



**HAL**  
open science

# Propriétés électroniques du graphène épitaxié proche de point de neutralité de charge

Abir Nachawaty

► **To cite this version:**

Abir Nachawaty. Propriétés électroniques du graphène épitaxié proche de point de neutralité de charge. Physique [physics]. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS095 . tel-02157943

**HAL Id: tel-02157943**

**<https://theses.hal.science/tel-02157943>**

Submitted on 17 Jun 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER**

**En Physique**

**École doctorale : Information, Structures, Systèmes (I2S)**

**Unité de recherche : UMR5221 Laboratoire Charles Coulomb (L2C)**

**Propriétés électroniques du graphène épitaxié proche du  
point de neutralité de charge**

**Présentée par Abir Nachawaty**

**Le 20 novembre 2018**

**Sous la direction de Benoit Jouault**

**Devant le jury composé de**

**Dominique Coquillat-Brouillet , DR2, L2C**

**Sophie Guéron, DR2, LPS**

**Abdelkarim Ouerghi, HDR, C2N**

**Walter Escoffier, HDR, LNCMI-Toulouse**

**Félicien Schopfer, IR, LNE**

**Benoit Jouault, DR2, L2C**

**Présidente du jury**

**Rapportrice**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Examineur**

**Directeur de thèse**



**UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER**



# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire Charles Coulomb à Montpellier sous la direction de Benoit Jouault, Adnan Naja et Bilal Jabakhanji. Je tiens tout d'abord à remercier Benoit pour son aide, encouragement, confiance en moi... Je remercie Adnan et Bilal pour avoir m'aider à trouver cet offre de thèse, pour leurs conseils durant ma thèse. Ma reconnaissance s'adresse aussi à Sébastien Nanot qui a été quasiment un troisième encadrant de thèse pour ses soutiens, pour avoir répondu à mes nombreuses questions et pour avoir participé à la relecture finale du manuscrit.

Je remercie Monsieur Abdelkarim Ouerghi - chargé de recherche au centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, Madame Sophie Guéron - directrice de recherche au Laboratoire de Physique des Solides, Monsieur Walter Escoffier - maître de conférence au laboratoire National de champ magnétiques intenses, Monsieur Félicien Schopfer - ingénieur de recherche et développement au laboratoire national de métrologie et d'essais, Madame Dominique Coquillat-Brouillet - directrice de recherche au Laboratoire Charles Coulomb, pour avoir accepté d'être membre de jury de ma soutenance de thèse. Je vous remercie vivement pour votre lecture attentive de mon manuscrit de thèse, pour les remarques et conseils que vous m'avez adressés afin d'améliorer et d'enrichir mon travail de thèse.

Je remercie également l'ensemble des membres de notre équipe : Sylvie Contreras, Périne Landois, Sandrine Juillaguet, Hervé Peyre et Christophe Coillet pour leur soutien, conseils et leurs remarques concernant ma soutenance de thèse. Merci aussi à Christophe Consejo pour avoir m'aider en manip. Je remercie aussi Christophe Roblin pour ses remarques et conseils concernant la réalisation du masque optique.

Je remercie tous mes amis, autrement dite ma famille française : Carine, Chahine, Pierre, Anthony, François, Florian, Richard, Maha, Tianlin, Phuong. Je vous remercie vivement pour tous les jolis moments que nous avons passé ensemble. Vous m'avez aidée, encouragée et accompagnée avec une grande patience tout au long de ces trois années. Chahine et sa femme Carine, Pierre je vous remercie particulièrement pour avoir consacré une part de votre temps pour faire des répétitions de ma soutenance de thèse. Maha, tu étais toujours à l'écoute et je te remercie de ta venue depuis Clermont-Ferrand pour me supporter le jour de ma soutenance.

Le dernier merci est pour ma famille : ma mère, mon père, mes frères Mohammad, Ahmad et Issa, ma grand-mère, mes oncles Ghaleb, Ahmad et Mansour pour votre aide, amour, encouragement, soutien. Je vous dois tout.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Graphène</b>	<b>3</b>
1.1 Structure cristallographique . . . . .	3
1.2 Structure atomique . . . . .	3
1.3 Structure de bande . . . . .	4
1.4 Propriétés électroniques du graphène . . . . .	5
1.5 Modèle de Drude . . . . .	7
1.6 Niveaux de Landau . . . . .	10
1.6.1 Quantification des niveaux d'énergie . . . . .	10
1.6.2 Dégénérescence des niveaux de Landau . . . . .	11
1.6.3 Élargissement des niveaux de Landau . . . . .	12
1.7 Effet Shubnikov–de Haas . . . . .	14
1.8 Effet Hall quantique . . . . .	14
1.8.1 États de bord . . . . .	15
1.8.2 Formalisme de Landauer–Büttiker . . . . .	16
1.8.3 Observation expérimentale . . . . .	16
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>19</b>
2.1 L'obtention du Graphène . . . . .	19
2.1.1 Trois grandes méthodes de production . . . . .	19
2.1.2 Carbure de Silicium . . . . .	21
2.1.3 Graphitisation du Carbure de Silicium sur la face silicium . . . . .	22
2.2 Lithographie des composants . . . . .	23
2.3 Présentation des échantillons étudiés durant la thèse . . . . .	27
2.4 Caractérisation électrique . . . . .	29
2.4.1 Cryostat et équipement . . . . .	29
2.4.2 Mesures de transport électronique . . . . .	31
<b>3 Évaluation de l'amplitude du désordre</b>	<b>35</b>
3.1 État de l'art . . . . .	35
3.2 Modèle analytique . . . . .	36
3.3 Détermination de l'amplitude du désordre et des mobilités à température ambiante . . . . .	40
3.3.1 Grandeurs mesurées : $R_{xx}$ et KH . . . . .	40
3.3.2 Effet de désordre et de la mobilité sur la résistivité et le coefficient de Hall du graphène réel . . . . .	40

3.4	Courbe de resistivité en fonction du coefficient de Hall pour les échantillons dopés via la méthode corona . . . . .	43
3.4.1	Évaluation de l'amplitude du désordre et des mobilités des trous et électrons . . . . .	44
3.5	Détermination du désordre via la dépendance en température de la densité de Hall . . . . .	46
3.5.1	Barres de Hall dopées par corona . . . . .	46
3.5.2	Échantillons millimétriques en van der Pauw . . . . .	50
3.6	Discussion et conclusion . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Effet Hall quantique ambipolaire proche du point de neutralité de charge</b>	<b>55</b>
4.1	Introduction . . . . .	55
4.1.1	État de l'art de l'effet Hall quantique . . . . .	55
4.1.2	Particularité de l'EHQ dans le graphène sur carbure de silicium	57
4.1.3	Équation d'équilibre de charge . . . . .	58
4.1.4	Évolution de la densité de charge du graphène en fonction du champ magnétique . . . . .	59
4.2	Mesures de magnétorésistance . . . . .	61
4.2.1	Mesures à basse température . . . . .	61
4.2.2	Comportement isolant de $R_{xx}$ à champ nul . . . . .	67
4.2.3	Dépendance en température . . . . .	68
4.2.4	Dépendance en courant . . . . .	69
4.3	Modélisation du comportement ambipolaire de $R_{xy}$ sous champ magnétique . . . . .	70
4.3.1	Modèle de Drude à deux porteurs . . . . .	71
4.3.2	Modèle de transfert de charge dans un graphène inhomogène .	72
4.4	Conclusion . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Observations de résistances non locales proche du point de neutralité de charge</b>	<b>79</b>
5.1	État de l'art . . . . .	79
5.2	Mesures de résistances non locales . . . . .	82
5.2.1	Reproductibilité sur le même échantillon . . . . .	83
5.2.2	Reproductibilité sur plusieurs échantillons . . . . .	85
5.3	Contribution Ohmique . . . . .	85
5.4	Effet Hall de spin . . . . .	86
5.5	Effet thermoélectrique . . . . .	90
5.6	États de bord chiraux . . . . .	92
5.7	Modèle états de bord couplés via le bulk . . . . .	95
5.8	Résumé et Conclusion . . . . .	98
	<b>Conclusion</b>	<b>101</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>103</b>

# Liste des figures

1.1	Réseau direct et réciproque du graphène. . . . .	4
1.2	Structure de bandes du graphène dans le modèle de liaisons fortes en prenant en compte les 1 <sup>ers</sup> et 2 <sup>emes</sup> plus proches voisins. Extrait de (Castro Neto et al., 2009) . . . . .	6
1.3	Densité d'états du graphène et du semiconducteur 2D conventionnel.	6
1.4	L'évolution de la résistivité longitudinale et transversale en fonction du champ magnétique dans le modèle de Drude . . . . .	9
1.5	Évolution des niveaux de Landau du graphène et du AlGaAs/GaAs en fonction du champ magnétique. . . . .	12
1.6	Évolution de la densité d'états en fonction du champ magnétique en absence et en présence du désordre . . . . .	13
1.7	Deux visions des courants de bord. . . . .	15
1.8	Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique mesurées à $T = 30$ mK pour une monocouche de graphène exfolié déposée sur SiO <sub>2</sub> . Adapté de (Zhang et al., 2005) . . . . .	17
2.1	Les 3 principaux polytypes du SiC. . . . .	21
2.2	Processus de formation du graphène sur la face Si du SiC. D'après Norimatsu and Kusunoki (2010) . . . . .	22
2.3	Vue générale de l'un des masques réalisés en utilisant le logiciel Clewin	24
2.4	Illustration du processus de lithographie optique . . . . .	26
2.5	Processus de métallisation. . . . .	26
2.6	Image AFM d'une monocouche de graphène obtenue à $T = 1750$ °C sous une atmosphère d'argon de pression 10 mbar. . . . .	27
2.7	Image AFM d'une monocouche de graphène obtenue à $T = 2000$ °C sous une atmosphère d'argon de pression 1 atm. . . . .	27
2.8	Schéma du cryostat à hélium-4 incluant la bobine supraconductrice et l'insert à température variable. D'après (Zhang, 2015) . . . . .	30
2.9	Setup de caractérisation à température ambiante. . . . .	31
2.10	Montage de mesure de la résistivité et de la densité de Hall par la méthode Van der Pauw. . . . .	33
2.11	Schéma descriptif d'une mesure à la détection synchrone. . . . .	33
2.12	Schéma descriptif d'une géométrie de barre de Hall. . . . .	34
3.1	Densité d'états normalisée $D_e(E)/(D_1s)$ pour les électrons et les trous en fonction de l'énergie $E$ , sans désordre ( $s = 0$ ) et avec désordre ( $s > 0$ ). . . . .	37
3.2	Évolution de la densité de charge résiduelle $n_0$ en fonction de l'amplitude du désordre $s$ , à $T = 0$ K. . . . .	38

3.3	Évolution de la densité de charge d'électrons en fonction de la température pour différentes valeurs d'amplitude du désordre. . . . .	39
3.4	Évolution de $n_e$ en fonction de $T$ dans le cas d'absence et de présence de désordre pour $E_F = 4$ meV et $E_F = 15$ meV. . . . .	39
3.5	Simulations de $\rho(\mu)$ , $K_H(\mu)$ et $\rho(K_H)$ en utilisant le modèle de Drude à deux porteurs et le modèle analytique du désordre . . . . .	42
3.6	Images optiques des échantillons G14, G13, G21 et G34 après l'exposition aux ions négatifs. . . . .	43
3.7	Évolution de la résistivité en fonction du coefficient de Hall durant l'exposition de la barre de Hall aux ions négatifs, pour l'échantillon G14, G13 et G34. . . . .	45
3.8	Courbes d'évolution de la densité de Hall en fonction de la température pour les échantillons G14, G13 et G34 qui ont été préparé à l'aide de Zerostat à température ambiante. . . . .	47
3.9	Évolution de la densité de trous et d'électrons en fonction de la température pour la 8 <sup>ème</sup> préparation de l'échantillon G14. . . . .	49
3.10	Évolution de la densité de trous et d'électrons en fonction de la température pour la 5 <sup>ème</sup> préparation de l'échantillon G14. . . . .	49
3.11	(a) Densité de Hall en fonction de la température pour les échantillons C37, C45 et C50. (b) Résistance de Hall et (c) résistances de Van der Pauw en fonction du champ magnétique pour l'échantillon C45. . . . .	51
3.12	Variation de la constante de Hall en fonction du temps pour l'échantillon C51. . . . .	51
4.1	Énergie d'espacement entre le premier et le second niveau de Landau du graphène (courbe pleine) et du GaAs/AlGaAs (courbe en tirets) en fonction du champ magnétique. . . . .	56
4.2	Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique, mesurées à $T = 0.3$ K pour le graphène épitaxié. D'après (Janssen et al., 2011). . . . .	58
4.3	Interface entre couche tampon et graphène. D'après (Kopylov et al., 2010). . . . .	59
4.4	Évolution de la densité de charge du graphène épitaxié en fonction du champ magnétique. . . . .	60
4.5	Évolution de la résistivité en fonction du coefficient de Hall durant l'exposition de la barre de Hall G14 aux ions négatifs. . . . .	61
4.6	Magnétorésistance longitudinale (colonne de gauche) et transversale (colonne de droite), mesurées à $T = 1.7$ K et $I = 10$ nA pour différentes préparations corona de la barre de Hall G14. . . . .	64
4.7	Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique, mesurées à $T = 1.7$ K et $I = 10$ nA pour les préparations 2-G13 et 2-G34. . . . .	66
4.8	Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique, mesurées à $T = 1.7$ K et $I = 10$ nA pour les préparations 1-G21 et 2-G21. . . . .	66
4.9	Résistance longitudinale en fonction de la température, mesurée à $B = 0$ T et $I = 10$ nA pour la préparation 11-G14 . . . . .	68

4.10	Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique pour différentes températures, mesurées sur l'échantillon 1-G14 en utilisant un courant d'injection $I = 1 \mu\text{A}$ . . . . .	69
4.11	Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique pour différents courants d'injection, mesurées à $T = 1.7 \text{ K}$ sur l'échantillon 3-G13. . . . .	70
4.12	Comparaison entre les magnétorésistances calculées à partir du modèle de Drude à deux porteurs par celles obtenues expérimentalement	72
4.13	Illustration du modèle de transfert de charge en champ magnétique pour le graphène inhomogène. . . . .	74
4.14	Illustration de la densité d'états $\rho^{LD}$ dans les régions faiblement dopées (LDR, panneau supérieur) et fortement dopée (HDR, panneau inférieur) pour $B = 1.83 \text{ T}$ et $T = 2 \text{ K}$ . . . . .	76
4.15	Évolution du potentiel chimique, densité de charge dans les régions faiblement dopées et fortement dopées en fonction du champ magnétique pour 10 températures, $T = 4, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120$ et $150 \text{ K}$ résultant de la simulation. . . . .	77
5.1	Deux schémas de câblage pour des mesures de tension non locales. . .	80
5.2	Différentes résistances non locales $R_{NL}$ dans le graphène au point de neutralité de charge, obtenues dans la littérature. . . . .	81
5.3	Mesures des résistances locales et non locales en fonction du champ magnétique, obtenues à $T = 1.7 \text{ K}$ sur l'échantillon 1-G14. . . . .	83
5.4	Mesures des résistances locales et non locales en fonction du champ magnétique pour la 7 <sup>ème</sup> et la 12 <sup>ème</sup> descente en température pour l'échantillon G14. . . . .	84
5.5	Mesures des résistances locales et non locales en fonction du champ magnétique pour la 3 <sup>ème</sup> et la 2 <sup>ème</sup> descente en température pour l'échantillon G13 et G34 respectivement. . . . .	84
5.6	Comparaison entre les magnétorésistances non locales $R_{28,37}$ et $R_{28,46}$ obtenues expérimentalement à $T = 1.7 \text{ K}$ sur 2-G34 et les magnétorésistances non locales estimées par le modèle de l'étalement du flux de chaleur. . . . .	86
5.7	Résistance non locale en fonction de la distance entre les contacts d'injection et de détection de la tension pour des valeurs fixes du champ magnétique. . . . .	87
5.8	Résistance non locale induite par l'effet Hall de spin Zeeman. . . . .	88
5.9	Résistances non locales $R_{46,37}$ et $R_{46,28}$ en fonction du champ magnétique perpendiculaire pour différents angles de rotation, mesurées à $T = 1.7 \text{ K}$ pour $I = 10 \text{ nA}$ sur l'échantillon 7-G14. . . . .	89
5.10	$R_{46,21}$ en fonction de $B_{tot} \cos(\theta)$ , pour différents angles d'inclinaison mesurée sur l'échantillon 1-G21 à $T = 4 \text{ K}$ et $I = 10 \mu\text{A}$ . . . . .	89
5.11	Illustration des effets thermiques qui peuvent donner lieu à une tension non locale dans la barre de Hall. . . . .	91
5.12	Évolution de la résistance aux points d'injection de courant, de la première et de la seconde harmonique du signal non local $R_{28,37}$ et du coefficient de Nernst en fonction du champ magnétique pour l'échantillon 2-G34. . . . .	92

5.13	Niveaux de Landau dans le graphène en présence de la dégèneressance du spin induite par l'effet Zeeman par exemple et les états de bords correspondant à $\nu = 0$ . . . . .	93
5.14	Magnétorésistance pour six configurations de mesure différentes . . .	94
5.15	Schémas du modèle, où chaque segment de la barre de Hall est modélisé par une barrière qui diffuse les états de bord. . . . .	95
5.16	Évolution des résistances locales et non locales de la barre de Hall G14 en fonction de $\log(\rho^h/\rho^0)$ pour différentes valeurs de $\rho_0$ . . . . .	96
5.17	Maxima des résistances non locales $R_{28,37}^{max}$ et $R_{28,46}^{max}$ en fonction du rapport $L/W$ pour les trois barres de Hall et pour leurs différentes préparations. Ces résultats expérimentaux sont comparés avec les quatre modèles proposés dans la littérature. . . . .	99

# Liste des tableaux

3.1	Tableau résumant la série de mesures, le nom et le numéro de la préparation de l'échantillon utilisé, les coefficients de Hall $K_H$ à 300 K et les concentrations de Hall $n_H$ à 1.7 K, ainsi que les valeurs des coefficients d'ajustement $s$ , $E_F$ et $\mu_e/\mu_h$ . . . . .	48
3.2	Comparaison entre les valeurs moyennes de l'amplitude du désordre obtenues sur nos échantillons avec celles trouvées dans la littérature. . . . .	53
4.1	Tableau résumant le nom et le numéro de refroidissement de l'échantillon G14, le coefficient de Hall qui est obtenu à $T = 300$ K, ainsi que la densité de Hall qui est extraite à partir des mesures de l'effet Hall classique à $T = 1.7$ K. . . . .	63
4.2	Tableau représentant les paramètres extraits des fits de $n_H(T)$ pour trois refroidissements de l'échantillon G14. . . . .	71



# Introduction générale

Un peu plus de dix ans après la découverte de ses propriétés électriques, on ne présente plus le graphène dans la communauté scientifique. Le graphène est le matériau bidimensionnel par excellence. En effet, il n'est pas possible de faire plus fin qu'un plan de graphène. Le graphène est une couche d'un seul atome d'épaisseur. Dans le plan de cette couche, le graphène est constitué d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille, suivant une structure hexagonale.

Le graphène a été isolé et étudié par Andre Geim et Novoselov en 2004. L'isolation de la couche de graphène a été réalisée par une technique d'exfoliation mécanique (un ruban adhésif) utilisée pour cliver des feuilles de graphène individuelles à partir de graphite. Le graphène ainsi obtenu a été déposé sur un substrat de silicium oxydé. Des démonstrations expérimentales de la structure électronique unique du graphène ont rapidement suivi, avec des mesures de magnéto-transport et l'observation de l'effet Hall quantique demi-entier.

Ce sont les propriétés très particulières de cet effet Hall quantique dans le graphène qui constituent le fil conducteur de cette thèse. L'effet Hall quantique du graphène est particulièrement robuste en température, en champ magnétique, en courant électrique. Le graphène pourrait donc remplacer, à terme, les étalons quantiques de résistance électriques qui sont actuellement basés sur des semiconducteurs. Une perspective intéressante consiste à abaisser au maximum le champ magnétique pour lequel une bonne quantification de l'effet Hall quantique peut être observée. Une bonne quantification à bas champ peut en effet avoir d'importantes implications au plan de la métrologie électrique.

Au cours de ce travail, nous nous attachons donc à étudier les propriétés de magnéto-transport dans des échantillons de graphène déposés sur un substrat de carbure de silicium, et ce à proximité du point de Dirac. Le choix du substrat de carbure de silicium s'est imposé par la qualité générale qu'il offre, pour obtenir des barres de Hall de grande taille et homogènes.

Le premier chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous présentons les propriétés physiques de base du graphène : la structure cristallographique, la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge dans le graphène qui sont comparées avec celles du GaAs/AlGaAs. Dans la seconde partie, nous décrivons les propriétés électroniques sous champ magnétique. Nous présentons d'abord le modèle de Drude classique puis nous abordons les phénomènes quantiques qui apparaissent à fort champ magnétique. Nous évoquons donc la quantification en niveaux de Landau, les oscillations de Shubnikov-de Haas et l'effet Hall quantique demi-entier dans le graphène. Nous finissons par une évocation des formules de Landauer-Buttiker.

Dans le chapitre 2, nous décrivons les différentes techniques d'élaboration du

graphène. Nous présentons en particulier la croissance épitaxiale sur carbure de silicium et nous introduisons les différents procédés de fabrication de dispositifs à base de graphène. Ensuite, nous présentons les méthodes de graphitisation utilisées pour nos échantillons et la méthode de contrôle de dopage utilisée dans ce travail. A la fin, nous exposons les méthodes de caractérisation électrique utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous évaluons l'amplitude du désordre dans les monocouches de graphène utilisées. Nous décrivons tout d'abord le modèle analytique utilisé pour évaluer l'amplitude du désordre dans ces échantillons. Ensuite, nous introduisons la méthode utilisée pour évaluer le désordre à température ambiante. Cette méthode consiste à analyser la courbe d'évolution de résistivité en fonction du coefficient de Hall en utilisant le modèle analytique et le modèle de Drude à deux porteurs. Puis nous présentons les résultats expérimentaux qui sont divisés en deux parties. En premier lieu, l'amplitude du désordre a été déterminée à température ambiante en ajustant les courbes de résistivité en fonction de coefficient de Hall. En deuxième lieu, le désordre a été évalué en ajustant les courbes de dépendance de la densité de Hall en température pour les échantillons qui ont été préparés proche du point de neutralité de charge. Enfin, nous discutons les résultats obtenus sur nos échantillons et nous les comparons avec la littérature.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les mesures de magnéto-résistances obtenues sur des dispositifs en forme de barre de Hall. Ce chapitre a pour but d'étudier l'effet Hall quantique dans les monocouches de graphène proche du point de neutralité de charge. Nous démontrons qu'en fonction du champ magnétique, le signe de l'effet Hall change systématiquement de signe, pour un dopage initial près du point de Dirac. Nous attribuons ce changement de signe à un transfert de charge.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les mesures de magnéto-résistance non locales faites sur les échantillons au point de Dirac. Ce chapitre a pour but de sonder les divers phénomènes physiques qui apparaissent dans le régime de l'effet Hall quantique et qui sont masqués par les contributions ohmiques dans une configuration locale habituelle, comme celle utilisée dans le chapitre précédent. Nous présentons les mesures non locales qui ont été faites à basse température puis nous testons les différents effets présentés dans la littérature qui induisent l'apparition de ces tensions non locales : effet thermoélectrique, courant de spin, états de bords. Expérimentalement une tension non locale d'envergure est détectée, mais aucun des modèles ne donne une explication pleinement satisfaisante.

# Chapitre 1

## Graphène

### 1.1 Structure cristallographique

Le graphène est un cristal bidimensionnel constitué d'atomes de carbone organisés en nid d'abeilles, comme indiqué sur la figure 1.1.

Dans l'espace réel, le réseau correspond à un réseau de Bravais triangulaire, avec un motif composé de deux atomes A et B non équivalents situés à une distance  $a$  qui est égale à 1.42 Å. Les vecteurs de base du réseau de Bravais dans l'espace réel sont définis par :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3), \quad (1.1)$$

avec  $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = a\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ . Le réseau étant infini, il est décrit par répétition infinie du motif suivant le vecteur :

$$R_{n_1, n_2}^{\vec{}} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2, \quad (1.2)$$

où  $n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Les plus proches voisins d'un atome A (respectivement B) sont trois atomes B (respectivement A). Les proches voisins d'un atome A sont donnés par les vecteurs suivants :

$$\vec{e}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1); \vec{e}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1); \vec{e}_3 = a(0, -1) \quad (1.3)$$

alors que les proches voisins d'un atome B sont donnés par les vecteurs suivants :

$$\vec{e}_4 = -\vec{e}_1; \vec{e}_5 = -\vec{e}_2; \vec{e}_6 = -\vec{e}_3. \quad (1.4)$$

Le réseau réciproque est défini par les vecteurs suivants :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{\sqrt{3}}{3}\right); \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(-1, \frac{\sqrt{3}}{3}\right). \quad (1.5)$$

Celui-ci est aussi hexagonal avec deux sommets indépendants K et K' dans la première zone de Brillouin.

### 1.2 Structure atomique

L'atome de carbone est constitué de 6 électrons périphériques dont la configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Les deux électrons dans l'orbitale 1s sont fortement

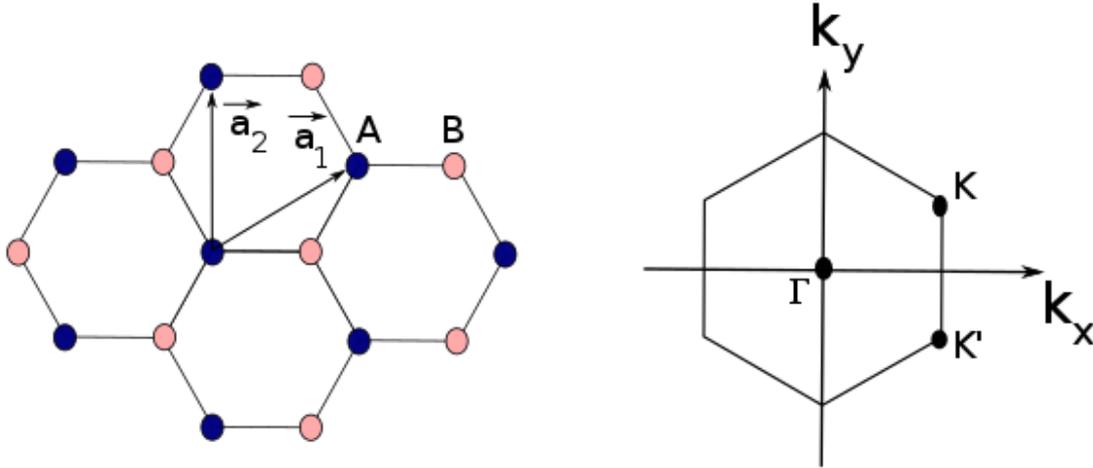


FIGURE 1.1 – Réseau direct et réciproque du graphène.

liés au noyau et les 4 électrons restants constituent les électrons de valence de l'atome de carbone. Dans le graphène, l'orbitale 2s est combinée avec les deux orbitales 2p pour former 3 orbitales  $sp^2$ . Ces orbitales  $sp^2$  sont orientées à  $120^\circ$  les unes des autres dans le plan du graphène et sont dirigées vers les trois plus proches voisins. Elles forment les liaisons fortes  $\sigma$  et  $\sigma^*$  qui sont responsables de la cohésion du réseau du graphène. L'électron restant occupe l'orbitale restante  $2p_z$  qui est perpendiculaire au plan du graphène en formant ainsi les liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$ . Ce sont ces électrons impliqués dans les liaisons  $\pi$  qui forment les bandes de valence et de conduction qui sont responsables des propriétés relativistes particulières du graphène.

### 1.3 Structure de bande

La structure de bande de la monocouche de graphène a été calculée par Wallace (1947) en utilisant la méthode des liaisons fortes (bien avant son observation en transport par Novoselov et al. (2005a)). Cette méthode consiste à développer les fonctions d'ondes du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal. Puisque le graphène possède deux atomes de carbone A et B, la fonction d'onde d'un électron est écrite sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions de Bloch sur chacun de ces atomes :

$$\psi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^A + b_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^B \quad (1.6)$$

$$\psi_{\mathbf{k}} = a_{\mathbf{k}} \sum_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) + b_{\mathbf{k}} \sum_m e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_m} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_m). \quad (1.7)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde quelconque dans le plan (x,y),  $a_{\mathbf{k}}$  et  $b_{\mathbf{k}}$  sont des coefficients à déterminer,  $\vec{R}_n$  et  $\vec{R}_m$  sont les positions de deux atomes A et B,  $\vec{r}$  est la position

de l'électron,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n}$  présente la périodicité du réseau cristallin et  $\varphi$  est la fonction d'onde de l'électron de l'orbitale  $p_z$ .

Les valeurs d'énergie sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger,  $\mathcal{H}|\psi_k\rangle = E|\psi_k\rangle$ . En tenant en compte du couplage entre les 1<sup>er</sup> proches voisins, la relation de dispersion est donnée par l'expression suivante :

$$E_k = \pm t \sqrt{\left(1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)\right)}, \quad (1.8)$$

avec  $t = 2.66$  eV l'énergie de couplage entre les premiers voisins. Les signes  $(-)$  et  $(+)$  correspondent respectivement à la bande de valence  $\pi^*$  et à la bande de conduction  $\pi$ . La structure de bande électronique du graphène est présentée sur la figure 1.2. Comme nous observons dans cette figure, les bandes de valence et de conduction se touchent à des points spécifiques de la zone de Brillouin, les points K et K'. Par conséquent, il n'y a pas de bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Le graphène est donc considéré comme un semi-conducteur de gap nul.

Pour le graphène non dopé, la bande de valence est complètement remplie tandis que la bande de conduction est totalement vide. Le niveau de Fermi se trouve alors aux intersections des deux bandes, aux points K et K' qui sont appelés aussi points de Dirac.

**Relation de dispersion autour des points K et K' :** La relation de dispersion proche des points K et K' est obtenue à partir du développement au premier ordre de l'équation 1.8 autour des points de Dirac K et K'. On définit tout d'abord un vecteur  $\vec{q}$  autour du point K tel que  $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ . Pour  $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$  on a ainsi le développement au premier ordre de l'équation 1.8 :

$$E(q) = \pm \frac{3}{2} t a q = \pm v_F \hbar q, \quad (1.9)$$

avec  $\hbar = h/2\pi$  où  $h$  est la constante de Planck,  $v_F$  est la vitesse de Fermi qui est égale à  $\frac{3ta}{2\hbar} \approx 10^6 m/s$ , le signe  $+$  correspond à l'énergie de la bande de conduction, le signe  $-$  correspond à celle de la bande de valence. Nous trouvons que la vitesse est indépendante de l'impulsion ou de l'énergie contrairement au gaz 2D conventionnel où la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie ( $v = k/m = \sqrt{2E/m}$ ). La relation 1.9 est similaire de celle des photons,  $E = c\hbar\mathbf{k}$ , où la vitesse de la lumière est remplacée par la vitesse de Fermi. Dans cette analogie, les porteurs de charges dans le graphène sont considérés comme des « fermions de Dirac sans masse ».

## 1.4 Propriétés électroniques du graphène

**Densité d'états :** La densité d'états dans le graphène est donnée par l'équation suivante :

$$\rho(E) = \frac{g_s g_v}{2\pi} \frac{|E|}{(\hbar v_F)^2}, \quad (1.10)$$

où  $g_s$  représente la dégénérescence de spin,  $g_v$  représente la dégénérescence de vallée due à l'existence des deux points K et K',  $g_s = 2$  et  $g_v = 2$ . La densité d'états du

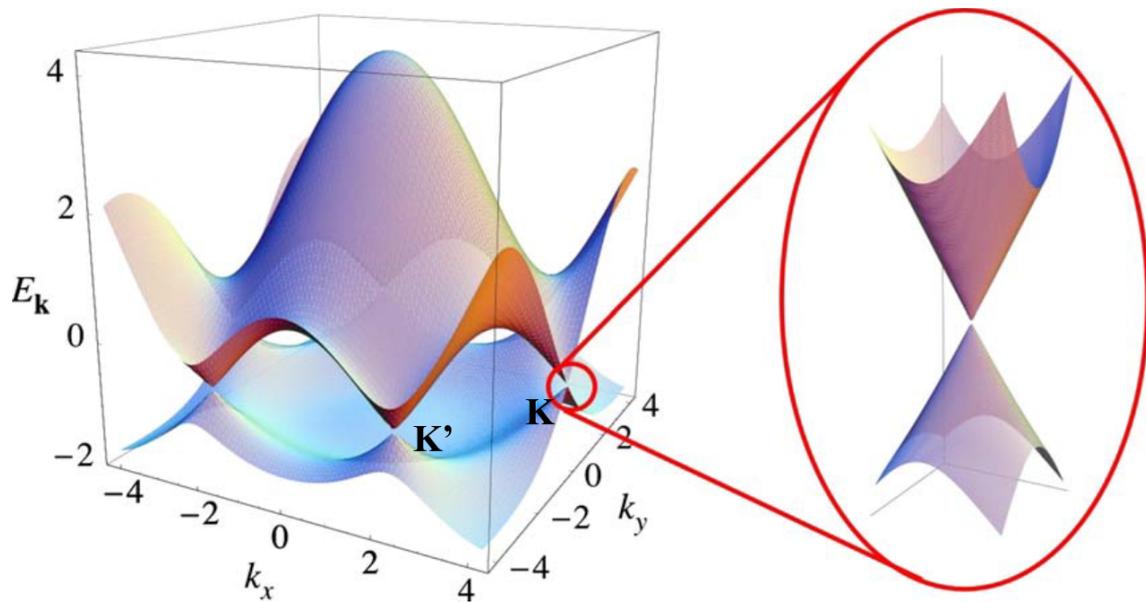


FIGURE 1.2 – Structure de bandes du graphène dans un modèle de liaisons fortes en prenant en compte les 1<sup>ers</sup> et 2<sup>emes</sup> plus proches voisins. A droite, relation de dispersion au voisinage des points  $K$  et  $K'$  (Extrait de (Castro Neto et al., 2009)).

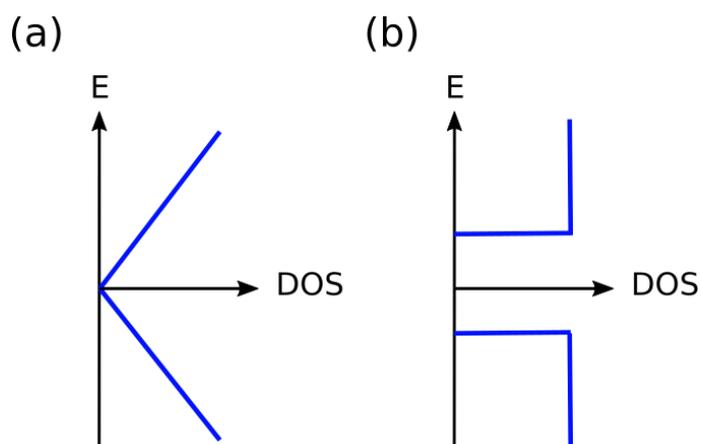


FIGURE 1.3 – (a) Densité d'états du graphène ; (b) Densité d'états d'un semiconducteur 2D conventionnel.

graphène varie linéairement en fonction de l'énergie. En conséquence, quand l'énergie est nulle, la densité d'états est nulle et il n'y a pas de charge. Ce comportement de la densité d'états est différent des semi-conducteurs 2D conventionnels pour lesquels la densité d'états est constante, comme indiqué sur la figure 1.3.

**Densité de charge à température nulle :** En connaissant la densité d'états, on peut calculer la densité de porteurs dans le graphène à température nulle :

$$n = \int_0^{E_F} \rho(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{g_s g_v}{2\pi} \frac{|E|}{(\hbar v_F)^2} dE = \frac{g_s g_v}{2\pi (\hbar v_F)^2} \frac{E_F^2}{2} = \frac{1}{\pi} \frac{E_F^2}{(\hbar v_F)^2}. \quad (1.11)$$

**Masse cyclotron :** La masse cyclotron est donnée par l'équation suivante :

$$m^* = \hbar^2 k \left( \frac{\partial E}{\partial k} \right)^{-1} = \frac{\hbar k}{v_F} = \frac{\hbar \sqrt{\pi n}}{v_F} = \frac{\hbar \sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n}. \quad (1.12)$$

## 1.5 Modèle de Drude

Le modèle de Drude a été proposé en 1900 par le physicien Paul Drude pour expliquer les propriétés de transport des électrons dans les matériaux. Ce modèle est basé sur une description purement classique du mouvement des électrons dans les matériaux. Il considère les électrons comme des particules ponctuelles qui se déplacent dans un réseau cristallin d'ions (noyau+ électrons du cœur) fixes. Les électrons sont considérés comme des électrons libres et indépendants. Les interactions électron-électron sont négligées. Les autres interactions (avec les ions, ou plus précisément les phonons, avec les impuretés...) sont décrites par une force de type frottement qui est égale à  $\frac{m}{\tau} \vec{v}$  où  $\tau$  est le temps moyen entre les collisions.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les différentes propriétés électriques du matériau comme la résistivité, la mobilité et la densité de charge en présence du champ électrique et du champ magnétique.

### *Effet du champ électrique*

Le déplacement d'un électron de charge « -e » et de masse effective « m » sous l'effet d'un champ électrique appliqué dans la direction  $x$  du matériau est décrit par l'équation de mouvement suivante :

$$m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \vec{F}_e + \vec{F}_f = -e \vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v}, \quad (1.13)$$

où  $\vec{F}_e$  est la force électrique induite par le champ électrique appliqué,  $\vec{F}_f$  est la force de frottement.

En régime stationnaire, la vitesse de l'électron se stabilise et s'écrit :

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} = \frac{q\tau}{m} \vec{E} \quad (1.14)$$

où  $q$  est la charge élémentaire de l'électron,  $q = -e$ . La mobilité électrique est définie par  $\vec{v} = \mu \vec{E}$  et donc elle est donnée par l'expression suivante :

$$\mu = q \frac{\tau}{m}. \quad (1.15)$$

En connaissant la vitesse de l'électron, on peut calculer la densité de courant dans le matériau :

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} \equiv \sigma\vec{E}, \quad (1.16)$$

ainsi, la conductivité à champ magnétique nul est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.17)$$

### ***Effet du champ électrique et magnétique***

Lorsque l'électron est soumis à un champ électrique ( $\vec{F}_e = -e\vec{E}$ , force électrique) et à un champ magnétique ( $\vec{F}_L = -e\vec{v} \wedge \vec{B}$ , force de Lorentz), son mouvement sera la combinaison de mouvements de translation et du mouvement de rotation. Plus précisément, dans un conducteur 2D de longueur  $L$  et de largeur  $W$  placé dans un champ magnétique dans la direction  $z$  et soumis à un champ électrique dans la direction  $x$ , le mouvement de l'électron donne lieu à une accumulation de charge dans la direction  $y$  le long des bords du conducteur. Ainsi, une tension transversale apparaît. Cette tension est appelée tension de Hall, d'après le nom d'Edwin Hall qui a découvert cet effet en 1879. Cet effet est aussi appelé effet Hall classique, par opposition à l'effet Hall quantique, qui sera décrit par la suite.

L'équation de mouvement vectorielle de l'électron est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{v} = -e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})\frac{\tau}{m}, \quad (1.18)$$

ensuite, la densité de courant est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}(\vec{E} - \frac{1}{ne}\vec{j} \wedge \vec{B}). \quad (1.19)$$

Comme  $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ ,  $\vec{j} = j_x\vec{x} + j_y\vec{y}$  et  $\vec{E} = E_x\vec{x} + E_y\vec{y}$ , l'équation 1.19 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} E_x = \frac{1}{\sigma_0}j_x + \frac{\omega_c\tau}{\sigma_0}j_y \\ E_y = -\frac{\omega_c\tau}{\sigma_0}j_x + \frac{1}{\sigma_0}j_y, \end{cases} \quad (1.20)$$

avec  $\omega_c = eB/m$  la fréquence cyclotron de l'électron. Le système d'équation 1.20 peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma_0} & \frac{\omega_c\tau}{\sigma_0} \\ -\frac{\omega_c\tau}{\sigma_0} & \frac{1}{\sigma_0} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Comme  $\vec{E} = \rho\vec{j}$ , nous obtenons :

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = 1/\sigma_0 \Rightarrow \rho_{xx} = \frac{1}{ne\mu} \quad (1.22)$$

$$\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{\omega_c\tau}{\sigma_0} \Rightarrow \rho_{xy} = \frac{B}{ne} \quad (1.23)$$

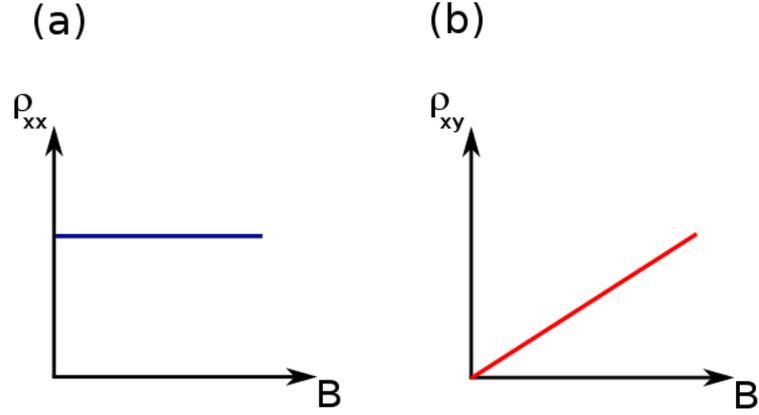


FIGURE 1.4 – (a) Résistivité longitudinale en fonction du champ magnétique. (b) Résistivité de Hall en fonction du champ magnétique.

D'après les équations 1.22 et 1.23, la résistivité longitudinale,  $\rho_{xx}$ , est indépendante du champ magnétique (constante) et la résistivité transversale,  $\rho_{xy}$ , varie linéairement en fonction du champ magnétique, voir figure 1.4.

La résistivité transversale dite résistivité de Hall est souvent écrite sous la forme suivante :

$$\rho_H = \frac{1}{ne}B = K_H B, \quad (1.24)$$

où  $K_H$  est le coefficient de Hall, égal à  $1/ne$ . Ainsi, en mesurant la résistivité de Hall, on peut déterminer la densité de charge et en mesurant la résistivité longitudinale on peut calculer la mobilité du matériau.

Pour les matériaux  $2D$ , les résistances sont liées aux résistivités par les équations suivantes :

$$R_{xx} = \frac{V_{xx}}{I} = \frac{L}{W} \frac{E_x}{j_x} = \frac{L}{W} \rho_{xx} \quad (1.25)$$

$$R_{xy} = \frac{V_{xy}}{I} = \frac{W}{W} \frac{E_y}{j_y} = \rho_{xy} \quad (1.26)$$

Les résistivités et les conductivités sont reliées entre elles par les équations suivantes :

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \iff \sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad (1.27)$$

$$\rho_{xy} = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \iff \sigma_{xy} = -\frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad (1.28)$$

Par conséquent, les conductivités longitudinale et transversale sont données par les équations suivantes :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} \quad (1.29)$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \quad (1.30)$$

**Dans le cas général ou les électrons et les trous participent à la conduction dans le plan  $xy$ ,** la conductivité totale du système,  $\sigma$ , est égale à la somme de la

conductivité des électrons ( $\sigma_e$ ) et la conductivité des trous ( $\sigma_h$ ) qui sont données par les équations suivantes (Wojtaszek, 2009) :

$$\sigma_e = \frac{en_e\mu_e}{1 + (\mu_e B)^2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -\mu_e B \\ \mu_e B & 1 \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

$$\sigma_h = \frac{en_h\mu_h}{1 + (\mu_h B)^2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \mu_h B \\ -\mu_h B & 1 \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

Expérimentalement, on mesure la résistivité plutôt que la conductivité. Le tenseur de résistivité est obtenu en inversant le tenseur de conductivité et donc on obtient (Li et al., 2016a) :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \frac{(n_h\mu_h + n_e\mu_e) + (n_e\mu_e\mu_h^2 + n_h\mu_h\mu_e^2)B^2}{(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2 + \mu_h^2\mu_e^2(n_h - n_e)^2B^2} \quad (1.33)$$

$$\rho_{xy} = \frac{1}{e} \frac{(n_e\mu_e^2 - n_h\mu_h^2) + \mu_h^2\mu_e^2B^2(n_e - n_h)}{(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2 + \mu_h^2\mu_e^2B^2(n_h - n_e)^2} B \quad (1.34)$$

## 1.6 Niveaux de Landau

### 1.6.1 Quantification des niveaux d'énergie

En présence du champ magnétique, le Hamiltonien est décrit sous la forme suivante (Lenarcic, 2010) :

$$H = v_F \begin{pmatrix} 0 & \pi_x - i\pi_y & 0 & 0 \\ \pi_x + i\pi_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\pi_x + i\pi_y) \\ 0 & 0 & -(\pi_x - i\pi_y) & 0 \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

où  $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A}$  est le moment généralisé,  $\vec{p}$  est l'impulsion cinétique de l'électron et  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur donné par  $\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$  dans la jauge de Landau. Pour un champ magnétique appliqué dans la direction  $z$ ,  $\vec{A} = Bx\vec{y}$ .

Nous rappelons que la fonction d'onde est décrite sous la forme suivante :

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi_A^K \\ \phi_B^K \\ \phi_A^{K'} \\ \phi_B^{K'} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

Comme les équations des vallées  $K$  et  $K'$  sont découplées, on peut chercher les solutions des équations de la vallée  $K$ . Nous résolvons le système suivant :

$$E\phi_A^K = v_F(\pi_x - i\pi_y)\phi_B^K \quad (1.37)$$

$$E\phi_B^K = v_F(\pi_x + i\pi_y)\phi_A^K \quad (1.38)$$

En introduisant l'équation 1.38 dans l'équation 1.37, l'équation 1.37 devient :

$$E^2\phi_A^K = v_F^2(\pi_x - i\pi_y)(\pi_x + i\pi_y)\phi_A^K, \quad (1.39)$$

par suite on peut déterminer les niveaux d'énergie de la fonction d'onde  $\phi_A^K$  :

$$\begin{aligned} \frac{E^2}{v_F^2} \phi_A^K &= [(p_x - i(p_y - eBx))[p_x + i(p_y - eBx)] \phi_A^K \\ &= [p_x^2 + (p_y - eBx)^2 + i[p_x, p_y - eBx]] \phi_A^K \\ &= [p_x^2 + (p_y - eBx)^2 - eB\hbar] \phi_A^K \end{aligned} \quad (1.40)$$

En multipliant à gauche et à droite par  $\frac{1}{2m}$ , l'équation 1.40 devient :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \frac{E^2}{v_F^2} \phi_A^K &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2m} (p_y - eBx)^2 - \frac{eB\hbar}{2m} \phi_A^K \\ \frac{1}{2m} \left( \frac{E^2}{v_F^2} + eB\hbar \right) \phi_A^K &= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{(eB)^2}{2m} \left( x - \frac{p_y}{eB} \right)^2 \phi_A^K \\ \frac{1}{2m} \left( \frac{E^2}{v_F^2} + eB\hbar \right) \phi_A^K &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 (x - x_0)^2 \phi_A^K \end{aligned} \quad (1.41)$$

où  $x_0 = \frac{p_y}{eB}$  et  $\omega = \frac{eB}{m}$ . En regardant la dernière équation, nous trouvons que le côté droit de l'équation a la forme de l'Hamiltonien pour un oscillateur harmonique. Les valeurs propres de ce dernier sont égales à :  $\hbar\omega(n + 1/2)$ , où  $n$  est une valeur entière,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Par conséquent, les niveaux d'énergie d'une monocouche de graphène satisfont l'équation suivante :

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{E^2}{v_F^2} + eB\hbar \right) = \frac{\hbar eB}{m} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.42)$$

$$E = \pm v_F \sqrt{2\hbar eB |n|} \quad (1.43)$$

Ces niveaux d'énergie sont quantifiés, ce sont les niveaux de Landau. Comme le montre l'équation, l'énergie du niveau de Landau peut être négative, nulle ou positive et  $n$  peut être un entier positif ou négatif. Les niveaux de Landau négatifs correspondent aux trous dans la bande de valence tandis que les niveaux de Landau positifs correspondent aux électrons dans la bande de conduction.

