6, 67, 149, 151, 164, 167 et 168.
- [91] K. L. Ekinici. Electromechanical transducers at the nanoscale : actuation and sensing of motion in nanoelectromechanical systems (NEMS). *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 1(8-9) :786–97, Aug. 2005. – Cité page 185.
- [92] M. Engel, M. Steiner, A. Lombardo, A. C. Ferrari, H. V. Löhneysen, P. Avouris, and R. Krupke. Light-matter interaction in a microcavity-controlled graphene transistor. *Nature communications*, 3(may) :906, Jan. 2012. – Cité pages 8, 38, 222 et 223.
- [93] H. Farhat, H. Son, G. Samsonidze, S. Reich, M. Dresselhaus, and J. Kong. Phonon Softening in Individual Metallic Carbon Nanotubes due to the Kohn Anomaly. *Physical Review Letters*, 99(14) :1–4, Oct. 2007. – Cité pages 45 et 46.
- [94] C. Faugeras, M. Amado, P. Kossacki, M. Orlita, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, and M. Potemski. Tuning the electron-phonon coupling in multilayer graphene with magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :186803, Oct 2009. – Cité page 14.
- [95] F. Faure. *Introduction à la géométrie et la topologie pour la physique*. Cours - Université Joseph Fourier, 2011. – Cité page 192.
- [96] I. Favero, S. Stapfner, D. Hunger, P. Paulitschke, J. Reichel, H. Lorenz, E. M. Weig, and K. Karrai. Fluctuating nanomechanical systems in a high finesse optical microcavity. *Optics Express*, 17(15) :12813–12820, 2009. – Cité page 194.
- [97] Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. McLeod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, A. H. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann, and D. N. Basov. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Arxiv preprint arXiv :1202.4993*, page 19, Feb. 2012. – Cité page 78.
- [98] D. Feldman, J. P. Jr, W. Choyke, and L. Patrick. Phonon Dispersion Curves by Raman Scattering in SiC, Polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R. *Physical Review*, 173(3), 1968. – Cité page 191.
- [99] A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2) :47–57, July 2007. – Cité pages 23, 25 et 27.

- [100] A. C. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, and A. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18) :1–4, Oct. 2006. – Cited pages 13, 14, 21 et 27.
- [101] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20) :14095–14107, 2000. – Cited pages 20, 27 et 34.
- [102] A. C. Ferrari, A. K. Sood, A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, and A. K. Geim. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, 3(4) :210–215, 2008. – Cited pages 14, 45, 46, 95, 112, 137 et 152.
- [103] M. Ferrier, a. Kasumov, R. Deblock, S. Guéron, and H. Bouchiat. Induced and intrinsic superconductivity in carbon nanotubes. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(37) :374003, Sept. 2010. – Cited page 45.
- [104] T. Filleter, J. McChesney, a. Bostwick, E. Rotenberg, K. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, and R. Bennewitz. Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films. *Physical Review Letters*, 102(8) :1–4, Feb. 2009. – Cited page 217.
- [105] O. Frank. Compression Behavior of Single-Layer Graphenes. *ACS nano*, 4(6) :3131–3138, 2010. – Cited pages 14, 51, 151 et 153.
- [106] O. Frank, M. Bouša, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, G. Tsoukleri, J. Parthenios, L. Kavan, K. Papagelis, and C. Galiotis. Phonon and Structural Changes in Deformed Bernal Stacked Bilayer Graphene. *Nano letters*, Dec. 2011. – Cited pages 14, 48, 151 et 153.
- [107] O. Frank, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, L. Kavan, and C. Galiotis. Raman 2D-band splitting in graphene : theory and experiment. *ACS nano*, 5(3) :2231–9, Mar. 2011. – Cited pages 14, 26, 48, 50 et 51.
- [108] O. Frank, G. Tsoukleri, I. Riaz, K. Papagelis, J. Parthenios, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Galiotis. Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibres. *Nature communications*, 2 :255, Jan. 2011. – Cited pages 14, 48, 49, 50, 51, 52, 151, 153 et 180.
- [109] M. Furchi, A. Urich, A. Pospischil, G. Lilley, K. Unterrainer, H. Detz, P. Klang, A. M. A. Andrews, W. Schrenk, G. Strasser, Others, and T. Mueller. Microcavity-Integrated Graphene Photodetector. *Nano letters*, pages 1–19, May 2012. – Cited page 223.
- [110] P. Gambardella, S. Stepanow, A. Dmitriev, J. Honolka, F. M. F. de Groot, M. Lingenfelder, S. Sen Gupta, D. D. Sarma, P. Bencok, S. Stanescu, S. Clair, S. Pons, N. Lin, A. P. Seitsonen, H. Brune, J. V. Barth, and K. Kern. Supramolecular control of the magnetic anisotropy in two-dimensional high-spin Fe arrays at a metal interface. *Nature materials*, 8(3) :189–93, Mar. 2009. – Cited page 115.
- [111] M. Ganzhorn and W. Wernsdorfer. Dynamics and Dissipation Induced by Single-Electron Tunneling in Carbon Nanotube Nanoelectromechanical Systems. *Physical Review Letters*, 108(17) :1–4, Apr. 2012. – Cited pages 67 et 149.
- [112] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, and H.-M. Cheng. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with

- millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nature communications*, 3 :699, Jan. 2012. – *Cité pages 52 et 215*.
- [113] D. Garcia-Sanchez, a. San Paulo, M. Esplandiu, F. Perez-Murano, L. Forró, a. Aguasca, and a. Bachtold. Mechanical Detection of Carbon Nanotube Resonator Vibrations. *Physical Review Letters*, 99(8) :1–4, Aug. 2007. – *Cité pages 67, 146 et 149*.
- [114] D. Garcia-Sanchez, a. M. van der Zande, a. S. Paulo, B. Lassagne, P. L. McEuen, and a. Bachtold. Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets. *Nano letters*, 8(5) :1399–403, May 2008. – *Cité pages 6, 7, 146, 149 et 217*.
- [115] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuve, L. Abello, and G. Lucazeau. Effect of boron incorporation on the quality of mpcvd diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2 :742 – 745, 1993. <ce :title>Diamond 1992 </ce :title>. – *Cité page 61*.
- [116] P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuve, F. Fontaine, L. Abello, and G. Lucazeau. Characterization of heavily b-doped polycrystalline diamond films using raman spectroscopy and electron spin resonance. *Journal of Applied Physics*, 78(12) :7059 –7062, dec 1995. – *Cité page 61*.
- [117] V. Gouttenoire, T. Barois, S. Perisanu, J.-L. Leclercq, S. T. Purcell, P. Vincent, and A. Ayari. Digital and FM demodulation of a doubly clamped single-walled carbon-nanotube oscillator : towards a nanotube cell phone. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 6(9) :1060–5, May 2010. – *Cité pages 146 et 149*.
- [118] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz. Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2) :238–242, 2007. – *Cité pages 32 et 33*.
- [119] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and a. K. Geim. Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Physics*, 6(1) :30–33, Sept. 2009. – *Cité pages 18 et 53*.
- [120] E. Guyon, A. Pedregosa, and B. Salviat. *Matière et matériaux : de quoi est fait le monde ?* Belin, 2010. – *Cité page 2*.
- [121] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :206805, May 2007. – *Cité page 18*.
- [122] Z. Han, A. Kimouche, A. Allain, H. Arjmandi-Tash, A. Reserbat-Plantey, S. Pairis, V. Reita, N. Bendiab, J. Coraux, and V. Bouchiat. Suppression of Multilayer Graphene Patches during CVD Graphene growth on Copper. *Arxiv preprint arXiv :*, 2012. – *Cité pages 35 et 151*.
- [123] M. Hanfland and K. Syassen. A Raman study of diamond anvils under stress. *Journal of Applied Physics*, 57(8) :2752, 1985. – *Cité page 48*.
- [124] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, and B. Lax. Temperature dependence of raman scattering in silicon. *Phys. Rev. B*, 1 :638–642, Jan 1970. – *Cité pages 171 et 173*.
- [125] A. Hartschuh, E. J. Sánchez, X. S. Xie, and L. Novotny. High-resolution near-field raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :095503, Mar 2003. – *Cité pages 32 et 33*.
- [126] H. Herchen and M. A. Cappelli. First-order Raman spectrum of diamond at high temperatures. *Physical Review B*, 43(17640), 1991. – *Cité page 132*.

- [127] J.-S. Héron. Transport des phonons à l'échelle du nmomètre. Master's thesis, Université de Grenoble, 2009. – *Cité page 195*.
- [128] P. Herrmann, K. A. Steinhauser, R. Gähler, A. Steyerl, and W. Mampe. Neutron microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 54 :1969–1972, May 1985. – *Cité page 20*.
- [129] F. Herziger. Layer number determination in graphene using out-of-plane vibrations. *Arxiv preprint arXiv :1203.6043*, 1 :1–5, 2012. – *Cité page 29*.
- [130] J. Hofer, A. Schliesser, and T. J. Kippenberg. Cavity optomechanics with ultrahigh-q crystalline microresonators. *Physical Review A*, 82(031804), 2010. – *Cité page 181*.
- [131] J. Holden. Multiple-beam interferometry : Intensity distribution in the reflected system. *Proc. Phys. Soc. B*, 62(405), 1949. – *Cité page 86*.
- [132] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, and J. Hone. Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(18) :7304, 2009. – *Cité pages 49 et 50*.
- [133] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, and J. Hone. Probing strain-induced electronic structure change in graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*, 10(10) :4074–9, Oct. 2010. – *Cité pages 14, 48, 51, 151, 153 et 180*.
- [134] E. H. Hwang and S. Das Sarma. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Physical Review B*, 75(20) :1–6, May 2007. – *Cité page 78*.
- [135] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 11 1991. – *Cité pages 4 et 22*.
- [136] B. Ilic, Y. Yang, K. Aubin, R. Reichenbach, S. Krylov, and H. G. Craighead. Enumeration of DNA molecules bound to a nanomechanical oscillator. *Nano letters*, 5(5) :925–9, May 2005. – *Cité page 221*.
- [137] K. Jensen, K. Kim, and A. Zettl. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nature nanotechnology*, 3(9) :533–7, Sept. 2008. – *Cité pages 67 et 149*.
- [138] J.-W. Jiang, J.-S. Wang, and B. Li. Young's modulus of graphene : A molecular dynamics study. *Physical Review B*, 80(11) :15–18, Sept. 2009. – *Cité pages 167 et 223*.
- [139] A. Jorio, E. H. M. Ferreira, L. G. Cançado, C. A. Achete, and R. B. Capaz. Measuring Disorder in Graphene with Raman Spectroscopy. *Review Literature And Arts Of The Americas*, 2009. – *Cité pages 14 et 34*.
- [140] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Martinaga, M. S. S. Dantas, and M. A. Pimenta. Joint density of electronic states for one isolated single-wall carbon nanotube studied by resonant raman scattering. *Phys. Rev. B*, 63 :245416, Jun 2001. – *Cité pages 21 et 22*.
- [141] N. Jung, A. C. Crowther, N. Kim, P. Kim, and L. Brus. Raman enhancement on graphene : Adsorbed and intercalated molecular species. *ACS Nano*, 4(11) :7005–7013, 2010. – *Cité pages 8, 68, 104, 125 et 221*.
- [142] H. Kagi, I. Tsuchida, M. Wakatsuki, K. Takahashi, N. Kamimura, K. Iuchi, and H. Wada. Proper understanding of down-shifted Raman spectra of natural graphite : Direct estimation of laser-induced rise in sample temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16) :3527–3530, Aug. 1994. – *Cité pages 132 et 137*.

- [143] D. Karabacak, T. Kouh, and K. L. Ekinici. Analysis of optical interferometric displacement detection in nanoelectromechanical systems. *Journal of Applied Physics*, 98(12) :124309, 2005. – Cité pages 9, 91, 92 et 146.
- [144] D. Karabacak, T. Kouh, C. C. Huang, and K. L. Ekinici. Optical knife-edge technique for nanomechanical displacement detection. *Applied Physics Letters*, 88(19) :193122, 2006. – Cité pages 91 et 146.
- [145] M. Kasevich, D. Weiss, E. Riis, K. Moler, and S. Kasapi. Atomic velocity selection using stimulated Raman transitions. *Physical review letters*, 66(18), 1991. – Cité pages 124, 181 et 218.
- [146] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, and S. Curran. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chemical physics . . .*, 2614(April), 1994. – Cité page 20.
- [147] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103 :2555 – 2558, 1999. – Cité pages 21 et 201.
- [148] T. W. Kenny, J. K. Reynolds, J. A. Podosek, E. C. Vote, L. M. Miller, H. K. Rockstad, and W. J. Kaiser. Micromachined infrared sensors using tunneling displacement transducers. *Review of Scientific Instruments*, 67(1) :112–128, 1996. – Cité page 146.
- [149] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230) :706–10, Feb. 2009. – Cité pages 52, 151, 181 et 215.
- [150] Y. K. Koh, M.-H. Bae, D. G. Cahill, and E. Pop. Reliably counting atomic planes of few-layer graphene ( $N > 4$ ). *ACS nano*, 5(1) :269–74, Jan. 2011. – Cité page 25.
- [151] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965. – Cité page 268.
- [152] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, and F. H. L. Koppens. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultra-high gain. *Nature Nanotechnology*, 7(June), May 2012. – Cité pages 101, 107 et 221.
- [153] F. H. L. Koppens, D. E. Chang, and F. J. G. D. Abajo. Graphene Plasmonics : A Platform for Strong Light Matter Interaction. *Nano Letters*, 2011. – Cité page 78.
- [154] T. Kouh, D. Karabacak, D. H. Kim, and K. L. Ekinici. Diffraction effects in optical interferometric displacement detection in nanoelectromechanical systems. *Applied Physics Letters*, 86(1) :013106, 2005. – Cité pages 9, 91 et 146.
- [155] B. Krauss, T. Lohmann, D.-H. Chae, M. Haluska, K. von Klitzing, and J. Smet. Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network. *Physical Review B*, 79(16), 2009. – Cité pages 32, 33, 34 et 140.
- [156] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy. Young’s modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 58(20) :13–19, 1998. – Cité pages 4, 51, 65, 197, 209 et 223.
- [157] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 11 1985. – Cité pages 4 et 23.

- [158] a. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel. Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters*, 100(11) :2–5, Mar. 2008. – Cité page 78.
- [159] L. Landau and E. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon, 1960. – Cité page 74.
- [160] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon, 1960. – Cité pages 155, 157, 164 et 192.
- [161] B. Lassagne, D. Garcia-Sanchez, A. Aguasca, and A. Bachtold. Ultrasensitive mass sensing with a nanotube electromechanical resonator. *Nano letters*, 8(11) :3735–8, Nov. 2008. – Cité pages 5, 67, 149, 210 et 221.
- [162] B. Lassagne, Y. Tarakanov, J. Kinaret, D. Garcia-Sanchez, and A. Bachtold. Coupling mechanics to charge transport in carbon nanotube mechanical resonators. *Science*, 325(5944) :1107–1110, 2009. – Cité pages 5, 149, 185 et 221.
- [163] B. Lassagne, D. Ugnati, and M. Respaud. Ultrasensitive Magnetometers Based on Carbon-Nanotube Mechanical Resonators. *Physical Review Letters*, 107(13) :1–5, Sept. 2011. – Cité page 221.
- [164] M. Lazzeri and F. Mauri. Coupled dynamics of electrons and phonons in metallic nanotubes : Current saturation from hot-phonon generation. *Physical Review B*, 73(16) :165419, 2006. – Cité pages 14, 41 et 43.
- [165] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 321(5887) :385–8, July 2008. – Cité pages 4, 51, 55, 65, 180 et 223.
- [166] J.-U. Lee, D. Yoon, and H. Cheong. Estimation of young’s modulus of graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 0(0) :null, 0. – Cité page 51.
- [167] K. C. Lee, M. R. Sprague, B. J. Sussman, J. Nunn, N. K. Langford, X.-M. Jin, T. Champion, P. Michelberger, K. F. Reim, D. England, D. Jaksch, and I. a. Walmsley. Entangling macroscopic diamonds at room temperature. *Science (New York, N.Y.)*, 334(6060) :1253–6, Dec. 2011. – Cité page 219.
- [168] D. I. Levshov, Y. I. Yuzyuk, T. Michel, C. Voisin, L. Alvarez, S. Berger, P. Roussignol, and J.-L. Sauvajol. Raman Study of Uniaxial Strain in Individual Single-Wall Carbon Nanotubes Induced by Temperature Changes. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 7(1) :77–80, Jan. 2012. – Cité pages 39, 42, 63 et 204.
- [169] N. Levy, S. a. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, a. H. Castro Neto, and M. F. Crommie. Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles. *Science (New York, N.Y.)*, 329(5991) :544–7, July 2010. – Cité page 53.
- [170] M. Li, R. B. Bhiladvala, T. J. Morrow, J. a. Sioss, K.-K. Lew, J. M. Redwing, C. D. Keating, and T. S. Mayer. Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays. *Nature nanotechnology*, 3(2) :88–92, Feb. 2008. – Cité page 221.
- [171] M. Li, H. X. Tang, and M. L. Roukes. Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications. *Nature nanotechnology*, 2(2) :114–20, Feb. 2007. – Cité page 186.
- [172] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform

- graphene films on copper foils. *Science (New York, N.Y.)*, 324(5932) :1312–4, June 2009. – *Cité page 35*.
- [173] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters*, 9(12) :4268–72, Dec. 2009. – *Cité pages 32 et 33*.
- [174] R. Lifshitz and M. C. Cross. Nonlinear dynamics of nanomechanical and micromechanical resonators. *Review of Nonlinear Dynamics and Complexity*. Wiley, 2008. – *Cité page 164*.
- [175] X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang, and Z. Liu. Can graphene be used as a substrate for raman enhancement? *Nano Letters*, 10(2) :553–561, 2010. PMID : 20039694. – *Cité pages 102, 107, 109 et 221*.
- [176] X. Ling and J. Zhang. Interference Phenomenon in Graphene-Enhanced Raman Scattering. *Most*, 2010. – *Cité page 104*.
- [177] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, and H. Kataura. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nat Commun*, 2, 05 2011. – *Cité page 28*.
- [178] M. Liu, L. Bursill, S. Praver, and R. Beserman. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond. *Physical Review B*, 61(5) :3391–3395, Feb. 2000. – *Cité page 132*.
- [179] Y. Liu, Z. Xu, and Q. Zheng. The interlayer shear effect on graphene multilayer resonators. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(8) :1613–1622, Aug. 2011. – *Cité page 217*.
- [180] M. Lopes, A. Candini, M. Urdampilleta, A. Reserbat-Plantey, V. Bellini, S. Klyatskaya, L. Marty, M. Ruben, M. Affronte, W. Wernsdorfer, and N. Bendiab. Surface-enhanced Raman signal for terbium single-molecule magnets grafted on graphene. *ACS nano*, 4(12) :7531–7, Dec. 2010. – *Cité pages 109, 110, 113 et 221*.
- [181] O. M. Maragó, F. Bonaccorso, R. Saija, G. Privitera, P. G. Gucciardi, M. A. Iatì, G. Calogero, P. H. Jones, F. Borghese, P. Denti, V. Nicolosi, and A. C. Ferrari. Brownian motion of graphene. *ACS Nano*, 4(12) :7515–7523, 2010. – *Cité page 170*.
- [182] L. Marty. *Effet de champ et électronique à un électron dans des nanotubes de carbone auto-assemblés par CVD assisté d'un filament chaud*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2004. – *Cité page 199*.
- [183] L. Marty, A.-M. Bonnot, A. Bonhomme, A. Iaia, C. Naud, E. André, and V. Bouchiat. Self-assembly of carbon-nanotube-based single-electron memories. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2(1) :110–5, Jan. 2006. – *Cité pages 101 et 107*.
- [184] L. Marty, a. Iaia, M. Faucher, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier, and a.M. Bonnot. Self-assembled single wall carbon nanotube field effect transistors and AFM tips prepared by hot filament assisted CVD. *Thin Solid Films*, 501(1-2) :299–302, Apr. 2006. – *Cité page 199*.
- [185] R. Maurand. *SQUID à nanotube de carbone : Jonction Josephson à boîte quantique* ., PhD thesis, Université de Grenoble, 2011. – *Cité page 251*.
- [186] a. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, a. Aouizerat, a. San Miguel, J. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit. Resonant Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Physical Review B*, 72(3) :1–6, July 2005. – *Cité page 206*.



- [187] D. L. Miller, K. D. Kubista, G. M. Rutter, M. Ruan, W. A. de Heer, P. N. First, and J. A. Stroscio. Structural analysis of multilayer graphene via atomic moiré interferometry. *Phys. Rev. B*, 81 :125427, Mar 2010. – Cité page 29.
- [188] P. Mishra and K. P. Jain. Temperature-dependent raman scattering studies in nanocrystalline silicon and finite-size effects. *Phys. Rev. B*, 62 :14790–14795, Dec 2000. – Cité page 173.
- [189] P. Mohanty, G. Zolfagharkhani, S. Kettemann, and P. Fulde. Spin-mechanical device for detection and control of spin current by nanomechanical torque. *Physical Review B*, 70(19) :1–6, Nov. 2004. – Cité page 168.
- [190] T. Mohiuddin, A. Lombardo, R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. Novoselov, A. Geim, and A. Ferrari. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy : G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Physical Review B*, 79(20) :1–8, May 2009. – Cité pages 48, 49, 50 et 51.
- [191] J. Moser, A. Eichler, B. Lassagne, J. Chaste, Y. Tarakanov, J. Kinaret, I. Wilson-Rae, and A. Bachtold. Dissipative and conservative nonlinearity in carbon nanotube and graphene mechanical resonators. *ARXIV*, pages 1–26, Oct. 2011. – Cité pages 51 et 52.
- [192] N. Mounet and N. Marzari. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives. *Physical Review B*, 71(20) :1–14, May 2005. – Cité pages 167 et 168.
- [193] A. Naik, O. Buu, M. D. LaHaye, A. D. Armour, A. A. Clerk, M. P. Blencowe, and K. C. Schwab. Cooling a nanomechanical resonator with quantum back-action. *Nature*, 443(7108) :193–196, 09 2006. – Cité page 146.
- [194] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 320(5881) :1308, June 2008. – Cité pages 7, 8, 65, 66, 78, 79 et 223.
- [195] M. Neek-Amal and F. Peeters. Strain-engineered graphene through a nanostructured substrate. I. Deformations. *Physical Review B*, 85(19) :1–11, May 2012. – Cité page 53.
- [196] M. Neek-Amal and F. Peeters. Strain-engineered graphene through a nanostructured substrate. II. Pseudomagnetic fields. *Physical Review B*, 85(19) :1–6, May 2012. – Cité page 53.
- [197] R. Nemanich and S. Solin. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B*, 20(2), 1979. – Cité page 27.
- [198] G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, H. R. Kim, A. Pachoud, Y. S. Kim, C.-L. Tan, D. Im, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and B. Ozyilmaz. Quasi-periodic nanoripples in graphene grown by chemical vapor deposition and its impact on charge transport. *ACS nano*, 6(2) :1158–64, Feb. 2012. – Cité pages 53, 151 et 215.
- [199] J. Nicolle, D. Machon, P. Poncharal, O. Pierre-Louis, and A. San-Miguel. Pressure-mediated doping in graphene. *Nano letters*, 11(9) :3564–8, Sept. 2011. – Cité page 63.
- [200] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I.V.Grigorieva, and A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666, 2004. – Cité pages 4, 68, 79, 215 et 248.

- [201] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and a. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30) :10451–3, July 2005. – Cited page 79.
- [202] L. O'Connor. Mems : microelectromechanical systems. *Mechanical engineering*, 114(2) :40–47, 1992. – Cited page 150.
- [203] H. Okumura, E. Sakuma, J. H. Lee, H. Mukaida, S. Misawa, K. Endo, and S. Yoshida. Raman scattering of SiC : Application to the identification of heteroepitaxy of SiC polytypes. *Journal of Applied Physics*, 61(3) :1134, 1987. – Cited page 191.
- [204] D. Olego and M. Cardona. Pressure dependence of Raman phonons of Ge and 3C-SiC. *Physical Review B*, 25(2) :1151, 1982. – Cited pages 191, 192, 193 et 194.
- [205] M. Orlita and M. Potemski. Dirac electronic states in graphene systems : optical spectroscopy studies. *Semiconductor Science and Technology*, 25(6) :063001, 2010. – Cited page 65.
- [206] M. Oron-Carl and R. Krupke. Raman Spectroscopic Evidence for Hot-Phonon Generation in Electrically Biased Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 100(12), 2008. – Cited pages 14, 38 et 41.
- [207] A. Pályi, P. Struck, M. Rudner, K. Flensberg, and G. Burkard. Spin-Orbit-Induced Strong Coupling of a Single Spin to a Nanomechanical Resonator. *Physical Review Letters*, 108(20) :1–5, May 2012. – Cited page 221.
- [208] P. Papon and J. Leblond. *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann, 1990. – Cited pages 68, 132 et 249.
- [209] H. Park, J. Park, A. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-c60 transistor. *Nature*, 407 :55–60, 2000. – Cited page 149.
- [210] J. Pawley. *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. J. Pawley, 2006. – Cited page 262.
- [211] H. Peng, C. Chang, S. Aloni, T. Yuzvinsky, and A. Zettl. Ultrahigh Frequency Nanotube Resonators. *Physical Review Letters*, 97(8) :2–5, Aug. 2006. – Cited page 149.
- [212] S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, a. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, and S. Purcell. Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies. *Physical Review B*, 77(16), Apr. 2008. – Cited pages 192 et 193.
- [213] H. Philipp. Optical properties of non-crystalline si, sio, si<sub>2</sub>o<sub>3</sub> and sio<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(8) :1935 – 1945, 1971. – Cited pages 68 et 248.
- [214] H. R. Philipp. Infrared optical properties of graphite. *Physical Review B*, 16(6) :2896–2900, 1977. – Cited page 78.
- [215] S. Philippi, U. Weißker, T. Mühl, A. Leonhardt, and B. Büchner. Room temperature magnetometry of an individual iron filled carbon nanotube acting as nanocantilever. *Journal of Applied Physics*, 110(8) :084319, 2011. – Cited page 149.
- [216] H. O. Pierson. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes : Properties, Processing, and Applications*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1993. – Cited page 168.
- [217] M. a. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, a. Jorio, and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 9(11) :1276–91, Mar. 2007. – Cited page 27.

