



HAL
open science

Accordabilité des composants photoniques à base de structures hybrides graphène/diélectrique adressables par la surface

Jérémy Lhuillier

► **To cite this version:**

Jérémy Lhuillier. Accordabilité des composants photoniques à base de structures hybrides graphène/diélectrique adressables par la surface. Autre. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSEC008 . tel-04296085

HAL Id: tel-04296085

<https://theses.hal.science/tel-04296085>

Submitted on 20 Nov 2023

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.

N° d'ordre NNT : 2022LYSEC008

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de l'École Centrale de Lyon

École Doctorale N°160
Électronique, Électrotechnique et Automatique de l'Université de Lyon

Spécialité de doctorat :
« Électronique, Micro et Nano-électronique, Optique et Laser »

Soutenue publiquement le 18/02/2022, par

Jérémy LHUILLIER

**Accordabilité des composants photoniques à
base de structures hybrides
graphène/diélectrique adressables par la
surface**

Devant le jury composé de :

Julien LUMEAU,	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur, président du jury
Alejandro GIACOMOTTI,	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Maria-Pilar BERNAL,	Directrice de recherche CNRS	Examinatrice
Olivier RENAULT,	Directeur de recherche CEA	Examineur
Xavier LETARTRE,	Directeur de recherche CNRS	Co-directeur de thèse
Christelle MONAT,	Professeure des universités	Co-directrice de thèse
Pedro ROJO-ROMEO,	Maître de conférences	Invité
Sébastien CUEFF,	Chargé de recherche CNRS	Invité

École Centrale de Lyon
Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)
CNRS UMR 5270, 69134 Écullly, France

Remerciements

Mes premiers remerciements sont naturellement adressés à Xavier LETARTRE et Christelle MONAT pour avoir assuré la direction de cette thèse. Vous avez su attiser ma curiosité et m'orienter dans mes recherches tout en me laissant une grande liberté d'action. Si cette dernière a parfois été à double tranchant, elle m'a permis d'explorer de nombreux aspects qui, je crois, font toute l'originalité de cette thèse. Aussi, votre soutien et vos encouragements, particulièrement bienvenus pendant ces longues périodes de travail à distance, sont en grande partie responsables de cet aboutissement. Merci également à mes encadrants Sébastien CUEFF et Pedro ROJO-ROMEO pour leur aide précieuse et leur bienveillance tout au long de cette thèse. Travailler avec vous quatre a été très enrichissant, tant sur le plan scientifique que personnel.

Je remercie Julien LUMEAU et Alejandro GIACOMOTTI d'avoir accepté la lourde fonction de rapporteur et d'avoir mené une lecture approfondie de ce manuscrit, ainsi que Maria-Pilar BERNAL et Oliver RENAULT d'avoir accepté de rejoindre le jury et d'examiner cette thèse. J'ai beaucoup apprécié la pertinence de vos remarques et la richesse de nos discussions. Votre contribution m'a permis de prendre davantage de recul sur l'ensemble des travaux réalisés et, sans doute, d'en apprécier un peu mieux la valeur.

Je remercie ensuite le projet européen GRAPHICS pour le financement de ma thèse ainsi que l'ensemble de ses membres pour leurs contributions scientifiques et techniques. Je remercie particulièrement Malik KEMICHE et Pierre DEMONGODIN, principaux responsables de la bonne ambiance de travail (mais pas que) au sein du projet, Radoslaw MAZURCZYK, pour sa disponibilité et son aide en salle blanche, Ségolène CALLARD, pour les nombreuses conversations scientifiques et culturelles (notamment autour d'un bon repas au CROUS), ou encore Bertrand VILQUIN, pour son talent à nous surprendre sans cesse.

Je tiens également à remercier les chercheuses et chercheurs m'ayant apporté leur aide pour les expériences sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL : Claude BOTELLA et Jean-Baptiste GOURE, pour avoir réalisé les mesures XPS préliminaires ; José PENUÉLAS, Antoine FLEURENCE et Ingrid CAÑERO-INFANTE, pour leur aide au cours de l'élaboration du plan d'expérience ; José AVILA, pour son aide sur la ligne ANTARES ; Geneviève GRENET, pour son aide apportée à l'analyse des résultats et la rédaction du chapitre correspondant ou encore pour le temps consacré à me transmettre les bases de la photoémission et plus encore. Aussi, un grand merci à Pierre, Malik et Christelle d'avoir accepté les astreintes pour surveiller les mesures. J'espère que vous avez apprécié, *a posteriori* au moins, votre expérience au sein de ce « bijou d'ingénierie ».

Je remercie plus généralement les membres de l'équipe i-Lum, du quatrième étage du bâtiment F7, de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon et de l'école Centrale de Lyon ayant contribué d'une manière ou d'une autre au bon déroulement de ma thèse : Hai Son NGUYEN, pour m'avoir transmis son amour des hamiltoniens ; Aziz BENAMROUCHE, pour son aide en TP et plus généralement tous les moyens de caractérisation optique et en champ proche ; Brice DEVIF, pour son aide en TP également mais aussi l'impression des supports de cours et des manuscrits de thèse ; Thérèse MARTIN, pour les nombreuses questions administratives et l'organisation de la vie de l'étage ; Sylvie GONCALVES, pour les autres questions administratives et sa vigilance quant au bon moral

des doctorant·e·s ; Laurent CARREL, pour l'entretien et le dépannage des outils de simulation ainsi que son assistance ; Yann DE ORDEÑANA, pour l'envoi postal des manuscrits ; Raphaël LOPEZ, pour les impressions de poster ; Catherine BOSSER, Lucas OUILLOU et Jules GALIPAUD, pour leur aide aux caractérisations avec les spectromètres Raman de l'ECL. Je souhaiterais également adresser une mention spéciale à Julien PÉZARD, Mihai LAZAR, Bertrand VILQUIN et Pedro ROJO-ROMEO qui m'ont initié au grand art et aux mystères de la micro/nano-fabrication en salle blanche, et plus généralement à la recherche expérimentale, au cours de mon projet de deuxième année à l'ECL. Bertrand et Pedro en particulier, vous resterez le dénominateur commun à la totalité de ma « carrière scientifique », finalement.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à rendre mes conditions de vie, au travail et en dehors, des plus agréables. Un grand merci aux membres de l'emblématique Bétaillère (bureau du personnel non-permanent du quatrième étage du F7) : Pierre, pour son scepticisme légendaire et nos nombreuses pauses au pied du F7 ; Malik, pour son immense force modératrice et l'entretien mutuel de nos Gear Acquisition Syndroms ; Rémi A., pour l'initiation à la récolte de la lavande et sa prédisposition compulsive à analyser l'implantation des cultures de maïs au sommet d'une montagne russe ; Rémi B., pour les *blind tests* à couteaux tirés et les vocalises intempestives ; Berry, pour ses histoires de chasse d'eau et ses traitres soirées cocktails ; Jordan, pour ses punchlines et ses absences méditatives en pleine conversation ; Greta, pour l'enseignement des manières de mettre fin à une conversation téléphonique en italien ; Michele, pour son amour des burgers, entre autres ; mais aussi aux anciens du bureau, Thierry, David et Milan ; ou encore à la nouvelle génération, Panteha, Kokou, Marina et Marko. Merci aux doctorant·e·s du Student Chapter (expérience mitigée mais des plus conviviales) : Eirini, pour son leadership ferme ; Jérémy, pour avoir récupéré le bébé et l'eau du bain ; mais aussi Raphaël, Alberto et Ali. Merci à l'ensemble des collègues qui ont ponctué de leur personnalité mes dernières années à Centrale : Christelle, pour son pragmatisme désabusé ; Pedro, pour sa passion pour la musique minimaliste et le graphisme ; Xavier, pour nos échanges sur l'intérêt de la voiture autonome ou la politique états-unienne ; Sébastien, pour son enthousiasme et son humilité ; Bertrand, pour ses *sit-ins* dans la bêtaillère, souvent avec une brosse à dents dans la bouche ; Ingrid, pour son énergie parfois accablante mais toujours chaleureuse ; Ha My, pour sa personnalité sans filtre ; et plein d'autres encore que je ne saurais citer...

Enfin, je remercie l'ensemble de mon entourage en dehors du labo sans que cette thèse n'aurait sans doute pas abouti. Merci notamment à mes ami·e·s de promo et de Centrale pour leur soutien, à l'ECL ou en dehors, et en particulier : Enora, pour son *coaching* de fin de rédaction ; Nathanaël et Adrien, pour l'organisation du volley à centrale ; Nicolas, pour son organisation des pots et des pauses ; Bruno, pour le mölkky et les soirées techno. Merci à mes ami·e·s de Lyon : Brigitte, Paul, Nathalie et Alban, pour ces nombreuses soirées coinche qui ont considérablement adouci les confinements ; Brigitte encore, pour son *coaching* santé mentale ; Anaïs, pour les longues conversations engagées ; Barbara et Flo, pour les Rock Band endiablés avec Bohemian Rhapsody en boucle ; Loïc et Thaïs, pour les soirées Code Name et les vacances au bord de l'océan. Merci à mes ami·e·s et partenaires de musique : Salsabor, qui m'encouragent dans ma carrière de musicien ; Krill, qui m'encouragent dans ma carrière d'ingénieur du son ; Arizonà, pour votre confiance et votre amour ; Coline, pour nos appels presque hebdomadaires. Merci à toute la bande stéphanoise qui me rend heureux d'être là où je suis. Merci à ma famille pour son soutien inconditionnel et sa curiosité concernant cet étrange microcosme qu'est la recherche académique. Merci finalement à Alexis, témoin « privilégié » de cette expérience et sans doute de nombreuses à venir, pour ses tentatives récurrentes d'organisation de mon travail, sa patience et beaucoup d'autres choses.

À toutes et à tous, ce travail est un peu le vôtre, merci pour tout.

Table des matières

Table des matières	v
Liste des tableaux	ix
Table des figures	xi
Introduction	1
1 Photonique intégrée et graphène	5
1.1 Structures photoniques membranaires adressables par la surface	6
1.1.1 Cristaux photoniques	6
1.1.2 Métasurfaces diélectriques	8
1.1.3 Moyens d'accordabilité des structures photoniques	10
1.2 Le graphène : aspects fondamentaux	11
1.2.1 Propriétés du graphène	13
1.2.1.1 Structure cristalline et dispersion électronique	13
1.2.1.2 Propriétés optiques du graphène	15
1.2.2 Croissance et transfert du graphène	18
1.2.2.1 Aperçu des techniques de croissance	18
1.2.2.2 Synthèse du graphène par CVD	19
1.2.2.3 Transfert du graphène CVD et développements	21
1.3 Contrôle actif de composants photoniques intégrés par le graphène	21
1.3.1 Résonateur hybride en optique guidée sur puce	22
1.3.2 Contrôle actif de cavités à cristaux photoniques	22
1.3.3 Métasurfaces plasmoniques hybrides	25
1.3.4 Enjeux et perspectives pour les composants diélectriques adressables par la surface	27
1.4 Conclusion	28
2 Modélisation des structures photoniques hybrides graphène/diélectrique pour la réalisation de composants accordables	29
2.1 Théorie des modes couplés : généralités et développements pour les structures hybrides	30
2.1.1 Systèmes ouverts de résonateurs diélectriques	31
2.1.2 Intégration du graphène au système ouvert	34
2.2 Effet du graphène sur les systèmes optiques résonants	36
2.2.1 Effet du graphène sur les modes guidés au sein d'une membrane diélectrique	36
2.2.1.1 Simulation de l'indice effectif des modes guidés avec le graphène	36
2.2.1.2 Evaluation des paramètres du graphène en théorie des modes couplés	44
2.2.2 Interaction du graphène avec un système résonant	50

2.2.2.1	Modélisation d'un système à une résonance avec graphène	50
2.2.2.2	Etude expérimentale de l'interaction du graphène avec une résonance guidée en micro-réflexivité	55
2.2.2.3	Modélisation d'un système de deux résonances couplées avec graphène	59
2.2.3	Stratégies d'implémentation du graphène dans les structures photoniques .	65
2.3	Conclusion	66
3	Développements technologiques sur le graphène pour la photonique intégrée	69
3.1	Techniques de caractérisation du graphène	70
3.1.1	Caractérisation topographique	70
3.1.1.1	Microscopie optique	70
3.1.1.2	Microscopie électronique à balayage	71
3.1.1.3	Microscopie à force atomique	72
3.1.2	Spectroscopie Raman	72
3.1.2.1	Principe de la spectroscopie Raman	72
3.1.2.2	Diffusion Raman dans le graphène	75
3.1.2.3	Caractérisation du graphène	76
3.1.3	Spectroscopie de photoélectrons	81
3.1.3.1	Principe de la spectroscopie de photoélectrons	82
3.1.3.2	Application de la spectroscopie de photoélectrons à la caractérisation du graphène	85
3.2	Développement du transfert de graphène	86
3.2.1	Transfert de graphène via PMMA	86
3.2.1.1	Procédé de transfert via PMMA	87
3.2.1.2	Caractérisation des transferts via PMMA avec retrait par voie chimique	89
3.2.1.3	Caractérisation des transferts via PMMA avec retrait par voie thermique	91
3.2.2	Transfert de graphène via PDMS	94
3.2.2.1	Procédé de transfert via PDMS	95
3.2.2.2	Caractérisation des transferts via PDMS	98
3.2.3	Conclusion sur les transferts de graphène	102
3.3	Procédés technologiques sur graphène	105
3.3.1	Dépôt de silicium amorphe	105
3.3.2	Dépôt d'oxyde	107
3.3.3	Dépôt métallique et structuration du graphène	109
3.3.4	Conclusion sur les procédés technologiques sur graphène	113
3.4	Conclusion	113
4	Modulation spatiale de l'absorption du graphène	115
4.1	Transfert de charges entre le graphène et le WO ₃	118
4.1.1	Principe du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie	119
4.1.2	Etude des travaux sur les interfaces MoO ₃ /graphène	120
4.1.3	Estimation du transfert de charges à l'interface graphène/WO ₃	122
4.2	Conception et fabrication des échantillons pour l'étude du transfert de charges . .	123
4.2.1	Dépôt de WO ₃ par pulvérisation cathodique	123
4.2.2	Structuration du WO ₃	125
4.2.3	Procédé de fabrication des échantillons	125
4.3	Spectroscopie de photoélectrons sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré .	127
4.3.1	Mesures non-focalisées sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré . .	130

4.3.1.1	Aperçu des espèces présentes sur l'échantillon : spectre général	130
4.3.1.2	Mesure des niveaux de cœur du carbone (C1s)	131
4.3.1.3	Mesure des niveaux de cœur du tungstène (W4f)	133
4.3.1.4	Calibration des énergies de liaison	133
4.3.2	Spectroscopie de photoélectrons résolue spatialement sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré	137
4.3.2.1	Dépendance spatiale des niveaux de cœur du carbone (C1s)	138
4.3.2.2	Dépendance spatiale du seuil de photoémission	143
4.3.3	Conclusion sur la photoémission	145
4.4	Spectroscopie Raman sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré	145
4.4.1	Caractérisation générale du graphène par spectroscopie Raman	146
4.4.2	Evaluation du dopage et de la déformation du graphène en fonction du matériau support	147
4.5	Bilan sur le transfert de charges et perspectives pour les composants photoniques	150
4.5.1	Conclusion sur le transfert de charges avec WO ₃	150
4.5.2	Transfert de charges à l'interface graphène/oxyde pour la photonique	151
4.6	Conclusion	152
5	Vers la réalisation de composants laser hybrides à angle d'émission commutable	155
5.1	Membranes photoniques à brisure de symétrie verticale	155
5.2	Etude théorique de structures laser à angle d'émission commutable	158
5.2.1	Simulation de la membrane à brisure de symétrie verticale avec dispersion en W	158
5.2.2	Effet de l'intégration du graphène sur la dispersion en W	164
5.2.3	Perspectives d'optimisation de la structure	167
5.3	Travaux expérimentaux préliminaires	169
5.3.1	Fabrication du composant avec graphène au dessus de la structure	169
5.3.2	Fabrication du composant avec graphène au centre de la structure	171
5.3.3	Points technologiques bloquants et perspectives de fabrication	173
5.4	Conclusion	175
	Conclusion et perspectives	177
A	Théorie des modes couplés : développement des équations	181
A.1	Couplages au sein d'un système isolé	181
A.2	Energie du système	182
A.2.1	Système isolé	182
A.2.2	Système ouvert	183
A.3	Matrice de diffusion	184
A.3.1	Relations de conservation et de symétrie	184
A.3.2	Cas d'un système sans perte	185
A.3.3	Cas de faibles pertes	186
A.4	Systèmes à un port	187
A.5	Systèmes symétriques à deux ports	188
A.5.1	Application à une résonance	189
B	Système non-hermitien à deux niveaux	191
B.1	Diagonalisation de l'hamiltonien 2x2	191
B.1.1	Formulation avec les matrices de Pauli	191
B.1.2	Valeurs propres	193
B.1.3	Vecteurs propres	193
B.1.4	Matrice de passage	194

B.2	Cas particulier des points exceptionnels	195
C	Membranes à cristaux photoniques 1D double période pour la caractérisation du graphène	197
C.1	Simulation des dispositifs	197
C.2	Caractérisation des dispositifs	200
C.3	Limites des designs actuels	202
D	Modélisation du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie	205
D.1	Modélisation à partir d'un graphène intrinsèque	205
D.2	Effet du dopage initial du graphène	207
E	ANTARES : proposition de plan d'expérience	209
E.1	Background	209
E.2	Objectives	210
E.3	Experimental method	211
E.4	Expected results	212
E.5	Justification of the beamline request	212
F	Caractérisation nano-XPS des structures de WO₃ sur SiO₂/si	215
F.1	Niveaux W4f résolus spatialement	215
F.2	Bandes de valence résolues spatialement	218
F.3	Seuil de photoémission résolu spatialement	220
F.4	Comparaison des mesures sur structures WO ₃ avec et sans graphène	222
G	Modélisation de la réflectivité d'une membrane photonique à brisure de symétrie verticale	223
G.1	Modélisation du fond continu	223
G.2	Modélisation du couplage aux ports d'interaction	225
H	BIC de Friedrich-Wintgen : développement des équations	227
H.1	Origine des BICs FW	227
H.1.1	Condition nécessaire à l'apparition d'un BIC FW	227
H.1.2	Condition suffisante à l'apparition d'un BIC FW	228
H.1.3	Exemple de création d'un BIC FW	230
H.2	Effet du graphène sur les BICs FW	231
H.2.1	Absorption dans la structure présentant un BIC FW	231
H.2.2	Gain dans la structure présentant un BIC FW	232
H.2.3	Discriminant nul en présence d'absorption et de gain	233
H.2.3.1	Première condition d'annulation du discriminant	235
H.2.3.2	Seconde condition d'annulation du discriminant	236
H.2.3.3	Exemple d'implémentation d'un BIC FW contrôlable avec l'absorption et le gain	237
	Bibliographie	241

Liste des tableaux

1.1	Résumé des propriétés optiques du graphène et lien avec des application de composant photonique.	18
2.1	Résumé des indices effectifs des deux premiers modes guidés à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ pour les différentes membranes simulées. Les valeurs max et min des différents paramètres sont indiquées pour un potentiel chimique du graphène variant de 0,2 eV à 0,6 eV. Les paramètres Δ sont quant à eux calculés à l'aide de la relation max-min/max.	43
2.2	Detuning statique induit par le graphène à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ par rapport au cas sans graphène. Ce detuning relatif est calculé à partir des indices effectifs du mode fondamental et du mode d'ordre supérieur de la membrane de silicium de 440nm d'épaisseur pour les deux positions du graphène et pour un potentiel chimique du graphène de 0,2 eV.	47
3.1	Résumé des caractérisations optiques du graphène intégré sur des guides SiN, tirés des travaux de Pierre Demongodin [182]. Les pertes de propagation du mode guidé, mesurées pour des guides hybrides graphène/Si ₃ N ₄ sondés aux longueurs d'onde télécom (1,55 μm), ainsi que la présence éventuelle d'absorption saturable du graphène, révélée par ces mesures, sont indiquées en fonction de la méthode de transfert de graphène utilisée.	104
4.1	Grandeurs caractéristiques du transfert de charges à l'interface MoO ₃ /graphène. .	121
4.2	Paramètres du dépôt de WO ₃ par pulvérisation cathodique et du recuit.	124
4.3	Résumé des mesures réalisées en spectroscopie de photoélectrons sur l'échantillon de graphène sur structures de WO ₃ sur SiO ₂ /Si et la référence sans graphène. La colonne "ZP" (pour Zone Plate) fait référence à la focalisation du faisceau incident. .	129
4.4	Caractéristiques des composantes du pic C1s mesuré sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré sans focalisation du faisceau incident.	132
4.5	Paramètres des composantes du spectre W4f mesuré sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré sans focalisation du faisceau incident.	134
4.6	Energie cinétique des photoélectrons associés aux niveaux de cœur pour les différentes excitations et énergies de liaisons associées.	137
4.7	Caractéristiques des composantes du pic C1s du graphène sur SiO ₂ et sur WO ₃ , moyennées sur les différentes périodes, tirées de la déconvolution des spectres avec focalisation du faisceau incident à 350 eV.	142
5.1	Paramètres optimisés pour la modélisation du fond continu des spectres de réflectivité simulés en RCWA.	163
5.2	Paramètres optimisés pour la modélisation de la réflectivité du système.	163
5.3	Paramètres optimisés pour la modélisation de la réflectivité du système.	166

A.1	Relations entre les matrices de la théorie des modes couplés imposées par la symétrie par renversement du temps, la conservation de l'énergie et la réciprocity de Lorentz	184
C.1	Paramètres géométriques des cristaux photoniques 1D à double périodes.	199
C.2	Longueur d'onde et facteur de qualité des résonances pour les différents designs.	200
F.1	Paramètres de la déconvolution des spectres W4f sur structures de WO ₃ pour les échantillons avec et sans graphène.	218

Table des figures

1.1	Cristaux photoniques membranaires et diagrammes de bandes estimés à partir de la dispersion d'un mode guidé dans la membrane.	7
1.2	Exemple d'une métasurface diélectrique permettant de focaliser un faisceau à 550nm.	9
1.3	Résonateurs de Mie et stratégies de contrôle du couplage au continuum.	10
1.4	Exemples de méthodes d'accordabilité des composants photoniques adressables par la surface.	11
1.5	Structure cristalline du graphène et lien avec les autres formes de carbone sp^2	12
1.6	Plages spectrales d'intérêt pour les applications photoniques des matériaux 2D.	13
1.7	Structure cristalline, zone de Brillouin et dispersion électronique du graphène.	14
1.8	Représentation des états occupés en fonction du dopage autour du point de Dirac du graphène.	15
1.9	Conductivité surfacique du graphène aux fréquences optiques en fonction du potentiel chimique.	16
1.10	Représentation de l'absorption saturable associée aux transitions interbandes et à la dynamique des porteurs photo-excités.	17
1.11	Aperçu des différentes méthodes de synthèse du graphène en fonction des applications.	19
1.12	Croissance CVD du graphène sur Cu.	20
1.13	Modulateur électro-optique à base de graphène en optique guidée intégrée.	23
1.14	Exemples d'intégration du graphène à des cavités à cristaux photoniques.	24
1.15	Exemples d'intégration du graphène à des métasurfaces plasmoniques.	26
2.1	Représentation en théorie des modes couplés d'un système ouvert de n résonateurs couplés à m ports d'interaction.	33
2.2	Représentation en théorie des modes couplés d'un système de n résonateurs en interaction avec le graphène, ouvert sur m ports d'interaction.	35
2.3	Schéma de la membrane de silicium et de l'intégration du graphène pour la simulation des modes guidés.	37
2.4	Profil du champ électrique et indice effectif en fonction de la longueur d'onde pour les deux modes guidés simulés dans la membrane de silicium	38
2.5	Indice effectif des deux modes guidés dans la membrane de silicium avec le graphène intégré sur le dessus	39
2.6	Indice effectif des deux modes guidés dans la membrane de silicium avec le graphène intégré en son centre	41
2.7	Profils de champ des deux modes guidés dans la membrane pour les deux positions du graphène	42
2.8	Taux de pertes induites par le graphène en fonction de la longueur d'onde	45
2.9	Detuning modulable induit par le graphène en fonction de la longueur d'onde	48
2.10	Taux de pertes et detuning modulable induit par le graphène en fonction du potentiel chimique	49