D'après l'équation 1.43, les niveaux de Landau dans le graphène sont proportionnels à  $\sqrt{B}$ . Ceci diffère du gaz bidimensionnel conventionnel où les niveaux de Landau sont proportionnels à  $B$  ( $E = \frac{\hbar eB}{m} (n + \frac{1}{2})$ ). La figure 1.5 présente le spectre des niveaux de Landau dans le graphène et dans le GaAs/AlGaAs. Nous trouvons que l'espacement entre les niveaux de Landau dans le graphène décroît en augmentant  $n$  dû à la dépendance en  $\sqrt{B}$ ,  $\Delta E = E_{n+1} - E_n \propto \sqrt{B} (\sqrt{(n+1)} - \sqrt{n})$ . Cependant, pour le gaz bidimensionnel, l'espacement entre les niveaux de Landau est équidistant ( $\Delta E \propto B$ ). De plus, l'énergie du niveau dans le graphène peut être négative ou nulle au contraire du gaz bidimensionnel conventionnel où l'énergie du niveau ne peut pas être que positive.

## 1.6.2 Dégénérescence des niveaux de Landau

Les niveaux de Landau sont fortement dégénérés. Le nombre d'états par niveau de Landau,  $N_e$ , est défini comme le rapport du flux magnétique qui traverse l'échantillon,  $\phi$ , sur le quantum de flux,  $\phi_0$  :

$$N_e = \frac{\phi}{\phi_0} = \frac{BS}{\frac{h}{e}} = \frac{eBS}{h}, \quad (1.44)$$

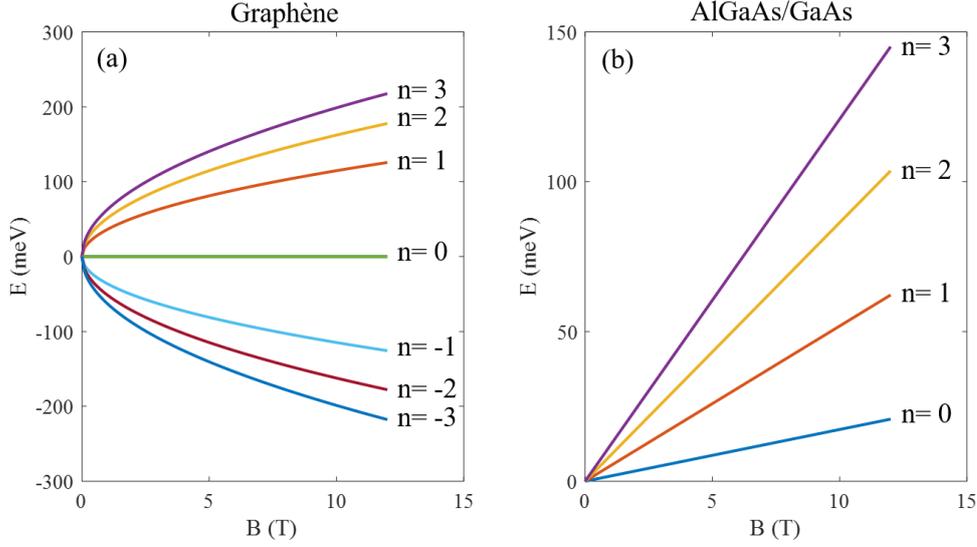


FIGURE 1.5 – Niveaux de Landau en fonction du champ magnétique (a) dans une monocouche de graphène et (b) dans le GaAs.

où  $S$  représente la surface de l'échantillon. Ceci est expliqué par le fait que la taille d'un état quantique de Landau dans l'espace  $(x, y)$  est égale à  $2\pi l_B^2$ , où  $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$  est la longueur magnétique. Ainsi, le nombre d'états disponibles dans un échantillon de surface  $S$  est  $N_e = \frac{S}{2\pi l_B^2} = \frac{\phi}{\phi_0}$ .

D'après l'équation 1.44, le nombre d'états par niveau de Landau est proportionnel au champ magnétique, par conséquent, la dégénérescence du niveau de Landau augmente en augmentant le champ magnétique.

En connaissant le nombre d'états par niveau de Landau, on peut déterminer le nombre  $\nu$  de niveaux de Landau occupés au-dessous de niveau de Fermi pour un échantillon contenant  $N_s$  électrons. Ce nombre  $\nu$  est appelé facteur de remplissage. Il est donné par l'expression suivante :

$$\nu = \frac{N_s}{N_e} = \frac{n_s S}{\frac{eBS}{h}} = \frac{n_s h}{eB}, \quad (1.45)$$

où  $n_s$  représente la densité de charge dans l'échantillon. Comme montre l'équation 1.45, le facteur de remplissage dépend de deux paramètres : la densité de charge et le champ magnétique. En conséquence, le facteur de remplissage se modifie en variant le champ magnétique ou en variant la densité de charge.

Dans le graphène, chaque niveau de Landau est dégénéré quatre fois, deux pour le spin et deux pour les vallées. Ainsi, le saut entre les niveaux de Landau se fait en ajoutant un facteur  $\Delta\nu = 4$ . De plus, le niveau de Landau à énergie nulle sera complètement rempli pour  $\nu = 2$ . Par conséquent, le facteur de remplissage sera égal à  $\nu = 2 \pm \Delta\nu \times n = 2 \pm 4n$  lorsque les niveaux de Landau sont complètement remplis.

### 1.6.3 Élargissement des niveaux de Landau

Sous l'effet d'un champ magnétique fort, l'énergie de l'électron devient quantifiée. Par conséquent, la densité d'états,  $\rho(E)$ , devient une somme discrète et infinie de

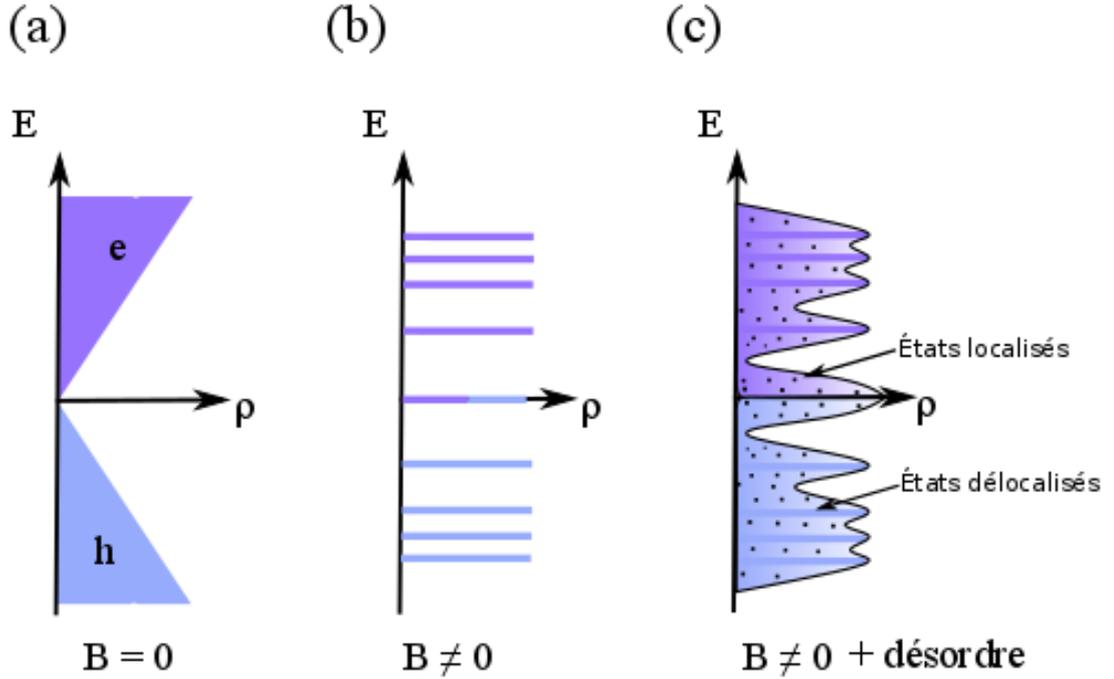


FIGURE 1.6 – L'évolution de la densité d'états pour (a)  $B = 0$  T, (b)  $B \neq 0$  T sans désordre et (c)  $B \neq 0$  T avec désordre.

fonctions de Dirac où chaque pic de la densité d'états correspond à un niveau de Landau (voir sec 1.6.1). En réalité, les échantillons ont des impuretés et/ou des défauts (du désordre) dans leur réseau cristallin. Ce désordre élargit les niveaux de Landau en énergie. Ainsi, la densité d'états peut être approximée par une distribution lorentzienne (éq. 1.46) (Usher and Elliott, 2009) ou gaussienne (éq. 1.47) (Alexander Webber et al., 2016) :

$$\rho(E) = g_s g_v \frac{eB}{2h\pi} \sum_n \frac{\Gamma}{(E - E_n)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (1.46)$$

$$\rho(E) = g_s g_v \frac{eB}{2\pi\hbar} \sum_n (2\pi\Gamma^2)^{-1/2} \exp\left(\frac{-(E - E_n)^2}{2\Gamma^2}\right), \quad (1.47)$$

où  $n$  est l'indice du niveau de Landau et  $\Gamma$  est l'élargissement du niveau de Landau. La figure 1.6 présente l'évolution de l'énergie en fonction de la densité d'états pour : (a)  $B = 0$ , (b)  $B \neq 0$  sans désordre et (c)  $B \neq 0$  avec désordre. Le spectre énergétique illustré sur la figure 1.6(c) est constitué d'états localisés entre les niveaux de Landau et d'états délocalisés (étendus) en leur centre. Les états délocalisés transportent le courant alors que les états localisés ne contribuent pas à la conduction. La présence d'états localisés entre les niveaux de Landau permet le changement continu de la position du niveau de Fermi en variant la densité de charge ou le champ magnétique. De plus, la présence de ces états localisés est responsable de l'apparition des plateaux de résistance de Hall dans le régime de l'effet Hall quantique qui sera décrit dans la section 1.8.

## 1.7 Effet Shubnikov–de Haas

Lorsque le champ magnétique atteint une valeur satisfaisant la condition  $\omega_c \tau \sim 1$  où  $\tau$  est le temps de relaxation, les niveaux de Landau se développent et par suite, la densité d'états devient changeante en fonction de l'énergie. La densité d'états devient plus élevée là où les niveaux de Landau se forment (figure 1.6(c)). En augmentant le champ magnétique, la dégénérescence du niveau de Landau augmente et l'espacement entre les niveaux augmente aussi. Pour un niveau de Fermi fixe, les niveaux de Landau naissant traversent le niveau de Fermi quand le champ magnétique augmente. Par conséquent, la résistance longitudinale présente un minimum (maximum) quand le niveau de Fermi se localise dans un minimum (maximum) de densité d'états. La résistance longitudinale oscille donc en fonction du champ magnétique. Ces oscillations sont appelées « Oscillations de Shubnikov–de Haas ». Elles reflètent la modulation de la densité d'états sous champ magnétique.

L'effet Shubnikov–de Haas est utilisé pour déterminer la densité de charge ( $n_s$ ) dans un système. En mesurant les intensités des champs magnétiques  $B_1$  et  $B_2$  correspondant à des maxima (ou minima) consécutifs en  $\rho_{xx}$ , la densité de charge peut être déterminée en utilisant la définition du facteur de remplissage de l'équation 1.45 :

$$n_s = \frac{e}{h} \frac{\Delta\nu}{\Delta\frac{1}{B}} = \frac{e}{h} \frac{4}{\left(\frac{1}{B_1} - \frac{1}{B_2}\right)} \quad (1.48)$$

## 1.8 Effet Hall quantique

L'effet Hall quantique est un phénomène physique qui apparaît dans les gaz 2D à basse température et fort champ magnétique. Il correspond à la quantification de la résistance de Hall à des valeurs déterminées et à l'annulation de la résistance longitudinale. La résistance de Hall prend des valeurs égales à des multiples de  $h/\nu e^2$ , où  $h$  est la constante de Planck,  $e$  est la charge élémentaire de l'électron et  $\nu$  est le facteur de remplissage. Cet effet a été observé pour la première fois par Klitzing et al. (1980) sur un MOSFET (metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) à  $T = 4.2$  K sous fort champ magnétique (15 T).

La basse température et le fort champ magnétique sont utilisés pour s'assurer que le gap cyclotron est plus grand que l'énergie de l'activation thermique ( $\hbar\omega_c \gg K_B T$ ). L'annulation de la résistance longitudinale est expliquée de la façon suivante. Pour  $\nu = p$  entier, le niveau de Fermi se situe entre deux niveaux de Landau. Dans ce cas, les états localisés ne contribuent pas à la conduction et les états délocalisés situés au-dessous du niveau de Fermi ne sont pas excités ( $\hbar\omega_c \gg K_B T$ ). Les états localisés ont une contribution négligeable à la conductivité à basse température. Par conséquent, la résistance longitudinale s'annule. Par ailleurs, on peut montrer (Laughlin, 1981) que dans ces conditions, la résistance de Hall prend une valeur quantifiée qui vaut  $h/pe^2$ .

En modifiant le facteur de remplissage (en variant le champ magnétique ou la densité de porteur de charge), le nombre d'états localisés occupés changent, mais tant que le niveau de Fermi reste dans ces états qui ne contribuent pas au courant, la résistance de Hall reste quantifiée. Lorsque  $E_F$  se rapproche du centre d'un niveau de Landau, les états délocalisés participent à la conduction et  $R_{xx}$  commence

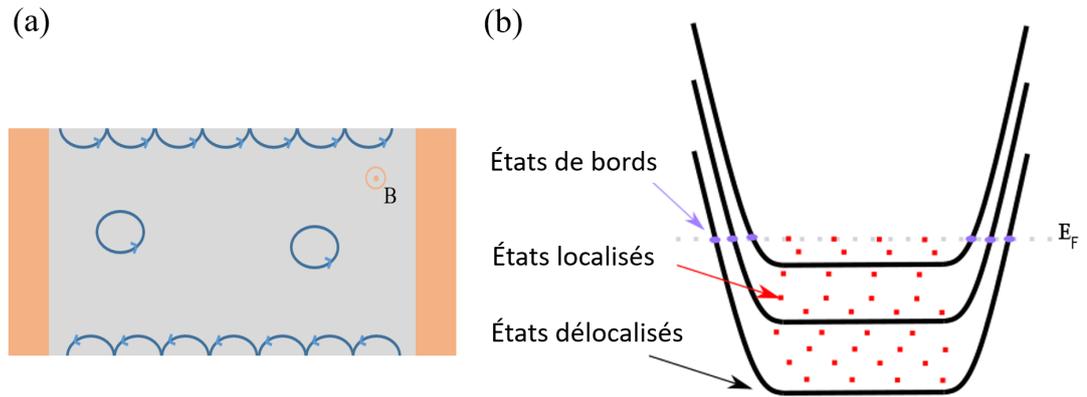


FIGURE 1.7 – Deux visions des courants de bord. (a) Schéma classique décrivant comment les états situés au centre d’un échantillon sont piégés sur leurs orbites cyclotron, tandis que les états situés au bord de l’échantillon peuvent se propager par rebonds successifs et générer un courant. (b) Le potentiel electrochimique remonte en énergie en bord d’échantillon. Des états délocalisés sont donc toujours présents au bord.

à augmenter jusqu’à atteindre un maximum (quand le niveau de Fermi se localise au centre du niveau de Landau) et  $R_{xy}$  s’écarte de la valeur quantifiée. Enfin, lorsque le niveau de Fermi quitte le centre du niveau de Landau, les états localisés piègent de nouveau les porteurs de charges, les états étendus ne sont plus excités, ainsi  $R_{xx}$  chute brusquement jusqu’à atteindre zéro et  $R_{xy}$  devient quantifié et vaut par exemple  $h/(p+1)e^2$  si un niveau de Landau de plus s’est rempli par rapport à l’état de départ.

### 1.8.1 États de bord

Pour bien comprendre la phénoménologie des plateaux de la résistance de Hall, il faut prendre en compte la largeur finie de l’échantillon (suivant l’axe  $y$ ), autrement dit, les bords de l’échantillon (Halperin, 1982). L’influence du bord de l’échantillon sur les porteurs de charges peut s’expliquer d’une manière classique. Sous l’effet du champ magnétique, les porteurs de charges effectuent des trajectoires circulaires autour de leur centre de guidage. Ensuite, au sein de l’échantillon, les porteurs de charges restent localisés et ne contribuent pas à la conduction. Cependant, sur le bord de l’échantillon, les porteurs de charges rebondissent et avancent tout au long du bord comme le montre la figure 1.7. Ainsi, il y a du courant qui circule tout le long du bord d’une façon unidimensionnelle et chirale. Comme les porteurs de charges tournent autour du centre de guidage dans le même sens, les porteurs de charges de deux bords de l’échantillon circulent dans deux sens opposés. De plus, près du bord, le désordre (présenté dans la section 1.6.3) peut être négligé. En effet, les porteurs de charges rebondissent sur les impuretés et les contournent, voyageant de cette manière tout le long du bord de l’échantillon.

Du point de vue quantique, la présence des bords modifie le Hamiltonien et

ajoute une énergie potentielle supplémentaire dans les niveaux de Landau qui peut prendre la forme illustrée sur la figure 1.7. Cette énergie potentielle supplémentaire provient du potentiel du confinement qui existe au bord de l'échantillon. Par suite, quand le niveau de Fermi est localisé entre deux niveaux de Landau (voir figure 1.7), les niveaux de Landau interceptent le niveau de Fermi sur les bords. Par conséquent, on a un nombre d'états finis (sur les bords) au niveau de Fermi qui transportent le courant. Ces états sont appelés des états de bord. Par conséquent, le transport dans le régime de l'effet Hall quantique a lieu sur les bords de l'échantillon.

### 1.8.2 Formalisme de Landauer–Büttiker

Lorsque le niveau de Fermi est situé entre deux niveaux de Landau, la quantification de la tension transverse et l'annulation de la tension longitudinale peut s'expliquer par la circulation du courant le long de ces états de bord. Une vue simple du transport dans le régime de l'effet Hall quantique avec l'image des états de bord peut être donnée en utilisant la formule de Landauer-Büttiker (Datta, 1997) :

$$I_i = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \sum_j (T_{j,i}V_j - T_{i,j}V_i) \quad (1.49)$$

où les indices  $i$  et  $j$  indexent les contacts de l'échantillon,  $I_i$  est le courant sortant du contact  $i$ ,  $V_i$  est la tension sur le contact  $i$ , et  $T_{i,j}$  est la somme des probabilités de transmission du contact  $i$  au contact  $j$ . En régime d'effet Hall quantique, cette somme s'exprime très simplement car chaque état de bord donne en général une contribution égale à 1. L'utilisation de cette formule permet de recalculer les résistances attendues aux bornes d'un échantillon placé dans le régime de l'effet Hall quantique, pour une configuration de mesure donnée.

### 1.8.3 Observation expérimentale

L'effet Hall quantique entier dans le graphène a été observé pour la première fois par Novoselov et al. (2005a) et Zhang et al. (2005). Ces auteurs ont utilisé une monocouche de graphène déposée par exfoliation sur  $\text{SiO}_2$ . La figure 1.8 illustre les résultats de magnéto-résistances obtenus par Zhang et al. (2005) à basse température, pour une densité de charge constante. À faible champ magnétique ( $B < 2 \text{ T}$ ), la résistance de Hall varie linéairement en fonction du champ magnétique et vérifie donc le régime d'effet Hall classique. En augmentant le champ magnétique, la résistance de Hall présente des plateaux de Hall qui ne sont pas bien quantifiés. Ces plateaux sont accompagnés par des minima dans la résistance longitudinale. Dans ce régime, les niveaux de Landau sont développés et les oscillations de Shubnikov–Haas sont observées. À plus fort champ magnétique ( $B > 4 \text{ T}$ ), la résistance de Hall est quantifiée pour des valeurs déterminées et la résistance longitudinale s'annule. Par conséquent, le régime de l'effet Hall quantique est atteint.

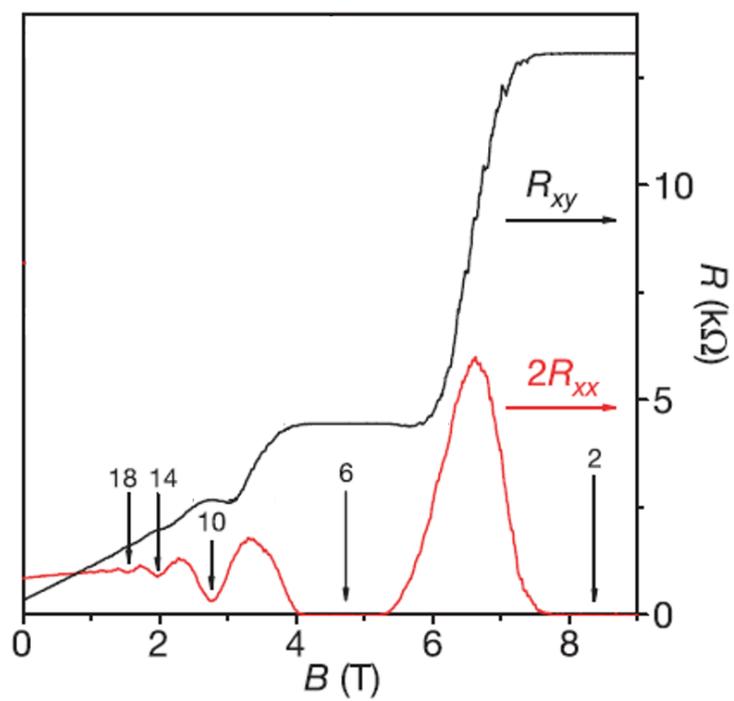


FIGURE 1.8 – Résistance longitudinale  $R_{xx}$  (en rouge) et résistance de Hall  $R_{xy}$  (en noir) en fonction du champ magnétique mesurées à  $T = 30$  mK pour une monocouche de graphène exfolié déposée sur  $\text{SiO}_2$ . Adapté de (Zhang et al., 2005)



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous introduisons de façon générale les différentes méthodes de synthèse de graphène. Ensuite, nous décrivons le processus de croissance de graphène sur le carbure de silicium. Enfin, nous présentons les méthodes de fabrication des dispositifs à base de graphène, les dispositifs et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

### 2.1 L'obtention du Graphène

#### 2.1.1 Trois grandes méthodes de production

Il existe plusieurs méthodes pour produire du graphène. Dans ce qui suit, nous allons décrire les processus de croissance les plus populaires, y compris leurs avantages et leurs inconvénients.

##### *Exfoliation mécanique*

La première méthode utilisée est l'exfoliation mécanique du graphite monocristallin. Cette méthode a été développée initialement par Novoselov et al. (2005b), en utilisant un ruban adhésif pour briser les interactions de Van der Waals entre les couches de graphène dans le graphite. Le graphène exfolié est ensuite déposé sur un substrat arbitraire tel qu'un substrat de silicium oxydé. Cependant, les propriétés électroniques du graphène exfolié sont influencées par le choix du substrat. La mobilité du graphène exfolié déposé sur  $\text{SiO}_2$  est limitée à environ  $10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Les principaux responsables de cette faible mobilité sont les impuretés chargées (Adam et al., 2007), mais aussi certains types d'impuretés induisant une diffusion à courte distance (Monteverde et al., 2010). La présence de ces impuretés conduit à la formation d'un graphène inhomogène proche du point de neutralité de charge et à la formation de flaques d'électrons et de trous. Cela induit ainsi un dopage résiduel du graphène au point de Dirac. Ce problème a été résolu par la déposition d'une couche fine de nitrure de bore «h-BN» sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Le substrat h-BN isole le graphène des impuretés chargées présentées dans  $\text{SiO}_2$  et fournit un substrat plat, augmentant ainsi la mobilité du graphène exfolié (Xue et al., 2011). Néanmoins, cette méthode produit un graphène de petite dimension, de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

## *Dépôt chimique en phase vapeur*

Une façon industrielle pour produire du graphène sur une grande surface est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des métaux tels que le cuivre (Li et al., 2009), le nickel (Yu et al., 2008), le ruthénium et le platine (Sun et al., 2014). Cette méthode consiste en une décomposition thermique d'un gaz extérieur contenant du carbone au-dessus du métal chauffé qui agit comme un catalyseur. Deux mécanismes de croissance ont été observés dans le processus CVD. Ces mécanismes se distinguent par le niveau de solubilité du carbone dans le métal (Li et al., 2016b). Pour les métaux qui ont des faibles solubilités en carbone, comme le cuivre, les atomes de carbone adsorbés se réorganisent pour former du graphène selon un processus de surface. Ce processus permet la formation d'une monocouche de graphène. Pour les métaux qui ont des fortes solubilités en carbone, comme le Nickel, les atomes de carbone adsorbés diffusent d'abord dans le métal à température élevée puis se désorbent et se précipitent sur la surface pour former un film de graphène pendant la phase de refroidissement. Ce mécanisme induit la formation de multicouches de graphène à la surface du métal utilisé.

Afin de réaliser des mesures électriques, un processus de transfert vers un substrat (semi)- isolant est requis. Cependant, le processus de transfert induit l'apparition de défauts ou d'impuretés dans le graphène (Deokar et al., 2015) ce qui dégrade ses propriétés électroniques et limite ensuite son application technologique (Pirkle et al., 2011).

## *Croissance sur Carbure de Silicium*

Une autre voie intéressante pour produire du graphène de grande surface est la graphitisation du carbure de silicium (SiC) à haute température, appelée aussi croissance épitaxiale ou sublimation. Dans ce processus, les atomes de silicium désorbent de la surface de SiC à cause de la température élevée et les atomes de carbone restant (car nécessitent une température d'évaporation plus élevée) se réorganisent pour former les couches de graphène au-dessus du substrat.

L'avantage de cette méthode est que le graphène peut être obtenu directement sur un SiC semi-isolant, disponible dans le commerce. Néanmoins, la qualité du graphène produit par sublimation est fortement affectée par la présence de défauts dans le SiC, d'impuretés et de bords des marches qui donnent naissance à des couches supplémentaires et détériorent ensuite l'uniformité, les propriétés électroniques et les performances du graphène.

D'autres méthodes ont été développées par différents groupes. On citera en particulier l'obtention de graphène par déposition en phase vapeur (CVD) directement sur SiC (Strupinski et al., 2011). Cette méthode a été développée récemment par A. Michon (Lafont et al., 2014) (CRHEA, Valbonne), elle permet d'obtenir de très bons échantillons, en utilisant des températures contrôlées et des gaz précurseurs pour l'obtention de graphène.

Dans cette thèse, nous présentons essentiellement les résultats obtenus sur des échantillons de graphène obtenus par sublimation de l'université de Linköping et du L2C.

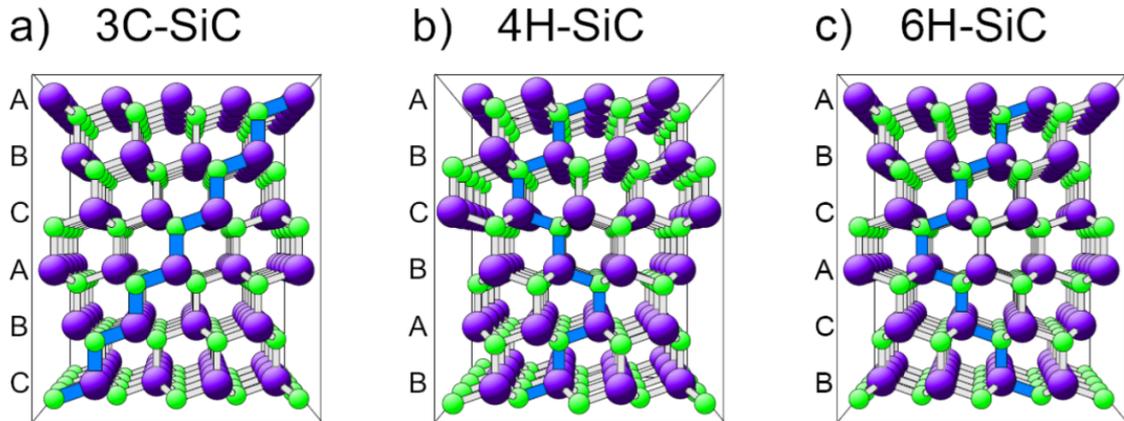


FIGURE 2.1 – Les 3 principaux polytypes du SiC. Extrait de (Starke et al., 1999)

### 2.1.2 Carbure de Silicium

Le carbure de silicium (SiC), est un matériau de choix pour la micro-électronique. Sa large bande interdite, sa conductivité thermique élevée, ses stabilités chimique et thermique lui permettent d'être un candidat idéal pour les dispositifs électroniques de puissance et/ou à hautes températures, par rapport aux dispositifs en silicium (Choi, 2017).

Le carbure de silicium est rarement présent à l'état naturel. On trouve de très petites quantités de SiC dans certaines météorites ou roches. Par conséquent, le SiC disponible aujourd'hui est entièrement synthétisé. Le SiC est composé d'un même nombre d'atomes de carbone et de silicium. Sa structure cristalline est représentée sous la forme d'empilements de bicouches d'atomes de carbone et silicium. Chaque bicouche est formée par un plan compact de silicium superposé à un plan compact de carbone.

Le SiC a un grand nombre de polytypes, qui diffèrent par la séquence d'empilement des bicouches de SiC le long de l'axe de croissance. Ces polytypes sont divisés en trois types : cubique, hexagonal et rhomboédrique. La figure 2.1 présente les polytypes les plus courants de SiC qui sont le 3C-SiC, le 4H-SiC et le 6H-SiC. Les nombres 3, 4 et 6 indiquent le nombre de bicouches formant la maille élémentaire, H indique la structure cristallographique hexagonale, C la structure cubique. Le polytype hexagonal est le plus utilisé pour la croissance du graphène car il est le plus courant sur le marché. De plus, la croissance du graphène peut se faire sur la face « carbone » (axe 000-1) ou sur la face « silicium » (axe 0001).

Il a été montré que la dynamique du processus de croissance du graphène est très différente pour les deux faces (Hibino et al., 2012). Sur la face carbone, la croissance est assez rapide et désordonnée et par conséquent, il est difficile d'obtenir une monocouche de graphène. Cependant, la cinétique de désorption du silicium est plus lente sur la face silicium et par suite un meilleur contrôle des paramètres de croissance rend la production de la monocouche de graphène possible sur cette face. Dans ce qui suit, nous décrivons le processus de croissance qui se produit sur la face Si du SiC.

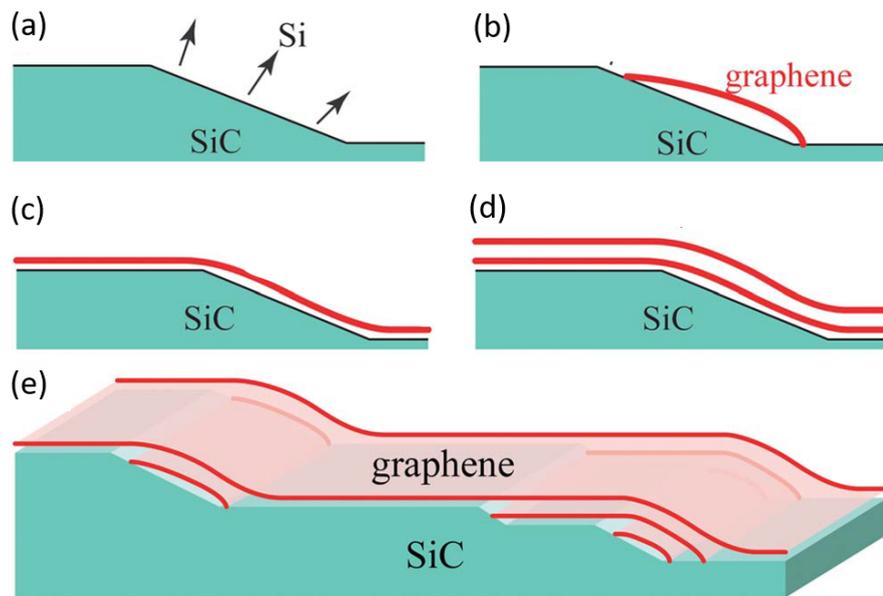


FIGURE 2.2 – (a)-(d) Diagrammes schématiques illustrant la formation de graphène sur un substrat de SiC. (e) Morphologie du graphène épitaxié après croissance. D’après Norimatsu and Kusunoki (2010).

### 2.1.3 Graphitisation du Carbure de Silicium sur la face silicium

Il a été rapporté depuis longtemps que le recuit de carbure de silicium à haute température sous ultra-vide permet une graphitisation de la surface due à la sublimation des atomes de Si (Van Bommel et al., 1975). Cette technique a été ensuite améliorée pour produire des monocouches de graphène épitaxié sur la face Si du SiC, sous vide à température  $\sim 1280$  °C (Ohta et al., 2008; Emtsev et al., 2009). Néanmoins, la qualité des films de graphène obtenus sous ultra-vide est limitée, en raison de l’absence de continuité et de la présence de petits domaines de graphène d’épaisseurs différentes (Emtsev et al., 2009; Sutter, 2009). En 2008, le groupe de Rositsa Yakimova a développé un nouveau processus de sublimation qui permet d’obtenir du graphène homogène sur une large surface sur la face Si (Virojanadara et al., 2008; Yakimova et al., 2009). Le processus est basé sur la graphitisation de SiC(0001) sous une atmosphère d’argon de pression presque atmosphérique et à une température égale à 2000 °C. Le rôle du gaz d’argon est de diminuer le taux de sublimation des atomes de silicium à partir de la surface de SiC et de rendre le processus de déplétion en Si plus uniforme. La température de graphitisation élevée utilisée augmente la mobilité des atomes de carbone présentés à la surface permettant ainsi une meilleure reconstruction de surface. Ce processus permet d’obtenir du monocouche de graphène homogène sur une large surface  $\sim 1$  cm<sup>2</sup>. Emtsev et al. (2009) ont aussi montré la formation du monocouche de graphène homogène sur une large surface tout en chauffant le SiC à une température égale à 1650 °C sous une atmosphère argon de pression 900 mbar.

Le processus de croissance sur la face Si est présenté sur la figure 2.2. Au cours de la première étape de croissance, la surface de SiC est reconstruite et présente des marches et des terrasses comme observé sur la figure 2.2(a). Comme les atomes de Si sont faiblement liés au voisinage des bords des marches, ils quittent les bords des marches en induisant ainsi la nucléation du graphène au bord de ces mêmes marches (fig. 2.2(b)). Ensuite, la croissance s'étend sur les terrasses et forme une couche de carbone couvrant toute la surface comme montre la figure 2.2(c). Après la formation de cette première couche, des atomes de Si supplémentaires quittent encore la surface et une nouvelle couche de carbone se forme sous la couche existante et par conséquent, la couche superficielle se délamine du SiC (Norimatsu and Kusunoki, 2010; Kageshima et al., 2009). Ainsi, les couches de carbone couvrent les marches de SiC comme montre la figure 2.2(d).

La couche la plus proche du substrat est appelée « couche tampon », « couche morte » ou « Zero layer graphene ». Cette couche est riche en carbone, a un réseau structurel en nid d'abeilles comme le graphène (Goler et al., 2013). De plus, cette couche a une forte interaction avec le SiC à cause de liaisons covalentes entre ses atomes de carbone et les atomes de silicium dans le SiC (Riedl et al., 2009). Cette interaction la rend électriquement non conductrice (N. Nair et al., 2017).

La deuxième couche de carbone obtenue est la première couche électriquement conductrice. Elle présente les propriétés électroniques du graphène isolé. Par contre, cette couche est fortement dopée en électrons avec une densité de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  dû à l'interaction avec le SiC et la couche tampon (Varchon et al., 2007; Jobst et al., 2011; Mammadov et al., 2017). Toute la difficulté de la croissance du graphène tient à obtenir une seule couche de graphène homogène sur une couche tampon, et donc de stopper la croissance dans un état correspondant à la figure 2.2(d).

## 2.2 Lithographie des composants

La réalisation des composants à base de graphène épitaxié repose sur des processus de lithographie. Nous retrouvons deux types de lithographie largement utilisées : la lithographie optique et la lithographie électronique. La lithographie optique consiste à reporter sur un échantillon, par des moyens optiques, des motifs géométriques initialement dessinés sur un masque physique. Ceci se fait par la projection de l'ombre du masque sur une résine photo-sensible déposée à la surface de l'échantillon en utilisant une lampe UV. Par opposition, la lithographie électronique consiste à insoler par un faisceau d'électrons focalisé des zones de la résine « électro-sensible » déposée à la surface de l'échantillon. Cette méthode ne nécessite pas l'utilisation d'un masque physique. La lithographie optique permet d'obtenir des motifs de taille comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 1 mm, tandis que la lithographie électronique permet d'obtenir des motifs plus fin, de 10 à 20 nm.

Dans le but de réaliser la lithographie optique dans notre salle blanche, j'ai conçu plusieurs masques en utilisant le logiciel Clewin pour obtenir des dispositifs utilisables et mesurables en transport électrique. Ces masques sont actuellement utilisés pour réaliser des dispositifs à base de graphène, essentiellement sur le graphène obtenu à Montpellier. L'un de ces masques est présenté sur la figure 2.3. Il contient essentiellement des motifs de barres de Hall de différentes tailles et orientations (fig. 2.3(a)) et contient aussi des motifs de grilles supérieures et de diélectrique

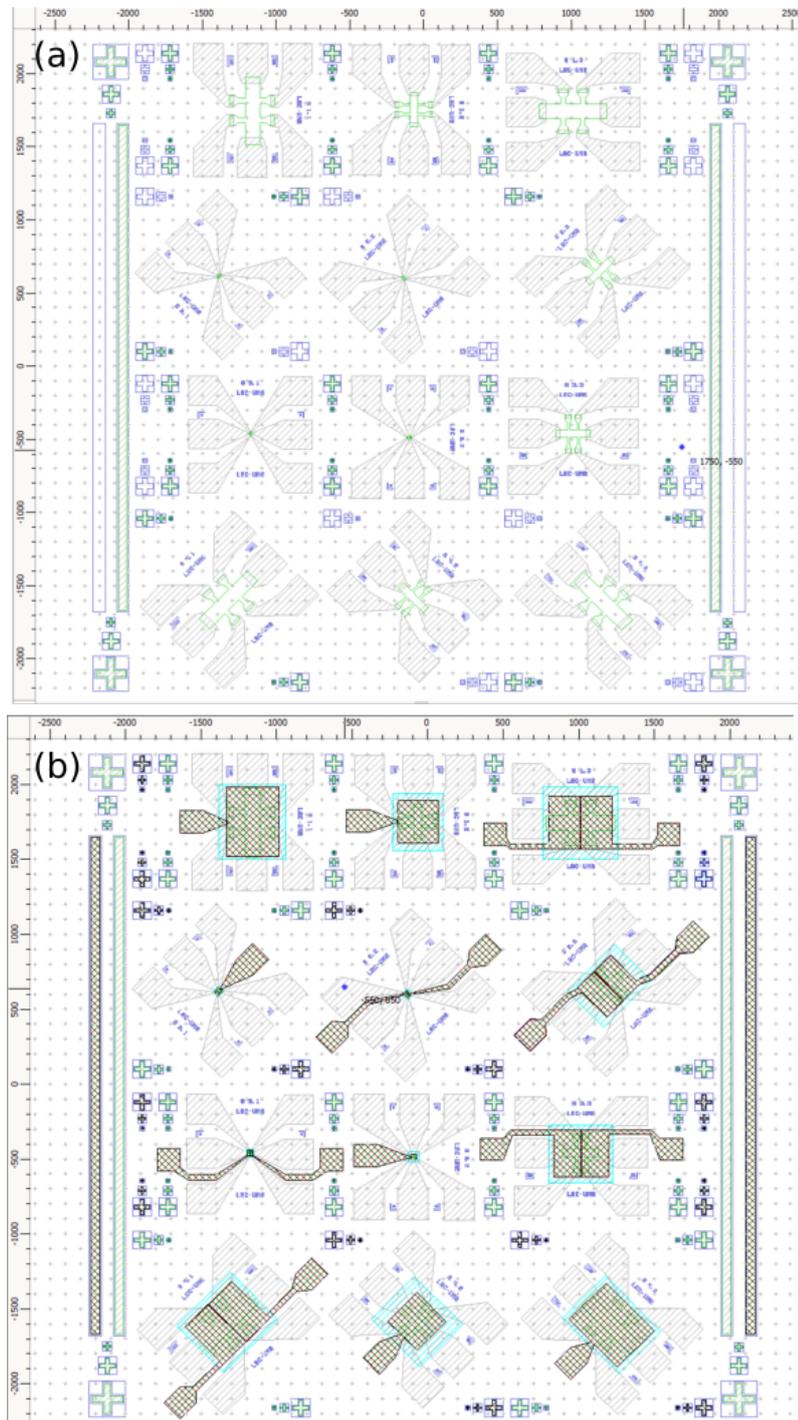


FIGURE 2.3 – Vue générale de l'un des masques réalisés. (a) Les motifs de barre de Hall (gravure), les marques d'alignement et les contacts sont superposés. (b) Les motifs correspondant aux grilles métalliques et à leur diélectrique sont également superposés.

(fig. 2.3(b)). Les autres masques réalisés incluent des motifs du type TLM (Transmission line measurement) pour mesurer la résistance de contact et du type de van der Pauw.

Dans ce qui suit, nous allons détailler certaines des étapes de fabrication utilisées pour obtenir des composants à base de graphène.

### *Insolation et développement*

L'insolation est l'opération de base qui permet de réaliser différentes manipulations comme la gravure, la métallisation afin d'arriver aux dispositifs. Cette opération nécessite plusieurs étapes. La première étape consiste à déposer une résine photo-sensible d'une manière uniforme à la surface de l'échantillon par enduction centrifuge. Cette étape est suivie d'un recuit qui induit la polymérisation de la matrice et l'élimination d'une partie du solvant. L'étape suivante est de définir les motifs qui vont rester à la fin, et ce en effectuant une insolation. Pour réaliser cette étape, le masque est tout d'abord aligné entre la source de radiation lumineuse et la résine. Ensuite, des zones de la résine sont exposées aux rayonnements UV à travers le masque où les photons réagissent avec ces zones et modifient ainsi leurs propriétés physico-chimiques comme la solubilité. Puis, l'échantillon est mis dans une solution liquide appelée le « développeur ». Suivant la catégorie de résine, positive ou négative, le développeur élimine les zones exposées aux rayonnements (résine positive), ou au contraire, il élimine les zones qui n'ont pas été exposées aux rayonnements (résine négative), voir figure 2.4.

### *Gravure*

Afin d'obtenir la forme du graphène désirée, l'échantillon est soumis à un traitement de gravure plasma. Ce processus nécessite plusieurs étapes :

- Déposition d'une couche de résine photosensible sur le substrat suivi d'un recuit pour éliminer une partie du solvant.
- Exposition des zones de la résine aux rayonnements UV (insolation) à l'aide du masque. Cette étape permet de définir la forme de la structure désirée (les motifs).
- Développement des motifs dans une solution liquide.
- Traitement de l'échantillon par plasma. Ce traitement permet d'éliminer les zones de l'échantillon non protégées par la résine. Nous notons que la résine est également soumise au traitement, elle doit donc résister au traitement pour protéger le graphène pendant toute la gravure.
- Élimination de la couche de protection en plongeant l'échantillon dans un solvant. Cette étape est appelée « lift-off ».

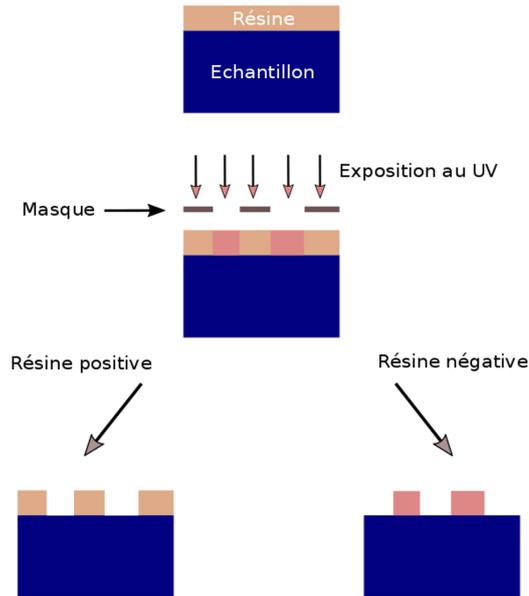


FIGURE 2.4 – Illustration d’un processus de lithographie : dépôt de résine, insolation à travers un masque, et développement. La résine déposée peut ensuite servir à la gravure du graphène, ou à la définition de contacts métalliques.

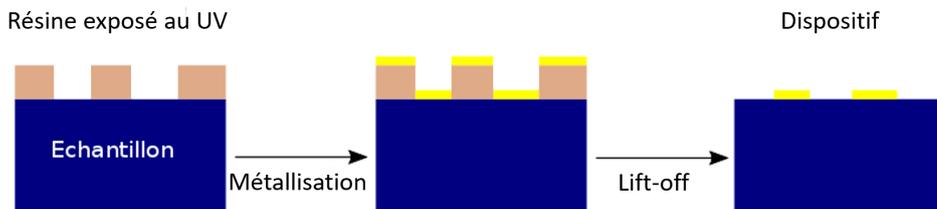


FIGURE 2.5 – Processus de métallisation. Dépôt de résine, insolation, développement, métallisation et enfin lift-off.

### *Métallisation*

La déposition de couches métalliques minces se fait dans un bâti d’évaporation par effet Joule. Le processus de déposition nécessite plusieurs étapes illustrées sur la figure 2.5 :

- Déposition d’une couche de résine positive sur l’échantillon suivi d’une exposition de ce dernier aux rayonnements UV. Cette étape permet d’éliminer les zones désirées et permet aussi de protéger les autres zones.
- Déposition de la couche métallique sur tout l’échantillon, et donc le dépôt métallique couvre les zones sans et avec résine.
- Élimination de la résine avec la couche de métal qu’elle supporte. Ceci se fait en plongeant l’échantillon dans l’acétone suivi par un rinçage dans l’isopropanol et un séchage dans l’azote.

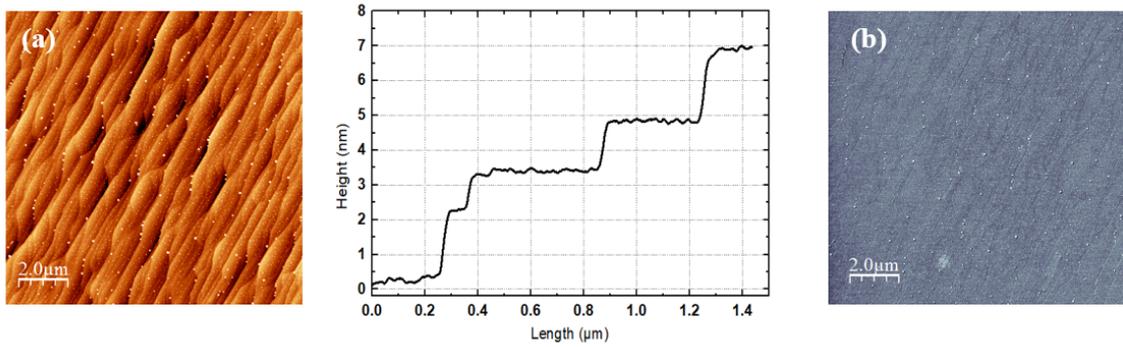


FIGURE 2.6 – Image AFM d’une monocouche de graphène obtenue à  $T = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère d’argon de pression 10 mbar. (a) Image de la surface avec un profil correspondant. b) Image de phase.

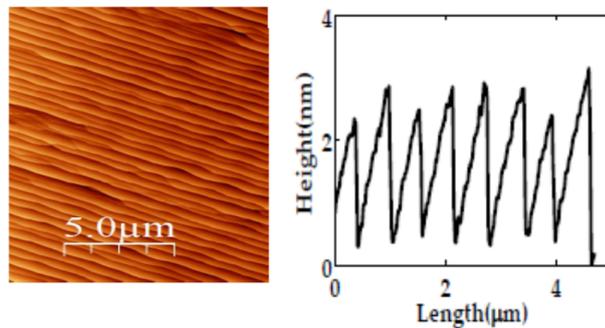


FIGURE 2.7 – Image AFM d’une monocouche de graphène obtenue à  $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère d’argon de pression 1 atm.