- [218] V. Pini, J. Tamayo, E. Gil-Santos, D. Ramos, P. Kosaka, H.-D. Tong, C. van Rijn, and M. Calleja. Shedding Light on Axial Stress Effect on Resonance Frequencies of Nanocantilevers. *ACS nano*, (Xx), May 2011. – Cited pages 134 et 170.
- [219] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, a. K. Geim, A. C. Ferrari, and F. Mauri. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature materials*, 6(3) :198–201, Mar. 2007. – Cited pages 14, 45, 46, 95 et 137.
- [220] S. Piscanec, M. Lazzeri, and F. Mauri. Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. *Physical review letters*, page 4, July 2004. – Cited pages 27 et 45.
- [221] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, and F. Mauri. Optical phonons in carbon nanotubes : Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B*, 75(3), 2007. – Cited pages 22, 24, 43, 45 et 201.
- [222] M. Polini and A. MacDonald. Drude weight, plasmon dispersion, and pseudospin response in doped graphene sheets. *Arxiv preprint arXiv :0901.4528*, pages 1–7, 2009. – Cited page 78.
- [223] J. Pomeroy, P. Gkotsis, M. Zhu, G. Leighton, P. Kirby, and M. Kuball. Dynamic Operational Stress Measurement of MEMS Using Time-Resolved Raman Spectroscopy. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 17(6) :1315–1321, Dec. 2008. – Cited pages 176, 177 et 180.
- [224] P. Poncharal, Z. Wang, D. Ugarte, and de Heer WA. Electrostatic deflections and electro-mechanical resonances of carbon nanotubes. *Science (New York, N. Y.)*, 283(5407) :1513–6, Mar. 1999. – Cited pages 5, 7, 67, 149, 186 et 197.
- [225] S. Praver and R. J. Nemanich. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824) :2537–2565, 2004. – Cited page 61.
- [226] P. Puech, A. Anwar, E. Flahaut, D. Dunstan, A. Bassil, and W. Bacsa. Raman G and D band in strongly photoexcited carbon nanotubes. *Physical Review B*, 79(8) :2–5, Feb. 2009. – Cited pages 38 et 41.
- [227] S. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and V. Binh. Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling. *Physical Review Letters*, 89(27) :1–4, Dec. 2002. – Cited pages 5 et 186.
- [228] P. Rabl, P. Cappellaro, M. V. G. Dutt, L. Jiang, J. R. Maze, and M. D. Lukin. Strong magnetic coupling between an electronic spin qubit and a mechanical resonator. *Phys. Rev. B*, 79 :041302, Jan 2009. – Cited page 146.
- [229] P. M. Rafailov, J. Maultzsch, C. Thomsen, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth. Kohn Anomaly and Electron-Phonon Interaction at the K-Derived Point of the Brillouin Zone of Metallic Nanotubes. *Nano Letters*, 9(9) :3343–3348, 2009. – Cited pages 14, 45 et 46.
- [230] G. Rao, M. Freitag, H.-Y. Chiu, R. S. Sundaram, and P. Avouris. Raman and photocurrent imaging of electrical stress-induced p-n junctions in graphene. *ACS Nano*, 5(7) :5848–5854, 2011. – Cited pages 32 et 33.
- [231] N. R. Raravikar, P. Keblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, and P. M. Ajayan. Temperature dependence of radial breathing mode raman frequency of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 66 :235424, Dec 2002. – Cited pages 39 et 42.

- [232] C. a. Regal and K. W. Lehnert. From cavity electromechanics to cavity optomechanics. *Journal of Physics : Conference Series*, 264 :012025, Jan. 2011. – Cité pages 146 et 148.
- [233] S. Reich, H. Jantoljak, and C. Thomsen. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Physical Review B*, 61(20) :R13389–R13392, May 2000. – Cité page 50.
- [234] S. Reich and C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 362(1824) :2271–88, Nov. 2004. – Cité pages 14, 20, 23 et 26.
- [235] S. Reich, C. Thomsen, and K. Maultzsch. *Carbon nanotubes*. WILEY-VCH Verlag, 2004. – Cité pages 13, 14, 15, 17, 18 et 20.
- [236] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9(1) :30–5, Jan. 2009. – Cité page 151.
- [237] A. Reserbat-Plantey, P. Gava, N. Bendiab, and a. M. Saitta. First-principles study of an iron-based molecule grafted on graphene. *EPL (Europhysics Letters)*, 96(5) :57001, Dec. 2011. – Cité pages 114 et 116.
- [238] A. Reserbat-Plantey, L. Marty, O. Arcizet, N. Bendiab, and V. Bouchiat. A local optical probe for measuring motion and stress in a nanoelectromechanical system. *Nature Nanotechnology*, (January) :1–5, Jan. 2012. – Cité page 148.
- [239] H. Richter, Z. Wang, and L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications*, 21(3) :625–629, 1981. – Cité page 195.
- [240] J. T. Robinson, M. Zalalutdinov, J. W. Baldwin, E. S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, and B. H. Houston. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano letters*, 8(10) :3441–5, Oct. 2008. – Cité page 149.
- [241] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, and F. Beltram. The optical visibility of graphene : interference colors of ultrathin graphite on SiO(2). *Nano letters*, 7(9) :2707–10, Sept. 2007. – Cité pages 80 et 81.
- [242] J. R. Rogers. Fringe shifts in multiple-beam Fizeau interferometry. *Journal of the Optical Society of America*, 72(5) :638, May 1982. – Cité page 86.
- [243] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, and B. W. Chui. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy. *Nature*, 430(6997) :329–332, 07 2004. – Cité page 145.
- [244] H. Sadeghian, C.-K. Yang, K. B. Gavan, J. F. L. Goosen, E. W. J. M. van der Drift, H. S. J. van der Zant, A. Bossche, P. J. French, and F. van Keulen. Some considerations of effects-induced errors in resonant cantilevers with the laser deflection method. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(10) :105027, Oct. 2010. – Cité page 170.
- [245] J. Sader. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of applied physics*, 84(1) :64–76, 1998. – Cité page 157.
- [246] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and A. Jorio. Advances in Physics Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3) :37–41, 2011. – Cité pages 13, 15, 18, 20, 21, 26 et 27.

- [247] S. Saito. <http://www.stat.phys.titech.ac.jp/saito/>. *Group webpage*. – *Cité page 19*.
- [248] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustünel, D. Roundy, T. a. Arias, and P. L. McEuen. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature*, 431(7006) :284–7, Sept. 2004. – *Cité pages 5, 146 et 149*.
- [249] H. Scheel, S. Khachadorian, M. Cantoro, A. Colli, A. C. Ferrari, and C. Thomsen. Silicon nanowire optical raman line shapes at cryogenic and elevated temperatures. *physica status solidi*, 245(10) :2090–2093, 2008. – *Cité page 173*.
- [250] A. Schliesser, R. Rivière, G. Anetsberger, O. Arcizet, and T. J. Kippenberg. Resolved Sideband Cooling of a Micromechanical Oscillator. *Nature Physics*, 4(5) :13, Sept. 2007. – *Cité pages 146 et 218*.
- [251] S. Shivaraman, R. a. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman, M. Chandrashekar, J. Park, P. L. McEuen, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and M. G. Spencer. Free-standing epitaxial graphene. *Nano letters*, 9(9) :3100–5, Sept. 2009. – *Cité page 6*.
- [252] V. Singh, B. Irfan, G. Subramanian, H. S. Solanki, S. Sengupta, S. Dubey, A. Kumar, S. Ramakrishnan, and M. M. Deshmukh. Coupling between quantum Hall state and electromechanics in suspended graphene resonator. *Condensed Matter Physics*, pages 1–5, Feb. 2012. – *Cité pages 149 et 156*.
- [253] V. Singh, S. Sengupta, H. S. Solanki, R. Dhall, A. Allain, S. Dhara, P. Pant, and M. M. Deshmukh. Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators. *Nanotechnology*, 21(16) :165204, Apr. 2010. – *Cité pages 6, 69, 149, 167 et 168*.
- [254] A. Siria. *Systemes Nano Electro Mechanique et Interactions à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2010. – *Cité pages 91, 93 et 192*.
- [255] H. S. Skulason, P. E. Gaskell, and T. Szkopek. Optical reflection and transmission properties of exfoliated graphite from a graphene monolayer to several hundred graphene layers. *Nanotechnology*, 21(29) :295709, July 2010. – *Cité pages 8, 65, 78, 79, 83, 138 et 169*.
- [256] S. A. Solin and A. K. Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Phys. Rev. B*, 1 :1687–1698, Feb 1970. – *Cité page 61*.
- [257] D. I. Son, B. W. Kwon, D. H. Park, W.-S. Seo, Y. Yi, B. Angadi, C.-L. Lee, and W. K. Choi. Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes. *Nature nanotechnology*, 7(May) :1–7, May 2012. – *Cité pages 101 et 107*.
- [258] X. Song, M. Oksanen, M. A. Sillanpaa, H. G. Craighead, J. M. Parpia, and P. J. Hakonen. Stamp transferred suspended graphene mechanical resonators for radio-frequency electrical readout. *Nano letters*, Dec. 2011. – *Cité page 6*.
- [259] C. Srinivasan. The blackest black material from carbon nanotubes. *Current Science*, 94(8) :974, 2008. – *Cité pages 65 et 66*.
- [260] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz. Raman imaging of doping domains in graphene on SiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 91(24) :241907, Sept. 2007. – *Cité pages 32, 33, 45, 46, 112 et 215*.
- [261] G. a. Steele, a. K. Hüttel, B. Witkamp, M. Poot, H. B. Meerwaldt, L. P. Kouwenhoven, and H. S. J. van der Zant. Strong coupling between single-electron tunneling and nanomechanical

- motion. *Science (New York, N.Y.)*, 325(5944) :1103–7, Aug. 2009. – Cité pages 5, 67, 145, 149 et 185.
- [262] M. Steiner, M. Freitag, V. Perebeinos, J. C. Tsang, J. P. Small, M. Kinoshita, D. Yuan, J. Liu, and P. Avouris. Phonon populations and electrical power dissipation in carbon nanotube transistors. *Nature nanotechnology*, 4(5) :320–4, May 2009. – Cité pages 14, 38, 41 et 43.
- [263] E. Stolyarova, D. Stolyarov, K. Bolotin, S. Ryu, L. Liu, K. T. Rim, M. Klima, M. Hybertsen, I. Pogorelsky, I. Pavlishin, K. Kusche, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, V. Yakimenko, and G. Flynn. Observation of graphene bubbles and effective mass transport under graphene films. *Nano Letters*, 9(1) :332–337, 2009. – Cité pages 68 et 249.
- [264] H. Sun, Z. Tang, J. Chen, and G. Li. Polarized raman spectra of single-wall carbon nanotubes mono-dispersed in channels of alpo4-5 single crystals. *Solid State Communications*, 109(6) :365 – 369, 1999. – Cité page 19.
- [265] K. Svoboda and S. M. Block. Biological applications of optical forces. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 23(1) :247–285, 1994. – Cité page 170.
- [266] P. Tan, Y. Deng, Q. Zhao, and W. Cheng. The intrinsic temperature effect of the Raman spectra of graphite. *Applied Physics Letters*, 74(13) :1818, 1999. – Cité pages 39, 132 et 153.
- [267] P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, a. Lombardo, and a. C. Ferrari. The shear mode of multilayer graphene. *Nature Materials*, 11(February) :294–300, Feb. 2012. – Cité pages 23 et 27.
- [268] J. D. Teufel, T. Donner, D. Li, J. W. Harlow, M. S. Allman, K. Cicak, A. J. Sirois, J. D. Whittaker, K. W. Lehnert, and R. W. Simmonds. Sideband cooling of micromechanical motion to the quantum ground state. *Nature*, 475(7356) :359–363, 07 2011. – Cité page 220.
- [269] C. Thomsen and S. Reich. Double resonant raman scattering in graphite. *Physical review letters*, 85(24) :5214–7, Dec. 2000. – Cité pages 20 et 26.
- [270] H. Tomori, A. Kanda, H. Goto, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, and D. Tsuya. Introducing nonuniform strain to graphene using dielectric nanopillars. *Applied Physics Express*, 4(7) :075102, 2011. – Cité page 53.
- [271] J. M. Tour, J. L. Bahr, and J. Yang. Us patent : Process for derivatizing carbon nanotubes with diazonium species, 2002. – Cité page 221.
- [272] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381(6584) :678–680, 06 1996. – Cité pages 5 et 209.
- [273] J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, and P. Avouris. Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 2(11) :725–30, Nov. 2007. – Cité page 45.
- [274] G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Galiotis. Subjecting a graphene monolayer to tension and compression. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 5(21) :2397–402, Nov. 2009. – Cité page 51.
- [275] F. Tuinstra and J. Koenig. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3) :1126, 1970. – Cité pages 13, 17, 20, 25 et 34.

- [276] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nature materials*, 10(7) :502–6, July 2011. – *Cité pages 101, 107 et 108.*
- [277] K. Usami, a. Naesby, T. Bagci, B. Melholt Nielsen, J. Liu, S. Stobbe, P. Lodahl, and E. S. Polzik. Optical cavity cooling of mechanical modes of a semiconductor nanomembrane. *Nature Physics*, 8(2) :168–172, Jan. 2012. – *Cité page 146.*
- [278] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene : Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84(3) :1–25, July 2011. – *Cité pages 20 et 27.*
- [279] W. J. Venstra, H. J. R. Westra, K. B. Gavan, and H. S. J. van der Zant. Magnetomotive drive and detection of clamped-clamped mechanical resonators in water. *Applied Physics Letters*, 95(26) :263103, Jan. 2009. – *Cité page 146.*
- [280] S. S. Verbridge, L. M. Bellan, J. M. Parpia, and H. G. Craighead. Optically driven resonance of nanoscale flexural oscillators in liquid. *Nano letters*, 6(9) :2109–14, Sept. 2006. – *Cité page 186.*
- [281] S. S. Verbridge, J. M. Parpia, R. B. Reichenbach, L. M. Bellan, and H. G. Craighead. High quality factor resonance at room temperature with nanostrings under high tensile stress. *Journal of Applied Physics*, 99(12) :124304, 2006. – *Cité pages 6 et 145.*
- [282] R. Vidano and D. Fischbach. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State*, pages 1–4, 1981. – *Cité pages 20, 25 et 27.*
- [283] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 488(7411) :357–360, 08 2012. – *Cité page 108.*
- [284] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, and Y. R. Shen. Gate-variable optical transitions in graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 320(5873) :206–9, Apr. 2008. – *Cité page 223.*
- [285] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 8(1) :323–7, Jan. 2008. – *Cité page 215.*
- [286] Y. Y. Wang, Z. H. Ni, Z. X. Shen, H. M. Wang, and Y. H. Wu. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Applied Physics Letters*, 92(4) :043121, 2008. – *Cité page 104.*
- [287] O. Wiener. Stehende lichtwellen und die schwingungsrichtung polarisierten lichtetes. *Annalen der Physik*, 276(6) :203–243, 1890. – *Cité pages 1 et 83.*
- [288] B. Witkamp, M. Poot, V. D. Zant, and H. S. J. Bending-mode vibration of a suspended nanotube resonator. *Nano Letters*, 6(12) :2904–2908, 2006. – *Cité page 149.*
- [289] G. Wu, J. Zhou, and J. Dong. Raman modes of the deformed single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(11) :115411, Sept. 2005. – *Cité pages 206 et 211.*
- [290] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Sfeir, L. Brus, J. Hone, and T. Heinz. Variable Electron-Phonon Coupling in Isolated Metallic Carbon Nanotubes Observed by Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 99(2), 2007. – *Cité pages 43 et 47.*

- [291] Y. Xu, C. Chen, V. V. Deshpande, F. a. DiRenno, A. Gondarenko, D. B. Heinz, S. Liu, P. Kim, and J. Hone. Radio frequency electrical transduction of graphene mechanical resonators. *Applied Physics Letters*, 97(24) :243111, 2010. – Cité pages 6 et 149.
- [292] M. Yamamoto, O. Pierre-louis, J. Huang, and M. S. Fuhrer. Princess and the Pea at the nanoscale : Wrinkling and unbinding of graphene on nanoparticles. *arXiv :1201.5667v1*, 2012. – Cité page 60.
- [293] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk. Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene. *Physical Review Letters*, 98(16), Apr. 2007. – Cité pages 14, 40, 45, 46, 112, 113 et 174.
- [294] L. Yang and J. Han. Electronic structure of deformed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :154–157, Jul 2000. – Cité page 50.
- [295] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J. Choi, B. Park, Y. Cha, Y. Kim, and H. Cheong. Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si. *Physical Review B*, 80(12) :1–6, Sept. 2009. – Cité page 104.
- [296] Y. Yuasa, A. Yoshinaka, T. Arie, and S. Akita. Visualization of Vibrating Cantilevered Multilayer Graphene Mechanical Oscillator. *Applied Physics Express*, 4(11) :115103, Oct. 2011. – Cité pages 7, 162 et 217.
- [297] H. Yugami, S. Nakashima, A. Mitsuishi, A. Uemoto, M. Shigeta, K. Furukawa, A. Suzuki, and S. Nakajima. Characterization of the free-carrier concentrations in doped  $\beta$ -SiC crystals by Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 61(1) :354, 1987. – Cité page 191.
- [298] A. M. V. D. Zande, R. a. Barton, J. S. Alden, C. S. Ruiz-Vargas, W. S. Whitney, P. H. Q. Pham, J. Park, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen. Large-Scale Arrays of Single-Layer Graphene Resonators. *Nano Letters*, page 101116125413000, Nov. 2010. – Cité pages 6 et 149.
- [299] M. Zdrojek, M. Esplandiu, A. Barreiro, and A. Bachtold. Electron Counting Spectroscopy of CdSe Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 102(22) :1–4, June 2009. – Cité page 101.
- [300] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, 438(7065) :201–4, Nov. 2005. – Cité pages 4, 79 et 215.
- [301] H. Zhou, C. Qiu, F. Yu, H. Yang, M. Chen, L. Hu, Y. Guo, and L. Sun. Raman scattering of monolayer graphene : the temperature and oxygen doping effects. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(18) :185404, 2011. – Cité page 174.





## Annexe A

# Fabrication des échantillons

### A.1 Membranes suspendues de graphène multicouche

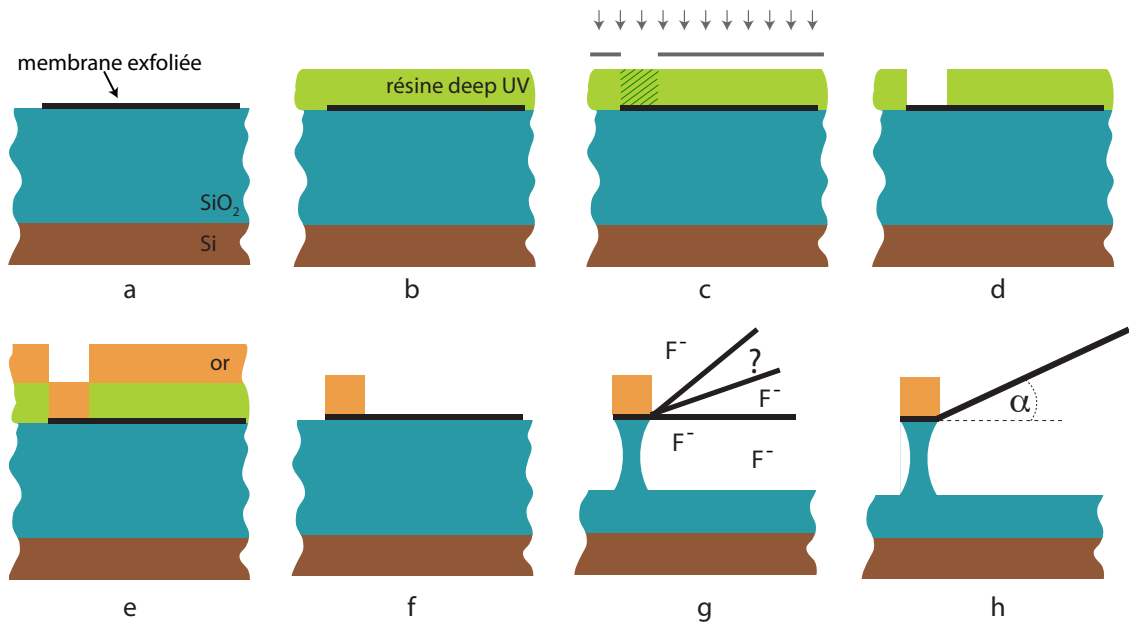


FIGURE A.5: *Etapes de fabrication d'une membrane suspendue de graphène multicouche.* **a** : Exfoliation mécanique de graphite Kish. Déposition des membranes de graphène (simple ou multi-couche). **b** : dépôt de la résine optique deep UV. **c** : Insolation du motif. **d** : développement du motif insolé. **e** : dépôt de 50 nm d'or. **f** Echantillon après « lift-off ». **g** : gravure de la silice par attaque acide. **h** : après séchage supercritique, les membranes prises en étau sous les électrodes d'or sont suspendues au dessus du substrat.

### A.1.1 Exfoliation micro-mécanique

La première étape consiste à déposer des feuillets de graphène sur un substrat de silicium (cf. figure A.5 a). Ce substrat (2 pouces) est composé de silicium dégénéré en phosphore afin d'être métallique. Une oxydation contrôlée de sa surface permet de faire croître 280 nm de silice  $\text{SiO}_2$  sur la face supérieure. Cette couche diélectrique réfléchit 5% de la lumière visible alors que son absorption dans le visible est faible ( $< 1\%$ ) [213]. La face métallique sert de contact pour une électrode de grille arrière. Cette partie métallique agit comme un miroir sombre. Le dépôt des feuillets de graphène est réalisé par exfoliation mécanique [200] (méthode du « ruban de scotch ») d'un échantillon de graphite Kish<sup>1</sup>. Cette méthode consiste à déposer un flocon de graphite ( $< 10 \text{ mm}^2$ ) au centre d'un ruban de scotch ( $\sim 10 \text{ cm}$ ), puis de replier ce dernier en décalé plusieurs fois afin d'obtenir une zone de scotch avec une légère marque grise (voir par exemple les vidéos du groupe de Barbaros Ozyilmaz (Singapour) <http://www.youtube.com/watch?v=rphiCdR68TE>). On appose ensuite cette zone sur le substrat. La densité de graphène mono-couche déposé est d'environ une feuille/ $\text{cm}^2$ , ce qui est dix fois plus faible que la densité de graphène multi-feuillets ( $\sim 10\text{-}100$  couches).

### A.1.2 Lithographie

On dessine ensuite un motif d'électrodes réalisé lithographie DUV (deep ultra violet) (cf. A.6). Le masque utilisé consiste en 37 électrodes radialement orientées. On dépose sur le substrat une couche de résine « deep-UV » positive à l'aide d'une tournette (cf. figure A.5 b). Le recuit est réalisé sur une plaque chauffante portée à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 minute. L'insolation DUV du motif est réalisée avec un aligneur MJB3 pendant 20 s avec une puissance de  $0.12 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (cf. figure A.5 c). Le développement (cf. figure A.5 d) consiste en un bain de LDD26W pendant 30s. L'échantillon est ensuite placé dans un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons, afin de déposer 50 nm d'or (cf. figure A.5 e). Le délaquage (« lift-off ») permettant d'enlever la résine restante et le métal déposé dessus, consiste en un bain d'acétone, suivi par un rinçage à l'éthanol et l'isopropylalcool (IPA) (cf. figure A.5 f).

### A.1.3 Gravure

La troisième étape est la gravure d'environ 100 nm de silice par attaque acide (cf. figure A.5 g). L'échantillon est immergé pendant 10 à 30 s dans une solution tamponnée d'acide fluorhydrique (1 :3 HF/ $\text{NH}_4\text{F}$ ). Cette étape demande de prendre un maximum de précautions (hôte à flux laminaire, masque, gants et équipement pour manipulation de l'acide). Les contenants utilisés sont en Téflon, afin d'éviter toute altération de la verrerie. Les membranes de graphène (simple ou multi-couches) qui sont coincées sous une électrode d'or seront suspendues à l'issue de cette phase de gravure. Cette étape de gravure conduit à une sur-gravure de la silice sous les électrodes

---

1. Le graphite Kish est un produit dérivé de l'industrie métallurgique. Ce matériau très coûteux (autour de 1000 \$/g pour <https://graphene-supermarket.com/>) est constitué de graphite pyrolytique avec une dispersion angulaire interplans inférieure à  $1^\circ$ .

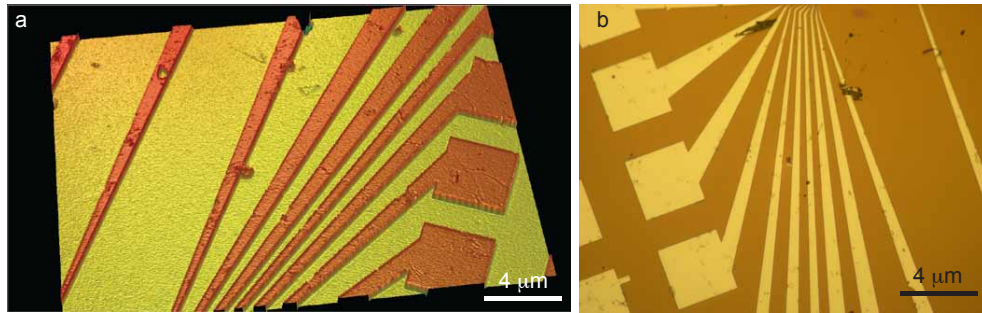


FIGURE A.6: *Motif d'électrodes sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub>. a : micrographie en fausses couleurs obtenue par profilométrie optique du motif d'électrodes d'or déposé sur la puce. b : image au microscope optique du même motif d'électrodes.*

d'or. C'est pourquoi les électrodes d'or les plus fines se décollent pour des temps de gravure assez importants. A cause d'un mouillage très bon entre l'acide fluorhydrique et le graphène, la gravure de la silice est plus rapide sous les membranes de graphène que sous les électrodes d'or [263].

A l'issue de cette étape de gravure, on procède à un rinçage dans différents bains d'eau distillée (premier bain : 10 s dans 500 mL, second bain : 1 min dans 500 mL). Un point important est de garder l'échantillon en phase liquide à chaque instant pour éviter que les forces dipolaires ne fassent écrouler les structures suspendues. Pour cela, on utilise une simple pipette en plastique, dont la poire est coupée en biseau de façon à former une petite cuillère qui permettra de garder l'échantillon en phase liquide pendant les phases de gravure et de rinçage.