2.11	Couplages, réflectivité et déphasage à la réflexion pour un système à un résonateur et un port avec graphène.	51
2.12	Couplages, réflectivité, déphasage à la réflexion et absorption pour un système à un résonateur et deux ports avec graphène.	53
2.13	Paramètres géométriques de la membrane à cristaux photoniques et procédé de fabrication à partir de SOI 220 nm.	55
2.14	Images en microscopie optique de l'échantillon fabriqué, après transfert de graphène.	56
2.15	Schéma du montage expérimental de caractérisation optique en micro-réflectivité.	57
2.16	Spectres de réflectivité en régime linéaire des structures hybrides, avant et après transfert de graphène sur des cristaux photoniques avec différents paramètres géométriques.	58
2.17	Réflectivité du dispositif 2-c avec graphène en fonction de la puissance pic incidente à 1547 nm, normalisée par la réflectivité obtenue à la puissance maximale.	59
2.18	Effet du contraste de pertes induites par le graphène sur les pulsations propres du système de deux résonateurs couplés traité dans le cadre de la symétrie \mathcal{PT}	61
2.19	Effet du taux couplage <i>via</i> le continuum et du contraste de pertes induites par le graphène sur les pulsations propres du système de deux résonateurs couplés.	63
2.20	Réflectivité du système couplé en fonction du contraste de pertes induites par le graphène en présence d'un et deux ports d'interaction	64
2.21	Stratégies d'intégration du graphène pour induire des pertes par absorption différenciées sur deux modes distincts.	66
3.1	Caractérisation topographique du graphène en microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique	73
3.2	Processus de diffusion Raman et spectre associé.	74
3.3	Résumé des caractéristiques de la diffusion Raman dans le graphène.	77
3.4	Spectres Raman du graphène et de différents matériaux voisins.	79
3.5	Principe de l'évaluation du dopage et de la contrainte dans le graphène en spectroscopie Raman.	80
3.6	Alignement des niveaux d'énergie entre l'échantillon et le spectromètre.	84
3.7	Spectres XPS du PMMA et de résidus de PMMA sur graphène.	85
3.8	Schéma du procédé de transfert par PMMA.	87
3.9	Images de microscopie optique montrant les transferts de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ (à gauche) et $\text{SiO}_2(90\text{ nm})/\text{Si}$ (à droite) réalisés avec retrait du PMMA dans l'acétone.	88
3.10	Spectres XPS réalisés sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PMMA avec retrait par voie chimique avant et après recuit dans la chambre de préparation de l'XPS.	89
3.11	Spectres Raman réalisés avec une excitation de 532 nm sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PMMA avec retrait par voie chimique avant et après recuit dans la chambre de préparation de l'XPS. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	90
3.12	Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PMMA avec retrait par voie chimique avant et après recuit dans la chambre de préparation de l'XPS.	91

3.13	Comparaison des spectres Raman réalisés avec une excitation à 532 nm sur les transferts de graphène via PMMA avec retrait du polymère par voie chimique suivi d'un recuit (tiré de la figure 3.11) et par voie thermique. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	92
3.14	Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur les transferts de graphène avec retrait du PMMA par voie chimique suivi d'un recuit (figure 3.12) et thermique. Le point associé au retrait thermique N ₂ est, sur la figure de droite, en dehors du cadre.	93
3.15	Schéma du procédé final de transfert de graphène par PDMS. Les étapes ayant fait l'objet d'optimisations pour ces travaux sont encadrées sur la figure.	94
3.16	Images de microscopie optique montrant les transferts de graphène sur SiO ₂ /Si obtenus à l'aide du procédé via PDMS initial pour des gravures du cuivre réalisées à différentes dilutions : pas de dilution à gauche, dilution à 1:2 dans l'EDI à droite.	95
3.17	Images de microscopie optique montrant les transferts de graphène sur SiO ₂ /Si obtenus via PDMS traité par exposition à l'UV/O ₃ pendant 30 min et mis en contact avec le graphène/Cu dans le wafer bonder à 60 °C (à gauche) et 90 °C (à droite).	97
3.18	Spectres XPS réalisés sur le transfert de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si à l'aide du procédé via PDMS initial.	98
3.19	Spectres Raman réalisés avec une excitation à 532 nm sur les transferts de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si via PDMS avec et sans traitement UV/O ₃ du PDMS. Après traitement du PDMS, la mise en contact avec le graphène/Cu est réalisée dans le wafer bonder à 60 °C. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	99
3.20	Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur les transferts de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si via PDMS avec et sans traitement de surface du PDMS.	100
3.21	Spectres Raman réalisés sur les transferts de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si via PDMS avec exposition UV/O ₃ de l'empilement graphène/SiO ₂ /Si (après transfert), graphène/PDMS (après mise en contact du graphène avec le PDMS) et PDMS/graphène/SiO ₂ /Si (avant retrait du PDMS). Les spectres sont réalisés avec une excitation à 532 nm pour les échantillons avec exposition UV/O ₃ après transfert et après mise en contact du PDMS avec le graphène/CU, et à 633 nm pour l'exposition avant retrait du PDMS. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	101
3.22	Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur les transferts de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si via PDMS avec exposition UV/O ₃ à différentes étapes du procédé.	102
3.23	Spectres Raman réalisés avec une excitation de 532 nm sur des échantillons de graphène/SiO ₂ (300 nm) après dépôt de silicium amorphe par PECVD et EBPVD comparés à un spectre de référence sur un échantillon sans dépôt. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	106

3.24	Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman du graphène après dépôt de silicium amorphe par rapport au spectre d'un échantillon référence de graphène sans dépôt.	107
3.25	Spectres Raman réalisés avec une excitation de 532 nm sur un transfert de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si via PDMS avant et après dépôt de WO ₃ . Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	108
3.26	Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres Raman du graphène avant et après dépôt de WO ₃ . Un seul point a été mesuré après dépôt. . .	109
3.27	Image au microscope optique du transfert de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si après dépôt d'aluminium et lithographie UV.	110
3.28	Image au microscope optique du transfert de graphène sur SiO ₂ (300 nm)/Si après gravure plasma O ₂ et retrait de l'aluminium.	111
3.29	Spectres Raman réalisés avec une excitation à 532 nm sur un échantillon de graphène sur SiO ₂ /Si après dépôt puis gravure humide de l'aluminium (après développement) et après gravure plasma et gravure humide de l'aluminium (après gravure). Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.	112
4.1	Illustration du contrôle électrique d'une membrane à cristaux photoniques 1D intégrant du graphène.	116
4.2	Exemples d'implémentation de la modulation spatiale du niveau de Fermi dans le graphène.	117
4.3	Schéma du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie.	119
4.4	Grandeurs énergétiques caractéristiques du graphène, MoO ₃ et WO ₃ , ainsi que de l'interface graphène/WO ₃ dû au transfert de charges.	123
4.5	Représentation des motifs inscrits sur le masque de lithographie UV pour la fabrication des structures WO ₃	126
4.6	Schéma du procédé de fabrication des échantillons de graphène sur WO ₃ structuré.	127
4.7	Schéma du montage expérimental de la ligne ANTARES avec focalisation du faisceau incident (a) et principe de fonctionnement de la résolution angulaire (b). .	128
4.8	Spectre général de l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ pour une excitation de 800 eV en l'absence de focalisation.	130
4.9	Décomposition du spectre C1s de l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ pour une excitation de 350 eV en l'absence de focalisation.	131
4.10	Décomposition du spectre W4f de l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré pour une excitation de 350 eV en l'absence de focalisation.	133
4.11	Spectre de la bande de valence de l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ pour une excitation à 100eV.	135
4.12	Illustration de l'effet de la rugosité du substrat sur la dépendance angulaire de la photoémission dans le graphène.	135
4.13	Spectres W4f et C1s réalisés sur l'échantillon de graphène sur WO ₃ mesurés pour différentes énergies d'excitation.	136
4.14	Cartographie des spectres C1s à 350eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃	139
4.15	Décomposition des spectres C1s intégrés sur SiO ₂ et WO ₃ réalisés à 350 eV pour différentes périodes de structuration.	141
4.16	Cartographie de spectres au voisinage du seuil de photoémission réalisée à 220eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃	143

4.17	Spectres du seuil de photoémission réalisés avec focalisation du faisceau à 220eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃	144
4.18	Spectres Raman réalisés sur graphène/SiO ₂ et graphène/WO ₃ en deux points de l'échantillon de graphène sur WO ₃ structuré.	146
4.19	Cartographie Raman du graphène sur structures de WO ₃ sur SiO ₂ /Si.	148
4.20	Séparation de la contrainte et du dopage à l'aide de la position et de la largeur des pics Raman tirés de la cartographie.	148
5.1	Types de membranes photoniques à brisure de symétrie verticale.	156
5.2	Dispersion photoniques obtenues à l'aide d'une membrane photonique en peigne.	157
5.3	Schéma de la structure étudiée et présentation des différents paramètres géométriques, leur valeur et les indices de réfraction utilisés.	158
5.4	Diagramme de réflectivité de la structure simulée en RCWA et illustration des couplages à l'origine de la dispersion.	159
5.5	Diagramme de réflectivité de la bande C, spectres de réflectivité et cartographies du champ E _y aux deux extrema locaux de la bande, simulés en RCWA.	160
5.6	Schéma du modèle de la théorie des modes couplés montrant les couplages au sein de la structure à brisure de symétrie verticale.	161
5.7	Modélisation du fond continu des spectres de réflectivité de la structure.	162
5.8	Modélisation des résonances des spectres de réflectivité de la structure.	163
5.9	Schéma de la structure avec intégration du graphène sur le dessus (à gauche) et au centre (à droite).	164
5.10	Diagrammes de réflectivité et d'absorption de la structure intégrant du graphène, simulés en RCWA.	165
5.11	Modélisation des spectres de réflectivité de la structure intégrant du graphène.	166
5.12	Profil vertical du champ E _y de la résonance pour les deux angles d'incidence.	168
5.13	Procédé de fabrication du dispositif avec graphène sur le dessus de la structure.	170
5.14	Images optiques de l'échantillon B138 après développement de la lithographie électronique.	171
5.15	Réflectivité de Fourier d'un dispositif de l'échantillon B138 après gravure de la couche de silicium amorphe et comparaison avec la réflectivité simulée en RCWA.	172
5.16	Photoluminescence de Fourier d'un dispositif de l'échantillon B138 après gravure de la couche de silicium amorphe montrant la dispersion en W.	172
5.17	Image optique de l'échantillon B138 à l'issue de la gravure du reste de HSQ.	173
5.18	Procédé de fabrication du dispositif avec graphène au centre de la structure.	174
5.19	Images optiques de l'échantillon B139 aux différentes étapes du procédé de fabrication visant l'intégration du graphène au centre de la structure photonique.	174
C.1	Simulation des spectres de réflectivité en incidence normale et polarisation TE.	198
C.2	Spectres de réflectivité des dispositifs de l'échantillon GB1D09 mesurés en incidence normale et polarisation TE, comparés aux simulations prenant en compte les épaisseurs mesurées par ellipsométrie.	201
C.3	Spectres de réflectivité des dispositifs 4-2 et 4-3 de l'échantillon GB1D09 mesurés en incidence normale et polarisation TE après gravure BOE, comparés aux spectres avant gravure.	202
C.4	Spectres de réflectivité en différents points des dispositifs 4-2 et 4-3 de l'échantillon GB1D09 mesurés en incidence normale et polarisation TE après gravure BOE.	203
C.5	Diagramme de réflectivité du dispositif 4-3 simulé en RCWA.	204
D.1	Evolution de la densité de charges $\rho(z)$, du champ électrique $E(z)$, du potentiel $V(z)$ et de l'énergie $eV(z)$ dans la zone de charge d'espace de l'oxyde.	206

E.1	Raman spectrum of our CVD-graphene transferred on a homogeneous SiO ₂ /Si substrate. The intensity ratio between the G and 2D peaks as well as the normalization by the intensity of the G peak from HOPG reference both indicate the graphene is monolayer. Moreover, the defect density appears quite low as the D peak is very weak.	213
E.2	XPS spectra of our CVD-graphene transferred on a homogeneous SiO ₂ /Si substrate, before and after thermal annealing in vacuum. Before the annealing, the C peak indicates polymer residues are still present on the surface while after annealing the C peak is representative of graphene.	213
E.3	Electronic band edges and work functions of different metal oxides with the region of interest comprising MoO ₃ and WO ₃ enlightened, adapted from ref [191].	214
E.4	Structure of our samples: a) CVD-graphene transferred on a patterned high work function oxide on a SiO ₂ /Si substrate with b) electrodes implemented in a back-gate transistor architecture.	214
E.5	Structure of the <i>in operando</i> sample holder as provided by the beamline ANTARES.	214
F.1	Linescans W4f à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ (Gr/WO ₃) et la référence de WO ₃ structuré sans graphène. Les balayages sont effectués sur une période de 40 µm et les spectres présentés correspondent à l'intégration sur WO ₃ et sur SiO ₂	216
F.2	Linescans W4f à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ et la référence de WO ₃ structuré. Les balayages sont effectués sur une période de 40 µm et les spectres présentés correspondent à l'intégration sur WO ₃ et sur SiO ₂	216
F.3	Déconvolution des spectres intégrés sur WO ₃ tirés des balayages à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ et la référence de WO ₃ structuré.	217
F.4	Spectres des bandes de valence réalisées avec focalisation du faisceau à 100 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO ₃ et sur la référence. Les bords de bande sont marqués par les segments verts.	219
F.5	Cartographie des spectres au voisinage du seuil de photoémission réalisée à 220 eV sur l'échantillon référence de WO ₃ structuré et intégration des spectres sur WO ₃ et sur SiO ₂	220
F.6	Spectres du seuil de photoémission réalisés avec focalisation du faisceau à 220 eV sur l'échantillon référence de WO ₃ structuré avec une tension appliquée sur l'échantillon de -10 V. Les énergies de coupure sont marquées par les tangentes vertes.	221
F.7	Alignement des niveaux d'énergies dans les zones SiO ₂ et WO ₃ des deux échantillons par rapport à un niveau de référence (spectromètre).	222
H.1	Dispersion des pulsations propres en fonction du paramètre k (impulsion) dans le cas d'un système sans couplage, d'un système couplé fermé et d'un système couplé ouvert menant à l'apparition d'un BIC FW (point rouge).	230
H.2	Valeur du discriminant pour les paramètres η_1 et η_2 avec $\gamma_1 = 3$, $\gamma_2 = 2$ et $\kappa = 4$. La partie grisée représente les cas où l'énergie totale du système croit exponentiellement.	234
H.3	Paramètres d'un système actif de deux résonances couplées permettant d'obtenir un BIC FW en vérifiant la première équation d'annulation du discriminant. Les paramètres sont montrés en considérant que les résonances présentent des dispersions linéaires avec des vitesses de groupe opposées.	239

Introduction

La grande variété de structures photoniques existantes permet aujourd'hui la réalisation de nombreuses fonctions optiques compactes et intégrées sur puce, communiquant avec l'espace libre du visible au moyen-infrarouge et fabriquées en exploitant les procédés développés pour la microélectronique. Les cristaux photoniques membranaires réalisés dans des matériaux diélectriques, en premier lieu, ont permis de façonner la réponse spectrale et angulaire de la réflexion/transmission – pour des structures passives – ainsi que de l'émission – pour des structures actives –, aboutissant à différentes fonctionnalités telles que du filtrage spectral résonant à grand facteur de qualité, des réflecteurs à large plage angulaire ou encore des lasers à diagramme d'émission contrôlé. Plus récemment, le développement des métasurfaces diélectriques a permis, quant à lui, d'obtenir un contrôle spatial – à la surface des composants – de l'amplitude et de la phase en réflexion/transmission, aboutissant, par exemple, à la réalisation de lentilles ou de lames quart d'onde à l'aide de structures d'épaisseur inférieure à la longueur d'onde. Ces structures optiques planaires sont notamment appelées à remplacer leurs homologues 3D pour certaines applications.

Ces dispositifs optiques s'avèrent particulièrement intéressants pour la miniaturisation des systèmes d'imagerie, de visualisation ou de communication sans fil, intégrés à des systèmes intelligents. Leur faible encombrement, d'une part, permet d'atteindre des densités d'intégration plus élevées et les procédés de fabrication mis en jeu, d'autre part, rendent l'interfaçage électronique plus aisé. Certaines limitations à l'intégration de ces structures photoniques apparaissent néanmoins. De nombreuses applications comme le LIDAR, la focalisation sur capteur CMOS ou la transmission de données, nécessitent ou peuvent tirer parti d'un contrôle dynamique de la réponse optique. Pourtant, la fonction réalisée par une structure photonique diélectrique est généralement fixée à l'étape de fabrication et son fonctionnement reste statique. Parvenir à un contrôle actif de ces composants représente un enjeu primordial.

Plusieurs technologies d'accordabilité – micro-systèmes électro-mécaniques et systèmes électro-optiques, exploitant des cristaux liquides ou des polymères, par exemple – sont actuellement disponibles et ont été développées pour offrir une certaine agilité aux structures photoniques diélectriques. Ces avancées ont permis la réalisation de composants dont la réponse optique en intensité, angulaire ou spectrale peut être modulée de manière dynamique par un signal de

contrôle (électrique ou optique). Si ces technologies s'avèrent bien adaptées à certaines applications – les cristaux liquides pour les écrans par exemple – elles demeurent particulièrement limitées pour les applications ultra-rapides en raison du temps de réponse relativement long – proche de la milliseconde – associé aux mécanismes physiques sous-jacents exploités dans ces approches. Les développements récents liés aux matériaux bidimensionnels, qui possèdent des propriétés remarquables et facilement modifiables, offrent potentiellement de nouveaux leviers d'accordabilité dans les structures photoniques. Leur morphologie 2D les rend particulièrement attractifs à une intégration dans les technologies photoniques planaires existantes. Parmi ces nouveaux matériaux, le graphène, feuillet bidimensionnel de carbone, est sans doute le plus mature. Sa structure électronique particulière le rend pertinent pour une large gamme de longueurs d'onde. Surtout, ses propriétés optiques peuvent être modulées de manière significative et avec un temps de réponse extrêmement court – inférieur à la picoseconde – par voie optique ou électrique. Cette réponse peut être implémentée dans des architectures photoniques pour réaliser des composants hybrides semiconducteurs/graphène dont les propriétés peuvent être accordées ou modulées de manière ultra-rapide.

En premier lieu, la dispersion électronique du graphène en fait un semiconducteur à gap nul – ou semimétal – qui possède donc une réponse optique sur une très large bande du spectre électromagnétique, du visible aux THz. Sa dispersion électronique, linéaire sur une grande plage d'énergies, implique également des mobilités de porteurs très élevées, propices à un contrôle électrique ultra-rapide. Finalement, la dépendance de sa réponse optique – absorption en particulier – vis-à-vis de sa densité de charges en fait un bon candidat pour réaliser des composants électro-optiques ou tout-optiques. Un certain nombre de démonstrations en optique guidée ou intégrée de composants hybrides graphène/diélectrique – modulateurs, commutateurs... – permettant d'obtenir une modulation électro-optique à haute fréquence confirme par ailleurs l'intérêt de ce matériau. Toutefois, peu de démonstrations expérimentales impliquant des structures hybrides adressables par la surface et opérant dans le proche infrarouge – ou à plus petite longueur d'onde – ont été publiées dans la littérature.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre du projet européen GRAPHICS, vise à exploiter et implémenter les propriétés modulables du graphène – principalement son absorption – dans des architectures hybrides graphène/diélectriques opérant dans le proche infrarouge dans le but de réaliser des composants hybrides adressables par la surface avec une réponse angulaire ou spectrale accordable.

Le chapitre 1 est consacré à un état de l'art des composants photoniques hybrides, à base de graphène, intégrés sur puce. Les propriétés générales des structures considérées pour cette thèse sont tout d'abord présentées. Les aspects fondamentaux du graphène – propriétés électroniques et optiques, ainsi que les principales techniques de synthèse – sont ensuite exposés puis certains exemples de dispositifs photoniques hybrides contrôlables activement sont discutés.

Le chapitre 2 est consacré au développement d'un modèle générique de composant hybride graphène/diélectrique adressable par la surface, dans le cadre de la théorie des modes couplés. Les paramètres caractéristiques du système sont d'abord présentés et la modification de ces paramètres, en présence du graphène, est estimée à l'aide de simulations numériques. Le modèle est ensuite appliqué à un système à une résonance puis à deux résonances couplées pour y étudier les voies d'accordabilité permises, potentiellement, par le graphène. Les paramètres permettant de maximiser l'influence du graphène sur la réponse optique du système sont dans les deux cas identifiés et des stratégies d'implémentation du modèle dans des architectures photoniques accordables sont proposées.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude expérimentale de l'influence des différents procédés technologiques impliqués dans les architectures proposées sur les qualités structurales et chimiques du graphène. Les techniques de caractérisation utilisées pour ces travaux sont tout d'abord exposées. Certaines voies technologiques de transfert de graphène, via PMMA et PDMS, sont ensuite qualifiées à l'aide des différentes techniques de caractérisation ainsi que l'effet de certains procédés de fabrication des structures photoniques sur le graphène. Finalement, l'ensemble des procédés, étudiés dans nos travaux, compatibles avec le graphène sont résumés.

Le chapitre 4 est consacré à la caractérisation expérimentale de la modulation spatiale de l'absorption du graphène obtenu par transfert de charges avec des structures de WO_3 . Un modèle électrostatique du transfert de charges est d'abord proposé puis la conception et la fabrication des structures étudiées expérimentalement sont détaillées. Les résultats de caractérisation par nano-XPS – ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL – et par spectroscopie Raman sont ensuite exposés pour quantifier le transfert de charges entre le graphène et le WO_3 . Les conséquences de la modulation spatiale des propriétés optiques du graphène ainsi accessible sont discutées pour la réalisation de composants photoniques accordables.

Le chapitre 5 est finalement consacré à la proposition d'une architecture hybride de composant laser, exploitant une membrane à cristaux photoniques à brisure de symétrie verticale, pour obtenir une commutation active de l'angle d'émission laser sous l'effet du contrôle de l'absorption du graphène. Le dispositif proposé et son fonctionnement sont d'abord présentés via des simulations, puis des travaux expérimentaux préliminaires sont exposés, ouvrant la voie à la réalisation de ces composants lasers hybrides accordables angulairement.

Chapitre 1

Photonique intégrée et graphène

Les dernières décennies ont vu l'émergence de différentes classes de composants photoniques diélectriques intégrés sur puce permettant de réaliser de nombreuses fonctions communiquant avec l'espace libre pour une grande variété d'applications. Toutefois, la fonction réalisée, déterminée par la géométrie de la structure et le choix des matériaux, est généralement fixée à l'étape de la fabrication et les possibilités de contrôle actif demeurent limitées. Certaines applications telles que les télécommunications ou encore les capteurs pour les systèmes autonomes nécessitent pourtant des composants compacts accordables dynamiquement, motivant ainsi la recherche de moyens pour implémenter ces fonctions optiques agiles [1].

Parallèlement à l'émergence de ces structures optiques, un grand nombre de travaux suggère que le graphène pourrait jouer un rôle important dans le développement de composants photoniques contrôlables activement – en particulier pour les applications ultra-rapides – notamment du fait de son absorption contrôlable électriquement et optiquement, ainsi que de ses propriétés non-linéaires et plasmoniques. Par ailleurs, de nombreux développements ont été réalisés sur la croissance de ce matériau bidimensionnel et son transfert sur des structures optiques. Une grande variété de composants photoniques sur puce intégrant du graphène et fonctionnant en optique guidée ou communiquant avec l'espace libre, ont ainsi pu être réalisés.