### 2.3 Présentation des échantillons étudiés durant la thèse

Les monocouches de graphène étudiées sont obtenues sur des substrats semi-isolants de 4H-SiC. La croissance est faite sur la face silicium de SiC par deux groupes : le groupe de Périne Landois de l’université de Montpellier et le groupe de Rositsa Yakimova de l’université de Linköping (Suède).

Les échantillons de graphène issus du premier groupe sont obtenus à  $T = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère argon de pression égale à 10 mbar pour un temps de recuit de 5 min (Landois et al., 2017). La figure 2.6(a) présente une image réalisée par microscopie à force atomique (AFM) de la surface d’une monocouche de graphène obtenue par ce processus. L’AFM montre que le graphène est constitué de terrasses de largeur comprise entre  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  et  $0,9\text{ }\mu\text{m}$  et des marches de taille de 1-2 nm comme indiqué dans le profil d’AFM de la figure 2.6(a). De plus, l’image d’AFM en mode de phase illustré sur la figure 2.6(b) ne montre aucun contraste de phase, suggérant ainsi la formation de graphène homogène.

Pour les monocouches de graphène issus du groupe de l’université de Linköping, le graphène est obtenu à  $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous une atmosphère d’argon de pression 1 atm. La figure 2.7 illustre une image d’AFM qui présente la morphologie d’un

échantillon fabriqué par ce processus. D'après le profil associé à cette image, nous trouvons une largeur moyenne des terrasses de 3  $\mu\text{m}$  et une hauteur moyenne des marches de 2 nm.

Les échantillons provenant de deux groupes ont des tailles de 6  $\text{mm} \times 6 \text{mm}$  et 8  $\text{mm} \times 8 \text{mm}$  respectivement. Pour les échantillons provenant de l'université de Montpellier, des processus de lithographie optique ont été effectués et les dispositifs correspondants ont été mesurés, mais nous ne présentons pas les résultats dans cette thèse, où nous présentons seulement des mesures électriques sur le graphène sans lithographie. Pour les échantillons provenant de l'université de Linköping, des barres de Hall de différentes tailles et orientations ont été réalisées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN, région parisienne) en utilisant la lithographie électronique. Tout d'abord, l'échantillon est chauffé à 500 °C sous vide pendant quelques minutes pour éliminer les molécules adsorbées lors de son exposition à l'air. Ensuite, une couche de résine électrosensible (PMMA) est déposée à la surface de l'échantillon. Puis des barres de Hall de différentes tailles sont réalisées en utilisant la lithographie électronique et la gravure en plasma oxygène (Reactive ion etching). Après, des contacts ohmiques sont réalisés par déposition d'une bicouche Pd/Au (60 nm/200 nm) suite à une couche de titane pour améliorer l'accroche. Dans une seconde étape, des plots de soudure sont formés par dépôt d'une bicouche de Ti/Au (20 nm/200 nm) sur une zone libérée du graphène pour obtenir une meilleure adhésion au substrat SiC.

Afin de contrôler le dopage dans le graphène, les barres de Hall sont encapsulées par une couche de poly(methyl methacrylate) (PMMA) d'épaisseur 300 nm et une couche de ZEP520A (à base de copolymère de méthylstyrène et d'acrylate de chlorométhyle) d'épaisseur 300 nm. La couche de PMMA sert à protéger le graphène de l'environnement et la couche ZEP520a permet de contrôler le niveau de Fermi dans le graphène en utilisant les rayonnements UV (Lara Avila et al., 2011) ou la méthode de décharge corona (Lartsev et al., 2014). Les études faites par Lara Avila et al. (2011) ont montré que la densité des électrons dans le graphène passe de  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à quelques  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  d'après l'exposition aux irradiations UV. Cette méthode ne permet pas d'atteindre le point de neutralité de charge et ne permet pas non plus d'inverser le type de charge dans le graphène. De plus, les études faites Yang et al. (2016) ont montré que l'exposition du polymère aux UV pour une longue durée rend le polymère instable et induit ainsi des fissurations suite à des cycles thermiques. Cependant, les études faites par Lartsev et al. (2014) ont montré que la méthode de décharge corona permet de régler la densité de charge de G/SiC dans une plage de densité de  $\pm 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Par conséquent, le passage d'un dopage en électrons à un dopage en trous a été observé. De plus, la faible mobilité des ions injectés dans le diélectrique rend l'effet de la rupture du diélectrique faible et rend donc ce procédé mieux adaptée que celui de la grille métallique (Shen et al., 2009; Tanabe et al., 2010). Pour ces raisons, nous avons utilisé la méthode de décharge corona. Cette méthode est basée sur la génération des charges à l'aide d'un pistolet antistatique (zerostat) qui se déposent ensuite sur la bicouche de résine. Le Zerostat produit des impulsions de décharge corona en appliquant une haute tension sur une pointe acérée pour produire des électrons qui ionisent ensuite le gaz environnant. La haute tension est générée par la déformation (compression ou expansion) d'un

piézo-cristal. Dans notre cas, le gaz environnant est l'air, ainsi les espèces ionisées prédominantes sont  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{CO}_3^-$ . Ces espèces se déplacent le long des lignes du champ électrique produit entre la pointe et l'échantillon. Dans le cas où la tension appliquée est négative, les espèces négatives se propagent en s'éloignant de la pointe jusqu'à se déposer sur la surface de la résine. Dans le cas contraire, ce sont les espèces positives qui se déposent sur la surface.

## 2.4 Caractérisation électrique

Les mesures électriques sont faites pour étudier les propriétés électriques du graphène épitaxié. Ces études ont pour but d'étudier la robustesse de l'effet Hall quantique à faible champ magnétique et de découvrir les mécanismes physiques qui apparaissent proches du point de neutralité de charge.

Dans cette section, nous allons présenter tout d'abord les dispositifs utilisés en magnéto-transport, puis nous allons présenter les montages expérimentaux et nous allons décrire les techniques de mesure utilisées durant cette thèse.

### 2.4.1 Cryostat et équipement

#### *Cryostat*

Les mesures de transport électrique sont réalisées dans un cryostat à hélium liquide fabriqué par la société « Cryogenic Limited ». Le cryostat est représenté sur la figure 2.8. Il est composé principalement d'un vase à hélium-4 basse consommation, isolé de l'air ambiant par le vide, un superisolant et la garde d'azote liquide. En conséquence, la consommation est assez faible, environ 50 litres d'hélium liquide par semaine en utilisation modérée.

#### *Bobine supraconductrice*

Le vase est équipé d'une bobine supraconductrice atteignant un champ magnétique maximum de 13 Teslas. La bobine est composée de fils NbTi, supraconducteurs une fois immergés dans le bain d'hélium liquide à 4.2 K.

#### *Insert à température variable*

Dans l'espace central de la bobine, elle-même plongée dans l'hélium liquide, un insert à température variable (Variable temperature insert, VTI) est placé. Ce VTI comporte une chambre à échantillon isolée du bain principal par une garde à vide. L'isolation de la garde est faite pour pouvoir obtenir une température de l'échantillon entre 1.7 K et 300 K sans affecter l'hélium du bain. La chambre à échantillon est sous pompage tandis qu'un faible flux d'hélium liquide, en provenance du vase, est contrôlé par une vanne manuelle.

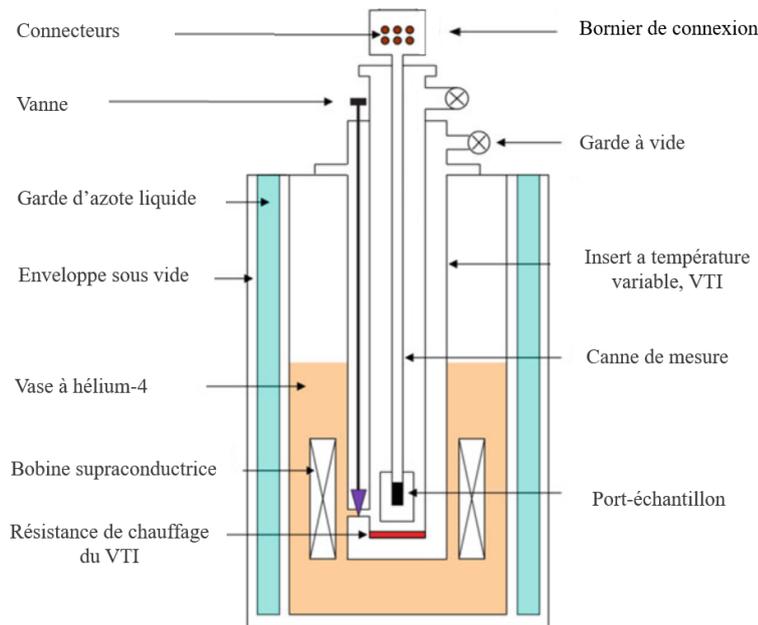


FIGURE 2.8 – Schéma du cryostat à hélium-4 incluant la bobine supraconductrice et l'insert à température variable. D'après (Zhang, 2015)

### *Canne de mesure*

La canne de mesure est utilisée pour placer l'échantillon au centre de la bobine magnétique dans la chambre à échantillon (dans le VTI) afin de réaliser des mesures de magnétotransport. La canne comporte des câbles électriques qui relient le porte-échantillon placé à l'extrémité basse de la canne au bornier de connexion situé en haut de la canne, voir figure 2.8. Le bornier de connexion est ainsi relié à un boîtier de mesure qui permet de connecter et d'isoler l'échantillon du système expérimental (appareils de mesure). Autrement dit, ce boîtier nous offre la possibilité de modifier la configuration de mesure et donc le branchement des appareils de mesure, tout en protégeant l'échantillon de graphène des tensions parasites.

Dans cette thèse, nous avons utilisé deux cannes de mesure, une canne simple et une canne à rotation. Cette dernière comporte un plateau rotatif qui permet de changer l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique.

### *Contrôleur de température*

Un contrôleur de température est utilisé pour mesurer la température de l'échantillon, de l'insert et du bain d'hélium liquide, en utilisant des capteurs Cernox. Ces capteurs sont placés à l'extrémité bas de la canne de mesure, en bas du VTI près du flux entrant d'hélium et dans le bain d'hélium liquide. Le contrôleur de température peut aussi ajuster la température de l'échantillon à une valeur donnée, en contrôlant la puissance de chauffage de résistances placées en bas du VTI.

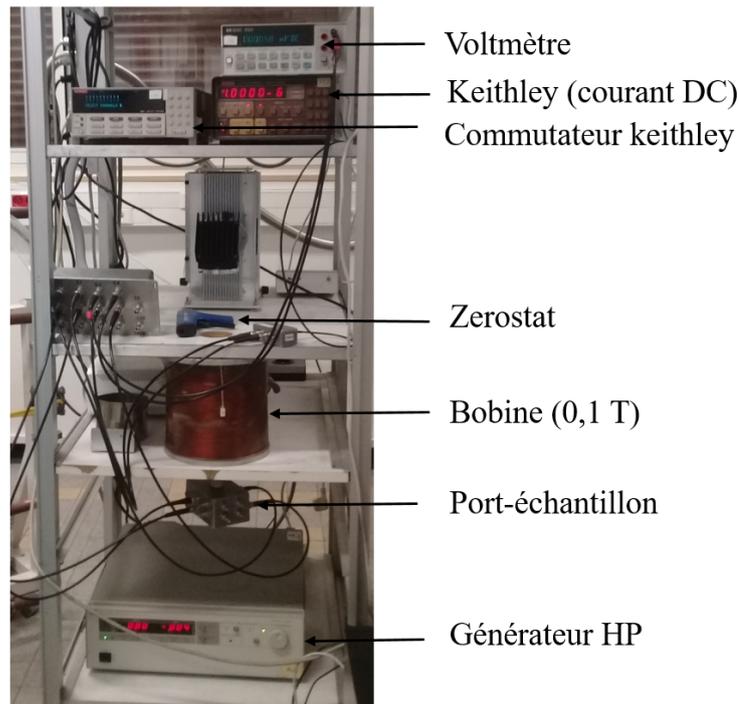


FIGURE 2.9 – Setup de caractérisation à température ambiante.

## 2.4.2 Mesures de transport électronique

### *Connexion de l'échantillon*

Avant d'effectuer des mesures de magnéto-transport, l'échantillon doit être connecté électriquement à un porte-échantillon. Afin de réaliser cette procédure, on colle tout d'abord l'échantillon sur le porte-échantillon à l'aide de laque d'argent ou de PMMA. Puis on le connecte aux plots du porte-échantillon par des fils métalliques déposés au bord de l'échantillon en utilisant la laque d'argent dans le cas d'un échantillon de forme arbitraire ou en utilisant la machine de micro-câblage (ball bonding) dans le cas d'une barre de Hall. Enfin, l'ensemble est placé sur une canne de mesure qui permet de positionner l'échantillon au centre de la bobine magnétique.

### *Caractérisation à température ambiante*

Avant de placer l'échantillon sur la canne de mesure, il est nécessaire de le caractériser électriquement à température ambiante. Ce type de caractérisation permet de déterminer la résistivité et la densité de Hall (coefficient de Hall) de l'échantillon avant de le placer dans le cryostat. De plus, ce type de mesure sert à détecter l'évolution des propriétés électriques du graphène lors de son exposition aux ions corona. Par conséquent, il nous permet de choisir le coefficient de Hall désiré suite à une préparation par le Zerostat pour des mesures de magnéto-transport à basse température.

Les mesures de la résistivité et du coefficient de Hall ont été réalisées en utilisant le montage expérimental illustré sur la figure 2.9. Les appareils utilisés sont :

- un Keithley 220 qui permet d'injecter un courant continu de 1  $\mu\text{A}$  dans l'échantillon ;
- un Nanovoltmètre Agilent qui permet de mesurer la tension ;
- une bobine alimentée par un générateur de courant HP 6030A qui permet de générer au maximum un champ magnétique de 0.1 T. Dans nos études, nous avons utilisé un champ magnétique égal à 0.05 T ;
- un commutateur Keithley 7001 qui est utilisé pour changer les contacts d'injection de courant et les contacts de mesure de tension.

Ces appareils sont automatisés à l'aide d'un programme Python, développé par Pierriek Charlier, stagiaire de M1, et moi-même. Ce programme pilote les appareils de mesure de façon à leur indiquer les données entrantes à injecter et sortantes à collecter. Ce programme utilise la méthode de van der Pauw pour effectuer des mesures de résistivité sur un échantillon de forme arbitraire, plat et uniforme d'épaisseur  $d$ . Il mesure aussi le coefficient de Hall.

La mesure de la résistivité est réalisée en effectuant le montage de mesure illustré sur les figures 2.10(a) et (b).

Tout d'abord, un courant est injecté entre les contacts 1 et 2 et une tension est mesurée entre les contacts 4 et 3, ainsi la résistance est donnée par l'équation suivante :

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}}.$$

Ensuite, le courant est injecté entre les contacts 1 et 4 et la tension est mesurée entre les contacts 2 et 3 et par suite la résistance est égale à :

$$R_{14,23} = \frac{V_{14}}{I_{23}}.$$

Ainsi, la résistivité  $\rho$  du matériau est donnée par l'équation suivante (van der Pauw, 1958) :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,43} + R_{14,23}}{2} f \left( \frac{R_{12,43}}{R_{14,23}} \right), \quad (2.1)$$

où  $f$  est un facteur qui dépend de rapport de résistance, il est donné par l'expression suivante :

$$\frac{R_{12,43} - R_{14,23}}{R_{12,43} + R_{14,23}} = f \operatorname{arccosh} \left( \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\ln 2}{f} \right) \right), \quad (2.2)$$

dans le cas où  $R_{12,43} \sim R_{14,23}$ ,  $f$  est donné par l'expression suivante :

$$f \simeq 1 - \left( \frac{R_{12,43} - R_{14,23}}{R_{12,43} + R_{14,23}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_{12,43} - R_{14,23}}{R_{12,43} + R_{14,23}} \right)^4 \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (2.3)$$

Dans le cas du graphène (matériau  $2D$ ), nous mesurons la résistance par carré qui est donnée donc par l'expression suivante :

$$R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{12,43} + R_{14,23}}{2} f \left( \frac{R_{12,43}}{R_{14,23}} \right) \quad (2.4)$$

Pour la mesure de la densité de charge, nous utilisons le montage illustré sur la figure 2.10(c). Le courant est injecté entre les contacts opposés 1 et 3 (par exemple)

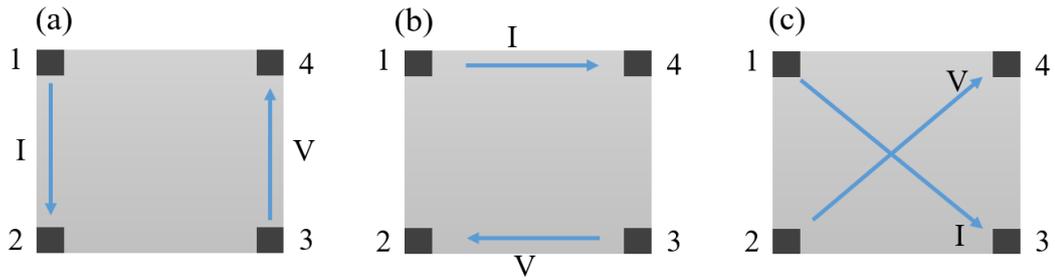


FIGURE 2.10 – Montage de mesure de la résistivité (a, b) et de la densité de Hall (c) par la méthode van der Pauw.

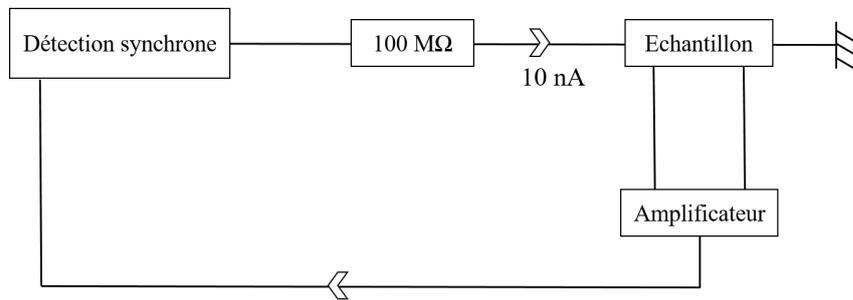


FIGURE 2.11 – Schéma descriptif d'une mesure à la détection synchrone.

et la tension est mesurée entre les deux autres contacts,  $V_{24}$ . La première mesure se fait sans champ magnétique afin de déterminer l'offset et la deuxième se fait avec un champ magnétique égal à 0.05 T et par suite la densité de Hall est donnée par l'expression suivante :

$$n = \frac{B}{e\Delta R_{13,24}} \quad (2.5)$$

### *Caractérisation sous fort champ magnétique*

Les mesures électriques se font en utilisant des détections synchrones « signal recovery » 7225, à une très faible fréquence d'excitation, autour de 10 Hz, voir figure 2.11. Les échantillons sont en général polarisés par une résistance d'entrée, de résistance bien supérieure à celle de l'échantillon, ce qui permet d'injecter un faible courant sinusoïdal, typiquement compris entre 10 nA et 10  $\mu$ A. La détection des voltages se fait en général par l'intermédiaire de préamplificateurs différentiels bas bruit LI75A. Dans certains cas, les mesures se font également en courant continu, avec une source de courant Keithley 220 et un nanovoltmètre Agilent.

La plupart des mesures de magnétotransport ont été réalisées sur des dispositifs en forme de barre de Hall. Cette géométrie permet d'effectuer des mesures de résistance longitudinale et transversale (de Hall) en fonction du champ magnétique en utilisant la technique de mesure à quatre fils. Cette technique consiste à injecter le courant

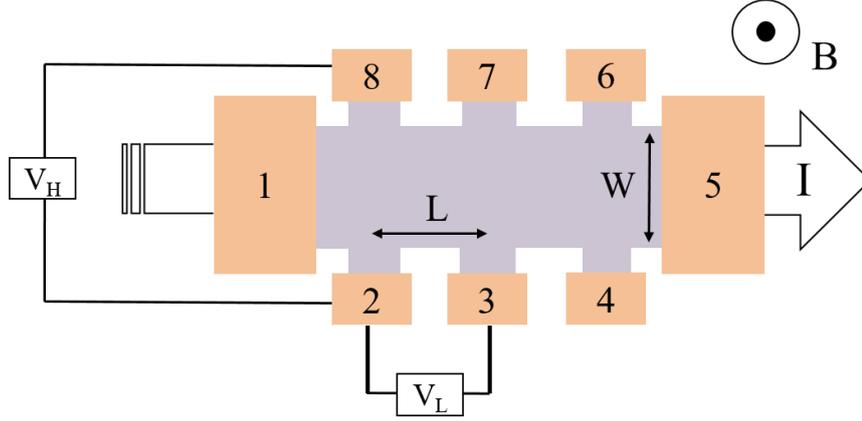


FIGURE 2.12 – Schéma descriptif d’une géométrie de barre de Hall. La mesure de tension entre les contacts adjacents et opposés donne la résistance longitudinale  $R_{xx}$  et la résistance transversale  $R_{xy}$ , respectivement.

entre deux contacts et à mesurer la tension entre deux autres contacts ce qui permet de relever la résistance dans l’échantillon.

Comme illustré sur la figure 2.12, le courant ( $I$ ) est toujours injecté entre les contacts 1 et 5 qui sont considérés comme des contacts d’injection de courant. La tension longitudinale  $V_{xx}$  est ainsi mesurée entre deux contacts adjacents et la tension transversale  $V_{xy}$  est mesurée entre deux contacts opposés qui sont souvent appelés contacts de tension de Hall. La densité de Hall est déterminée à faible champ magnétique à partir de la pente de la résistance de Hall en fonction du champ magnétique  $n_s = B/e\Delta R_{xy}$ . Ainsi, la mobilité est calculée en utilisant la relation  $\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{neR_{xx}}$  où  $L$  présente la longueur de l’échantillon,  $W$  la largeur et  $R_{xx}$  est la résistance de l’échantillon à champ magnétique nul.

D’autres configurations de mesure ont été réalisées comme l’injection de courant entre deux contacts de tension et la détection de tension entre deux autres contacts de tension. Ce type de mesure est appelé mesure non locale et on le décrira plus en détail dans le chapitre 5.

Pour conclure, nous venons de présenter l’ensemble des procédés mis en œuvre pour l’élaboration, la fabrication des dispositifs à base de graphène et pour leur caractérisation par des mesures de transport électrique sous champ magnétique.

# Chapitre 3

## Évaluation de l'amplitude du désordre

Ce chapitre concerne l'estimation de l'amplitude du désordre dans des monocouche du graphène épitaxié sur SiC. Nous décrivons tout d'abord le modèle analytique utilisé pour évaluer l'amplitude du désordre. Ensuite, nous abordons la méthode utilisée pour évaluer le désordre à température ambiante. Puis nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons de taille micrométriques et millimétriques. Finalement, nous comparons l'amplitude du désordre obtenues sur nos échantillons avec celles trouvées dans la littérature.

### 3.1 État de l'art

Pour le graphène idéal, lorsque le niveau de Fermi est au point de Dirac, à température nulle, la densité de charge des électrons et trous est nulle. Comme la masse est nulle elle aussi, la conductivité est indéterminée. En pratique, les premières études expérimentales (Novoselov et al., 2005a) ont montré que la conductivité au point de Dirac reste finie, et est de l'ordre de  $4e^2/h$ . Ceci a suscité une grande agitation théorique et une grande confusion, qui ont été résumées par Das Sarma et al. (2011). De nombreux modèles théoriques ont été proposés, souvent basés sur des hypothèses et des méthodes de résolution différentes. Plusieurs modèles ont prétendu que la conductivité du graphène au point de Dirac était universelle, et valait  $4e^2/\pi h$ . Il a fallu un certain temps pour comprendre qu'il n'en était rien. Les valeurs de conductivité observées expérimentalement ne sont pas universelles. Elles varient d'un échantillon à l'autre suivant le désordre. Au niveau microscopique, des mesures locales (STM) ont été faites sur graphène sur des substrats variés (Xue et al., 2011; Samaddar et al., 2016) et ont montré que le potentiel électrostatique local fluctue de manière aléatoire, autour d'une valeur moyenne, sur toute la surface du graphène. La raison de ces fluctuations est en général liée à la présence d'impuretés chargées localisées à proximité de la surface du graphène. Cette variation de potentiel électrostatique induit l'apparition de flaques d'électrons et de trous. Elle induit un décalage local du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Par conséquent, la densité n'est pas nulle au point de Dirac. Des électrons et des trous sont présents. Tout au plus peut-on parler de point de neutralité de charge. Le modèle proposé par Li et al. (2011) prend en compte les fluctuations du potentiel induit par les

impuretés chargées, et permet de démontrer que le minimum de conductivité n'est pas universel.

Dans ce chapitre, nous cherchons à déterminer si le potentiel de désordre, plus particulièrement pour le graphène sur SiC, peut être estimé à partir de mesures de transport seules, si possible à température ambiante. Ce travail s'est inspiré essentiellement des travaux théoriques de Li et al. (2011) et des travaux expérimentaux de Huang et al. (2015). La situation est compliquée pour les échantillons que nous étudions, car ils ne sont pas équipés de grille métallique. On ne peut donc pas estimer leur concentration à partir d'une tension de grille, mais seulement à partir d'une concentration de Hall effective, qui à température ambiante ne correspond pas aux porteurs véritables, qui se répartissent entre électrons et trous. Pour ce faire, nous utilisons le modèle de Drude à deux porteurs qui se répartissent de façon homogène dans le graphène.

## 3.2 Modèle analytique

Nous allons maintenant développer le modèle de désordre proposé par Li et al. (2011). Dans le cas le plus simple, si le système est homogène, la densité d'états pour les électrons est égale à :

$$D_e(E) = D_1 E, \quad (3.1)$$

où  $D_1 = \frac{g_s g_v}{2\pi(\hbar v_F)^2}$  est une constante,  $v_F$  est la vitesse de Fermi,  $g_s$  et  $g_v$  sont les dégénérescences de spin et vallées respectivement et  $\hbar$  est la constante de Planck. La densité d'états pour les trous est obtenue en remplaçant  $E$  par  $-E$  :  $D_h(E) = D_e(-E)$ .

Nous admettons maintenant que le graphène n'est pas homogène. Le potentiel électrostatique local  $V$ , en un point  $r \equiv (x, y)$  fluctue dans le plan à cause des impuretés chargées localisées dans le substrat. On admet comme hypothèse que les fluctuations du potentiel  $V$  dans le plan suivent la loi de distribution gaussienne suivante :

$$p(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}s} \exp\left(-\frac{V^2}{2s^2}\right), \quad (3.2)$$

où  $s$  est l'écart type du potentiel, qu'on appellera aussi l'amplitude du désordre, et  $p(V)dV$  est la probabilité de trouver le potentiel dans l'intervalle  $[V, V + dV]$  en un point quelconque de la surface. On prend  $V = 0$  comme valeur moyenne du potentiel.

Les fluctuations du potentiel affectent la densité d'états des électrons et des trous dans le graphène. Ainsi, la densité d'états pour les électrons devient :

$$\begin{aligned} D_e(E) &= \int_{-\infty}^E \frac{g_s g_v (E - V)}{2\pi(\hbar v_F)^2} p(V) dV \\ &= D_1 \left[ \frac{E}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{E}{\sqrt{2}s}\right) + \frac{s}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2s^2}\right) \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

où  $\operatorname{erfc}(x)$  est la fonction d'erreur :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt,$$

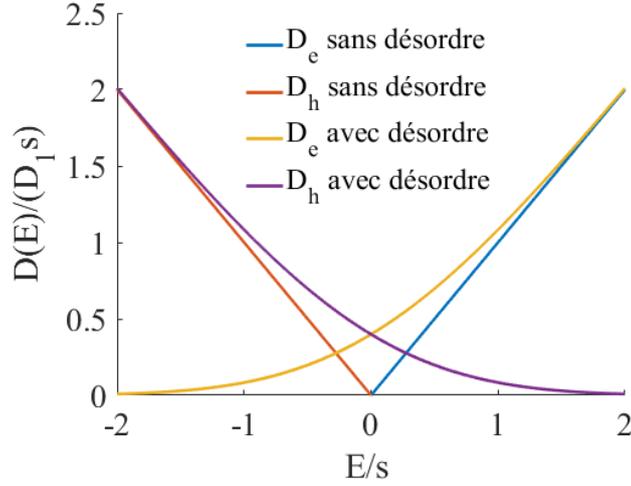


FIGURE 3.1 – Densité d'états normalisée  $D_e(E)/(D_1 s)$  pour les électrons et les trous en fonction de l'énergie  $E$ , sans désordre ( $s = 0$ ) et avec désordre ( $s > 0$ ).

La figure 3.1 présente l'évolution de  $D_e$  et  $D_h$  en fonction de  $E$  dans le cas du graphène idéal, sans désordre, et du graphène réel, avec un certain désordre. Nous remarquons que loin du point de neutralité de charge, la densité d'états  $D$  s'approche de  $|D_1 E|$ . Ceci s'explique par le fait qu'à forte concentration, la variation locale de la densité devient négligeable,  $|E/s| \gg 1$ .

À partir de la densité d'états, la densité de charge peut être calculée. La densité d'électrons est donnée par :

$$n_e = \int_{-\infty}^{\infty} D_e(E) f_e(E - \mu) dE = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{\beta(E - \mu)}} D_e(E) dE \quad (3.4)$$

où  $f_e$  est la fonction de distribution de Fermi,  $\mu$  est le potentiel chimique du graphène,  $\beta = 1/k_B T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La densité de trous est donnée par une formule équivalente.

Dans le cas où  $s = 0$  meV, le système est homogène, la densité d'états est donnée par l'équation 3.1. Donc, à  $E_F = 0$  meV, la densité d'états s'annule, et à  $T = 0$  K, la densité des électrons et des trous s'annule également.

En général, on ne peut pas négliger la présence des poches électrons-trous induites par le désordre. Dans ce cas, d'après l'équation 3.3, à  $E_F = 0$  meV et  $T = 0$  K, les densités d'états de trous et d'électrons sont non nulles :  $D_e(E) = D_h(E) = D_1 s / \sqrt{2\pi}$ . Par conséquent, la densité résiduelle à température nulle est égale à :

$$n_0 = n_e(E_F = 0) = n_h(E_F = 0) = D_1 \frac{s^2}{4} \quad (3.5)$$

La figure 3.2 présente l'évolution de la densité résiduelle en fonction de l'amplitude de désordre. La densité résiduelle augmente en augmentant le désordre, donc plus l'échantillon est désordonné, plus la densité de charge résiduelle est grande.

Dans ce qui suit, nous allons décrire l'évolution de la densité de charge en fonction de la température, en présence et en absence de désordre, et pour un niveau de Fermi nul ou fini.

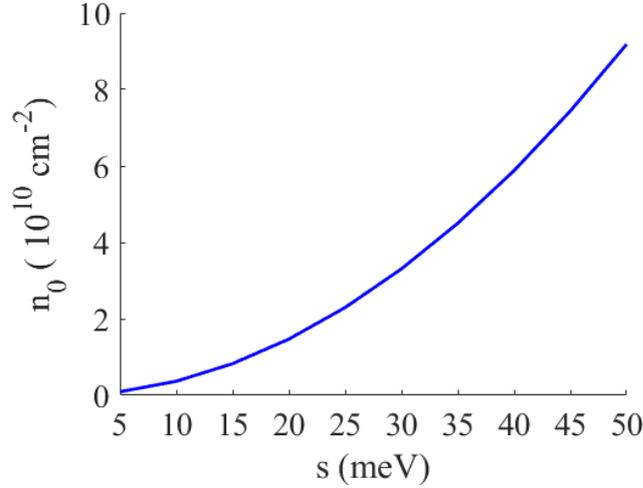


FIGURE 3.2 – Évolution de la densité de charge résiduelle  $n_0$  en fonction de l'amplitude du désordre  $s$ , à  $T = 0$  K.

### Cas où $E_F = 0$ meV

Nous nous limitons dans ce paragraphe au cas où  $E_F = 0$  meV. En présence de désordre, après simplification de l'équation 3.4, l'évolution de la densité de charge en fonction de la température est donnée par l'équation suivante :

$$n_e(T) = n_h(T) = n_0 \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B T}{s} \right)^2 \right]. \quad (3.6)$$

La densité de charge a une dépendance quadratique en température. Dans le cas du graphène homogène, l'équation se simplifie encore :

$$n_e(T) = n_h(T) = \frac{D_1 \pi^2}{12} k_B^2 T^2. \quad (3.7)$$

La densité de charge a encore une dépendance quadratique en température. La figure 3.3 illustre les équations 3.6 et 3.7, et montre que la densité de charge d'électrons augmente considérablement avec la température, quelle que soit l'amplitude du désordre.

### Cas où $E_F$ est fini

Dans les deux cas (avec désordre ou sans désordre), l'évolution de la densité de charge en fonction de la température est décrite par l'équation 3.4. Comme la présence des poches électrons-trous n'induit pas de charges additionnelles, la densité de charge nette  $n = n_e - n_h$  reste conservée :  $n = cte \forall T$ . Par suite, le potentiel chimique à une température donnée est déterminé à partir de l'équation de conservation de la densité de charge nette  $n$  :

$$\begin{aligned} n(T=0) &= n(T) \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} D_e(E) f_e(E) dE - \int_{E_F}^{\infty} D_h(E) f_h(E) dE \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_e(E)}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} dE - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_h(E)}{1 + e^{\beta(\mu-E)}} dE \end{aligned} \quad (3.8)$$

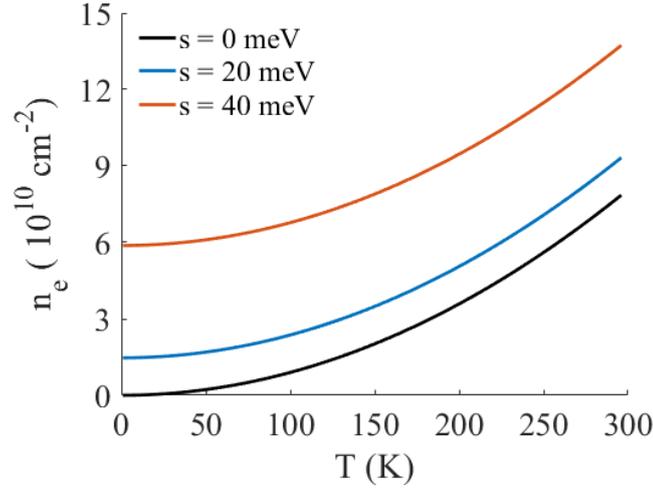


FIGURE 3.3 – Évolution de la densité de charge d'électrons en fonction de la température pour différentes valeurs d'amplitude du désordre,  $s = 0, 20$  et  $40$  meV.

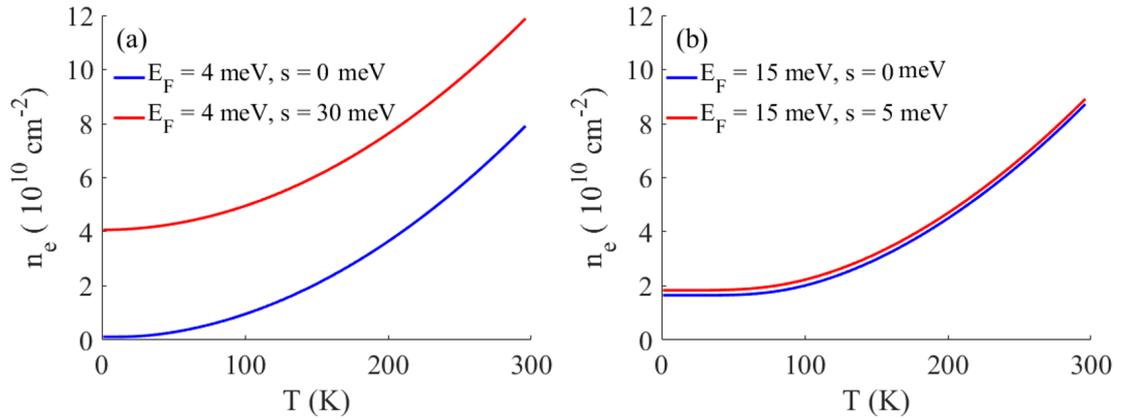


FIGURE 3.4 – Évolution de  $n_e$  en fonction de  $T$  sans et avec désordre (courbe bleue et rouge respectivement) pour : (a)  $E_F = 4$  meV, (b)  $E_F = 15$  meV.

On note que dans le cas où  $s = 0$  meV, on retrouve la formule habituelle pour un seul type de porteurs :  $n(T \neq 0) = n_e(T = 0) - n_h(T = 0) = \pm E_F^2 / \pi(\hbar v_F)^2$ .

Les figures 3.4(a,b) montrent l'évolution de  $n_e$  en fonction de  $T$  pour  $E_F = 4$  meV et  $E_F = 15$  meV sans et avec désordre. Les courbes montrent une dépendance quadratique en température dans le cas où le niveau de Fermi est proche de zéro. Par contre, dans le cas où le niveau de Fermi est plus élevé, la densité reste presque stable pour les basses températures puis augmente en température à cause de l'activation thermique. La densité reste stable tant que  $E_F \gg k_B T$ , et augmente quadratiquement lorsque  $E_F$  devient plus petit que  $k_B T$ .

## 3.3 Détermination de l'amplitude du désordre et des mobilités à température ambiante

### 3.3.1 Grandeurs mesurées : $\rho_{xx}$ et $K_H$

Comme nous avons déjà dit, pour un semi-conducteur  $2D$  qui a deux types de porteurs de charges (électrons et trous), placé dans un champ magnétique dans la direction  $z$ , et soumis à un champ électrique dans la direction  $x$ , les résistivités longitudinales et transversales sont données par les équations suivantes :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_e \mu_e \mu_h^2 + n_h \mu_h \mu_e^2) B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + \mu_h^2 \mu_e^2 (n_h - n_e)^2 B^2} \quad (3.9)$$

$$\rho_{xy} = \frac{1}{e} \frac{(n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2) + \mu_h^2 \mu_e^2 B^2 (n_e - n_h)}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + \mu_h^2 \mu_e^2 B^2 (n_h - n_e)^2} B \quad (3.10)$$

Dans la limite  $B \rightarrow 0$ , la résistivité longitudinale et la résistivité de Hall deviennent :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \frac{1}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)} \quad (3.11)$$

$$\rho_{xy} = \frac{1}{e} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} B \quad (3.12)$$

Comme  $\rho_{xy} = R_{xy} = R_H = K_H B = 1/(n_H e) B$ , nous trouvons l'expression de la densité de Hall dans un système à deux types de porteurs :

$$n_H = \frac{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2}{(n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2)} \quad (3.13)$$

La densité de Hall dépend de la densité des électrons, de la densité des trous, de la mobilité des électrons et de la mobilité des trous. Donc,  $n_H$  ne présente pas la densité de charge réelle du matériau.

### 3.3.2 Effet de désordre et de la mobilité sur la résistivité et le coefficient de Hall du graphène réel

Dans cette section, nous présentons une nouvelle façon d'estimer le désordre au point de neutralité de charge, et ce à température ambiante, sans varier la température. L'idée est de mesurer simultanément le coefficient de Hall,  $K_H$ , et la résistivité de l'échantillon,  $\rho_{xx}$  lors du contrôle de dopage par la méthode corona. Nous verrons qu'une estimation de l'amplitude du désordre est alors possible avec cette méthode.

**Influence du désordre :  $s \neq 0$ ,  $\mu_e = \mu_h$**

Commençons tout d'abord par comparer la résistivité et le coefficient de Hall du graphène réel (où les poches électrons-trous existent) et du graphène idéal. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle de Drude à deux porteurs, équations 3.11 et 3.12, où les concentrations d'électrons et de trous sont calculées pour une amplitude du désordre donnée en utilisant les équations 3.4 et 3.3. Nous avons supposé, pour

simplifier, que les électrons et les trous ont la même mobilité  $\mu_e = \mu_h = 3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et que la mobilité est indépendante de  $n_e$  et  $n_h$ .

Les figures 3.5(a,b) présentent l'évolution de la résistivité et du coefficient de Hall en fonction du potentiel chimique  $\mu$ . La figure 3.5(c) retrace les mêmes données, montrant cette fois-ci l'évolution de la résistivité en fonction du coefficient de Hall. Les courbes bleues, rouges et oranges correspondent à des amplitudes du désordre 0 meV, 20 meV et 40 meV respectivement.

Nous observons sur la figure 3.5(a) que la résistivité a un maximum au point de neutralité de charge et qu'elle est symétrique en  $\mu$ . La valeur de ce maximum diminue en augmentant l'amplitude du désordre. Ainsi, cette valeur peut nous donner une information sur le désordre dans l'échantillon. Sur la figure 3.5(b), on voit que le coefficient de Hall est antisymétrique en  $\mu$  et a deux extrema. La valeur de ces deux extrema vaut  $\pm 2100 \text{ } \Omega/\text{T}$  pour  $s = 0 \text{ meV}$  et décroît lorsque le désordre augmente. Donc, la valeur de ces maxima peut aussi donner une autre indication sur l'amplitude du désordre. Finalement, la figure 3.5(c) met en évidence l'influence de désordre sur la courbe  $\rho_{xx}(K_H)$  lorsque  $\mu$  varie, pour différentes valeurs de  $s$ . Nous observons que le désordre,  $s$ , réduit considérablement l'amplitude de la courbe  $\rho_{xx}(K_H)$ .

### *Influence de la mobilité*

a)  $\mu_e = \mu_h, s = 0 \text{ meV}$

Regardons maintenant l'influence de la mobilité sur la résistivité et le coefficient de Hall. Nous prenons le cas le plus simple d'un graphène homogène où  $s = 0 \text{ meV}$  et nous supposons que les mobilités des électrons et trous sont égales,  $\mu_e/\mu_h = 1$ .

Les figures 3.5(d,e,f) montrent les courbes  $\rho_{xx}(\mu)$ ,  $K_H(\mu)$  et  $\rho_{xx}(K_H)$  pour différentes mobilités :  $\mu_e = \mu_h = 3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $6000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $8000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . On voit que seule la résistivité  $\rho_{xx}$  est affectée par la mobilité (figure 3.5(d)). Nous observons qu'en augmentant la mobilité, le maximum de résistivité diminue. Par contre, le coefficient de Hall est indépendant de la mobilité, comme montre la figure 3.5(e). En conséquence, comme on le voit sur la figure 3.5(f), les courbes  $\rho_{xx}(K_H)$  s'écrasent lorsque la mobilité augmente, mais ne changent pas de largeur.

b)  $\mu_e \neq \mu_h, s = 0 \text{ meV}$

Considérons maintenant le cas où les électrons et les trous ont des mobilités différentes. Les figures 3.5(g,h,i) montrent les courbes de  $\rho_{xx}(\mu)$ ,  $K_H(\mu)$  et  $\rho_{xx}(K_H)$  pour différents rapports de mobilité :  $\mu_e/\mu_h = 1, 0.7$  et  $1.5$  où  $\mu_h = 3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nous allons analyser le cas où  $\mu_e/\mu_h = 0.7$ . Nous observons que le  $K_H$  s'annule pour  $\mu > 0$  et que le maximum de résistivité apparaît à un potentiel chimique positif. Ceci s'explique facilement car  $K_H$  s'annule quand  $n_e = (\mu_h/\mu_e)^2 n_h$ . Comme  $\mu_h/\mu_e$  est plus grand que 1, il faut que la densité des électrons soit supérieure à la densité des trous, ce qui implique que le potentiel chimique doit être plus grand que zéro (point de neutralité de charge, où  $n_e = n_h$ ). Par conséquent,  $K_H$  s'annule pour  $\mu > 0$  et de même le maximum de résistivité apparaît à  $\mu > 0$ . On observe aussi que les extrema de  $K_H$  sont différents. En conséquence les courbes  $K_H(\mu)$  et  $\rho_{xx}(K_H)$  sont asymétriques.

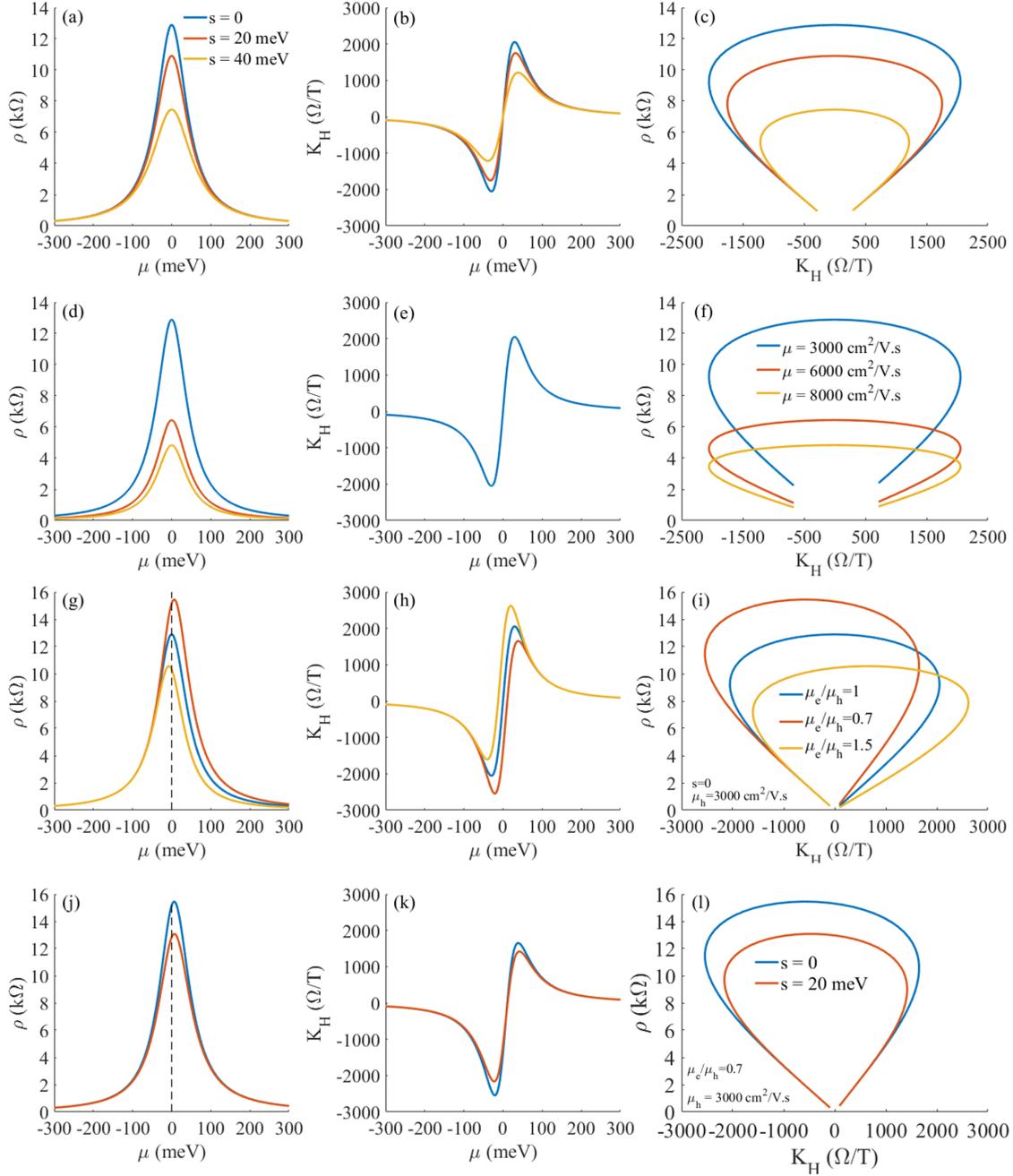


FIGURE 3.5 – Simulations de  $\rho(\mu)$  (colonne de gauche),  $K_H(\mu)$  (colonne de milieu) et  $\rho(K_H)$  (colonne de droite) en utilisant le modèle de Drude à deux porteurs et le modèle analytique du désordre pour : (1<sup>ere</sup> ligne) trois valeurs d’amplitude de désordre  $s = 0, 20$  et  $40$  meV avec  $\mu_e = \mu_h = 3000$  cm<sup>2</sup>/V.s, (2<sup>eme</sup> ligne) trois valeurs de mobilité  $\mu = 3000, 6000$  et  $8000$  cm<sup>2</sup>/V.s avec  $s = 0$  meV. (3<sup>eme</sup> ligne) trois valeurs de  $\mu_n/\mu_p$  :  $1, 0.7$  et  $1.5$  avec  $s = 0$  meV. (4<sup>eme</sup> ligne)  $s = 0, 20$  meV et  $\mu_n/\mu_p = 0.7$ .