#### A.1.4 Séchage

La dernière étape est le séchage de l'échantillon qui consiste à extraire le liquide (eau) pour le remplacer par du gaz (air) sans changer la structure du dispositif suspendu. Lors d'une transition liquide-gaz, les forces de tension de surface s'exerçant sur un solide ayant un fort rapport volume/surface (par exemple : une membrane de graphène) deviennent importantes. Un séchage thermique risque alors d'entraîner l'effondrement de dispositifs suspendus. Pour parer à cet inconvénient, nous utilisons un sécheur supercritique : l'eau est progressivement remplacée par du dioxyde de carbone liquide (CO<sub>2</sub>), puis en modifiant les paramètres thermodynamiques (P,T) du CO<sub>2</sub> liquide, l'état thermodynamique contourne le point critique du CO<sub>2</sub>. L'état liquide est ainsi remplacé par l'état gazeux sans coexistence des deux états puisqu'il n'y a pas de transition de phase liquide-gaz [208]. Ce séchage permet d'éviter l'effondrement de la membrane suspendue de graphène multi-couches. Cette étape de séchage décolle également les membranes, formant un angle  $\alpha$  avec la surface du substrat (cf. figure A.5 g). La puce est collée sur un porte échantillon (cf. fig A.7) avec de la laque d'argent qui assure un bon contact électronique avec la contre électrode arrière de silicium. On soude ensuite les électrodes connectant les échantillons repérés par microscopie optique (cf. partie 2.2). Cette étape de soudure est réalisée par micro-soudure ultrasonique de fils d'argent. La puissance des ultrasons doit être maintenue minimale pour éviter toute fracture

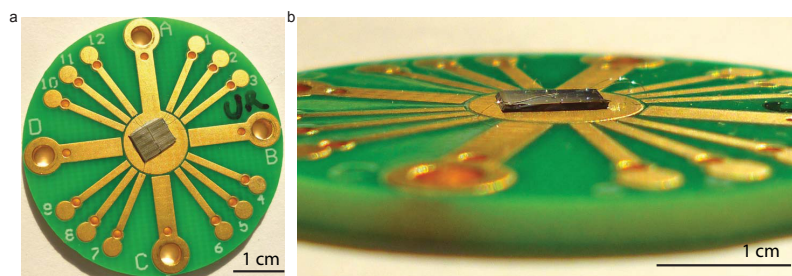


FIGURE A.7: *Porte-échantillon.* **a** : vue de dessus. Le diamètre du porte échantillon est de 1 pouce. Au centre, est collée la puce. **b** : vue de profil. On voit les fils microsoudés à l'échantillon.

de l'oxyde lors de la soudure.

## A.2 Graphène déposé sur un réseau de nano-piliers de $\text{SiO}_2$

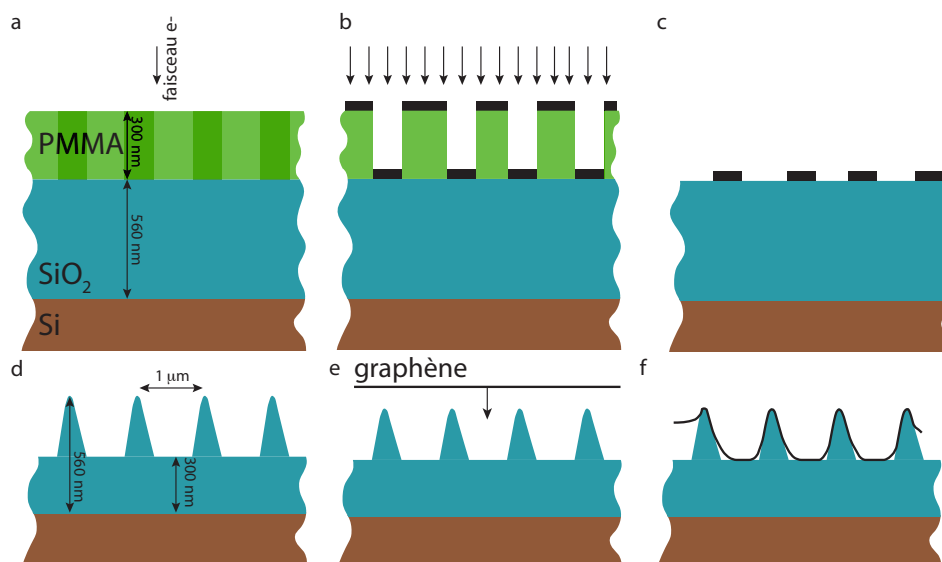


FIGURE A.8: *Processus de fabrication d'un échantillon de graphène déposé sur un réseau de nano-piliers de silice.* **a** : Lithographie électronique de la position des piliers. **b** : Déposition de 50 nm de Ni ou Au. **c** : attaque plasma (RIE etching :  $\text{SF}_6/\text{CHF}_3$ ). **d** : dissolution du métal par attaque acide ( $\text{HNO}_3$ ) pour obtenir le réseau de nano-piliers. **e** : transfert de graphène synthétisé par CVD à l'aide d'une résine de transfert (PMMA). **f** : échantillon final.

## A.3 Transistor à nanotube de carbone

Le procédé de fabrication des transistors-CNT s'articule en trois étapes : i) dépôt d'électrodes d'aménées (lithographie optique), ii) dépôt des nanotubes (ou croissance dans le cas de la CVD)

et iii) dépôt d'électrodes de contact (lithographie électronique). Le détail de ces différentes étapes est résumée aux figures A.9, A.11 et A.10 (pour plus de détail, voir référence [185]).

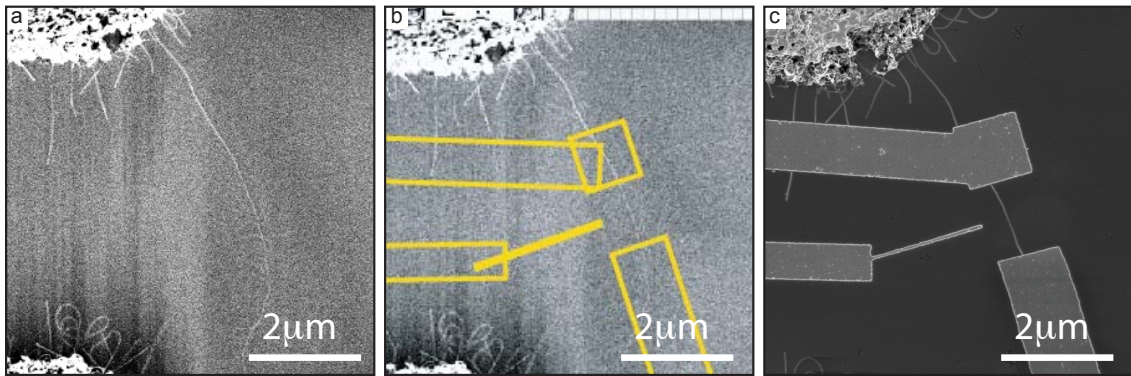


FIGURE A.9: **Dessin des électrodes.** Micrographies MEB d'un nanotube de carbone synthétisé par CVD (plot catalyseur en haut de l'image) prise avant le dépôt des électrodes (a), pendant la phase de dessin des électrodes (b), et après dépôt des électrodes de palladium (c). Le repérage des CNT est réalisée par imagerie MEB (600V, en passant le moins longtemps possible sur la zone où les CNT sont déposés). Le dessin des électrodes est réalisé avec le logiciel de dessin vectoriel Adobe Illustrator ©. Les électrodes de contact en palladium sont déposées via lithographie électronique.

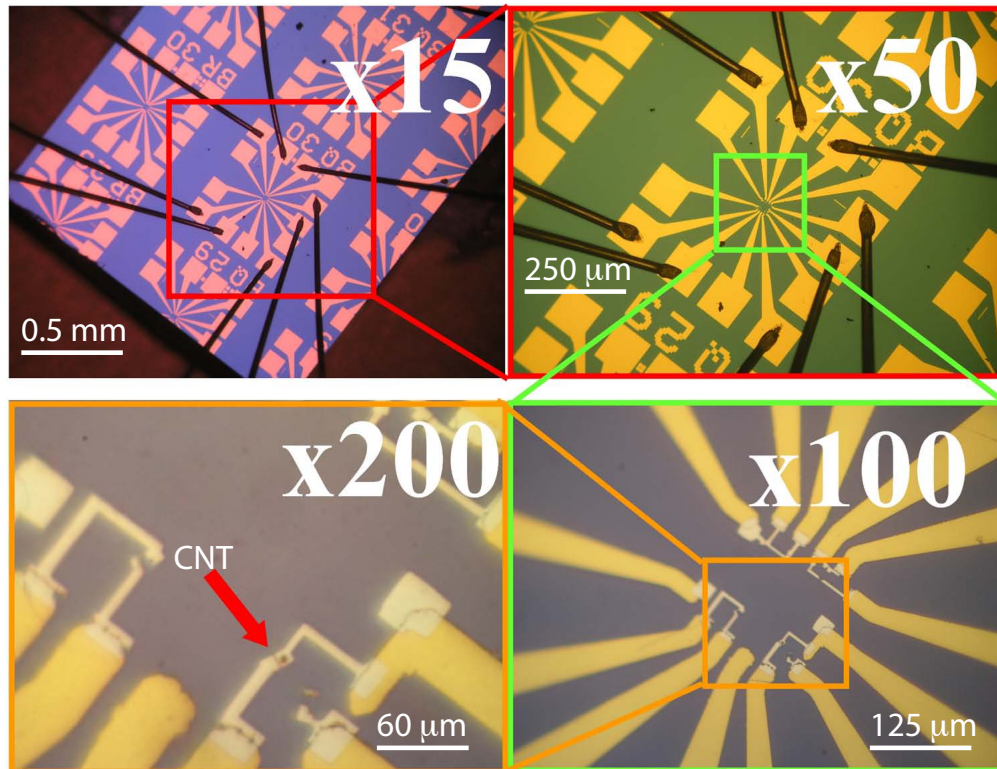


FIGURE A.10: *Echantillon micro-soudé*. Série d'images prises au microscope (différents grossissements) de la puce comportant 6 motifs d'électrodes déposées par lithographie optique. Sur les deux premiers clichés, on voit nettement les fils de micro-soudure. Sur les deux derniers clichés, on remarque la différence de couleur des électrodes Ti/Au (lithographie optique) et des électrodes de contact Pd (lithographie électronique).

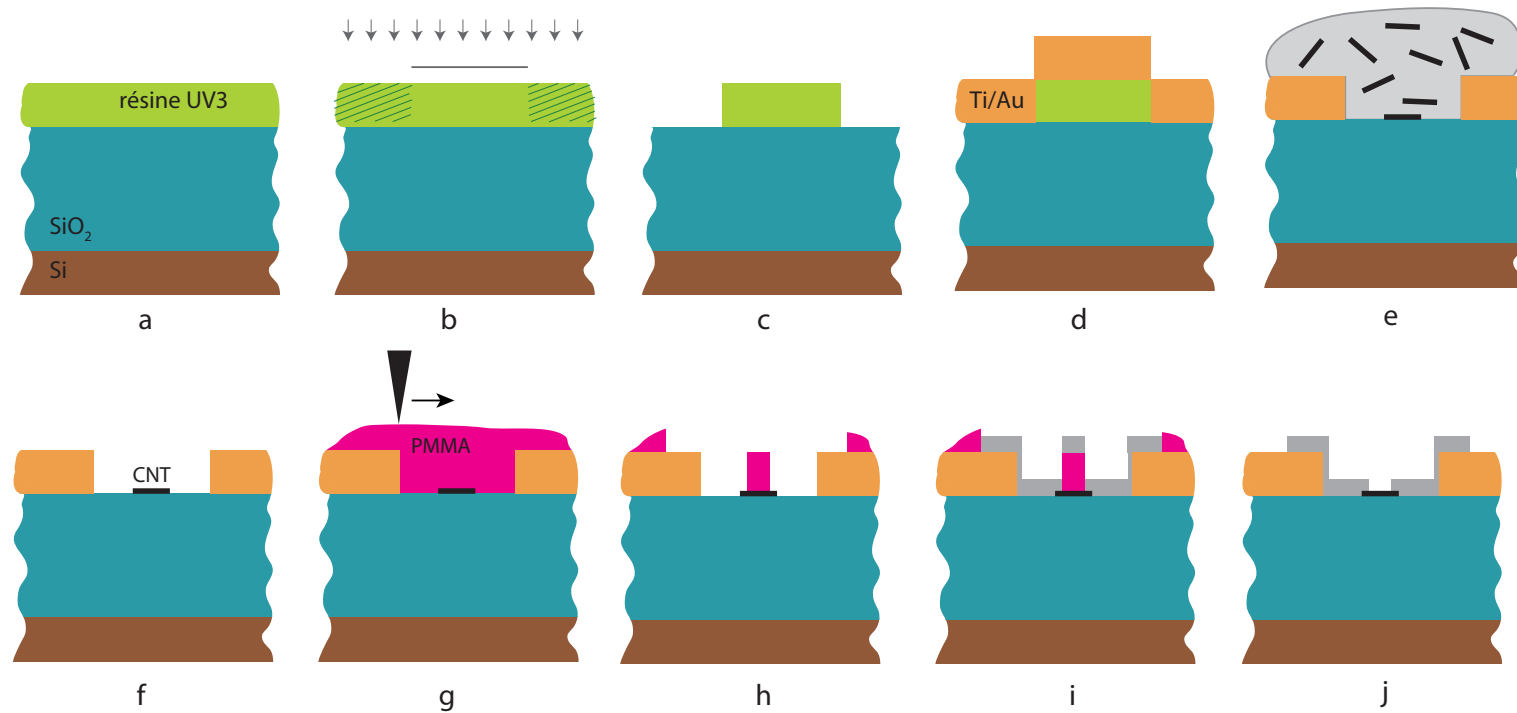


FIGURE A.11: **Fabrication des échantillons de transistor à nanotube.** **a** : Dépôt de résine UV3 à la tournette ( $30\text{s}$ ,  $4000\text{ tr. min}^{-1}$ ), puis recuit  $1\text{ min}$  à  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . **b** : Insolation des motifs  $17\text{ s}$  à  $0.12\text{ mW.cm}^{-2}$  puis recuit  $1\text{ min}$  à  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . **c** : Développement LDD26W  $25\text{s}$  suivi d'un rinçage à l'eau DI et séchage au pistolet à azote. Elimination des résidus de résine au plasma oxygène (RES  $15\text{s}$ ). **d** : dépôt métallique bicouche Ti/Au ( $20\text{ nm}$  Ti en couche d'accroche puis  $100\text{ nm}$  d'or) dans un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons. Lift-off acétone pendant  $30\text{s}$ . **e** : Dépôt de nanotube (sauf dans le cas de la CVD où les CNT sont synthétisés *in situ*) en suspension dans du dichlorométhane (DCE) ( $C_{\text{CNT}} \sim 0.1\text{ mg.ml}^{-1}$ , mélangé par sonication douce dans un bain US). Le dépôt consiste à déposer une goutte sur l'échantillon tournant à  $6000\text{ tr.min}^{-1}$ . Ceci favorise une orientation radiale des nanotubes. Rinçage IPA puis séchage  $\text{N}_2$ . **f** : Dépôt de résine PMMA 2% ( $60\text{s}$ ,  $2000\text{ tr. min}^{-1}$ ), puis recuit ( $2\text{ min}$   $180\text{ }^\circ\text{C}$ ). Insolation électronique (MEB LEO, dose  $200\text{ }\mu\text{C.cm}^{-2}$ ). **g** : Développement MIBK-IPA 1 :3 ( $30\text{ s}$ ), rinçage IPA, séchage  $\text{N}_2$ . Dépôt de  $50\text{ nm}$  de palladium à  $0.7\text{ nm.s}^{-1}$  (rapide) dans un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons. **h** : Lift-off dans un bain d'acétone à  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Rinçage éthanol, puis IPA. Séchage au pistolet à azote puis microsoudure de l'échantillon.





## Annexe B

# Mesures complémentaires

### B.1 Chapitre 1

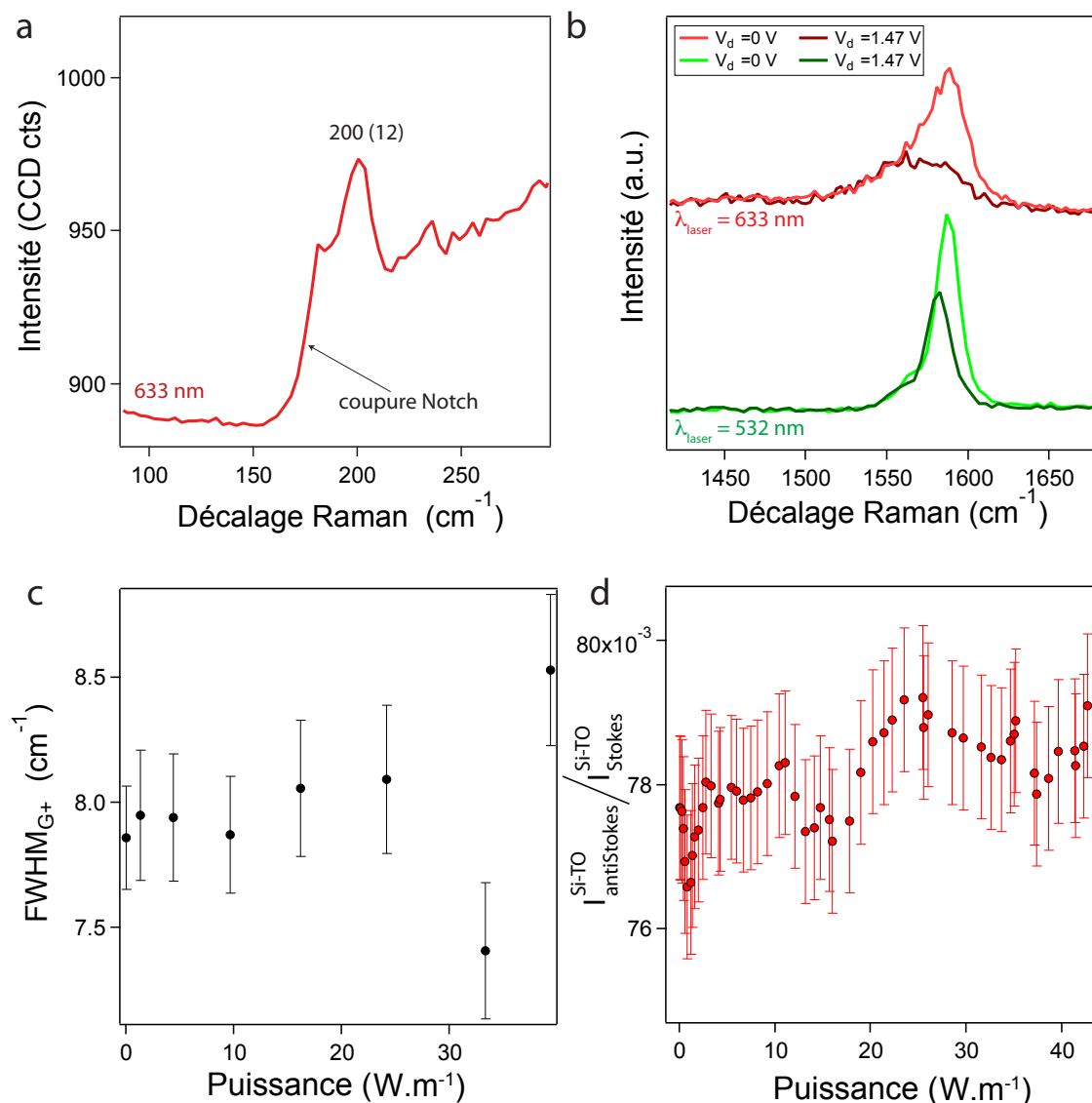


FIGURE B.12: *Spectre Raman du faisceau de nanotube présenté au §1.4.3 Spectre Raman de la bande RBM (a) G (b), pour deux excitations laser différentes (pas de mode RBM détecté à 532 nm). Dans l'encart b, sont représentés les spectres pour deux tensions de polarisation  $V_d$ . c : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande  $G^+$  en fonction de la puissance électrique dissipée dans le transistor à nanotube. d : Rapport des intensités Raman anti-Stokes et Stokes pour le phonon TO du silicium ( $521 \text{ cm}^{-1}$ ), en fonction de la puissance électrique dissipée. Le laser est positionné sur le nanotube, mais enregistre aussi la réponse du substrat sous-jacent. La légère augmentation de ce rapport avec la puissance dissipée (plus marquée pour d'autres expériences) traduit la dissipation de chaleur du nanotube au substrat.*

## B.2 Chapitre 3

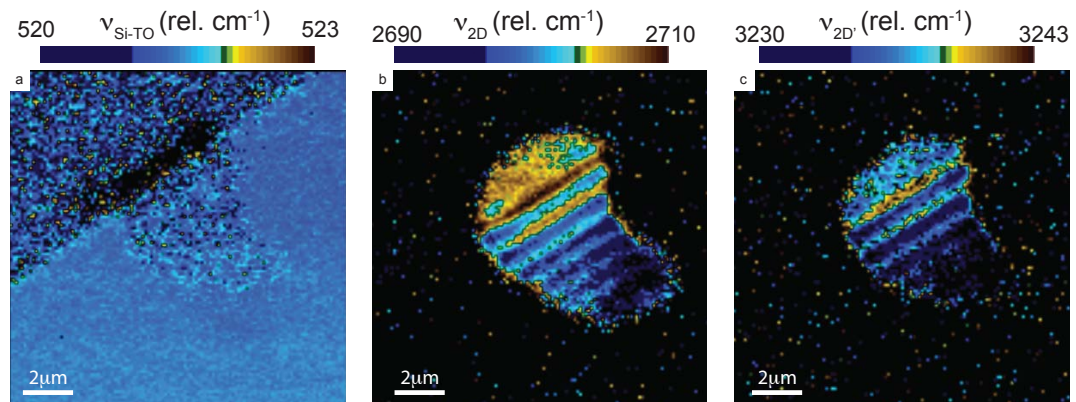


FIGURE B.13: *Cartographies Raman d'une cavité optique à base de graphène à forte puissance.* Cartographies de la fréquence des bandes Raman Silicium-TO (a), 2D (b) et 2D' (c). La fréquence des modes associés à la membrane de graphène multicouche est modulées spatialement (cf. §3.3), indiquant un effet thermique dû à l'absorption du laser. La fréquence du phonon associé au silicium reste constante, confirmant l'hypothèse que les effets thermiques sont particulièrement ressentis par la membrane suspendue.

## B.3 Chapitre 5

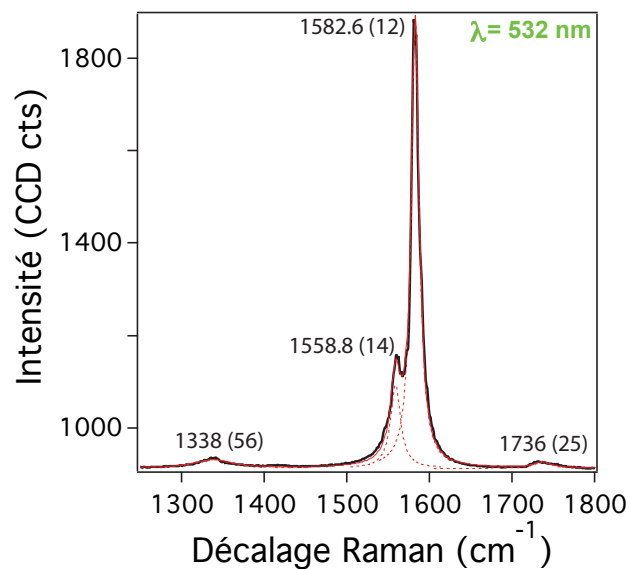


FIGURE B.14: *Spectre Raman du nanotube suspendu présenté à la figure 5.6.* Spectre de la bande G, pour un laser de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm.



## Annexe C

# Illustration géométrique du critère de Brossel

Au deuxième chapitre nous avons introduit le critère de Brossel (équation (2.25)) qui est une conséquence directe de la géométrie en coin d'air de la cavité optique décrite dans cette thèse. Le critère de Brossel relie le nombre maximal  $p$  de réflexions (ou ordre d'interférence) opérées par le faisceau dans la cavité avant d'être collecté par l'objectif (cf. figure C.15 **b**). Pour qu'il y ait interférence, il faut que la distance  $L_p$  entre le point d'impact du faisceau incident et le faisceau  $2p$  fois réfléchi soit de l'ordre de  $\lambda/2$ . Or, dans le cas d'un coin d'air, les réflexions successives vont dévier le faisceau de façon à ce qu'il ne se retrouve pas à la même position sur la membrane que le faisceau incident (cf. figure C.15). En incidence normale, le premier faisceau réfléchi marche sur ses pas et repasse au même point sur la membrane que le faisceau incident :  $L_0 = 0$ . Si ce faisceau est de nouveau réfléchi sur la membrane, d'après les lois de Descartes, il est dévié car il arrive sur la membrane avec un angle  $\alpha$  par rapport à la normale. Après réflexion sur le substrat, le faisceau frappe la membrane de graphène à une distance de la position du faisceau incident

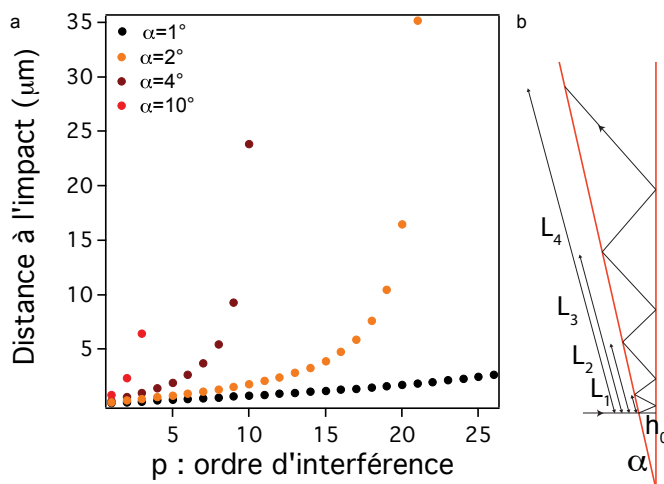


FIGURE C.15: **a** : Evolution de la distance  $L_p$  pour différents angles  $\alpha$  avec  $h_0 = 1\mu\text{m}$ . **b** : Schéma d'un faisceau lumineux réfléchi dans un coin d'air.