Ce chapitre exposera en première partie un état de l'art des composants photoniques adressables par la surface, tels que ciblés dans ce travail de thèse. Nous nous limiterons ici à l'étude de cristaux photoniques et de métasurfaces diélectriques en présentant certaines généralités sur leur principe de fonctionnement et des exemples de structures réalisées expérimentalement. Le contrôle du couplage avec le continuum de radiation dans ces structures sera également discuté et un aperçu des technologies d'accordabilité disponibles pour les composants photoniques sera finalement présenté. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée, en premier lieu, à la présentation générale des propriétés électroniques et optiques du graphène. En particulier, les processus d'absorption de la lumière et leur dépendance vis-à-vis du potentiel chimique du

graphène seront discutés. Un aperçu des principales techniques de croissance du graphène sera ensuite exposé et la synthèse par CVD sera plus amplement détaillée. La troisième partie sera finalement consacrée à la présentation de certains exemples de contrôle actif de composants photoniques résonants permis par le graphène puis les différents enjeux et perspectives de ce matériau pour les composants diélectriques adressables par la surface seront exposés.

1.1 Structures photoniques membranaires adressables par la surface

Cette section est consacrée à la présentation de certains aspects généraux des structures photoniques membranaires considérées dans cette thèse avec, dans un premier temps, les cristaux photoniques, puis, les métasurfaces diélectriques. Pour ces deux familles de structures, certaines stratégies de contrôle du couplage des résonances au continuum, offrant un moyen de communication avec l'espace libre, seront exposées. Finalement, un aperçu de diverses technologies d'accordabilité de ces structures, pour la réalisation de composants adressables par la surface, sera présenté.

1.1.1 Cristaux photoniques

Les cristaux photoniques (CP) sont obtenus par structuration périodique de l'indice de réfraction de matériaux diélectriques, selon une (1D), deux (2D) ou trois (3D) dimensions. La périodicité de la permittivité diélectrique impose un certain nombre de contraintes sur la propagation de la lumière : les modes propres ne sont plus des ondes planes – comme dans les milieux homogènes – mais des ondes de Bloch, de la même manière que pour les électrons dans un cristal. La dispersion – soit la relation entre la pulsation du photon et son impulsion – n'est donc plus nécessairement linéaire mais possède une structure de bandes pouvant notamment présenter un certain nombre de bandes interdites. Ces bandes interdites correspondent à des plages de pulsations pour lesquelles la lumière ne peut pas se propager dans le cristal [2].

Si le contrôle de la propagation de la lumière et son confinement, dans les trois directions de l'espace, n'est véritablement atteignable qu'à l'aide de cristaux photoniques 3D massifs, leur réalisation présente différents écueils. Ces structures sont en effet difficiles à fabriquer et l'approche membranaire a été privilégiée pour une large part des réalisations technologiques.

Pour ces structures photoniques planaires, la corrugation est réalisée sur une membrane diélectrique, de haut indice, d'épaisseur finie généralement inférieure aux longueurs d'onde considérées, permettant d'obtenir un confinement vertical¹ de la lumière par réflexion totale interne (figure 1.1.A). On parlera alors de confinement réfractif dans cette direction par opposition au confinement diffractif obtenu par réflexion sur un cristal photonique. Dans les deux autres di-

1. L'axe vertical est défini comme l'axe perpendiculaire à la membrane diélectrique.

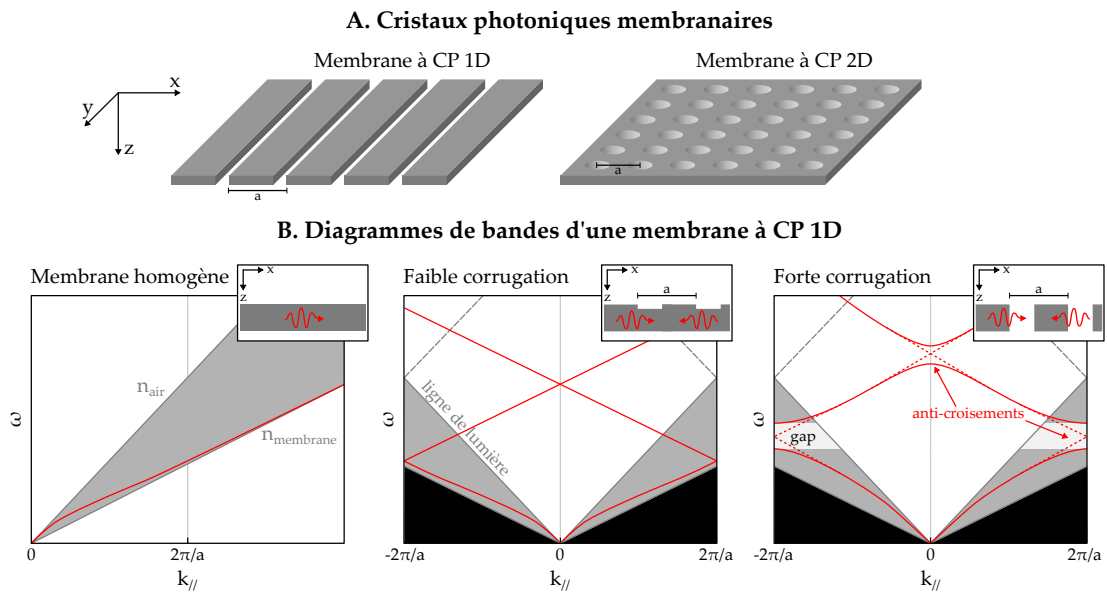


FIGURE 1.1 – Cristaux photoniques membranaires et diagrammes de bandes estimés à partir de la dispersion d'un mode guidé dans la membrane.

rections, la propagation de la lumière dépend des modes guidés au sein de la membrane et de la structuration réalisée dans celle-ci.

Le diagramme de bandes de ces structures peut être déduit – pour de faibles corrugations – à partir de la dispersion des modes guidés dans la membrane (figure 1.1.B). La périodicité de la structure induit en effet un repliement en $k_{||}$ du mode guidé à l'origine de l'apparition des bandes d'énergie supérieure. Pour de plus grandes corrugations, le couplage des modes propagatifs et contra-propagatifs peut induire des anti-croisements sur la dispersion, à l'origine de l'ouverture de gaps photoniques. Le contrôle de ces couplages, par le biais des paramètres géométriques du cristal, permet ensuite d'ingénierer la dispersion des bandes photoniques [3]. Un exemple d'ingénierie de dispersion est présenté dans le cas particulier des membranes à brisure de symétrie verticale, exploitant les deux premiers modes guidés dans une membrane diélectrique, dans le chapitre 5.

On distingue généralement, pour ces structures membranaires, deux régimes de fonctionnement délimités sur le diagramme de bandes par la ligne de lumière (figure 1.1.B). Sous la ligne de lumière, les valeurs de $k_{||}$ ne permettent pas d'obtenir un accord de phase entre un mode du cristal et un mode rayonné dans l'espace libre – désigné ci-après mode du continuum. Le mode ne peut donc pas se coupler au continuum et la lumière est piégée dans la membrane. Au dessus de la ligne de lumière en revanche, les modes du cristal peuvent se coupler avec le continuum, autorisant ainsi l'échange de photons entre l'espace libre et la membrane. Dans le premier régime de fonctionnement, les membranes à cristaux photoniques peuvent être utilisées pour implémenter des fonctions d'optique guidée. La création de défauts – ponctuels ou linéaires – dans la structure du cristal permet notamment de réaliser des cavités ou des guides – respectivement – pour

diverses applications [4]. Le second régime de fonctionnement, quant à lui, est particulièrement adapté pour la réalisation de composants adressables par la surface.

Dans ce régime, certains moyens de contrôle du couplage des résonances au continuum sont disponibles pour façonner l'interaction de ces structures avec les modes de l'espace libre. Le principal moyen, exploité dans cette thèse, repose sur la réalisation d'une double période, induite à l'aide d'une perturbation sur les paramètres géométriques – taille ou position des motifs – de deux mailles consécutives du cristal [5]. La perturbation peut, en principe, être définie de manière à obtenir des facteurs de qualité de résonance arbitrairement élevés², le couplage pouvant être totalement inhibé [6].

Finalement, ces structures ont permis d'aboutir à de nombreuses réalisations de composants adressables par la surface, tels que des filtres résonants à grands facteurs de qualité et des réflecteurs large bande [7] – en passif – ou des lasers à faible seuil émettant par la surface [8] – en actif. On notera toutefois que, leur fonctionnement étant basé sur la périodicité de la structure, les cristaux photoniques sont nécessairement étendus spatialement, avec des dimensions latérales de l'ordre de la dizaine de longueurs d'onde [9]. Ce pré-requis tend à limiter leur application à la mise en forme de faisceaux en réflexion/transmission, pour laquelle une résolution spatiale plus fine est généralement nécessaire. Pour ces applications toutefois, d'autres structures s'avèrent particulièrement adaptées : les métasurfaces photoniques.

1.1.2 Métasurfaces diélectriques

Les métasurfaces photoniques représentent une large classe de structures artificielles, de faible épaisseur devant la longueur d'onde des photons. Elles sont conçues, par définition, pour l'interaction avec l'espace libre et sont donc particulièrement adaptées à la réalisation de composants adressables par la surface. Les métasurfaces diélectriques, plus particulièrement, permettent de réaliser un grand nombre de fonctions optiques en réflexion ou en transmission – sur la phase et la polarisation notamment – avec de faibles pertes optiques [10]. Contrairement aux cristaux photoniques, le fonctionnement des métasurfaces ne repose pas sur la périodicité de la permittivité diélectrique [11]. Les propriétés optiques des métasurfaces peuvent, en conséquence, être contrôlées avec une résolution spatiale inférieure à la longueur d'onde, ce qui permet d'utiliser ces structures pour implémenter des fonctions de mise en forme de faisceau [12].

La figure 1.2 présente un exemple de métasurface diélectrique, travaillant en transmission et en polarisation circulaire, permettant de réaliser une lentille conique plane. La structure exploite ici l'anisotropie d'un ensemble de résonateurs 1D, fabriqués en silicium sur quartz, permettant d'induire un déphasage de π entre les polarisations TE et TM à $\lambda = 500$ nm. Le contrôle de l'orientation des résonateurs à la surface de la structure permet ici d'induire une

2. En pratique, les facteurs de qualité obtenus expérimentalement sont en revanche limités par les défauts de fabrication et la taille finie des cristaux photoniques.

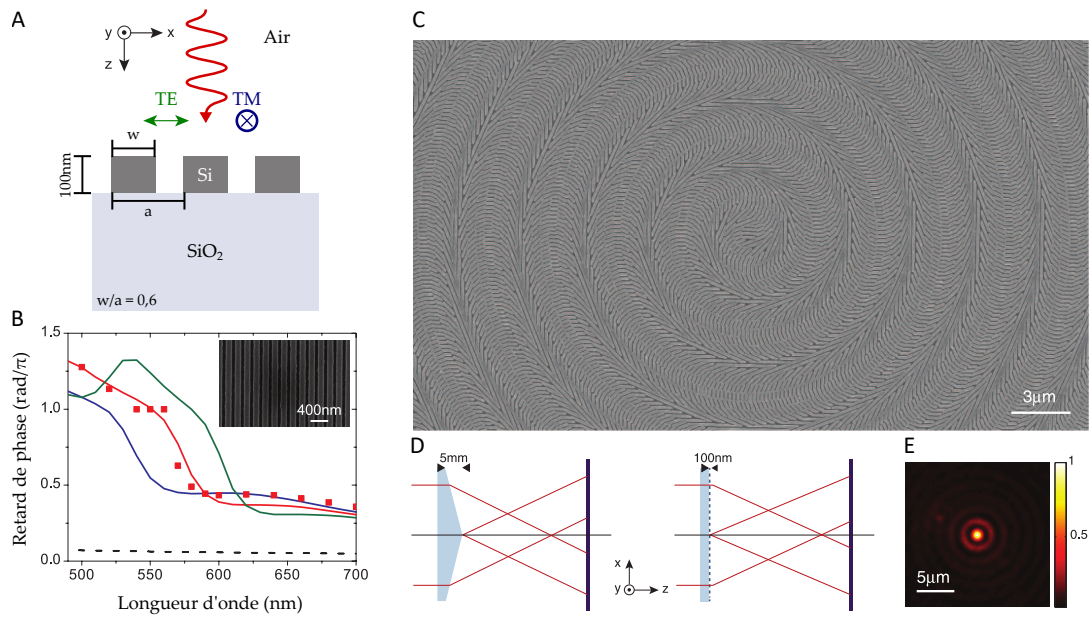


FIGURE 1.2 – Exemple d’une métasurface diélectrique exploitant l’anisotropie des résonateurs de silicium 1D et la phase de Pancharatnam-Berry pour la focalisation d’un faisceau à 550nm [13].

phase géométrique (phase de Pancharatnam-Berry) associée à une rotation de la polarisation, aboutissant à un déphasage du faisceau transmis. Le contrôle sur le déphasage étant par ailleurs de 2π , des transformations arbitraires de front d’onde peuvent être implémentées à l’aide de cette architecture [13].

Une grande variété d’architectures de métasurfaces diélectriques repose aujourd’hui sur l’utilisation de résonances de Mie supportées par des nanostructures diélectriques (figure 1.3.A) [14]. Ces résonateurs ont en effet été largement étudiés ces dernières années – pour l’exaltation de l’interaction lumière-matière [15] ou encore l’optique non-linéaire [16] entre autres – du fait de la possibilité de façonner leur réponse électrique et leur réponse magnétique, de manière quasi-indépendante l’une de l’autre, par le contrôle de leur géométrie [17], [18].

Enfin, si les facteurs de qualité atteignables au sein de ces résonateurs demeurent bien plus faibles que pour les cristaux photoniques – inférieurs à 100 dans le cas de résonateurs sphériques notamment [19] –, certaines stratégies permettent de contrôler le couplage des résonances de ces structures au continuum. On notera, en particulier, la possibilité d’ajuster la géométrie des résonateurs pour parvenir à ce contrôle. La figure 1.3.B présente différentes géométries de résonateurs – ou d’ensemble de résonateurs couplés – exploitant certaines brisures de symétrie par inversion (dans le plan) et pour lesquelles le contrôle de l’asymétrie permet d’ajuster le facteur de qualité des résonances [20].

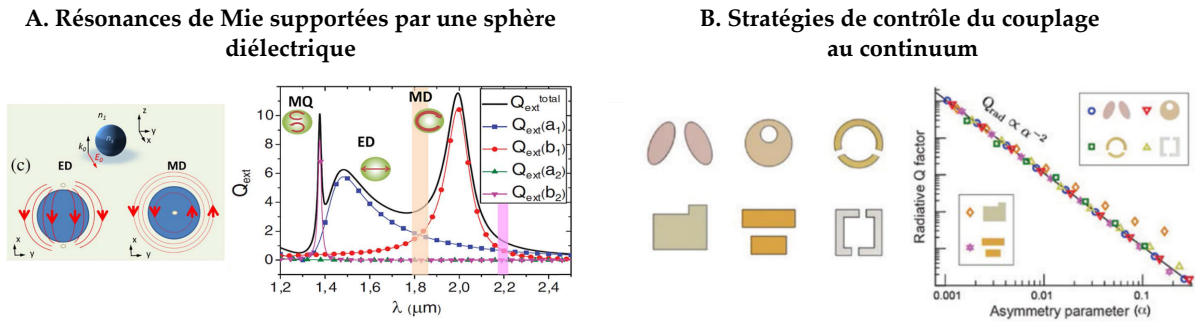


FIGURE 1.3 – Résonances de Mie supportées par une sphère diélectrique (A) [14] et stratégies de contrôle du couplage des résonances de Mie au continuum de radiation (B) [20].

1.1.3 Moyens d'accordabilité des structures photoniques

Différents moyens d'accordabilité des structures photoniques, disponibles aujourd'hui, sont implémentables aux dispositifs adressables par la surface [21]. On pourra généralement distinguer ces moyens selon que leur action affecte la géométrie des structures ou la réponse optique des matériaux.

Pour la première catégorie, on notera l'utilisation de substrats déformables, permettant une reconfiguration soit des propriétés spatiales d'une métasurface, soit de la dispersion d'un cristal photonique. L'accordabilité mécanique peut également être implémentée à l'aide de micro-systèmes électro-mécaniques, auquel cas plusieurs pixels peuvent être actionnés indépendamment les uns des autres. Si ces structures sont appelées à se développer pour un grand nombre d'applications optiques [22], elles reposent sur des architectures complexes qui dépassent largement le cadre de cette thèse.

Pour la seconde catégorie, différents phénomènes peuvent être exploités pour induire une variation de l'indice – complexe – des matériaux. L'effet électro-optique ou l'effet thermo-optique, notamment, permettent d'obtenir une accordabilité de la réponse de certains matériaux sous l'action d'un contrôle électrique ou thermique respectivement. Ces matériaux peuvent donc être intégrés à des structures photoniques pour réaliser des composants accordables. On notera par exemple l'utilisation de cristaux liquides – dont l'isotropie/anisotropie peut être contrôlée électriquement – ou de matériaux à changement de phase – dont l'indice peut être contrôlé thermiquement.

Au sein de ces catégories, les différents moyens d'accordabilité peuvent être de plus distingués selon la nature physique de la commande. On se limitera ici à l'accordabilité obtenue à l'aide d'un contrôle électrique ou d'un contrôle optique, ces types de contrôle étant généralement admis pour la photonique intégrée sur puce. Des exemples d'implémentation de contrôle actif, électrique ou optique, des composants adressables par la surface sont présentés sur la figure 1.4.

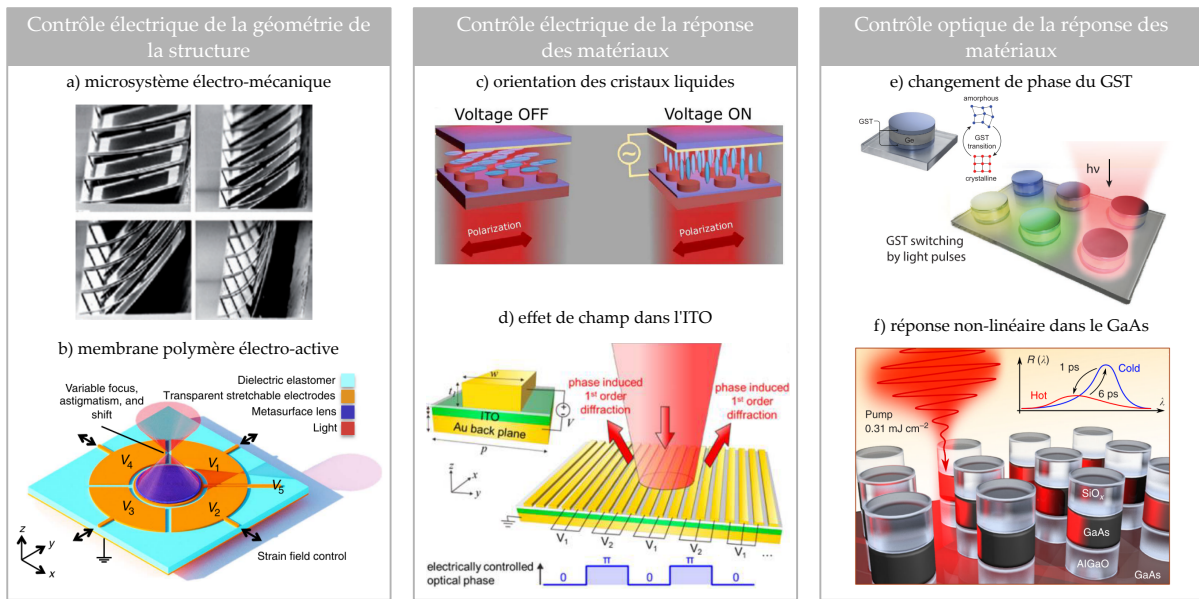


FIGURE 1.4 – Exemples de méthodes d’adressabilité des composants photoniques adressables par la surface à l’aide d’un contrôle électrique affectant la géométrie de la structure (a. [23] et b. [24]), d’un contrôle électrique affectant la réponse optique des matériaux (c. [25] et d. [26]) ou d’un contrôle optique affectant la réponse des matériaux (e. [27] et f. [28]).

Différentes figures de mérite peuvent être définies pour ces méthodes en fonction des applications visées. On considérera généralement la fréquence de modulation accessible ainsi que son amplitude, ou encore le volume nécessaire pour l’intégration du contrôle actif et parfois sa température de fonctionnement [22]. Vis-à-vis de ces figures de mérite, le graphène semble particulièrement prometteur pour les applications ultra-rapides et compactes [29]. Son caractère bidimensionnel implique en effet un faible volume d’intégration et ses propriétés optiques permettent à la fois un contrôle par effet champ et un contrôle tout-optique à de hautes fréquences de modulation. Concernant les amplitudes de modulation accessibles toutefois, celles-ci dépendent fortement des longueurs d’onde de fonctionnement considérées. La section suivante est consacrée à la présentation générale des propriétés du graphène.

1.2 Le graphène : aspects fondamentaux

Le graphène est un cristal bidimensionnel de carbone d’épaisseur atomique dont les atomes sont arrangés selon une maille en nid d’abeille. Si ce matériau est étudié théoriquement depuis le milieu du XX^{ème} siècle [30] en tant que brique de base à la formation de différentes formes allotropiques de carbone sp^2 – telles que les fullerènes (0D), les nanotubes de carbone (1D) et le graphite (3D) représentés sur la figure 1.5 –, il n’a finalement été isolé expérimentalement qu’en 2004, par exfoliation mécanique du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), par l’équipe de A. Geim à l’université de Manchester [31].

D’une part, ces premiers travaux expérimentaux ont permis d’observer certaines propriétés

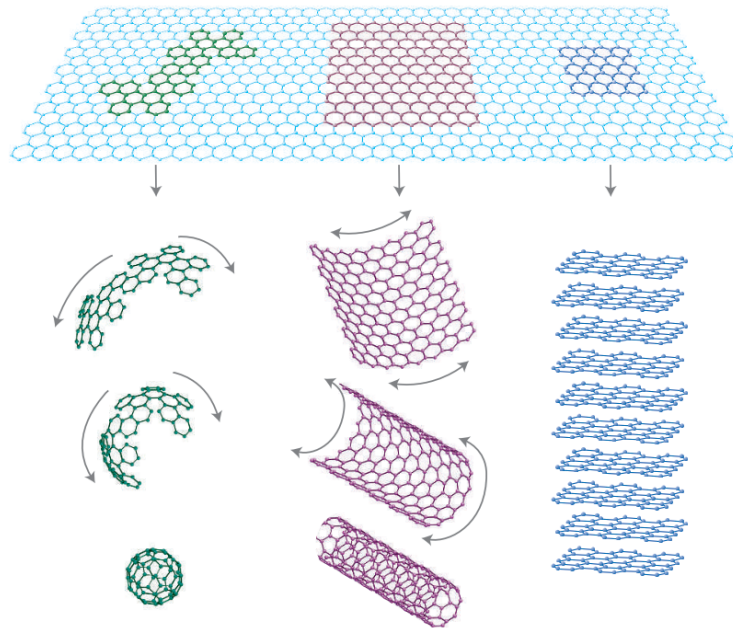


FIGURE 1.5 – Représentation de la structure cristalline du graphène et de son lien avec les autres formes de carbone sp^2 : fullerènes (0D), nanotubes de carbone (1D) et graphite (3D). Figure tirée de la référence [32].