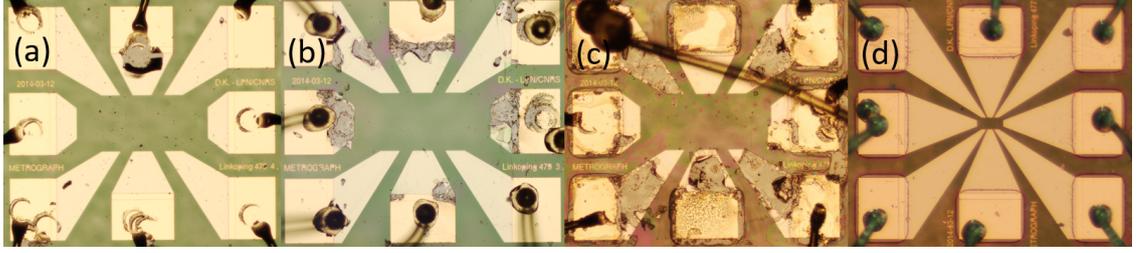


FIGURE 3.6 – Images optiques des échantillons. (a) G14, (b) G13, (c) G21 et (d) G34 respectivement après l’exposition aux ions négatifs.

### *Influence du désordre et de la mobilité*

Finalement, prenons le cas le plus général où le désordre est non nul et le rapport de mobilité est différent de 1. Cette situation est présentée sur les figures 3.5(j,k,l), où nous avons pris les deux cas :  $s = 0$  meV (courbes bleues) et  $s = 20$  meV (courbes rouges) avec  $\mu_e/\mu_h = 0.7$ . Comme précédemment, les mobilités différentes rendent les courbes asymétriques. Ajouter du désordre revient simplement à diminuer globalement le volume de la courbe  $\rho_{xx}(K_H)$  tout en conservant l’asymétrie.

Dans la section suivante, nous allons utiliser ce modèle, donnant une courbe  $\rho_{xx}(K_H)$ , pour estimer la mobilité, mais aussi le désordre, dans de véritables échantillons de graphène.

## 3.4 Courbe de resistivité en fonction du coefficient de Hall pour les échantillons dopés via la méthode corona

Nous avons contrôlé le dopage sur quatre barres de Hall : G14, G13, G21 et G34. Les échantillons G14, G13, G21 proviennent de la plaquette G479 tandis que l’échantillon G34 provient de la plaquette G477 (université de Linköping). Les images optiques de ces échantillons sont présentées sur la figure 3.6. Les barres de Hall ont une longueur de 420  $\mu\text{m}$  et une largeur de 100  $\mu\text{m}$ , sauf G34 qui a une longueur de 100  $\mu\text{m}$  et une largeur de 20  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont initialement dopés par des électrons avec une densité de l’ordre de  $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à température ambiante.

Le contrôle de la densité de porteurs a été effectué par de multiples projections d’ions négatifs sur la bicouche de résine avec un intervalle de temps de 17 s. La distance entre l’échantillon et le Zerostat est  $\sim 12$  mm. Le changement des propriétés électroniques de chaque échantillon pendant l’exposition aux ions est détecté par des mesures continues de la résistivité de l’échantillon et du coefficient de Hall en utilisant le setup décrit dans le chapitre 2, section 2.4.2 . Chaque mesure correspond à plusieurs projections d’ions négatifs, car on a remarqué qu’une seule projection n’est pas suffisante pour modifier le dopage. Malheureusement, nous avons observé que la méthode de décharge corona a causé un arrachement des contacts métalliques des barres de Hall G13 et G21, ce qui a limité le contrôle du dopage, surtout, pour l’échantillon G21, comme on le voit sur la figure 3.6(c).

Les figures 3.7(a,b) présentent les courbes d'évolution de résistivité en fonction du coefficient de Hall, pour G14 et G13 de la plaquette G479 et pour G34 de la plaquette G477. Par convention,  $K_H$  positif ( $K_H$  négatif) correspond à des électrons (trous).

Comme le montrent les figures 3.7(a,b), nous partons du dopage  $n$  initial (ronds rouges). Nous observons qu'en répétant la projection des ions négatifs sur la bicouche de résine, la résistivité augmente jusqu'à atteindre un maximum ( $\simeq 9 \text{ k}\Omega$  pour les barres de Hall de la plaquette G479 et  $\simeq 18 \text{ k}\Omega$  pour celles de la plaquette G477). Après ce maximum, la résistivité diminue. Concernant le coefficient de Hall, il s'annule et change le signe. Ces observations nous indiquent un changement de type de porteurs de  $n$  à  $p$ . La densité de porteurs de charges atteint un dopage en trous au maximum de l'ordre de  $-10^{11} \text{ cm}^{-2}$  après 600 cycles de décharge corona pour l'échantillon G14 et après 40 cycles seulement pour la barre G34. La barre de Hall G34 était plus sensible aux ions injectés que les autres barres. Concernant la barre de Hall G13, son  $K_H$  a saturé à une valeur de l'ordre de  $-50 \text{ }\Omega/\text{T}$  après 1000 cycles.

En arrêtant la projection des ions vers la bicouche de résine, la densité de porteurs dérive lentement vers un dopage  $n$  et  $K_H$  se stabilise autour de  $+1 \text{ k}\Omega/\text{T}$  en quelques heures. Nous avons remarqué que la densité initiale de porteurs n'est pas récupérée même lorsque l'échantillon est laissé plusieurs mois sous atmosphère ambiante, ce qui peut être expliqué par la persistance des ions piégés dans la couche ZEP520A.

### 3.4.1 Évaluation de l'amplitude du désordre et des mobilités des trous et électrons

Afin de décrire l'évolution de chaque échantillon durant son exposition aux ions à température ambiante, nous avons utilisé le modèle de Drude à deux types de porteurs décrit dans la section 3.3.1. Comme G13 et G21 n'ont pas des courbes complètes, nous avons utilisé ce modèle pour modéliser les courbes obtenues sur G14 et G34.

En première étape, nous avons tracé la courbe théorique de  $\rho_{xx}$  en fonction de  $K_H$  en supposant que le graphène est homogène et que les électrons et les trous ont la même mobilité,  $\mu_n = \mu_p$ , qui vaut  $3400 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour la barre G14 et  $2050 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour la barre G34, voir figure 3.7(a,b) (courbes bleues). Nous observons que les courbes modélisées ne reproduisent pas fidèlement les résultats expérimentaux. Le  $K_H$  côté trou est surestimé. Comme les courbes expérimentales sont asymétriques en  $K_H$ , nous avons retracé les courbes de  $\rho_{xx} - K_H$  avec des mobilités différentes pour les électrons et les trous, comme reporté sur les figures 3.7(c,d). Les courbes obtenues sont asymétriques en  $K_H$ , mais ne reproduisent toujours pas les résultats expérimentaux. Par conséquent, le paramètre  $\mu_e/\mu_h$  n'est pas suffisant pour modéliser les résultats expérimentaux. Par contre, nous avons observé que les données expérimentales peuvent être bien modélisées en prenant en compte l'existence du désordre et des mobilités différentes pour les électrons et les trous. Ces résultats sont reportés sur les figures 3.7(e,f) (courbes noires). Nous avons trouvé :

$$\begin{aligned} s &= 25 \text{ et } 20 \text{ meV,} \\ \mu_e/\mu_h &= 1.5 \text{ et } 1.2, \\ \text{et } \mu_h &= 2750 \text{ et } 1583 \text{ cm}^2/\text{V.s} \end{aligned}$$

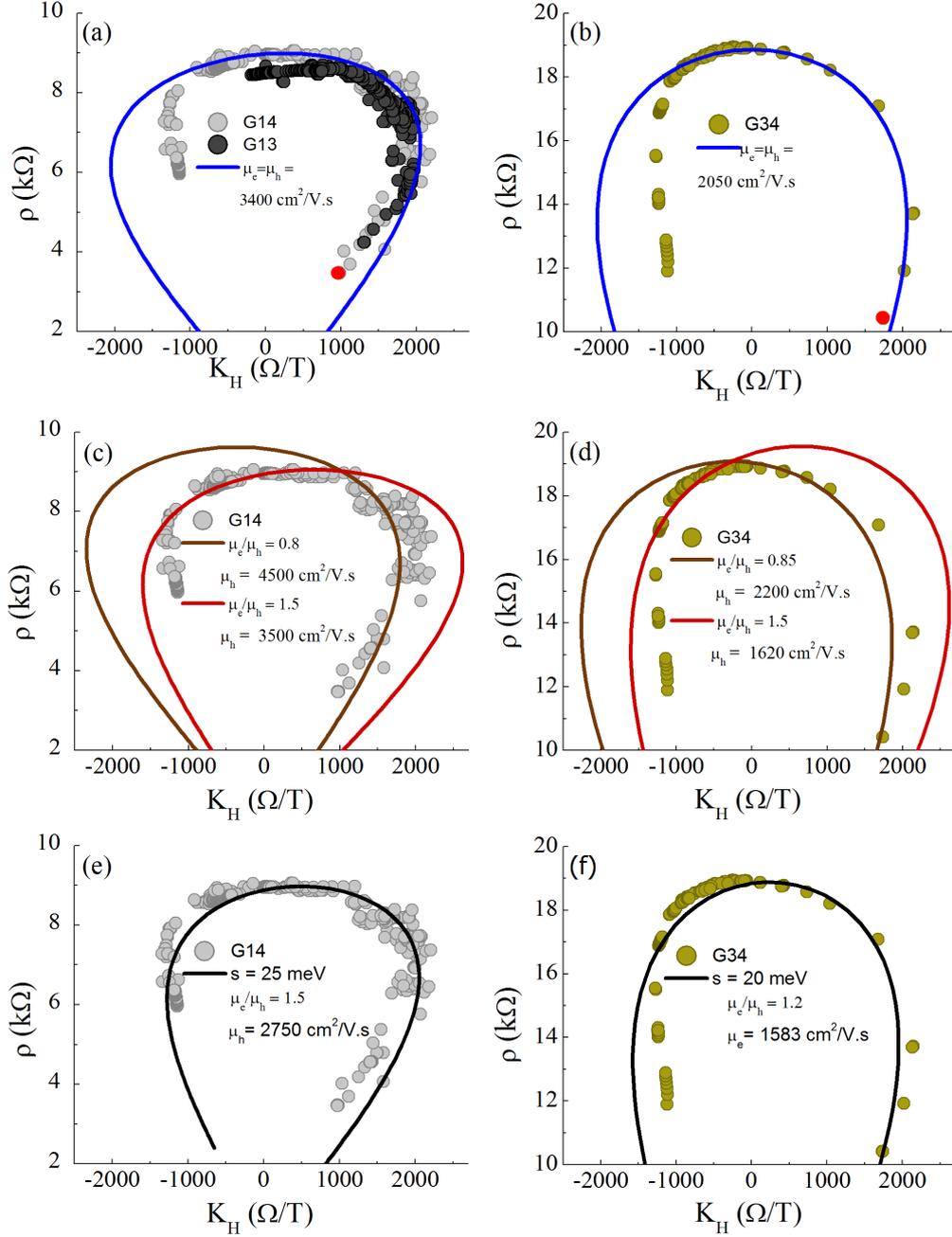


FIGURE 3.7 – Évolution de la résistivité en fonction du coefficient de Hall durant l'exposition de la barre de Hall aux ions négatifs, à gauche la barre G14 et G13 et à droite la barre G34. Les courbes pointillées représentent les résultats expérimentaux et les lignes solides représentent les courbes modélisées à l'aide du modèle de Drude à deux porteurs où nous avons considéré que : (a) le graphène est homogène ( $s = 0$  meV) et que la mobilité d'électrons est égale à celle des trous,  $\mu_e = \mu_h = 3400$  cm<sup>2</sup>/V.s pour G14 et 2050 cm<sup>2</sup>/V.s pour G34. (b) le graphène est homogène mais les porteurs de charges ont des mobilités différentes,  $\mu_e/\mu_h = 0.8$  et 0.85 avec  $\mu_h = 4500$ , 2200 cm<sup>2</sup>/V.s pour l'échantillon G14 et G34 respectivement (courbes rouges) et  $\mu_e/\mu_h = 1.5$  et 1.2 avec  $\mu_h = 3500$  et 1650 cm<sup>2</sup>/V.s pour l'échantillon G14 et G34 respectivement (courbes rouge foncé). (c) le graphène n'est pas homogène et les mobilités d'électrons et de trous sont différentes,  $s = 25$  et 20 meV,  $\mu_e/\mu_h = 1.5$  et 1.2 avec  $\mu_h = 2750$  et 1583 cm<sup>2</sup>/V.s pour G14 et G34 respectivement.

pour G14 et G34 respectivement. Nous notons que les courbes modélisées ne correspondent pas aux courbes expérimentales complètes. Ceci est expliqué par le fait que les mobilités des électrons et des trous sont supposées, pour simplifier la modélisation, constantes (indépendants des densités d'électrons et de trous), ce qui n'est pas vrai dans le cas réel.

En conclusion, nous avons démontré que la densité de porteurs peut se contrôler et qu'on peut évoluer du dopage en électrons au dopage en trous dans les échantillons de graphène sur SiC via la méthode corona. De plus, nous avons estimé l'amplitude du désordre à partir de la courbe d'évolution de résistivité en fonction du coefficient de Hall obtenue durant l'exposition de l'échantillon aux ions négatifs à température ambiante.

## 3.5 Détermination du désordre via la dépendance en température de la densité de Hall

### 3.5.1 Barres de Hall dopées par corona

Le désordre peut également être estimé à partir de la courbe de dépendance de la densité de Hall  $n_H$  en température. Tout d'abord, chaque barre de Hall a été préparée à proximité du point de neutralité de charge à température ambiante en utilisant le Zerostat, puis a été mise dans l'insert à température variable (VTI) en utilisant la canne de mesure simple. Ensuite, l'échantillon a été refroidi jusqu'à  $T = 1.7$  K. Des mesures continues du coefficient de Hall  $K_H$  et donc de la densité de Hall  $n_H$  sont effectuées pendant la phase de refroidissement, en utilisant un champ magnétique faible égal à  $B = 0.5$  T et un courant égal à  $1 \mu\text{A}$ . La figure 3.8 présente les résultats les plus significatifs obtenus, que nous séparons ici pour plus de clarté :

1. Pour la première série de résultats présentée sur la figure 3.8(a), la barre G14 a été préparée deux fois à un coefficient de Hall de l'ordre de  $700 \Omega/\text{T}$  à  $T = 300$  K. Nous observons que la densité de Hall diminue quand la température diminue. À basse température, nous obtenons une densité de Hall de l'ordre de  $n_H \simeq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .
2. Pour la seconde série de résultats illustrée sur la figure 3.8(b), les échantillons préparés ont un coefficient de Hall positif et faible à température ambiante ( $\sim 500 \Omega/\text{T}$ ). Nous observons que la densité de Hall diverge à une température critique  $T_c \sim 140$  K, elle est positive au-dessus de  $T_c$  et négative au-dessous de  $T_c$ . La densité de Hall à  $T = 1.7$  K est de l'ordre de  $-10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .
3. Pour la troisième série de résultats présentée sur la figure 3.8(c), les échantillons préparés ont un coefficient de Hall négatif et faible à température ambiante ( $\sim -500 \Omega/\text{T}$ ). Nous observons une augmentation quadratique de la densité de Hall avec la température pour toutes les barres présentées. Toutes les barres ont une densité de Hall de l'ordre de  $\simeq -10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $T = 1.7$  K.
4. Pour la quatrième série de résultats présentée sur la figure 3.8(d), la barre G14 a été préparée deux fois à un coefficient de Hall de l'ordre de  $-1100 \Omega/\text{T}$  à  $T = 300$  K. Nous observons que la densité de Hall diminue assez fortement en fonction de la température pour les deux préparations. À basse température,

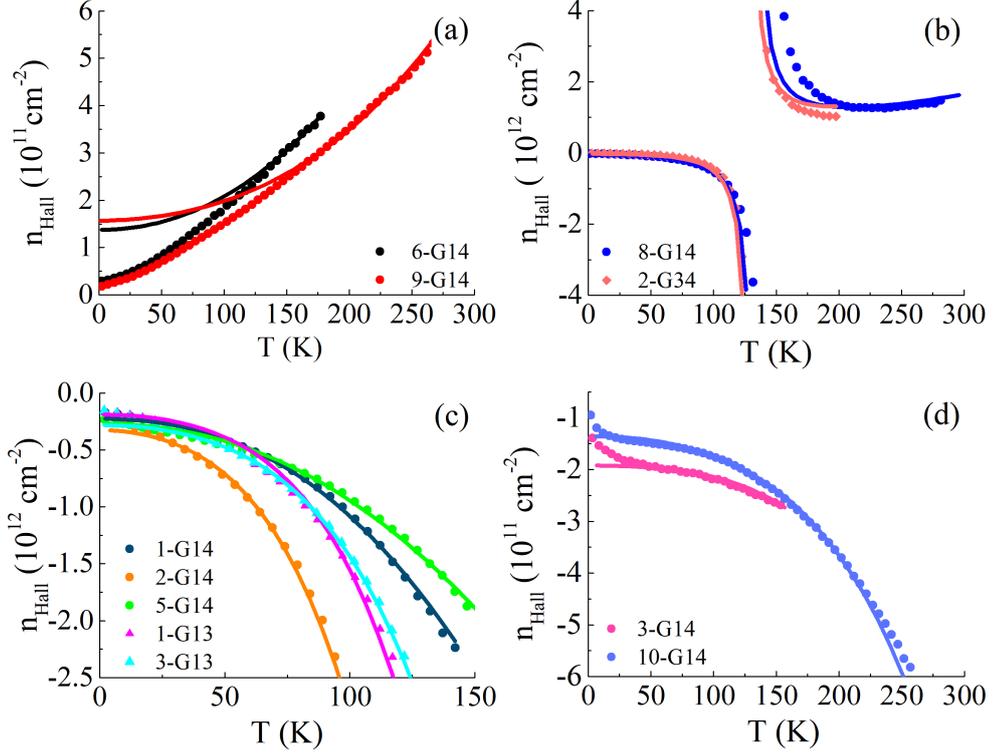


FIGURE 3.8 – Évolution de la densité de Hall en fonction de la température pour les échantillons G14, G13 et G34 qui ont été préparés à l’aide du Zerostat à température ambiante. Les points correspondent aux données expérimentales, les traits continus correspondent au modèle décrit dans le texte. (a) Échantillon G14 qui a été préparé deux fois à un  $K_H \sim 700 \text{ } \Omega/\text{T}$ . (b) Échantillons G14, G34 qui ont été préparés d’une façon à avoir un  $K_H \sim 500 \text{ } \Omega/\text{T}$ . (c) Échantillons G14 et G13 qui ont été préparés plusieurs fois à un  $K_H \sim -500 \text{ } \Omega/\text{T}$ . (d) Échantillon G14 qui a été préparé deux fois à  $K_H \sim -1100 \text{ } \Omega/\text{T}$ .

nous obtenons une densité de Hall de l’ordre de  $-10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (dopage en trous) pour les deux préparations.

Pour ajuster les courbes de densité en fonction de la température, nous avons utilisé le modèle de Drude à deux porteurs dans la limite de  $B \rightarrow 0$ , équation 3.13. De plus, nous avons pris en compte l’existence du désordre et par suite la densité des électrons et la densité des trous sont déterminées à partir de l’équation 3.4 et 3.3. L’évolution du potentiel chimique en fonction de la température est ainsi déterminée à partir de l’équation de conservation de la densité de charge nette (éq. 3.8). Dans ces conditions, les paramètres d’ajustement sont : l’amplitude du désordre  $s$ , le niveau de Fermi  $E_F$  à température nulle et le rapport de mobilité  $\mu_e/\mu_h$ . Le tableau 3.1 résume les valeurs des paramètres d’ajustement. Les courbes d’ajustement obtenues, présentées par des lignes solides sur la figure 3.8, correspondent aux résultats expérimentaux. On voit que les courbes d’ajustement sont globalement très bonnes - sauf sur la figure 3.8(a). Nous détaillons les différentes séries de mesures comme il suit :

1. Pour la série (a), la figure 3.8(a) montre que les ajustements sont médiocres à basse température. Nous savons que dans certains cas, une correction de

Échantillon	$K_H(\Omega/T)$ à $T = 300$ K	$n_H (10^{10}) \text{ cm}^{-2}$ à $T = 1.7$ K	$s$ (meV)	$E_F$ (meV)	$\mu_e/\mu_h$
(a)-6-G14	680	2.88	27	4	1.2
(a)-9-G14	735	1.85	35.2	13.4	1.2
(b)-8-G14	430	2.12	14	-4	1.1547
b)-2-G34	380	0.922	10.9	-3.1	1.25
(c)-1-G14	–	1.72	11.5	-2.1	0.87
(c)-2-G14	246	2.43	11	-2	1
(c)-5-G14	-570	2.3	12.65	-2	0.8
(c)-1-G13	-40	1.61	10.8	-4	1.02
(c)-2-G13	-46	1.53	13	-4.2	1.01
(d)-3-G14	-1160	13.9	29	-40	1.9
(d)-10-G14	-1078.2	9.4	31	-20	1.1

TABLE 3.1 – Tableau résumant la série de mesures, le nom et le numéro de la préparation de l'échantillon utilisé, les coefficients de Hall  $K_H$  à 300 K et les concentrations de Hall  $n_H$  à 1.7 K, ainsi que les valeurs des coefficients d'ajustement  $s$ ,  $E_F$  et  $\mu_e/\mu_h$ . Les lignes grisées sont celles utilisées pour l'estimation finale du désordre, comme indiqué dans le texte principal.

type électron-électron doit être prise en compte, car la densité a une dépendance logarithmique en température (pour les faibles températures). Ce point demande une analyse plus approfondie.

2. Pour la série (b), nous trouvons une amplitude du désordre de quelques dizaines de meV,  $E_F$  négatif et faible et un rapport de mobilité plus grand que 1.  $E_F$  négatif nous indique que la densité des trous est plus grande que la densité des électrons. Ainsi, le passage de  $n_e$  à  $n_h$  peut s'expliquer par la contribution des électrons et trous de mobilité différente et d'après l'équation 3.12,  $K_H$  s'annule quand  $n_e\mu_e^2 = n_h\mu_h^2$ . Afin de valider cette idée, nous avons tracé l'évolution de  $n_h$  et  $n_e$  en fonction de  $T$  pour la préparation « 08-G14 » sur la figure 3.9(a) et nous avons tracé l'évolution de  $n_h$  et  $n_e(\mu_e/\mu_h)^2$  en fonction de  $T$  sur la figure 3.9(b). Nous observons que la densité des trous est plus grande que la densité des électrons quelle que soit la température. De plus, nous trouvons que le fait d'avoir la mobilité des électrons plus grande que la mobilité des trous a affecté le signe de la densité de Hall, comme montre la figure 3.9(b).
3. Pour la série (c), les courbes sont bien ajustées avec le modèle que nous avons utilisé. Nous trouvons une amplitude du désordre de quelques dizaines de meV,  $E_F < 0$  faible et  $\mu_e/\mu_h \simeq 1$ . Pour les courbes qui ont des mobilités de trous égales à celles d'électrons (échantillons 2-G14, 1-G13, 2-G13), il est clair que la densité de trous est plus grande que la densité d'électrons quelle que soit la température. Pour les courbes qui ont des mobilités d'électrons plus petites que celles de trous (échantillons 1-G14, 5-G14), c'est le niveau de Fermi,  $E_F = -2$  meV, qui confirme que ces échantillons ont un dopage majoritaire en trous. Pour mieux expliciter les phénomènes en jeu, nous avons tracé l'évolution en température de la densité d'électrons et de trous pour la 5<sup>ème</sup> préparation de l'échantillon G14 sur la figure 3.10. On constate bien que la densité de trous est plus grande que celle des électrons.

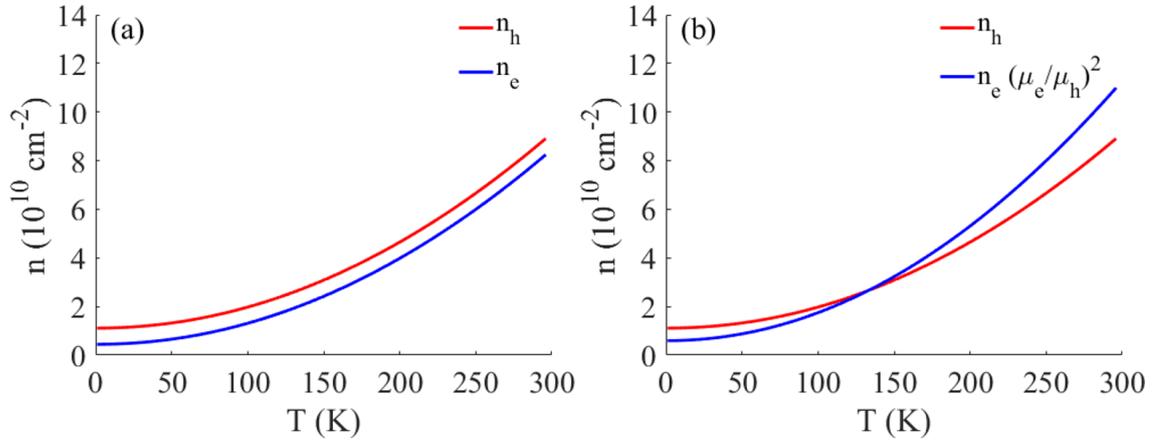


FIGURE 3.9 – (a) Évolution de la densité des trous et des électrons en fonction de la température pour la 8<sup>ème</sup> préparation de l'échantillon G14, d'après le modèle, en utilisant les paramètres du tableau 3.2. (b)  $n_h$  et  $n_e \times (\mu_e/\mu_h)^2$  en fonction de la température. La correspondance des deux courbes à  $T \simeq 140$  K correspond à une annulation du coefficient de Hall  $K_H$  et à une divergence de la densité de Hall.

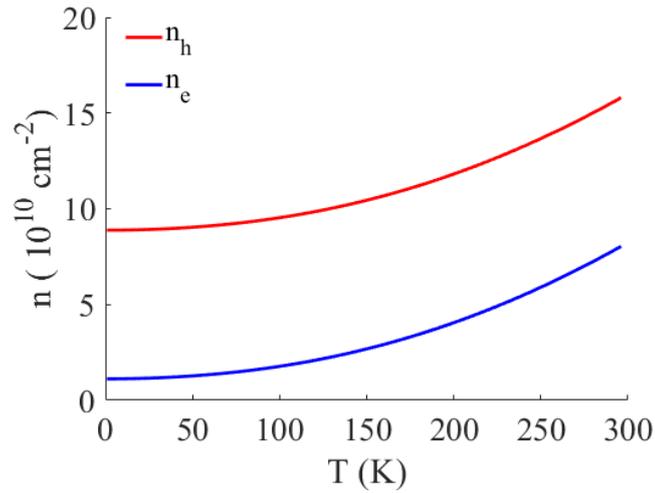


FIGURE 3.10 – Évolution de la densité de trous et d'électrons en fonction de la température pour la 5<sup>ème</sup> préparation de l'échantillon G14, d'après le modèle à deux porteurs, en utilisant les paramètres indiqués dans le tableau 3.2.

4. Pour la série (d), nous observons que le modèle utilisé a bien ajusté les résultats expérimentaux. Les amplitudes du désordre obtenues pour cette série sont plus grandes que celles de la série (b) et (c) et les niveaux de Fermi sont aussi plus élevés. D'après le tableau 3.1, la densité de Hall obtenue à basse température est de l'ordre de  $-10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , par suite le niveau de Fermi est loin du point de neutralité de charge et par conséquent il n'y a qu'un seul type de porteurs de charge, les trous, qui domine largement. Ainsi, les valeurs du désordre obtenues sont peu significatives car le modèle est moins précis.

### 3.5.2 Échantillons millimétriques en van der Pauw

Le désordre a été également estimé sur trois échantillons fabriqués dans notre laboratoire par ma collègue Tianlin Wang. Ces échantillons ont été fabriqués séparément, à faible pression (10 mbar) et  $T = 1750 \text{ °C}$ . Des mesures de type van der Pauw ont montré que ces échantillons ont un dopage faible en trous à température ambiante, avec une densité  $\sim -6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pour les échantillons C37 et C45, à l'exception de C50 qui a une densité  $\simeq -4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . La figure 3.11(a) présente les courbes d'évolution en température des densités de Hall de ces trois échantillons. Nous observons que la densité de Hall a une dépendance quadratique en température. À basse température, la densité de Hall prend des valeurs égales à  $-0.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ,  $0.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ,  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pour C37, C45 et C50 respectivement. Cette faible densité a été confirmée par l'apparition de plateau de Hall  $\nu = 2$  à  $B \sim 2 \text{ T}$ , suivie par l'annulation des deux résistances de van der Pauw comme le montrent les figures 3.11(b,c) pour l'échantillon C45. Dans notre travail, nous avons profité du fait que la monocouche de graphène épitaxié est faiblement dopée après sortie du four pour estimer l'amplitude du désordre proche de point de neutralité de charge. Nous avons utilisé la même méthode décrite dans la section précédente (sec. 3.5.1). Nous avons obtenu  $s = 19, 25, 36.8 \text{ meV}$ ,  $E_F = -5.5, -4, -4 \text{ meV}$  et  $\mu_e/\mu_h = 1, 0.84, 1$  pour les échantillons C37, C45 et C50 respectivement. Les valeurs de l'amplitude du désordre sont en accord avec ce que nous avons obtenu sur les échantillons de Linköping.

#### *Remarque : Origine du dopage en trous*

Le dopage en trous pour une monocouche de graphène sur SiC est inhabituel. D'après la littérature, il existe plusieurs façons pour doper le graphène épitaxié en trous :

1. Intercalation des atomes comme l'hydrogène (Riedl et al., 2009; Virojanadara et al., 2009; Watcharinyanon et al., 2011; Speck et al., 2011; Jabakhanji et al., 2014) ou l'oxygène (Oida et al., 2010; Pallecchi et al., 2012) entre la couche d'interface et le substrat.
2. Adsorption de molécules provenant de l'environnement du graphène comme  $\text{H}_2\text{O}$  (Schedin et al., 2007),  $\text{O}_2$  (Ni et al., 2010) .

Dans notre cas, le graphène obtenu n'a pas été traité sous une atmosphère d'hydrogène ou d'oxygène en particulier. Par contre, le graphène obtenu est exposé à l'air, et comme le graphène est un matériau absorbant, les molécules qui se déposent sur la

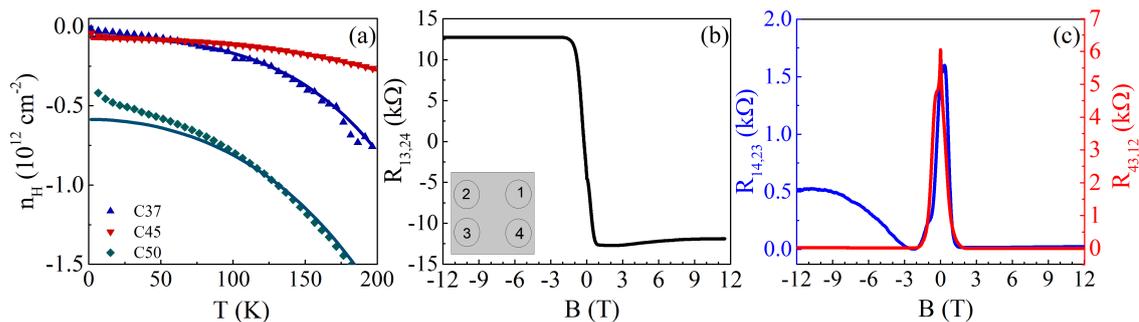


FIGURE 3.11 – (a) Densité de Hall en fonction de la température pour les échantillons C37, C45 et C50. (b) Résistance de Hall et (c) résistances de Van der Pauw en fonction du champ magnétique pour l'échantillon C45.

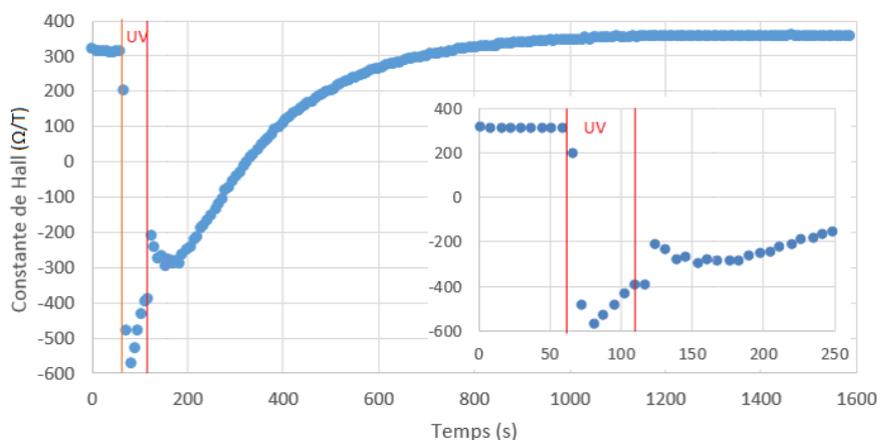


FIGURE 3.12 – Variation de la constante de Hall en fonction du temps pour l'échantillon C51. Les traits rouges représentent le début et la fin de l'éclairement aux UV. L'insert est un élargissement de la figure principale, aux temps correspondant à l'éclairement.

surface induisent un changement de ces propriétés électroniques. D'après la littérature, il existe plusieurs processus de traitement de surface (processus de nettoyage) qui permettent d'enlever les molécules adsorbées de la surface, comme le recuit à haute température (150-300 °C) (Lin et al., 2011; Schedin et al., 2007) sous-vide ou l'exposition sous irradiation ultra-violette (Kim et al., 2018). Dans notre cas, des études sous UV ont été faites dans notre laboratoire par Pierrick Charlier. Ces études ont montré que la densité de charge de la monocouche de graphène (échantillon C51) est passée de trous à électrons après l'exposition de l'échantillon aux UV pour une minute, voir figure 3.12. De plus, les études ont montré que le graphène exposé aux UV puis laissé à l'air a une tendance à revenir vers son état initial dopé en trous. Ceci peut être expliqué par le fait que l'exposition aux UV tend à désorber les molécules présentes en surface. Lorsque le graphène est laissé à l'air libre, les molécules de l'air sont ré-adsorbées et dopent à nouveau le graphène en trous. Ces résultats nous confirment que l'environnement affecte énormément les propriétés électroniques du graphène. Ces résultats devraient être complétés par d'autres études afin de savoir quel type de molécules induit ce changement de type de dopage.

### 3.6 Discussion et conclusion

L'amplitude du désordre a été évaluée par deux types de mesure de magnéto-transport :

1. Résistivité en fonction du coefficient de Hall à température ambiante,  $\rho_{xx}(K_H)$ .
2. Densité de Hall en fonction de la température,  $n_H(T)$ .

Le premier type de mesure a été utilisé pour la première fois par notre équipe pour extraire l'amplitude du désordre dans le graphène épitaxié tandis que le deuxième type de mesure a été utilisé par Huang et al. (2015) pour estimer l'amplitude de désordre dans le graphène épitaxié. Dans le travail de ces auteurs, l'amplitude du désordre a été estimée sur trois échantillons préparés à partir de la méthode corona et à partir de l'irradiation UV. Les auteurs ont supposé, pour simplifier, que le graphène est préparé au point de neutralité de charge et par conséquent, le niveau de Fermi est nul et la densité de charge des électrons est égale à celle des trous. Cette approximation est en contradiction avec leurs mesures de magnéto-transport qui montrent l'apparition du plateau de  $\nu = 2$  à partir de  $B = 0.6$  T ce qui indique que  $E_F$  est assez nettement au-dessus du point de neutralité de charge. Dans nos mesures, pour obtenir une meilleure approximation, nous avons pris en compte le décalage entre le niveau de Fermi et le point de Dirac. Par conséquent, nous avons évalué la valeur du niveau de Fermi à température nulle et l'évolution de la densité de charge des électrons et des trous en fonction de la température.

Le tableau 3.2 compare les valeurs moyennes de l'amplitude du désordre obtenues sur nos échantillons avec celles trouvées dans la littérature. Le tableau présente aussi la technique de caractérisation utilisée pour extraire le désordre. Nous trouvons que les amplitudes du désordre obtenues sur nos échantillons sont compatibles avec celles rapportées pour du graphène sur SiC et sont plus petites que celles obtenues sur le graphène exfolié sur  $\text{SiO}_2$  et sur le graphène obtenu par CVD alors qu'elles sont légèrement plus grandes que celles sur graphène exfolié sur h-BN. Ces comparaisons confirment que le graphène épitaxié a une densité résiduelle faible dans les flaques, de l'ordre de  $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Cette densité résiduelle résulte de la présence des impuretés chargées déposées à la surface du graphène. Ces impuretés proviennent de l'environnement, du processus de croissance du graphène, du processus de fabrication des dispositifs (barres de Hall), du processus de traitement corona.

Le dopage a été contrôlé sur plusieurs barres de Hall de graphène en utilisant la méthode corona. Cette méthode a permis de changer le dopage de  $n$  à  $p$  après 600 cycles de projection d'ions pour la barre G14 et 40 cycles pour la barre G34. Afin de décrire les courbes d'évolution de résistivité en fonction du coefficient de Hall mesurées durant l'exposition des échantillons aux ions négatifs, nous avons utilisé le modèle de Drude à deux porteurs et nous avons pris en compte l'existence du désordre. Nous avons obtenu une amplitude du désordre égale à 20 meV et 25 meV pour G14 et G34 respectivement, donnant une estimation moyenne du désordre,  $s = 22.5 \pm 3$  meV. L'amplitude du désordre a été aussi estimée en modélisant la courbe d'évolution de densité de Hall en température. Cette méthode a été réalisée sur les barres de Hall G14, G13 et G34. L'amplitude du désordre moyenne obtenue sur ces barres de Hall est  $s \simeq 20 \pm 10$  meV en prenant en compte la totalité des

Échantillon	$s$ (meV)	Méthode de caractérisation
G14 G34	$22.5 \pm 3.53$	$\rho(K_H)$
G14, G13 et G34	$20 \pm 10$	$n_H(T)$ (série a et b)
C37, C45, C50	$26.9 \pm 9$	$n_H(T)$
G/SiC	12.7	$n_H(T)$ (Huang et al., 2015)
G/SiC	10.2	$n_H(T)$ (Huang et al., 2015)
G/SiC	31.3	$n_H(T)$ (Huang et al., 2015)
G/SiC	12	KPM (Curtin et al., 2011)
G/SiO <sub>2</sub>	55.6	STM (Xue et al., 2011)
G/SiO <sub>2</sub>	30	STM (Zhang et al., 2009)
G-CVD	30	STM/STS (Martin et al., 2015)
G/h-BN	5.4	STM (Xue et al., 2011)

TABLE 3.2 – Comparaison entre les valeurs moyennes de l’amplitude du désordre obtenues sur nos échantillons avec celles trouvées dans la littérature.

préparations reportées dans le tableau 3.1. Si on ne prend en compte que les préparations indiquées par les lignes grisées dans le tableau 3.1, excluant ainsi les mauvais fits ou les préparations où  $E_F$  est plus grand que 10 meV, on trouve  $s = 12 \pm 2$  meV.

La même méthode a été appliquée sur les échantillons de tailles millimétriques du L2C qui ont des densités faibles en trous à basse température. Concernant les trois échantillons du L2C, la valeur moyenne obtenue sur ces échantillons est égale à 26.9 meV.

Comparant avec la littérature, nous trouvons que l’amplitude du désordre est proche de celles rapportées pour du graphène sur SiC. Cette amplitude du désordre correspond à une densité résiduelle de l’ordre de quelques  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les mesures de magnéto-résistances obtenues sur les barres de Hall préparées proche du point de neutralité de charge en utilisant la méthode corona. Ces mesures vont mettre en évidence une meilleure compréhension de ce désordre.



# Chapitre 4

## Effet Hall quantique ambipolaire proche du point de neutralité de charge

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de magnétorésistance obtenus pour les différentes préparations corona qui ont été faites sur les barres de Hall G14, G13, G21 et G34. Nous présentons tout d'abord les mesures obtenues à basse température sur l'échantillon G14. Ensuite, nous testons la reproductibilité du comportement inhabituel de la résistance longitudinale et transversale obtenu sur les préparations qui ont des dopages faibles en trous. Puis nous présentons leurs dépendances en température et en courant. À la fin du chapitre, nous modélisons ce comportement en utilisant un modèle de transfert de charge basé sur l'existence de régions de différents dopages dans le graphène.

### 4.1 Introduction

#### 4.1.1 État de l'art de l'effet Hall quantique

Comme nous l'avons déjà dit, l'effet Hall quantique (EHQ) est un phénomène qui apparaît dans les matériaux bidimensionnels, à basse température et fort champ magnétique. Il correspond à la quantification de la résistance de Hall à des valeurs égales à des multiples de  $h/ie^2$ , où  $h$  est la constante de Planck,  $e$  est la charge élémentaire de l'électron et  $i$  est un entier. Cet effet a été observé pour la première fois par Klitzing et al. (1980), qui ont montré que cette quantification permet d'obtenir des valeurs de résistance électrique de grande précision relative ( $10^{-6}$  lors de la première expérience). Par conséquent, l'effet Hall quantique est utilisé en métrologie dans le but de définir une unité de la résistance électrique pratique (non S.I.), définie par rapport à la valeur mesurée  $R_{K-90}/i$  d'un plateau  $i$ , avec  $R_{K-90}$  une constante dont la valeur est fixée arbitrairement, sans aucune incertitude :  $R_{K-90} = 25812.807 \Omega$ . Évidemment on a à peu près  $R_{K-90} \simeq h/e^2$ .

Les métrologues utilisent préférentiellement des barres de Hall fabriquées à partir des hétéro-structures de semi-conducteur III-V GaAs/AlGaAs comme étalons de résistance électrique (Jeckelmann et al., 2001). Sur ces échantillons, ils utilisent souvent le plateau de Hall  $\nu = 2$  car il est le mieux quantifié. Cependant, la réalisation

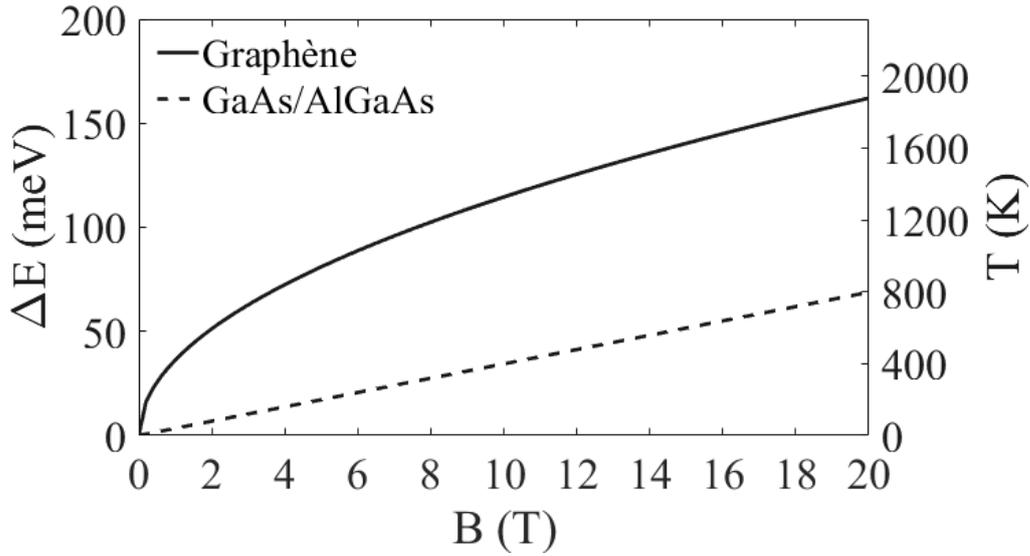


FIGURE 4.1 – Énergie d'espaceur entre le premier et le second niveau de Landau du graphène (courbe pleine) et du GaAs/AlGaAs (courbe en tirets) en fonction du champ magnétique.

de l'effet Hall quantique sur ces matériaux nécessite de basses températures ( $T = 1.7$  K), de forts champs magnétiques ( $B = 10$  T) et d'assez faibles intensités du courant électrique, ce qui rend la mesure métrologique coûteuse (Janssen et al., 2015). Par conséquent, la réalisation de l'effet Hall quantique avec une précision métrologique est accessible seulement dans quelques laboratoires.

Afin de disséminer les étalons de résistance électrique, il est essentiel de simplifier les conditions expérimentales en champ magnétique, température et courant électrique ( $B, T, I$ ) requises pour l'étalon de résistance électrique. Il a été observé que l'EHQ apparaît dans le graphène à température ambiante sous fort champ magnétique,  $B = 29$  T (Novoselov et al., 2007). Ceci s'explique par le fait que le gap d'énergie entre les deux niveaux de Landau  $N = 0$  et  $N = 1$  est très large. En comparant la séparation entre les deux premiers niveaux de Landau dans le graphène et dans le GaAs/AlGaAs, comme illustré sur la figure 4.1, on trouve que le gap dans le graphène est très supérieur à celui obtenu dans GaAs/AlGaAs. Ces considérations énergétiques ont encouragé les métrologues à travailler sur le graphène afin de développer des étalons de résistance électrique plus pratiques, c'est-à-dire fonctionnant dans des conditions expérimentales plus accessibles.

Les premières mesures métrologiques ont été faites avec du graphène exfolié sur  $\text{SiO}_2$  (Giesbers et al., 2008). Ces mesures ont montré que  $R_H$  a une incertitude relative de  $15 \times 10^{-6}$  sur le plateau  $\nu = \pm 2$  à  $|B| = 14$  T et  $T = 0.35$  K. Cette large incertitude a été expliquée par le faible courant électrique injecté ( $1 \mu\text{A}$ ) et par les résistances des contacts, trop élevées ( $1 \text{ k}\Omega$ ). Ces problèmes sont liés à la petite taille des barres de Hall de graphène obtenues par exfoliation. Ceci constitue une limitation sérieuse pour l'utilisation du graphène exfolié en métrologie. Un peu plus tard, Guignard et al. (2012) ont observé que la présence d'impuretés chargées limitait aussi l'utilisation du graphène exfolié sur  $\text{SiO}_2$  pour la métrologie.

Lafont et al. (2014) ont par la suite mesuré les propriétés de l'EHQ de graphène

obtenu par CVD sur métal et transféré sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si. La résistance de Hall mesurée n'est pas bien quantifiée à cause de l'existence de joints de grains et de rides qui induisent un courant de fuite dans l'échantillon et limitent ainsi l'obtention d'une bonne quantification.

Un peu plus tard, un progrès notable a été observé en modifiant le substrat. Des mesures métrologiques faites par le NPL (National Physical Laboratory, United Kingdom) sur un échantillon de graphène sur SiC obtenu par sublimation (Tzalenchuk et al., 2010) de densité de charge  $n \simeq 8.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ont montré une incertitude relative de  $3 \times 10^{-9}$  à  $B = 14 \text{ T}$  et  $T = 0.3 \text{ K}$  et une incertitude relative plus grande que  $10^{-9}$  à  $B = 14 \text{ T}$  et  $T = 4.2 \text{ K}$ . D'autres mesures faites par Satrapinski et al. (2013) sur un échantillon de graphène sur SiC de densité de porteurs  $n \simeq 6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (obtenue à partir d'irradiation sous UV) ont montré une incertitude relative de quelques  $10^{-7}$  à  $B = 3 \text{ T}$ . Ces études ont également montré la présence d'une forte inhomogénéité dans l'échantillon.