$L_1 = \frac{h_0 \tan(4\alpha)}{\cos(2\alpha)[\cos(\alpha) + \sin(\alpha) \tan(4\alpha)]}$ . On peut montrer que  $L_p$  s'écrit :

$$L_p = \frac{(h_0 + L_{p-1} \sin \alpha) \tan(4p\alpha)}{\cos(2p\alpha) [\cos((2p-1)\alpha) + \sin((2p-1)\alpha) \tan(4p\alpha)]} \quad (\text{C.1})$$

L'évolution de  $L_p$  est présentée à la figure C.15 **a** pour différents angles  $\alpha$ . Quand  $\alpha$  augmente, le faisceau réfléchi est rapidement dévié de façon à se réfléchir sur la membrane à une distance  $L_p \rightarrow \infty$ , ce qui limite la finesse de la cavité car ce faisceau dévié à l'infini ne pourra pas interférer avec le faisceau incident.

## Annexe D

# Microscopie confocale et fabrication d'une enceinte à vide

### Dispositif et principe

Un aspect majeur du dispositif expérimental utilisé est la confocalité du microscope utilisé pour faire des mesures en réflexion ou en spectroscopie Raman. En microscopie confocale, une source ponctuelle est focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. L'extension spatiale du point focal est déterminée par la longueur d'onde de l'onde lumineuse et la qualité de la formation de l'image. Le point image est ensuite focalisé sur une petite ouverture (trou d'épingle ou « pinhole ») au travers du même objectif de microscope (cas en réflexion). Le trou d'épingle est situé en face d'un photo-détecteur et son diamètre est choisi de façon à ce que seule la partie centrale du point focal puisse passer, comme illustré à la figure D.16. Un montage confocal offre plusieurs avantages :

- Il est possible de faire de l'imagerie en trois dimensions en déplaçant l'échantillon. Cet aspect sera discuté dans la partie §2.2.3.

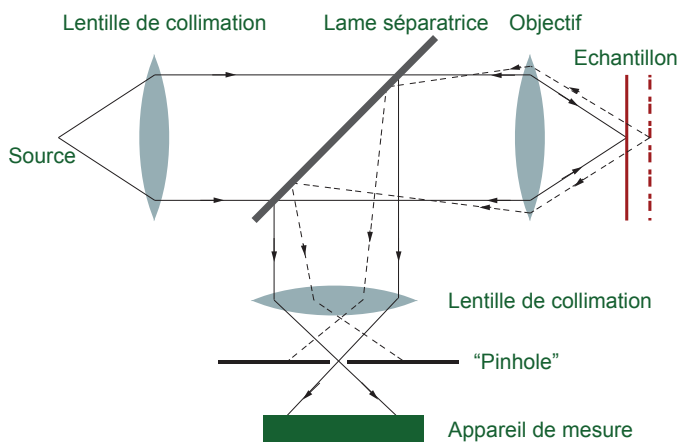


FIGURE D.16: *Schéma de principe d'un microscope optique confocal. Seuls les rayons lumineux focalisés au plan focal d'étude (ligne rouge continue) pourront passer le trou d'épingle. Cela définit un unique plan focal.*



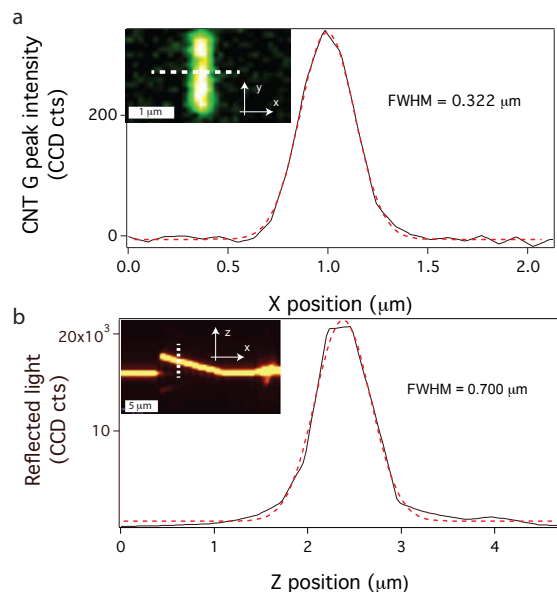


FIGURE D.17: *Détermination expérimentale de la limite de résolution latérale et verticale.* **a** : cartographie dans le plan  $(x,y)$  de l'intensité de la bande Raman G d'un nanotube de carbone. Le profil gaussien d'intensité indique la résolution latérale. **b** : cartographie dans le plan  $(x,z)$  de l'intensité lumineuse réfléchie à 532 nm d'une membrane suspendue de graphène multicouche. Le profil gaussien de la coupe en intensité conduit à la résolution verticale.

- Seule la lumière réfléchie sur le plan focal est détectée. Le contraste de l'image formée est alors plus important qu'en microscopie classique<sup>1</sup>.
- Pour un objectif de microscope 100x d'ouverture numérique  $NA = 0.9$  illuminé par une lumière monochromatique  $\lambda = 532\text{nm}$ , la résolution latérale est définie par le critère de Rayleigh  $\gamma = \frac{0.61\lambda}{NA} \sim 340\text{nm}$  [45]. En microscopie confocale, la résolution latérale de la tache laser est améliorée d'un facteur  $\sqrt{2}$  par rapport à la microscopie classique [210]. Nous avons mesuré la résolution latérale du microscope en réalisant un cartographie sur un objet infiniment fin (un nanotube de carbone : 1 nm) (cf. figure D.17 a).
- La profondeur selon l'axe optique de la tache laser est d'environ 700 nm ( $NA = 0.9$ , 100x,  $\lambda = 532\text{nm}$ ). La détermination de la résolution verticale a été mesurée expérimentalement en cartographiant une membrane de graphène multicouche de 30 nm d'épaisseur (cf. figure D.17 b).

Le microscope utilisé est présenté à la figure D.18. Deux remarques concernant ce montage : i) le « pinhole » est réalisé par le diamètre de la fibre optique multimodes utilisée pour collecter la lumière (diamètre de 50  $\mu\text{m}$ ), ii) les composants optiques (filtres, lentilles) sont situés dans des boîtes qui s'encastrent sur la colonne du microscope par un système en queue d'aronde.

1. En spectroscopie Raman, nous verrons que cet aspect permet également de réduire la fluorescence.

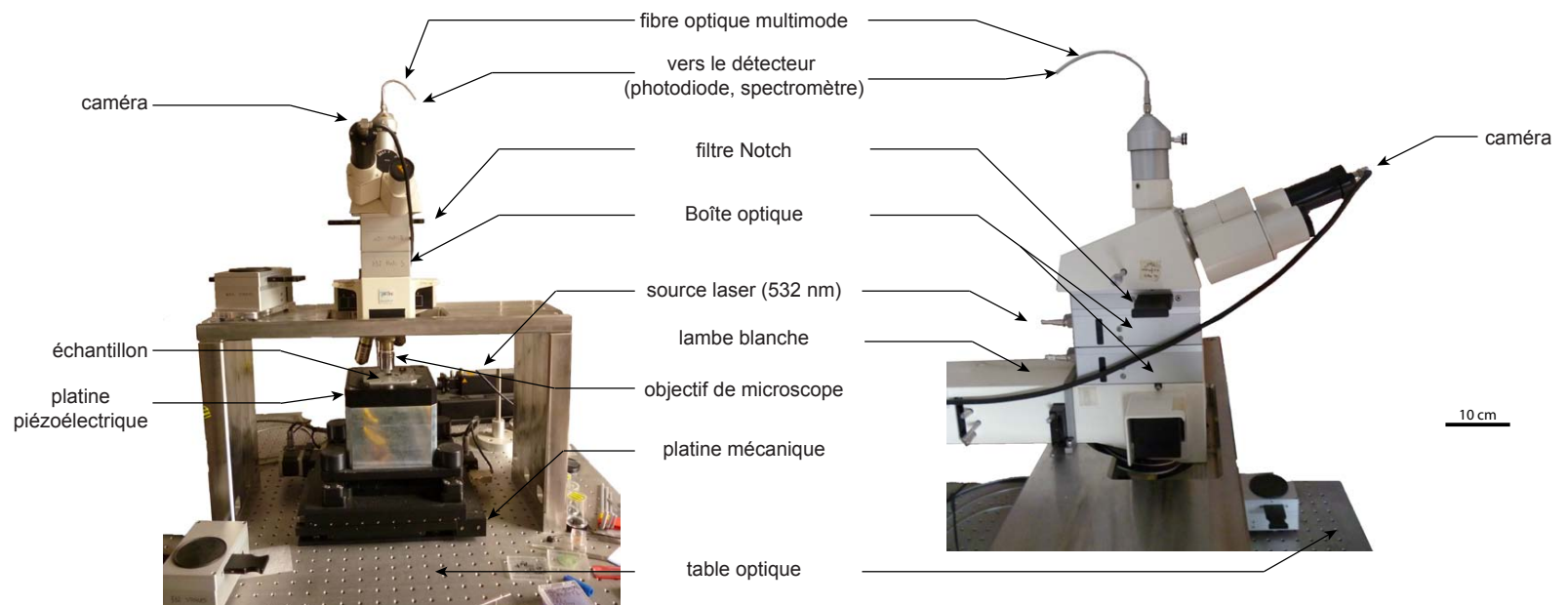


FIGURE D.18: *Microscope - spectromètre Raman WITec alpha 500. Vue de face et de profil du microscope optique/Raman.*

## Fabrication d'une $\mu$ -enceinte à vide

Ce dispositif est destiné à être utilisé avec la platine piézo-électrique et a été conçu avec l'aide d'Éric Eyraud (Institut Néel). Cette dernière ne supportant que de faibles masses ( $< 200\text{g}$ ), nous avons développé une enceinte à vide, très légère, en recyclant des connecteurs KF en aluminium. Ces connecteurs sont destinés à des montages sous vide. La mise en place est détaillée à la figure D.19. Les tests de stabilité montrent un décalage de  $1 \mu\text{m}^3$  en 45 minutes. Le dispositif comporte 13 pistes connectées, pèse 120 g, et permet un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar en 12h de pompage. Toutes les fonctions de la platine fonctionnent (cartographie, coupes verticales, repositionnement).

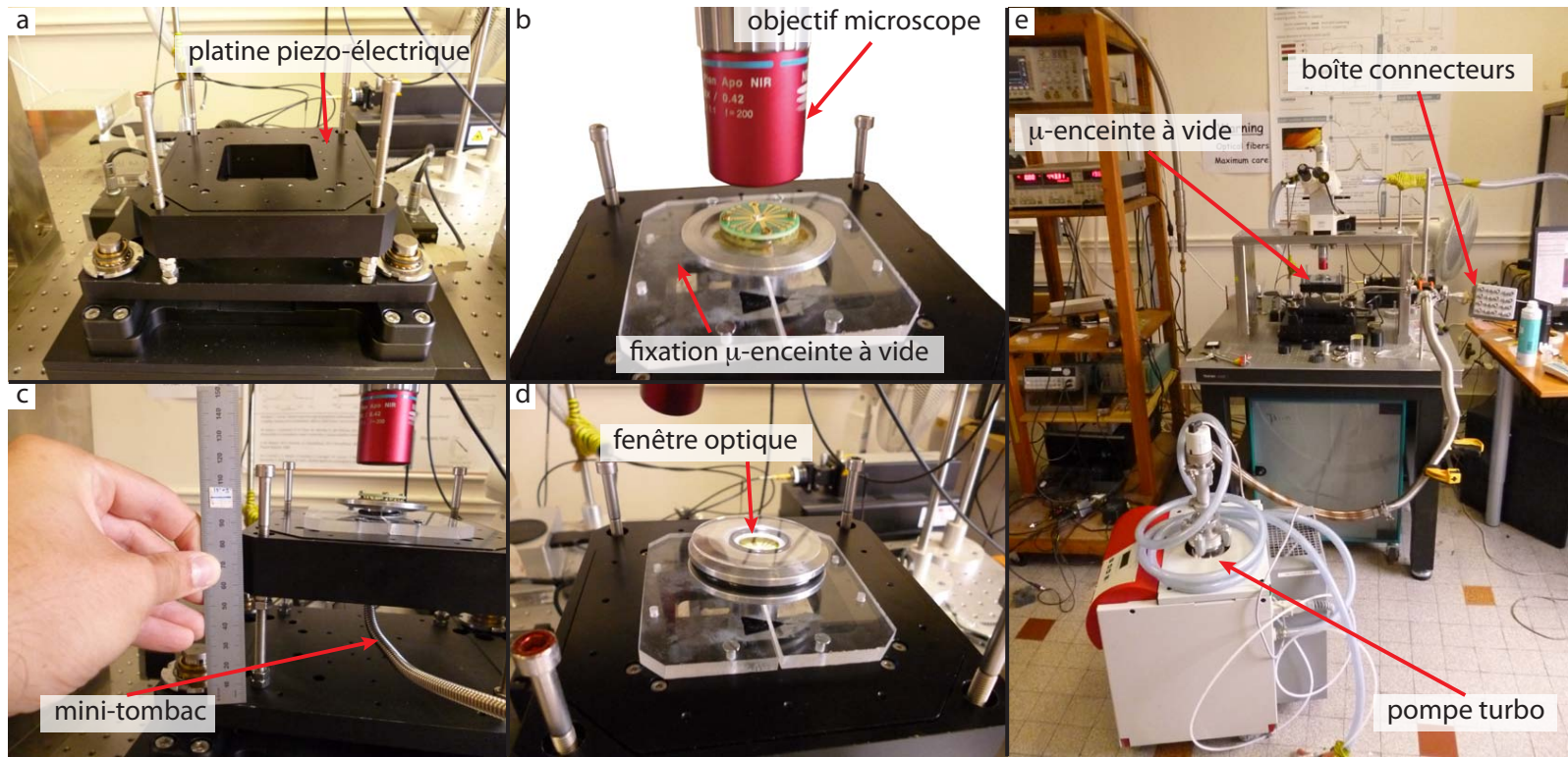


FIGURE D.19: *Mise en place de la  $\mu$ -enceinte à vide.* **a** : platine piézoélectrique (PI). **b-c** : la  $\mu$ -enceinte à vide est installée et fixée à la platine par un système d'étau. Le mini tombac est relié à une pompe. Les amenées de courant passent également au travers de ce tombac. **d** :  $\mu$ -enceinte à vide avec la fenêtre optique (Spectrosil). **e** : Vue d'ensemble du dispositif avec la boîte de contacteurs et la pompe turbo.



## Annexe E

# Brève introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT)

Une problématique récurrente de la physique de la matière condensée est d'obtenir les propriétés de l'état électronique fondamental d'un système de  $N$  électrons en interaction. Des simulations numériques peuvent fournir d'importantes informations quant au comportement de tels systèmes. Cependant, grand nombre de ces simulations sont basées sur des règles empiriques, c'est-à-dire utilisant des paramètres issus de l'expérience (typiquement : approche tight binding, Hückel). Dans ce cas, comment serait-il possible de simuler des systèmes pour lesquels il n'existe pas encore (ou peu) de données expérimentales (nouveaux matériaux, conditions extrêmes,...)? Existe-t-il des paramètres permettant de décrire plusieurs variétés allotropiques en même temps (graphite, nanotubes, fullerène, diamant)? Pour répondre à cette problématique nous utilisons une approche sans paramètres ajustables, de façon à converger vers un résultat physique, mais déterminant ses propres paramètres par un calcul auto-cohérent. C'est le principe d'un calcul *ab initio*.

[

D'une description  $3N$  variables vers une simplification 3 variables]D'une description  $3N$  variables vers une simplification 3 variables En posant ainsi le problème, il est a priori possible de décrire tout système de  $N$  électrons régi par un Hamiltonien  $H$  :

$$H = \sum_i -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N v^{ext}(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{où } v^{ext}(r_i) = - \sum_I^{ions} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (\text{E.1})$$

En omettant l'énergie apportée par les ions, l'énergie de l'état fondamental est :  $E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$  avec  $\psi_0 = \psi_0 [r_1 s_1, \dots, r_N s_N]$  est la fonction d'onde antisymétrique décrivant l'état fondamental

et faisant apparaître les parties radiale et les parties de polarisation de spin. Mais  $\psi_0$  n'est pas connue a priori. Et dans l'hypothèse d'appliquer le principe variationnel pour y converger, le calcul de  $E_0$  nécessiterait  $(\#ions)^{3N}$  opérations (soit env.  $10^{30}$  pour un système moléculaire simple), ce qui dépasse la centaine d'années de calcul avec les calculateurs actuels.

La question que pose la DFT est : existe-t-il une fonction  $E = f[n(\vec{r})]$  (où  $n$  est la densité électronique et dépend seulement de *trois variables spatiales*) ?

Un des théorèmes fondateurs de cette théorie [151] atteste que l'énergie d'un système de  $N$  électrons peut s'exprimer comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique. En appliquant le principe variationnel, l'énergie est minimisée par la densité électronique de l'état fondamental.

Ici encore, bien que le problème ait été simplifié en ne considérant plus que 3 directions de l'espace,  $E[\psi] \rightarrow E[n]$ , un problème majeur subsiste encore : la fonctionnelle  $f[n(\vec{r})]$  n'est pas connue.

## L'approche de Kohn et Sham et auto-cohérence

L'idée de Kohn-Sham est de considérer un système fictif de  $N$  électrons sans interaction, mais sous l'effet d'un potentiel  $v_{eff}$ . Les fonctions d'ondes associées aux électrons  $\varphi_i(\vec{r})$  sont présent mono-électroniques et sont états propres de l'Hamiltonien de Kohn-Sham [151] dépendant du potentiel  $v_{eff}$ . L'Hamiltonien de Kohn-Sham contient donc un terme cinétique et un terme de potentiel effectif  $v_{eff}$  :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \tag{E.2}$$

La densité totale du système est calculée partir de ces fonctions d'onde mono-électroniques :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{E.3}$$

Puisque le potentiel  $v_{eff}$  est une fonctionnelle de la densité électronique  $n(\vec{r})$ , on utilise un procédure auto-cohérente pour résoudre l'Hamiltonien de Kohn-Sham.

# Surface-Enhanced Raman Signal for Terbium Single-Molecule Magnets Grafted on Graphene

Manuel Lopes,<sup>†</sup> Andrea Candini,<sup>†,\*</sup> Matias Urdampilleta,<sup>†</sup> Antoine Reserbat-Plantey,<sup>†</sup> Valerio Bellini,<sup>‡</sup> Svetlana Klyatskaya,<sup>§</sup> Laëtitia Marty,<sup>†</sup> Mario Ruben,<sup>§,⊥</sup> Marco Affronte,<sup>||,¶</sup> Wolfgang Wernsdorfer,<sup>†</sup> and Nedjma Bendiab<sup>†,\*</sup>

<sup>†</sup>Institut Néel, associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France, <sup>‡</sup>CNR-Institute of NanoSciences S3 via Campi 213/a, 41125 Modena, Italy, <sup>§</sup>Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, <sup>⊥</sup>IPCMSCNRS-Université de Strasbourg, 67034 Strasbourg, France, <sup>||</sup>CNR-Institute of NanoSciences S3 via Campi 213/a, 41100 Modena, Italy, and <sup>¶</sup>Dipartimento di Fisica, Università di Modena e Reggio Emilia, via Campi 213/a, 41125 Modena, Italy

Graphene has been attracting considerable interest due to its fascinating electrical and mechanical properties. High crystalline order,<sup>1</sup> ballistic transport, massless Dirac fermion-like charge carriers,<sup>2</sup> as well as long spin coherence length due to the intrinsically low spin–orbit coupling make graphene a promising candidate for applications in electronics,<sup>3</sup> spintronics,<sup>4</sup> and nanomechanics.<sup>5</sup> Along this line, field-effect transistors (FETs)<sup>6</sup> and graphene–SQUID devices<sup>7</sup> have been demonstrated. The fact that graphene is a one-atom-thick layer directly exposed to the external world makes it a promising material for ultrasensitive probes and opens the possibility to exploit proximity effects and chemical functionalization. For instance, graphene-based gas detectors with a sensitivity down to the single-molecule limit have been demonstrated.<sup>8</sup> Graphene–metal interface or molecular functionalization has been reported to induce superconductivity,<sup>9,10</sup> insulating behavior,<sup>11</sup> or magnetic properties.<sup>12,13</sup>

In the past few years, we have started developing hybrid nanoarchitectures combining carbon-based structures and single-molecule magnets (SMM)<sup>14–17</sup> in view of molecular spintronic devices.<sup>18</sup> SMMs are metal-ion complexes exhibiting quantum phenomena at low temperatures.<sup>19,20</sup> They might be suitable as components for quantum computing<sup>21,22</sup> and molecular spintronics.<sup>18,23</sup>

The objective of this study is to graft in a controlled way SMMs on graphene-based devices using functional ligands equipped with appropriate linkers and to investigate

**ABSTRACT** We report the preparation and characterization of monolayer graphene decorated with functionalized single-molecule magnets (SMMs). The grafting ligands provide a homogeneous and selective deposition on graphene. The grafting is characterized by combined Raman microspectroscopy, atomic force microscopy (AFM), and electron transport measurements. We observe a surface-enhanced Raman signal that allowed us to study the grafting down to the limit of a few isolated molecules. The weak interaction through charge transfer is in agreement with *ab initio* DFT calculations. Our results indicate that both molecules and graphene are essentially intact and the interaction is driven by van der Waals forces.

**KEYWORDS:** graphene · Raman spectroscopy · bis(phthalocyaninato)terbium(III) · single-molecule magnets · AFM ·  $\pi$ – $\pi$  interaction

the interaction between graphene and SMMs. While covalent bonding might severely alter the performance of the devices by a strong lifting of graphene  $sp^2$  character, noncovalent  $\pi$ -stacking should preserve the intrinsic features of both graphene and SMMs and lead to an indirect coupling through, for instance, the SMM magnetic stray field. Among the large variety of SMMs, mononuclear representatives like the rare-earth-based bis(phthalocyaninato) complexes (so-called double deckers) are particularly attractive.<sup>15</sup> Their robust monatomic structure opens the possibility for chemical tuning of the molecular properties, while maintaining the overall coordinating core and therefore their SMM behavior. Herein, a bis(phthalocyaninato)terbium(III) complex particularly tailored for the grafting on  $sp^2$  carbon surfaces was used (Figure 1a and Experimental Section).<sup>15</sup>

Combining AFM and Raman investigations, we show here the selective and homogeneous grafting of SMMs on

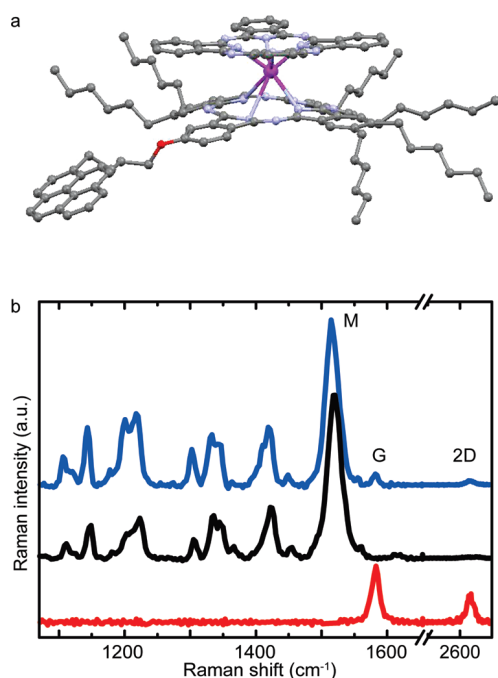
\*Address correspondence to nedjma.bendiab@grenoble.cnrs.fr.

Received for review July 30, 2010 and accepted November 02, 2010.

10.1021/nn1018363

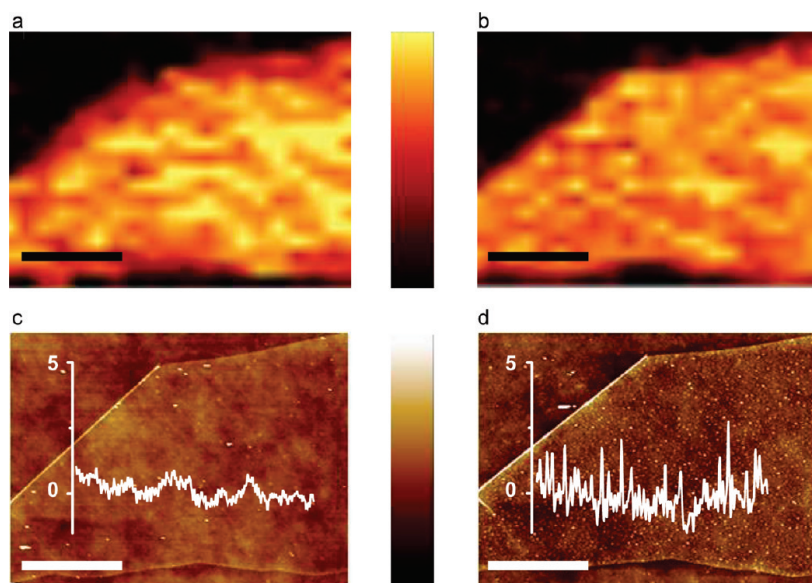
© XXXX American Chemical Society





**Figure 1.** (a) Scheme of TbPc<sub>2</sub> molecule constituted by a single magnetic Tb<sup>3+</sup> ion coordinated by two phthalocyanine ligands. One of the ligands is substituted by a pyrene group and six hexyl groups. (b) Raman spectra of the pristine graphene (bottom, red), TbPc<sub>2</sub> powder (middle, black), and the hybrid system graphene and TbPc<sub>2</sub> molecules (top, blue). The G and 2D modes of graphene and the M band of TbPc<sub>2</sub> molecules are indicated.

graphene and the structural integrity of the molecule after the grafting. With respect to the techniques traditionally employed to study molecules on surfaces (AFM, STM), Raman spectroscopy can probe structural and electronic properties of both molecules and graphene



**Figure 2.** (a,b) Spatially resolved Raman intensity map of the TbPc<sub>2</sub> M band and of the graphene G band, respectively. Color scale range: 0 to 200 CCD counts from black to yellow. (c,d) AFM topography image and height profile of the pristine graphene of the graphene-TbPc<sub>2</sub> hybrid system, respectively. Color scale range: 0 to 10 nm from black to white. For panels a, b, and d, the sample was prepared with a solution concentration of 10<sup>-8</sup> mol · L<sup>-1</sup> (scale bars = 3 μm).

in a fast and nondestructive way.<sup>24,25</sup> The enhanced Raman intensity signal of these SMMs on graphene allowed studies down to few isolated molecules on the surface. The weak orbital overlapping between graphene and SMM suggested by our experiments is corroborated by *ab initio* calculations and electron transport measurements.