électroniques du graphène, telles que l'effet de champ, le transport balistique des porteurs de charge ou encore l'effet Hall quantique à température ambiante, à l'origine de l'engouement pour ce matériau [33]. D'autre part, ils ont permis de prouver l'existence d'un cristal 2D de bonne qualité thermodynamiquement stable, ouvrant ainsi la voie à l'exploration de cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels [34]. L'exploration des propriétés du graphène et des autres matériaux 2D est devenue aujourd'hui un domaine de recherche très actif qui a notamment pu aboutir – avec l'utilisation de h-BN (nitrure de bore hexagonal) monocristallin comme substrat [35] et le développement des procédés de fabrication d'hétérostructures de Van der Waals [36] – à l'observation d'états corrélés de la matière condensée [37] ou encore de supraconductivité non conventionnelle [38], confirmant l'intérêt de cette famille de matériaux pour la physique fondamentale. Les propriétés des matériaux 2D s'avèrent également prometteuses pour un grand nombre d'applications parmi lesquelles la photonique représente une grande part. La variété de matériaux 2D disponibles, avec des gaps électroniques allant de 0 eV à 6 eV permet notamment de couvrir une large gamme spectrale (figure 1.6) [39].

Du fait de son gap nul, le graphène peut à lui seul être utilisé pour des applications dans le visible, l'infrarouge proche et lointain ainsi que dans les micro-ondes voire à plus grandes longueurs d'onde. De plus, le lien entre ses propriétés optiques et ses propriétés électroniques suggère la possibilité d'obtenir un contrôle actif de la réponse optique à de très hautes fréquences de modulation [40]. Toutefois, si les technologies à base de graphène sont aujourd'hui proches de la maturité pour certaines applications comme le stockage de l'énergie [41], certaines barrières restent à franchir pour permettre une large utilisation du graphène – et des autres matériaux 2D

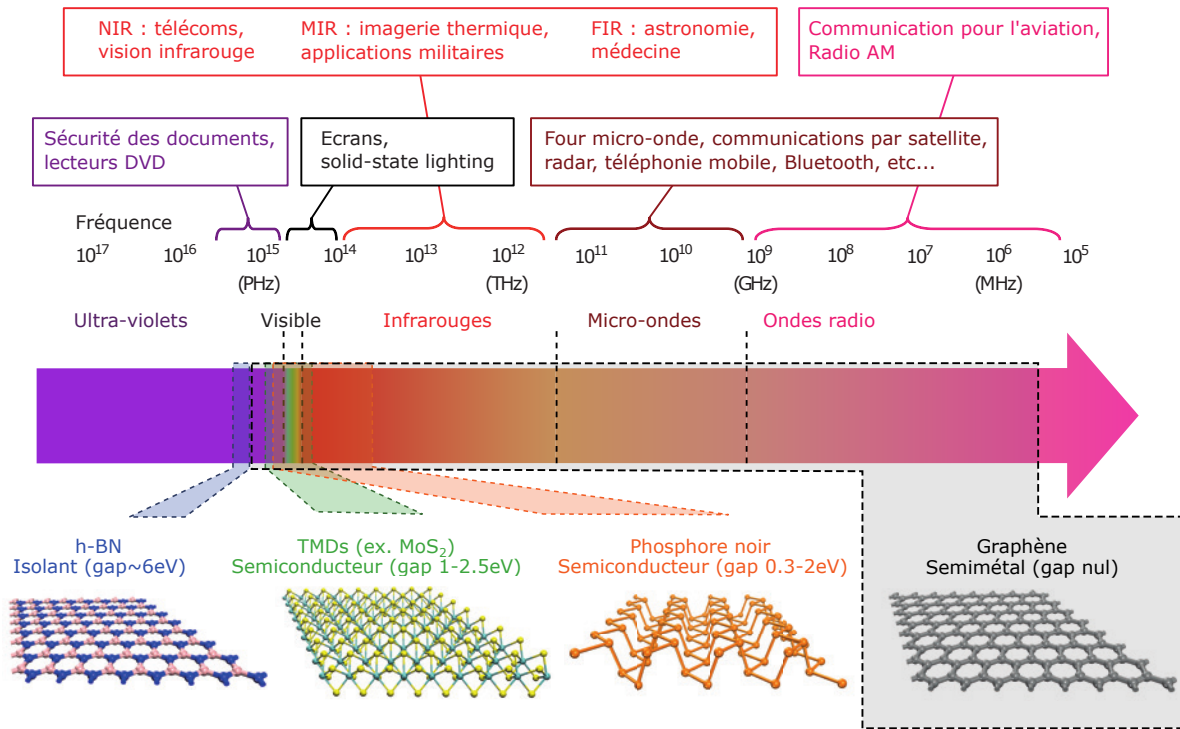


FIGURE 1.6 – Plages spectrales d'intérêt pour les applications photoniques des matériaux 2D. Figure adaptée de la référence [39].

– au sein de composants photoniques. En premier lieu, la synthèse et le transfert du graphène doivent être améliorés de manière à pouvoir intégrer de grandes surfaces de matériau – de l'ordre du cm^2 – tout en garantissant une bonne qualité structurale et chimique [42]. Ensuite, le volume du graphène étant par nature très faible, l'interaction avec la lumière doit être exaltée de manière à obtenir un effet significatif sur les propriétés du composant [39]. Nous chercherons donc dans ces travaux à étudier ces deux thématiques dans le contexte plus restreint de composants photoniques diélectriques adressables par la surface et nous nous concentrerons principalement sur les longueurs d'onde des télécommunication dans le proche infrarouge.

Cette partie sera tout d'abord consacrée à l'exposition des principales propriétés électroniques et optiques du graphène. Un bref aperçu des techniques de synthèse et de transfert sera ensuite présenté ainsi que certains détails sur le dépôt par CVD sur cuivre, cette technique étant particulièrement utilisée pour les applications photoniques. Enfin, certains exemples de composants photoniques intégrant du graphène publiés dans la littérature seront passés en revue.

1.2.1 Propriétés du graphène

1.2.1.1 Structure cristalline et dispersion électronique

La structure cristalline du graphène est décrite par un réseau hexagonal – défini par les vecteurs primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 – avec deux atomes de carbone par maille, notés A et B. La zone de Brillouin associée à ce réseau de l'espace direct est également hexagonale et on note \vec{b}_1 et \vec{b}_2 les vecteurs

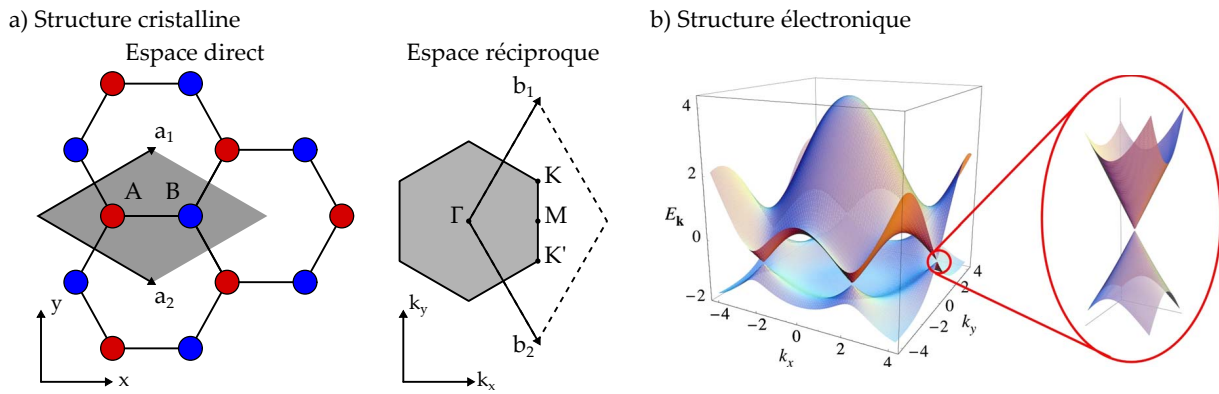


FIGURE 1.7 – a) Paramètres de la structure cristalline du graphène et zone de Brillouin associée. La maille élémentaire est montrée en gris et les deux atomes de carbone par maille A et B sont montrés en rouge et bleu respectivement. b) Dispersion électronique du graphène et agrandissement autour du point de Dirac en K ou K' montrant la dispersion linéaire. Figure tirée de la référence [44].

de l'espace réciproque (figure 1.7.a). Dans cette structure, chaque atome de carbone est lié chimiquement à trois atomes voisins. Ces liaisons, notées σ , sont dues à l'hybridation des orbitales s , $2p_x$ et $2p_y$ du carbone – soit l'hybridation sp^2 . Finalement, un électron par atome – issu de l'orbitale $2p_z$ du carbone – reste disponible pour la conduction et leur hybridation entre les atomes A et B mène à l'émergence des bandes électroniques π et π^* qui contribuent à la bande de valence et à la bande de conduction respectivement [43]. Le calcul de la dispersion de ces bandes sur la première zone de Brillouin (figure 1.7.b) montre qu'elles coïncident aux points K et K' avec une dispersion linéaire : on parle alors de cônes de Dirac. Aucune bande interdite n'étant présente sur la dispersion, le graphène est considéré comme étant un semimétal ou bien un semiconducteur à gap nul [44].

La plage de linéarité est généralement considérée comme étant valide pour les énergies E de telle sorte que $|E - E_D| < 1 \text{ eV}$ avec E_D l'énergie des points de Dirac. Sur cette plage, la bande de valence et la bande de conduction sont symétriques : les électrons et les trous possèdent une vitesse de Fermi constante $v_F \approx 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour cette raison, les porteurs de charge dans le graphène se comportent comme des particules sans masse – telles que les photons dans le vide – ce qui est à l'origine de certains phénomènes de transport électronique observés dans le graphène et qui a suscité initialement un fort intérêt de la communauté microélectronique pour ce matériau [33].

Dans le cas d'un graphène intrinsèque, la neutralité de la charge totale impose un niveau de Fermi situé au point de Dirac. Lorsqu'une certaine accumulation de charges est obtenue dans le graphène – par effet de champ ou à cause de certains défauts – le niveau de Fermi ne coïncide plus avec le point de Dirac et un potentiel chimique $\mu = E_F - E_D$ non nul apparaît. Par analogie avec le dopage substitutionnel dans les semiconducteurs classiques, on notera qu'un dopage de type p est obtenu pour une accumulation de trous et qu'un dopage de type n est obtenu pour des

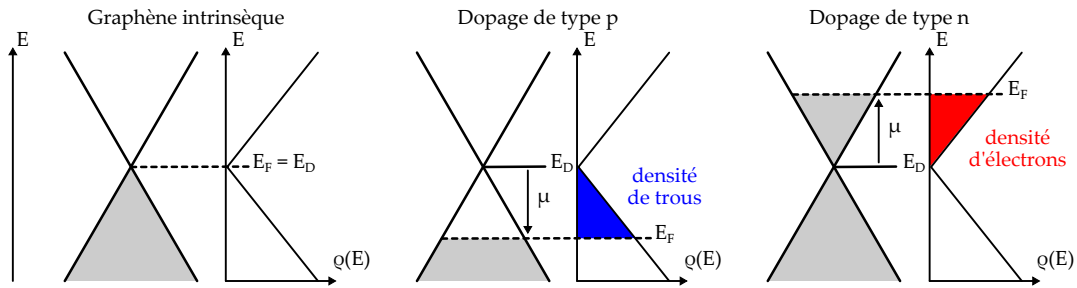


FIGURE 1.8 – Représentation des états occupés (en gris) en fonction du dopage sur la dispersion électronique du graphène autour du point de Dirac et densité totale de charges correspondante représentée sur la densité d'états électroniques $\rho(E)$.

électrons. Par ailleurs, sur la plage de linéarité de la dispersion, la densité d'états électroniques dans le graphène est également linéaire et symétrique avec en particulier $\rho(E_D) = 0$. Cette variation de la densité de charges avec un potentiel appliqué est notamment à l'origine de la modulation de la conductivité électrique obtenue par effet de champ [33]. La figure 1.8 montre les états libres et occupés sur la structure de bandes du graphène, autour du point de Dirac, pour différents dopages ainsi que la densité totale de charges correspondante obtenue sur la densité d'états électroniques. En pratique, un graphène quasi-intrinsèque n'est obtenu que dans certaines configurations où l'interaction du feuillet et du substrat est bien contrôlée – principalement pour des structures suspendues ou encapsulées avec du h-BN –, un dopage résiduel de l'ordre de $\mu \approx 0,2$ eV étant couramment obtenu pour des configurations classiques et notamment sur silice [45]. N'ayant pas eu accès à du graphène sur h-BN pour nos travaux, nous avons travaillé avec du graphène sur silice ou silicium, présentant donc un dopage résiduel de cet ordre.

1.2.1.2 Propriétés optiques du graphène

Les propriétés optiques du graphène peuvent être déduites de sa structure électronique en calculant la conductivité surfacique du feuillet aux fréquences optiques, à l'aide des formules de Kubo [46]. Si un tenseur de permittivité anisotrope peut être déduit de cette conductivité, une épaisseur effective doit être utilisée [47]. La conductivité surfacique reste donc l'outil formel le plus adapté pour décrire, de manière fiable, le comportement optique du graphène. On notera toutefois que la modélisation à l'aide d'un tenseur de permittivité peut s'avérer particulièrement commode pour l'étude de certaines structures [48], pour la comparaison avec d'autres matériaux pour l'optique ou pour plusieurs méthodes numériques [49] et qu'une certaine équivalence entre les deux formalismes peut être obtenue sur des domaines spectraux bien définis [47]. En particulier, les deux approches rendent compte de l'anisotropie du graphène.

La conductivité du graphène est, de manière générale, complexe et peut être séparée en deux termes associés à des types de transitions électroniques différents : la conduction par les charges libres et la conduction par les paires électron-trou. La première contribution est associée à une

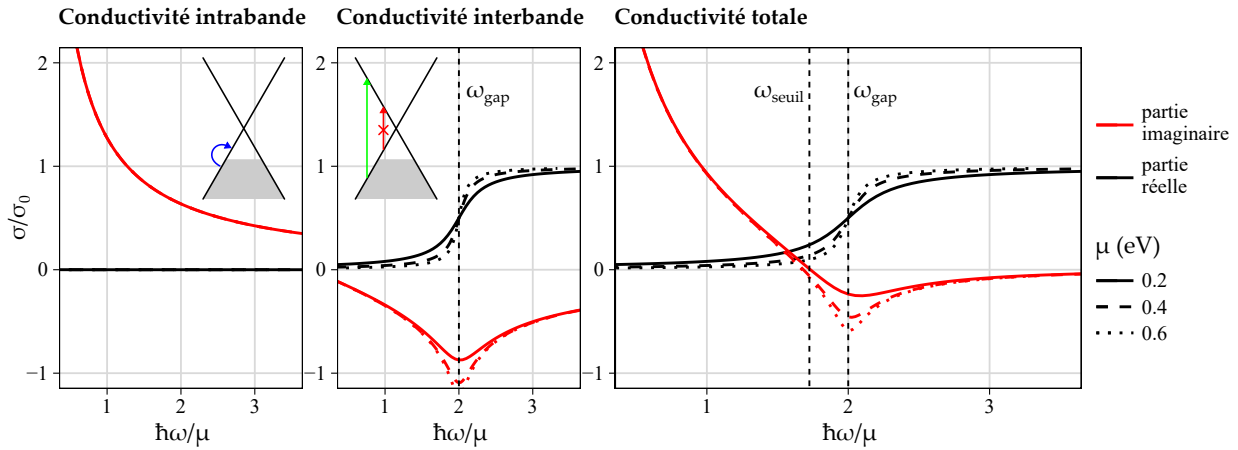


FIGURE 1.9 – Conductivité surfacique du graphène aux fréquences optiques en fonction du potentiel chimique et à la température $T = 300$ K. Les courbes sont montrées avec une normalisation de l'énergie des photons par le potentiel chimique du graphène et la conductivité est normalisée par $\sigma_0 = e^2/4\hbar$.

transition électronique intrabande – dans le sens où l'état initial et l'état final appartiennent tous deux à la bande de valence ou à la bande de conduction – similaire à la conduction dans les métaux. L'excitation d'un électron au sein d'une unique bande ne pouvant être réalisée en conservant l'impulsion, cette transition nécessite la diffusion de l'électron par un phonon ou un défaut du cristal (figure 1.9). La seconde contribution est quant à elle associée à une transition interbande conservant l'impulsion similaire à l'absorption d'un photon dans les semiconducteurs (figure 1.9). Selon le dopage, cette transition peut être bloquée par exclusion de Pauli : pour un potentiel chimique μ donné, les photons d'énergie $\hbar\omega < 2\mu$ ne peuvent être absorbés pour créer une paire électron-trou ce qui résulte en l'ouverture d'un gap optique de largeur 2μ , associé à une pulsation ω_{gap} . On parle dans ce cas de blocage de Pauli [50].

La conductivité en fonction de la pulsation des photons et du dopage est présentée sur la figure 1.9, la conductivité totale étant la somme de la conductivité intrabande et de la conductivité interbande [51]. Deux régimes principaux se distinguent sur la conductivité totale, de part et d'autre de la pulsation ω_{seuil} définie comme la pulsation pour laquelle la partie imaginaire de la conductivité change de signe [52]. À faible pulsation, la conductivité est dominée par les transitions intrabandes. Le graphène dans ce régime se comporte comme un métal avec une conductivité imaginaire. Pour les plus grandes pulsations en revanche, ce sont les transitions interbandes qui dominent et le comportement du graphène est assimilé à celui d'un semiconducteur.

La dépendance de la largeur du gap optique avec le potentiel chimique du graphène constitue le principal levier d'accordabilité considéré dans ces travaux. Comme présenté dans la suite, cette propriété peut être utilisée au sein de composants photoniques pour contrôler l'absorption à l'aide d'un potentiel électrostatique et a ainsi permis de réaliser une grande variété de modulateurs électro-optiques.

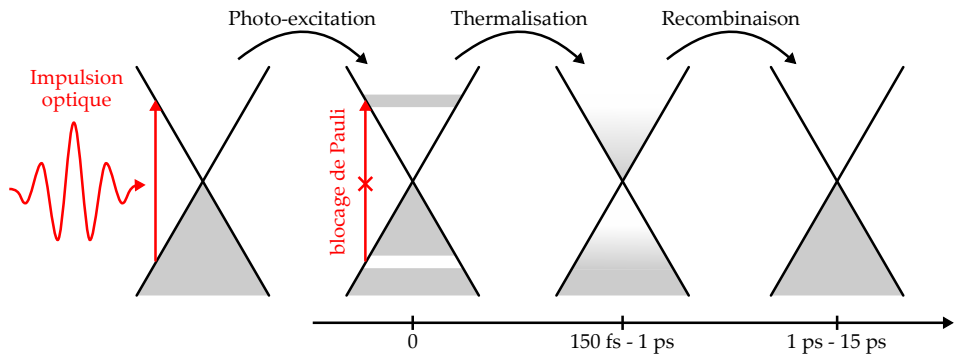


FIGURE 1.10 – Représentation de l’absorption saturable associée aux transitions interbandes et à la dynamique des porteurs photo-excités. Les échelles de temps sont tirées de la référence [54].

En plus de ce contrôle électrique, la dynamique des porteurs de charge dans le graphène implique qu’un certain contrôle avec l’intensité optique est atteignable. Le graphène possède en effet une absorption saturable : sous l’effet d’une impulsion lumineuse assez intense, les porteurs photoexcités bloquent l’absorption de nouveaux photons par exclusion de Pauli pendant un court laps de temps de l’ordre de quelques dizaines de femtosecondes [53] (figure 1.10). Au bout de quelques centaines de femtosecondes, les porteurs dans chaque bande sont thermalisés et la majeure partie de l’absorption est retrouvée. La distribution initiale des porteurs n’est en revanche à nouveau atteinte qu’après recombinaison des paires électron-trou au bout de quelques picosecondes [54].

Cette dynamique des porteurs peut également être exploitée dans une configuration purement optique, de type pompe-sonde, pour moduler optiquement (à l’aide de la pompe) l’absorption d’un signal (la sonde). Les mécanismes de relaxation présentés sur la figure 1.10 montrent en effet que le pompage optique du graphène à des énergies plus élevées peut permettre un contrôle de l’absorption de la sonde, à des énergies plus faibles, sur des échelles de temps de l’ordre de la picoseconde. Le temps de recombinaison des paires électron-trou étant plus grand que le temps associé à la thermalisation (par les phonons optiques principalement [55]), une certaine accumulation d’électrons au bas de la bande de conduction et de trous en haut de la bande de valence est obtenue. Ces porteurs contribuent au blocage d’une partie de l’absorption pour la sonde et sur des temps plus longs que le temps associé à l’absorption saturable [56]. Cette propriété a notamment permis de réaliser des modulateurs tout-optiques dont certains exemples sont présentés dans la section 1.3.

Les propriétés optiques du graphène, mises en lien avec des application de composants photoniques, sont résumées dans le tableau 1.1 (adapté de la référence [57]). Les propriétés et applications d’intérêt pour cette thèse sont notamment présentées en gras. Finalement, les propriétés optiques du graphène et leur possible contrôle, par dopage électrostatique ou par pompage optique, s’avèrent intéressantes pour le contrôle actif des composants photoniques. Toutefois, l’interaction du graphène avec la lumière reste limitée, l’absorption large bande – liée à la

TABLE 1.1 – Résumé des propriétés optiques du graphène et lien avec des application de composant photonique.

Propriétés optiques du graphène	Composants photoniques
Anisotropie optique	Polariseurs
Absorption linéaire large bande	Photodétecteurs large bande
Accordabilité électrique des propriétés optiques (électro-absorption/électro-réfraction)	Modulateurs, interrupteurs optiques, routage
Absorption saturable (rapide et large bande)	Lasers pulsé, modulateurs tout-optiques
Nonlinéarité optique, réponse en $\chi^{(3)}$	Conversion de fréquence, amplification

conductivité interbande – n’étant que de 2,3 % dans l’espace libre en incidence normale. Elle est par ailleurs limitée, du fait de l’anisotropie du graphène, à une interaction avec le champ électrique parallèle au feuillet. Cette interaction doit être exaltée de manière à obtenir un contrôle significatif de la réponse optique des composants adressables par la surface. Ceci constitue l’un des enjeux majeurs pour la réalisation de composants hybrides graphène/diélectrique et requiert une optimisation de la structure photonique, un point largement exploré dans cette thèse.

1.2.2 Croissance et transfert du graphène

La fabrication de composants à base de graphène nécessitent de synthétiser ce matériau et de l’intégrer à un dispositif. Aujourd’hui, plusieurs techniques de croissance – à des stades de maturité différents – sont disponibles en fonction de l’application considérée. Nous exposons ici un aperçu avant de discuter plus en détail la synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) largement utilisée pour les applications en photonique.