Dans le cas du graphène sur SiC obtenu par CVD, des études faites par le laboratoire national de métrologie et d'essai (LNE, France) ont révélé un  $R_H$  avec une incertitude relative égale à  $10^{-9}$  sur une plage de champ magnétique allant de 10 T jusqu'à 19 T (Lafont et al., 2015). Ces résultats ont prouvé pour la première fois qu'un étalon quantique de résistance en graphène pouvait fonctionner dans des conditions expérimentales similaires à ceux des échantillons en GaAs. La même équipe a aussi montré sur un autre échantillon de faible densité ( $n = 1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) un écart relatif égal à  $10^{-9}$  sur une plage de champ magnétique allant de 3.5 T jusqu'à 14 T à  $T = 1.3 \text{ K}$  et  $I = 10 \text{ }\mu\text{A}$  (Ribeiro Palau et al., 2015). Par conséquent, ces étalons en graphène se sont révélés métrologiques sur une gamme de champ magnétique beaucoup plus étendue que celle des étalons en GaAs/AlGaAs avec aussi des champs magnétiques beaucoup plus faibles. Ces mêmes études ont également montré que  $R_H$  reste bien quantifié à haute température  $T = 10 \text{ K}$  et à fort courant électrique  $I = 500 \text{ }\mu\text{A}$ . Les études ont aussi montré qu'il est possible de faire fonctionner l'étalon en graphène dans des conditions expérimentales assez pratiques, par exemple ( $B = 5 \text{ T}$ ,  $T = 5 \text{ K}$ ,  $I = 50 \text{ }\mu\text{A}$ ) ou bien ( $B = 6 \text{ T}$ ,  $T = 5 \text{ K}$ ,  $I = 160 \text{ }\mu\text{A}$ ), ce qui permet de simplifier l'équipement de mesure.

Dans ce contexte, notre but est d'étudier l'EHQ dans le graphène sur SiC obtenu par sublimation à faible champ magnétique et faible densité de charge pour déterminer la limite de ce matériau pour la métrologie.

### 4.1.2 Particularité de l'EHQ dans le graphène sur carbure de silicium

Janssen et al. (2011) ont mesuré l'EHQ pour le graphène épitaxié. La figure 4.2 reproduit l'un de leurs résultats et montre l'évolution de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  pour une barre de Hall composée d'une monocouche de graphène obtenue sur la face silicium du SiC par sublimation. Le plateau  $\nu = 2$  est observé sur une large gamme de champ magnétique allant de 7 T jusqu'à 15 T. La persistance du plateau  $\nu = 2$  sur une large gamme de champ magnétique a été expliqué par le modèle de transfert de charge proposé par Kopylov et al. (2010). Ce modèle est basé sur le transfert de charge entre le substrat SiC, la couche d'interface (entre le SiC et le graphène) et le graphène en fonction du champ magnétique.

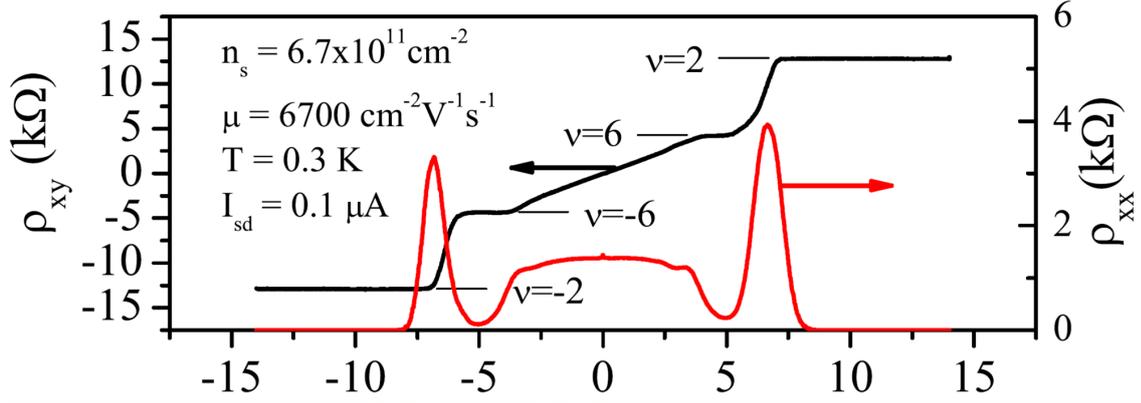


FIGURE 4.2 – Résistance longitudinale et résistance de Hall en fonction du champ magnétique, mesurées à  $T = 0.3$  K pour le graphène épitaxié. D’après (Janssen et al., 2011).

Dans ce qui suit, nous allons présenter l’équation d’équilibre de charge entre le graphène, le substrat et la couche d’interface et nous allons présenter l’évolution de la densité de charge du graphène en fonction du champ magnétique.

### 4.1.3 Équation d’équilibre de charge

Comme nous l’avons dit dans le chapitre 2, le graphène obtenu sur la face silicium du SiC est dopé en électrons à cause de l’interaction du graphène avec le substrat. Sans tenir compte de l’existence des adsorbats sur la surface du graphène, la densité de charge initiale du graphène résulte des donneurs qui existent dans la couche tampon et dans le substrat SiC. La densité de charge dans le graphène est donc donnée par l’expression suivante :

$$n = n_{ct \rightarrow G} + n_{SiC \rightarrow G}. \quad (4.1)$$

La densité de charge transférée de la couche tampon au graphène,  $n_{ct \rightarrow G}$ , est régie par la différence entre le travail de sortie de la couche tampon et le travail de sortie du graphène non-dopé noté  $A$ , par le niveau de Fermi du graphène  $E_F$  et par la capacité géométrique entre le graphène et la couche tampon, (voir fig. 4.3). La densité de charge provenant du SiC,  $n_{SiC \rightarrow G}$ , est égale à  $\rho l$  où  $\rho$  est la densité de charge volumique du SiC et  $l$  est la largeur de la couche de déplétion. L’équation 4.1 devient :

$$n = \gamma[A - E_F - 4\pi e^2 d n] + \rho l, \quad (4.2)$$

où  $\gamma$  est la densité de charge surfacique de la couche tampon et  $d$  est la distance entre le graphène et la couche tampon.

Dans le cas de l’existence d’une grille supérieure, la densité  $n$  devient égale à la somme de la densité de charge dans le graphène et sur la grille,  $n_s + n_g$ , et donc l’équation 4.2 devient égale à :

$$n_s + n_g = \gamma[A - E_F - 4\pi e^2 d (n_s + n_g)] + \rho l. \quad (4.3)$$

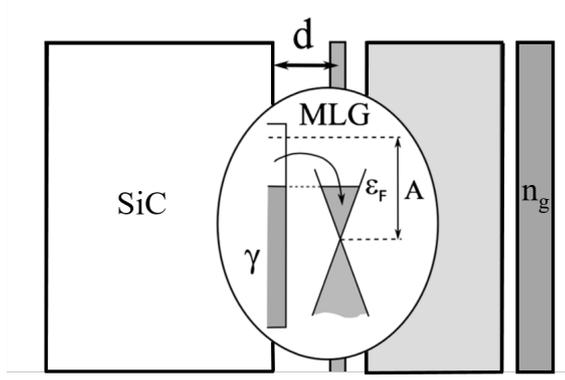


FIGURE 4.3 – Interface entre couche tampon et graphène. D’après (Kopylov et al., 2010).

Dans la plupart des cas, le graphène est obtenu sur un substrat isolant et par suite  $\rho l = 0$ . Par conséquent, l’équation 4.3 devient :

$$n_s + n_g = \gamma[A - E_F - 4\pi e^2 d(n_s + n_g)], \quad (4.4)$$

qui peut s’écrire aussi sous la forme suivante :

$$n_s = \frac{\gamma(A - E_F)}{1 + 4\pi e^2 \gamma d} - n_g, \quad (4.5)$$

$$n_s = n_\infty - \frac{\gamma E_F}{1 + 4\pi e^2 \gamma d}, \quad (4.6)$$

où  $n_\infty = \frac{\gamma A}{1 + 4\pi e^2 \gamma d} - n_g$  correspond à la densité à laquelle le niveau de Fermi coïncide avec le point de Dirac (ce qui, en champ magnétique, correspond au niveau de Landau  $N = 0$ ).

#### 4.1.4 Évolution de la densité de charge du graphène en fonction du champ magnétique

La figure 4.4 représente l’évolution de la densité de charge  $n_s$  en fonction du champ magnétique  $B$ . Nous avons utilisé l’équation 4.6 où  $d = 0.3$  nm (Filleter et al., 2008),  $A = 0.4$  eV,  $\gamma = 5.04 \times 10^{12}$  cm $^{-2}$  et  $n_g = 8.1 \times 10^{11}$  cm $^{-2}$  (Janssen et al., 2011).  $\gamma$  et  $n_g$  sont généralement déterminés à partir de deux conditions initiales. La première condition consiste à atteindre à  $B \sim 0$  T la densité de charge obtenue expérimentalement à partir de la mesure de l’effet Hall classique. La seconde condition consiste à atteindre le champ magnétique qui expérimentalement correspond à la rupture du plateau  $\nu = 2$ . Ces deux paramètres sont extraits de l’article de Janssen et al. (2011) pour retracer les résultats obtenus par ces auteurs. La figure montre que  $n_s$  change en fonction de  $B$ . Nous distinguons sur la figure trois régions, notées I, II et III.

Dans la région I, le niveau de Fermi,  $E_F$ , coïncide avec le niveau de Landau  $N = 1$ . Ainsi,  $E_F = E_{N=1} = \hbar v_F \sqrt{2}/l_B$  (voir chap.1, éq. 1.43) où  $l_B = \sqrt{\hbar/eB}$  et par conséquent la densité de charge devient égale à :

$$n_s^I = n_\infty - \frac{\gamma \hbar v_F \sqrt{2}/l_B}{1 + 4\pi e^2 \gamma d}. \quad (4.7)$$

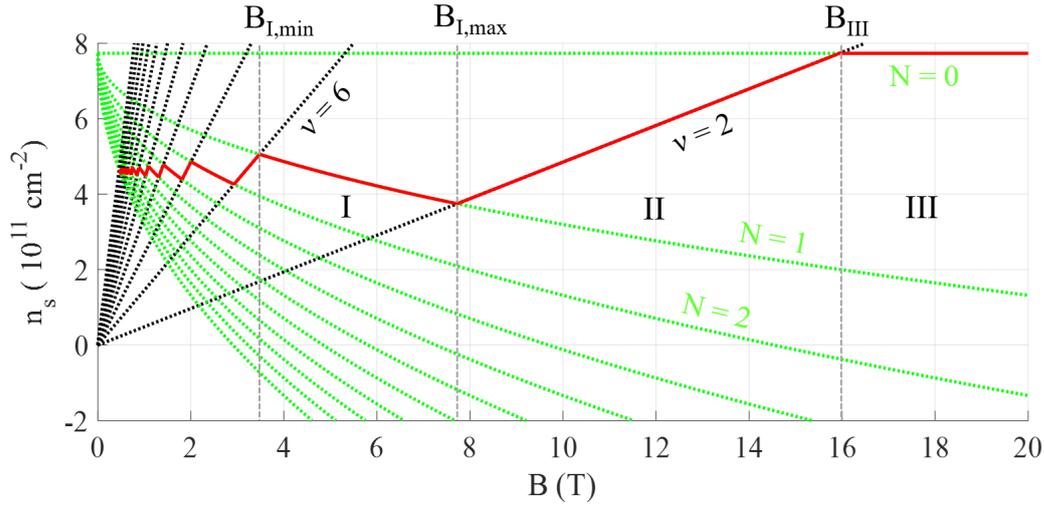


FIGURE 4.4 – Évolution de la densité de charge du graphène épitaxié en fonction du champ magnétique. Les courbes vertes pointillées présentent  $n_s(B)$  dans le cas où le niveau de Fermi coïncide avec un niveau de Landau d'indice  $N$ . Les courbes noires présentent  $n_s(B)$  quand le niveau de Fermi est au-dessus d'un niveau de Landau donné, autrement dit, quand on a le niveau de Landau complètement remplie.

Les limites de champ magnétique pour cette région correspondent respectivement au champ magnétique  $B_{I,min}$ , pour lequel le niveau de Landau  $N = 1$  est totalement plein, et au champ magnétique maximal  $B_{I,max}$ , pour lequel le niveau de Landau  $N = 1$  est totalement vide. Ces deux champs sont donnés par les équations suivantes :

$$B_{I,min} = \frac{h}{6e} \left[ \sqrt{n_\infty + \frac{\pi}{6} \cdot \left( \frac{\gamma v_F \hbar}{1 + 4\pi e^2 \gamma d} \right)^2} - \sqrt{\frac{\pi}{6} \frac{\gamma v_F \hbar}{1 + 4\pi e^2 \gamma d}} \right]^2 \quad (4.8)$$

$$B_{I,max} = \frac{h}{6e} \left[ \sqrt{n_\infty + \frac{\pi}{2} \cdot \left( \frac{\gamma v_F \hbar}{1 + 4\pi e^2 \gamma d} \right)^2} - \sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{\gamma v_F \hbar}{1 + 4\pi e^2 \gamma d}} \right]^2 \quad (4.9)$$

Dans la région II, le niveau de Fermi se situe entre les niveaux de Landau  $N = 1$  et  $N = 0$ . Dans cette région, le transfert de charge de la couche tampon vers le graphène maintient le facteur de remplissage à  $\nu = 2$  en augmentant linéairement la densité de charge avec le champ magnétique :  $n_s = 2eB/h$ . Ce transfert de charge s'arrête lorsque le niveau de Fermi atteint le niveau de Landau  $N = 0$  à  $B_{III} = hn_\infty/2e$ . Cette région est la plus intéressante, car elle définit les limites possibles pour l'observation du plateau de Hall quantique  $\nu = 2$ .

Dans la région III,  $E_F$  est nul,  $n_s$  devient égale à  $n_\infty \equiv \text{cte}$ . Comme  $E_F$  est alignée avec l'énergie du niveau de Landau  $N = 0$ , il y a une rupture du plateau  $\nu = 2$ .

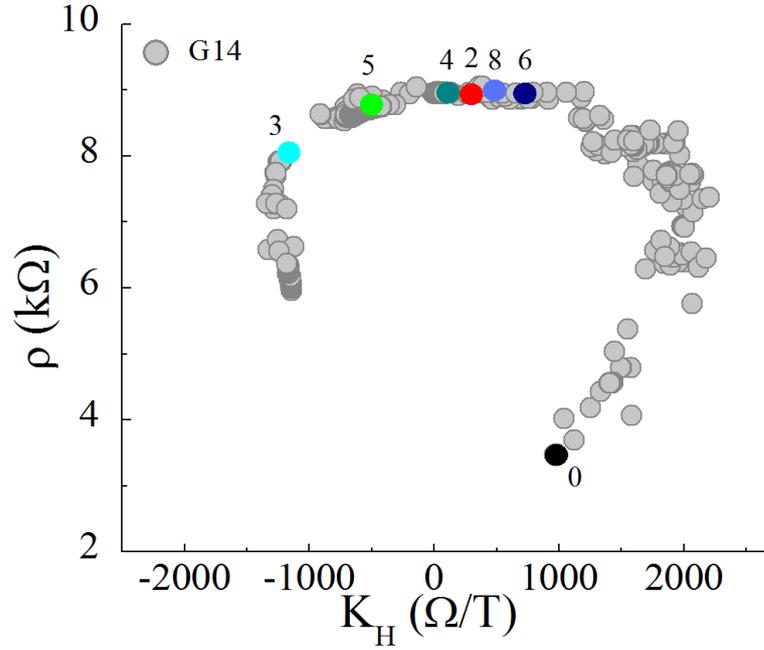


FIGURE 4.5 – Évolution de la résistivité en fonction du coefficient de Hall durant l'exposition de la barre de Hall G14 aux ions négatifs. Les ronds colorés représentent les différentes préparations de G14, pour lesquelles la magnétorésistance est présentée sur la figure 4.6

## 4.2 Mesures de magnétorésistance

Des mesures de magnétotransport ont été faites sur les échantillons G14, G13, G21 et G34 (figure 3.6) pour différents dopages (voir chap 3, sec 3.5.1) afin de vérifier la robustesse de plateau  $\nu = 2$  à faible champ magnétique. Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats les plus significatifs obtenus sur ces échantillons. Nous rappelons que  $R_{xy}$  négatif correspond à un dopage en trous et que  $R_{xy}$  positif correspond à un dopage en électrons.

### 4.2.1 Mesures à basse température

#### *Magnétorésistance sur l'échantillon G14*

Des mesures de magnétotransport ont été effectuées sur plusieurs préparations de l'échantillon G14. Pour chaque préparation, les quantités  $(\rho_{xx}, K_H)$  à  $T = 300$  K ont été notées. Elles sont désignées par des ronds colorés sur la figure 4.5. On peut voir que ces préparations englobent largement le point de neutralité de charge. En particulier, 6 de ces préparations explorent assez finement la région du point de neutralité de charge et vont en permettre une analyse assez détaillée. Le tableau 4.1 présente les  $K_H$  à température ambiante et les densités de Hall à basse température de toutes les préparations étudiées sur cet échantillon.

## I. Avant préparation corona

Nous représentons tout d'abord les mesures de magnéto-transport sur l'échantillon G14 avant l'utilisation du Zerostat sur les figures 4.6(a,b). À faible champ magnétique, la résistance de Hall,  $R_{xy}$ , varie linéairement en fonction de  $B$  (régime de l'effet Hall classique). Nous trouvons une densité d'électrons égale à  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . À fort champ magnétique, des plateaux de Hall apparaissent à des valeurs de résistance de Hall  $R_{xy} \simeq \pm 6 \text{ k}\Omega$ ,  $\pm 12.5 \text{ k}\Omega$  qui correspondent à  $\nu \simeq \pm 6$  et  $\nu \simeq \pm 2$  respectivement. Le plateau de  $\nu = 6$  n'est pas plat et il est accompagné par un minimum non-nul de  $R_{xx}$ . Le plateau  $\nu = 2$  apparaît à partir de  $B = 3 \text{ T}$  est accompagné par une annulation de  $R_{xx}$ , ce qui indique que le régime de l'effet Hall quantique est atteint. La séquence des plateaux observés nous confirme que l'échantillon mesuré est une monocouche de graphène (Novoselov et al., 2005a; Zhang et al., 2005). Concernant la résistance longitudinale, nous observons un pic autour de  $B = 0 \text{ T}$ , ce pic correspond au pic de la localisation faible. De plus, nous observons les oscillations Shubnikov-de Haas.

Des mesures de magnéto-transport sur d'autres échantillons de la plaquette G479 ont montré que la densité de charge est dans la gamme  $(5 - 8) \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , ce qui est faible par rapport à ce qui est obtenu généralement sur graphène épitaxié ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).

Le faible dopage obtenu sur ces échantillons peut s'expliquer par :

- Le recuit de SiC à haute température ( $T = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et sous atmosphère argon. Ce recuit améliore la diffusion des dopants dans le SiC, diminue les défauts surfaciques et par suite réduit la densité d'états surfacique de la couche tampon et la densité d'états volumique dans le SiC ce qui permet donc de réduire la densité de charge initiale du graphène (Lara Avila et al., 2011).
- La présence de dopants accepteurs dans la bicouche de résine. Des études de magnéto-transport faites par Lara Avila et al. (2011) ont montré que la densité d'électrons diminue de  $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  jusqu'à  $7.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  après encapsulation par une bicouche de résine. Néanmoins, nous n'avons pas pu faire des mesures avant l'encapsulation pour estimer la densité initiale du graphène.

## II. Préparations près du point de neutralité de charge

### a) Faible dopage $n$ à $T = 300 \text{ K}$

Les figures 4.6(c,d) présentent  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  de la sixième préparation de l'échantillon G14. Cette préparation à un  $K_H = 680 \text{ }\Omega/\text{T}$  à  $T = 300 \text{ K}$ , elle est désignée par un rond bleu marine sur la figure 4.5.

D'après la pente de  $R_{xy}$ , nous trouvons un faible dopage en électrons égal à  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à basse température. Le plateau  $\nu = 2$  apparaît à partir de  $1 \text{ T}$  et reste stable jusqu'à  $12 \text{ T}$ , le maximum de champ magnétique accessible dans notre laboratoire. Ce plateau est accompagné par l'annulation de la résistance longitudinale.

### b) Faible dopage $p$ à $T = 300 \text{ K}$

Les figures 4.6(e-l) illustrent l'évolution de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  pour les préparations 8, 2, 4 et 5 qui sont désignées par des ronds bleus bleuet, rouge, olive et vert sur la figure 4.5. Ces préparations ont à basse température une densité de Hall de l'ordre de  $-10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (trous, voir tableau 4.1). Les courbes de  $R_{xy}$  montrent un comportement inhabituel. Tout d'abord  $R_{xy}$  diminue en augmentant  $B$  jusqu'à

Préparation	$K_H(\Omega/\text{T})$ à $T = 300 \text{ K}$	$n_H (10^{10} \text{ cm}^{-2})$ à $T = 1.7 \text{ K}$
0-G14	–	30
6-G14	680	1
8-G14	430	-2.12
2-G14	246	-2.43
4-G14	-130	-0.78
5-G14	-570	-2.3
3-G14	-1100	-10

TABLE 4.1 – Tableau résumant le nom et le numéro de refroidissement de l'échantillon G14, le coefficient de Hall qui est obtenu à  $T = 300 \text{ K}$ , ainsi que la densité de Hall qui est extraite à partir des mesures de l'effet Hall classique à  $T = 1.7 \text{ K}$ .

l'arrivée d'un minimum proche de  $-R_K/2$ , correspondant au plateau  $\nu = -2$  pour les trous. Après ce minimum,  $R_{xy}$  augmente à nouveau, s'annule et change le signe en fonction de  $B$ . Dans certains cas, un plateau assez bien défini et proche de  $R_K/2$  (dopage  $n$ ) est observé à fort champ magnétique, voir les figures 4.6(f,h,j). L'annulation de  $R_{xy}$  est accompagnée par l'apparition d'un maximum local sur la résistance longitudinale. Nous signalons que dans certains cas la position de ce maximum local est légèrement décalée par rapport au champ magnétique qui correspond à l'annulation de  $R_{xy}$ . De plus, nous avons remarqué que la position de ce maximum local est liée au dopage obtenu à température ambiante. Lorsque le graphène a un faible dopage en trous à température ambiante, ce maximum local apparaît à faible  $B$  (courbe bleue). En augmentant progressivement le dopage en trous, le maximum local se déplace vers un champ magnétique plus élevé. Ce comportement est visible sur les figures 4.6(e,g,i,k). On notera qu'à basse température, on trouve des densités de Hall similaires sur les résistances de Hall correspondantes indiquées sur les figures 4.6(f,h,j,l), alors qu'on s'attend à avoir une petite différence de dopage.

### III. Préparation à fort dopage $p$

Les figures 4.6(m,n) présentent l'évolution de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  pour la troisième préparation de l'échantillon G14. Cette préparation a un  $K_H = -1100 \Omega/\text{T}$  à  $T = 300 \text{ K}$ , elle est désignée par le rond cyan sur la figure 4.5. Cette préparation a changé dramatiquement la magnétorésistance de l'échantillon par rapport aux mesures précédentes. La résistance longitudinale montre un pic à faible champ magnétique qui correspond au pic de localisation faible. En augmentant le champ magnétique, la résistance diminue jusqu'à atteindre zéro à  $B = 2 \text{ T}$  et donc le maximum local a disparu. L'annulation de la résistance longitudinale est accompagnée par l'apparition du plateau  $\nu = -2$  dans la résistance transversale et par conséquent, le régime de l'effet Hall quantique est bien défini. Nous observons un petit pic dans la courbe de  $R_{xy}$  à faible champ magnétique  $B \simeq 0 \text{ T}$ . Ce pic est probablement dû à un mélange entre  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$ . D'après la pente de  $R_{xy}(B)$ , nous trouvons une densité de Hall égale à  $-1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Les résultats obtenus sont similaires à ceux qui ont été observés par Lartsev et al. (2014), où le graphène épitaxié a été préparé à  $n_H = -3.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $T = 1.7 \text{ K}$  en utilisant la méthode de décharge corona.

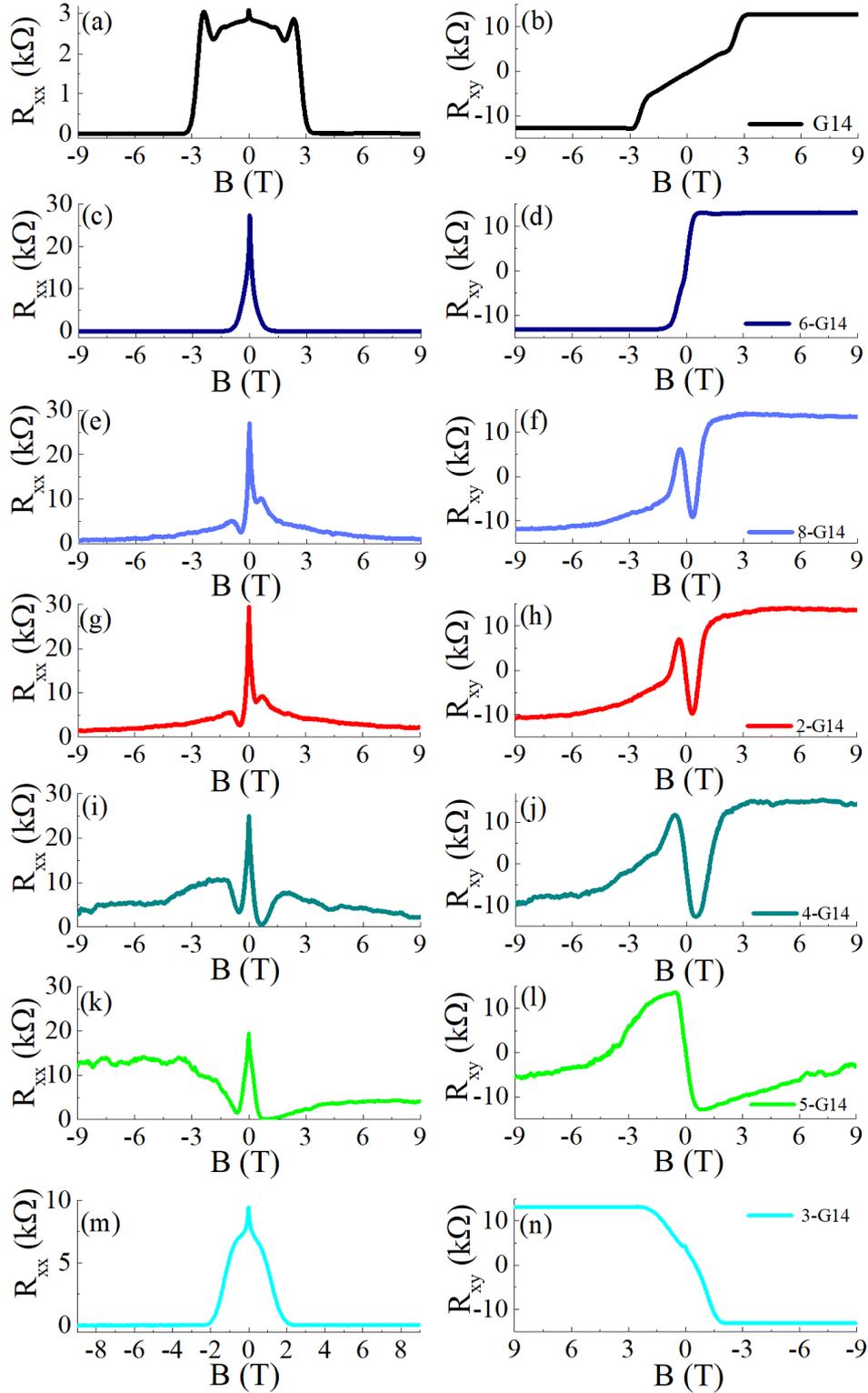


FIGURE 4.6 – Magnétorésistance longitudinale (colonne de gauche) et transversale (colonne de droite), mesurées à  $T = 1.7$  K et  $I = 10$  nA pour différentes préparations corona de la barre de Hall G14. De haut en bas, mesures sans préparation corona (lignes noires) et avec les préparations numéro 6 (bleu marine), 8 (bleu bleu), 2 (rouge), 4 (olive), 5 (vert) et 3 (cyan). Le code couleur est celui employé pour les ronds de la figure 4.5.

**Résumé :** D’après la série des mesures qui a été faite à basse température sur cet échantillon, nous trouvons que :

- Pour les préparations dont le dopage en électrons ou trous est de l’ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , le plateau  $|\nu| = 2$  apparaît à partir de  $|B| = 4 \text{ T}$ .
- Pour les préparations près de point de neutralité de charge, nous avons trouvé deux comportements de magnéto-résistance différents :
  - Pour la préparation qui a un faible dopage en électrons, le plateau  $\nu = 2$  apparaît à partir de  $B = 1 \text{ T}$ . Ce plateau a persisté jusqu’à  $12 \text{ T}$ , le maximum de champ magnétique accessible dans notre laboratoire. Ce comportement a été observé sur le graphène épitaxié par Yang et al. (2016). Il sera rediscuté plus en détail un peu plus tard.
  - Pour les préparations de faible dopage en trous, le plateau n’est pas bien défini. La résistance transversale tout d’abord diminue jusqu’à atteindre un minimum proche de  $-R_K/2$  correspondant à un dopage en trous, après elle augmente, s’annule et change le signe en fonction de  $B$ . Nous notons que dans certains cas un plateau assez bien défini est observé à fort champ magnétique. Ce plateau est proche de  $R_K/2$ , il correspond à un dopage en électrons. Ce comportement, cette succession de quasi plateaus  $\nu = -2$  et  $\nu = 2$  n’a jamais été observé auparavant sur le graphène.

Dans ce contexte, nous allons accentuer notre recherche sur la vérification de la reproductibilité du comportement de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  obtenu pour les faibles dopages en trous. De plus, nous allons vérifier si ce comportement persiste jusqu’à plus fort champ magnétique.

### *Reproductibilité*

Afin de vérifier la reproductibilité de comportement de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  obtenu à faible dopage en trous, nous avons préparé deux échantillons G13 et G34 à  $K_H = -46 \text{ } \Omega/\text{T}$  et  $380 \text{ } \Omega/\text{T}$  à  $T = 300 \text{ K}$ . Ces deux préparations sont nommées « 2-G13 » et « 2-G34 ». La figure 4.7 montre l’évolution de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  pour les deux préparations. D’après la pente de  $R_{xy}$ , nous trouvons  $n_H = -1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  et  $-2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  pour 2-G13 et 2-G34 respectivement. Les mesures montrent un changement de signe de  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  et montrent aussi l’apparition du maximum local dans  $R_{xx}$ . Par conséquent, ces mesures confirment la reproductibilité du comportement observé dans la barre de Hall G14.

### *Mesures à fort champ magnétique*

Afin de vérifier le comportement de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  obtenu pour les faibles dopages à plus fort champ magnétique, nous avons préparé l’échantillon G21 pour effectuer des mesures de magnéto-transport sous champ magnétique pulsé au Laboratoire National des Champs magnétiques Intenses (LNCMI) à Toulouse.

Dans un premier temps, la barre de Hall G21 est préparée de façon à avoir un faible dopage en électrons à basse température. Cette préparation est nommée « 1-G12 ». Les figures 4.8(a,b) présentent l’évolution de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  pour cette préparation. Nous observons que le plateau  $\nu = 2$  persiste jusqu’à  $30 \text{ T}$  avec une parfaite annulation de  $R_{xx}$ , à la précision de la mesure. Cette persistance

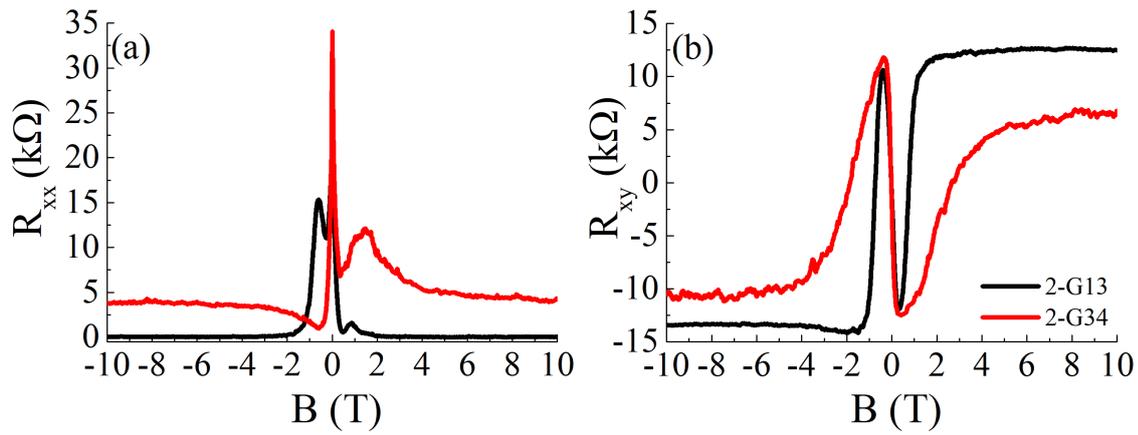


FIGURE 4.7 – Résistance longitudinale (a) et résistance de Hall (b) en fonction du champ magnétique, mesurées à  $T = 1.7$  K et  $I = 10$  nA pour les préparations 2-G13 et 2-G34.

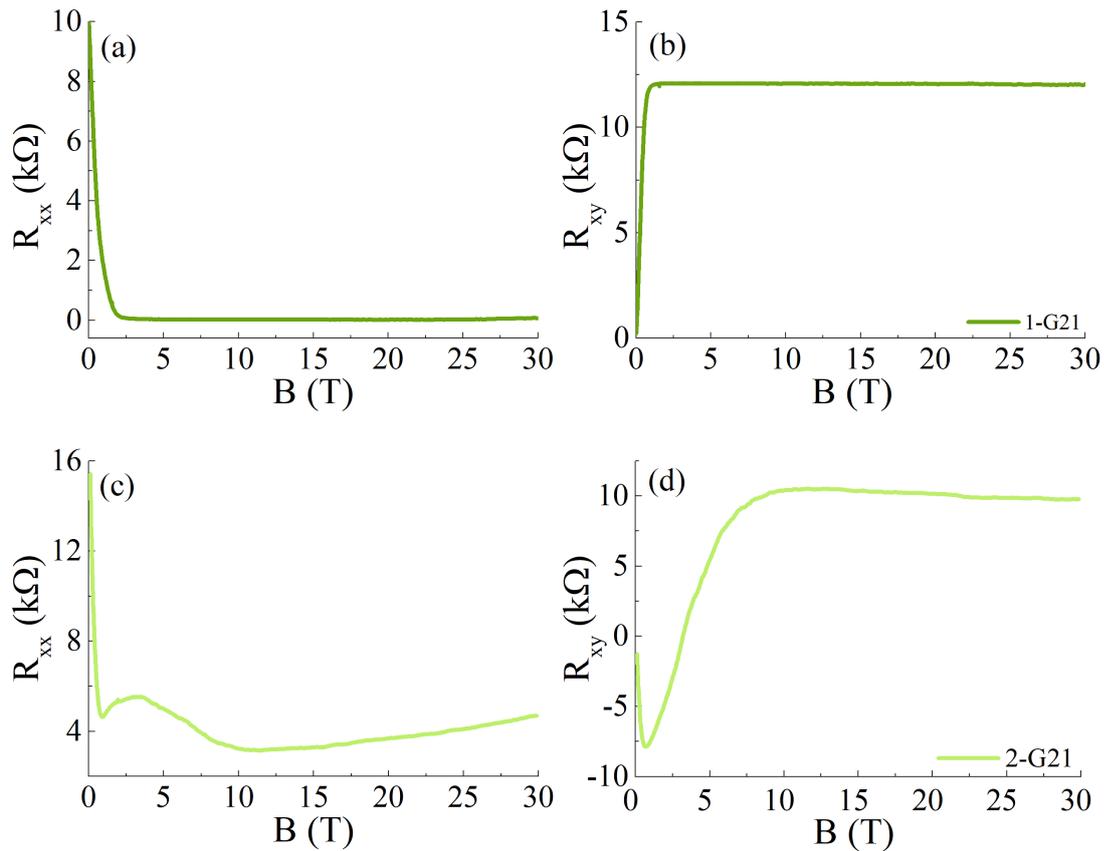


FIGURE 4.8 – Résistance longitudinale (a) et résistance de Hall (b) en fonction du champ magnétique, mesurées à  $T = 1.7$  K et  $I = 10$  nA pour la préparation 1-G21. (c,d) Idem mais pour la préparation 2-G21.

du plateau jusqu'à très fort champ magnétique ne peut pas s'expliquer par le modèle original de transfert de charge (Kopylov et al., 2010). La persistance du plateau a été observée par Yang et al. (2016) et a été expliquée par un mécanisme de transfert de charge entre des régions dans le graphène qui ont des dopages différents dû à des inhomogénéités dans la résine.

Dans un second temps, l'échantillon G21 est préparé de façon à avoir une densité faible en trous. Cette préparation est nommée « 2-G21 ». Les mesures sont rapportées sur les figures 4.8(c,d). Les mesures montrent que  $R_{xy}$  change le signe et se stabilise sur le côté positif jusqu'à fort champ magnétique (plateau en électrons) et que  $R_{xx}$  présente bien le maximum local vers  $B = 4$  T, puis augmente mollement à plus fort champ magnétique. Tout ceci est semblable à ce qui est mesuré sur les autres échantillons.

## 4.2.2 Comportement isolant de $R_{xx}$ à champ nul

Sur tous les échantillons présentant de faibles dopages en électrons ou trous à basse température, nous avons observé que  $R_{xx}$  a atteint un maximum à  $B = 0$  T et  $T = 1.7$  K qui varie entre 10 k $\Omega$  et 30 k $\Omega$  et donc qui est proche de  $h/e^2$ . En comparant avec la littérature, nous pouvons extraire deux informations :

- Les valeurs des résistances obtenues sur nos échantillons sont compatibles avec celles qui sont obtenues sur des échantillons de G/SiC préparés pour être proches de point de neutralité de charge (Janssen et al., 2015; Yager et al., 2015b; Lartsev et al., 2014).
- Ces valeurs de résistance dépassent très largement celles obtenues sur des échantillons de graphène sur SiO<sub>2</sub>. Il est bien connu que dans le cas du G/SiO<sub>2</sub>, la résistivité vaut environ  $h/(4e^2)$  (Curtin et al., 2011; Tan et al., 2007).

L'explication doit trouver son origine dans le fait que le désordre du graphène sur SiC est différent du désordre du graphène sur SiO<sub>2</sub>. En particulier, on voit d'après le tableau 3.1 que pour le graphène épitaxié, les densités résiduelles sont de l'ordre de 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> et sont donc plus faibles que dans les échantillons de graphène sur SiO<sub>2</sub> (où la densité résiduelle est typiquement de l'ordre de 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> (Martin et al., 2008)).

Pour valider le comportement isolant de  $R_{xx}$ , nous avons mesuré la préparation « 11-G14 » à des températures plus basses, jusqu'à 260 mK. La figure 4.9 montre l'évolution de  $R_{xx}$  en fonction de  $T$  lors du refroidissement,  $T$  allant de 1.6 K jusqu'à 260 mK. La figure montre que  $R_{xx}$  a un comportement isolant marqué, elle augmente de 30 k $\Omega$  jusqu'à 70 k $\Omega \simeq 2.7h/e^2$ . Ce comportement isolant ne correspond pas à l'ouverture d'un vrai gap. En effet, le caractère isolant est détruit par la présence du champ magnétique. Nos mesures montrent une forte magnétorésistance négative en fonction du champ magnétique (figure 4.9, insert). C'est à l'opposé de ce qui a été observé par Amet et al. (2013) dans du graphène sur hBN. Par contre, ce comportement en champ est similaire à celui observé sur du graphène encapsulé dans hBN par Ponomarenko et al. (2011). Ces auteurs ont attribué le comportement isolant à la localisation d'Anderson. Dans leur système comme le notre, les flaques électrons-trous contiennent très peu de porteurs de charges, environ 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>. Cette faible densité permet de satisfaire le critère de Ioffe-Riegel  $k_F l \leq 1$  requis pour l'observation de la localisation d'Anderson, où  $l$  est le libre parcours

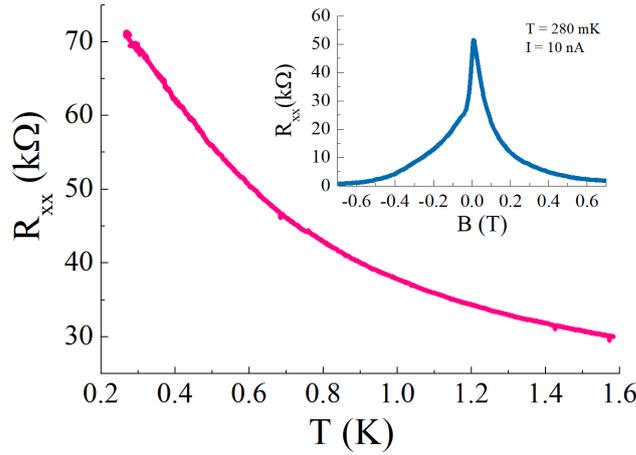


FIGURE 4.9 – Résistance longitudinale en fonction de la température, mesurée à  $B = 0$  T et  $I = 10$  nA pour la préparation 11-G14. (insert) Résistance en fonction du champ magnétique.

moyen. Que vaut  $l$ ? Nous pouvons tenter de l'évaluer, sachant que pour des densités un peu plus élevées,  $n \simeq 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , nous pouvons estimer la mobilité à environ  $\mu \simeq 10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nous obtenons alors  $l \sim 80 \text{ nm}$ , et le critère de Ioffe-Regel impose  $n \leq 0.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La concentration résiduelle dans les flaques est donc suffisamment faible pour déclencher une transition métal-isolant en fonction du champ magnétique (le niveau de Fermi dans chaque flaque étant sous le seuil de mobilité). Ceci, apparemment, n'est pas le cas pour le graphène sur  $\text{SiO}_2$ , où la concentration résiduelle est plus élevée, de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Ceci peut expliquer pourquoi la localisation d'Anderson n'est pas observée dans le graphène sur  $\text{SiO}_2$  en général.

### 4.2.3 Dépendance en température

Les figures 4.10(a,b) représentent l'évolution de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  à différentes températures pour la préparation 1-G14 qui a une concentration de Hall  $n_{Hall} \simeq -1.72 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à basse température. Nous distinguons deux comportements remarquables. Le premier apparaît à faible température et le deuxième apparaît à plus haute température.

#### *Comportement à faible température*

D'une part, en augmentant la température, le maximum de  $R_{xx}$  qui apparaît à  $B = 0$  T diminue, correspondant à un comportement isolant. D'autre part, le maximum local de la résistance longitudinale apparaissant vers  $B \sim 2$  T à  $T = 4.2$  K se décale vers les forts champs magnétiques. Celui-ci finit par disparaître au-delà de  $T = 20$  K, probablement car il s'est décalé vers des champs magnétiques plus grands que  $B = 10$  T. Pareillement, le champ magnétique critique qui correspond à l'annulation de  $R_{xy}$  se déplace vers les plus forts champs magnétiques en augmentant la température.

A priori, ces observations sont liées à l'augmentation de la densité de charge en température. Dans le modèle proposé au paragraphe 4.3, nous expliquerons quali-

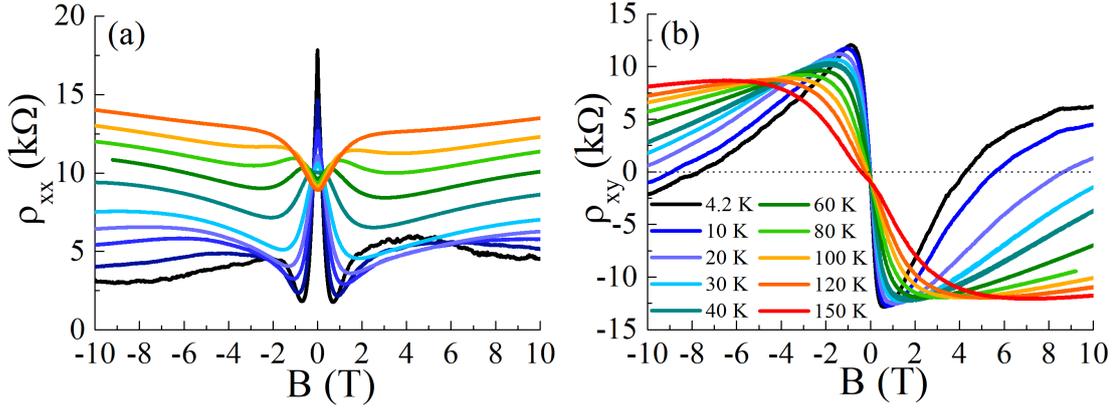


FIGURE 4.10 – Résistance longitudinale (a) et résistance de Hall (b) en fonction du champ magnétique pour différentes températures, mesurées sur l'échantillon 1-G14 en utilisant un courant d'injection  $I = 1 \mu\text{A}$ .

tativement ce comportement en prenant en compte le désordre dans les niveaux de Landau, l'excitation thermique et le transfert de charge entre différentes régions du graphène.

#### *Comportement à haute température ( $T = 100, 120$ et $150$ K)*

À ces températures, le comportement des magnétorésistances présente certaines particularités. À faible champ magnétique,  $R_{xy}$  varie d'une façon non-linéaire en fonction de  $B$ , tandis que  $R_{xx}$  a une magnétorésistance positive, totalement à l'opposé de la magnétorésistance négative observée à plus basse température. Cette magnétorésistance positive particulière a été attribuée à l'existence des flaques électrons-trous dans le graphène (Cho and Fuhrer, 2008; Poumirol et al., 2010).

Finalement, à fort champ magnétique,  $B \geq 6$  T, nous observons le plateau  $\nu = -2$  qui correspond à un dopage en trous. Cette quantification à haute température révèle la robustesse de l'effet Hall quantique dans cet échantillon, et n'est pas sans rappeler l'observation de l'EHQ à température ambiante sous fort champ magnétique (Novoselov et al., 2007).

#### 4.2.4 Dépendance en courant

Des mesures de magnétorésistance à différents courants ont été faites sur la barre de Hall G13 préparée avec un dopage de Hall de l'ordre de  $n_{Hall} \simeq -10^{10} \text{ cm}^{-2}$  (trous) à basse température. Cette préparation est nommée « 3-G13 ». Les magnétorésistances sont illustrées sur la figure 4.11. Les mesures montrent que le plateau de Hall qui apparaît à fort champ magnétique perd sa « quantification » à partir de  $5 \mu\text{A}$ . Simultanément, sur les courbes de  $R_{xx}(B)$ , le maximum local de  $R_{xx}$  se décale vers les plus forts champs lorsque le courant augmente. Le comportement observé est vraiment très similaire à celui observé en augmentant la température. Les barres de Hall sont pourtant larges. Les densités de courant sont plutôt faibles, bien en dessous des valeurs rapportées par exemple pour la rupture de l'EHQ dans le graphène (Alexander Webber et al., 2013). Ces résultats suggèrent que les états

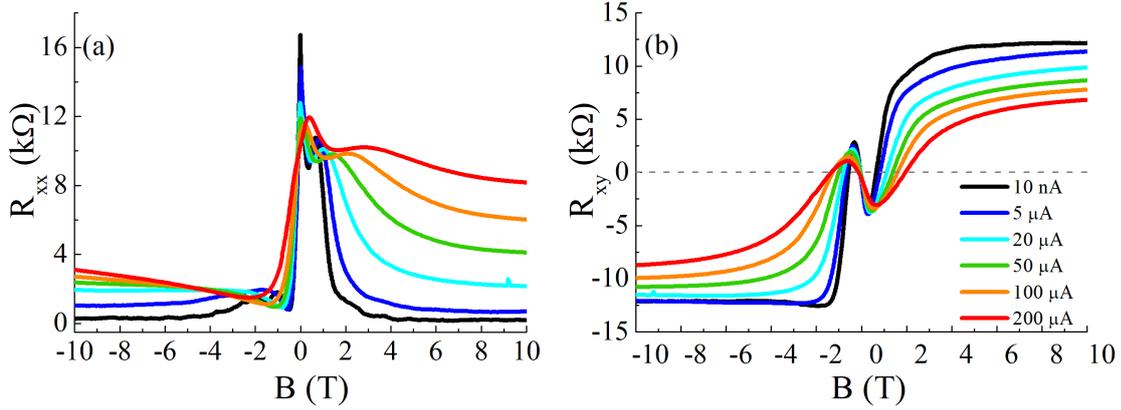


FIGURE 4.11 – Résistance longitudinale (a) et résistance de Hall (b) en fonction du champ magnétique pour différents courants d’injection, mesurées à  $T = 1.7$  K sur l’échantillon 3-G13.

de bord peuvent être responsables du comportement ambipolaire de  $R_{xy}$  observé en champ magnétique et qui n’apparaît que pour des très faibles courants.