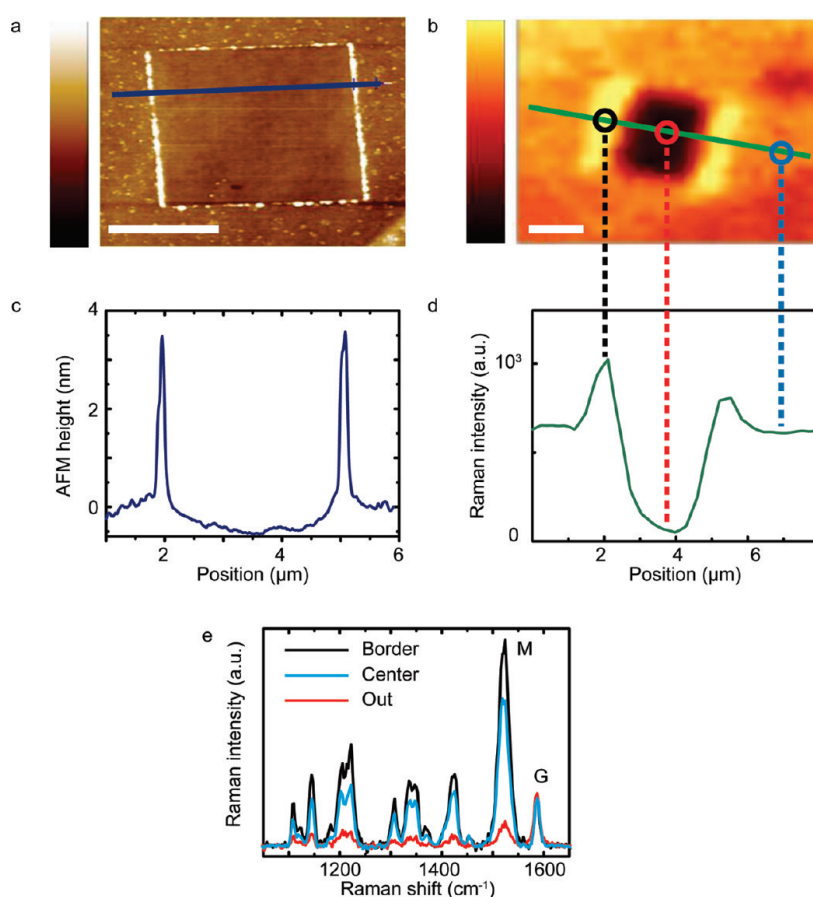
## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1b presents typical Raman spectra of pristine graphene, TbPc<sub>2</sub> powder, and the graphene-TbPc<sub>2</sub> hybrid. Note that Raman scattering is resonant when the excitation energy matches an electronic transition of TbPc<sub>2</sub>,<sup>15</sup> which is the case at the excitation wavelength used here. The Raman response of the graphene-TbPc<sub>2</sub> hybrid is a simple superposition of the response of each component without any shift or disappearance of a mode, indicating that both remain chemically unchanged after the grafting process. The spectrum obtained on TbPc<sub>2</sub> powders shows several peaks between 1050 and 1650 cm<sup>-1</sup>. In particular, the M mode in Figure 1b is a doublet with 1512 and 1520 cm<sup>-1</sup>, which was ascribed to the pyrrole C=C and aza-C=N stretching modes, respectively. It was found that these frequencies depend on the ionic radius of the rare-earth complexes.<sup>26,27</sup> Since all Raman modes of the TbPc<sub>2</sub> molecule followed the same behavior in our experiments, the most intense band (M) was used for the Raman maps. As presented in Figure 2a, the spatially resolved Raman map of TbPc<sub>2</sub> molecules precisely matches the graphene G band map (Figure 2b), while no TbPc<sub>2</sub> Raman signal is detectable on the silicon substrate.

AFM measurements confirm this result because the roughness on the graphene after grafting is much more pronounced than before grafting, whereas the roughness hardly changed on the silicon oxide (Figure 2d). The 2–3 nm high roughness is associated with the formation of molecular clusters of few molecules (<5) packed together. For concentrations higher than 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup>, the AFM topography reveals the presence of much large clusters (up to 10–20 nm in size), which are uniformly distributed without any evidence for grafting selectivity. Indeed, molecular clusters also appear on silicon oxide, as confirmed by a weak TbPc<sub>2</sub> Raman signal (see Supporting Information). These observations establish that the grafting mechanism is selective and favors deposition on graphene, which is important for hybrid device fabrication. Moreover, all TbPc<sub>2</sub> Raman modes are present on the Raman spectrum of the hybrid with the same frequency position and width as for the TbPc<sub>2</sub> powder (Figure 1b).

In particular, no extra peak was observed. The G band of graphene is only slightly shifted and without any broadening or splitting.<sup>28</sup> These observations point to a weak interaction between TbPc<sub>2</sub> and graphene.

In order to get more insight, contact mode AFM was used to selectively displace the molecules grafted on graphene (Figure 3a). After performing contact AFM, the graphene surface recovered a small roughness and was free of visible clusters, as shown in Figure 3a, suggesting that the majority of all TbPc<sub>2</sub> molecules were displaced by the tip. From the AFM profile shown in Figure 3c, we estimate the volume corresponding to the displaced molecules; we found that the values measured on graphene flakes are at least factor of 10 larger than what we found on the SiO<sub>2</sub> surface. Along with AFM measurements, we recorded Raman maps on the same cleaned area (Figure 3b). The TbPc<sub>2</sub> Raman signal strongly decreases in the cleaned area, although a weak residual signal (about 15%) is still detected in the center of the scan (red curve in Figure 3e), suggesting that a small amount of molecules is left on the cleaned graphene. In particular, while AFM measurements indicate that an important quantity of molecules is present on the edges (Figure 3b), the corresponding Raman signal is increased only by a factor of 1.4 with respect to the decorated graphene (Figure 3d,e). We can, therefore, conclude that the TbPc<sub>2</sub> Raman signal does not change linearly with the quantity of deposited molecules. Additional evidence of the Raman enhancement is provided by Raman measurements for successive deposition of different TbPc<sub>2</sub> concentrations. Figure 4a,b displays the dependence of the TbPc<sub>2</sub> doublet Raman intensity on different concentrations up to 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup>. The intensity follows a logarithmic behavior which saturates at 10<sup>-7</sup> mol · L<sup>-1</sup>. This nonlinear Raman response is compatible with a chemical enhancement due to a modification of the molecule polarizability, as recently proposed by Ling *et al.*,<sup>29</sup> via a charge transfer with the substrate.<sup>30–32</sup> This effect occurs only for molecules in contact with graphene,<sup>30</sup> and therefore, only the first molecular monolayer is influenced, in agreement with the observed signal saturation for thicker molecular films. Furthermore, the graphene-induced chemical enhancement allows the detection of the SMMs' Raman signal for concentrations as low as 10<sup>-10</sup> mol · L<sup>-1</sup> (Figure 4c), while no significant roughness



**Figure 3.** (a) Tapping AFM topography image performed after contact AFM cleaning on a 2  $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  square to displace the TbPc<sub>2</sub> single-molecule magnet on the graphene. Color scale range: 0 to 10 nm from black to white. (b) Raman intensity map of the TbPc<sub>2</sub> M band for the same place as in panel a. Color scale range: 0 to 200 CCD counts from black to yellow. (c) Height profile of the graphene surface along the blue line represented in panel a. (d) Raman intensity profile along the green curve shown in panel b. (e) Raman spectra taken at three different spots indicated by the colored circles in panel b: center (red), border (black), and outside (blue) (scale bars = 1  $\mu\text{m}$ ).

change was detected on graphene by AFM. We suggest that, at low concentrations, the few deposited molecules detected by the Raman signal are isolated on the graphene surface and difficult to extract from the AFM background signal. In conclusion, the TbPc<sub>2</sub>–graphene interaction improves the Raman detection limit, which is estimated below 100 molecules under the laser spot of 500 nm.<sup>33</sup> This sensitivity is remarkable and leads us to conclude that within this level of accuracy no particular change of the molecular structural and electronic features was observed. Despite the described strong impact on the Raman response, the molecule–graphene interaction seems to be weak.

In order to elucidate this experimental findings, *ab initio* density functional theory calculations were performed. To keep the problem tractable from the computational point of view, we studied the anchoring properties of the pyrene group alone (Figure 4e,f). Recent combined scanning probe and XMCD work has shown that unsubstituted TbPc<sub>2</sub> molecules adsorb flat lying on both copper<sup>33</sup> and graphite<sup>34</sup> surfaces with the

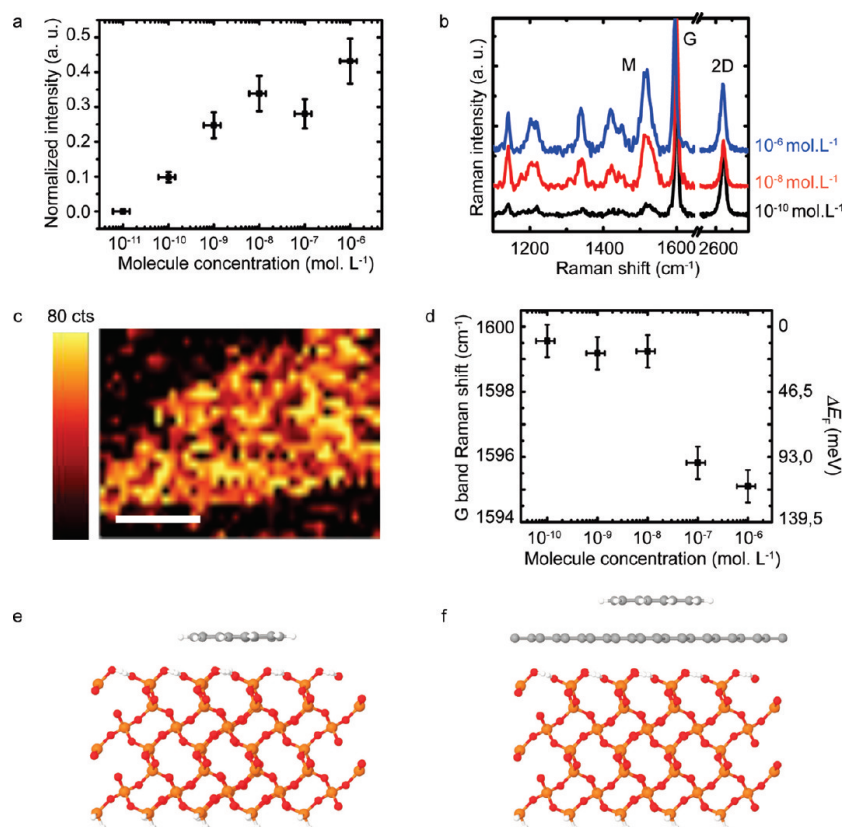
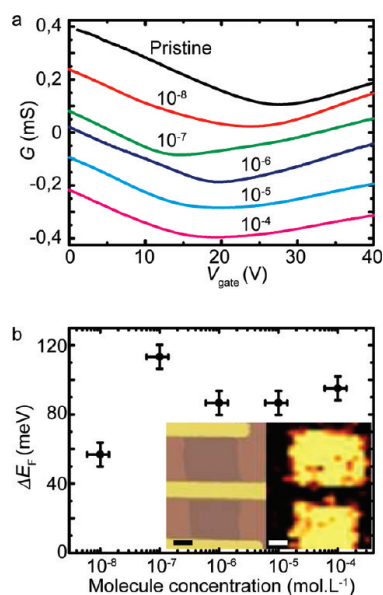


Figure 4. (a) Evolution of the M doublet intensity according to the solution concentration. (b) Raman spectra of TbPc<sub>2</sub> molecules deposited on graphene at three different concentrations. (c) Raman intensity map of the TbPc<sub>2</sub> deposited with a concentration of 10<sup>-10</sup> mol · L<sup>-1</sup>. (d) Evolution of the position of the graphene G band with TbPc<sub>2</sub> concentration. The value for the pristine system was 1600 cm<sup>-1</sup>. (e) Pyrene molecule anchored to clean SiO<sub>2</sub> surface. (f) Pyrene molecule anchored to graphene on SiO<sub>2</sub> (scale bar = 3 μm).

magnetic anisotropy axis orthogonal to the surface normal.<sup>35</sup> Due to the chemical composition of the phthalocyanine (Pc) groups in TbPc<sub>2</sub>, characterized also by  $\pi$ -delocalized orbitals, it is possible to assume that Pc and pyrene groups interact similarly with the underlying substrate. In Figure 4e,f, we present a sketch of the two systems that we have considered, namely, a pyrene molecule adsorbed on a clean and graphene-covered SiO<sub>2</sub> surface (Figure 4e,f). More details on the method and the simulated systems are given in the Supporting Information. We find that the interaction between pyrene and graphene (or SiO<sub>2</sub>) is noncovalent and due to van der Waals interactions. This leads to an equilibrium distance of 3.2 and 2.8 Å between pyrene and graphene or SiO<sub>2</sub>, respectively. Most importantly, our calculations indicate that a pyrene group adsorbs more favorably on the graphene layer than on the SiO<sub>2</sub> surface, in agreement with the experimental evidence discussed above. The binding energy of the pyrene molecule on graphene is indeed 2-fold larger than that for the pyrene adsorbed directly on SiO<sub>2</sub>:  $\Delta E(\text{Py} + \text{graphene} + \text{SiO}_2) = 1.06 \text{ eV}$  vs  $\Delta E(\text{Py} + \text{SiO}_2) = 0.52 \text{ eV}$ . Finally, the orbital overlapping, although weak, still induces changes in the electronic properties of the graphene. In Figure 4d, we plot the G band frequency dependence on the TbPc<sub>2</sub> concentration. Indeed, the G

band is slightly shifted to lower frequency (4 cm<sup>-1</sup> between extreme concentrations) as well as the 2D band (3 cm<sup>-1</sup> between extreme concentrations). This frequency shift is compatible with a doping-induced change of the Fermi energy.<sup>25,36</sup> The corresponding relative change of the Fermi energy of graphene (reported on the right axis of Figure 4d) is calculated from our Raman shift, following the work of Yan *et al.*<sup>25</sup> and Pisana *et al.*<sup>37</sup> The observed logarithmic decay suggests that the doping originates only from the molecules in contact with graphene. Although it is strongly dependent on the intrinsic doping of the pristine layer and undetectable for multilayer flakes, this frequency shift is reproducible for any monolayer at the highest molecular concentration with a typical charge transfer of 10<sup>12</sup> e/cm<sup>2</sup>. Though predicted by *ab initio* calculations, these data obtained on a nonconnected graphene monolayer need to be confirmed by measuring the electronic properties of a monolayer with a well-defined electrical potential, as presented in the following. In order to further probe the consequences of grafting on the electronic properties, we performed electron transport measurements under ambient conditions on a similar graphene flake in a FET geometry (inset of Figure 5b). For increasing TbPc<sub>2</sub> concentrations, the Dirac point (corresponding to the minimum of conductance) shifts



**Figure 5.** (a) Transfer characteristics ( $I$ ,  $V_g$ ) of the graphene FET for different TbPC<sub>2</sub> concentrations. The measurements have been performed under ambient conditions using the lock-in technique with an AC excitation of 100  $\mu$ V. Curves are vertically shifted (by  $-0.3$  mS) for clarity. (b) Concentration dependence of the shift of the Fermi energy relative to the pristine device. Inset: optical image and Raman intensity map of the M doublet of the device (scale bars = 1  $\mu$ m).

toward lower gate voltages, which suggests an electron transfer from the TbPC<sub>2</sub> molecules to the graphene, that is, n-doping (Figure 5a). Despite a slight asymmetry between electrons and holes induced by molecule decoration, the graphene mobility  $\mu = \sigma/ne$  (where  $n$  is the density of carriers<sup>38</sup> and  $e$  the electron charge) remains constant at  $\approx 2000$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  until the concentration reaches about  $10^{-6}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . This indicates that no significant disorder is induced in the graphene. For concentrations higher than  $10^{-5}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the mobility drops by nearly 40% and the conductivity minimum broadens significantly. This is consistent with the presence of clusters and crystallites at these high concentrations, which induce defects and diffusion sites on

the graphene sheet and degrade progressively the mobility. The relative change of the Fermi energy caused by the TbPC<sub>2</sub> molecules is calculated from the electrical transport measurements and reported on Figure 5b. The logarithmic behavior and the shift magnitude are in good agreement with the values obtained from the Raman frequency shift. Finally, Raman and transport experiments converge on a charge transfer between graphene and molecules of about  $10^{12}$   $\text{e}/\text{cm}^2$  that corresponds to  $10^{-4}$  electrons per carbon atom for the highest concentration ( $10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), indicating that the electronic properties of graphene and TbPC<sub>2</sub> are not altered.

## CONCLUSION

We report herein evidence for a selective physisorption and homogeneous grafting of pyrene-substituted TbPC<sub>2</sub> single-molecule magnets onto graphene. The decoration process is directly applicable *in situ* onto graphene transistors. The enhanced Raman intensity of TbPC<sub>2</sub> on graphene allows the detection of molecules down to a few tens of molecules per laser spot. Furthermore, a weak electronic interaction between graphene and TbPC<sub>2</sub> molecules was found. Only small charge transfer occurs, resulting in a shift of Fermi level and preserving graphene mobility. Our experimental findings are corroborated by DFT calculations that point out van der Waals coupling between pyrene and graphene, leading us to conclude that TbPC<sub>2</sub> and graphene electronic properties are essentially intact even for low molecule densities where no molecular clusters are observed. Note that our main results can be applied to other families of molecular systems with different functionalities since a similar pyrene substitution can be performed on many other compounds. Our results show a way to probe the interactions and to provide fabrication criteria in carbon-based molecular sensors for spintronics applications.

## EXPERIMENTAL SECTION

We deposited graphene flakes by micromechanical exfoliation<sup>39</sup> of natural graphite on degenerately doped Si with a 300 nm SiO<sub>2</sub> capping layer. Optical microscopy and AFM were used to determine the flake thickness and position, and the number of layers was also confirmed by Raman spectroscopy (up to 5 layers).<sup>40</sup> For FET devices, e-beam lithography was performed by alignment on prelocated graphene flakes. Ten nanometer Ti/100 nm Pt contacts were deposited by electron-gun evaporation on top of the graphene. The silicon substrate was used as a backgate. The SMMs deposited on graphene are pyrenyl-substituted heteroleptical bis(phthalocyaninato)terbium(III) complexes<sup>15</sup> (Figure 1a), referred to as TbPC<sub>2</sub> in this publication. This molecule consists of a single magnetic Tb<sup>3+</sup> ion coordinated to two phthalocyanine ligands (see scheme of Figure 1a). In order to improve the grafting on graphene, one of the two phthalocyanine macrocycles was substituted by a pyrene group and functionalized with six hexyl groups. Both pyrene groups and

alkyl chains are well-known to exhibit an attractive interaction with sp<sup>2</sup> carbon materials, maximizing the intermolecular van der Waals interactions.<sup>15,41</sup> The molecule was deposited by drop casting of a TbPC<sub>2</sub> solution in dichloromethane (DCM) with a molecule concentration ([TbPC<sub>2</sub>]) ranging from  $10^{-11}$  to  $10^{-4}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . After 5 s, the sample was rinsed in DCM and dried under nitrogen flow. Residual DCM was removed by a second rinse with isopropanol. The washing efficiency is monitored by a strong decrease of DCM fluorescence, which is a broad band centered at 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Micro-Raman spectroscopy was performed with a commercial Witec Alpha 500 spectrometer in a backscattering configuration. The excitation wavelength for all presented Raman experiments was the 633 nm line of a He–Ne laser with a power around 300  $\mu$ W on the sample to prevent any damage of TbPC<sub>2</sub> and graphene. All Raman spectra were recorded with a 500 nm diameter laser spot. The spectrometer was equipped with a piezostage, which allows the measurement of Raman intensity maps: a Raman spectrum was recorded for each

pixel (500 nm size), and the integrated intensity of a chosen mode was displayed with a color scale. Tapping and contact mode AFM micrographs were recorded using a VEECO D3100 under ambient conditions.

**Acknowledgment.** This work has been supported by the ERC advanced grant MolNanoSpin (No. 226558), EU FP7-ICT FET Open “MolSpinQIP” project, Contract N.211284, and the ANR-Pnano project MolNanoSpin. Computational resources have been granted by the project “AMNOS” under the DEISA-Extreme Computing Initiatives. The authors thank V. Reita, E. Eyraud, L. del-Rey, D. Lepoittevin, R. Haettel, and Nanofab facility for technical support.

**Supporting Information Available:** Additional experimental details and figures. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## REFERENCES AND NOTES

- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature* **2005**, *438*, 201–204.
- Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N.; Novoselov, K.; Geim, A. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- Tombros, N.; Jozsa, C.; Popinciuc, M.; Jonkman, H.; van Wees, B. Electronic Spin Transport and Spin Precession in Single Graphene Layers at Room Temperature. *Nature* **2007**, *448*, 571–574.
- Bunch, J.; van der Zande, A.; Verbridge, S.; Frank, I.; Tanenbaum, D.; Parpia, J.; Craighead, H.; McEuen, P. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **2007**, *315*, 490–493.
- Xia, F.; Farmer, D.; ming Lin, Y.; Avouris, P. Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 715–718.
- Girit, C.; Bouchiat, V.; Naaman, O.; Zhang, Y.; Crommie, M. F.; Zettl, A.; Siddiqi, I. Tunable Graphene dc Superconducting Quantum Interference Device. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 198–199.
- Schedin, F.; Geim, A.; Morozov, S.; Hill, E.; Blake, P.; Katsnelson, M.; Novoselov, K. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.
- Kessler, B.; Girit, C.; Zettl, A.; Bouchiat, V. Tunable Superconducting Phase Transition in Metal-Decorated Graphene Sheets. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 047001.
- Heersche, H.; Jarillo-Herrero, P.; Oostinga, J.; Vandersypen, L.; Morpurgo, A. Bipolar Super-Currents in Graphene. *Nature* **2006**, *446*, 56–59.
- Elias, D.; Nair, R.; Mohiuddin, T.; Morozov, S.; Blake, P.; Halsall, M.; Ferrari, A.; Boukhalov, D.; Katsnelson, M.; Geim, A.; *et al.* Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323*, 610–613.
- Krashennikov, A.; Lehtinen, P.; Foster, A.; Pyykko, P.; Nieminen, R. Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding, and Magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126807.
- Dedkov, Y.; Fonin, M.; Rudiger, U.; Laubschat, C. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 107602.
- Bogani, L.; Danieli, C.; Biavardi, E.; Bendiab, N.; Barra, A.-L.; Dalcanale, E.; Wernsdorfer, W.; Cornia, A. Single-Molecule-Magnet Carbon-Nanotube Hybrids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 746–750.
- Klyatskaya, S.; Mascarós, J.; Bogani, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M. Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143–15151.
- Giusti, A.; Charron, G.; Mazerat, S.; Compain, J.-D.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Riviére, E.; Wernsdorfer, W.; Biboum, R.; Keita, B.; *et al.* Magnetic Bistability of Individual Single Molecule Magnets Grafted on Single-Wall Carbon Nanotubes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4949–4952.
- Ghirri, A.; Corradini, V.; Cervetti, C.; Candini, A.; del Pennino, U.; Timco, G.; Pritchard, R.; Murny, C.; Winpenny, R.; Affronte, M. Deposition of Functionalized Cr<sub>7</sub>Ni Molecular Rings on Graphite from the Liquid Phase. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1552–1560.
- Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters. *Science* **1999**, *284*, 133–135.
- Gatteschi, D.; Sessoli, R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- Leuenberger, M. N.; Loss, D. Quantum Computing with Molecular Magnets. *Nature* **2001**, *410*, 789.
- Affronte, M. Molecular Nanomagnets for Information Technologies. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737.
- Sanvito, S.; Rocha, A. R. Molecular-Spintronics: The Art of Driving Spin through Molecules. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2006**, *3*, 624–642.
- Ferrari, A.; Meyer, J.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.; Roth, S.; *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- Yan, J.; Zhang, Y.; Kim, P.; Pinczuk, A. Electric Field Effect Tuning of Electron–Phonon Coupling in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 166802.
- Arnold, D.; Bao, M.; Biang, Y.; Jiang, J.; Ma, C.; Rintoul, L.; Wang, R. Vibrational Spectroscopy of Phthalocyanine and Naphthalocyanine in Sandwich-Type (Na)Phthalocyaninato and Porphyrinato Rare Earth Complexes. *Vibr. Spectrosc.* **2004**, *34*, 283–291.
- Fanli Lu, J. C.; Qiuhua, Y.; Yana, X. Infrared and Raman Spectroscopic Study of Tetra-Substituted Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Complexes Peripherally Substituted with *tert*-Butyl Derivatives. *Spectrochim. Acta* **2006**, *65*, 221–228.
- Dong, X.; Shi, Y.; Zhao, Y.; Chen, D.; Ye, J.; Yao, Y.; Gao, F.; Ni, Z.; Yu, T.; Shen, Z.; *et al.* Symmetry Breaking of Graphene Monolayers by Molecular Decoration. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 135501.
- Ling, X.; Xie, L.; Fang, Y.; Xu, H.; Zhang, H.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Zhang, J.; Liu, Z. Can Graphene Be Used as a Substrate for Raman Enhancement? *Nano Lett.* **2010**, *10*, 553–561.
- Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys.: Condens. Mater.* **1992**, *4*, 1143.
- Wright, A. R.; Cao, J. C.; Zhang, C. Enhanced Optical Conductivity of Bilayer Graphene Nanoribbons in the Terahertz Regime. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 207401.
- Otto, A. The Chemical (Electronic) Contribution to Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 497–509.
- For a concentration  $C = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and a volume of deposited drop about  $1 \rightarrow 10 \mu\text{L}$ , with  $C = n/V \Rightarrow n = 10 - 15 \text{ mol}$ , so  $6.03 \times 10^8$  molecules. Graphene covers silicon up to  $1 \rightarrow 10\%$ . So, under a laser spot of 500 nm diameter, the number of molecules on graphene is around 10 to 100 molecules.
- Vitali, L.; Fabris, S.; Conte, A. M.; Brink, S.; Ruben, M.; Baroni, S.; Kern, K. Electronic Structure of Surface-Supported Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Single Molecular Magnets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3364–3368.
- Gomez-Segura, J.; Diez-Perez, I.; Ishikawa, N.; Nakono, M.; Veciana, J.; Ruiz-Molina, D. Electronic Structure of Surface-Supported Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Single Molecular Magnets. *Chem Commun.* **2006**, *27*, 2866–2868.
- Stepanow, S.; Honolka, J.; Gambardella, P.; Vitali, L.; Abdurakhmanova, N.; Tseng, T.-C.; Rauschenbach, S.; Tait, S.; Sessi, V.; Klyatskaya, S.; *et al.* Electronic Structure of Surface Supported Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Single

- Molecular Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11900–11901.
37. Pisana, S.; Lazzeri, M.; Casiraghi, C.; Novoselov, K.; Geim, A.; Ferrari, A.; Mauri, F. Break-down of the Adiabatic Born–Oppenheimer Approximation in Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 198–201.
38. To estimate  $n$ , we used the formula  $n = \alpha(V_g - V_{Dirac})$ , where  $\alpha = 7 \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{V}$  is the value commonly accepted for a 300 nm thick  $\text{SiO}_2$  gate dielectric and was also confirmed by Hall measurements on similar samples.
39. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
40. Malard, L.; Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51–87.
41. Elemans, J.; Lei, S.; de Feyter, S. Molecular and Supramolecular Networks on Surfaces: From Two-Dimensional Crystal Engineering to Reactivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.