1.2.2.1 Aperçu des techniques de croissance

La figure 1.11 présente quelques méthodes de synthèse du graphène et leurs applications technologiques en fonction d’une estimation du coût de fabrication pour la production de masse et de la qualité de matériau obtenu [58]. Aux extrêmes de cette figure se trouvent la synthèse par exfoliation en phase liquide et la synthèse par exfoliation mécanique à partir du HOPG. La première technique, présentant à la fois le plus faible coût et la moindre qualité de graphène, est finalement la plus utilisée aujourd’hui du point de vue de la quantité de production : elle permet en particulier d’obtenir des cristaux de taille nanométrique en suspension dans un solvant ou dispersés au sein d’une matrice polymère utiles pour des applications dans le domaine des matériaux composites, des encres électroniques ou encore le stockage d’énergie [59]. À l’opposé, du point de vue du coût de production et de la qualité, se trouve l’exfoliation mécanique du HOPG. Si cette technique s’avère peu adaptée à la production de masse et donc à une large utilisation pour des applications technologiques, principalement à cause des faibles dimensions latérales de

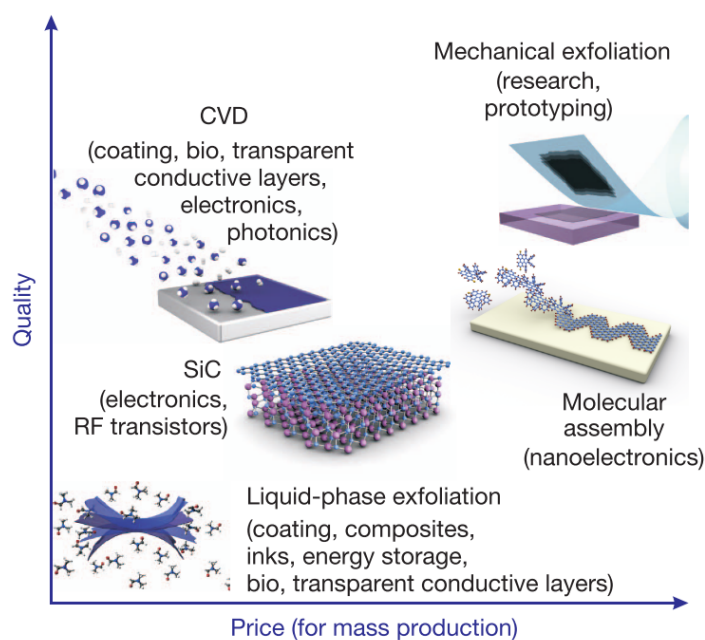


FIGURE 1.11 – Aperçu des différentes méthodes de synthèse du graphène en fonction des applications. Figure tirée de la référence [58].

feuille de carbone obtenues, elle permet d'obtenir la meilleure qualité de graphène et demeure la technique consacrée pour la physique fondamentale [36].

1.2.2.2 Synthèse du graphène par CVD

Pour les applications photoniques, la principale méthode de synthèse utilisée est la CVD³. Cette technique intermédiaire – en terme de coût de production et de qualité – permet d'obtenir une bonne qualité de graphène pour des surfaces pouvant atteindre plusieurs centaines de cm^2 [62], soit bien supérieures à l'exfoliation mécanique. Par ailleurs, la CVD du graphène ayant atteint un certain stade de maturité, de nombreux fournisseurs commercialisent aujourd'hui des feuillets monocouches synthétisés à l'aide de cette technique. En particulier, les travaux expérimentaux présentés dans cette thèse ont été réalisés avec du graphène CVD commercial obtenu auprès de Graphenea et ACS Material.

La synthèse du graphène par CVD repose sur la décomposition thermique d'un gaz carboné catalysée par un substrat métallique. Pour cela, le substrat métallique – généralement du cuivre – est introduit dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée et est porté à des températures de l'ordre de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (figure 1.12.A). Dans un premier temps, le substrat est exposé à une atmosphère réductrice – généralement un mélange Ar/H_2 – de manière à désoxyder la surface, puis le gaz carboné – généralement du méthane – est introduit (figure 1.12.B). À proximité du métal, le gaz carboné se décompose sous l'effet de la température et le carbone condense en surface.

3. On notera que l'épitaxie de graphène sur carbure de silicium peut s'avérer particulièrement adaptée à certaines structures photoniques [60] cherchant à exploiter les propriétés optiques du SiC [61]. L'utilisation de SiC n'ayant cependant pas été considérée pour nos composants, cette technique n'a pas été explorée.

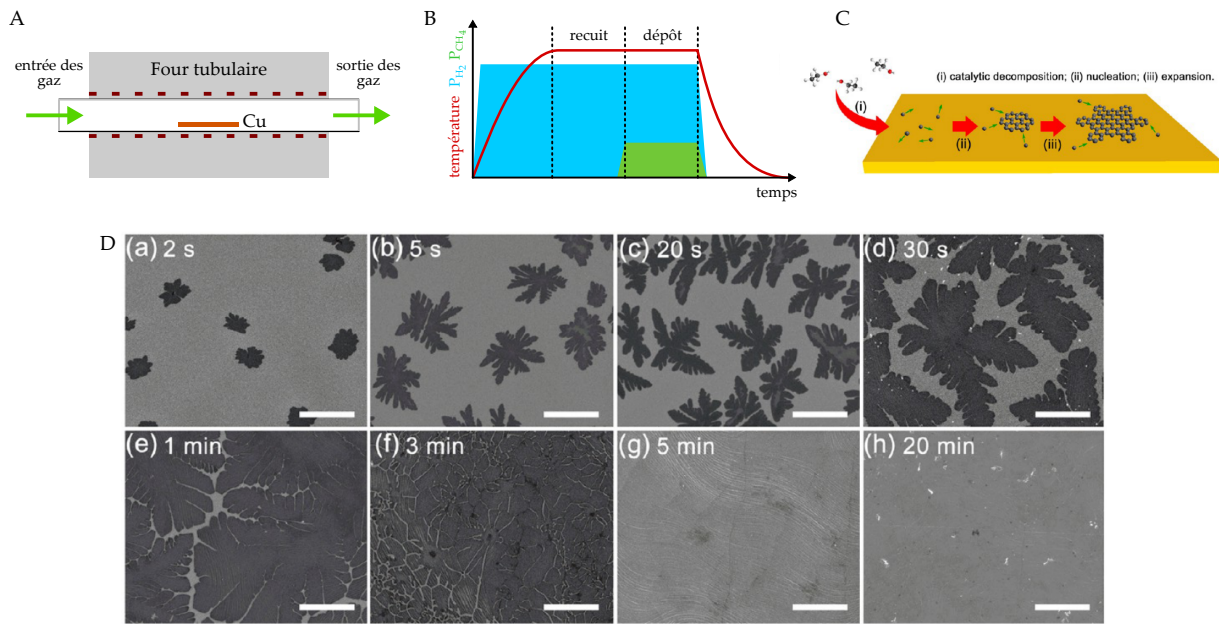


FIGURE 1.12 – Croissance CVD du graphène sur Cu. Images de microscopie électronique à balayage pour différents temps de croissance [64]. La barre d'échelle des images MEB est de 5 μm .

La diffusion thermique permet ensuite aux atomes de s'organiser en zones de nucléation qui peuvent finalement s'étendre avec la diffusion de nouveaux atomes de carbone (figure 1.12.C) [63].

L'avantage de l'utilisation du cuivre par rapport à d'autres métaux comme le nickel est que la croissance peut – pour certaines conditions de pression – être auto-limitante. Dans ce régime, les cristaux ne peuvent s'étendre qu'à la surface du cuivre et une fois la surface entièrement recouverte, la décomposition thermique du gaz carboné n'est plus catalysée (figure 1.12.C). Cette méthode permet en particulier de garantir un graphène monocouche pour une grande part de la surface, certaines zones restreintes de nucléation multicouche pouvant toutefois être présentes [65].

On notera finalement que la moindre qualité supposée du graphène CVD par rapport au graphène exfolié réside principalement – en plus des éventuelles dégradations induites au cours du transfert – dans son caractère polycristallin. Une croissance partielle du graphène par CVD sur cuivre permet en effet d'obtenir des monocristaux isolés les uns des autres qui s'avèrent de même qualité que le graphène exfolié à partir de HOPG [66]. Certains procédés permettent par ailleurs de contrôler la position des points de nucléation sur le cuivre, permettant ainsi d'obtenir des réseaux de microcristaux de graphène [67]. Enfin, d'autres développements réalisés sur la croissance CVD permettent d'obtenir de grandes surfaces de graphène tout en éliminant les zones de nucléation multicouche [68], améliorant ainsi la qualité moyenne des feuillets obtenus.

1.2.2.3 Transfert du graphène CVD et développements

Après la croissance, le substrat de cuivre doit être retiré pour pouvoir intégrer le graphène sur des structures photoniques. Cette étape de transfert, particulièrement critique, a été largement étudiée dans cette thèse et sera traitée en détails dans la section 3.2 du chapitre 3. Ce transfert est généralement réalisé à l'aide d'une couche support sacrificielle de PMMA permettant de retirer le catalyseur métallique par gravure humide. La membrane de graphène sur PMMA ainsi obtenue est ensuite placée sur la structure d'intérêt et le PMMA est dissout, rendant l'intégration du graphène possible sur une grande variété de matériaux. Les principaux enjeux technologiques liés à l'utilisation de graphène CVD résident toutefois dans cette étape : un grand nombre de défauts peut être créé au cours du transfert [69]. De nombreux développements technologiques ont toutefois été réalisés pour garantir une bonne qualité du graphène CVD après transfert, en particulier sur le choix du matériau utilisé comme couche support intermédiaire, avant le transfert vers le substrat cible. De nouveaux procédés de transfert ont par ailleurs été proposés de manière à s'affranchir de la couche support et, l'idéal étant de s'affranchir du transfert lui-même, des techniques de croissance directe du graphène sur le substrat cible sont toujours recherchées [70].

1.3 Contrôle actif de composants photoniques intégrés par le graphène

Un des principaux enjeux pour l'exploitation des propriétés optiques du graphène en photonique est d'augmenter son interaction avec la lumière. Une première approche consiste à coupler le graphène avec un guide d'onde, permettant ainsi d'exalter le champ électrique parallèle au feuillet au niveau du graphène, ce qui permet en particulier d'augmenter son absorption. Plusieurs démonstrations expérimentales suivant ce principe ont pu être réalisées à l'aide de fibres optiques ou de guides d'onde intégrés sur puce. L'intégration du graphène au sein de circuits fibrés, d'une part, a permis d'aboutir à la réalisation de polariseurs large bande [71], de modulateurs tout-optiques de l'intensité [72] ou encore de lasers pulsés à blocage de mode [73]. En optique intégré sur plate-forme silicium, d'autre part, des modulateurs électro-optiques en intensité [74] et en phase ont pu être obtenus [75].

Dans ces configurations toutefois, l'exaltation des effets du graphène demeure limitée et leur utilisation nécessite une propagation sur des distances comprises entre la centaine de micromètres pour les guides intégrés sur puce et le centimètre pour les fibres. Dans le cas de composants adressables par la surface, la lumière ne pouvant être injectée parallèlement au feuillet, l'effet du graphène ne peut être accumulé au cours de la propagation. L'interaction du graphène et de la lumière doit être davantage renforcée, le graphène doit donc être intégré à des composants résonants [76].⁴

4. On notera toutefois que certaines technologies de guidage optique permettent d'obtenir une plus grande interaction de la lumière avec le graphène, grâce à un plus grand confinement du champ au niveau du feuillet,

L'implémentation du graphène au sein de composants photoniques résonants intégrés sur puce a permis la réalisation d'un grand nombre de modulateurs électro-optiques et tout-optiques extrêmement compacts exploitant les propriétés d'absorption du feuillet de carbone [78]. Nous exposerons dans un premier temps certains exemples de dispositifs travaillant dans le proche infrarouge obtenus par intégration de graphène CVD sur des structures photoniques résonantes. Des métasurfaces plasmoniques intégrant du graphène CVD, opérant cette fois à des fréquences comprises entre les THz et le moyen infrarouge, seront ensuite présentées puis les enjeux et perspectives liés au graphène pour les composants diélectriques travaillant dans le proche infrarouge seront discutés.

1.3.1 Résonateur hybride en optique guidée sur puce

En premier exemple, un modulateur électro-optique à large bande passante et fort contraste de modulation a pu être réalisé en intégrant une capacité graphène/ Al_2O_3 /graphène sur un micro-résonateur en anneau en SiN couplé à un guide d'onde SiN (figure 1.13). Le contrôle électrique de l'absorption obtenu par polarisation des deux feuillets de graphène permet de moduler l'amortissement de la résonance du micro-anneau et, par extension, de moduler la puissance injectée dans le résonateur depuis le guide. Dans cette configuration, le couplage du résonateur au guide est adapté aux pertes intrinsèques du résonateur : un couplage critique est obtenu lorsque le graphène est transparent. La transmission du système est dans ce cas minimale à la fréquence de résonance du micro-anneau, la puissance incidente étant principalement injectée et dissipée dans le résonateur. Lorsque le graphène est absorbant en revanche, le résonateur est sous-couplé (ou sur-amorti) et la puissance incidente est majoritairement transmise dans le guide. Ce dispositif permet finalement d'obtenir une modulation de la transmission à $\lambda = 1570$ nm de 15 dB pour une variation de 10 V de la tension appliquée ainsi qu'une bande passante de 30 GHz [79].

1.3.2 Contrôle actif de cavités à cristaux photoniques

En considérant à présent l'intégration du graphène sur des cavités à cristaux photoniques, plusieurs types de modulateurs optiques ont pu être réalisés. Nous nous intéresserons en particulier à un modulateur électro-optique [80] et un modulateur tout-optique [81] réalisés avec des structures silicium passives, ainsi qu'à un interrupteur optique à commande électrique [82] obtenu cette fois avec une structure InP active (figure 1.14).

Pour les deux structures passives, la cavité à cristaux photoniques, réalisée dans une membrane de silicium sur SiO_2 , est obtenue par la création d'un défaut linéaire dans un cristal photonique hexagonal (cavité L3) induisant une résonance autour de 1550 nm avec un facteur de qualité com-

sans besoin de créer de résonateur. L'intégration du graphène sur un guide plasmonique métal-isolant-métal de longueur inférieure à $10\ \mu\text{m}$ a notamment permis de réaliser un modulateur tout-optique travaillant à de faibles énergies d'impulsion [77].

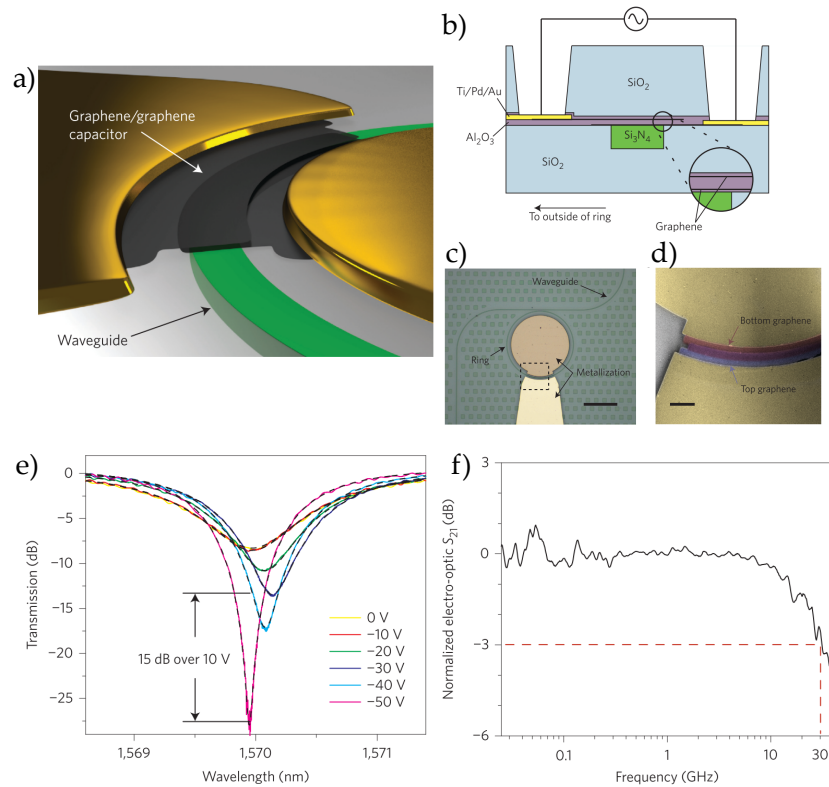


FIGURE 1.13 – Modulateur électro-optique obtenu par intégration du graphène à un micro-résonateur en anneau [79].

pris entre 1500 et 2000. La modulation obtenue à l'aide du graphène est observée par réflectivité en polarisation croisée sous incidence normale.

Le contrôle électrique du graphène intégré sur la cavité à cristaux photoniques (figure 1.14.A) est obtenu par dopage électrostatique à l'aide d'un gel ionique. Il permet d'obtenir une modulation de la réflectivité de 400% (ou 6 dB) pour une amplitude de contrôle électrique de 2 V. Un décalage en longueur d'onde inférieur à 0,6 nm, attribué à la réfraction du graphène, est également observé [80].

Le contrôle tout-optique (figure 1.14.B), quant à lui, permet d'obtenir une modulation de 20% sur le facteur de qualité de la résonance pour une amplitude de puissance de pompe de 25 mW. Dans cette configuration toutefois, le décalage en fréquence observé avec le pompage est de près de 3 nm. Il n'est en revanche pas uniquement attribué à la réfraction du graphène mais également à la variation de l'indice du silicium sous l'effet du transfert des porteurs photoexcités dans le graphène vers le silicium [81].

Finalement, le contrôle électrique de l'émission laser est présenté dans le cas de l'intégration du graphène sur une cavité à cristaux photoniques fabriquée dans une membrane InP, suspendue dans l'air, intégrant des puits quantiques InGaAsP (figure 1.14.C). La cavité est réalisée en retirant un trou au cristal photonique (cavité H1) et permet d'obtenir une résonance avec un facteur

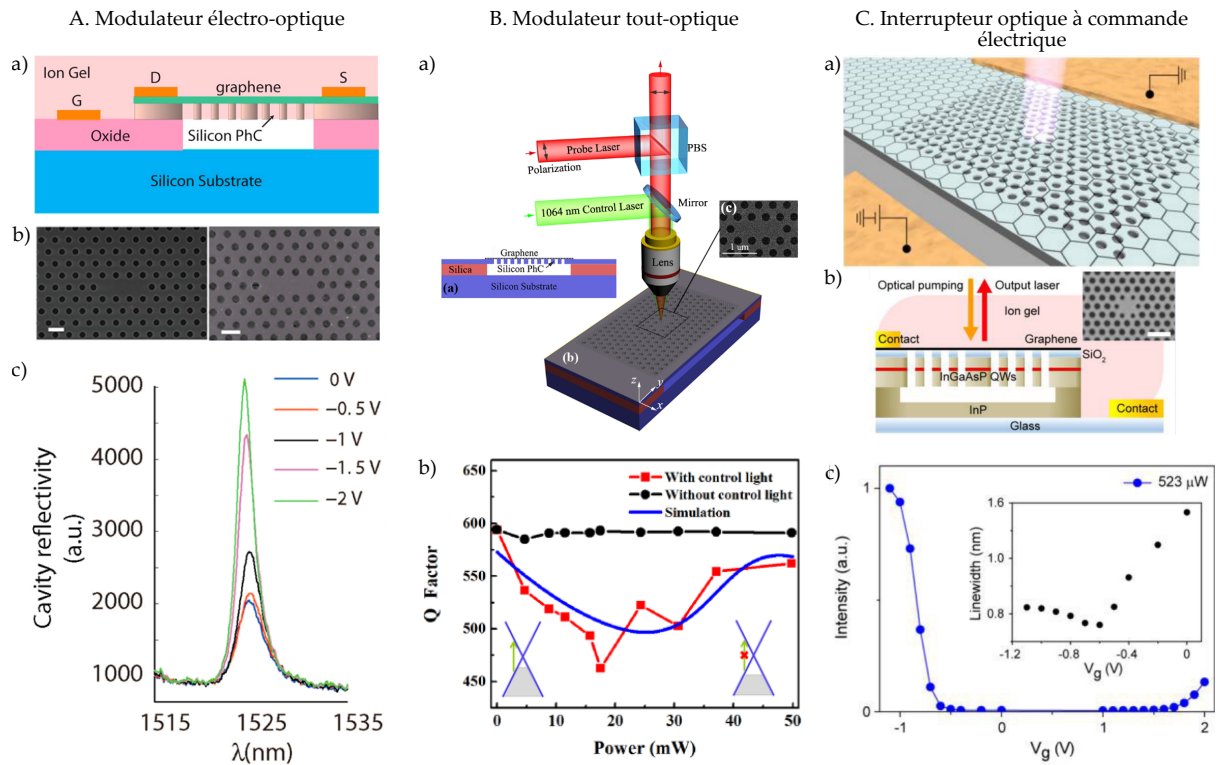


FIGURE 1.14 – Intégration du graphène à des cavités à cristaux photoniques pour la fabrication d'un modulateur électro-optique (A) [80], un modulateur tout-optique (B) [81] et un interrupteur optique à commande électrique (C) [82], tous les 3 opérant aux longueurs d'onde télécom.

de qualité de 2600. Le contrôle électrique est, ici aussi, obtenu par dopage électrostatique du graphène à l'aide d'un gel ionique. La caractérisation électro-optique du composant, à puissance de pompage constante et égale à 523 μ W, montre que l'émission laser est inhibée pour des tensions de contrôle comprises entre $-0,6$ V et 1,8 V : pour ces dopages électrostatiques, le pompage ne permet pas de franchir le seuil laser car le graphène, absorbant, augmente les pertes optiques. Pour des tensions inférieures en revanche, une émission laser est bien observée car le graphène est rendu transparent [82].

Du fait de leur étude depuis l'espace libre en incidence normale, les cavités à cristaux photoniques présentées dans cette section sont au sens littéral des composants adressables par la surface. Toutefois, le couplage au continuum dans ces structures relève plus largement d'un effet indésirable imposant une limitation des facteurs de qualité que d'un effet recherché pour le contrôle du champ rayonné. De manière générale, il est possible pour ces cavités à cristaux photoniques d'ingénierer le couplage vers l'espace libre en jouant sur leur diagramme de rayonnement [83], mais cela se fait au détriment du facteur de qualité des résonances associées. Il existe en effet un compromis sur l'efficacité de collection/ extraction et le facteur de qualité de ces modes résonants, de sorte que ces cavités sont conçues et optimisées dans un premier temps pour générer une résonance à faible pertes, située sous la ligne de lumière, avant de dégrader légèrement leurs performances pour s'y coupler depuis l'espace libre.

Dans la suite, nous présentons d'autres types de réalisations expérimentales, que nous appellerons « structures adressables par la surface » – de type métasurfaces par exemple – qui sont particulièrement pertinentes pour les applications visées dans ce travail de thèse. Ces structures présentent, à l'inverse des cavités discutées plus haut, des résonances situées au dessus de la ligne de lumière, auxquelles on peut donc naturellement se coupler depuis l'espace libre avec une bonne efficacité. Nous discutons ci-après des démonstrations d'accordabilité de ces structures avec du graphène.

1.3.3 Métasurfaces plasmoniques hybrides

Différentes métasurfaces photoniques intégrant du graphène CVD, opérant à des longueurs d'onde couvrant les THz et le moyen infrarouge, ont été réalisées expérimentalement. On notera toutefois que pour cette plage de fréquences, la conductivité du graphène est principalement due aux transitions intrabandes. Si son absorption peut toujours être modulée, les charges libres dans le graphène peuvent également induire un fort décalage en fréquence des résonances plasmoniques, lié à un effet réfractif du graphène, l'effet de cette réfraction pouvant être plus fort que celui associé à l'absorption. Nous tâcherons donc d'explicitier l'importance de ces deux mécanismes dans le fonctionnement des dispositifs abordés.

Nous exposerons ici trois dispositifs permettant d'aboutir à un contrôle électrique de la réponse de métasurfaces photoniques (figure 1.15) et agissant sur différentes caractéristiques du champ réfléchi ou transmis : l'intensité [84], la phase [85] et la polarisation [86]. Le contrôle électrique dans le cas des deux premiers exemples est obtenu dans une configuration de transistor inversé avec une grille métallique en face arrière. Ces dispositifs travaillent alors en réflexion. Le troisième dispositif en revanche fonctionne en transmission et le contrôle électrique est obtenu à l'aide d'un gel ionique. Enfin, pour l'ensemble de ces structures, la métasurface est constituée d'un ensemble de résonateurs plasmoniques en or.

La première structure (figure 1.15.A), opérant autour de $\lambda = 7 \mu\text{m}$, repose sur le contrôle de la fréquence des résonances plasmoniques avec la densité de charges dans le graphène. Une des résonances étudiées pour ce dispositif s'avère particulièrement sensible à la conductivité du graphène – du fait de l'orientation de son champ électrique – et un décalage de la résonance de près de 500 nm est obtenu pour une variation de $4,3 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ sur la densité de porteurs. Ce décalage de la fréquence de résonance permet finalement d'obtenir une modulation de l'intensité de 10 dB à $\lambda = 7,08 \mu\text{m}$. On remarque par ailleurs que, pour ce dispositif, seule une faible variation de l'intensité de la résonance d'intérêt est observée, suggérant un effet du graphène principalement réfractif [84].