### 4.3 Modélisation du comportement ambipolaire de $R_{xy}$ sous champ magnétique

Des résultats similaires aux nôtres ont été obtenus sur du graphène sur  $\text{SiO}_2$  par Poumirol et al. (2010). Dans le travail de ces auteurs, les mesures de magnéto-résistance ont été faites proche du point de neutralité de charge sur l’échantillon de graphène avant et après son échauffement à 360 K sous vide ( $10^{-5}$  mbar). Les mesures de  $R_{xy}$  ont montré une transition de  $p$  à  $n$  en fonction du champ magnétique sans observation du plateau de  $\nu = 2$ . Cette observation a été logiquement attribuée à l’existence de flaques électrons-trous proches de point de neutralité de charge. L’absence du plateau  $\nu = 2$  dans leur cas est probablement expliqué par le fait que l’amplitude de désordre est plus élevée. Ces mêmes études ont montré que  $R_{xx}$  peut rester stable en fonction du champ magnétique ou augmenter en fonction du champ magnétique. Dans les deux cas, aucun maximum local n’est observé, contrairement à notre cas.

D’autre part, on peut légitimement également supposer que le comportement ambipolaire de l’effet Hall peut se décrire, au moins qualitativement, par le modèle de Drude à deux porteurs.

Dans la section suivante, nous testons ces deux hypothèses : un modèle à deux porteurs dans l’approximation de Drude, et un modèle basé sur l’existence d’inhomogénéités et la présence de flaques d’électrons et de trous.

Refroidissement	$n_e$	$n_h$	$\mu_e/\mu_h$
-échantillon	( $10^{10}$ ) $\text{cm}^{-2}$	( $10^{10}$ ) $\text{cm}^{-2}$	
8-G14	0.4465	1.1123	1.1547
2-G14	0.3309	0.5904	1
5-G14	0.4542	0.7522	0.8

TABLE 4.2 – Tableau représentant les paramètres extraits des fits de  $n_H(T)$  pour trois refroidissements de l'échantillon G14.

### 4.3.1 Modèle de Drude à deux porteurs

Le premier modèle utilisé est le modèle de Drude à deux porteurs. Afin de tracer les courbes de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$ , nous avons utilisé les équations 1.33 et 1.34 que nous reproduisons ici :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{e} \frac{(n_h \mu_h + n_e \mu_e) + (n_e \mu_e \mu_h^2 + n_h \mu_h \mu_e^2) B^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + \mu_h^2 \mu_e^2 (n_h - n_e)^2 B^2} \quad (4.10)$$

$$\rho_{xy} = \frac{1}{e} \frac{(n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2) + \mu_h^2 \mu_e^2 B^2 (n_e - n_h)}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2 + \mu_h^2 \mu_e^2 B^2 (n_h - n_e)^2} B \quad (4.11)$$

Ces deux équations prennent comme paramètres d'entrées :  $n_e$ ,  $n_h$ ,  $\mu_e$  et  $\mu_h$ . Le changement de signe de  $R_{xy}$  en fonction de  $B$  à de faibles champs magnétiques peut dans certains cas être expliqué par le modèle de Drude à deux porteurs car à faible  $B$ , le signe de  $R_{xy}$  correspond au signe de  $(n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2)$  tandis qu'à fort champ, le signe de  $R_{xy}$  correspond au signe de  $(n_e - n_h)$ .

Les paramètres  $n_e$ ,  $n_h$ ,  $\mu_e$  et  $\mu_h$  sont obtenus à partir de la courbe de modélisation de la densité de Hall en fonction de la température,  $n_H(T)$ , présentée dans la section 3.5.1 du chapitre 3. Ces quatre paramètres sont ensuite utilisés pour modéliser les magnétorésistances, qui peuvent alors être comparées à celles obtenues expérimentalement.

Nous avons pris plusieurs refroidissements de l'échantillon G14. Le tableau 4.2 donne le nom, le numéro du refroidissement ainsi que les valeurs de  $n_h$ ,  $n_e$  et  $\mu_e/\mu_h$  déterminées à partir des ajustements de trois courbes  $n_H(T)$  présentées dans la section 3.5.1. Nous trouvons que pour ces préparations,  $n_h$  est toujours plus grand que  $n_e$  et le rapport de mobilité  $\mu_e/\mu_h$  est de l'ordre de l'unité mais peut varier selon la préparation faite à température ambiante.

Les figures 4.12(a,b) présentent les courbes de  $R_{xy}$  et  $R_{xx}$  en fonction de  $B$  pour les trois refroidissements, calculées avec  $\mu_h = 3000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Pour comparer, nous avons retracé les mesures de magnétorésistances de ces trois refroidissements sur les figures 4.12(c,d). D'après la figure 4.12(a), nous observons que la résistance transverse  $R_{xy}$  calculée ne change pas de signe en fonction de  $B$  pour les trois refroidissements, elle est toujours négative. Ceci est en contradiction flagrante avec les courbes expérimentales, où  $R_{xy}$  change de signe en fonction de  $B$  (figure 4.12(c)). De plus, nous observons que  $R_{xx}$  calculée à partir du modèle (figure 4.12(b)) augmente de façon monotone en fonction de  $B$  pour les trois refroidissements. Ce comportement est très différent de ce qui est observé expérimentalement (figure 4.12(d)).

En conclusion, ce modèle à deux porteurs n'est pas capable d'expliquer le comportement de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$ . Bien évidemment, il ne peut pas non plus expliquer l'apparition de l'effet Hall quantique. Nous allons nous tourner vers

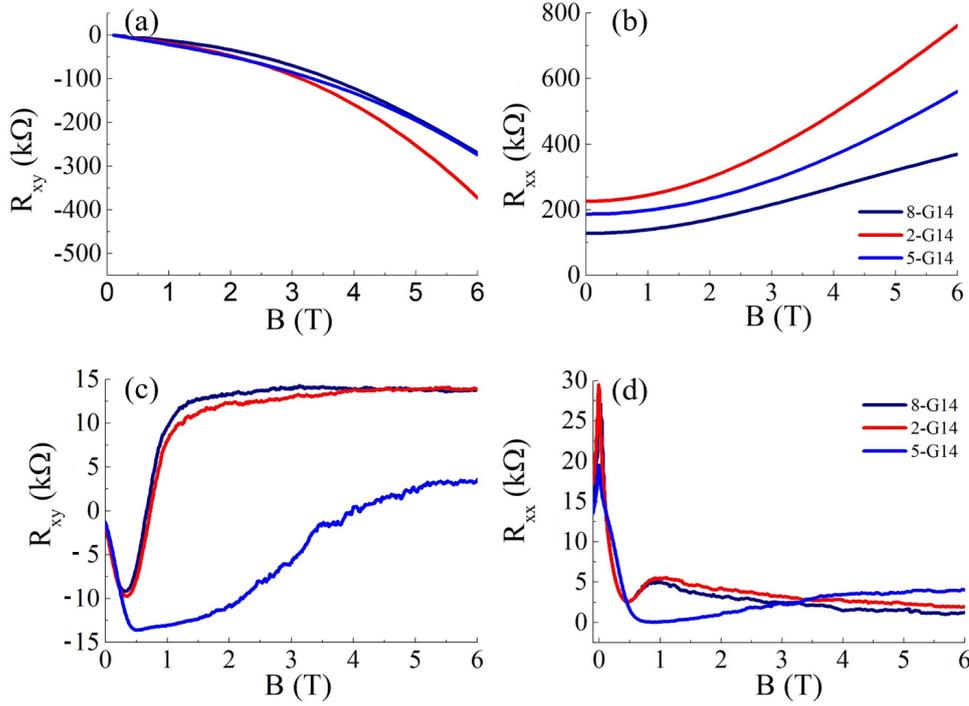


FIGURE 4.12 – (a,b) Magnétorésistances calculées à partir du modèle de Drude à deux porteurs pour les trois refroidissements. (c,d) Magnétorésistances obtenues à basse température pour les trois préparations de l'échantillon G14.

un modèle qui met en jeu un transfert de charge supplémentaire dans le graphène pour expliquer l'EHQ ambipolaire.

### 4.3.2 Modèle de transfert de charge dans un graphène inhomogène

Comme nous l'avons dit précédemment, le comportement ambipolaire de  $R_{xy}$  en fonction du champ magnétique a été observé dans le graphène sur  $\text{SiO}_2$  et a été expliqué par la présence du désordre dans l'échantillon (Poumirol et al., 2010). Dans le cas du graphène épitaxié, le mécanisme du transfert de charge en fonction du champ magnétique a déjà été identifié comme une source de redistribution de charge dans le G/SiC lorsque le champ magnétique évolue. Comme nous avons montré dans la section 4.1.4, le mécanisme de transfert de charge ne peut pas expliquer la persistance du plateau de Hall  $\nu = 2$  sur une large gamme du champ magnétique dans le cas du graphène homogène. Des études faites par Yang et al. (2016) ont montré que le transfert de charge entre des régions de différents dopages dans le graphène a maintenu le facteur de remplissage à  $\nu = 2$  sur une large gamme de champ magnétique. L'inhomogénéité présentée dans l'échantillon a été interprétée par la dégradation de la grille photochimique déposée au-dessus du graphène.

Dans ce contexte, nous allons montrer que le comportement inhabituel de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  peut s'expliquer par un mécanisme du transfert du charge dans le plan du graphène dû à la présence de régions de différents dopages.

### *Hypothèse sur le désordre*

Nous supposons que le graphène est morcelé en flaques électrons-trous, mais avec une morphologie très particulière. La partie principale de la barre de Hall est homogène avec un dopage faible en trous. Cette région est appelée région faiblement dopée, elle est désignée par « LDR » (Low Doped Region). Cependant, le graphène contient quelques régions décalées plus haut en énergie. Ces régions ont un dopage en trous plus fort, elle sont désignées par « HDR » (High Doped Regions), voir la figure 4.13. Ces régions agissent seulement comme des réservoirs de charge et par suite elles ne participent pas à la conduction dans le régime de l'effet Hall quantique. Par conséquent, la conductivité est dominée par les états de bord de la région faiblement dopée, LDR. Dans le cas à modéliser, le graphène est préparé de telle sorte que son potentiel chimique est en dessous du premier niveau de Landau  $N = 0$  comme illustré sur la figure 4.13(a). Par suite, la conductivité est gouvernée par les états de bord de la région faiblement dopée en trous (LDR). Ces états de bords donnent une résistance de Hall avec un signe négatif qui correspond à des trous. En augmentant le champ magnétique, la dégénérescence du niveau de Landau  $N = 0$  augmente et par suite plus de porteurs peuvent se mettre sur ce niveau. Comme la densité de charge nette tend à rester constante, le potentiel chimique va monter en énergie. À un champ magnétique suffisamment élevé, le potentiel chimique augmente de telle façon que la région LDR qui est initialement faiblement dopée en trous devient dopée en électrons, voir la figure 4.13(b). Par conséquent, la conductivité est cette fois gouvernée par des états de bord qui se propagent dans un sens inverse de ceux observés à plus faible champ magnétique et correspondent donc à des électrons. Le signe de la résistance transverse est donc passé de négatif à positif. Lors de cette transition, le potentiel chimique est passé par les états délocalisés du niveau de Landau  $N = 0$  de la région LDR, ceci explique l'observation expérimentale du maximum local sur la résistance longitudinale.

### *Discussion des origines microscopiques de l'inhomogénéité*

En pratique, le fait que le graphène soit couvert par une bicouche de résine nous empêche de faire des mesures de STM, précisément des mesures de morphologie et par conséquent l'origine microscopique exacte de cette inhomogénéité n'est pas connue. D'après la littérature, cette inhomogénéité a plusieurs origines microscopiques possibles :

1. La dégradation de la couche de résine (Yang et al., 2016). Dans notre cas, d'après les images optiques des échantillons utilisés, aucune dégradation de la résine n'a été observée.
2. La présence d'accepteurs ionisés (Zawadzki et al., 2016). Mais le changement de signe sur  $R_{xy}$  peut se produire à des champs magnétiques aussi faibles que  $B \sim 0.5$  T, correspondant à une longueur magnétique  $l_B \simeq 50$  nm. C'est une longueur a priori trop grande pour correspondre à la localisation induite par des magnétoaccepteurs.
3. L'existence de bicouches de graphène au bord des marches du substrat (Yager et al., 2015a; Schumann et al., 2012). Cependant, rien ne démontre dans la littérature que les travaux de sortie d'une bicouche et d'une monocouche

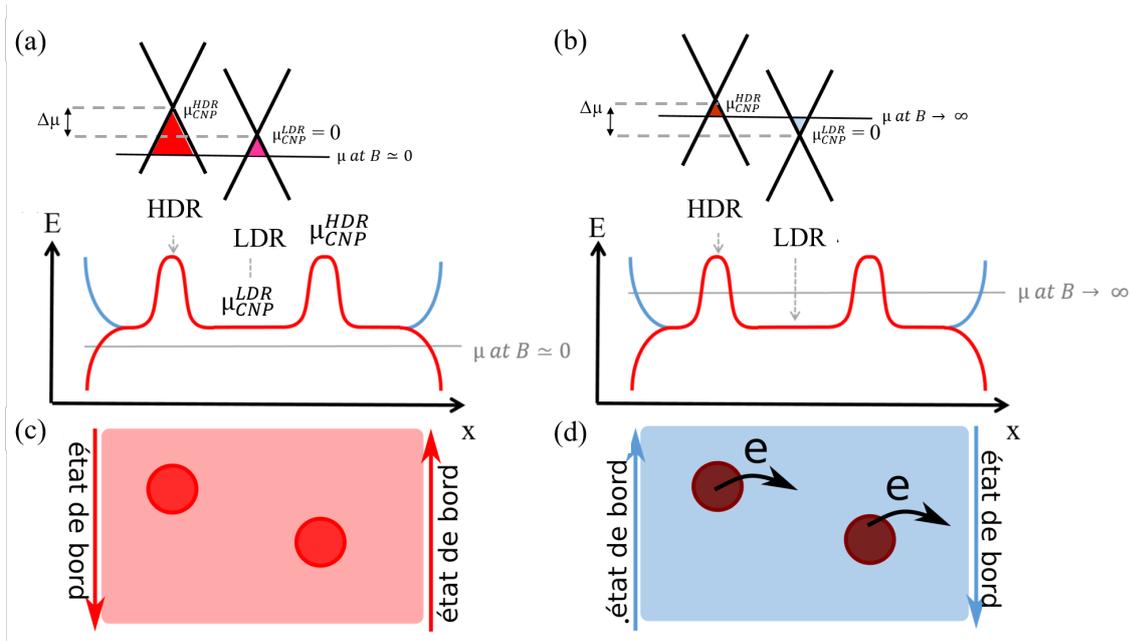


FIGURE 4.13 – Position du potentiel chimique (a) à faible et (b) à fort champ magnétique. À fort champ magnétique, la région LDR a reçu des électrons en provenance des régions HDR et en conséquence a changé de type de porteurs, passant de  $p$  à  $n$ . (c) Illustration du dopage dans le plan graphène à faible champ. La couleur rouge représente les régions plus ou moins dopées  $p$ . (d) Illustration du dopage dans le plan à fort champ. La couleur bleue représente la région dopée  $n$ .

différent. Dans ces conditions, les zones de bicouches ne peuvent servir de réservoir de charge.

4. Le détachement local de graphène du substrat au bord de la marche (Low et al., 2012). C'est une hypothèse assez vraisemblable, car ces zones détachées sont loin de la couche tampon et par suite interagissent faiblement avec la couche d'interface.

Dans la suite, nous allons partir sur la dernière hypothèse et supposer que certaines régions du graphène sont plus éloignées du substrat que d'autres. Par conséquent, quand l'échantillon est dopé en électrons, ces régions ont des dopages plus faibles que le reste de l'échantillon, cependant, quand l'échantillon est dopé en trous, ces régions ont des dopages plus forts en trous.

### Modèle numérique pour une inhomogénéité liée aux marches de SiC

Le modèle numérique utilisé est basé sur le modèle de transfert de charge proposé par Kopylov et al. (2010) pour un graphène homogène. Dans notre cas, nous l'avons modifié pour une monocouche de graphène inhomogène. Dans ce cas, la densité pour chaque région est donnée par l'équation suivante :

$$n^i = -n_g + \beta^i(A + \mu_{CNP}^i - \mu), \quad (4.12)$$

où  $i$  désigne la région,  $n_g$  est la densité de charge dans la résine,  $A$  est la différence entre le travail de sortie du graphène non dopé et le travail de sortie de la couche

tampon,  $\mu_{CNP}^i$  est le potentiel chimique au point de neutralité de charge de la région  $i$ ,  $\mu$  est le potentiel chimique dans le graphène et  $\beta$  désigne la densité d'état effective qui est égale à  $\gamma/(1 + 4\pi e^2 d^i \gamma)$  avec  $d^i$  est la distance entre le graphène et la couche tampon dans la région  $i$  et  $\gamma$  est la densité d'états surfacique de la couche tampon.

La densité de charge nette est égale à :

$$\bar{n} = (1 - \alpha)n^{LDR} + \alpha n^{HDR} \quad (4.13)$$

où  $\alpha$  désigne la proportion de la région fortement dopée (HDR). Comme nous savons, la densité d'états du graphène se modifie en fonction du champ magnétique. Ce changement induit une redistribution de charge dans le graphène et donc un déplacement du potentiel chimique. Ainsi, **à une température et un champ magnétique donnés** le potentiel chimique est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$(1 - \alpha)n^{LDR}(\mu) + \alpha n^{HDR}(\mu) = -n_g + (1 - \alpha)\beta^{LDR}(A + \mu_{CNP}^{LDR} - \mu) + \alpha\beta^{HDR}(A + \mu_{CNP}^{HDR} - \mu). \quad (4.14)$$

Les densités de charges de deux régions sont données par les expressions suivantes :

$$n^{LDR} = \int \rho(E - \mu_{CNP}^{LDR}) f_e(E - \mu) dE \quad (4.15)$$

$$n^{HDR} = \int \rho(E - \mu_{CNP}^{HDR}) f_e(E - \mu) dE \quad (4.16)$$

où  $f_e$  est la fonction de distribution de Fermi,  $\rho$  est la densité d'états dans le graphène. Nous avons utilisé la distribution gaussienne pour décrire la densité d'états : qui est décrite par une somme de niveau de Landau avec un élargissement gaussien :

$$\rho(E) = g_s g_v \frac{eB}{2\pi\hbar} \sum_N (2\pi\Gamma^2)^{-1/2} \exp\left(\frac{-(E - E_N)^2}{2\Gamma^2}\right), \quad (4.17)$$

où  $g_s = g_v = 2$ ,  $E_N$  est l'énergie de niveau de Landau d'indice  $N$  qui est égale à  $sign(N)\sqrt{2e\hbar B v_F |N|}$ ,  $\Gamma$  est l'élargissement du niveau de Landau. En connaissant le potentiel chimique, on peut déterminer les densités de charges dans les deux régions et les facteurs de remplissages correspondants.

Pour la simulation, nous supposons que la différence d'énergie entre les régions faiblement dopées et les régions fortement dopées,  $\Delta\mu = \mu_{LDR} - \mu_{HDR}$ , ne change pas en fonction du champ magnétique. Nous avons utilisé les paramètres suivants :

- $n_g = 1.59 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Cette densité a été déterminée à partir de l'équation 4.12 pour retrouver une densité proche de la densité de Hall mesurée ( $-2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) dans la région faiblement dopée (LDR), à très faible champ magnétique.
- $d^{LDR} = 0.3 \text{ nm}$ . Cette distance entre la couche tampon et le graphène est assez bien connue par de nombreuses analyses de surface (Filleter et al., 2008).
- $d^{HDR} = 0.4 \text{ nm}$ . Le faible décalage de 0.1 nm entre les deux régions HDR et LDR a été choisi pour induire un décalage entre les points de neutralité de charge des deux régions comparable à notre estimation de l'amplitude de désordre,  $s = 14 \text{ meV}$ . Ce décalage est compatible (bien inférieur) avec la hauteur des marches de SiC, de l'ordre de 2 nm.

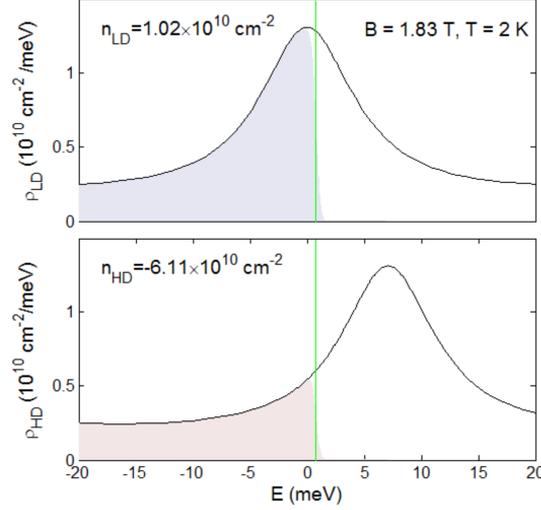


FIGURE 4.14 – Illustration de la densité d'états  $\rho^{LD}$  dans les régions faiblement dopées (LDR, panneau supérieur) et fortement dopée (HDR, panneau inférieur) pour  $B = 1.83$  T et  $T = 2$  K. Le potentiel chimique résultant de la résolution numérique du modèle est indiqué par une ligne verte verticale. Les états peuplés sont indiqués par des zones bleutées et orangées pour les régions LDR et HDR respectivement.

- $\mu_{CNP}^{LDR} = 0$ , choisi comme référence d'énergie.
- $A = 0.4$  eV. Cette valeur est bien déterminée par les analyses structurales.
- $\gamma = 5 \times 10^{12}$  eV $^{-1}$  cm $^{-2}$ . Cette valeur est très mal connue et peut servir de paramètre d'ajustement. Nous avons repris la valeur suggérée par Janssen et al. (2011).

Le potentiel chimique est alors déterminé en résolvant l'ensemble des équations couplées 4.14–4.17. La figure 4.14 illustre comment se positionne le potentiel chimique à l'intérieur des deux régions une fois l'ensemble de ces équations résolues. La figure 4.15 représente l'évolution de  $\mu$ ,  $n^{LDR}$  et  $n^{HDR}$  en fonction de  $B$  pour  $\alpha = 30$  %, et ce pour plusieurs températures allant de  $T = 4$  K jusqu'à 150 K. À basse température, nous observons que  $n^{LDR}$  change de signe passant de négatif à positif en fonction de  $B$ , tandis que  $n^{HDR}$  augmente de façon monotone en fonction de  $B$ . L'augmentation de  $n^{HDR}$  en fonction de  $B$  peut s'expliquer par le transfert de charge de cette région vers la région faiblement dopée (figure 4.13(d)). Le changement de signe de  $n^{LDR}$  indique un changement de type de dopage et donc la dépendance de  $n^{LDR}$  en fonction de  $B$  induit des états de bords qui changent de sens de propagation et qui peuvent expliquer le comportement ambipolaire de la magnétorésistance transversale observé expérimentalement. Nous observons qu'à faible  $B$ ,  $n^{LDR}$  et  $n^{HDR}$  sont peu dépendants de  $T$ , ce qui est en accord avec les analyses  $n_H(T)$  où nous avons supposé que la densité nette est constante en température. Par ailleurs, nous observons qu'en augmentant la température le champ magnétique critique auquel le signe de  $R_{xy}$  (c'est-à-dire le signe de  $n^{LDR}$ ) s'inverse se décale vers des champs plus importants. Ceci a été expérimentalement observée, avec un décalage qui est encore plus prononcé, suggérant que certains autres paramètres (par exemple  $A$  ou  $\Gamma$ ) pourraient également être dépendants de  $T$ .

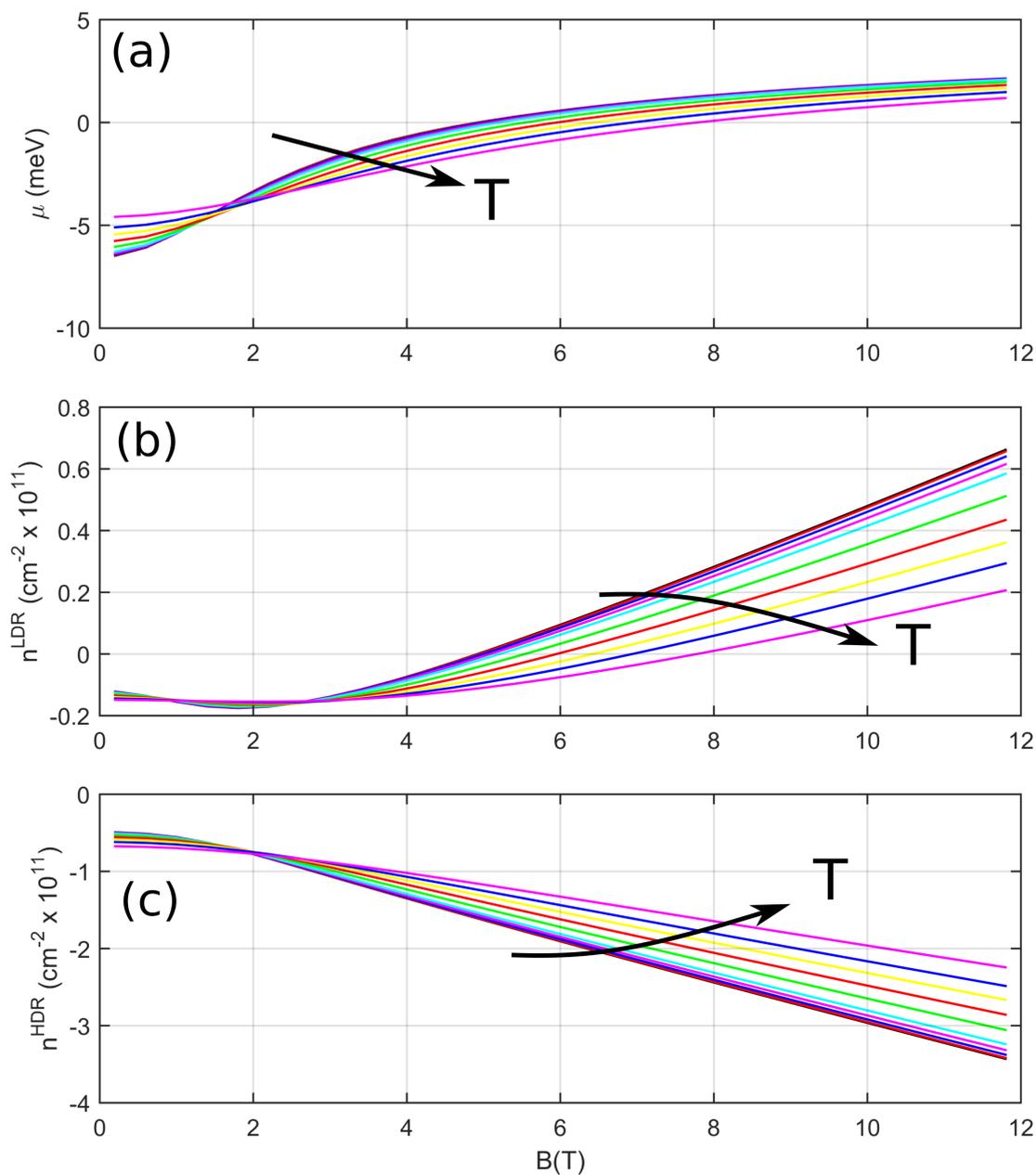


FIGURE 4.15 – (a) Potentiel chimique  $\mu$ , (b) densité  $n^{LDR}$ , (c) densité  $n^{HDR}$  résultant de la simulation, en fonction de  $B$ , pour 10 températures,  $T = 4, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120$  et  $150$  K.

## 4.4 Conclusion

Nous avons observé le plateau de Hall  $\nu = \pm 2$  sur des barres de Hall qui ont des dopages en électrons et trous de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (mesurés par l'effet Hall classique, à basse température) à partir de  $B = 4 \text{ T}$ . Sur les barres de Hall qui ont des dopages faibles en électrons ( $n_{Hall} \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), le plateau  $\nu = 2$  a été observé à partir de  $B = 1 \text{ T}$  jusqu'à  $30 \text{ T}$ . Pour les préparations qui ont des dopages faibles en trous ( $n_{Hall} \simeq -10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ), le plateau de Hall  $\nu = -2$  n'est pas bien défini. Nous avons observé un passage d'un dopage apparent  $p$  à  $n$  en fonction du champ magnétique. Le passage a toujours lieu dans cet ordre, le passage de  $n$  à  $p$  n'a jamais été observé. Ce passage a été accompagné par l'apparition d'un maximum local sur  $R_{xx}$ , qui semble correspondre au point de neutralité de charge si celui-ci est défini comme  $R_{xy} = 0$ . Ce comportement inhabituel de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  est remarquablement reproductible. Il a été observé sur plusieurs échantillons et il a été vérifié à plus fort champ magnétique. Dans les préparations qui ont des dopages faibles, nous avons aussi observé un comportement isolant de  $R_{xx}$  à  $B = 0 \text{ T}$  que nous avons attribué à la localisation d'Anderson.

Afin de décrire le comportement inhabituel de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$ , obtenu sur les échantillons de faibles dopages en trous, nous avons testé deux modèles : modèle de Drude à deux porteurs et modèle de transfert de charge. Le dernier modèle suggère l'existence de réservoirs de charge dans le graphène induit par le décollement du graphène du substrat au bord de marche. Nous avons trouvé que le modèle de Drude à deux fluides homogène ne peut pas rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés. Cependant, le modèle de transfert de charge proposé a reproduit qualitativement l'effet Hall ambipolaire, le maximum local sur la résistance longitudinale, et leur évolution en température.

Dans ce qui suit, nous allons exploiter du comportement inhabituel de  $R_{xx}$  obtenu à des faibles dopages  $\sim -10^{10} \text{ cm}^{-2}$  pour effectuer un autre type de mesure : la magnétorésistance non locale.

# Chapitre 5

## Observations de résistances non locales proche du point de neutralité de charge

### 5.1 État de l'art

La mesure « non locale » consiste à mesurer la tension en dehors du chemin d'injection du courant électrique. Pour un échantillon qui a une forme de barre de Hall, la mesure non locale typique consiste à injecter un courant électrique à travers une paire de contacts de tension et à mesurer les tensions qui apparaissent sur les autres paires de contact de tension, voir fig. 5.1.

La non localité est remarquablement utile pour dévoiler divers phénomènes qui seraient obscurcis par les contributions ohmiques lors d'une mesure locale classique, où la chute de tension est mesurée le long d'une ligne de courant présumée. Les tensions non locales apparaissent, par exemple, dans de petits dispositifs mésoscopiques, lorsque la loi d'Ohm n'est plus valable et que les interférences de phase entre les fonctions d'onde entrent en jeu (Datta, 1997). Les mesures de tensions non locales sont également la pierre angulaire de dispositifs tels que les vannes de spin, où le signal entre l'excitation et la détection est induit par un flux de spin neutre, qui peut ainsi être mis en évidence. La non localité peut aussi être liée à de fortes distorsions des lignes de courant, comme c'est le cas en régime de l'effet Hall quantique (EHQ), quand le courant suit les bords de l'échantillon.

Les propriétés électroniques remarquables du graphène ont été découvertes voici un peu plus de 10 ans (Geim, 2011). Dans ce matériau, les mesures non locales se sont aussi révélées être un outil puissant pour l'étude des propriétés de ce nouveau matériau. Les phénomènes liés au spin dans le graphène sont d'un grand intérêt, en particulier parce que les temps de relaxation de spin intrinsèques sont très longs et le couplage spin orbite très petit (Huertas Hernando et al., 2009). Divers dispositifs à vanne de spin, à base donc d'électrodes magnétiques, ont été réalisés en graphène pour tirer avantage de ces propriétés. Tombros et al. (2007) ont observé une tension non locale dans du graphène reporté sur  $\text{SiO}_2$ , en utilisant des électrodes en Cobalt séparées de quelques micromètres. Ils ont ainsi pu estimer une longueur de diffusion de spin d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Yan et al. (2016) ont étudié l'effet Hall de spin et l'effet Hall de spin inverse dans une structure à base de graphène exfolié, avec des électrodes

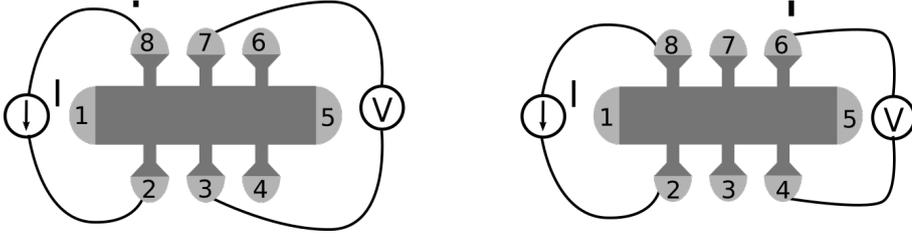


FIGURE 5.1 – Deux schémas de câblage pour des mesures de tension non locales.

en cobalt. Dlubak et al. (2012) ont réalisé des mesures similaires, toujours avec des électrodes en cobalt mais cette fois avec du graphène épitaxié sur SiC, face carbone. Ils en déduisent une longueur de diffusion de spin assez remarquable, de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . L'apparition de tensions non locales dans le graphène a également été observée et étudiée dans les géométries de la barre de Hall par Balakrishnan et al. (2014), sans la présence d'aucun élément magnétique, et sans champ magnétique, mais avec la déposition d'adatoms, afin d'induire un effet Hall de spin (SHE). Une forte non localité a bien été détectée par Balakrishnan et al. près du point de neutralité de charge (CNP), mais l'origine de cette non localité est encore un sujet de débat car des calculs théoriques ont montré que la résistance non locale n'était pas uniquement due à l'effet Hall de spin mais aussi à une contribution pseudodiffusive, spécifique aux fermions de Dirac au CNP (van Tuan et al., 2016). Dans d'autres expériences, un signal non local a été attribué à des courants de vallée (Gorbachev et al., 2014), voire à des phénomènes physiques inconnus (Wang et al., 2015; Kaverzin and van Wees, 2015).

Dans ce chapitre, nous nous intéressons principalement à un autre type de non-localité géante qui est observée dans le graphène en présence d'un champ magnétique, lorsque le niveau de Fermi est proche du point de neutralité de charge (correspondant à un facteur de remplissage  $\nu = 0$ ). Initialement, cette non-localité a été observée par Abanin et al. (2011b) et a été attribuée à la présence d'un courant de spin (Abanin et al., 2011a), déclenché par l'effet Zeeman, qui déséquilibre les populations de spin bas et haut pour les électrons et les trous. Cette non localité a aussi été observée par Gorbachev et al. (2014) et attribuée à un courant de spin ou de chaleur. Les mesures ultérieures réalisées par d'autres groupes ont par la suite montré que cette non-localité n'est pas due seulement à cet effet de spin, et que d'autres mécanismes entrent en jeu. Renard et al. (2014) ont observé qu'une fraction non-négligeable de la tension non-locale n'est sensible qu'au champ magnétique perpendiculaire au plan de graphène. Cette non-localité ne peut donc pas trouver son origine dans l'effet Zeeman, qui est supposé être isotrope en champ magnétique. Par contre, des effets thermoélectriques pourraient être responsables de cette non-localité additionnelle. Ils ont raisonnablement supposé qu'un flux de chaleur est induit par l'effet Ettingshausen à l'injection de courant et se propage perpendiculairement au courant injecté. Le gradient thermique associé au flux de chaleur produit à son tour, loin du point d'injection, une tension non locale via l'effet Nernst. Si pour certains échantillons, les mesures de Renard et al. (2014) donnent des valeurs de coefficient de Nernst  $S_{yx}$  conforme à ce qui est attendu dans la littérature :  $S_{xy} \simeq 10 \mu\text{V}$ , sur certains échantillons, le coefficient de Nernst doit être très grand pour rendre compte de l'importance de la tension non-locale :  $S_{xy} \simeq 1 \text{ mV}$ . Cette dernière valeur est très

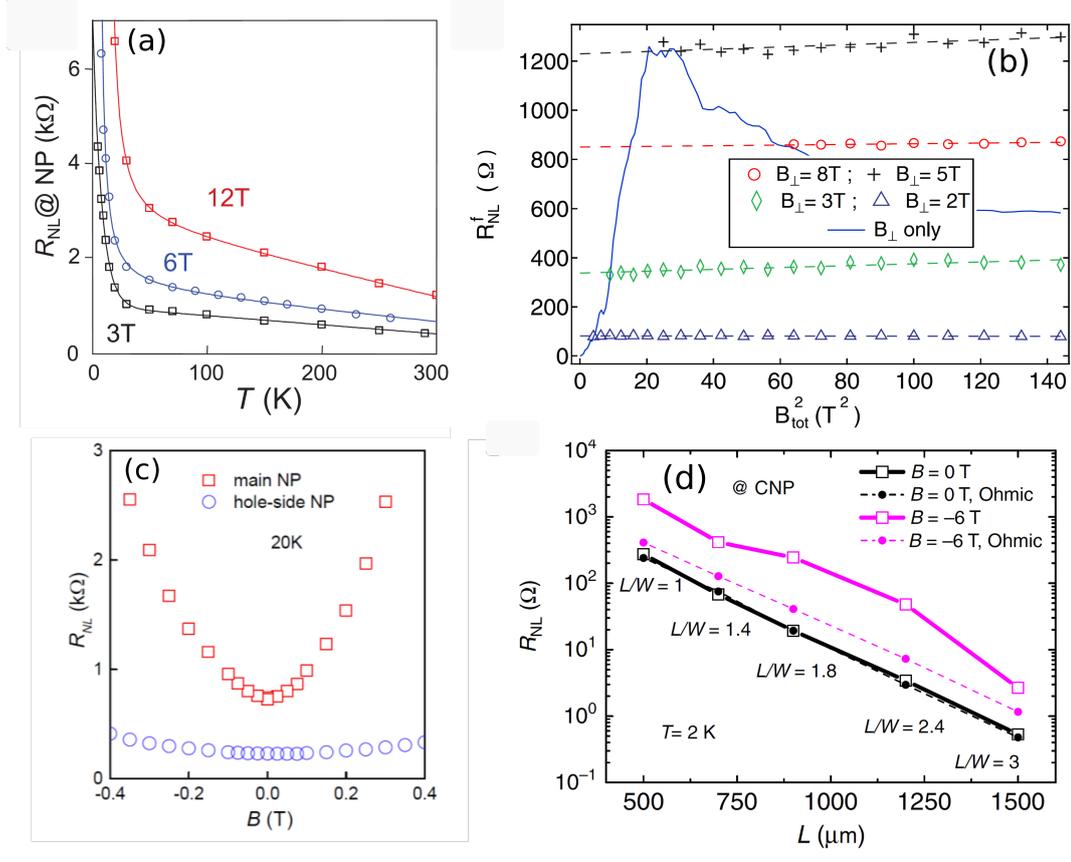


FIGURE 5.2 – Différentes résistances non locales  $R_{NL}$  dans le graphène au point de neutralité de charge, obtenues d’après la littérature. (a)  $R_{NL}$  en fonction de la température et à différents champs magnétiques, pour une barre de Hall en graphène sur hBN ( $L/W \simeq 3$ ) (Abanin et al., 2011a); (b)  $R_{NL}$  en fonction du champ magnétique total au carré, pour une barre de Hall en graphène sur  $\text{SiO}_2$  ( $L/W \simeq 2$ ) (Renard et al., 2014); (c)  $R_{NL}$  pour une barre de Hall en graphène sur hBN, en fonction de  $B$  ( $L/W \simeq 2$ ) (Gorbachev et al., 2014); (d)  $R_{NL}$  en fonction de  $L$ , pour une barre de Hall macroscopique en graphène sur  $\text{SiO}_2$  ( $W = 100 \mu\text{m}$ ) (Ribeiro et al., 2017).

grande par rapport à ce qui est mesuré habituellement sur graphène, mais est assez proche de ce qui a été obtenu dans le graphite.

Peu après la réalisation de ces études, Gopinadhan et al. (2015) ont observé une magnétorésistance extrêmement large dans quelques couches de graphène déposées sur hBN, près du CNP, et en présence d’un fort champ magnétique. Ils ont attribué cette magnétorésistance non-locale aux effets thermoélectriques, mais aucune valeur du coefficient de Nernst, ou de la conductivité thermique, n’a été extraite. Ce travail est donc essentiellement une confirmation expérimentale de la présence de non-localité, étendue aux multicouches de graphène.

Plus récemment, des mesures non locales ont été effectuées par Ribeiro et al. (2017) sur des barres de Hall en graphène polycristallin réalisé par CVD et transféré sur hBN ou sur  $\text{SiO}_2$ . Une tension non locale survit très loin du point d’injection du courant, jusqu’à plus de 1 mm de distance, ce qui semble exclure les phénomènes de diffusion de spin. Les phénomènes thermoélectriques sont aussi difficilement envisageables, car une tension induite par Nernst-Ettingshausen devrait avoir

une dépendance quadratique en champ magnétique, ce qui n'est pas observé par les auteurs. Ribeiro et al. proposent donc une explication alternative, basée sur la persistance d'un courant de bord, possiblement une réminiscence des états de bord contre-propagatifs tels que ceux présents dans la bande interdite des matériaux topologiques.

La figure 5.2 reproduit quelques résultats de la littérature, en montrant différentes résistances non locales mesurées dans le graphène. Pour le graphène soit sur substrat SiO<sub>2</sub> ou hBN, une résistance non locale apparaît systématiquement en présence d'un champ magnétique et à basse température. L'amplitude de la résistance non locale est typiquement de l'ordre de quelques kΩ pour un facteur de forme  $L/W \simeq 1$ .

## 5.2 Mesures de résistances non locales

Des mesures non locales ont été effectuées sur les barres de Hall G14, G13, G34 et G21. Ces mesures ont été faites avec un niveau de Fermi proche du point de neutralité de charge, afin de mettre en évidence une possible non localité dans G/SiC. Chaque échantillon a été tout d'abord préparé par la méthode de décharge corona à température ambiante. Par la suite, chaque échantillon a été mis dans le cryostat et a été refroidi jusqu'à 1.7 K. À basse température, tous les échantillons mesurés ont des dopages faibles en trous dans la gamme de  $-(0.9-3) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont estimées à faible champ magnétique à partir de la mesure de l'effet Hall classique.

Comme nous avons montré dans le chapitre précédent, les échantillons qui ont des densités faibles en trous à  $T = 1.7 \text{ K}$  ont des magnéto-résistances inhabituelles. La résistance de Hall change de signe en fonction du champ magnétique et la résistance longitudinale montre souvent un maximum local à champ non-nul qui est attribué au point de neutralité de charge. Ainsi, pour l'ensemble des mesures non locales présenté dans ce chapitre, nous présentons en insert les mesures locales correspondantes qui montrent clairement le comportement inhabituel de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  en fonction de  $B$ . Pour simplifier, la résistance mesurée avec 4 contacts est écrite sous la forme suivante :  $R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij}$ , où  $V_{kl}$  représente la tension mesurée entre les contacts  $k$  et  $l$  et  $I_{ij}$  est le courant injecté entre les contacts  $i$  et  $j$ . De plus, avant le nom de chaque barre de Hall nous indiquons éventuellement un numéro qui correspond à une préparation corona donnée avant un ensemble de mesures à basse température.

Les figures 5.3(a,b) montrent les mesures locales et non locales effectuées sur l'échantillon 1-G14. Pour les deux types de mesures, nous avons utilisé un courant électrique égal à 10 nA. D'après la figure 5.3(b), nous observons que les résistances non locales  $R_{82,73}$  et  $R_{82,64}$  ont toute deux un comportement similaire en fonction du champ magnétique. Tout d'abord, la résistance diminue jusqu'à atteindre un minimum (à  $B = 0.5 \text{ T}$ ) puis augmente jusqu'à atteindre un maximum (à  $B = 2 \text{ T}$ ). Lorsque le champ continue à augmenter, la résistance diminue en fonction du champ magnétique. De plus, la résistance  $R_{82,64}$  est plus petite que  $R_{82,73}$ . Ceci est assez prévisible car la paire de contacts 6-4 est plus éloignée que la paire 7-3 des contacts d'injection de courant électrique 8-2. Finalement, les deux résistances non locales ont des valeurs de l'ordre de quelques kΩ (10 kΩ et 2 kΩ à  $B = 2 \text{ T}$  pour  $R_{82,73}$  et

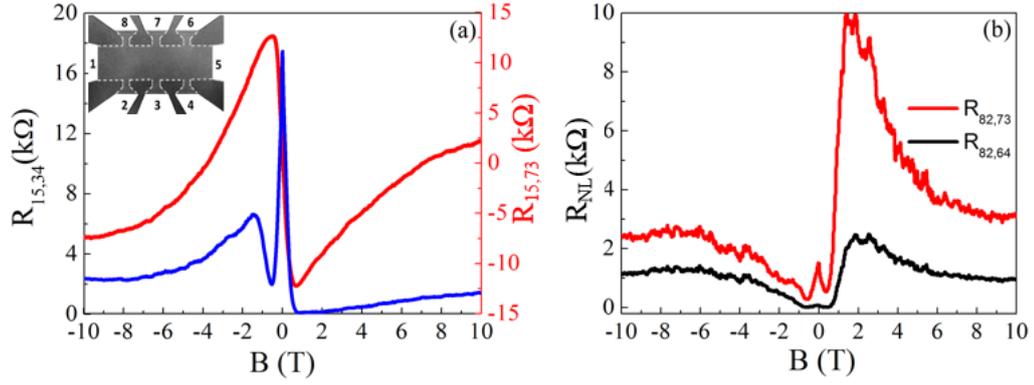


FIGURE 5.3 – Mesures des résistances locales et non locales en fonction du champ magnétique, obtenues sur l'échantillon 1-G14. (a) Mesures locales : résistance longitudinale (courbe bleue) et résistance transversale (courbe rouge) en fonction du champ magnétique. (b) Mesures non locales : résistances non locales  $R_{82,73}$  et  $R_{82,64}$  en fonction du champ magnétique  $B$ .

$R_{82,64}$  respectivement). Ces valeurs sont très comparables avec celles obtenues sur d'autres systèmes à base de graphène, comme l'indique la figure 5.2.

### 5.2.1 Reproductibilité sur le même échantillon

Afin de vérifier la reproductibilité des tensions non locales observées sur l'échantillon G14, nous avons répété les mesures à basses températures, en effectuant des cycles en température et avec différentes préparations corona à température ambiante.

Les inserts de la figure 5.4(a,b) montrent l'évolution de la résistance longitudinale (courbe bleue) et transversale (courbe rouge) en fonction du champ magnétique pour la 7<sup>ème</sup> et la 12<sup>ème</sup> préparation corona respectivement. La figure 5.4(a) présente l'évolution de  $R_{46,37}$  et  $R_{46,28}$  en fonction de  $B$  pour la septième préparation de l'échantillon G14. La figure 5.4(b) présente l'évolution de  $R_{82,73}$  et  $R_{82,64}$  en fonction de  $B$  pour la douzième préparation de G14. Le courant électrique utilisé pour les deux préparations est 10 nA. Les résistances non locales présentent des comportements similaires aux résistances non locales obtenues avec la première préparation (1-G14). Ceci confirme la reproductibilité de l'apparition des tensions non locales dans l'échantillon G14, près du point de neutralité de charge.

Afin de vérifier le comportement de la résistance non-locale dans d'autres configurations, nous avons injecté le courant dans la paire de contacts (7,3) et nous avons mesuré la tension dans les deux autres paires de contacts pour la préparation 12-G14. La figure 5.4(c) montre  $R_{73,82}$  et  $R_{73,64}$  en fonction de  $B$ . Les deux magnétorésistances ont un comportement similaires à celles mesurées avec les autres paires de contacts, et atteignent encore une fois des valeurs de résistances non négligeables, de l'ordre de 12 k $\Omega$ .