# First-principles study of an iron-based molecule grafted on graphene

A. RESERBAT-PLANTEY<sup>1</sup>, P. GAVA<sup>2</sup>, N. BENDIAB<sup>1(a)</sup> and A. M. SAITTA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Institut Néel, CNRS-UJF-INP - BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France, EU*

<sup>2</sup> *Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés, CNRS-UMR 7590,*

*Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Université Denis Diderot-Paris 7, IGGP - F-75252 Paris, France, EU*

received 22 September 2011; accepted in final form 14 October 2011

published online 8 November 2011

PACS 73.22.Pr – Electronic structure of graphene

PACS 75.30.Hx – Magnetic impurity interactions

PACS 71.15.Mb – Density functional theory, local density approximation, gradient and other corrections

**Abstract** – Motivated by recent experimental studies on single molecular magnets grafted on graphene and single-walled carbon nanotubes, we investigate the structural, electronic, and magnetic properties of an iron-based magnetic molecule grafted on a graphene sheet using *ab initio* calculations. In particular, the induced charge transfer and magnetization are described in terms of the coupling between the molecule and the graphene orbitals. This interaction and its effects on graphene electronic properties are determined and discussed in view of the potential utilization of graphene in spintronics.

Copyright © EPLA, 2011

**Introduction.** – Graphene-based systems have recently attracted much interest from both experimental and theoretical aspects. Graphene chemical inertness, hydrophobic behavior, large electron mobility, scalable production and intrinsically low spin-orbit coupling makes it a very promising candidate for sensors [1], electronics [2], spintronics [3,4] and nanomechanics [5,6]. Experimentally, the graphene capability to detect small charge transfer effects by grafting molecules [1,7], but also to induce superconductivity [8,9], as well as Kondo effect [10] by depositing metals has been investigated. More recently, surface-enhanced Raman signal has been realized on pyrene-based molecules grafted on graphene [11,12], allowing a detection down to the limit of few isolated molecules. Detection of single-molecule magnet [12–14] by using graphene or carbon nanotubes could also be a way to probe magnetic properties at the single-molecule level. Theoretically, *ab initio* calculations on magnetic properties of graphene-based materials have been performed [15,16]. In particular, *ab initio* studies of adatoms on graphene [17–19] magnetic Co dimers [11] and even small magnetic molecules such as O<sub>2</sub>, NO or NO<sub>2</sub> [12] have been reported.

The interaction between the graphene monolayer and a magnetic molecule is an important point in order to have insights into local effects such as induced magnetization and charge transfer, which are of interest for spintronic and nanoelectronic applications. In the present work, we chose the iron tetraphtalic acid molecule —FeTPA<sub>4</sub> [20]— deposited on monolayer graphene as a case-study of this interaction. Indeed, Gambardella *et al.* [20] have succeeded in the manipulation of the magnetic anisotropy of a supramolecular assembly of FeTPA<sub>4</sub> self-assembled on a Cu surface. However, to speed up our DFT calculations, we modeled FeTPA<sub>4</sub> by explicitly studying its magnetic core Fe(OH)<sub>4</sub>, as we will discuss in the following, where this choice will be justified on the basis of structural, electronic, and magnetic properties.

**Computational details.** – First-principles DFT calculations were performed within the plane-wave approximation (PW) and pseudopotential scheme, as implemented in the quantum ESPRESSO code [21,22]. We adopt a Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23] gradient corrected functional for the exchange and correlation potential, and ultrasoft pseudopotential technique is used to describe C, H, O and Fe atoms<sup>1</sup>. Electronic wave functions are written in terms of plane waves, with an

<sup>(a)</sup>E-mail: nedjma.bendiab@grenoble.cnrs.fr

<sup>1</sup>Spin-orbit coupling is not considered in this study.

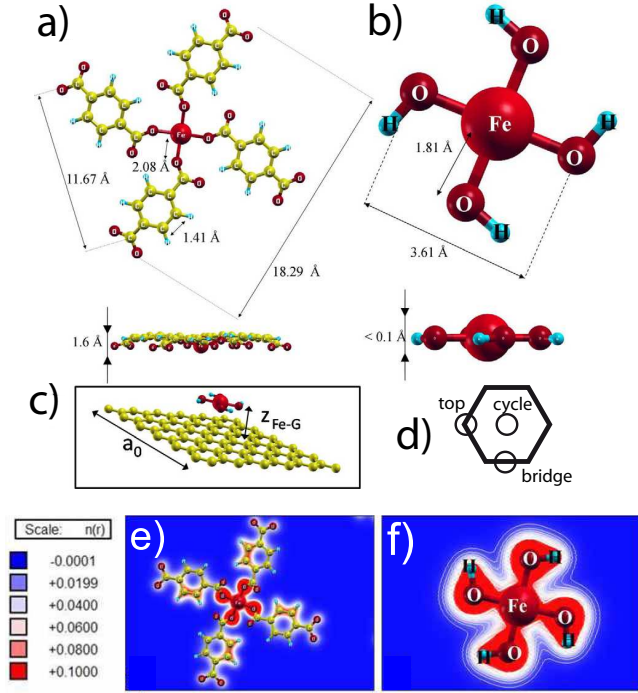


Fig. 1: (Color online) Top and middle panels: structural description of a)  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$  isolated molecule, b)  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  isolated molecule, c) hybrid system composed of graphene and  $\text{Fe}(\text{OH})_4$ . Iron and oxygen atoms are indicated in red, hydrogen atoms in blue, and carbon atoms in yellow. The high-symmetry adsorption sites are indicated with respect to the hexagonal cell of graphene d). Bottom panel: charge density map within the  $xy$ -plane for e)  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$  and f)  $\text{Fe}(\text{OH})_4$ .

energy up to 30 Ry, which is sufficient to ensure convergence of structural, electronic and magnetic properties. The electronic occupation is computed using Fermi-Dirac distribution, with a smearing parameter of 136 meV, which corresponds to an electronic temperature of 1578 K. The Brillouin zone integration is performed with a uniform k-points grid of  $(15 \times 15 \times 1)$ . The convergence of the electronic and spin properties with the electronic temperature and k-points grid has been tested. Our choice of 1578 K with  $(15 \times 15 \times 1)$  k-points grid is within the range of typical electronic temperatures used to describe graphitic systems, and it is motivated by the fact that such values ensure converged results with reasonable computational effort. Structures are relaxed until forces are below  $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$ . We used a supercell composed by  $(6 \times 6)$  repetition of a graphene unitary cell in order to ensure a negligible interaction between periodic images of the adsorbed molecule. Spin-polarized calculations are also performed, and we consider polarization along the  $z$ -axis (*i.e.* perpendicular to the graphene plane).

*Modeling FeTPA<sub>4</sub> through a smaller molecule.* The  $\text{FeTPA}_4$  molecule is difficult to simulate due to its large number of atoms (33 atoms) and, especially, of the size of the graphene supercell that should contain it. As

Table 1: Calculated Lowdin charges (see eq. (1)) and their decomposition onto atomic-like orbitals, for Fe and O atoms in  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  and  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$  molecules. O\* stands for first neighbors of the Fe atom. Polarization is computed along the  $z$ -direction for Fe and O atoms as the difference between spin-up and -down charges.

Molecule	Atom	Lowdin charge	Polarization
$\text{Fe}(\text{OH})_4$	Fe	15.628	3.196
		<i>s</i>	2.503
		<i>p</i>	6.722
		<i>d</i>	6.402
	O	6.450	0.186
		<i>p</i>	4.764
$\text{Fe}(\text{TPA})_4$	Fe	15.611	3.102
		<i>s</i>	2.473
		<i>p</i>	6.741
		<i>d</i>	6.395
	O*	6.246	0.122
		<i>p</i>	4.623

mentioned above, however, the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule mimics well the  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$  molecule. This smaller, case-study system contains the same  $\text{FeO}_4$  core as the bigger one, but the four large pyrenic arms are simply replaced by hydrogen atoms. As shown in the top panels of fig. 1, the two molecules have a similar planar structure. The charge distribution around the iron core is computed projecting all the electronic wave functions  $\varphi_{i,\sigma}$  on the atomic orbitals centered in each given atom through the equation

$$n^\beta = \sum_{i,\ell,m,\sigma=\uparrow,\downarrow} \left| \langle \phi_{\ell,m}^\beta | \varphi_{i,\sigma} \rangle \right|^2, \quad (1)$$

where  $\phi_{nl}^\beta$  is the atomic-like orbital for atom  $\beta$ , labelled with its energy and angular momentum quantum numbers  $m, l$ .

We observe in table 1 that the charge associated to the core iron atom (Lowdin charge) remains very similar in both cases. The only slight charge difference between the two cases concerns the O atoms in  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  having around 0.2 electrons more than in  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$ . We also computed the spin polarization along the  $z$ -direction for Fe and O atoms, as the difference between the spin-up and -down charges. As shown in table 1, the spin polarization of Fe atoms is very similar, being  $3.20$  and  $3.10 \mu_B$  in  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  and  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$  molecules, respectively. In both cases this polarization comes from unpaired electron in  $3d$  iron orbitals. The polarization of the O atoms, which comes from  $2p$  orbitals, is slightly higher in the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule. The total polarization of the core is  $3.94$  and  $3.59 \mu_B$  in  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  and  $\text{Fe}(\text{TPA})_4$ , respectively, which



corresponds to a variation of around 10%. We can thus safely consider these two molecules equivalent from the spin magnetic point of view in the void; given the relative inertness of graphene sheets with respect to full metallic surfaces, we can reasonably extrapolate a very similar behavior when grafted on a graphene sheet.

*Calculation details of the hybrid system.* We use, to study the hybrid system composed by the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule adsorbed on graphene, an hexagonal supercell composed of 36 unit cells (fig. 1(c)) with a lattice parameter in the  $xy$ -plane of  $a_0 = 14.76 \text{ \AA}$ , and of  $11.10 \text{ \AA}$  in the  $z$ -direction. Due to the Brillouin zone refolding, the Dirac ( $\mathbf{K}$ -) point<sup>2</sup> of graphene refolds on the  $\Gamma$ -point. The three high-symmetry adsorption sites of  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  on graphene are shown in fig. 1(d). We find that the most energetically favorable adsorption site is the top site, and only this one will then be considered in the following.

### Results and discussion. –

*Structural properties.* We performed the structural relaxation of the hybrid system by setting a fixed distance  $z_{\text{Fe-G}}$  between the Fe atom in the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule and the graphene plane. According to our calculations, the top adsorption site is found to be the most stable from an energetic point of view and we defined  $z_{\text{Fe-G}}$  as the distance along  $z$  between the Fe atom and the first C atom below, which we indicate as  $C_{\text{top}}$ . We calculated the binding energy as a function of this distance (see fig. 2), as  $E_{\text{binding}} = E_{\text{graphene}+\text{Fe}(\text{OH})_4} - E_{\text{graphene}} - E_{\text{Fe}(\text{OH})_4}$ . The obtained equilibrium distance for the system is  $z_{\text{Fe-G}}^{\text{eq}} = 4.1 \text{ \AA}$ , and the corresponding binding energy is  $E_{\text{binding}} = -0.36 \text{ eV}$ . However, it is well known that *ab initio* DFT calculations do not take into account Van der Waals interactions, which are of course important in weakly interacting systems. As a result, the distance we obtain is likely to be overestimated. A properly *ab initio* correction should explicitly take into account these contributions in the DFT functional. However, this procedure is rather cumbersome and computationally costly, and a common approximation consists in carrying out the calculations at the experimental equilibrium distance. The most flagrant case is graphite, a 3D crystal formed by layers of graphene, whose experimental interplane equilibrium distance is about  $3.35 \text{ \AA}$ , while the DFT equilibrium value is more than  $5 \text{ \AA}$ . In an analogous way, in the following we always compare results obtained for the DFT equilibrium distance  $z_{\text{Fe-G}}^{\text{eq}} = 4.1 \text{ \AA}$  with results obtained at a shorter distance,  $z_{\text{Fe-G}} = 3.1 \text{ \AA}$  which is comparable to the characteristic interaction distance observed in  $sp^2$  carbon materials [24,25].

In both cases, the flatness of the graphene plane is slightly perturbed by the presence of the molecule. While C-C bond distances are practically unaffected ( $\leq 0.1\%$ ),

<sup>2</sup>Note that the  $\mathbf{K}$ -point in the first Brillouin zone corresponds to  $\mathbf{k} = 0$  since we are using a super-cell which is  $6 \times 6$  graphene unit cell.

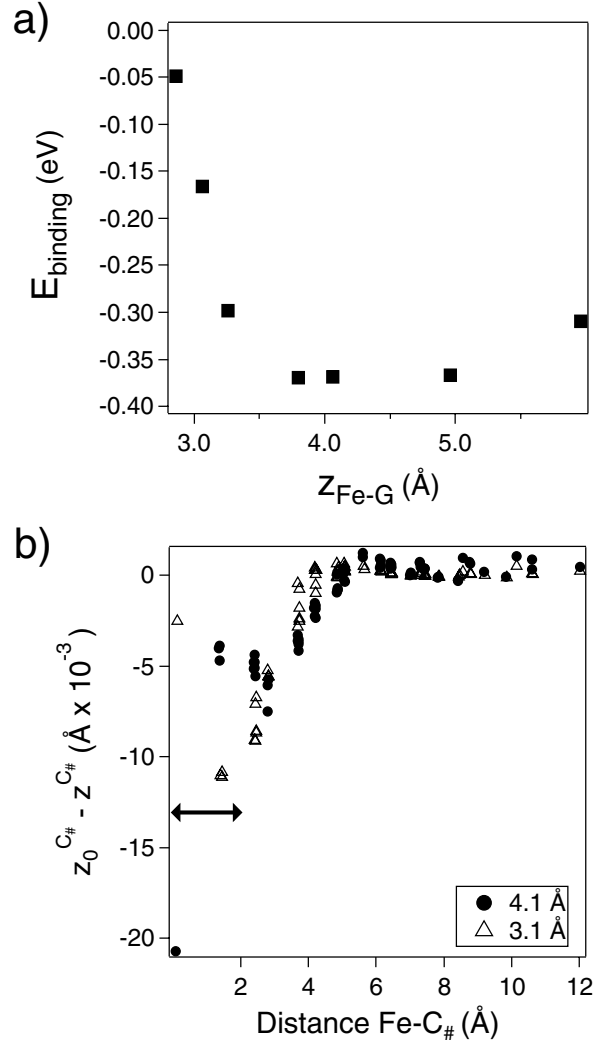


Fig. 2: (a) Binding energy of the hybrid system as a function of the distance along  $z$  between the graphene surface and the iron atom of the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule. (b) Displacements ( $\Delta z^{C\#}$ ) of graphene C atoms positions along  $z$  with respect to the isolated case, as a function of distance, within the  $xy$ -plane, to the adsorption (top site)  $C_{\text{top}}$  atom. The horizontal arrow represents the planar extension of the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule. Two fixed values of  $z_{\text{Fe-G}}$  are considered: the equilibrium distance  $4.1 \text{ \AA}$  (filled circles) and the characteristic distance  $3.1 \text{ \AA}$  (empty triangles)

the  $z$ -coordinate of C atoms in the relaxed hybrid system changes by as much as 1%, as shown in fig. 1. This surface modulation extends up to a distance of around  $5.5 \text{ \AA}$  whether  $z_{\text{Fe-G}}$  equals  $4.1$  or  $3.1 \text{ \AA}$ .

*Electronic properties.* The charge transfer between graphene layer and the molecule can be quantified by computing the difference between the total charge of the graphene sheet in the hybrid system and of isolated graphene. We obtain a charge difference of  $-0.63$  electrons, revealing an induced hole doping on graphene. This

charge transfer is equal to a surface charge density of about  $-3.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , which is coherent with common predictions and experiments involving graphene [26–28].

We also evaluate the local electronic charge transfer for each C atoms in the graphene plane and extract contributions from the different orbitals by projecting the electronic eigenstates on the atomic wave functions as in eq. (1). At a molecule-graphene distance of  $4.1 \text{ \AA}$  we observe that the charge transfer from the graphene sheet originates mostly (98%) from the  $2p$  orbitals of C atoms. A maximum charge transfer is observed for  $2p$  states of C atoms at  $2.5 \text{ \AA}$  from the Fe center, while for distances greater than  $6 \text{ \AA}$  the spatial charge transfer remains constant. For  $z_{\text{Fe-G}} = 3.1 \text{ \AA}$ , a similar behavior is observed. From this result we determine an interaction length of about  $6 \text{ \AA}$ , which is in agreement with the one estimated by the analysis of the surface corrugation (see fig. 1). Moreover, the comparison between the electronic band structure of isolated graphene and of the hybrid system (not reported) indicates that, despite a shift of the Fermi level, the perturbation induced by the molecule is negligible, as also shown by the non-dispersive character of the molecular states.

This analysis of the charge transfer and of the electronic band structure of the hybrid system suggests that the quasi-metallic character of graphene is not perturbed by its interaction with the grafted magnetic molecule. This result is promising in view of the use of graphene as a sensitive detector.

*Magnetic properties.* As mentioned above, we also performed spin-polarized calculations on isolated molecule and on the hybrid system. The obtained magnetic moment for the isolated molecule  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  is about  $3.94 \mu_B$ , whereas in the hybrid system it is about  $3.34 \mu_B$ . The magnetization difference between the two systems is about  $0.6 \mu_B$  indicating that the interaction with the graphene substrate generates  $0.6$  “paired” electrons in this hybrid system which is coherent with the estimated charge transfer of  $0.63$  electrons found in the previous section. We then analyze this variation of the molecular magnetization within the hybrid system spin states occupations. Thus, we calculated the projected density of states (PDOS) for spin-up and spin-down states within the hybrid system. More precisely, we focused on the projection into  $2p_z$  states of carbon atoms, which are the most sensitive to their environment.

In fig. 3(a) we report the difference between the PDOS for spin-up and -down states for different C atoms, labelled with their distance in the  $xy$ -plane with respect to Fe atom in the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule. This figure shows an energy range  $[-3; -1.5] \text{ eV}$  where the PDOS for spin-up and spin-down differs and, in particular, for carbon atoms located up to the 5th neighbour (*i.e.*  $5 \text{ \AA}$  from  $C_{\text{top}}$  atom). This spin-interaction distance is consistent with the previously discussed structural and electronic interaction lengths of the hybrid system.

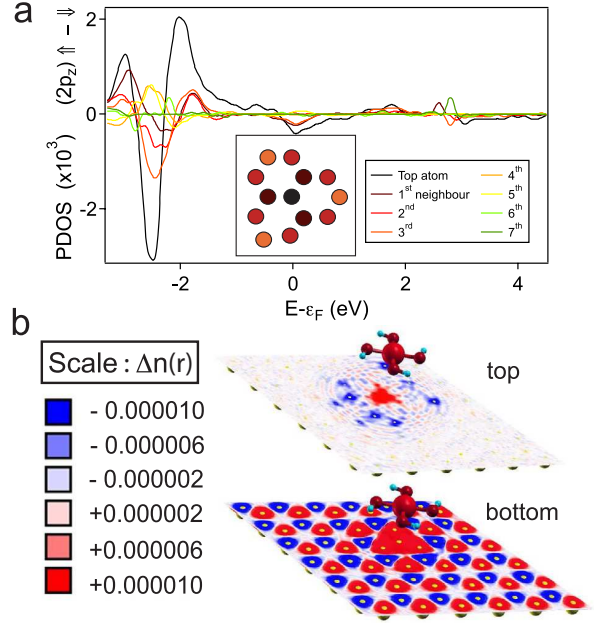


Fig. 3: (Color online) (a) Difference between PDOS (see text) for spin-up and -down states within the hybrid system. Projections are performed onto carbon  $2p_z$  atomic orbitals. Carbon atoms are labelled by their neighbouring rank, in the  $xy$ -plane, with respect to  $C_{\text{top}}$ . The sketch represents the C atoms of the graphene.  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  is located at  $3.1 \text{ \AA}$  vertically above the black  $C_{\text{top}}$  atom and the different colors indicates the different neighboring rank.  $\text{PDOS}_{2p_z}(\uparrow) - \text{PDOS}_{2p_z}(\downarrow)$  is averaged for every  $C^\#$  atom at the same distance from  $C_{\text{top}}$ . (b) Spatial distribution of the magnetization  $\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r})_{\uparrow} - n(\vec{r})_{\downarrow}$  within hybrid system for two distances  $z_{\text{Fe-G}} = 4.1 \text{ \AA}$  (top) and  $z_{\text{Fe-G}} = 3.1 \text{ \AA}$  (bottom).

To go further, we analyze the mixing between atomic orbitals of the  $\text{Fe}(\text{OH})_4$  molecule and the ones of graphene in the hybrid system. In order to quantify the hybridization level of the occupied states, we define the quantity  $c_{g/M}$ :

$$c_{g/M} = \sum_{\text{AO}} c_{g,M}^{\text{AO}}, \quad (2)$$

where  $C_{g,M}^{\text{AO}}$  represents the projection of an electronic states into atomic orbitals (AO) belonging to graphene atoms (g) or to the molecule atoms (M). These states in the range  $[-3.2; -2.0] \text{ eV}$ , with respect to the Fermi level, correspond to occupied electronic states where  $c_g/c_M \in [10\%; 90\%]$ . Within that interval, both systems (*i.e.* graphene and molecule) have a significant contribution to the global electronic wave functions which suggest a remarkable hybridization. This is consistent with findings shown in fig. 3(a), where we observe strongly polarized states in a region within  $[-3.0; -1.5] \text{ eV}$  and also with the existence of additional mixed states. In particular, at  $\mathbf{k} = 0$  and at  $-2.4 \text{ eV}$  there is an electronic state which is particularly important since it represents the overlap of Fe  $3d_{z^2}$  (13%) and top C atom  $2p_z$  orbital

(8%). Moreover, the contribution of this atomic orbital from the closest carbon atom is not present in any other mixed wave function. This indicates, for instance, the negligible interaction between the C atom and the oxygen atoms. All other Fe states are only present in pure molecular electronic states and not in mixed states. Conversely, we do not observe strongly hybridized spin-down states. The hybridized states in the range  $[-3.2; -2.0]$  eV show mainly overlap between oxygen  $2p_{x,y}$  states and  $2p_z$  states of carbon atoms located at distances  $\geq 5.5$  Å from the Fe atom. On the basis of our findings, we expect a spin-up charge excess around the carbon atoms closer to the Fe atom and an excess of spin-down charges within a crown of carbon atoms around 5.5 Å from the Fe atom. This local magnetization within the graphene plane is shown in fig. 3(b). The induced magnetization in the graphene plane is suggested by concentric crowns of spin-up/-down electrons in  $2p$  states of the carbon atoms.

**Conclusions.** – We report a case-study of an iron-based magnetic molecule grafted on a graphene sheet and, through *ab initio* DFT calculations, we predict an induced magnetization effect to the graphene substrate. We also describe a typical interaction length of 5–6 Å within the graphene plane with respect to structural deformations, localized charge transfer and induced magnetization. The latter originates from a significant coupling between  $2p_z$  and Fe  $3d_{z^2}$  orbital for the closest carbon atom. On the other hand, we observe that the presence of an iron-based magnetic molecule in the close vicinity of a graphene sheet does not strongly perturb the electronic properties of the latter, thus providing a promising perspective to the design of non-destructive sensor devices.

\*\*\*

We acknowledge useful discussions with X. BLASE, V. BOUCHIAT, A. CANDINI, M. URDAMPILLETTA and W. WERNSDORFER. Figures 1 and 3 have been performed with XCrySDen package [29]. Calculations were done at IDRIS (Orsay, France), Project No. CP9-91387.

## REFERENCES

- [1] SCHEDIN F., GEIM A. K., MOROZOV S. V., HILL E. W., BLAKE P. *et al.*, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 652.
- [2] NETO A. C., GUINEA F., PERES N., NOVOSELOV K. and GEIM A., *Rev. mod. Phys.*, **81** (2009) 109.
- [3] TOMBROS N., JOZSA C., POPINCIUC M., JONKMAN H. and VAN WEES B., *Nature*, **448** (2007).
- [4] CANDINI A., KLYATSKAYA S., RUBEN M., WERNSDORFER W. and AFFRONTE M., *Nano Lett.*, **11** (2011) 2634.
- [5] BUNCH J., VAN DER ZAND A., VERBRIDGE S., FRANK I., TANENBAUM D. *et al.*, *Science*, **315** (2007) 490.
- [6] EICHLER A. *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **6** (2011) 339.
- [7] ZHANG H. *et al.*, *Nanoletters*, **11** (2011) 4047, DOI: 10.1021/nl200803q.
- [8] KESSLER, GIRIT, ZETTL and BOUCHIAT, *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 047001.
- [9] HEERSCH H., JARILLO-HERRERO P., OOSTINGA J., VANDERSYPEN L. and MORPURGO A., *Nature*, **446** (2006) 5659.
- [10] KRASHENINNIKOV A. V., LEHTINEN P. O., FOSTER A. S., PYYKKÖ P. and NIEMINEN R. M., *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 126807.
- [11] LING XI, XIE LIMING, FANG YUAN, XU HUA, ZHANG HAOLI *et al.*, *Nanoletters*, **10** (2010) 553.
- [12] LOPES MANUEL, CANDINI ANDREA, URDAMPILLETTA MATIAS, RESERBAT-PLANTEY ANTOINE, BELLINI VALERIO *et al.*, *ACS Nano*, **4** (2010) 7531.
- [13] URDAMPILLETTA M. *et al.*, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 502.
- [14] WERNSDORFER W., *C. R. Chim.*, **11** (2008) 1086.
- [15] XIAO RUIJUAN, FRITSCH DANIEL, KUZMIN MICHAEL D., KOEPERNIK KLAUS, ESCHRIG HELMUT *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 187201.
- [16] LEENAERTS O., PARTOENS B. and PEETERS F. M., *Phys. Rev. B.*, **77** (2008) 125416.
- [17] JOHLL H., KANG H. C. and TOK E. S., *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 245416.
- [18] MAO Y., YUANG J. and ZHONG J., *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2009) 115209.
- [19] LEHTINEN P. O. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 017202.
- [20] GAMBARDILLA PIETRO, STEPANOW SEBASTIAN, DMITRIEV ALEXANDRE, HONOLKA JAN, DE GROOT FRANK M. F., LINGENFELDER MAGAL *et al.*, *Nat. Mater.*, **8** (2009) 189.
- [21] BARONI S., DAL CORSO A., DE GIRONCOLI S., GIANNOZZI P., CAVAZZONI C. *et al.*, *Quantum espresso: open-source package for research in electronic structure, simulation, and optimization*, [www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org) (2005).
- [22] BARONI S., DAL CORSO A., DE GIRONCOLI S. and GIANNOZZI P., Pwscf and phonon: plane-wave pseudopotential codes, <http://www.pwscf.org/> (2005).
- [23] PERDEW J. P., BURKE K. and ERNZERHOF M., *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865.
- [24] CARDONA M. and MERLIN R., *Light Scattering in Solids: Novel Materials and Techniques* (Springer) 2007.
- [25] SAITO R., DRESSELHAUSS G. and DRESSELHAUSS M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press) 1998.
- [26] NOVOSELOV K. S. *et al.*, *Science*, **306** (2004) 666.
- [27] NOVOSELOV K. S. *et al.*, *Nature (London)*, **438** (2005) 197.
- [28] FERRARI A. C. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 187401.
- [29] KOKALJ A., *Comput. Mater. Sci.*, **28** (2003) 155. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.