Le deuxième exemple de structure utilise à la fois l'effet réfractif du graphène et l'effet de son absorption sur une résonance plasmonique, permettant d'obtenir une modulation de la phase en réflexion à $\lambda = 8,5 \mu\text{m}$ supérieure à 230° , pour un décalage du niveau de Fermi de

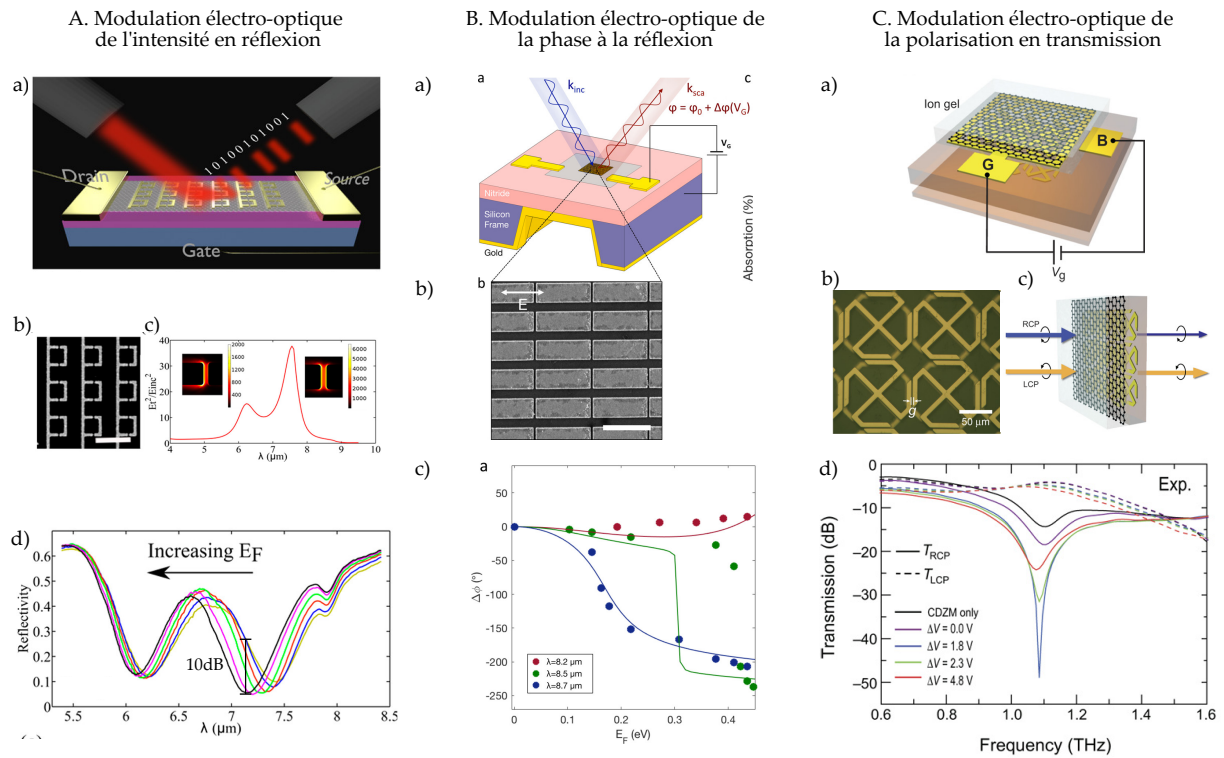


FIGURE 1.15 – Intégration du graphène à des métasurfaces plasmoniques pour la fabrication de modulateurs électro-optiques de l'intensité en réflectivité (A), de la phase en réflectivité (B) et de la polarisation en transmission (C).

0,45 eV (figure 1.15.B). Dans cette structure, l'absorption induite par le graphène est adaptée au couplage des résonateurs avec le continuum de radiation de manière à opérer autour de la condition de couplage critique. Cette condition, détaillée dans le modèle de la théorie des modes couplés développée dans le chapitre 2, permet notamment de maximiser l'absorption du champ électromagnétique incident par le graphène et d'obtenir une grande sensibilité de la réponse optique de la structure vis-à-vis des variations de la conductivité du graphène. Dans ces conditions de couplage toutefois, l'effet de l'absorption seule ne permet une variation de la phase que de $\pm 180^\circ$ de part et d'autre de la résonance (voir section 2.2.2.1 du chapitre 2). Un contrôle simultané de la fréquence de résonance, en utilisant la réfraction du graphène, permet alors de dépasser cette limite physique.

Enfin, le dernier exemple utilise l'intégration du graphène sur une métasurface chirale pour obtenir un contrôle de la polarisation en transmission à 1,42 THz (figure 1.15.C). Le fonctionnement de cette métasurface repose, cette fois-ci, uniquement sur les pertes induites par le graphène sur une résonance à 1,1 THz en polarisation circulaire droite. L'absorption est ici contrôlée de manière à franchir la condition de couplage critique et d'obtenir un déphasage de cette polarisation par rapport à la polarisation circulaire gauche, permettant finalement d'obtenir, en polarisation linéaire, une rotation de la polarisation transmise. On notera qu'ici, le dispositif est utilisé hors résonance – à 1,42 THz contre 1,1 THz – de manière à garantir des pertes assez faibles pour

obtenir une ellipticité de la polarisation transmise nulle. La rotation obtenue à cette fréquence est alors de 10° pour une tension appliquée sur le graphène de 5 V [86].

1.3.4 Enjeux et perspectives pour les composants diélectriques adressables par la surface

Malgré plusieurs architectures proposées et étudiées numériquement [87]-[90], aucune réalisation expérimentale n'a, à notre connaissance, permis de montrer un contrôle actif, par le graphène, de la réponse optique de composants diélectriques adressables par la surface et opérant dans le proche infrarouge. Certains concepts développés pour les exemples de dispositifs présentés ici semblent pourtant bien transposables aux structures présentées dans la section 1.1. Une identification des éventuels verrous technologiques semble donc nécessaire.

En premier lieu, l'intégration du graphène sur le micro-résonateur en anneau et les cavités à cristaux photoniques confirme la possibilité d'implémenter un contrôle électrique de l'absorption du graphène permettant d'atteindre le blocage de Pauli dans le proche infrarouge. Le contrôle électrique semble donc facilement transposable aux structures d'intérêt de cette thèse.

Concernant l'effet du graphène sur le décalage fréquentiel des résonances, les mesures sur cavités à cristaux photoniques ont montré un effet moindre comparé aux mesures sur les métasurfaces plasmoniques. La réfraction par le graphène dans le proche infrarouge est en effet plus faible que dans le moyen infrarouge – la conductivité étant dominée par les transitions interbandes – et l'effet du graphène est principalement associé à de l'absorption. En conséquence, l'implémentation du contrôle de la phase en réflexion – exploitant un effet purement lié à de l'absorption – est limitée à $\pm 180^\circ$ (voir section 2.2.2.1 du chapitre 2).

De la même manière, le fonctionnement du modulateur électro-optique de l'intensité en réflexion, à base de métasurface plasmonique/graphène, ne peut être transposé dans le proche infrarouge, le décalage en longueur d'onde d'une résonance trop restreint. Toutefois le contrôle de l'absorption semble suffisant pour obtenir ce type de modulation. On notera en particulier qu'un modulateur électro-optique de l'intensité en réflexion – permettant d'obtenir un contraste de 25% à 1600 nm – a été réalisé à l'aide d'une capacité graphène/oxyde/graphène intégrée sur un miroir de Bragg [91], suggérant la possibilité d'améliorer ce contraste à l'aide structures résonantes.

Enfin, le dernier point important est lié à la condition de couplage critique, nécessaire pour accorder la phase des résonances. Celle-ci requiert un contrôle du couplage au continuum de manière à pouvoir passer du régime de sur-couplage au régime de sous-couplage (voir chapitre 2) à l'aide de l'absorption du graphène. Les structures photoniques doivent donc avoir un couplage au continuum contrôlé de manière à remplir cette condition, des stratégies étudiées numériquement [92]-[95] et expérimentalement [96]-[98] ayant déjà été publiées.

1.4 Conclusion

Une grande variété d'architectures photoniques, à base de cristaux photoniques ou de méta-surfaces diélectriques est aujourd'hui disponible pour réaliser des fonctions adressables par la surface, allant du filtrage résonant à la transformation de front d'onde. De nombreux enjeux restent toutefois liés au contrôle actif de ces fonctions optiques, nécessaire pour des applications en télécommunication ou en imagerie. Le graphène, dans ce contexte, paraît être un matériau prometteur, à la fois pour les fréquences de modulation – électrique ou optique – accessibles et pour son faible volume d'intégration, différentes démonstrations expérimentales ayant notamment été réalisées sur des structures résonantes.

L'utilisation du graphène pour le contrôle actif des composants adressables par la surface travaillant dans le proche infrarouge semble en revanche peu développée. Cette plage de longueurs d'onde nécessite en effet des dopages du graphène plus élevés pour obtenir un effet sur les indices de réfraction. L'exploitation de l'absorption dans le graphène, quant à elle, nécessite des structures photoniques dont le couplage au continuum est bien contrôlé.

C'est plus précisément dans ce contexte que seront présentés les travaux réalisés au cours de cette thèse. En particulier, des stratégies permettant de maximiser l'effet du contrôle de l'absorption du graphène sur la réponse optique des structures photoniques seront développées. Le chapitre suivant étudie ces aspects de manière théorique.

Chapitre 2

Modélisation des structures photoniques hybrides graphène/diélectrique pour la réalisation de composants accordables

Du fait de sa structure électronique, les propriétés optiques du graphène peuvent être efficacement modifiées en déplaçant le niveau de Fermi autour du point de Dirac. Cette caractéristique rend le graphène particulièrement intéressant pour la réalisation de composants photoniques hybrides contrôlables activement : son intégration au sein de structures diélectriques apporte la possibilité de moduler dynamiquement la réponse optique du composant à l'aide d'un dopage électrostatique – ou d'un pompage optique – du graphène. L'interaction du graphène avec les structures photoniques doit néanmoins être étudiée de manière à connaître quelles caractéristiques optiques sont affectées par le graphène et donc anticiper l'effet de ce contrôle actif sur les propriétés du composant. Dans ce but, les structures hybrides graphène/diélectriques sont ici modélisées à l'aide de la théorie des modes couplés.

Le cadre général de la théorie des modes couplés dite temporelle sera d'abord présenté puis un modèle générique pour les composants hybrides à base de graphène sera exposé. L'interaction du graphène avec des modes guidés et des résonances sera ensuite étudiée à partir de ce modèle afin d'évaluer les potentialités du graphène pour l'accordabilité de structures photoniques simples, présentant une ou deux résonances. Dans ce but, une application numérique du modèle de la théorie des modes couplés sera développée dans le cas plus restreint d'une architecture de cristal photonique membranaire. Enfin, des stratégies d'implémentation du graphène pour la

fabrication de composants hybrides contrôlables activement seront proposées.

2.1 Théorie des modes couplés : généralités et développements pour les structures hybrides

La théorie des modes couplés offre un cadre général permettant de modéliser analytiquement une grande variété de structures photoniques à partir de systèmes équivalents de résonateurs couplés et de ports d'interaction – les entrées et sorties du système. Ce cadre permet en particulier d'obtenir une description phénoménologique de la réponse optique d'un système *a priori* complexe à l'aide d'un ensemble réduit de paramètres scalaires : les pulsations propres des résonateurs, les taux de couplage entre résonateurs et les taux de couplage aux ports. Réciproquement, la théorie des modes couplés peut être utilisée pour établir un modèle générique de composant photonique indépendamment d'une architecture spécifique [99]. Nous cherchons ici, tout d'abord, à développer un modèle décrivant le comportement d'un composant hybride intégrant du graphène, en vue d'évaluer les potentialités de ce dernier pour obtenir des composants optiques accordables. Nous identifierons, dans un deuxième temps, des implémentations photoniques associées.

Si dans le cas de structures faiblement couplées – *i.e.* lorsque les taux de couplage sont petits devant les pulsations propres – la théorie des modes couplés peut être déduite de la résolution des équations de Maxwell par une approche perturbative [100], d'autres structures optiques ne peuvent être décrites de manière valide dans ce cadre. Cette théorie nécessite en effet la possibilité de définir un système de modes optiques isolés qui est ensuite perturbé par l'introduction de faibles couplages entre les modes et avec les ports d'interaction [101]. Ce prérequis peut être satisfait dans le cas des membranes à cristaux photoniques, en particulier lorsque le couplage au continuum de radiation est restreint et contrôlé à l'aide d'une double période (comme discuté dans la section 1.1.1) : les facteurs de qualité pouvant être arbitrairement élevés, le couplage aux ports peut bien être modélisé comme une perturbation du système isolé. De la même manière, la géométrie des résonateurs diélectriques peut être optimisée de manière à réduire le couplage au continuum, celui-ci pouvant alors être modélisé comme une perturbation du résonateur isolé (section 1.1.2). Pour certaines métasurfaces diélectriques – et plasmoniques – en revanche, les résonances ne peuvent être décrites en l'absence du champ rayonné : ces structures n'ont en général pas de système isolé associé. Ainsi les facteurs de qualité – nécessairement plus faibles – rendent-ils la modélisation des couplages à l'aide de quantités scalaires insuffisante [102]. De nouveaux cadres théoriques, principalement basés sur le développement en modes quasi-normaux [103], ont donc été proposés pour obtenir une meilleure modélisation des métasurfaces. Néanmoins, ces modélisations restent spécifiques à une architecture donnée et ne permettent une approche phénoménologique que très limitée. La théorie des modes couplés reste donc intéressante en première approche pour appréhender qualitativement le comportement de ces

composants photoniques, l'étude des métasurfaces pouvant quant à elle être spécifiquement approfondie à l'aide d'autres méthodes par la suite [104], [105].

Les généralités sur la théorie des modes couplés dite temporelle sont ici présentées. La réponse spectrale d'un système optique est obtenue dans ce cadre à partir d'équations dynamiques décrivant l'échange d'énergie entre les différents éléments du système au cours du temps. Cette partie traitera dans un premier temps des systèmes transparents – *i.e.* en l'absence d'absorption dans les matériaux – puis de l'intégration du graphène à ces systèmes. L'évolution temporelle sera notée ici en utilisant la convention $e^{-i\omega t}$. Certains développements sont par ailleurs présentés en annexe A.

2.1.1 Systèmes ouverts de résonateurs diélectriques

On considère dans cette section la description générale d'un système photonique ouvert à partir d'un système équivalent de n résonateurs couplés en interaction avec m ports d'entrée et sortie. Si le nombre de résonateurs peut être arbitrairement élevé en fonction de la structure considérée, le nombre de ports est souvent limité à deux dans le cas des structures adressables par la surface : un port est associé à la transmission et un autre à la réflexion. On peut toutefois noter que certains systèmes réalisés sur substrat réfléchissant peuvent être décrits à l'aide d'un unique port associé à la réflexion et qu'à l'inverse, en présence d'ordres diffractés, des ports supplémentaires doivent être considérés. Le nombre de ports sera donc considéré quelconque dans cette partie.

Dans le cadre de la théorie des modes couplés, chaque résonateur i est associé à une pulsation propre ω_i et le champ électromagnétique dans chaque résonateur est décrit par son amplitude complexe a_i – fonction du temps – de telle sorte que $|a_i|^2$ soit l'énergie stockée dans le résonateur. Chaque port k est quant à lui associé à une amplitude de champ incident s_k^+ – définie de telle sorte que $|s_k^+|^2$ soit la puissance incidente sur le système par le port k – et une amplitude de champ sortant s_k^- – définie de telle sorte que $|s_k^-|^2$ soit la puissance sortante du système par le port k . Les échanges d'énergie entre les résonateurs et les ports sont ensuite modélisés à l'aide de paramètres scalaires. On notera en particulier κ_{ij} le taux de couplage du résonateur j vers le résonateur i et D_{ki} le taux de couplage du résonateur i vers le port k . L'interaction directe entre les ports doit également être prise en compte et on note C_{kl} le coefficient de couplage du port l vers le port k . On obtient finalement l'évolution temporelle des différentes amplitudes décrivant le système à l'aide des équations suivantes [106] :

$$\frac{dA}{dt} = -iHA + D^T |s^+ \rangle \quad (2.1)$$

$$|s^- \rangle = C |s^+ \rangle + DA \quad (2.2)$$

avec $A = (a_i)_{i \in [1..n]}$ le vecteur des amplitudes au sein des résonateurs, $|s^+ \rangle = \left(s_k^+ \right)_{k \in [1..m]}$ le vecteur des entrées du système, $|s^- \rangle = \left(s_k^- \right)_{k \in [1..m]}$ le vecteur des sorties, $D = (D_{ki})_{(k,i) \in [1..m] \times [1..n]}$

la matrice des couplages aux ports, $C = (C_{kl})_{(k,l) \in [1..m]^2}$ la matrice de diffusion directe due au couplage port à port et $H = (H_{ij})_{(i,j) \in [1..m]^2}$ l'hamiltonien du système.

L'hamiltonien est construit à partir des pulsations propres, des couplages entre les résonateurs et des pertes pour chaque résonateur. Dans le cas d'un système passif ouvert représentant une structure diélectrique ¹, les pertes sont uniquement dues au couplage avec les ports de sortie. En exprimant la matrice H telle que :

$$H = \Omega - i\Gamma \quad (2.3)$$

avec Ω et Γ deux matrices hermitiennes, la conservation de l'énergie – cf. annexe A – impose la relation suivante :

$$\Gamma = D^\dagger D / 2 \quad (2.4)$$

D^\dagger étant la transconjuguée de D . La matrice Γ est ici associée aux pertes radiatives et s'exprime à partir des taux de couplage avec les ports. La matrice Ω quant à elle correspond à l'hamiltonien du système isolé – i.e. le système en l'absence de ports ² –, on obtient donc $\Omega_{ii} = \omega_i$ et, pour $i \neq j$, $\Omega_{ij} = \kappa_{ij}$.

En pratique, un système photonique est étudié expérimentalement par le biais de ses ports d'interaction ³. Dans le cas d'un système passif en particulier, une excitation est fournie à une entrée du système et les sorties sont observées. Il est donc généralement plus adapté de reformuler les équations temporelles de la théorie des modes couplés afin d'obtenir la matrice S de diffusion totale du système, définie telle que $|s^-\rangle = S |s^+\rangle$. Ainsi, en considérant le régime stationnaire harmonique pour lequel $dA/dt = -i\omega A$ (voir annexe A), on obtient la matrice suivante :

$$S = \underbrace{C}_{\text{diffusion directe}} + \underbrace{iD (\omega I - \Omega + i\Gamma)^{-1} D^T}_{\text{diffusion résonante}}$$

Cette expression montre que la diffusion totale du système est la somme de la diffusion par les résonateurs et de la diffusion directe port à port, l'interférence entre les deux phénomènes étant à l'origine des profils de Fano observables sur certains spectres de réflectivité/transmittivité [107]. Elle peut par la suite être simplifiée à l'aide de relations imposées par la conservation de l'énergie et la symétrie par renversement du temps (voir annexe A), ce qui mène à :

$$S = [I - 2W (2I + W)^{-1}] C \quad (2.5)$$

avec $W = iD (\omega I - \Omega)^{-1} D^\dagger$

En particulier, la matrice Γ n'intervient plus dans l'expression de la matrice de diffusion, celle-ci

1. La structure est définie par la perméabilité magnétique $\mu(\vec{r}) = \mu_0$ et la permittivité diélectrique fonction de l'espace $\epsilon(\vec{r}) \in \mathbb{R}$.

2. Quelques considérations sur le système fermé sont présentées en annexe A.

3. On peut toutefois noter une exception concernant l'étude de structures actives à l'aide de microscopie en champ proche optique.

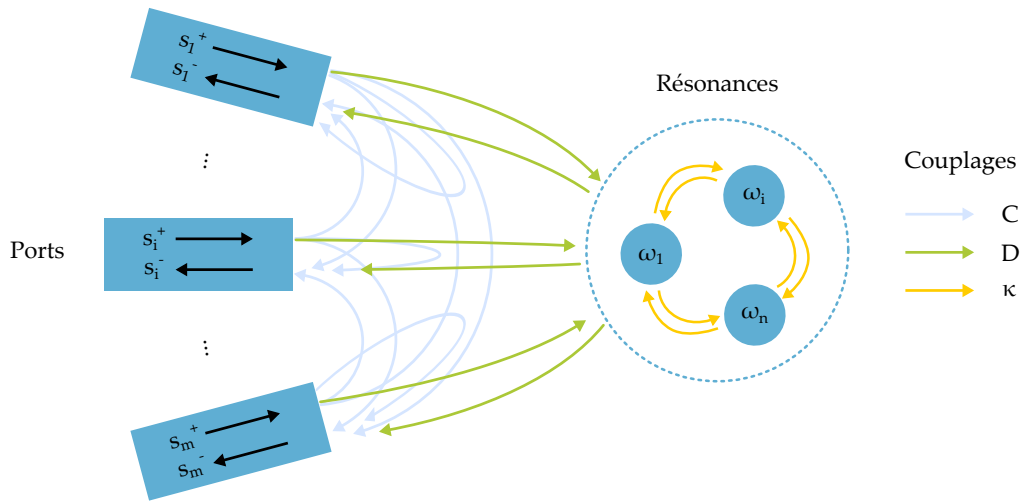


FIGURE 2.1 – Représentation en théorie des modes couplés d'un système ouvert de n résonateurs couplés à m ports d'interaction.

étant uniquement due au couplage des résonateurs avec les ports décrit par les éléments de la matrice D ⁴. Une schématisation des interactions entre les différents éléments du modèle de la théorie des modes couplés est présenté sur la figure 2.1 dans le cas d'un système de n résonateurs couplés ouvert sur m ports.

Ayant établi l'expression de la matrice de diffusion totale du système, le calcul de certains de ses éléments permet finalement d'obtenir les spectres de réflectivité et de transmittivité. Ainsi obtient-on, dans le cas d'un système à deux ports, la réflectivité $R(\omega) = |r(\omega)|^2 = |S_{11}|^2$ et la transmittivité $T(\omega) = |t(\omega)|^2 = |S_{21}|^2$. La phase en réflexion et en transmission peut également être obtenue à partir des éléments S_{11} et S_{21} de la matrice de diffusion, respectivement, en calculant cette fois l'argument.

Un système photonique diélectrique ouvert constitué de n résonateurs et m ports peut donc être décrit en théorie des modes couplés à l'aide d'un ensemble restreint de paramètres : l'hamiltonien du système fermé Ω – représenté par une matrice hermitienne de taille $n \times n$ –, la matrice de couplage aux ports D – matrice complexe de taille $m \times n$ – et de la matrice de diffusion directe entre les ports – matrice hermitienne et unitaire de taille $m \times m$. Il s'agit en fait ici du plus grand ensemble de paramètres indépendants possible pour la description d'un système à n résonateurs et m ports lorsque la conservation de l'énergie et la symétrie par renversement du temps sont vérifiées [108]. De nombreux systèmes photoniques présentent par ailleurs d'autres types de symétrie qui permettent à leur tour de réduire le nombre de paramètres indépendants, notamment en imposant de nouvelles relations entre les éléments des matrices C et D [109].

On notera toutefois que si peu de paramètres sont nécessaires au modèle de la théorie des modes couplés, la matrice C dépend généralement de la pulsation. Une modélisation supplémentaire

4. D'autres avantages de cette expression sont également discutés en annexe A.

de la diffusion directe, spécifique à une structure photonique donnée, peut donc être nécessaire pour l'étude de données expérimentales ou numériques. Ce cas sera notamment traité dans le chapitre 5. Néanmoins, nous nous limiterons généralement pour l'étude d'un système générique au choix d'une matrice C indépendante de ω , ce qui peut être valide pour une faible plage de fréquences.