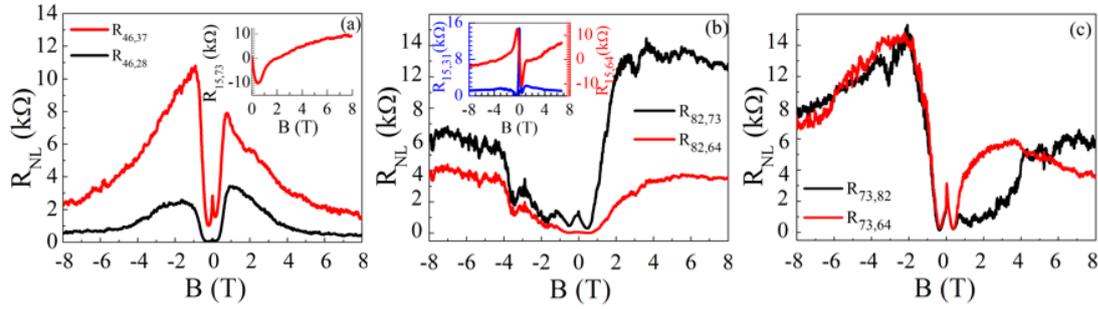


FIGURE 5.4 – (a) Résistances non locales mesurées lors de la 7<sup>ème</sup> descente en température pour l'échantillon G14. L'insert montre l'évolution de la résistance de Hall en fonction du champ magnétique. (b) Résistances non locales mesurées lors de la 12<sup>ème</sup> descente en température pour l'échantillon G14. L'insert montre les résistances longitudinale et transversale en fonction du champ magnétique. (c) Résistances non locales mesurées lors de la 12<sup>ème</sup> descente en température, avec d'autres paires de contacts. Dans tous les cas,  $R_{NL}$  atteint des valeurs proches de 12 k $\Omega$ .

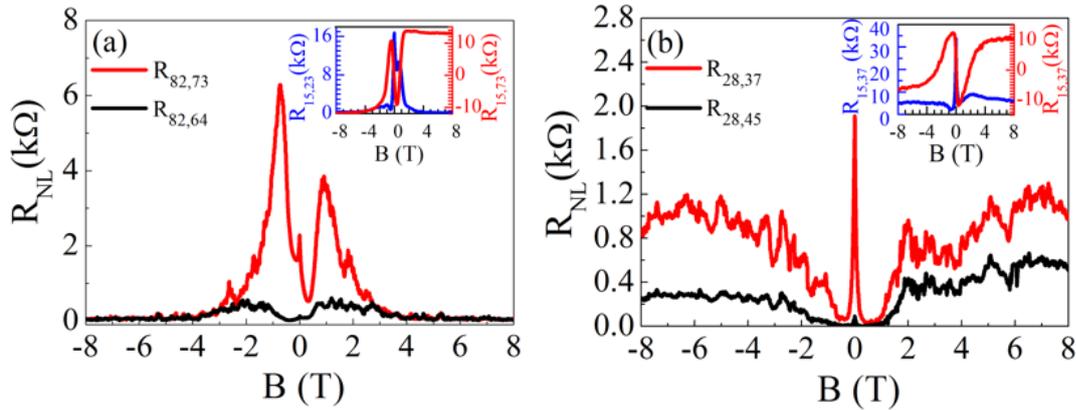


FIGURE 5.5 – (a) Résistances non locales  $R_{82,73}$  et  $R_{82,64}$  en fonction du champ magnétique pour la 3<sup>ème</sup> descente en température pour l'échantillon G13. L'insert montre les résistances longitudinale (courbe bleue) et transversale (courbe rouge) en fonction du champ magnétique. (b) Résistances non locales  $R_{28,73}$  et  $R_{28,64}$  en fonction du champ magnétique  $B$  pour la 2<sup>ème</sup> descente en température pour l'échantillon G34.

## 5.2.2 Reproductibilité sur plusieurs échantillons

Pour vérifier la reproductibilité de l'apparition des tensions non locales sur plusieurs échantillons, nous avons préparé les barres de Hall G13 et G34 pour que leur niveau de Fermi soit proche de point de neutralité de charge à température ambiante. Ces préparations sont nommées 3-G13 et 2-G34. L'échantillon G34 a une taille plus petite que les autres échantillons ( $W = 20 \mu\text{m}$  contre  $W = 100 \mu\text{m}$ ). La figure 5.5(a) montre l'évolution des résistances non locales  $R_{82,73}$  et  $R_{82,64}$  en fonction de  $B$  pour l'échantillon 3-G13 et la figure 5.5(b) présente l'évolution de  $R_{28,37}$  et  $R_{28,46}$  en fonction de  $B$  pour l'échantillon 2-G34. Pour les deux préparations, le courant est injecté dans la première paire de contacts et la tension est mesurée sur les autres paires. Le courant injecté vaut 10 nA. À faible champ magnétique les résistances des deux échantillons ont le même comportement : tout d'abord, à champ magnétique nul la résistance non locale a un maximum, après elle diminue jusqu'à atteindre un minimum. À fort champ magnétique, chaque résistance non locale de l'échantillon 3-G14 augmente jusqu'à atteindre un maximum, après quoi elle diminue en fonction du champ magnétique. Par comparaison, les résistances non locales de l'échantillon 2-G34 augmentent continument en fonction du champ magnétique. D'une façon générale, les résistances non locales obtenues dans ces échantillons ont des comportements similaires aux résistances non locales obtenues sur l'échantillon G14. Ceci confirme la reproductibilité de l'apparition des tensions non locales sur les échantillons lorsque le niveau de Fermi est proche du point de neutralité de charge. On notera aussi que les résistances non locales de la préparation 2-G34 ont des valeurs plus petites que les résistances des autres échantillons alors que la barre de Hall G34 est plus petite.

Dans ce qui suit, nous allons présenter différents effets physiques qui mènent à l'apparition de tensions non locales et nous allons comparer différents modèles avec nos données.

## 5.3 Contribution Ohmique

Le premier effet à considérer est l'étalement classique du flux du courant à l'intérieur de la barre de Hall. Cet effet est présenté en insert de la figure 5.6. En injectant un courant électrique dans une paire de contacts, une fraction de ce courant diffuse dans la barre et atteint les autres paires de contacts. Ainsi, une tension non locale apparaît sur les paires de contacts. En utilisant le formalisme de Van der Pauw, la résistance non locale induite par l'étalement du flux de chaleur (contribution ohmique) est donnée par l'équation suivante (Ribeiro et al., 2017) :

$$R_{Ohmique} = \frac{4}{\pi} \rho_{xx} \ln \left[ \frac{\cosh(\pi L/W) + 1}{\cosh(\pi L/W) - 1} \right] \quad (5.1)$$

où  $\rho_{xx}$  est la résistivité de l'échantillon,  $L$  est la distance entre les contacts d'injection de courant et de détection de tension et  $W$  est la largeur de la barre de Hall. Cette équation est valable en présence d'un champ magnétique tant que les contacts restent ponctuels. Pour  $L/W \geq 1$  cette équation se simplifie :

$$R_{Ohmique} = \frac{4}{\pi} \rho_{xx} \exp(-\pi L/W). \quad (5.2)$$

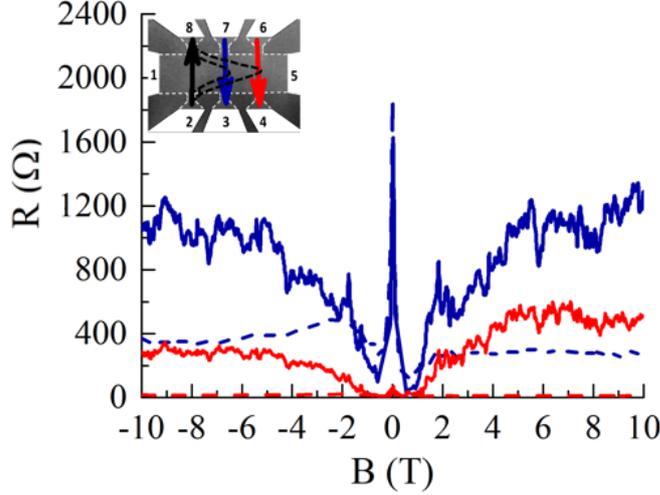


FIGURE 5.6 – Résistances non locales  $R_{28,37}$  et  $R_{28,46}$  mesurées en fonction du champ magnétique à  $T = 1.7$  K sur 2-G34 (lignes solides) comparées avec les magnétorésistances estimées par le modèle de l'étalement des lignes de courant (lignes en pointillé).

La figure 5.6 montre les résistances non locales  $R_{28,37}$  et  $R_{28,46}$  de la préparation 2-G34. Les lignes solides présentent les résultats expérimentaux et les lignes en pointillé présentent les résistances non locales (Ohmiques) estimées à l'aide de l'équation 5.2 où  $\rho_{xx} = R_{15,87}$  est déterminée à partir des mesures locales,  $L/W = 1$  et  $2$  pour  $R_{28,37}$  et  $R_{28,46}$  respectivement. Nous observons que les résistances Ohmiques correspondent bien aux résistances obtenues expérimentalement à champ magnétique nul. Cependant, dès que le champ magnétique augmente,  $R_{Ohmique}$  sous-estime largement la résistance non locale mesurée expérimentalement.

Pareillement, pour les autres échantillons, les résistances Ohmiques correspondent aux résistances mesurées à champ magnétique nul, mais sous-estiment largement les résistances mesurées dès que le champ magnétique augmente.

Nous concluons que les résistances non locales détectées ne peuvent pas être décrites par l'image classique de l'étalement d'un flux de charge à l'intérieur de la barre de Hall.

## 5.4 Effet Hall de spin

Les résistances non locales sont fréquemment expliquées par la diffusion de spin : lorsqu'un courant de charge circule, des courants de spin sont créés transversalement via l'effet Hall de spin. Ces courants de spin induisent une tension non locale en raison de l'effet Hall de spin inverse, qui lui va créer une tension transversalement au courant de spin. Ce couplage charge / spin provient du couplage spin-orbite intrinsèque ou d'effets extrinsèques induits par exemple par des adatoms dans le cas du graphène. Abanin et al. (2009) donne une expression pour déterminer la résistance non locale induite par le courant de spin :

$$R_{NL} = \rho_{xx} \frac{W}{8\lambda_s} \theta_{SH}^2 \exp(-L/\lambda_s) \quad (5.3)$$

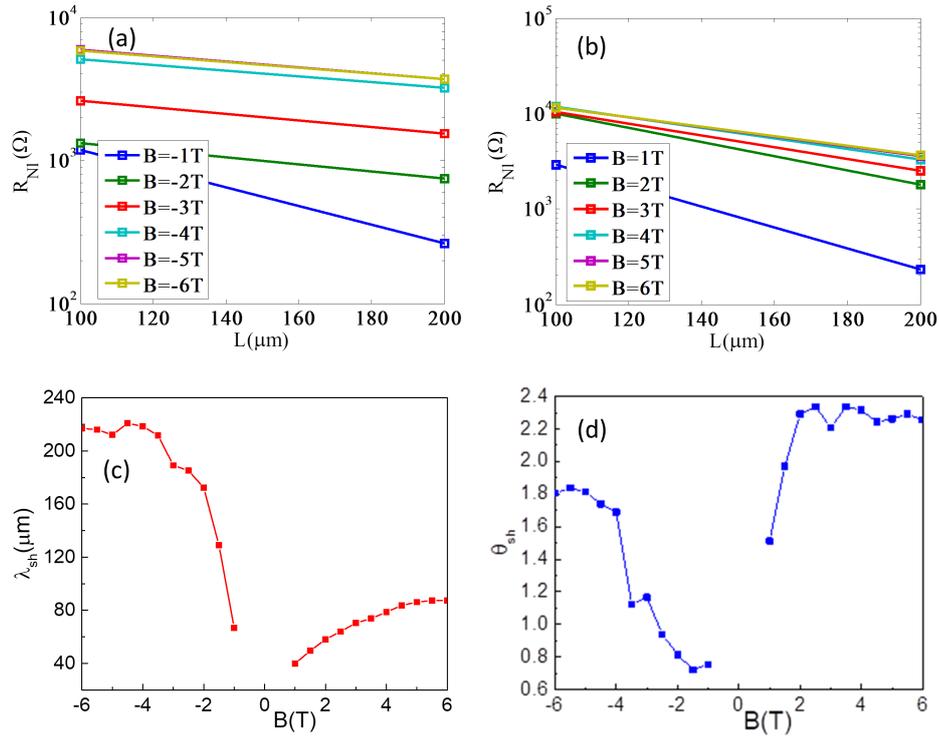


FIGURE 5.7 – (a) Résistance non locale pour l'échantillon G14 (12<sup>ème</sup> refroidissement) pour  $L/W = 1$  et  $L/W = 2$  à différentes valeurs fixes de  $B$ . (b) Idem, mais pour des valeurs de  $B$  négatives. (c,d) Estimation de  $\lambda_{sh}$  et  $\theta_{sh}$  à partir du modèle donné par l'équation 5.3.

où  $\theta_{SH}$  est le coefficient de Hall de spin et  $\lambda_s$  est la longueur de diffusion de spin.

La résistance non locale observée peut être tracée en fonction de  $L$  pour différents échantillons et ajustée avec l'éq. 5.3 en fonction de  $\theta_{SH}$  et  $\lambda_s$ . Nous n'avons pas trouvé de modélisation raisonnable en utilisant l'équation 5.3 pour nos données, comme reporté sur la figure 5.7. La modélisation donne des longueurs de relaxation de spin extrêmement longues, et des coefficients  $\theta_{sh}$  très grands. Il est aussi anormal d'avoir une résistance non locale plus faible dans le plus petit échantillon, alors qu'on s'attend d'après l'équation 5.3 à l'effet inverse.

Ainsi, les résistances non locales observées s'expliquent difficilement par la présence de courants de spin.

### *Effet Zeeman Hall de spin*

L'effet Hall de spin peut aussi apparaître aussi à l'aide de l'effet Zeeman. Cet effet est appelé « Zeeman spin Hall effect ». Il apparaît proche du point de neutralité de charge. L'effet Zeeman lève la dégénérescence de spin. Au point de Dirac, le système se compose alors d'un gaz d'électrons et d'un gaz de trous, qui ont des polarisations de spin différentes, comme illustré sur la figure 5.8. Sous l'effet de la force de Lorentz, les électrons et les trous se propagent dans des directions identiques donnant lieu à un courant de charge nul mais aussi à un courant de spin non nul qui génère, après propagation, une tension non locale à l'aide de l'effet Zeeman Hall de spin inverse.

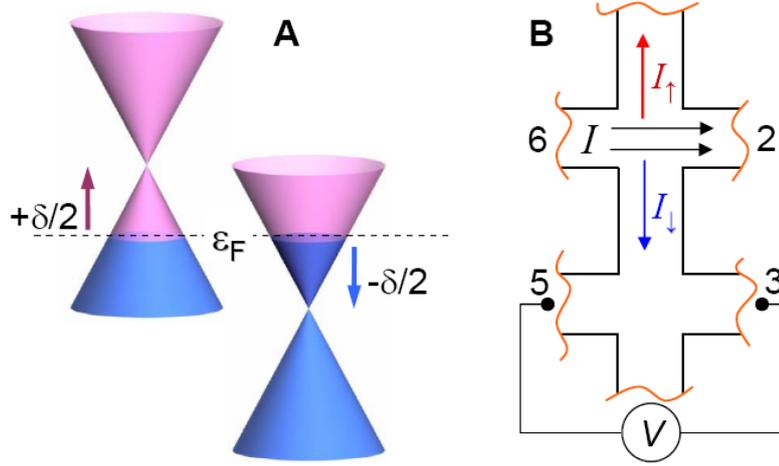


FIGURE 5.8 – (a) L'effet Zeeman produit une levée de dégénérescence de spin. Deux poches de porteurs apparaissent, contenant des électrons et des trous avec des spins opposés. (b) La force de Lorentz produit alors un courant neutre de spin perpendiculairement au courant de charge. D'après (Abanin et al., 2011a).

Le coefficient de Hall devient :

$$\theta_{SH} = \frac{1}{2\rho_{xx}} \frac{\delta\rho_{xy}}{\delta\mu} E_Z, \quad (5.4)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique et  $E_Z$  est l'énergie de Zeeman. Par suite, l'équation 5.3 devient égale à :

$$R_{NL} \propto \frac{1}{\rho_{xx}} \left( \frac{\delta\rho_{xy}}{\delta\mu} E_Z \right)^2. \quad (5.5)$$

La résistivité longitudinale et transversale dépendent fortement du champ magnétique appliqué perpendiculairement ( $B_{\perp}$ ) mais ne dépendent pas ou peu du champ magnétique appliqué dans la plan de la couche de graphène. Par contre, l'énergie Zeeman est proportionnelle au champ magnétique total,  $B_{tot}$ . Par conséquent, l'équation 5.5 devient :

$$R_{NL} = \beta(B_{\perp})B_{tot}^2, \quad (5.6)$$

où  $\beta$  est un coefficient qui dépend uniquement de  $B_{\perp}$ . Cette équation a été introduite la première fois par Renard et al. (2014) pour vérifier la contribution de l'effet Hall de spin induite par l'effet Zeeman en résistance non locale.

La figure 5.9 présente l'évolution des résistances non locales  $R_{46,37}$  et  $R_{46,28}$  en fonction du champ magnétique perpendiculaire,  $B_{\perp} = B_{tot} \cos(\theta)$ , pour différents angles de rotation. Ces mesures sont faites sur l'échantillon 7-G14 où 7 présente la 7<sup>ème</sup> préparation de l'échantillon G14. Nous observons que la valeur des deux résistances ne change pas en changeant l'orientation de l'échantillon, quel que soit le champ magnétique perpendiculaire fixé. Celui-ci nous indique que la résistance non locale ne dépend pas du champ magnétique parallèle appliqué,  $B_{\parallel}$ , et par conséquent, les résistances non locales ne peuvent pas être décrites par l'équation 5.6.

A priori, le facteur  $B_{tot}^2$  dans l'équation 5.6 pourrait devenir dominant à des champs magnétiques assez élevés. Afin de tester cette prédiction, nous avons fait

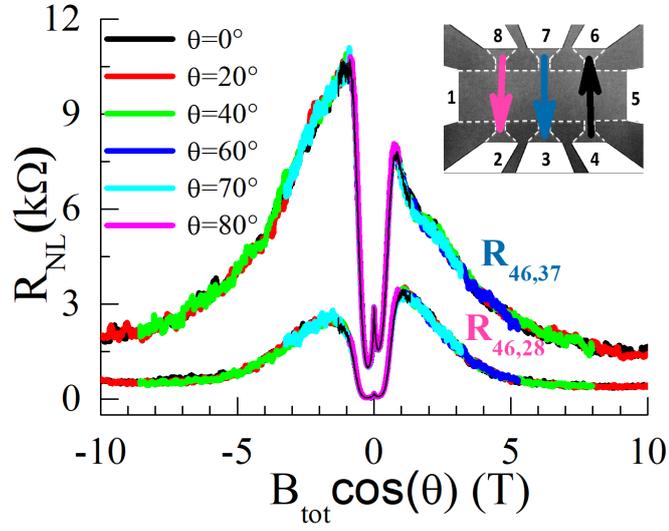


FIGURE 5.9 – Résistances non locales  $R_{46,37}$  et  $R_{46,28}$  en fonction du champ magnétique perpendiculaire pour différents angles de rotation, mesurées à  $T = 1.7$  K pour  $I = 10$  nA sur l'échantillon 7-G14.

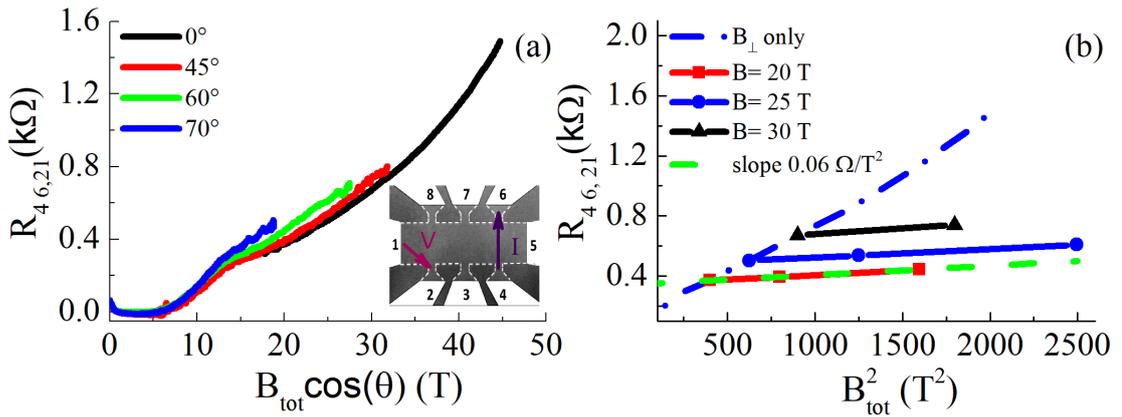


FIGURE 5.10 – (a) Résistance non locale,  $R_{46,21}$ , en fonction du champ magnétique perpendiculaire,  $B_{tot} \cos(\theta)$ , pour différents angles d'inclinaison, mesurée sur l'échantillon 1-G21 à  $T = 4$  K et  $I = 10$   $\mu$ A. (b)  $R_{46,21}$  en fonction de  $B_{tot}^2$  pour différents champs magnétiques perpendiculaires,  $B_{\perp} = 20$  T, 25 T et 30 T.

des mesures locales et non locales à très large champ magnétique pulsé. Ces mesures ont été faites à  $T = 4$  K sur l'échantillon 1-G21 au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) à Toulouse. Le courant électrique utilisé est  $10 \mu\text{A}$ . La figure 5.10(a) présente l'évolution de la résistance non locale  $R_{46,21}$  en fonction de  $B_{tot} \cos(\theta)$  pour différents angles de rotation. Nous observons que  $R_{46,21}$  a une faible dépendance en  $B_{\parallel}$  pour des champs magnétiques perpendiculaires supérieurs à 10 T. Pour mettre en évidence cette déviation, nous avons retracé  $R_{46,21}$  en fonction de  $B_{tot}^2$  pour  $B_{\perp} = 20$  T, 25 T et 30 T comme montre la figure 5.10(b). Les lignes solides présentent les résultats expérimentaux, la ligne pointillée bleue présente la résistance non locale en fonction du champ magnétique perpendiculaire et la ligne pointillée verte présente la résistance non locale obtenue à partir de l'équation 5.6 pour  $B_{\perp} = 20$  T. Le coefficient  $\beta$  est égal à  $0.06 \Omega \text{T}^{-2}$  pour  $B_{\perp} = 20$  T et a une valeur similaire pour  $B_{\perp} = 25$  T et 30 T. La valeur de  $\beta$  obtenue est faible et quatre fois plus petite que celle obtenue par Renard et al. (2014) dans le graphène exfolié.

Donc, une faible partie de la résistance non locale totale peut éventuellement être expliquée par l'effet Hall de spin induit par l'effet Zeeman. Mais la partie la plus importante de la résistance non locale ne dépend que du champ magnétique perpendiculaire et ne peut pas être expliquée par l'effet Hall de spin induit par l'effet Hall de spin.

## 5.5 Effet thermoélectrique

Un autre phénomène physique qui pourrait expliquer la présence de tension non locale est le flux de chaleur. En fait, une tension transversale apparaît lorsque un échantillon est soumis à un gradient thermique (selon l'axe  $x$ ) en présence du champ magnétique (selon l'axe  $z$ ) Cet effet est appelé l'effet Nernst, il est quantifié par le coefficient de Nernst,  $S_{yx}$ , qui est décrit par l'équation suivante :

$$S_{yx} = E_y / (\partial T / \partial x) \propto V_{NL} / (\partial T / \partial x), \quad (5.7)$$

où  $E_y$  représente le champ électrique qui apparaît entre les sondes de tension sur l'axe  $y$ ,  $\partial T / \partial x$  représente le gradient de température appliqué dans la direction  $x$ , et  $V_{NL}$  présente la tension non locale. Ainsi, la tension non locale mesurée dépend du gradient de température :

$$V_{NL} \propto S_{yx} \cdot (\partial T / \partial x). \quad (5.8)$$

Le flux de chaleur qui existe tout au long de la barre de Hall peut avoir plusieurs origines : l'effet Joule et l'effet Ettingshausen. L'effet Joule représente la dissipation d'énergie électrique sous forme de chaleur lors du passage d'un courant électrique à travers l'échantillon tandis que l'effet Ettingshausen représente l'apparition d'un gradient de température (ici selon l'axe  $x$ ) lors du passage d'un courant électrique (ici selon l'axe  $y$ ) à travers l'échantillon en présence du champ magnétique (selon l'axe  $z$ ).

La figure 5.11 représente un schéma des différents phénomènes qui peuvent prendre place dans la barre de Hall et donner naissance à une tension non locale. Expérimentalement, l'effet Joule et l'effet Ettingshausen ont des signatures distinctes. Pour l'effet Joule, le gradient de température obtenu est proportionnel à la puissance

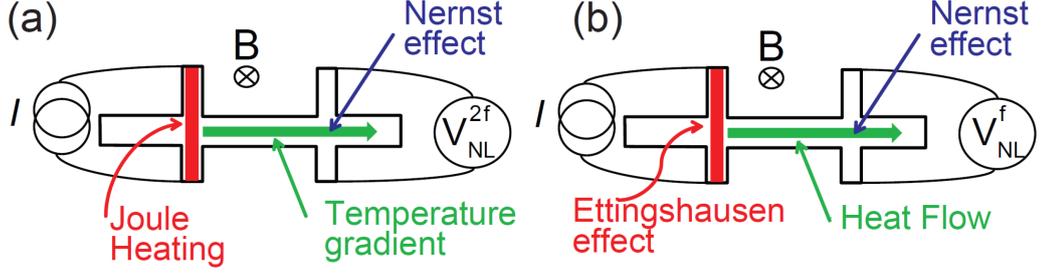


FIGURE 5.11 – Illustration des effets thermiques qui peuvent donner lieu à une tension non locale dans la barre de Hall. (a) Effet Joule et effet Nernst (donnant lieu à un signal dans la seconde harmonique); (b) Effet Ettingshausen et effet Nernst (donnant lieu à un signal dans la première harmonique). D’après Renard et al. (2014).

de chauffage qui est quadratique en courant, ( $\partial T/\partial x \propto Q^J = RI^2$ ), et par suite la tension non locale apparaît seulement à la seconde harmonique de la fréquence d’excitation. Au contraire, pour l’effet Ettingshausen, le gradient de température généré est proportionnel au courant ( $\partial T/\partial x \propto Q_E = S_{yx}TI$ ), ce qui induit l’apparition de la tension non locale à la première harmonique de la fréquence d’excitation.

Avec l’aide d’un lock-in, il est possible de mesurer la résistance non locale dans la première harmonique (effet Ettingshausen) et dans la seconde harmonique (effet Joule). en comparant les deux signaux, il est possible d’extraire le coefficient de Nernst :

$$\frac{R_{NL}^{2f}}{R_{NL}^f} = \frac{V_{NL}^{2f}}{V_{NL}^f} = \frac{S_{yx}Q'_J}{S_{yx}Q_E} = \frac{S_{yx}Q'_J}{S_{yx}^2TI} = \frac{Q'_J}{S_{yx}TI} \Rightarrow S_{yx} = \frac{Q'_J}{TI} \frac{R_{NL}^f}{R_{NL}^{2f}} \quad (5.9)$$

Dans cette équation,  $I$  est le courant électrique,  $T$  est la température de l’échantillon,  $Q'_J = \gamma Q_J = \gamma R_{2p}I^2$  est une fraction de la puissance dissipée par effet Joule ( $Q_J$ ),  $\gamma$  est une constante qui dépend de la géométrie de l’échantillon et  $R_{2p}$  présente la résistance entre les deux contacts d’injection de courant.

Afin d’estimer la valeur du coefficient de Nernst, nous avons mesuré d’une part, la résistance entre les deux points d’injection du courant,  $R_{28,28}$ , et d’autre part, la première et la seconde harmonique du signal non local  $R_{28,37}^f$ ,  $R_{28,37}^{2f}$  en fonction du champ magnétique comme présenté dans la figure 5.12 (a), (b) et (c) respectivement. Ces mesures ont été faites sur l’échantillon G34 à température  $T = 1.7$  K en utilisant un courant  $I_{28} = 1 \mu\text{A}$ . Nous présentons aussi sur la figure 5.12(c) l’évolution de  $S_{yx}$  en fonction de  $B$  en utilisant l’équation 5.9 où  $\gamma = 0.3$  dans la géométrie de notre barre de Hall. Comme montre la figure 5.12 (c), le signal de  $R_{28,37}^{2f}$  est faible (maximum  $100 \Omega$ ) et anti-symétrique en fonction du champ magnétique. En traçant la courbe  $S_{yx}(B)$  à partir de l’équation 5.9, nous trouvons que  $S_{yx}$  est anti-symétrique en fonction de  $B$  (comme prévu) et nous trouvons aussi que  $S_{yx}$  atteint des valeurs importantes, de l’ordre de  $17 \text{ mV/K}$  à  $B = -6 \text{ T}$  et  $30 \text{ mV/K}$  à  $B = 6 \text{ T}$ . Ces valeurs sont 100 fois plus grandes que les valeurs typiquement rapportées au point de neutralité de charge dans le graphène (Zuev et al., 2009; Checkelsky and Ong, 2009; Wei et al., 2009), ce qui suggère que la non localité ne provient pas des effets thermiques. Pour en être absolument certain, il serait probablement nécessaire de

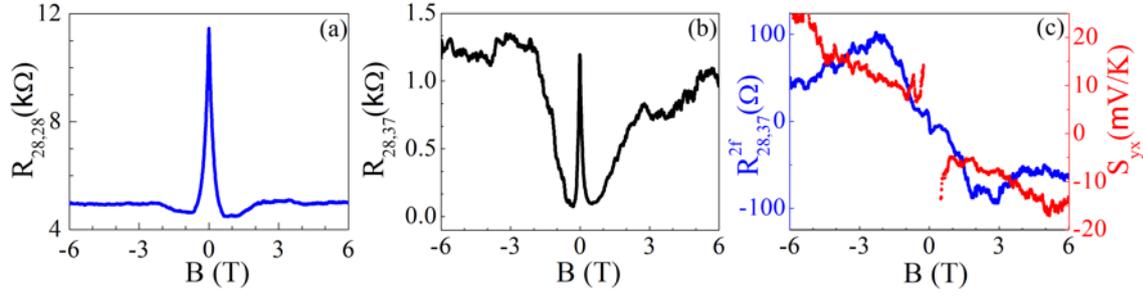


FIGURE 5.12 – (a) Résistance aux points d’injection de courant en fonction du champ magnétique, utilisée pour évaluer la puissance dissipée par effet Joule. (b) Résistance non locale  $R_{28,37}$  (première harmonique) en fonction du champ magnétique ; (c) Résistance non locale  $R_{28,37}^{2f}$  (seconde harmonique, courbe bleue) et coefficient de Nernst (courbe rouge) en fonction du champ magnétique. Ce dernier est déduit des mesures expérimentales et de l’équation 5.9. Ces mesures ont été faites sur 2-G34 à  $T = 1.7$  K pour un courant égal à  $1 \mu\text{A}$ .

faire de mesures dédiées avec un gradient de température imposé. Mais les premiers essais qui ont été menés dans ce sens en positionnant une résistance chauffante macroscopique au bord de la barre de Hall n’ont révélé aucun signal. Il convient également de noter que le signal de  $R_{28,37}^{2f}$  n’était pas mesurable à des courants inférieurs à  $1 \mu\text{A}$ . Ceci indiquerait des valeurs de  $S_{yx}$  encore plus grande à faible courant, ce qui est surprenant.

## 5.6 États de bord chiraux

La présence des états de bord contre-propagatifs dans le graphène a été supposée par plusieurs groupes dans des résistances non locales observées expérimentalement. Ainsi, Abanin et al. (2007) ont utilisé cette hypothèse des états de bord pour expliquer une saturation de la résistance à  $\nu = 0$  dans du graphène sur  $\text{SiO}_2$ . Par la suite, Ribeiro et al. (2017) l’ont reprise pour expliquer leur mesures. Dans des matériaux topologiques, en l’occurrence des puits HgCdTe et InAs/GaSb, Gusev et al. (2012) et Nichele et al. (2014) ont appliqué la même hypothèse. En fait, la présence d’états de bord, couplée avec une fuite dans le substrat, peut toujours expliquer la présence d’une résistance non locale, comme nous allons le montrer dans la suite avec un modèle semi-phénoménologique.

L’apparition d’états de bord topologiques dans le graphène a été théoriquement envisagé Kane and Mele (2005). Dans cet article, qui a par la suite donnée lieu à une intense activité de recherche sur les isolants topologiques, les états de bord apparaissent par l’intermédiaire d’un couplage spin-orbite. En pratique, l’effet du couplage spin-orbite dans le graphène est trop petit pour que ces états de bord puissent apparaître. Néanmoins, en présence d’un champ magnétique, une levée de dégénérescence par effet Zeeman peut faire apparaître, de façon assez similaire, ces états de bords, ainsi qu’il est décrit sur la figure 5.13.

Afin de tester si le courant passe préférentiellement le long des bord, une méthode consiste à utiliser des géométrie particulières, par exemple des barres de Hall présentant des poches ou des circonvolutions le long des bords, ce qui augmentent

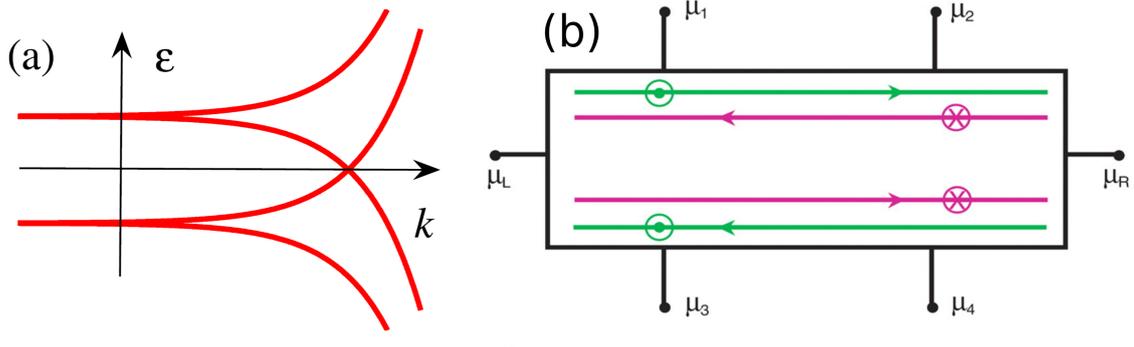


FIGURE 5.13 – (a) Dispersion des niveaux de Landau dans le graphène avec des états polarisés en spin (par exemple par effet Zeeman). D'après Abanin et al. (2007). (b) Schéma d'une barre de Hall avec les états de bord topologiques. D'après Bernevig et al. (2006).

considérablement le périmètre et par suite diminue la contribution au courant des bords. On peut aussi ajouter des contacts supplémentaires sur certains échantillons, afin de voir si ceux-ci perturbent d'éventuels états de bord. Dans notre cas, nous disposons d'une seule géométrie. Nous ne pouvons pas ajouter d'électrodes supplémentaires. Mais si nous échangeons de manière adéquate les contacts utilisés pour les mesures non locales, nous pouvons toujours obtenir des informations intéressantes.

Supposons que le modèle d'état de bord soit adéquat pour l'analyse. Nous supposons que la conductivité dans le «bulk» et la rétrodiffusion des états de bords entre eux sont complètement négligeables. Les états de bord s'équilibrent alors entre eux seulement au niveau des contacts. La résistance à quatre contacts peut se calculer analytiquement dans le modèle de Landauer-Büttiker et est donnée par :

$$R^\infty = (n + 1) \frac{h}{e^2} \frac{N_u + 1}{N_u + N_l + 2} \quad (5.10)$$

où  $N_u$ ,  $N_l$  et  $n$  sont les nombres de contacts flottants le long du bord supérieur, le long du bord inférieur et entre les deux sondes de voltage situées par convention sur la partie inférieure de l'échantillon. Les bords supérieur et inférieur sont définis par rapport aux contacts de courant drain et source. L'exposant  $\infty$  est placé pour indiquer qu'aucune rétrodiffusion ne se produit entre les deux états de bord.

La figure 5.14(a) montre la magnétorésistance non locale mesurée pour différentes configurations. Pour chaque configuration, la résistance  $R^\infty$  attendue est également spécifiée. L'augmentation de la résistance lorsque la distance entre les contacts augmente est en accord qualitatif avec l'équation 5.10. L'ordre de grandeur est également comparable, mais sans plus. Ces résultats sont donc grossièrement en accord avec des flux de courant circulant préférentiellement le long des bords de la barre de Hall.

Mais pour aller plus loin, il est possible d'explorer des géométries plus exotiques. La figure 5.14(b) montre deux configurations,  $R_{1(28),37}$  et  $R_{1(28),46}$ , pour lesquelles deux contacts (2 et 8) sont mis à la terre simultanément tandis que le courant est injecté par le contact 1. Dans de telles configurations les effets thermiques sont, a priori, nuls. De plus, le modèle d'états de bords le plus simple, tel que celui utilisé ci-dessus, prévoit que l'intégralité des contacts 2–8 aient à la masse. On ne devrait

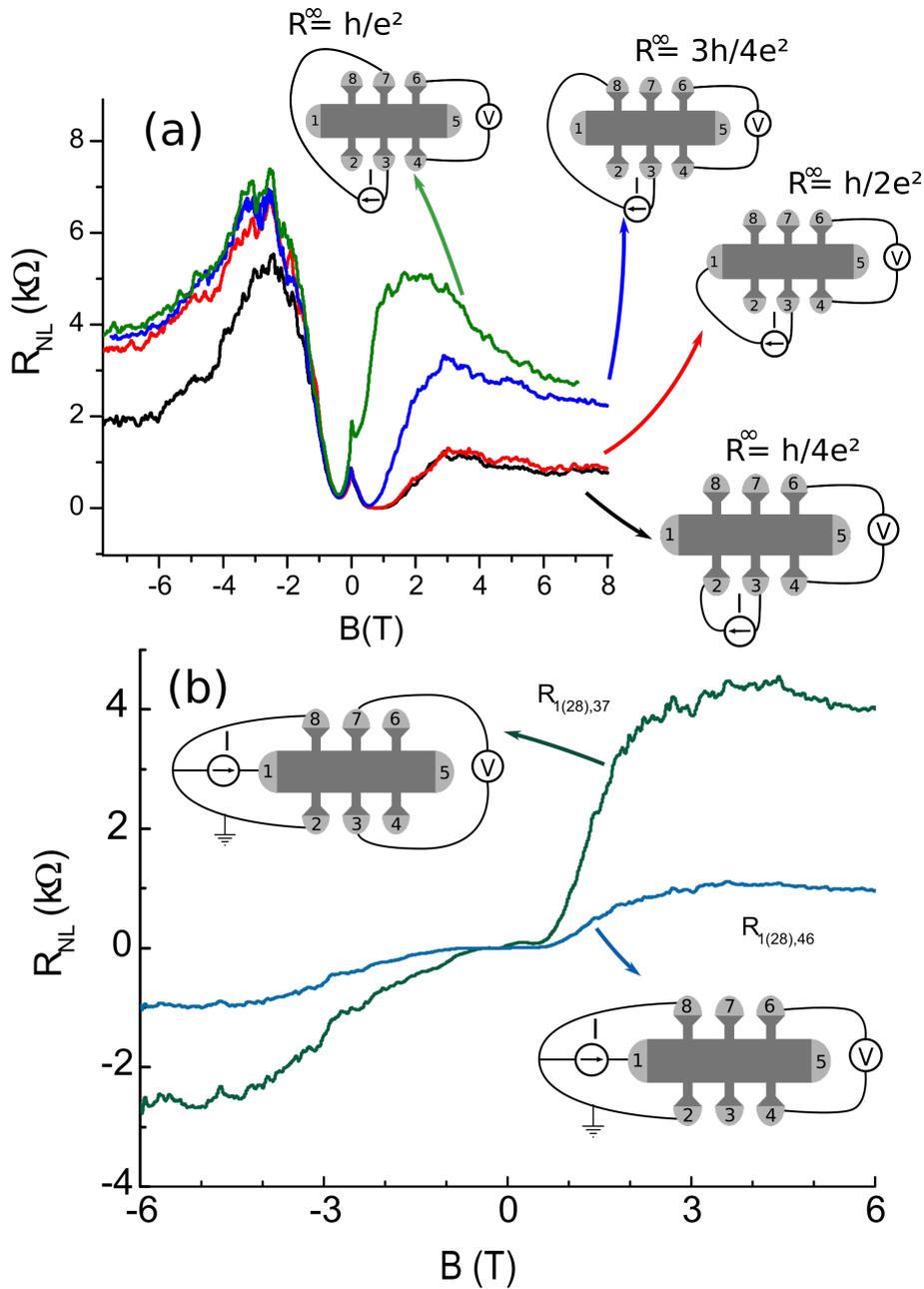


FIGURE 5.14 – (a) Magnétorésistance pour quatre configurations de mesure différentes. La magnétorésistance attendue d’après l’équation 5.10 pour des états de bords contre-propagatifs, sans rétrodiffusion et sans contribution de l’intérieur de la barre, est également indiquée. (b) Magnétorésistances mesurées dans des configurations originales  $R_{1(28),37}$  et  $R_{1(28),46}$ . Les schémas de câblage sont indiqués pour chaque configuration.

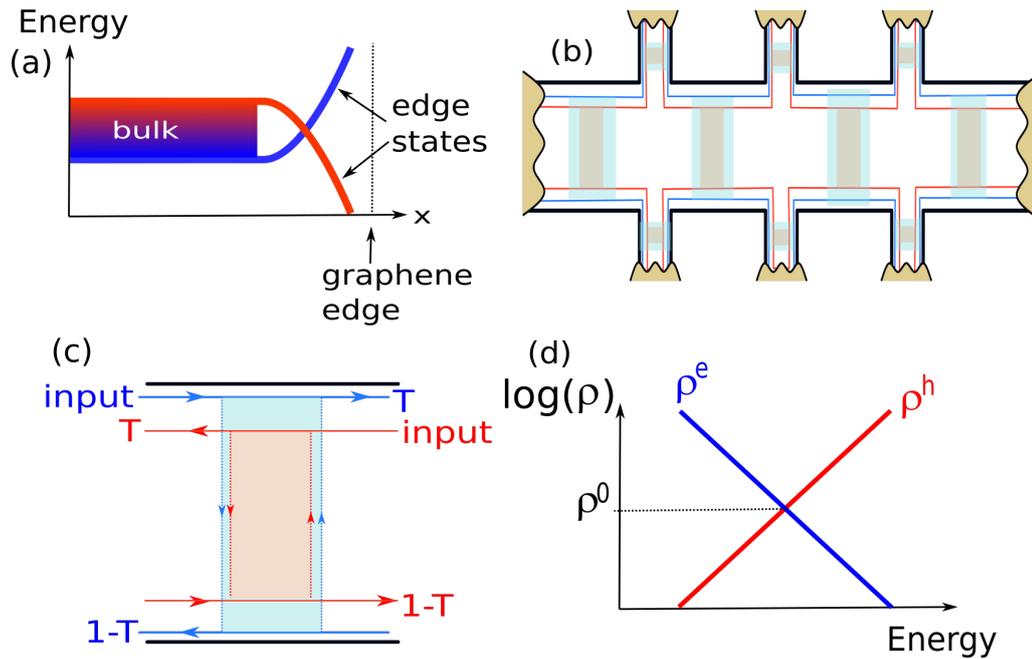


FIGURE 5.15 – (a) Schéma simplifié du niveau de Landau  $N = 0$  avec un « bulk » désordonné couplé à deux états de bord contre-propagatifs (à comparer avec la figure 5.13a.) (b) Modèle de la barre de Hall où chaque segment est considéré comme une barrière qui rétrodiffuse d’un bord à l’autre séparément les deux états de bord du niveau de Landau  $N = 0$ . (c) Détail de l’un des segments modélisés. (d) Évolution en énergie des résistivités effectives  $\rho^e$  et  $\rho^h$  utilisée dans le modèle ( $\rho^e \rho^h = (\rho^0)^2$ ).

donc pas mesurer de résistance non locale entre les paires de contacts (3,7) et (4,6). Pourtant, les mesures présentées sur la figure 5.14(b) montrent une résistance non locale importante sur  $R_{1(28),37}$  et  $R_{1(28),46}$ .

Il manque donc un ingrédient important pour expliquer ces non localités. Dans la suite, pour développons le modèle initialement utilisé par McEuen et al. (1990) pour expliquer les non localités dans le régime d’effet Hall quantique dans les gaz d’électrons bidimensionnels. Ce modèle met en jeu des états de bord couplés avec l’intérieur de la barre de Hall (le « bulk »). Nous allons voir que notre simple adaptation de ce modèle au cas du graphène permet de rendre compte de ces non localités, au moins de manière qualitative, mais aussi assez quantitativement.

## 5.7 Modèle états de bord couplés via le bulk

Nous supposons que deux états contre-propagatifs sont présents sur le bord de la barre de Hall. Ils sont dégénérés de spin ou de vallée. Nous supposons aussi que la cohérence de ces états n’a pas de rôle à jouer, tout comme la rétrodiffusion entre états du même bord. Chaque état de bord, à sa sortie de l’un des contacts, possède un potentiel électrochimique bien défini indépendamment de l’autre état de bord.

Nous réutilisons le modèle initialement proposé par McEuen et al. (1990) en divisant la barre de Hall en différents segments, chaque segment pouvant diffuser les états de bord d’un bord à l’autre. Le modèle est décrit sur la figure 5.15. La

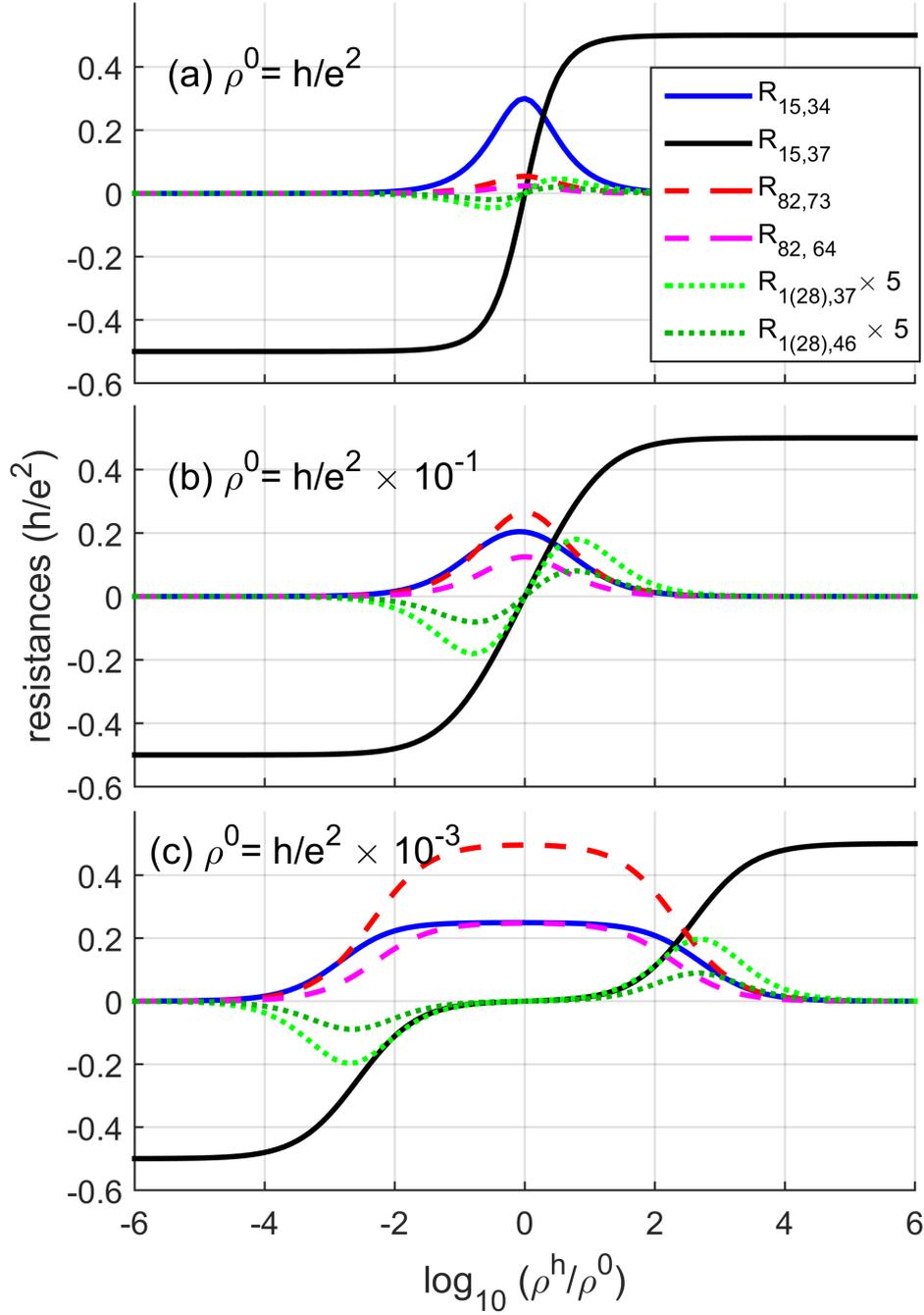


FIGURE 5.16 – Évolution de la résistance de la barre de Hall G14 en fonction de  $\log(\rho^h/\rho^0) \propto E_F$  : a)  $\rho^0 = h/e^2$ , b)  $\rho^0 = h/e^2 \times 10^{-1}$ ; c)  $\rho^0 = h/e^2 \times 10^{-3}$ . Les résistances indiquées sont :  $R_{15,34}$  (résistance longitudinale, ligne bleue continue),  $R_{15,37}$  (résistance transverse, ligne noire),  $R_{82,73}$  et  $R_{82,64}$  (résistances non locales, lignes rouge et magenta en tirets) et  $R_{1(28),37}$  et  $R_{1(28),46}$  (résistances non locales correspondant à la figure 5.14b, lignes vertes claire et sombre pointillées).

probabilité de transmission  $T_j$  du segment  $j$  est reliée à une résistivité effective par l'équation :

$$\rho^N(L_j/W_j) = (h/e^2)(1 - T_j)/T_j \quad (5.11)$$

où  $N = (e, h)$  indexe les deux états de bord,  $L_j$  et  $W_j$  sont la longueur et la largeur de chaque segment,  $\rho^N$  est la résistivité effective du canal  $N$ .