# A local optical probe for measuring motion and stress in a nanoelectromechanical system

Antoine Reserbat-Plantey, Laëtitia Marty, Olivier Arcizet, Nedjma Bendiab and Vincent Bouchiat\*

**Nanoelectromechanical systems<sup>1</sup> can be operated as ultrasensitive mass sensors<sup>2,3</sup> and ultrahigh-frequency resonators<sup>4</sup>, and can also be used to explore fundamental physical phenomena such as nonlinear damping<sup>5</sup> and quantum effects in macroscopic objects<sup>6</sup>. Various dissipation mechanisms are known to limit the mechanical quality factors of nanoelectromechanical systems and to induce aging due to material degradation, so there is a need for methods that can probe the motion of these systems, and the stresses within them, at the nanoscale. Here, we report a non-invasive local optical probe for the quantitative measurement of motion and stress within a nanoelectromechanical system, based on Fizeau interferometry and Raman spectroscopy. The system consists of a multilayer graphene resonator that is clamped to a gold film on an oxidized silicon surface. The resonator and the surface both act as mirrors and therefore define an optical cavity. Fizeau interferometry provides a calibrated measurement of the motion of the resonator, while Raman spectroscopy can probe the strain within the system and allows a purely spectral detection of mechanical resonance at the nanoscale.**

The outstanding mechanical<sup>7</sup>, electrical<sup>8</sup> and optical<sup>9</sup> properties of graphene<sup>10</sup> make it an ideal material for flexible, conductive and semitransparent films. Multilayer graphene contains several tens of atomic layers of carbon, and it is sufficiently stiff<sup>11</sup> to produce freestanding cantilevers with very high aspect ratios that can be used to make suspended mirrors with masses from tens to hundreds of femtograms. Moreover, the optical cavities that are formed when such cantilevers are suspended over a silica surface can be electrostatically actuated, which makes them well suited for the development of nanoelectromechanical systems (NEMS)<sup>12</sup>. Previous attempts to probe the local motion of graphene resonators<sup>13</sup> reached the nanometre scale, but the stress could not be measured directly and only a limited range of pressures and temperatures could be used. However, optical profilometry has recently been employed to probe the static strain in hybrid graphene-metallic cantilevers<sup>14</sup>. In the present work, we use Raman spectroscopy to probe the local stress within a multilayer graphene cantilever. We explore mechanical deformations from d.c. up to megahertz frequencies by taking advantage of the large dynamical resolution of optical detection. Meanwhile, our interferometric approach allows self-calibrated measurements. The displacements measured are considerably larger than those previously reported, and the Raman spectroscopy provides a quantitative analysis of the local stress within the structure.

Samples were prepared from micrometre-sized multilayer graphene planar flakes clamped on one side by a gold film and with overhanging silicon oxide (see Methods). Typical samples had a thickness of  $\sim 100$  monolayers ( $\sim 30$  nm), as verified by atomic force microscopy (Supplementary Information). Their thicknesses were adjusted to prevent collapse while maintaining semitransparency, with optical reflectance and transmission

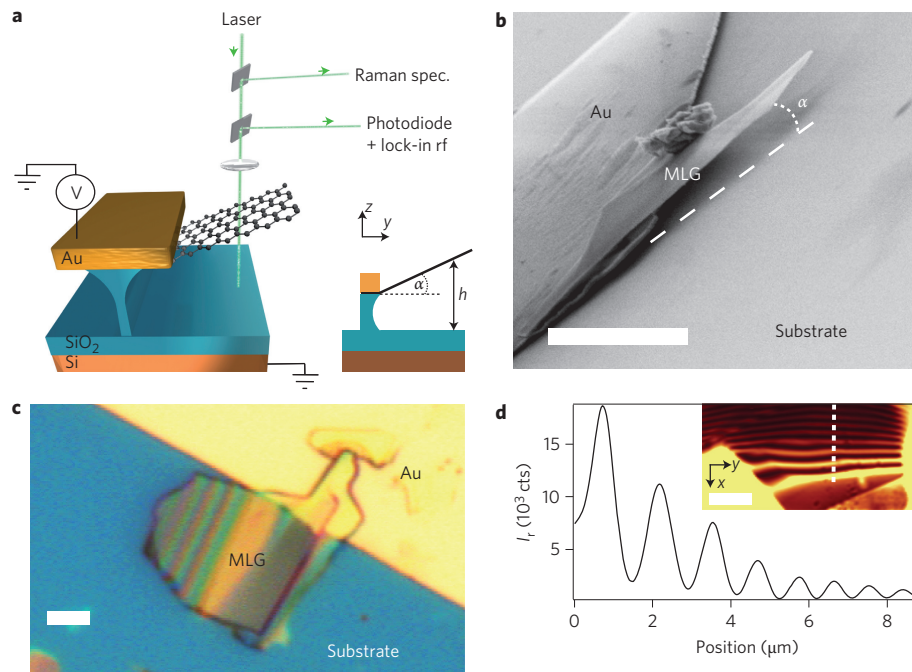
coefficients of  $R = 0.22$  and  $T = 0.61$  for 30-nm-thick multilayer graphene<sup>15</sup>. Some flakes tend to stick up after the fabrication process (Fig. 1a) at a wedge angle of  $\alpha \in [5^\circ; 35^\circ]$ , and these leave a wedge gap of length  $h(x, y)$  ranging between 0.3 and 3  $\mu\text{m}$ . The resulting structures form an optical cavity, characterized by a low optical interference order ( $n = 2h/\lambda < 10$ , where  $\lambda$  is the probe wavelength). The top mirror is a deformable multilayer graphene sample of extremely low mass (10–100 fg), exhibiting high mechanical resonance frequencies (1–100 MHz). Among  $\sim 100$  measured samples, we observed a variety of geometries (Fig. 1), allowing the exploration of various mechanical regimes with a wide range of wedge angles, sizes and shapes. Iridescence was observed under white-light illumination (Fig. 1c), and the interference pattern observed under monochromatic illumination (Fig. 1d) presents contrasted equal-thickness fringes (so-called Fizeau fringes; see Supplementary Information). Unlike conventional graphene-based optical cavities with fixed geometries<sup>16</sup>, the optical length of the cavity linearly increases along the cantilever. This allows the observation of multiple interference fringes (Fig. 1c,d). Interference patterns are observed for both the pump laser reflection and Raman scattered light (Supplementary Information). The latter has the considerable advantage of carrying local information related to the material (stress, doping, defects, temperature).

The cavity optical length can also be adjusted by electrostatic actuation of the cantilever, thus producing a translation of the interference fringes pattern (Supplementary Video). This is achieved by applying a d.c. or a.c. voltage  $V$  (typically up to 30 V) to the clamp electrode (Fig. 1b) while grounding the  $\text{SiO}_2$  capped silicon substrate<sup>12</sup>. This results in an attractive electrostatic force  $F$ , which reduces the cavity length with respect to the equilibrium position  $h_0$  in the absence of driving. We measured the response to a harmonic drive, which generated a force quadratic in voltage  $F(2\omega) \propto V(\omega)^2$  through local light intensity variations,  $\Delta I(x, y, 2\omega, h_0)$ :

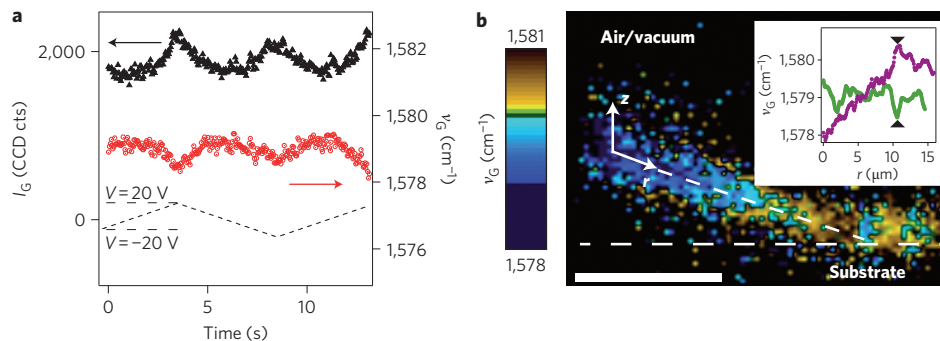
$$\Delta I(x, y, 2\omega, h_0) \propto \chi_{\text{mec}}(x, y, 2\omega)\chi_{\text{opt}}(x, y, h_0)V(\omega)^2 \quad (1)$$

where  $\chi_{\text{mec}}$  is the mechanical susceptibility (Supplementary Information) and  $\chi_{\text{opt}}$  is the optical susceptibility defined as  $\chi_{\text{opt}}(x, y, h_0) = \partial g_{\text{opt}}/\partial h$ , where  $g_{\text{opt}}$  is a periodic interferometric function of  $h(x, y)$  defined as the normalized intensity of reflected ( $I_r$ ) or Raman scattered ( $I_G$ ) light:  $I_{r,G}/I_0 = g_{\text{opt}}(h)$  (Fig. 1d).

The quadratic dependence of  $\Delta I$  on small voltage variations is systematically observed, both for reflected light (Supplementary Fig. S5) and for multilayer graphene Raman lines (Fig. 2a). Because  $g_{\text{opt}}$  is  $\lambda/2$  periodic, a precise calibration of the low-frequency motion response under electrostatic actuation can be obtained and is found to be of the order of  $20 \text{ nm V}^{-2}$  (Supplementary Information). We find that the energy of the stress-sensitive optical phonon (so-called Raman G peak) also follows a quadratic dependence with small voltage variations. The



**Figure 1 | Fizeau fringes in a multilayer graphene cantilever.** **a**, Schematic view of the device. The cantilever can be actuated with an external voltage while its optical properties are analysed with a high-sensitivity Raman spectrometer and a fast photodiode. **b**, Scanning electron micrograph showing a typical multilayer graphene (MLG) cantilever clamped to a gold film on an oxidized silicon substrate. The cantilever and the surface act as an optical cavity because they are both reflecting; light enters and leaves the cavity via the cantilever, which is semitransparent. **c**, White-light optical image of a device showing iridescence. **d**, Reflectance profile measured along the dashed line in the inset. The reduction in signal strength observed at large distances from the hinge is due to reduced spatial mode matching. However, the fringe contrast is preserved. Inset: reflectance confocal ( $x, y$ ) scan at 633 nm. Scale bars, 5  $\mu\text{m}$ .

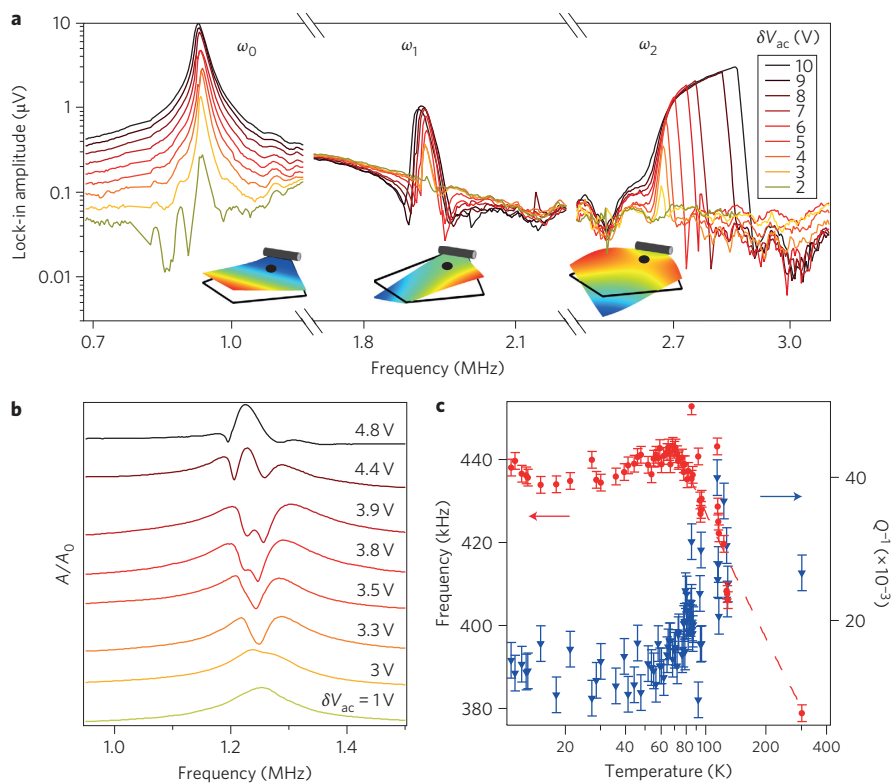


**Figure 2 | Quasistatic actuation and stress mapping of a multilayer graphene cantilever.** **a**, The intensity  $I_G$  (black symbols, left axis) and shift  $\nu_G$  (red symbols, right axis) of the Raman G peak of a multilayer graphene cantilever versus time during electrostatic actuation (dashed line). Peak softening can be seen. **b**, False-colour plot showing the value of  $\nu_G$  measured during a confocal ( $x, z$ ) scan of the cantilever cross-section. The inset shows how  $\nu_G$  varies along the cantilever before (purple) and after (green) the collapse of the cantilever onto the silica substrate. Black marks indicate the hinge position. Scale bar, 5  $\mu\text{m}$ .

G peak Raman shift is indeed synchronized with the interferometric response  $I_G(t)$  (Fig. 2a), and exhibits softening of  $\sim 1.9 \text{ cm}^{-1}$  at the maximum cantilever deflection. This Raman peak softening cannot be interpreted as a doping effect because the doping level necessary to induce the observed Raman shifts would correspond to a surface charge much stronger than the one induced by the gate drive<sup>17</sup>. Moreover, the doping induced during a.c. gating would directly follow gate variation and therefore be  $\omega$  periodic, which is in disagreement with the observed  $2\omega$  Raman shift periodicity (Fig. 2a). This Raman peak softening is interpreted as a stress/strain effect and, by analogy with strained graphene measurements<sup>18–20</sup>, it is thus possible to extract a corresponding strain value of 0.06% at maximum deviation resulting from a quasi-static stress of

600 MPa. For such low strain, G-band splitting is not resolved. Also, the stress exerted at the hinge scales as  $LF/[W2t^2]$ , where  $F$ ,  $L$ ,  $W$  and  $t$  are the electrostatic force, the cantilever length, width and thickness, respectively (Supplementary Information). For our large-aspect-ratio structures ( $L/t \gg 1$ ), the local stress can be very intense and reaches hundreds of MPa for the electrostatic forces estimated here ( $\sim 25 \text{ nN } \mu\text{m}^{-1}$ ). This value is in agreement with the quasi-static stress of 600 MPa deduced above.

The multilayer graphene Raman signature depends on the position along the flake. A micro-Raman confocal depth scan ( $x, z$ ) (Fig. 2b) reveals a linear increase in the position of the G peak along the cantilever axis, from the free end of the cantilever to the hinge, which is not observed when the multilayer graphene is



**Figure 3 | Detection of mechanical resonances in multilayer graphene cantilevers by Fizeau interferometry.** **a**, Amplitude of cantilever oscillations at  $2\omega$  (on a logarithmic scale) versus drive frequency for nine different radiofrequency drive voltages showing the nonlinear behaviour of the fundamental mechanical mode ( $\omega_0$ ) and the first two harmonics ( $\omega_1$  and  $\omega_2$ ). The black outline shows the position of the cantilever at rest. The black dot shows the position of the laser (which is focused quite close to the hinge). **b**, Amplitude at  $2\omega$  (on a linear scale) versus drive frequency for eight drive voltages. The signal folding due to optical interferences can be seen as the drive voltage increases from bottom to top. The laser spot is focused close to the free end of the cantilever. **c**, The resonance frequency (red symbols, left axis) and associated dissipation (blue symbols, right axis) versus temperature of the optical cryostat. Error bars represent s.e.m. Different cantilevers were used for the measurements in **a**, **b** and **c**. All measurements were performed under vacuum and the laser spot was positioned at the edge of a fringe to achieve the optimal values of  $\chi_{opt}$ .

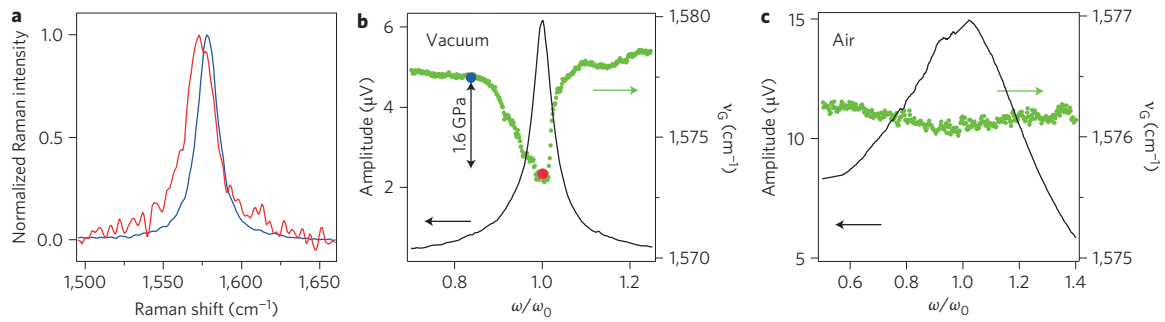
collapsed (Fig. 2b, inset). This linear shift could be interpreted as a continuously increasing electrostatic field effect<sup>17,21</sup> owing to charge within the substrate, which also influences the position of the Raman G peak<sup>22</sup>. However, in this experiment, the G peak shows local hardening around the hinge position in the suspended case, whereas local softening is observed at the same location after collapse. Indeed, uniaxial strain in multilayer graphene also induces symmetry breaking of the Raman G peak, leading to mode splitting, and each component ( $G^+$ ,  $G^-$ ) softens or hardens under tensile or compressive strain, respectively<sup>7,18</sup>. This stress-induced Raman shift is characterized by an average mode shift rate of about  $-3.2 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$  (ref. 19). This outcome is in agreement with a maximum compressive strain at the hinge in the suspended case and a transition toward a tensile strain when the cantilever collapses. By converting these Raman shifts into stress at the hinge, this gives an equivalent built-in stress of 300 MPa.

Adjusting both the laser spot position and the drive amplitude allows probing, in a separated fashion, of the nonlinearities arising from mechanical (Fig. 3a) and optical (Fig. 3b) origins. It is worth noting that optical nonlinearities are observed when the probe is far from the hinge (Fig. 3b) where, due to the lever-arm effect, the oscillation amplitude becomes comparable to the probe wavelength. As in the quasi-static regime, it is possible to calibrate the displacement amplitude with respect to the driving excitation  $\delta V_{ac}$  by using the periodic nature of  $\chi_{opt}$ . Peak folding is indeed observed when increasing the drive amplitude above 3 V (Fig. 3b). Assuming a mechanical linear response, the drive increase

necessary to produce two successive foldings (corresponding to  $\lambda/4$  in amplitude) provides calibration of the drive efficiency, which equals  $150 \text{ nm V}^{-2}$  in the case presented in Fig. 3b. The entire signature of the optical nonlinearities is visible for a restricted range of drive voltage over which no mechanical nonlinearities were observed.

Close to the hinge, optical nonlinearities are extinguished due to smaller variations in  $h$ , allowing nonlinearities of a mechanical origin to be revealed; these can be observed for larger drive voltages (higher than 4 V; Fig. 3a). This measurement underlines the wide range of mechanical nonlinearities observed in multilayer graphene structures<sup>5,23,24</sup>. It is worth noting that the detection efficiency strongly depends on the mode profile because it is based on Fizeau fringe pattern modulation.  $\chi_{mec}(x, y, 2\omega)$  can exhibit important variations along the spatial pattern of the probed vibration. In particular,  $\chi_{mec}(x, y, 2\omega)$  can be strongly reduced when the laser probe is focused at a node of the mechanical resonance. As an example, the first harmonic ( $\omega_1$ ), found to be a torsional mode via finite elements analysis, generates a position where the cavity length does not vary (typically, a node region  $(x_n, y_n)$ ). Thus, according to equation(1),  $\chi_{mec}(x_n, y_n, 2\omega_1) \ll \chi_{mec}(x_n, y_n, 2\omega_0)$ . However, focusing the laser at a different position allows the local optical response to be enhanced. This particular extinction feature of the detection holds great promise for further mapping of multilayer graphene deformation associated with a single mechanical mode.

To investigate the influence of the laser probe in our all-optical method, cryogenic measurements were carried out (Fig. 3c). The



**Figure 4 | Detection of mechanical resonance and dynamic stress using Raman spectroscopy.** **a**, Raman spectra of the G peak of an electrostatically actuated multilayer graphene cantilever at the mechanical resonance frequency (red) and at a frequency 360 kHz lower than the resonance frequency (blue). The amplitude of the oscillations is higher for the resonant case, which leads to the signal-to-noise ratio being lower than in the off-resonance case because the cantilever spends more time being out of focus. **b,c**, Amplitude of cantilever oscillations at  $2\omega$  (black line, left axis) and Raman shift (green symbols, right axis) versus drive frequency in vacuum (**b**) and in air (**c**); the radiofrequency drive voltage is 5 V. There is a softening of the G peak at the mechanical resonance frequency, and this softening is more marked under vacuum. Measurements were performed on the same sample as in Fig. 3b. The blue and red symbols in **b** correspond to the Raman spectra shown in Fig. 3.

fundamental resonant frequency exhibits a linear upshift on cooling from 300 K to 70 K, below which it saturates due to extrinsic heating (Supplementary Information). In contrast to doubly clamped graphene-based NEMS<sup>5,12,25</sup>, it is not possible to discuss the frequency hardening observed in Fig. 3c in terms of cantilever tensioning induced by differential thermal expansion because we study a simply clamped geometry. An important feature of any resonator is the measurement of the quality factor, defined as  $Q = \omega/\Delta\omega$ , which characterizes the high sensitivity (high  $Q$ ) of the resonator to its environment. A linear decrease of the ratio of dissipated to stored energy ( $Q^{-1}$ ) is observed on cooling to 70 K. Both effects, frequency hardening and the decrease in dissipation, are possibly a consequence of the stiffening of the clamp electrode. Further measurements will allow us to investigate both extrinsic effects (clamp stiffening losses) and the mechanical intrinsic properties of multilayer graphene, which should bring new insights to understanding the damping mechanisms in NEMS. The effective substrate temperature was obtained by measuring the ratio of the Stokes and anti-Stokes Raman intensities (Supplementary Information), and suggested a temperature threshold of 70 K. All the physical quantities (resonant frequencies, quality factor  $Q$ , Raman shift) were sensitive to the environmental temperature down to 70 K. This demonstrates experimentally that the room-temperature experiments discussed in this Letter are not altered by laser heating. Regarding the absorption of mechanical energy at resonance, we observed no change in the Raman Stokes/anti-Stokes measurements when sweeping the excitation frequency through the mechanical resonance, indicating no increase in the phonon bath temperature.

To demonstrate the spectral detection of mechanical resonance, the Raman response of the multilayer graphene cantilever was plotted under vacuum (Fig. 4a) at the fundamental mechanical resonance  $\omega_0 = 1.2$  MHz (red curve) and off resonance (blue curve). At  $\omega_0$ , G-peak softening was at a position of  $-5$   $\text{cm}^{-1}$  with a width of about  $+10$   $\text{cm}^{-1}$  (full-width at half-maximum (FWHM) of the peak; Fig. 4a), taking into account averaging-induced broadening (Supplementary Information). This Raman softening, estimated at  $-1$   $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-2}$ , is attributed to a corresponding variation in internal stress, which is enhanced at mechanical resonance according to the universal stress behaviour of  $sp^2$  carbon materials<sup>19,20,26</sup> (shift rate,  $0.003$   $\text{cm}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ ). This dynamical stress can therefore be evaluated as  $\sim 1.6$  GPa, thus providing a quantitative means of detecting NEMS resonance stress effects. It is worth noting that the measured stress in a multilayer graphene cantilever at mechanical resonance is more than one order of

magnitude larger than previously reported<sup>27</sup> in silicon-based micro-electromechanical system devices.

In Fig. 4b,c, we have detected the fundamental mechanical resonance of this multilayer graphene cantilever using both reflected and Raman scattered light under different experimental conditions. Because the lifetime of optical phonons is much shorter (1 ps) than  $\omega_0^{-1}$  ( $\sim 100$  ns), the Raman scattered photons provides instantaneous information related to stress in the vibrating cantilever. For each excitation frequency, we record a Raman spectrum (1 s averaging), which reflects stress at the cantilever position. For several samples, we were able to check that the softening behaviour (Fig. 4b,c, green curve) observed under mechanical excitation coincides with the mechanical resonance width, irrespective of chamber pressure (Fig. 4b,c).