2.1.2 Intégration du graphène au système ouvert

Le formalisme général présenté précédemment peut à présent être utilisé pour anticiper l'effet du graphène sur des structures photoniques diélectriques. Il convient donc d'introduire dans le modèle de la théorie des modes couplés, un certain nombre de paramètres caractéristiques de l'interaction entre le graphène et ces structures. Certaines hypothèses sur la nature de cette interaction doivent toutefois être effectuées afin de restreindre ce nouvel ensemble de paramètres au strict minimum.

Du fait de son faible volume, l'intégration du graphène à une structure optique n'induit qu'une faible perturbation sur les indices optiques. Cette perturbation engendre à son tour une faible perturbation sur les cartographies de champ des résonances et donc une perturbation encore plus faible (d'ordre supérieur) sur les couplages entre résonances, ceux-ci pouvant être calculés à partir de l'intégrale de recouvrement entre deux cartographies⁵. L'effet de l'intégration du graphène sur la pulsation d'un résonateur peut donc être considérée comme faible et son effet sur le couplage entre deux résonateurs peut être négligé. En revanche, la conductivité du graphène induit une certaine absorption qui doit donc être prise en compte dans le modèle de la théorie des modes couplés par l'ajout d'un facteur de pertes non-radiatives. Nous nous intéresserons donc tout d'abord à la prise en compte de cette caractéristique.

En supposant que les pertes sont uniquement induites sur les résonateurs et en négligeant dans un premier temps leur effet sur les pulsations et les couplages, on considère les matrices Ω , D et C identiques au modèle sans graphène. Les pertes doivent être prises en compte dans la matrice Γ , celle-ci étant associée à la décroissance de l'énergie stockée dans les résonateurs en l'absence d'excitation incidente (voir annexe A.2). On peut alors décomposer cette matrice de la manière suivante [110] :

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_{\text{nr}} + \Gamma_{\text{rad}} \\ \text{avec } \Gamma_{\text{rad}} &= \frac{D^+ D}{2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

la matrice Γ_{nr} étant associée aux pertes non-radiatives – ou intrinsèques – du système, par opposition aux pertes radiatives dues au couplage avec les ports d'interaction. Une schématisation des interactions entre les différents éléments du modèle de la théorie des modes couplés est présenté sur la figure 2.2 dans le cas d'un ensemble de résonateurs en interaction avec le graphène.

Si la matrice Γ_{nr} doit nécessairement être prise en compte pour la modélisation d'une structure

5. Le calcul du taux de couplage à partir des cartographies de champ est rappelé équation (A.1) en annexe A.1.

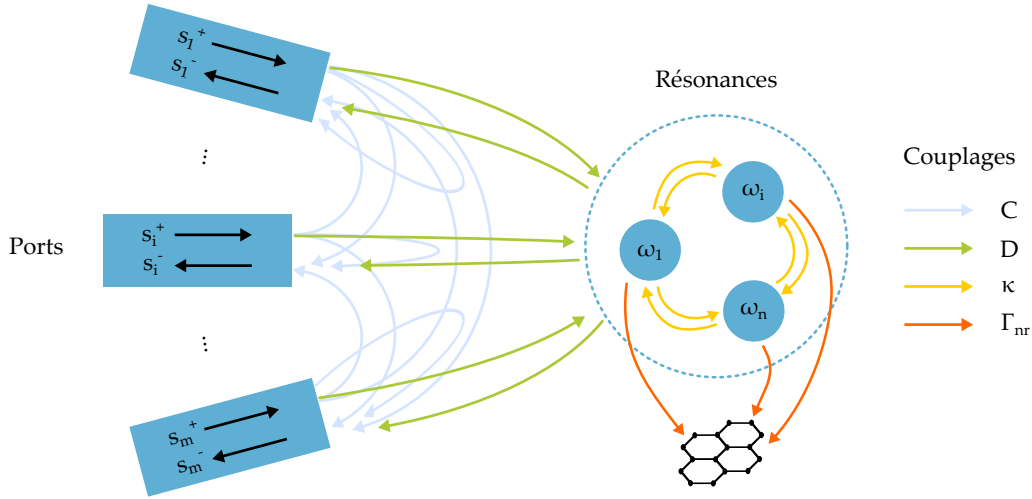


FIGURE 2.2 – Représentation en théorie des modes couplés d'un système de n résonateurs en interaction avec le graphène, ouvert sur m ports d'interaction.

intégrant du graphène, elle est aussi considérée dans le cas plus général de l'étude expérimentale de composants diélectriques : la fabrication de structures peut en effet induire des pertes par absorption – lorsque les matériaux présentent certains défauts – ou par diffusion – lorsque la géométrie de la structure présente certaines irrégularités. Γ_{nr} peut donc à son tour être décomposée selon la nature des pertes induites sur la structure. Elle sera néanmoins considérée dans cette partie comme étant due uniquement à l'absorption du graphène.

Les équations temporelles de la théorie des modes couplés dans le cas d'un système en interaction avec le graphène deviennent finalement :

$$\frac{dA}{dt} = -i(\Omega - i\Gamma_{nr} - i\Gamma_{rad})A + D^T |s^+\rangle \quad (2.7)$$

$$|s^-\rangle = C |s^+\rangle + DA \quad (2.8)$$

et la matrice de diffusion totale :

$$S = [I - 2W(2I + W)^{-1}] C \quad (2.9)$$

avec $W = iD(\omega I - \Omega + i\Gamma_{nr})^{-1} D^\dagger$

L'hamiltonien du système isolé $H_i = \Omega - i\Gamma_{nr}$ est à présent non-hermitien, les pertes non-radiatives étant indépendantes de la présence de ports d'interaction. Plusieurs phénomènes propres à la physique non-hermitienne peuvent donc être explorés à l'aide de ce système [111], ce qui sera en partie discuté dans la suite de ce chapitre concernant l'interaction du graphène avec un système à deux résonances. Par ailleurs, le caractère non-hermitien de H_i implique certains problèmes relatifs à la diagonalisation de l'hamiltonien : l'orthogonalité des vecteurs propres ne peut généralement pas être garantie. Si cette propriété peut être à l'origine de la physique

particulière des systèmes non-hermitiens [112], elle est également à l'origine de difficultés liées à l'expression des vecteurs propres du système. Ces aspects techniques de la diagonalisation de l'hamiltonien dans le cas d'un système à deux résonateurs sont discutés dans le cas d'un système à deux résonances en annexe B.

Le modèle développé ici peut à présent être confronté à des données numériques ou expérimentales afin de déterminer l'ordre de grandeur des taux de pertes induites par le graphène, ainsi que la plage de modulation atteignable sur ces pertes. On notera toutefois que l'effet du graphène sur la pulsation des résonances n'est jusqu'ici pas pris en compte. Celui-ci étant *a priori* faible, il pourra néanmoins être modélisé en fonction des données considérées comme une perturbation des éléments diagonaux de la matrice Ω , de telle sorte que $\Omega_{ii} = \omega_i + \delta\omega_i$ avec $\delta\omega_i$ le detuning induit par le graphène sur la résonance i . Ce paramètre sera également évalué numériquement dans la suite afin d'estimer son ordre de grandeur et confirmer sa faible valeur.

2.2 Effet du graphène sur les systèmes optiques résonants

La quantification des paramètres de la théorie des modes couplés associés au graphène peut être réalisée au travers de différentes études. L'effet du graphène sur les modes guidés dans une membrane diélectrique sera d'abord étudié numériquement afin de proposer une première quantification des paramètres du graphène lorsqu'il interagit avec les résonances d'un cristal photonique. Ces paramètres seront ensuite introduits dans le modèle générique pour des systèmes à un et deux résonateurs et les résultats seront comparés à des travaux de simulation et, dans le cas du système à un résonateur, à des travaux expérimentaux. Dans tous les cas, les moyens de contrôle de l'interaction lumière/graphène seront discutés.

2.2.1 Effet du graphène sur les modes guidés au sein d'une membrane diélectrique

Les modes guidés au sein d'une membrane diélectrique sont, pour l'essentiel, à l'origine des modes des cristaux photoniques 1D ou 2D réalisés dans cette membrane : la corrugation périodique de la membrane induit des couplages entre les modes guidés propagatif et contre-propagatif à l'origine de la dispersion en bandes d'énergie du cristal photonique. L'étude de l'effet du graphène sur ces modes guidés permet donc d'obtenir une première analyse de l'interaction lumière/graphène transposable par la suite à l'interaction avec les résonances d'un cristal photonique.

2.2.1.1 Simulation de l'indice effectif des modes guidés avec le graphène

On considère pour cette étude une membrane de silicium cristallin de 440 nm d'épaisseur dans l'air. Dans cette membrane, deux modes guidés de polarisation TE – pour lesquels $\vec{E} = E_y \vec{e}_y$

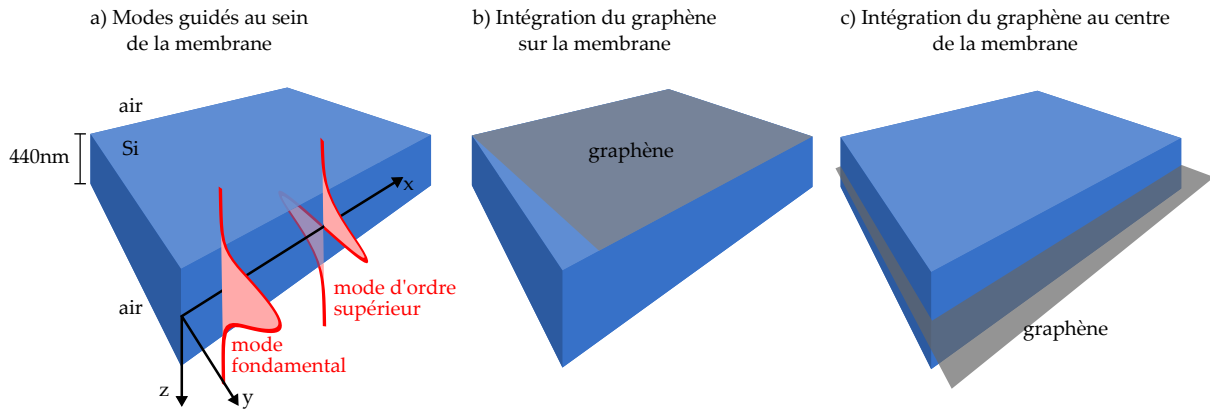


FIGURE 2.3 – Schéma de la membrane de silicium de 440 nm dans l’air avec, a) les deux modes guidés considérés (mode fondamental et mode d’ordre supérieur), b) l’intégration du graphène sur le dessus et c) l’intégration du graphène au centre.

– sont présents aux longueurs d’onde télécom : le mode fondamental symétrique et le premier mode d’ordre supérieur, asymétrique. L’effet du graphène est ici étudié à travers le calcul de l’indice effectif des modes en fonction de la longueur d’onde pour différents niveaux de Fermi du graphène et pour deux positions du graphène. Un schéma de la membrane diélectrique représentant les deux modes guidés considérés, ainsi que les deux intégrations du graphène, est présenté sur la figure 2.3.

La structure est tout d’abord simulée en l’absence de graphène à l’aide d’un solveur de modes propres intégré à la suite logiciel Lumerical [113], celui-ci étant basé sur une méthode des différences finies sur les champs vectoriels [114]. Cette méthode permet d’obtenir pour chaque mode le profil du champ électrique ainsi que l’indice effectif en fonction de la longueur d’onde⁶. Ces deux résultats sont présentés sur la figure 2.4 pour la membrane de silicium dans l’air, le profil du champ étant calculé à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$. La dispersion du silicium est ici négligée et son indice optique est pris constant à $n = 3,48$ [115] sur la plage de longueurs d’onde considérée.

Les simulations présentées sur la figure 2.4 permettent de retrouver un certain nombre de résultats classiques pour les modes guidés dans une membrane diélectrique [116]. D’une part, les profils de champ électrique montrent un plus grand confinement du mode dans la membrane pour le mode fondamental. Le champ évanescent est, pour ce mode, moins étendu dans l’air de part et d’autre de la membrane, ce qui implique un indice effectif plus grand. Par ailleurs, les indices effectifs montrent une dispersion plus grande dans le cas du mode d’ordre supérieur, ce qui est attendu sur un domaine de longueurs d’onde relativement proches de la coupure du mode.

Le graphène est ensuite pris en compte dans la simulation des modes guidés. La suite Lumerical permet de modéliser le graphène directement à l’aide d’une conductivité surfacique définie sur

6. La longueur d’onde est toujours, dans cette partie, définie comme étant celle dans le vide et notée λ_0 .

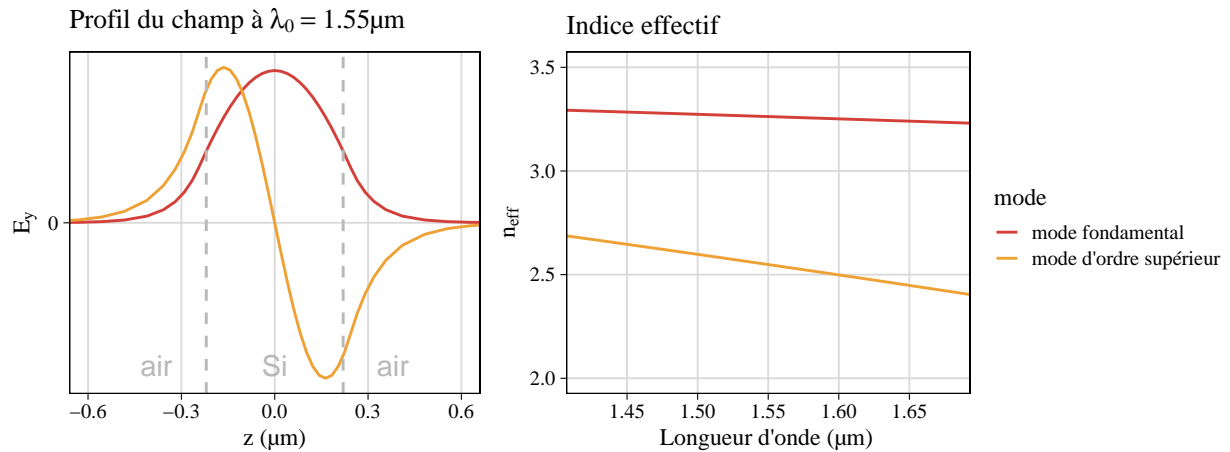


FIGURE 2.4 – Profil du champ électrique et indice effectif en fonction de la longueur d'onde pour les deux modes TE guidés dans une membrane de silicium de 440nm d'épaisseur (centrée sur $z = 0$). Le champ E_y est ici présenté avec une normalisation sur l'énergie totale du mode.

un plan de la structure [117], celle-ci étant décrite pour le graphène à l'aide de quatre paramètres libres : ω la pulsation, T la température, μ le potentiel chimique du graphène et Γ_c le taux de diffusion des charges dans le graphène [46]. Ce dernier paramètre est associé au temps de vie des porteurs, limité dans le cas d'un graphène parfait par l'interaction avec les phonons acoustiques [118]. En pratique ce paramètre dépend de la densité de défauts du graphène et de son interaction avec le substrat [119] ainsi que de la contribution principale – intra-bande ou inter-bande – de la conductivité [120] et doit donc être adapté selon la technique de transfert utilisé. Il sera néanmoins fixé dans nos travaux numériques à $\Gamma_c = 0,27$ meV [121] et la température à $T = 300$ K⁷.

Les modes guidés sont d'abord étudiés lorsque le graphène est intégré sur le dessus de la membrane. Les indices effectifs obtenus en présence de graphène sont dorénavant complexes : le graphène induit une certaine absorption de la lumière et donc des pertes de propagation sur les modes guidés. On utilisera donc la notation $\tilde{n}_{\text{eff}} = n_{\text{eff}} + i\kappa_{\text{eff}}$, avec \tilde{n}_{eff} l'indice effectif complexe du mode guidé, n_{eff} sa partie réelle et κ_{eff} sa partie imaginaire. Les indices effectifs en fonction de la longueur d'onde, simulés pour cette configuration, sont présentés sur la figure 2.5 pour des potentiels chimiques du graphène compris entre 0,2 et 0,6 eV.

En premier lieu, l'effet du graphène sur la partie réelle des indices effectifs est, comme attendu, négligeable. Pour le mode fondamental, une variation de $5,8 \times 10^{-5}$ sur n_{eff} est en effet obtenue à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ sous l'effet de la modulation du potentiel chimique, contre une variation de $3,4 \times 10^{-4}$ pour le mode d'ordre supérieur. Aussi, pour les deux modes, n_{eff} est très proche du cas de la membrane sans graphène.

L'effet du graphène est en revanche nettement visible sur la partie imaginaire des indices effectifs. Dans le domaine considéré ici pour les longueurs d'onde et les potentiels chimiques, l'absorption

⁷ Ces deux paramètres agissent de manière similaire sur l'élargissement de la distribution de Fermi [51]. À $T = 300$ K = 25,9 meV, l'effet de la température domine.

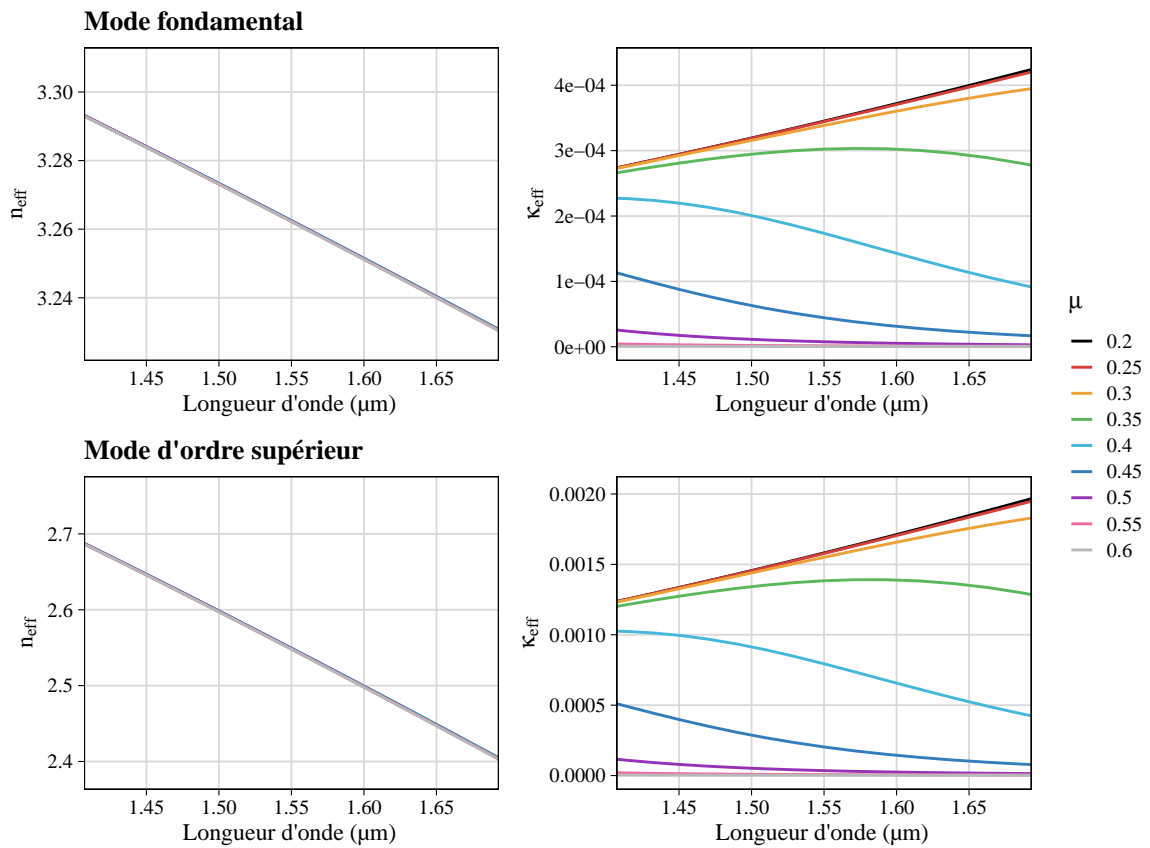


FIGURE 2.5 – Indice effectif des deux modes guidés dans la membrane de silicium de 440nm d'épaisseur avec du graphène intégré sur le dessus, en fonction de la longueur d'onde pour différents potentiels chimiques du graphène.

du graphène est principalement due aux transitions électroniques inter-bandes associées à la création de paires électron-trou (voir chapitre 1). Les pertes en fonction de la longueur d'onde pour un potentiel chimique donné rendent donc compte de la conductivité interbande, elle-même liée à la distribution de Fermi. Les variations de κ_{eff} sont donc semblables pour les deux modes. En particulier, à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, la condition de blocage de Pauli sur les transitions interbandes est atteinte pour un potentiel chimique du graphène d'environ 0,4 eV. Cette condition se traduit sur nos simulations par une réduction de κ_{eff} d'environ 50 % par rapport au cas $\mu = 0,2 \text{ eV}$. À cette longueur d'onde par ailleurs, un potentiel chimique de 0,5 eV ne permet pas de supprimer totalement les pertes induites par le graphène, alors que l'énergie des photons n'est *a priori* pas suffisante pour pouvoir créer des paires électron-trou. Cette absorption résiduelle est liée à l'élargissement de la distribution de Fermi sous l'effet de la température et de la diffusion des charges – toutes deux prises en compte dans le modèle de la conductivité optique du graphène. On obtient finalement, à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, une réduction de 98 % sur κ_{eff} pour une augmentation du potentiel chimique de 0,2 eV à 0,5 eV, à la fois pour le mode fondamental et le mode d'ordre supérieur.

En considérant les valeurs absolues toutefois, la partie imaginaire des indices effectifs est plus grande – d'un facteur 5 environ – dans le cas du mode d'ordre supérieur : ce mode interagit plus fortement avec le graphène. Ce résultat est cohérent avec les profils de champ montrés sur la figure 2.4 à gauche, en considérant la position du graphène $z_{gr} = -0,22 \mu\text{m}$. Le champ du mode d'ordre supérieur au niveau du graphène est en effet plus grand que celui du mode fondamental. L'absorption étant liée à l'intensité du champ électrique au niveau du graphène, le positionnement de ce dernier vis-à-vis du mode est par conséquent un moyen de contrôler son interaction avec la lumière.

Les indices effectifs des deux modes ont ensuite été simulés pour une intégration du graphène au centre de la membrane de silicium. Dans ce cas, le graphène est positionné au ventre du champ électrique du mode fondamental alors qu'il est placé au nœud du mode d'ordre supérieur (figure 2.4). La partie réelle et la partie imaginaire des indices effectifs sont présentées sur la figure 2.6 en fonction de la longueur d'onde pour différents niveaux de Fermi du graphène.