Quand le niveau de Fermi  $E_F$  augmente de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction,  $\rho_h$  passe de zéro à l'infini tandis que  $\rho_e$  fait l'inverse, passant de l'infini à zéro. Donc, il y a une énergie de Fermi  $E^0$  pour laquelle  $\rho_e$  et  $\rho_h$  prennent une même valeur  $\rho_0$ . La relation entre  $\rho_e$  et  $\rho_h$  n'est absolument pas connue. Pour simplifier, on peut prendre  $\rho^e \rho^h = (\rho^0)^2$ , comme indiqué sur la figure 5.15(d).

Dès lors, toutes les résistances, locales et non locales, peuvent être calculées en utilisant le formalisme de Landauer-Büttiker (Buttiker, 1988; Datta, 1997) en fonction de deux paramètres,  $\rho_h$  et  $\rho_0$ . La résolution se fait numériquement, en utilisant le programme MATLAB et en suivant les procédures détaillées par Datta (1997) pour un « conducteur multi-terminal ». Les conductances  $G_{pq}$  du contact  $q$  au contact  $p$  sont dans un premier temps calculées. Les contacts  $p$  et  $q$  correspondent soit aux contacts de mesures, soit à des contacts fictifs, situés à l'entrée ou à la sortie de segments de la barre de Hall (pour la géométrie indiquée sur la figure 5.15(b), il y a 8 contacts de mesures et  $2 \times 12 = 24$  contacts internes, soit 32 contacts à prendre en compte). La conductance est reliée à la transmission par la formule :  $G_{pq} = 2(e^2/h)T_{p \leftarrow q}$ . On utilise ensuite la relation qui relie le courant sortant de chaque contact au voltage et à la conductance :

$$I_p = \sum_q [G_{pq}V_p - G_{qp}V_q] \quad (5.12)$$

où le courant  $I_n$  n'est non nul que sur le terminal de source et de drain et le voltage  $V_n$  est fixé à zéro sur le ou les contacts de drain. Les voltages sont déterminés par simple inversion de la matrice de conductance, une fois celle-ci expurgée des colonnes et rangées correspondant aux contacts fixés à voltage nul.

La figure 5.16 montre les résistances calculées par ce modèle, en fonction de  $\log(\rho^h/\rho^0)$ , qui augmente de façon monotone avec  $E_F$ . Le paramètre d'importance est  $\rho^0$ , qui contrôle si le couplage des états de bord avec le « bulk » à  $E_F = E^0$  est faible ( $\rho^0 \ll h/e^2$ ) ou important ( $\rho^0 \geq h/e^2$ ) :

- A fort couplage  $\rho^0$  ( $\rho^0 = h/e^2$ , panneau a) toutes les résistances non locales sont négligeables par rapport aux résistances locales. La contribution des bords à la conductivité est globalement négligeable.
- A couplage modéré  $\rho^0$  ( $\rho^0 = h/e^2 \times 10^{-1}$ , panneau b), les résistances locales et non locales deviennent comparables.
- Finalement à très faible couplage  $\rho^0$  ( $\rho^0 = h/e^2 \times 10^{-3}$ , panneau c), le « bulk » ne joue plus aucun rôle à  $E_F = E^0$ , énergie pour laquelle on peut retrouver précisément les valeurs prédites par l'équation 5.10.

De façon remarquable, le modèle prédit aussi des résistances non locales non nulles  $R_{1(28),37}$  et  $R_{1(28),46}$  lorsque le niveau de Fermi est positionné au début du plateau  $\nu = \pm 2$  avec un état de bord presque parfaitement transmis, et l'autre par contre avec une transmission proche de 1/2. Pour comprendre cela, on peut remarquer que cette situation correspond précisément à celle mise en évidence par McEuen et al. (1990), lorsque dans un gaz d'électron bidimensionnel, un niveau de Landau est complètement rempli, tandis que l'autre est à moitié plein. Une non localité est attendue dans cette situation.

Ce modèle d'états de bord couplés par le « bulk » présente donc l'avantage, par rapport aux autres modèles, d'être le seul à prédire des résistances  $R_{1(28),37}$  et  $R_{1(28),46}$  non nulles. c'est aussi le seul qui prédit assez naturellement des résistances non locales très grandes. La forme de la dépendance ne correspond toutefois que vaguement à celle observée expérimentalement. L'amplitude prévue est également plus faible que celle mesurée, quoique du même ordre de grandeur. On trouve expérimentalement  $R_{1(28),37} \simeq 0.15h/e^2$ ,  $R_{1(28),46} \simeq 0.05h/e^2$ , et théoriquement, en prenant les maxima sur la figure 5.16,  $R_{1(28),37} \simeq 0.04h/e^2$  et  $R_{1(28),46} \simeq 0.02h/e^2$ .

## 5.8 Résumé et Conclusion

Les résultats principaux de ce chapitre sont résumés sur la figure 5.17 qui montre les maxima de résistance non locale  $R_{28,37}^{max}$  ( $L/W = 1$ ) et  $R_{28,46}^{max}$  ( $L/W = 2$ ) pour 3 barres de Hall différentes, et pour plusieurs préparations corona. Par soucis de clarté, les maxima de la même barre de Hall et de la même préparation sont reliées par une ligne en pointillé. Les données peuvent ainsi être comparées avec quatre modèles de façon synthétique.

La ligne bleue continue correspond à la résistance non locale donnée par la déviation des lignes de courant, suivant l'équation 5.2, en prenant  $\rho_{xx} = 10 \text{ k}\Omega$ , la résistance longitudinale typiquement mesurée sur les échantillons.

La ligne orange correspond au modèle de diffusion de spin tel qu'il est donné par l'équation 5.4, en prenant des valeurs élevées et a priori irréalistes  $\theta_{sh} = 1$  et  $\lambda = 100 \text{ }\mu\text{m}$  (Ribeiro et al., 2017).

La contribution thermoélectrique est donnée par la formule :  $R_{28,37} = (W/w)S_{xy}^2 T/d\kappa_{xx}$ , où  $W$  est la largeur de la barre de Hall,  $w$  la largeur des sondes latérales ( $W/w \simeq 5$ ),  $d = 0.3 \text{ nm}$  est l'épaisseur du graphène,  $\kappa_{xx}$  la conductivité thermique et  $S_{xy}$  est le coefficient de Nernst. La résistance non locale située plus en aval du courant d'injection peut être estimée comme étant une fraction de  $R_{28,37} : R_{28,46} \simeq R_{28,37}/3$  (Renard et al., 2014). D'après la littérature (Zuev et al., 2009; Pop et al., 2012), nous prenons  $\kappa_{xx} = 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $S_{xy} = 100 \text{ microV/K}$ . Nous obtenons alors la ligne rouge continue indiquée sur la figure 5.17.

Ces trois modèles sous-estiment assez sévèrement les résistances non locales observées. Dans un contraste frappant, un modèle élémentaire d'états de bord contre-propagatifs, qui néglige toute rétrodiffusion sur le même bord et toute contribution de courant par l'intermédiaire du « bulk », donne la ligne violette sur la figure 5.17, et surestime les résultats expérimentaux.

Un meilleur accord avec les données peut assez facilement être obtenu en prenant en compte le couplage des états de bord avec le « bulk », suivant le modèle détaillé dans la section précédente. Le modèle inclut le paramètre supplémentaire  $\rho_0$ , qui décrit le couplage entre les états de bord et le « bulk » lorsque l'énergie de Fermi est exactement au point de neutralité de charge. La carte de couleur indique de quelle façon la résistance non locale change lorsque  $\rho_0$  varie.

Depuis la figure, nous obtenons des estimations grossières pour  $\rho_0$ . Pour les barres de Hall G14, G13 et G34, nous obtenons  $\log_{10}(\rho_0 e^2/h) = (-1.4 \pm 0.5), (-0.5 \pm 0.6)$  et  $(0 \pm 0.02)$  respectivement. Nous obtenons immédiatement de très grandes variations de ce paramètre, ce qui est surprenant. D'un autre côté, il est courant d'observer de grandes variations d'échantillon à échantillon dans le graphène. Par exemple, Renard

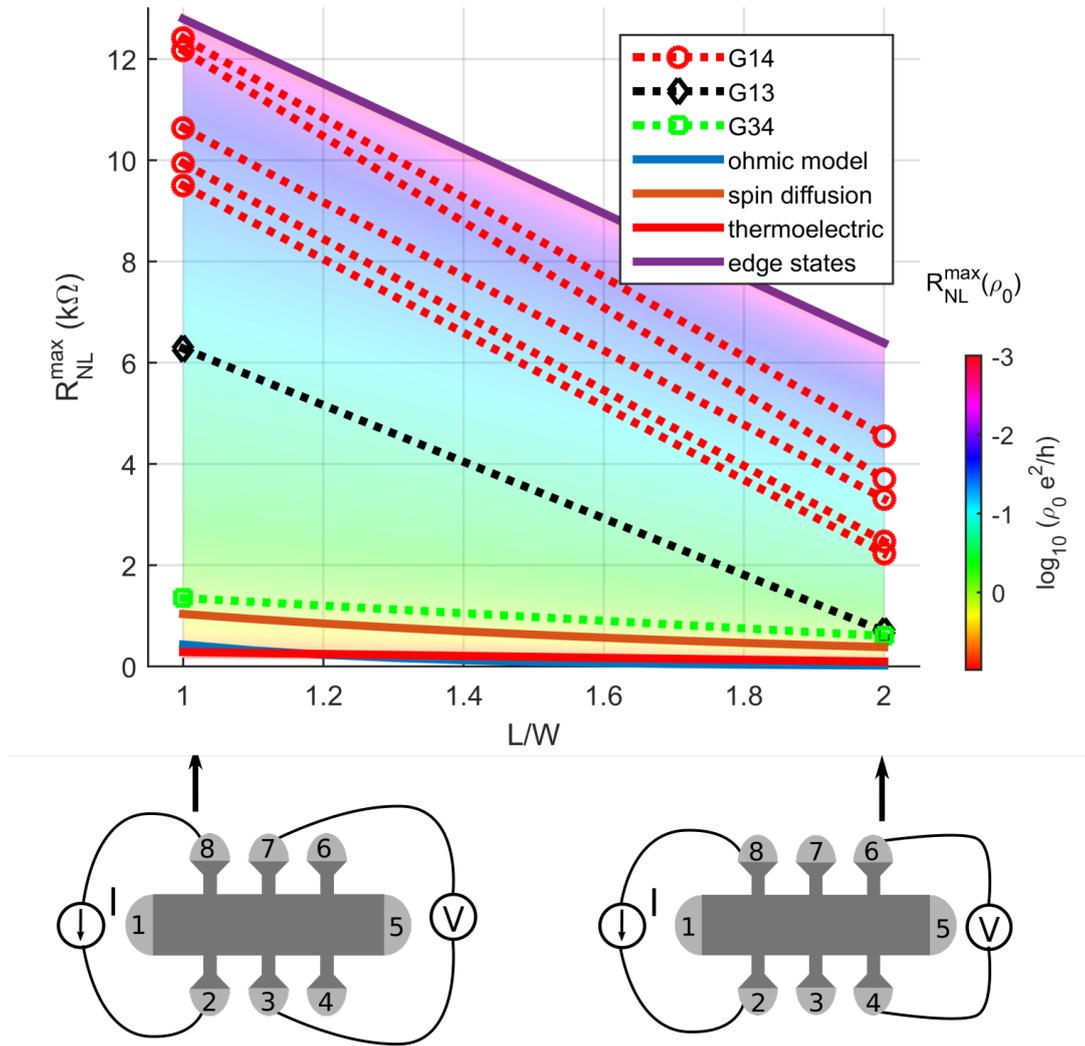


FIGURE 5.17 – (a) Symboles vides : maxima des résistances non locales  $R_{28,37}^{max}$  ( $L/W = 1$ ) et  $R_{28,46}^{max}$  ( $L/W = 2$ ), à  $T = 1.7$  K dans l'intervalle de champ -13 T–13 T (en excluant le pic à  $B = 0$  T). Les lignes pointillées joignent des points expérimentaux correspondant à la même barre de Hall, et de sa même préparation corona. Lignes rouges pointillées : barre de Hall G14 (5 préparations différentes), ligne noire pointillée : G13, ligne verte pointillée : G34. Les lignes continues sont données par les modèles théoriques de la déviation des lignes de courant (ligne bleue), de la diffusion de spin (ligne orange), des phénomènes thermoélectriques (ligne rouge), et des états de bords contre-propagatifs (ligne violette). La carte couleur retranscrit les valeurs de résistance non locale attendue si le modèle des états de bord inclut une fuite entre ces états de bords et le « bulk », paramétrisée par  $\rho_0$ .

et al. (2014) ont mesuré sur une même série d'échantillons des coefficients de Nernst variant entre 6  $\mu\text{V}/\text{K}$  et 700  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Par ailleurs, pour chaque préparation corona le niveau de Fermi se place différemment par rapport au point de Dirac, et ce manque de contrôle précis peut aussi influencer la résistance non locale observée. Quoi qu'il en soit, les valeurs estimées de  $\rho_0$  sont au mieux une sous-estimation, parce que le modèle néglige complètement la rétrodiffusion des états de bords, ce qui est a priori

irréaliste. De plus, nous n'avons pas discuté la forte asymétrie en champ magnétique qui est visible sur la plupart des courbes de magnéto-résistances. Une telle asymétrie, robuste, est assez surprenante. Elle ne peut pas s'expliquer par le modèle des états de bord que nous avons présenté, si nous ne supposons pas qu'une partie du courant dépend du sens du champ magnétique - en introduisant par exemple une polarisation de spin. Cette hypothèse est discutée en détail par Ribeiro et al. (2017). Mais comme par ailleurs les magnéto-résistances non locales n'ont qu'une sensibilité très faible au champ magnétique dans le plan du graphène, ce qui semble exclure les effets de spin, l'origine de l'asymétrie n'est pas expliquée de façon cohérente et mériterait une attention renouvelée.

Pour conclure, nous avons montré qu'une résistance non locale très importante se développe systématiquement à basse température en présence d'un champ magnétique, dans le graphène sur SiC. Ces résistances sont si importantes qu'elles s'approchent de  $h/2e^2$  et sont plus importantes que la résistance longitudinale.

Ces résistances diminuent fortement si le courant ou la température augmentent. Aucun modèle détaillé n'est parfaitement satisfaisant pour décrire cette situation, par ailleurs déjà observé dans le graphène sur SiO<sub>2</sub>, sur hBN (quoique avec des amplitudes moindres), et dans les puits quantiques InAs/GaAs et HgCdTe. L'ubiquité de ce phénomène est surprenante. Un modèle de conduction par les bords explique assez bien l'ensemble des résultats, mais il manque une base théorique.

# Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons présenté des résultats de mesure de transport effectués sur différents échantillons de graphène épitaxié obtenus sur la face silicium de SiC. La méthode de croissance utilisée pour la fabrication de nos échantillons est brièvement expliquée. Les résultats de transport obtenus ont été divisés en trois parties : évaluation de l'amplitude du désordre, mesure de magnétorésistances locales et non locales proche du point de neutralité de charge.

Pour la première partie, l'amplitude du désordre a été estimée sur des échantillons de taille micrométriques et millimétriques. Les échantillons de tailles micrométriques sont en forme des barres de Hall et sont couverts par une couche de résine qui permet de contrôler le dopage en utilisant la méthode corona. Ces échantillons ont un dopage initial de quelques  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à basse température. En utilisant la méthode corona, des ions négatifs ont été projetés sur la résine et ont induit ainsi un changement du type de dopage. Ensuite, l'amplitude du désordre a été évaluée à température ambiante en ajustant la courbe de résistivité en fonction du coefficient de Hall et en température, en ajustant la courbe de dépendance de la densité de Hall en température. La première méthode a été faite sur deux échantillons et a abouti à une amplitude de désordre moyenne de 22.5 meV. Cependant, la deuxième méthode a été utilisée sur plusieurs échantillons qui ont été préparés à température ambiante en utilisant le pistolet . Cette méthode a donné une amplitude de désordre moyenne de 20 meV.

Pour les échantillons de tailles millimétriques, aucun processus de lithographie n'a été effectué. Ces échantillons ont des dopages faibles en trous à basse température ( $n_H = -10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). L'amplitude du désordre a été estimée en utilisant la courbe de dépendance de la densité de Hall en température. Nous avons trouvé une amplitude moyenne de 26.9 meV. En comparant avec la littérature, nous avons trouvé que l'amplitude du désordre moyenne extrait dans nos échantillons est comparable à celles qui sont rapportés sur le graphène sur SiC et que ce désordre représente une densité des impuretés chargées de l'ordre de quelques  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

Pour la seconde partie, des mesures de magnétorésistances ont été effectuées sur les barres de Hall de tailles micrométriques. Ces études ont pour but d'étudier l'effet Hall quantique à faible champ magnétique et à faible densité de charge. Dans nos études, nous avons trouvé que pour les échantillons qui ont des faibles dopages en électrons, le plateau de  $\nu = 2$  apparaît à partir de 2 T et persiste jusqu'à 30 T. Ce large plateau a été déjà observé dans la littérature et a été attribué au transfert de charge entre des régions de différents dopages qui existent dans le graphène. Cependant, pour les échantillons qui ont des faibles dopages en trous à basse température,

le plateau  $\nu = 2$  n'a pas été bien défini. La résistance de Hall diminue jusqu'à atteindre un minimum ( $-R_K/2$ ), après augmentation, change le signe et se stabilise sur le côté positif. Dans certains cas, un plateau bien défini a été observé. Celui-ci nous a indiqué un changement du type de porteur de charge en fonction du champ magnétique. L'annulation de la résistance transversale a été accompagnée par l'apparition d'un maximum local dans la résistance longitudinale. De plus, nous avons trouvé que ce maximum se décale vers les plus forts champs magnétiques en augmentant la densité de charge dans le graphène. Ce comportement inhabituel de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  a été observé sur plusieurs échantillons et a été vérifié à plus fort champ magnétique. Ce comportement n'a jamais été observé sur le graphène épitaxié, il a été observé dans le graphène exfolié et a été attribué à l'existence des flaques électrons-trous dans le graphène. Deux modèles ont été utilisés pour décrire ce comportement inhabituel : modèle de Drude à deux porteurs et modèle de transfert de charge basé sur l'existence des régions de différents dopages dans le graphène. Le premier modèle utilisé n'a pas pu rendre compte de tous les phénomènes physiques qui ont été observés. Cependant, le deuxième modèle utilisé a reproduit qualitativement le comportement inhabituel de  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  et leur dépendance en température.

Pour la troisième partie, les mesures non locales ont été faites sur les barres de Hall qui ont des dopages faibles en trous. Ce type de mesure a été réalisée par l'injection du courant entre deux contacts de tension et la mesure de tension (résistance) entre deux autres contacts de tension. Ce type de mesure a pour but de relever les phénomènes physiques qui apparaissent proches du point de neutralité de charge. Les mesures faites ont montré l'apparition des résistances non locales de l'ordre de quelques  $k\Omega$ , comparables à celles qui ont été obtenues sur le graphène exfolié sur  $\text{SiO}_2$  et le graphène obtenu par CVD. De plus, nous avons trouvé que ces résistances non locales dépassent dans certains cas les résistances longitudinales. Nos études ont montré que ces résistances non locales ne proviennent pas de l'étalement classique du flux de chaleur à l'intérieur de la barre de Hall. De plus, nous avons montré que la résistance non locale a une dépendance très faible en champ magnétique parallèle et par conséquent la contribution du courant de spin dans l'apparition des tensions non locales est négligeable. Nous avons exclu la contribution des effets thermoélectriques dans l'apparition des tensions non locales. Par contre, un modèle de conduction basé sur des états de bord rétrodiffusés via le « bulk » reproduit raisonnablement les données expérimentales.

# Bibliographie

- D. A. Abanin, K. S. Novoselov, U. Zeitler, P. A. Lee, A. K. Geim, and L. S. Levitov. Dissipative quantum Hall effect in graphene near the Dirac point. *Phys. Rev. Lett.*, 98(19) :196806, 2007.
- D. A. Abanin, A. V. Shytov, L. S. Levitov, and B. I. Halperin. Nonlocal charge transport mediated by spin diffusion in the spin Hall effect regime. *Phys. Rev. B*, 79(3) :035304, 2009.
- D. A. Abanin, R. V. Gorbachev, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and L. S. Levitov. Giant spin-Hall effect induced by the Zeeman interaction in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 107(9) :096601, aug 2011a.
- D. A. Abanin, S. V. Morozov, L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, M. I. Katsnelson, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. S. Novoselov, L. S. Levitov, and A. K. Geim. Giant nonlocality near the Dirac point in graphene. *Science*, 332(6027) :328, apr 2011b.
- S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma. A self-consistent theory for graphene transport. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104(47) :18392, 2007.
- J. A. Alexander Webber, A. M. R. Baker, T. J. B. M. Janssen, A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, S. Kubatkin, R. Yakimova, B. A. Piot, D. K. Maude, and R. J. Nicholas. Phase space for the breakdown of the quantum Hall effect in epitaxial graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 111(9) :096601, 2013.
- J. A. Alexander Webber, J. Huang, D. K. Maude, T. J. B. M. Janssen, A. Tzalenchuk, V. Antonov, Th. Yager, S. Lara Avila, S. Kubatkin, R. Yakimova, and R. J. Nichol. Giant quantum Hall plateaus generated by charge transfer in epitaxial graphene. *Sci. Rep.*, 6 :30296, 2016.
- F. Amet, J. R. Williams, K. Watanabe, T. Taniguchi, and D. Goldhaber Gordon. Insulating behavior at the neutrality point in single-layer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 110(21) :216601, 2013.
- J. Balakrishnan, G. K. W. Koon, A. Avsar, Y. Ho, J. H. Lee, M. Jaiswal, S. J. Baeck, J. H. Ahn, A. Ferreira, M. A. Cazalilla, H. Antonio, N. Castro, and B. Özyilmaz. Giant spin Hall effect in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat. Commun.*, 5 :4748, 2014.
- B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and Sh. Ch. Zhang. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 314(5806) :1757, 2006.

- M. Buttiker. Symmetry of electrical conduction. *IBM J. Res. Dev.*, 32(3) :317, 1988.
- A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1) :109, 2009.
- J. G. Checkelsky and N. P. Ong. Thermopower and Nernst effect in graphene in a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 80(8) :081413, 2009.
- S. Cho and M. S. Fuhrer. Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene. *Phys. Rev. B*, 77(8) :081402, 2008.
- H. Choi. Overview of silicon carbide power devices. *Fairchild semiconductor*, 2017.
- A. E. Curtin, M. S. Fuhrer, J. L. Tedesco, R. L. Myers Ward, C. R. Eddy Jr, and D. K. Gaskill. Kelvin probe microscopy and electronic transport in graphene on SiC (0001) in the minimum conductivity regime. *Appl. Phys. Lett.*, 98(24) : 243111, 2011.
- S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 83(2) :407, 2011.
- S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- G. Deokar, J. Avila, I. Rizado Colambo, J. L. Codron, C. Boyaval, E. Galopin, M. C. Asensio, and D. Vignaud. Towards high quality CVD graphene growth and transfer. *Carbon*, 89 :82, 2015.
- B. Dlubak, M. B. Martin, C. Deranlot, B. Servet, S. Xavier, R. Mattana, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. De Heer, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert. Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC. *Nat. Phys.*, 8(7) :557, 2012.
- K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrli, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and Th. Seyller. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.*, 8(3) :203, 2009.
- T. Filleter, K. V. Emtsev, Th. Seyller, and R. Bennewitz. Local work function measurements of epitaxial graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 93(13) :133117, 2008.
- A. K. Geim. Nobel lecture : Random walk to graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 83 :851, 2011.
- A. J. M. Giesbers, G. Rietveld, E. Houtzager, U. Zeitler, R. Yang, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and J. C. Maan. Quantum resistance metrology in graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 93(22) :222109, 2008.
- S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K. V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram, and S. Heunb. Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC (0001) and epitaxial graphene. *Carbon*, 51 :249, 2013.

- K. Gopinadhan, Y. J. Shin, R. Jalil, Th. Venkatesan, A. K. Geim, A. H. Castro Neto, and H. Yang. Extremely large magnetoresistance in few-layer graphene/boron-nitride heterostructures. *Nat. Commun.*, 6 :8337, 2015.
- R. V. Gorbachev, J. C. W. Song, G. L. Yu, A. V. Kretinin, F. Withers, Y. Cao, A. Mishchenko, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, L. S. Levitov, and A. G. Geim. Detecting topological currents in graphene superlattices. *Science*, 346(6208) :448, 2014.
- J. Guignard, D. Leprat, D. C. Glattli, F. Schopfer, and W. Poirier. Quantum Hall effect in exfoliated graphene affected by charged impurities : Metrological measurements. *Phys. Rev. B*, 85(16) :165420, 2012.
- G. M. Gusev, E. B. Olshanetsky, Z. D. Kvon, A. D. Levin, N. N. Mikhailov, and S. A. Dvoretzky. Nonlocal transport near charge neutrality point in a two-dimensional electron-hole system. *Phys. Rev. Lett.*, 108(22) :226804, 2012.
- B. I. Halperin. Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential. *Phys. Rev. B*, 25(4) :2185, 1982.
- H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, and H. Kageshima. Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on SiC. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 45(15) : 154008, 2012.
- J. Huang, J. A. Alexander Webber, A. M. R. Baker, T. J. B. M. Janssen, A. Tzalenchuk, V. Antonov, T. Yager, S. Lara Avila, S. Kubatkin, R. Yakimova, and J. R. Nicholas. Physics of a disordered Dirac point in epitaxial graphene from temperature-dependent magnetotransport measurements. *Phys. Rev. B*, 92(7) : 075407, 2015.
- D. Huertas Hernando, F. Guinea, and A. Brataas. Spin-orbit-mediated spin relaxation in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 103(14) :146801, 2009.
- B. Jabakhanji, A. Michon, C. Consejo, W. Desrat, M. Portail, A. Tiberj, M. Paillet, A. Zahab, F. Cheynis, F. Lafont, F. Schopfer, W. Poirier, F. Bertran, P. Le Fèvre, A. Taleb Ibrahimi, D. Kazazis, W. Escoffier, B. C. Camargo, Y. Kopelevich, J. Camassel, and B. Jouault. Tuning the transport properties of graphene films grown by CVD on SiC(0001) : Effect of *in situ* hydrogenation and annealing. *Phys. Rev. B*, 89(8) :085422, 2014.
- T. J. B. M. Janssen, A. Tzalenchuk, R. Yakimova, S. Kubatkin, S. Lara-Avila, S. Kopylov, and V. Fal'ko. Anomalously strong pinning of the filling factor  $\nu = 2$  in epitaxial graphene. *Phys. Rev. B*, 83(23) :233402, 2011.
- T. J. B. M. Janssen, S. Rozhko, I. Antonov, A. Tzalenchuk, J. M. Williams, Z. Melhem, H. He, S. Lara Avila, S. Kubatkin, and R. Yakimova. Operation of graphene quantum Hall resistance standard in a cryogen-free table-top system. *2D Mater.*, 2(3) :035015, 2015.

- B. Jeckelmann, A. Rufenacht, B. Jeanneret, Fr. Overney, K. Pierz, A. von Campenhausen, and G. Hein. Optimization of QHE-devices for metrological applications. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 50(2) :218, 2001.
- J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. K Maude, Th. Seyller, and H. B. Weber. Transport properties of high-quality epitaxial graphene on 6H-SiC (0001). *Solid State Commun.*, 151(16) :1061, 2011.
- H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, and H. Yamaguchi. Theoretical study of epitaxial graphene growth on SiC (0001) surfaces. *Appl. Phys Express*, 2(6) :065502, 2009.
- C. L. Kane and E. J. Mele. Quantum spin Hall effect in graphene. *Phys. Rev.Lett.*, 95(22) :226801, 2005.
- A. A. Kaverzin and B. J. van Wees. Electron transport nonlocality in monolayer graphene modified with hydrogen silsesquioxane polymerization. *Phys. Rev. B*, 91(16) :165412, 2015.
- J. H. Kim, M. M. Haidari, J. S. Choi, H. Kim, Y. J. Yu, and J. Park. Facile dry surface cleaning of graphene by UV treatment. *Journal of the Korean Physical Society*, 72 :1045, 2018.
- K. V. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance. *Phys. Rev. Lett.*, 45(6) :494, 1980.
- S. Kopylov, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, and V. Fal'ko. Charge transfer between epitaxial graphene and silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.*, 97(11) :112109, 2010.
- F. Lafont, R. Ribeiro-Palau, Z. Han, A. Cresti, A. Delvallée, A. W. Cummings, S. Roche, V. Bouchiat, S. Ducourtieux, F. Schopfer, and W. Poirier. Anomalous dissipation mechanism and Hall quantization limit in polycrystalline graphene grown by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 90(11) :115422, 2014.
- F. Lafont, R. Ribeiro-Palau, D. Kazazis, A. Michon, O. Couturaud, C. Consejo, T. Chassagne, M. Zielinski, M. Portail, B. Jouault, F. Schopfer, and W. Poirier. Quantum Hall resistance standards from graphene grown by chemical vapour deposition on silicon carbide. *Nat. Commun.*, 6 :6806, 2015.
- P. Landois, T. Wang, A. Nachawaty, M. Bayle, J. M. Decams, W. Desrat, A. A. Zahab, B. Jouault, M. Paillet, and S. Contreras. Low doped monolayer graphene growth on SiC (0001) via sublimation at low argon pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(24), 2017.
- S. Lara Avila, K. Moth Poulsen, R. Yakimova, T. Bjørnholm, V. Fal'ko, A. Tzalenchuk, and S. Kubatkin. Non-Volatile photochemical gating of an epitaxial graphene/polymer heterostructure. *Adv. Mater.*, 23(7) :878, 2011.
- A. Lartsev, T. Yager, T. Bergsten, A. Tzalenchuk, T. J. B. M. Janssen, R. Yakimova, S. Lara Avila, and S. Kubatkin. Tuning carrier density across Dirac point in

- epitaxial graphene on SiC by corona discharge. *Appl. Phys. Lett.*, 105(6) :063106, 2014.
- R. B. Laughlin. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 23(10) :5632, 1981.
- Z. Lenarcic. Landau levels in graphene. Master's thesis, University of Ljubljana, 2010.
- C. Z. Li, G. J. Li, L. X. Wang, L. Zhang, J. M. Zhang, D. Yu, and Z. M. Liao. Two-carrier transport induced Hall anomaly and large tunable magnetoresistance in Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> nanoplates. *ACS Nano*, 10(6) :6020, 2016a.
- Q. Li, E. H. Hwang, and S. Das Sarma. Disorder-induced temperature-dependent transport in graphene : puddles, impurities, activation, and diffusion. *Phys. Rev. B*, 84(11) :115442, 2011.
- 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 L. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932) :1312, 2009.
- X. Li, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition. *Adv. Mater.*, 28(29) :6247, 2016b.
- Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, and P. W. Chiu. Graphene annealing : How clean can it be?. *Nano Letters*, 12(1) :414, 2011.
- T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. Deformation and scattering in graphene over substrate steps. *Phys. Rev. Lett.*, 108(9) :096601, 2012.
- S. Mammadov, J. Ristein, J. Krone, C. Raidel, M. Wanke, V. Wiesmann, F. Speck, and Th. Seyller. Work function of graphene multilayers on SiC (0001). *2D Mater.*, 4(1) :015043, 2017.
- J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. v Smet, K. Von Klitzing, and A. Yacoby. Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. *Nat. Phys.*, 4(2), 2008.
- S. C. Martin, S. Samaddar, B. Sacépé, A. Kimouche, J. Coraux, F. Fuchs, B. Grévin, H. Courtois, and C. B. Winkelmann. Disorder and screening in decoupled graphene on a metallic substrate. *Phys. Rev. B*, 91(4) :041406, 2015.
- P. L. McEuen, A. Szafer, C. A. Richter, B. W. Alphenaar, J. K. Jain, A. D. Stone, R. G. Wheeler, and R. N. Sacks. New resistivity for high-mobility quantum Hall conductors. *Phys. Rev. Lett.*, 64(17) :2062, 1990.
- M. Monteverde, C. Ojeda Aristizabal, R. Weil, K. Bennaceur, M. Ferrier, S. Guéron, C. Glattli, H. Bouchiat, J. N. Fuchs, and D. L. Maslov. Transport and elastic scattering times as probes of the nature of impurity scattering in single-layer and bilayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 104(12) :126801, 2010.

- M. N. Nair, I. Palacio, A. Celis, A. Zobelli, A. Gloter, S. Kubsky, J. P. Turmaud, M. Conrad, C. Berger, W. de Heer, E. H. Conrad, A. Taleb-Ibrahimi, and A. Tejada. Band gap opening induced by the structural periodicity in epitaxial graphene buffer layer. *Nano Lett.*, 17(4) :2681, 2017.
- Z. H. Ni, H. M. Wang, Z. Q. Luo, Y. Y. Wang, T. Yu, Y. H. Wu, and Z. X. Shen. The effect of vacuum annealing on graphene. *J. Raman Spectrosc.*, 41(5) :479, 2010.
- F. Nichele, A. N. Pal, P. Pietsch, Th. Ihn, K. Ensslin, C. Charpentier, and W. Wegscheider. Insulating state and giant nonlocal response in an InAs/GaSb quantum well in the quantum Hall regime. *Phys. Rev. Lett.*, 112(3) :036802, 2014.
- W. Norimatsu and M. Kusunoki. Formation process of graphene on SiC (0001). *Physica E*, 42(4) :691, 2010.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065) :197, 2005a.
- K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102(30) :10451, 2005b.
- K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, Ph. Kim, and A. K. Geim. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817) :1379, 2007.
- T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, A. K. Schmid, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Morphology of graphene thin film growth on SiC (0001). *New J. Phys.*, 10(2) :023034, 2008.
- S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer, and J. Yurkas. Decoupling graphene from SiC (0001) via oxidation. *Phys. Rev. B*, 82(4) :041411, 2010.
- E. Pallecchi, M. Ridene, D. Kazazis, C. Mathieu, F. Schopfer, W. Poirier, D. Maily, and A. Ouerghi. Observation of the quantum Hall effect in epitaxial graphene on SiC (0001) with oxygen adsorption. *Appl. Phys. Lett.*, 100(25) :253109, 2012.
- A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, and R. M. Wallace. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 99(12) :122108, 2011.
- L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R. V. Gorbachev. Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures. *Nat. Phys.*, 7(12) :958, 2011.
- E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy. Thermal properties of graphene : Fundamentals and applications. *MRS Bull.*, 37(12) :1273, 2012.

- J. M. Poumirol, W. Escoffier, A. Kumar, B. Raquet, and M. Goiran. Impact of disorder on the  $\nu = 2$  quantum Hall plateau in graphene. *Phys. Rev. B*, 82(12) : 121401, 2010.
- J. Renard, M. Studer, and J. A. Folk. Origins of nonlocality near the neutrality point in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 112(11) :116601, 2014.
- M. Ribeiro, S. R. Power, S. Roche, L. E. Hueso, and F. Casanova. Scale-invariant large nonlocality in polycrystalline graphene. *Nat. Commun.*, 8(1) :2198, 2017.
- R. Ribeiro Palau, F. Lafont, J. Brun-Picard, D. Kazazis, A. Michon, F. Cheynis, O. Couturaud, C. Consejo, B. Jouault, W. Poirier, and F. Schopfer. Quantum Hall resistance standard in graphene devices under relaxed experimental conditions. *Nat. Nanotechnol.*, 10(11) :965, 2015.
- C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke. Quasi-Free-Standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation. *Phys. Rev. Lett.*, 103(24) :246804, 2009.
- S. Samaddar, I. Yudhistira, S. Adam, H. Courtois, and C. B. Winkelmann. Charge puddles in graphene near the Dirac point. *Phys. Rev. Lett.*, 116(12) :126804, 2016.
- A. Satrapinski, S. Novikov, and N. Lebedeva. Precision quantum Hall resistance measurement on epitaxial graphene device in low magnetic field. *Appl. Phys. Lett.*, 103(17) :173509, 2013.
- F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.*, 6(9) :652, 2007.
- T. Schumann, K. J. Friedland, M. H. Oliveira, A. Tahraoui, J. M. J. Lopes, and H. Riechert. Anisotropic quantum Hall effect in epitaxial graphene on stepped SiC surfaces. *Phys. Rev. B*, 85(23) :235402, 2012.
- T. Shen, J. J. Gu, M. Xu, Y. Q. Wu, M. L. Bolen, M. A. Capano, L. W. Engel, and P. D. Ye. Observation of quantum-Hall effect in gated epitaxial graphene grown on SiC (0001). *Applied Physics Letters*, 95(17) :172105, 2009.
- F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber, and Th. Seyller. The quasi-free-standing nature of graphene on H-saturated SiC (0001). *Appl. Phys. Lett.*, 99(12) :122106, 2011.
- U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, and K. Heinz. SiC surface reconstruction : relevancy of atomic structure for growth technology. *Surf. Rev. Lett.*, 6(06) :1129, 1999.
- W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wysmolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. E. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, and J. M. Baranowski. Graphene epitaxy by chemical vapor deposition on SiC. *Nano Lett.*, 11(4) :1786, 2011.
- J. Sun, Y. Nam, N. Lindvall, M. T. Cole, K. B. K. Teo, Y. Woo Park, and A. Yurgens. Growth mechanism of graphene on platinum : Surface catalysis and carbon segregation. *Appl. Phys. Lett.*, 104(15) :152107, 2014.

- P. Sutter. Epitaxial graphene : How silicon leaves the scene. *Nat. Mater.*, 8(3) :171, 2009.
- Y. W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer, and Ph. Kim. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 99(24) :246803, 2007.
- S. Tanabe, Y. Sekine, H. Kageshima, M. Nagase, and H. Hibino. Half-integer quantum Hall effect in gate-controlled epitaxial graphene devices. *Appl. Phys Express*, 3(7) :075102, 2010.
- N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. Van Wees. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 448(7153) :571, 2007.
- A. Tzalenchuk, S. Lara Avila, A. Kalaboukhov, S. Paolillo, M. Syväjärvi, R. Yakimova, O. Kazakova, T. J. B. M. Janssen, I. V. Fal'ko, and S. Kubatkin. Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 5(3) :186, 2010.
- A. Usher and M. Elliott. Magnetometry of low-dimensional electron and hole systems. *J. Phys. : Condens. Matter*, 21(10) :103202, 2009.
- A. Van Bommel, J. Crombeen, and A. Van Tooren. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surf. Sci.*, 48(2) :463, 1975.
- J. L. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep*, 13(1) :1, 1958.
- D. van Tuan, J. M. Marmolejo Tejada, X. Waintal, B. K. Nikolić, S. O. Valenzuela, and S. Roche. Spin Hall effect and origins of nonlocal resistance in adatom-decorated graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 117(17) :176602, 2016.
- F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. Ngoc Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J. Y. Veillen, C. Berger, E. H. Conrad, and L. Magaud. Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC : effect of the substrate. *Phys. Rev. Lett.*, 99(12) :126805, 2007.
- Ch. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC (0001). *Phys. Rev. B*, 78(24) :245403, 2008.
- Ch. Virojanadara, A. A. Zakharov, R. Yakimova, and L. I. Johansson. Buffer layer free large area bi-layer graphene on SiC (0001). *Surface Science*, 604(2) :L4, 2009.
- Ph. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71(9) :622, 1947.
- Y. Wang, X. Cai, J. Reutt Robey, and M. S. Fuhrer. Neutral-current Hall effects in disordered graphene. *Phys. Rev. B*, 92(16) :161411, 2015.
- S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. R. Osiecki, A. A. Zakharov, R. Yakimova, R. I. G. Uhrberg, and L. I. Johansson. Hydrogen intercalation of graphene grown on 6H-SiC (0001). *Surf. Sci.*, 605(17-18) :1662, 2011.

- P. Wei, W. Bao, Y. Pu, Ch. N. Lau, and J. Shi. Anomalous thermoelectric transport of Dirac particles in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102(16) :166808, 2009.
- M. Wojtaszek. *Graphene : a two type charge carrier system*. PhD thesis, Faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen, 2009.
- J. Xue, J. Sanchez Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo Herrero, and B. J. Leroy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.*, 10(4) :282, 2011.
- T. Yager, A. Lartsev, R. Yakimova, S. Lara Avila, and S. Kubatkin. Wafer-scale homogeneity of transport properties in epitaxial graphene on SiC. *Carbon*, 87(6) : 409, 2015a.
- T. Yager, M. J. Webb, H. Grennberg, R. Yakimova, S. Lara Avila, and S. Kubatkin. High mobility epitaxial graphene devices via aqueous-ozone processing. *Appl. Phys. Lett.*, 106(6) :063503, 2015b.
- R. Yakimova, C. Virojanadara, D. Gogova, M. Syväjärvi, D. Siche, K. Larsson, and L. I. Johansson. Analysis of the formation conditions for large area epitaxial graphene on SiC substrates. In *Materials Science Forum*, 2009.
- W. Yan, O. Txoperena, R. Llopis, H. Dery, L. E. Hueso, and F. Casanova. A two-dimensional spin field effect switch. *Nat. Commun.*, 7 :13372, 2016.
- M. Yang, O. Couturaud, W. Desrat, C. Consejo, D. Kazazis, R. Yakimova, M. Syväjärvi, M. Goiran, J. Béard, P. Frings, M. Pierre, A. Cresti, W. Escoffier, and B. Jouault. Puddle-induced resistance oscillations in the breakdown of the graphene quantum Hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 117(23) :237702, 2016.
- Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S. S. Pei. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.*, 93(11) :113103, 2008.
- W. Zawadzki, A. Raymond, and M. Kubisa. Conduction electrons in acceptor-doped GaAs/GaAlAs heterostructures : a review. *Semicond. Sci. Technol.*, 31(5) :053001, 2016.
- J. Zhang. *Transport Studies of the Electrical, Magnetic and Thermoelectric Properties of Topological Insulator Thin Films*. PhD thesis, 2015.
- Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and Ph. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065) :201, 2005.
- Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M. F. Crommie. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nat. Phys.*, 5(10) :722, 2009.
- Y. M. Zuev, W. Chang, and Ph. Kim. Thermoelectric and magnetothermoelectric transport measurements of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102(9) :096807, 2009.



---

**Author :** Abir NACHAWATY

**Title :** Electronic properties of epitaxial graphene close to charge neutrality point

**Supervisor :** Benoit JOUAULT

**Speciality :** Information, Structures et Systèmes

---

**Laboratory :** Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, Montpellier, F-France.

---

**Abstract :**

Local and nonlocal magnetoresistances measurements on monolayer graphene grown on the silicon face of silicon carbide (SiC) are reported . The purpose of this work is to understand the physical phenomena appearing close to the charge neutrality point in these monolayers. The first issue to overcome was that graphene is generally strongly doped with electrons due to the interaction with the substrate. The control of the Fermi level has been realised using the corona discharge method. The disorder amplitude has been evaluated in these structures by : (i) fitting the resistivity dependence curve of the Hall coefficient obtained at room temperature ; (ii) fitting the temperature dependence of the Hall density for samples that were prepared near the charge neutrality point. All these analyses gave a disorder strength equal to  $(20 \pm 10)$  meV. It is then shown that for samples with low hole doping, the Hall resistance exhibits an ambipolar behavior as a function of the magnetic field. This behavior is accompanied by the appearance of a local maximum in the longitudinal resistance. This behavior is been explained by a charge transfer model between regions of different doping in graphene. Nevertheless, the microscopic origin of these regions is poorly known. Finally, nonlocal measurements carried out on these samples showed the appearance of important nonlocal resistances which in some cases exceed the corresponding longitudinal resistances. The analysis of these results shows that the contribution of spin current and thermal effects on the occurrence of these nonlocal voltages is negligible. In contrast, the experimental data are reproduced quite well by a model based on counter-propagating edge states backscattered by the bulk.

**Keywords :**

Graphene on SiC, disorder, quantum Hall effect, non local measurements, thermoelectric effects.

---

---

**Auteur :** Abir NACHAWATY

**Titre :** Propriétés électroniques du graphène épitaxié proche du point de neutralité de charge

**Directeur de thèse :** Benoit JOUAULT

**Spécialité :** Information, Structures et Systèmes

---

**Laboratoire :** Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, Montpellier, F-France.

---

### **Résumé :**

Des mesures de magnétorésistances locales et nonlocales dans des monocouches de graphène obtenues par sublimation sur la face silicium du carbure de silicium (SiC) sont présentées dans cette thèse. L'objectif est d'étudier les phénomènes physiques qui apparaissent proche de point de neutralité de charge (dopage faible en trous) dans ces monocouches. Or, celles-ci sont généralement fortement dopées en électrons à cause de l'interaction avec la couche d'interface et le substrat. Des dispositifs en forme de barre de Hall encapsulés par une résine sont utilisés. Le contrôle du niveau de Fermi dans ces dispositifs est réalisé en utilisant la méthode de décharge corona. L'amplitude du désordre est évaluée dans ces monocouches de graphène en : (i) ajustant la courbe de résistivité en fonction du coefficient de Hall obtenue à température ambiante ; (ii) ajustant les courbes de dépendance en température de la densité de Hall pour les échantillons proche de point de neutralité de charge. Toutes ces analyses donnent une amplitude du désordre de l'ordre de  $(20 \pm 10)$  meV. Les échantillons préparés avec un faible dopage en trous sont ensuite étudiés en régime d'effet Hall quantique. Les mesures de magnétorésistances montrent que la résistance de Hall présente un comportement ambipolaire en fonction du champ magnétique. Ce comportement coïncide avec l'apparition d'un maximum local dans la résistance longitudinale. Ces résultats sont expliqués via un modèle de transfert de charge entre régions de différents dopages dans le graphène. Néanmoins, l'origine microscopique de ces régions est mal connue. Finalement, des mesures non locales sont effectuées sur ces mêmes échantillons et montrent l'apparition des résistances non locales importantes dont la valeur peut, dans certains cas, dépasser les résistances longitudinales correspondantes. L'analyse de ces résultats montre que la contribution du courant de spin et des effets thermiques dans l'apparition de ces tensions nonlocales est négligeable. Cependant, les données expérimentales sont raisonnablement reproduites par un modèle de conduction basé sur des états de bord rétrodiffusés par le "bulk" isolant.

### **Mots-clefs :**

Graphène sur SiC, désordre, effet Hall quantique, mesures non locales, effets thermoélectriques.

---