In contrast to the vacuum case (Fig. 4b), where the quality factor was  $Q_{\text{vac}} \approx 26.1$ , the same sample in air (Fig. 4c) presents a reduced quality factor ( $Q_{\text{air}} = 2.3$ ) as well as a reduced Raman G-peak softening, which illustrates that locally the dynamical stress is less intense. The value of  $Q_{\text{air}}$  agrees with a typical viscous damping model<sup>28</sup> for that particular geometry and represents the predominant damping mechanism for limiting the quality factor in air (Supplementary Information). However, this mechanism is no longer dominant under vacuum, where dissipation may be governed by clamping losses. Note that the ratio of the drive efficiency at low frequency ( $20$   $\text{nm V}^{-2}$ ) and at resonance ( $150$   $\text{nm V}^{-2}$ ) can be compared with the ratio of the G peak shift sensitivity at low frequency ( $1$   $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-2}$ ) and at resonance ( $5$   $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-2}$ ). They are both equal to the measured quality factor  $Q$  ( $\sim 6$ ), as expected for a mechanical resonator<sup>24</sup>. To demonstrate the versatility of the Raman-based spectral detection of the mechanical resonances, we investigated a similar effect on two other types of NEMS (silicon nanocantilevers and SiC nanowires; see Supplementary Information).

We have shown that the variation of the cavity length  $h(x, y)$  caused by the displacement of the cantilever generates a mechanical stress that can be determined by measuring the shift in the position of the Raman G peak. Moreover, the strength of the coupling between this shift and the cantilever displacement (which can reach  $\sim 1 \times 10^{17}$   $\text{Hz m}^{-1}$ ) compares favourably with similar quantities observed in other optomechanical systems<sup>29</sup>. This large optomechanical coupling, in which all the scattered Raman photons carry information on the nanoresonator dynamics, enables (i) mechanical stress information to be spectrally encoded, (ii) an efficient rejection of the background signal, allowing a better signal-to-noise ratio compared to elastic optical detection and (iii) the maintenance of a significant detection of nanosized oscillators, thanks to

the resonant nature of Raman scattering. Similar to experiments in optomechanics<sup>30,31</sup> and atomic physics<sup>32</sup>, our work could be used to explore the effects of back-action (due to phonons in our case) in precision measurements.

In conclusion, we demonstrate an optical probe combining Raman spectroscopy with Fizeau interferometry, which provides calibrated mapping of dynamical stress and motion in a NEMS, and enables spectral detection of mechanical resonances. This probe is applied to multilayer graphene NEMS and is fully extendable to other systems (Supplementary Information). Being compatible with cryogenic measurements, it paves the way for stress mapping of high-quality-factor resonators and for the understanding of the dissipation factors that arise at low temperatures. Owing to its stiffness, semitransparency and extremely low mass, multilayer graphene emerges as a platform for the simultaneous exploration of the spatial, temporal and spectral properties of NEMS.

## Methods

Multilayered graphene flakes were deposited on 280-nm-thick oxidized silicon wafer by micro-mechanical exfoliation<sup>10</sup> of Kish graphite. Electrical contacts were made using deep ultraviolet lithography and electron-beam deposition of 50 nm gold film. Samples were suspended by etching (buffered hydrogen fluoride at a concentration ratio of 1:3 HF/NH<sub>4</sub>F) and drying using CO<sub>2</sub> critical point drying. Experiments were performed on ~100 samples (Supplementary Information). Micro-Raman spectroscopy was performed with a commercial Witec Alpha 500 spectrometer set up with a dual-axis X-Y piezo stage in a backscattering/reflection configuration. The grating had 1,800 lines per mm, conferring a spectral resolution of 0.01 cm<sup>-1</sup> for 10 s integration time. Two laser excitation wavelengths were used: 633 nm (He-Ne) and 532 nm (solid-state argon diode). Raman spectra were recorded in air with a Nikon ×100 objective (NA = 0.9) focusing the light on a 320-nm-diameter spot (532 nm light), and with a Mitutoyo ×50 objective (M plan APO NIR) in vacuum. All measurements made under vacuum (Fig. 3, Fig. 4a,b) were under active pumping at a residual pressure equal to 1 × 10<sup>-6</sup> bar. For Raman measurements, the laser power was kept below 1 mW μm<sup>-2</sup> and for reflectance measurements below 1 μW μm<sup>-2</sup>. For radiofrequency measurements in air or vacuum, the optical response was recorded with a silicon fast photodiode and a lock-in detector synchronized at twice the radiofrequency drive frequency. The signal was at a maximum when 2ω<sub>ac</sub> coincided with the fundamental mechanical resonance frequency ω<sub>0</sub> of the cantilever. Cryogenic measurements made use of an optical continuous-helium-flow Janis cryostat with electrical contacts.

Received 1 November 2011; accepted 15 December 2011;  
published online 22 January 2012

## References

- Ekinci, K. L. & Roukes, M. L. Nanoelectromechanical systems. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 061101 (2005).
- Lassagne, B., Garcia-Sanchez, D., Aguasca, A. & Bachtold A. Ultrasensitive mass sensing with a nanotube electromechanical resonator. *Nano Lett.* **8**, 3735–3738 (2008).
- Jensen, K., Kim, K. & Zettl, A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nature Nanotech.* **3**, 533–537 (2008).
- Peng, H. B., Chang, C. W., Aloni, S., Yuzvinsky, T. D. & Zettl, A. Ultrahigh frequency nanotube resonators. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087203 (2006).
- Eichler, A. *et al.* Nonlinear damping in mechanical resonators based on graphene and carbon nanotubes. *Nature Nanotech.* **6**, 339–342 (2011).
- O'Connell, A. D. *et al.* Quantum ground state and single-phonon control of a mechanical oscillator. *Nature* **464**, 697–703 (2010).
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
- Castro Neto, A., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
- Nair, R. R. *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).
- Novoselov, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- Booth, T. J. *et al.* Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. *Nano Lett.* **8**, 2442–2446 (2008).

- Bunch, S. J. *et al.* Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science* **315**, 490–493 (2007).
- Garcia-Sanchez, D. *et al.* Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets. *Nano Lett.* **8**, 1399–1403 (2008).
- Conley, H., Lavrik, N. V., Prasai, D. & Bolotin, K. I. Graphene bimetallic-like cantilevers: probing graphene/substrate interactions. *Nano Lett.* **11**, 4748–4752 (2011).
- Skulason, H. S., Gaskell, P. E. & Szkopek, T. Optical reflection and transmission properties of exfoliated graphite from a graphene monolayer to several hundred graphene layers. *Nanotechnology* **21**, 295709 (2010).
- Ling, X. & Zhang, J. Interference phenomenon in graphene-enhanced Raman scattering. *J. Phys. Chem C* **115**, 2835–2840 (2010).
- Yan, J., Zhang, Y., Kim, P. & Pinczuk, A. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
- Otakar, F. *et al.* Compression behavior of single-layer graphenes. *ACS Nano* **4**, 3131–3138 (2010).
- Otakar, F. *et al.* Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibre. *Nature Commun.* **2**, 255–261 (2011).
- Huang, M. *et al.* Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **106**, 7304–7308 (2009).
- Das, A. *et al.* Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotech.* **3**, 210–215 (2008).
- Berciaud, S., Ryu, S., Brus, L. E. & Heinz, T. F. Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers. *Nano Lett.* **9**, 346–352 (2009).
- Lifshitz, R. & Cross, M. C. Nonlinear dynamics of nanomechanical and micro-mechanical resonators, in *Review of Nonlinear Dynamics and Complexity* (ed. Schuster, H. G.) (Wiley, 2008).
- Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Theory of Elasticity* (Pergamon, 1960).
- Singh, V. *et al.* Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators. *Nanotechnology* **21**, 165204 (2010).
- Mohiuddin, T. M. G. *et al.* Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
- Pomeroy, J. W. *et al.* Dynamic operational stress measurement of MEMS using time-resolved Raman spectroscopy. *J. Micro. Syst.* **17**, 1315–1321 (2008).
- Hosaka, H., Itao, K. & Kuroda, S. Damping characteristics of beam-shaped micro-oscillators. *Sens. Actuat. A* **49**, 87–95 (1995).
- Arcizet, O. *et al.* High-sensitivity optical monitoring of a micromechanical resonator with a quantum-limited optomechanical sensor. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 133601 (2006).
- Anetsberger, G. *et al.* Near-field cavity optomechanics with nanomechanical oscillators. *Nature Phys.* **5**, 909–914 (2009).
- Anetsberger, G. *et al.* Measuring nanomechanical motion with an imprecision below the standard quantum limit. *Phys. Rev. A* **82**, 1–4 (2010).
- Kasevich, M. & Chu, S. Laser cooling below a photon recoil with three-level atoms. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1741–1744 (1992).

## Acknowledgements

This work was partially supported by the ANR (MolNanoSpin, Supergraph, Allucinan), ERC (advanced grant no. 226558), and the Nanosciences Foundation of Grenoble. Samples were fabricated in the NANOFAB facility of the Néel Institute. The authors thank A. Allain, D. Basko, C. Blanc, E. Bonet, O. Bourgeois, E. Collin, T. Crozes, L. Del-Rey, M. Deshmukh, E. Eyraud, C. Girit, R. Haettel, C. Hoarau, D. Jegou, D. Lepoittevin, R. Maurand, J.-F. Motte, R. Piqueral, Ph. Poncharal, V. Reita, A. Siria, C. Thirion, P. Vincent, R. Vincent and W. Wernsdorfer for help and discussions.

## Author contributions

A.R.P., N.B. and V.B. conceived and designed the experiments. A.R.P., L.M., N.B. and V.B. performed the experiments; A.R.P., O.A., N.B. and V.B. analysed the data. All authors contributed materials/analysis tools. All authors discussed the results and commented on the manuscript.

## Additional information

The authors declare no competing financial interests. Supplementary information accompanies this paper at [www.nature.com/naturenanotechnology](http://www.nature.com/naturenanotechnology). Reprints and permission information is available online at <http://www.nature.com/reprints>. Correspondence and requests for materials should be addressed to V.B.



## Epitaxial graphene prepared by chemical vapor deposition on single crystal thin iridium films on sapphire

Chi Vo-Van,<sup>1,a)</sup> Amina Kimouche,<sup>1</sup> Antoine Reserbat-Plantey,<sup>1</sup> Olivier Fruchart,<sup>1</sup> Pascale Bayle-Guillemaud,<sup>2</sup> Nedjma Bendiab,<sup>1</sup> and Johann Coraux<sup>1,b)</sup>

<sup>1</sup>Institut Néel, CNRS and Université Joseph Fourier, BP166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>INAC/SP2M/LEMMA, CEA-Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

(Received 18 February 2011; accepted 12 April 2011; published online 3 May 2011)

Uniform single layer graphene was grown on single-crystal Ir films a few nanometers thick which were prepared by pulsed laser deposition on sapphire wafers. These graphene layers have a single crystallographic orientation and a very low density of defects, as shown by diffraction, scanning tunnelling microscopy, and Raman spectroscopy. Their structural quality is as high as that of graphene produced on Ir bulk single crystals, i.e., much higher than on metal thin films used so far. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3585126]

Since 2004, there has been an increasing effort in developing efficient methods for preparing graphene, mostly motivated by the prospect of applications. By chemical vapor deposition (CVD) on transition metal surfaces large-area few-layer of epitaxial graphene can be obtained and then transferred in principle to any support. CVD of graphene has been long performed on bulk transition metal single crystals under ultrahigh vacuum (UHV).<sup>1</sup> In 2008, a more versatile method was introduced, using polycrystalline Ni films on Si wafers as substrates for CVD, which was operated closer to atmospheric pressure.<sup>2,3</sup> However, due to the relatively high solubility of carbon in Ni, the precise control of the graphene layer thickness down to single layer turned out tedious.<sup>3</sup> This was partly circumvented by employing Cu films, for which C solubility is much lower;<sup>4</sup> yet, multilayer graphene could not be avoided at the location where Cu grain boundaries cross the surface. Intrinsic limitations to the quality of graphene are also imposed by substrate roughening at the high temperature of CVD.<sup>5</sup> Moreover polycrystalline metal films impose twinned domains in graphene, with length scale in the range of the distance between graphene nucleation centers (typically a few 10  $\mu\text{m}$ ). Since graphene's properties depend on the number of layers, and charge carrier scattering is believed to take place at grain boundaries or substrate-induced rippling both altering charge carrier's mobility, so far limited to a few  $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for CVD grown graphene, higher and better defined performances are expected for higher quality graphene.

Employing high quality thin metal films onto which a continuous graphene sheet with single crystallographic orientation could be achieved is thus a promising route, and was reported only very recently on Co,<sup>6</sup> Ru,<sup>7</sup> Ni,<sup>8</sup> and Cu.<sup>9</sup> In this Letter we report the preparation of single crystalline Ir nanometer-thick films on sapphire, and of large-area, high-quality single layer graphene on top. Iridium is one of the low C solubility metals onto which pure single layer graphene can be prepared, which is favorable for the achievement of high quality graphene; it is also known to weakly interact with graphene, which allows for the fine manipulation of graphene's electronic band structure, for in-

stance the opening of a band gap at the Dirac point.<sup>10</sup> Graphene on Ir thin films on sapphire is thus a model system for multitechnique investigations, including *ex situ* (which is not so convenient with bulk single crystals), of the properties of graphene contacted to a metal.

Sapphire [ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ ] wafers (Roditi Ltd.), cut in  $6.5 \times 8.5 \text{ mm}^2$  pieces, were used as substrates. Iridium was grown by pulsed laser deposition ( $0.1\text{--}1 \text{ J cm}^{-2}$ , 10 ns, and 10 Hz pulse fluence, duration, and repeat frequency) at a rate of  $0.1 \text{ nm min}^{-1}$  in a UHV chamber (base pressure  $5 \times 10^{-11} \text{ mbar}$ ). As discussed later, we find that growth at 700 K and 30 min annealing to 1100 K yield the best quality. CVD was performed in a second UHV chamber connected to the first one (base pressure  $10^{-10} \text{ mbar}$ ), with ethylene as a carbon precursor, which was brought in the vicinity of the sample via a dosing tube ensuring a local partial pressure higher than that in the chamber (typically  $10^{-8} \text{ mbar}$  for the latter). CVD during 10 min above 950 K ensured a graphene coverage in excess of 95 %. Scanning tunneling microscopy (STM) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED) were performed *in situ*, temperatures were measured with a pyrometer. X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM, 400 kV), and Raman spectroscopy (WITec alpha500, 532 nm) were conducted *ex situ*.

We first address the crystalline structure of the Ir thin films. Figure 1(a) shows x-ray pole figures of sapphire and of the Ir thin film (10 nm). The threefold symmetry and Bragg diffraction angles prove that the Ir is (111)-textured and has a well-defined in-plane epitaxial relationship with sapphire,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{sapphire}} \parallel \langle 1\bar{2}1 \rangle_{\text{Ir}}$  [Fig. 1(b)], with a full-width at half-maximum (FWHM) spread of  $1^\circ$  as derived from azimuthal angle scans. Before the 1100 K annealing step, x-ray pole figures and STM (see later) evidence  $180^\circ$  twins along [111]. Consistently, TEM cross-sections [such as in Fig. 1(c)] confirm that a single orientation is obtained following the annealing step, and that the Ir(111) films are single-crystalline.

We then characterize the surface quality of Ir(111). Streaky RHEED patterns [Fig. 2(a), inset] suggest that the Ir(111) surface is atomically smooth at the scale of a few 10 nm. Kikuchi lines are further evidences for the quality of the surface. The patterns correspond to a single crystalline surface, consistent with the volume characterization (x-ray diffraction and TEM). STM after annealing reveals atomi-

<sup>a)</sup>Electronic mail: chi.vo-van@grenoble.cnrs.fr.

<sup>b)</sup>Electronic mail: johann.coraux@grenoble.cnrs.fr.

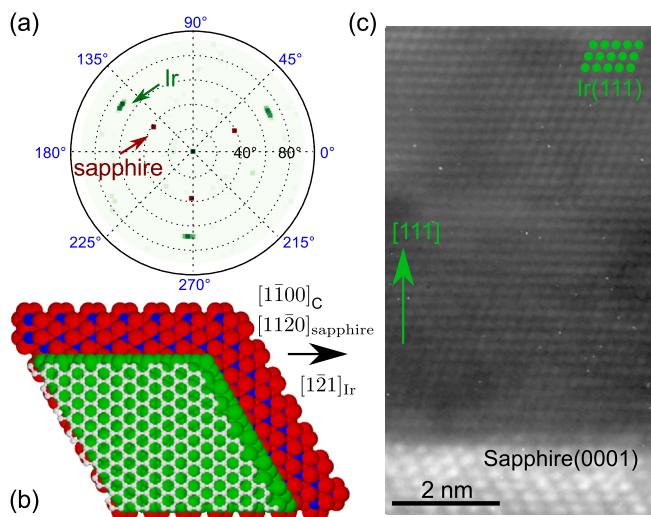


FIG. 1. (Color online) (a) X-ray pole figures (logarithm of the scattered intensity) along a  $[10\bar{1}4]$  direction of sapphire (black) and a  $[111]$  direction of Ir (10 nm thick, grown at 700 K and annealed at 1100 K, gray) on the same spherical coordinate system (azimuthal and scattering angles displayed in gray and black, respectively). The Ir Bragg peaks are broader than the sapphire ones, indicative of some spread in the epitaxial relationship. (b) Ball-model of graphene/Ir/sapphire (white: graphene, light gray: Ir, dark gray: sapphire). (c) TEM cross section of a 9 nm Ir film on sapphire, along the  $[1\bar{1}0]$  azimuth. Gray dots highlight the crystallographic structure of Ir.

cally smooth terraces, separated by atomic step edges, and  $\approx 300$  nm wide [Fig. 2(a)], a width directly related to the miscut of the wafer. Comparably smooth and wide terraces are obtained on bulk single crystals only after ion bombardment and high temperature flash ( $\approx 1600$  K for Ir) which promotes the formation of metal steps, here absent. The very thin metal films do not dewet upon annealing, probably thanks to the small lattice mismatch between Ir(111) and sapphire(0001) and to the high melting temperature of Ir. The influence of the annealing step is obvious when comparing Figs. 2(a) and 2(b). For too mild annealing (900 K), the film surface exhibits curved features, which are atomic step edges, as well as lines which are  $120^\circ$  rotated one with respect to the other. We speculate that these are the surface traces of grain boundaries between  $180^\circ$  in-plane twins which are detected on such films with x-ray pole figures (not shown). Iridium is fully relaxed to its bulk lattice parameter as evidenced by the formation of a network of misfit dislocations at the Ir/sapphire interface (STM data not shown).

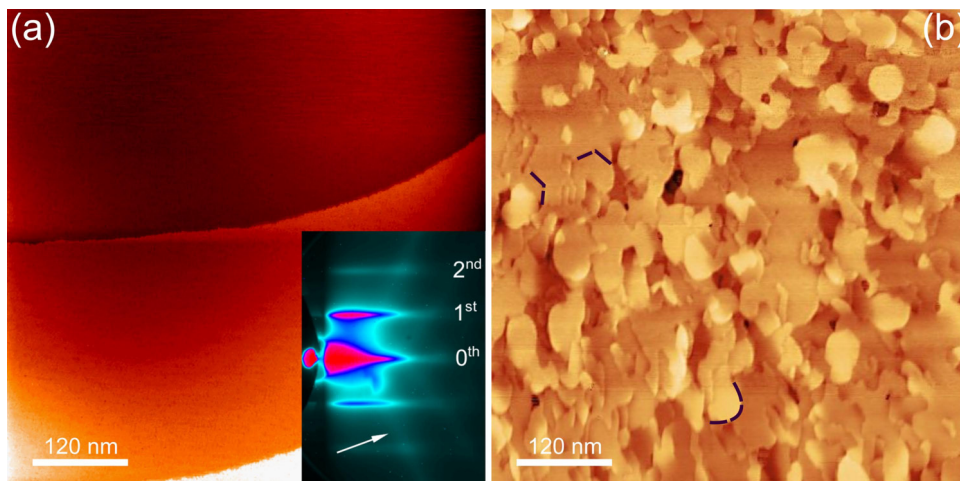


FIG. 2. (Color online) STM topographs of 10 nm-thick Ir(111) films on sapphire, after (a) a 1100 K and (b) a 900 K annealing. Dashed curves in (b) highlight two kinds of surface features (see text). The inset in (a) is a RHEED pattern (20 kV,  $[1\bar{1}0]$  azimuth) showing the zeroth, first, and second order streaks of Ir(111) and Kikuchi lines (white arrow).

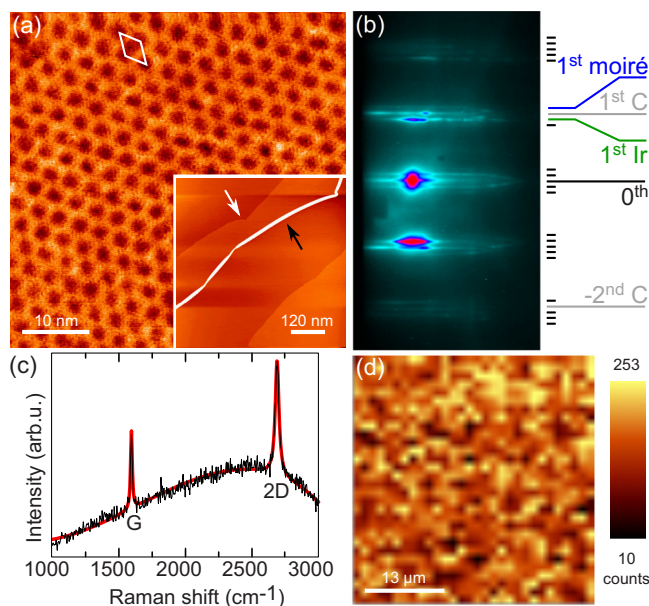


FIG. 3. (Color online) Single graphene layer grown at 1300 K on the Ir(111) film: (a) STM topographs evidencing the moiré (white rhombus), and showing (inset) graphene wrinkles (black arrow) as well as reshaping of the underneath Ir step edges (white arrow). (b) RHEED pattern of graphene/Ir(111) (10 kV,  $[1\bar{1}0]$  azimuth). First order Ir, graphene, and moiré streaks are highlighted as well as the zeroth order streak and one second order moiré streak. (c) Background corrected Raman spectrum showing G and 2D peaks and (d)  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  map of the G band intensity (laser wavelength: 532 nm, power:  $1.7 \text{ mW } \mu\text{m}^{-2}$ ).

Graphene growth on the Ir(111) thin films proceeds like on bulk single crystals.<sup>11</sup> Small-angle twinned domains, having an extension between a few 10 to a few 100 nm, are found for growth performed at 1100 K, while a single crystallographic orientation, corresponding to the typical graphene/Ir(111) moiré [Fig. 3(a)], is found at 1400 K. This orientation is  $\langle 1\bar{1}00 \rangle_C \parallel \langle 1\bar{2}1 \rangle_{Ir}$ , as shown by RHEED. Graphene rods are only found along the  $[1\bar{1}0]$  azimuth of Ir(111). In this orientation, also superstructure rods from the moiré are observed [Fig. 3(b)]. The distances from the Ir, graphene, and moiré streaks to the central one give an estimate for the in-plane lattice parameters of graphene and the moiré,  $0.246 \pm 0.001$  nm and  $2.634 \pm 0.014$  nm, respectively, which is similar to the situation on bulk single crystals.<sup>12</sup> STM topographs display the typical wrinkles<sup>3</sup> and

Ir step edge reshaping<sup>11</sup> [black and white arrows in the inset of Fig. 3(a)]. Neither STM nor RHEED detect multilayer graphene. The Raman spectra presented in Fig. 3(c) is averaged over  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . It shows the characteristic features for single-layer graphene, i.e., the G and 2D peaks, whose frequency shifts are  $1594 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM:  $7 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $2688 \text{ cm}^{-1}$  (FWHM:  $17 \text{ cm}^{-1}$ ), respectively. As compared to graphene on other supports (epitaxially grown or exfoliated), G and 2D band positions are both shifted to higher frequency and their FWHM are extremely sharp, most prominently for the G band. These observations indicate a charge transfer between graphene and its Ir support,<sup>13</sup> the sign of the shift suggesting p-doping of graphene, which agrees with photoemission spectroscopy.<sup>14</sup> The absence of a D band implies that graphene is quasi-defect-free, consistent with the STM data. The narrow width of the G band rules out the presence of amorphous carbon. The strong background observed for all spectra is due to Ir luminescence. Previous attempts in measuring Raman spectra for graphene on Ir bulk single-crystals remained unsuccessful, which leads us to the conclusion that the luminescence from bulk Ir, unlike in the case of Ir thin films, overwhelms the graphene signature. Figure 3(d) shows a large-area spatial map of the Raman G band intensity. This map is remarkably homogeneous with no graphene-free region and is representative of maps acquired at other locations on the sample. The observed fluctuations are artifacts originating from low signal-to-noise ratio due to the strong Ir background.

In conclusion, we have shown that extremely high quality, large area, single layer graphene can be prepared by UHV CVD on few nanometer-thick single crystalline Ir(111) films grown on sapphire wafers. A further step in the production of graphene would consist in transferring the graphene to another support.

We thank Philippe David and Valérie Guisset for technical support, Luc Ortéga for x-ray pole figures measurement, Violaine Salvador for the TEM sample preparation and measurements, Zahid Ishaque for STM measurements. C.V.V. and A.K. acknowledges financial support from the Nano-science Foundation and EU contract No. NMP3-SL-2010-246073 (GRENADA).

- <sup>1</sup>J. Wintterlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- <sup>2</sup>A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- <sup>3</sup>K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-Y. Choi, and B. Y. Hong, *Nature (London)* **457**, 706 (2009).
- <sup>4</sup>X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
- <sup>5</sup>J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt, and O. D. Dubon, *Nano Lett.* **10**, 4890 (2010).
- <sup>6</sup>H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K.-I. Ikeda, and S. Mizuno, *ACS Nano* **4**, 7407 (2010).
- <sup>7</sup>P. W. Sutter, P. M. Albrecht, and E. A. Sutter, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 213101 (2010).
- <sup>8</sup>T. Iwasaki, H. J. Park, M. Konuma, D. S. Lee, J. H. Smet, and U. Starke, *Nano Lett.* **11**, 79 (2011).
- <sup>9</sup>K. M. Reddy, A. D. Gledhill, C.-H. Chen, J. M. Drexler, and N. P. Padture, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 113117 (2011).
- <sup>10</sup>R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, and L. Hornekær, *Nature Mater.* **9**, 315 (2010).
- <sup>11</sup>J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely, *New J. Phys.* **11**, 039801 (2009).
- <sup>12</sup>A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, *New J. Phys.* **10**, 043033 (2008).
- <sup>13</sup>A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- <sup>14</sup>I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056808 (2009).