Plusieurs différences, comparé au cas du graphène intégré sur le dessus de la membrane, sont ici visibles. Tout d'abord, si une variation de la partie imaginaire des indices effectifs avec le niveau de Fermi du graphène est toujours bien observée pour les deux modes, l'ordre de grandeur des pertes induites par le graphène est différent du cas précédent. Un ordre de grandeur a en effet été gagné sur κ_{eff} pour le mode fondamental alors que neuf ordres de grandeur ont été perdus pour le mode d'ordre supérieur. Pour ce dernier cependant, les faibles valeurs obtenues sont *a priori* liées à la discrétisation spatiale opérée par l'algorithme de différences finies. En effet, l'intégration du graphène à un nœud du champ électrique devrait conduire formellement à une interaction nulle. Les valeurs obtenues ici rendent donc compte de la résolution spatiale de la

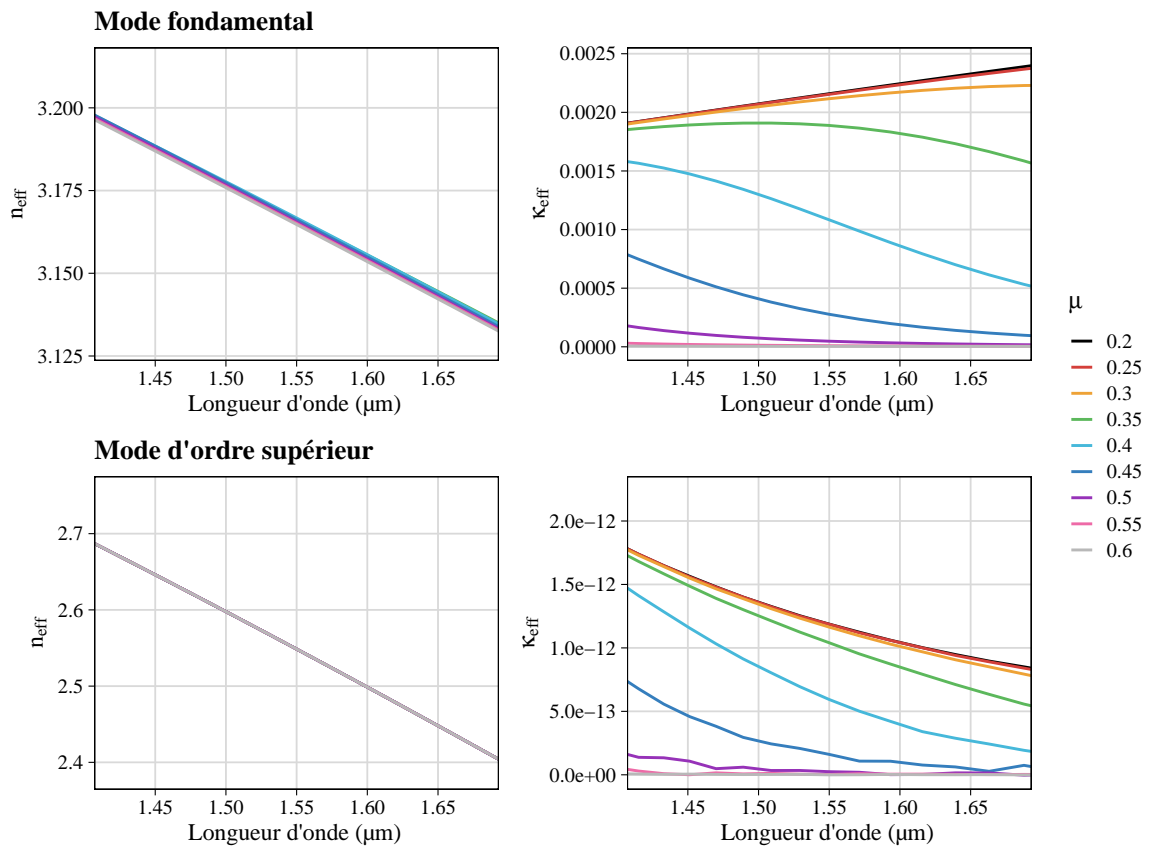


FIGURE 2.6 – Indice effectif des deux modes guidés dans la membrane de silicium de 440nm d'épaisseur avec du graphène intégré en son centre, en fonction de la longueur d'onde pour différents potentiels chimiques du graphène.

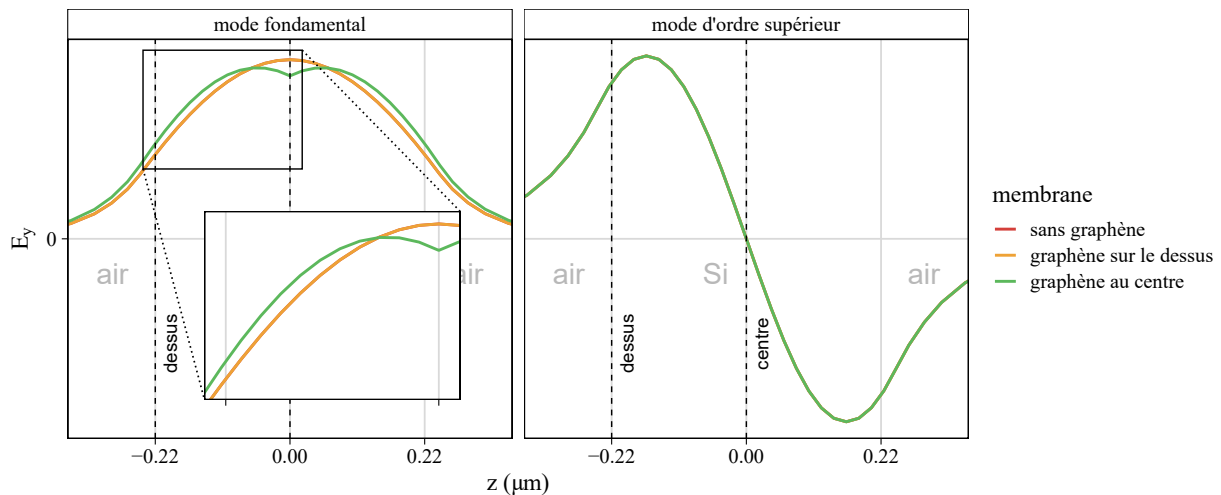


FIGURE 2.7 – Profils de champ des deux modes TE guidés dans la membrane de silicium à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, pour les deux positions du graphène avec $\mu = 0,4 \text{ eV}$ ainsi que sans graphène. Le champ E_y est ici présenté avec une normalisation sur l'énergie totale du mode. Pour le mode d'ordre supérieur, les trois courbes sont superposées. Pour le mode fondamental, seules les courbes sans graphène et graphène sur le dessus sont superposées.

simulation et seront considérées comme négligeables. Finalement, ces résultats confirment que l'interaction du graphène avec les modes guidés peut être contrôlée par le biais de sa position, une interaction plus forte étant obtenue dans ce dernier cas avec le mode fondamental, contre une interaction négligeable avec le mode d'ordre supérieur.

Par ailleurs, une autre différence entre les deux positions du graphène est visible, sur la partie réelle des indices cette fois. Les variations induites avec le niveau de Fermi du graphène sont en effet plus significatives pour le mode fondamental : on obtient une variation de $3,7 \times 10^{-4}$ sur n_{eff} . Par ailleurs, en moyenne sur la plage de longueurs d'onde considérée, la valeur de n_{eff} est plus faible que dans le cas de la membrane sans graphène avec, à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, $n_{\text{eff}} \approx 3,17$ pour la membrane avec graphène au centre, contre $n_{\text{eff}} = 3,26$ sans graphène.

Cette variation de n_{eff} pour le mode fondamental, dans le cas du graphène intégré au centre de la membrane, peut être expliquée par l'impact du graphène sur le profil du mode. Les profils de champ à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ et $\mu = 0,4 \text{ eV}$, simulés pour les différentes positions du graphène et la membrane diélectrique seule, sont présentés sur la figure 2.7. En premier lieu, aucune différence n'est visible entre les profils des modes guidés en l'absence de graphène et avec intégration du graphène sur le dessus de la membrane. Dans ce dernier cas, l'interaction du graphène avec le champ évanescent semble donc assez faible pour ne pas impacter la répartition du champ électrique dans la membrane diélectrique. De même, le profil du mode d'ordre supérieur n'est pas affecté par l'intégration du graphène au centre de la membrane. Pour cette position du graphène en revanche, le profil du mode fondamental présente une variation significative au centre de la membrane : on voit ici l'effet de la discontinuité du vecteur déplacement associée à la

TABLE 2.1 – Résumé des indices effectifs des deux premiers modes guidés à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ pour les différentes membranes simulées. Les valeurs max et min des différents paramètres sont indiquées pour un potentiel chimique du graphène variant de 0,2 eV à 0,6 eV. Les paramètres Δ sont quant à eux calculés à l’aide de la relation max-min/max.

Membrane	Mode fondamental		Mode d’ordre supérieur	
	n_{eff}	κ_{eff}	n_{eff}	κ_{eff}
sans graphène	3,26	0	2,55	0
graphène au dessus	$n_{\text{eff}}^{\text{max}} = 3,26$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{max}} = 3,45 \times 10^{-4}$	$n_{\text{eff}}^{\text{max}} = 2,55$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{max}} = 1,58 \times 10^{-3}$
	$n_{\text{eff}}^{\text{min}} = 3,26$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{min}} = 5,59 \times 10^{-7}$	$n_{\text{eff}}^{\text{min}} = 2,55$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{min}} = 2,57 \times 10^{-6}$
	$\Delta n_{\text{eff}} = 9,78 \times 10^{-5}$	$\Delta \kappa_{\text{eff}} = 1,00$	$\Delta n_{\text{eff}} = 5,74 \times 10^{-4}$	$\Delta \kappa_{\text{eff}} = 1,00$
graphène au centre	$n_{\text{eff}}^{\text{max}} = 3,17$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{max}} = 2,16 \times 10^{-3}$	$n_{\text{eff}}^{\text{max}} = 2,55$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{max}} = 1,19 \times 10^{-12}$
	$n_{\text{eff}}^{\text{min}} = 3,17$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{min}} = 3,51 \times 10^{-6}$	$n_{\text{eff}}^{\text{min}} = 2,55$	$\kappa_{\text{eff}}^{\text{min}} = \leq 1 \times 10^{-16}$
	$\Delta n_{\text{eff}} = 6,31 \times 10^{-4}$	$\Delta \kappa_{\text{eff}} = 1,00$	$\Delta n_{\text{eff}} = 1,16 \times 10^{-11}$	$\Delta \kappa_{\text{eff}} = 1,00$

présence d’une conductivité de surface. Le confinement du mode dans la membrane s’en trouve légèrement dégradé, une plus grande part de l’énergie électromagnétique étant contenu dans l’air. Cet effet explique l’indice effectif plus faible du mode en présence de graphène au centre de la membrane ainsi qu’une plus grande sensibilité de l’indice vis-à-vis de la conductivité du graphène.

Les indices effectifs à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ des modes guidés, tirés des simulations de la membrane de silicium pour les différentes positions du graphène, sont finalement résumés dans le tableau 2.1. Seules les valeurs extrêmes obtenues pour les différents potentiels chimiques du graphène, compris entre 0,2 eV et 0,6 eV, sont présentées ici avec le taux de modulation relatif associé, défini par $\Delta = \frac{\text{max}-\text{min}}{\text{max}}$.

Les valeurs présentées sur le tableau confirment à nouveau que l’effet du graphène sur n_{eff} est limité, à la fois en considérant la modulation obtenue avec le niveau de Fermi du graphène et l’écart en valeur absolue par rapport au cas sans graphène. L’effet du graphène est donc principalement visible sur la partie imaginaire des indices effectifs. En particulier, un taux de modulation de 100 % sur κ_{eff} est obtenu pour les deux modes et les deux positions du graphène. Les valeurs moyennes dépendent en revanche fortement de la position du graphène, les pertes étant plus élevées lorsque le graphène est placé à un maximum du champ électrique et négligeables lorsqu’il est placé à un nœud. La position du graphène est donc un premier moyen de contrôler l’interaction du graphène avec un mode.

Les données de simulation pour les membranes de silicium avec graphène peuvent à présent être utilisées pour évaluer les paramètres du graphène en théorie des modes couplés. Le but est en particulier d’obtenir une estimation du taux de pertes ainsi que du detuning induits par le graphène.

2.2.1.2 Evaluation des paramètres du graphène en théorie des modes couplés

Les indices effectifs obtenus avec les simulations précédentes permettent d'obtenir les pertes induites par le graphène au cours de la propagation des modes guidés dans la membrane diélectrique. Il convient à présent d'évaluer ces pertes dans le domaine temporel afin d'obtenir une première quantification des paramètres du graphène définis dans le modèle de la théorie des modes couplés.

La propagation d'un mode guidé de polarisation TE au sein de la membrane diélectrique est donnée par :

$$\begin{aligned} E_y(x, t) &= E_{y0} \exp(-i\omega t + i\beta(\omega)x) \\ &= E_{y0} \exp(-i\omega t + i\omega n_{\text{eff}}x/c - \omega\kappa_{\text{eff}}x/c) \end{aligned}$$

ce qui donne une décroissance spatiale de l'énergie proportionnelle à :

$$E_y E_y^*(x) = |E_{y0}|^2 \exp\left(-\frac{2\omega\kappa_{\text{eff}}}{c}x\right)$$

En suivant la propagation du mode à la vitesse de groupe $v_g = c/n_g$, associée à la vitesse de propagation de l'énergie, on a la relation :

$$t = \frac{n_g}{c}x$$

avec n_g l'indice de groupe, ce qui donne la décroissance temporelle de l'intensité :

$$E_y E_y^*(t) = |E_{y0}|^2 \exp\left(-\frac{2\omega\kappa_{\text{eff}}}{n_g}t\right) = |E_{y0}|^2 \exp(-\gamma t)$$

soit la relation :

$$\gamma = 2\omega \frac{\kappa_{\text{eff}}}{n_g} \quad (2.10)$$

L'équation (2.10) nous permet donc d'évaluer le taux de pertes γ associé au graphène pour chaque mode guidé et pour les deux positions du graphène à partir des indices effectifs présentés sur les figures 2.5 et 2.6. Les indices de groupe doivent tout d'abord être calculés, ce qui est obtenu à partir de la partie réelle des indices effectifs à l'aide de l'équation suivante [122] :

$$n_g = n_{\text{eff}} - \lambda_0 \frac{dn_{\text{eff}}}{d\lambda_0}$$

Les taux de pertes induites par le graphène γ en fonction de la longueur d'onde – et de la pulsation –, calculées à partir des indices effectifs, sont présentées sur la figure 2.8 pour les

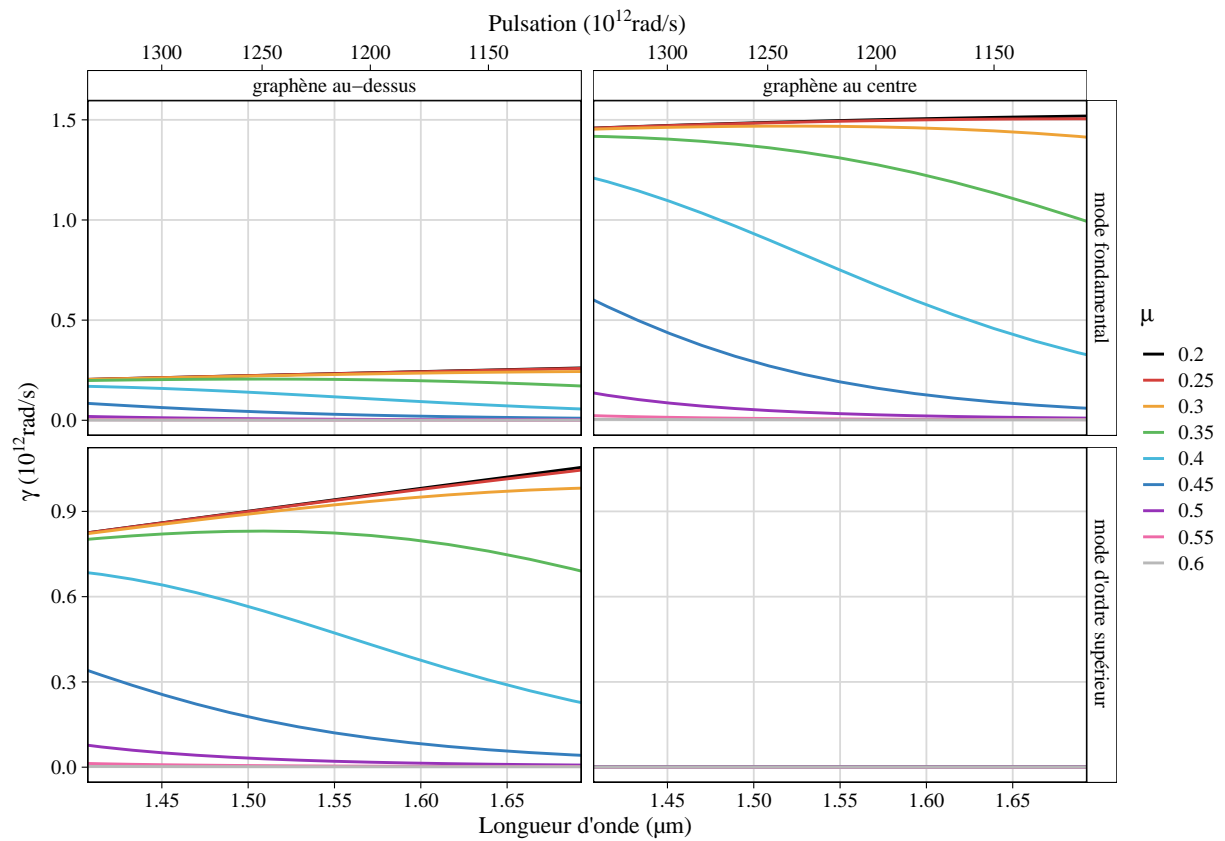


FIGURE 2.8 – Taux de pertes induites par le graphène en fonction de la longueur d’onde, calculés à partir des indices effectifs du mode fondamental et du mode d’ordre supérieur de la membrane de silicium de 440nm d’épaisseur pour les deux positions du graphène.

deux modes guidés et les différents niveaux de Fermi du graphène. Les variations de γ avec la longueur d'onde et le niveau de Fermi rendent directement compte des variations observées sur κ_{eff} . On retrouve donc en grande partie les résultats obtenus sur les indices effectifs et en particulier à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, la modulation sur les pertes obtenue avec le niveau de Fermi du graphène est également de 98 % et la condition de blocage de Pauli ($\mu \approx 0,4 \text{ eV}$) se traduit de la même manière par une réduction de γ de 50 %, pour les deux modes guidés et les deux positions du graphène. Les valeurs absolues de γ rendent aussi compte de l'interaction du graphène avec chaque mode en fonction de la position du feuillet vis-à-vis du champ électrique, à la différence toutefois que, dans le domaine temporel, les indices de groupe doivent être pris en compte. Dans le cas de la membrane de silicium étudiée ici, l'indice de groupe est plus important pour le mode d'ordre supérieur avec, à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, $n_g = 4,1$ contre $n_g = 3,6$ pour le mode fondamental. À κ_{eff} égal, le taux de pertes est donc plus faible pour le mode d'ordre supérieur que pour le mode fondamental.

Le detuning induit par le graphène peut également être estimé à partir des indices effectifs des modes guidés dans la membrane. La partie réelle n_{eff} permet en effet d'obtenir la dispersion $\omega(k) = \frac{c}{n_{\text{eff}}}k$ pour chaque mode, cette dispersion permettant à son tour d'estimer la pulsation des résonances d'un cristal photonique réalisé dans la membrane (voir chapitre 1). Les modes du cristal photonique sont donc associés, en première approximation, à un point k donné de la dispersion du mode guidé. Le detuning peut dans ce cas être estimé pour un k fixé à l'aide de l'équation suivante [123] :

$$\delta\omega = -\omega \frac{\delta n_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}} \quad (2.11)$$

Il convient ici de séparer le detuning en deux termes : le detuning statique dû à l'intégration du graphène – soit celui induit par rapport au cas de la structure sans graphène – et le detuning modulable avec le niveau de Fermi du graphène. En effet, en considérant les résultats de simulation obtenus pour le mode fondamental, l'indice effectif est affecté de manière significative lorsque le graphène est intégré au centre de la membrane, comparé au cas sans graphène, mais seules de faibles variations de l'indice sont visibles en fonction du potentiel chimique. On considère donc dans un premier temps le detuning statique, que l'on note $\delta\omega_{\text{stat}}$, avec $n_{\text{eff}} = n_{\text{eff}0}$, l'indice effectif du mode en l'absence de graphène, et $\delta n_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}(\mu = 0,2 \text{ eV}) - n_{\text{eff}0}$, avec $n_{\text{eff}}(\mu)$ l'indice effectif du mode en fonction du potentiel chimique du graphène. On considère ensuite le detuning modulable en fonction du potentiel chimique du graphène, noté $\delta\omega_{\text{mod}}(\mu)$, avec cette fois $\delta n_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}(\mu) - n_{\text{eff}}(\mu = 0,2 \text{ eV})$. Le detuning total est finalement donné par $\delta\omega(\mu) = \delta\omega_{\text{stat}} + \delta\omega_{\text{mod}}(\mu)$. Les différentes valeurs de detuning sont, dans la suite, présentées normalisées par la pulsation afin de simplifier l'interprétation de ce paramètre.

Les valeurs du detuning statique, induit par l'intégration du graphène à $\mu = 0,2 \text{ eV}$ sur les deux modes guidés dans la membrane et pour les deux positions du graphène, sont présentées dans le tableau 2.2 à la longueur d'onde $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, la dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde

TABLE 2.2 – Detuning statique induit par le graphène à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ par rapport au cas sans graphène. Ce detuning relatif est calculé à partir des indices effectifs du mode fondamental et du mode d'ordre supérieur de la membrane de silicium de 440nm d'épaisseur pour les deux positions du graphène et pour un potentiel chimique du graphène de 0,2 eV.

Mode	Graphène sur la membrane	Graphène au centre
	$\delta\omega_{\text{stat}}/\omega$	$\delta\omega_{\text{stat}}/\omega$
Mode fondamental	$-3,76 \times 10^{-6}$	$2,96 \times 10^{-2}$
Mode d'ordre supérieur	$-2,30 \times 10^{-5}$	$-5,69 \times 10^{-10}$

étant ici négligeable. De la même manière que pour la partie réelle des indices effectifs, le detuning du mode fondamental pour l'intégration du graphène au dessus de la membrane ainsi que le detuning du mode d'ordre supérieur pour les deux positions du graphène sont négligeables. Un detuning plus significatif est en revanche observable pour le mode fondamental dans le cas de l'intégration du graphène au centre de la membrane, avec $\delta\omega_{\text{stat}}/\omega \approx 3\%$. Le detuning obtenu dans ce cas est positif, conséquence directe de la diminution de l'indice effectif du mode et de son léger changement de profil (figure 2.7), induits par le graphène.

Le detuning modulable avec le niveau de Fermi du graphène en fonction de la longueur d'onde est ensuite présenté sur la figure 2.9 pour les deux modes guidés dans la membrane de silicium et pour les deux positions du graphène. Si le detuning modulable du mode d'ordre supérieur dans le cas du graphène intégré au centre de la membrane est également négligeable, une variation est observable pour les trois autres cas. En particulier, des valeurs comparables sont obtenues pour le cas du mode fondamental avec le graphène au centre de la membrane et le mode d'ordre supérieur avec graphène sur le dessus, alors que les valeurs absolues sont plus faibles pour le mode fondamental avec le graphène sur le dessus. Les valeurs de $\delta\omega_{\text{mod}}$ rendent donc, là aussi, compte de l'interaction du graphène avec les modes guidés en fonction de sa position dans le champ électrique.

Dans tous les cas, lorsque les valeurs de $\delta\omega_{\text{mod}}$ ne sont pas négligeables, les variations en fonction de la longueur d'onde et du niveau de Fermi sont comparables. En particulier, à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, la valeur minimale – négative – du detuning est atteinte pour $\mu = 0,4 \text{ eV}$. Pour les potentiels chimiques supérieurs, le detuning augmente de manière quasi-linéaire et devient positif pour $\mu = 0,5 \text{ eV}$.

La simulation des indices effectifs des deux premiers modes guidés au sein d'une membrane de silicium intégrant du graphène nous permet ici d'obtenir une première estimation des paramètres du graphène en théorie des modes couplés. Le taux de pertes et le detuning induits sur les modes ont en effet été calculés en fonction de la longueur d'onde et du niveau de Fermi du graphène pour les différentes positions du graphène. Le calcul de ces deux paramètres a montré que l'interaction du graphène avec le mode pouvait être contrôlé avec la position du feuillet par rapport au champ

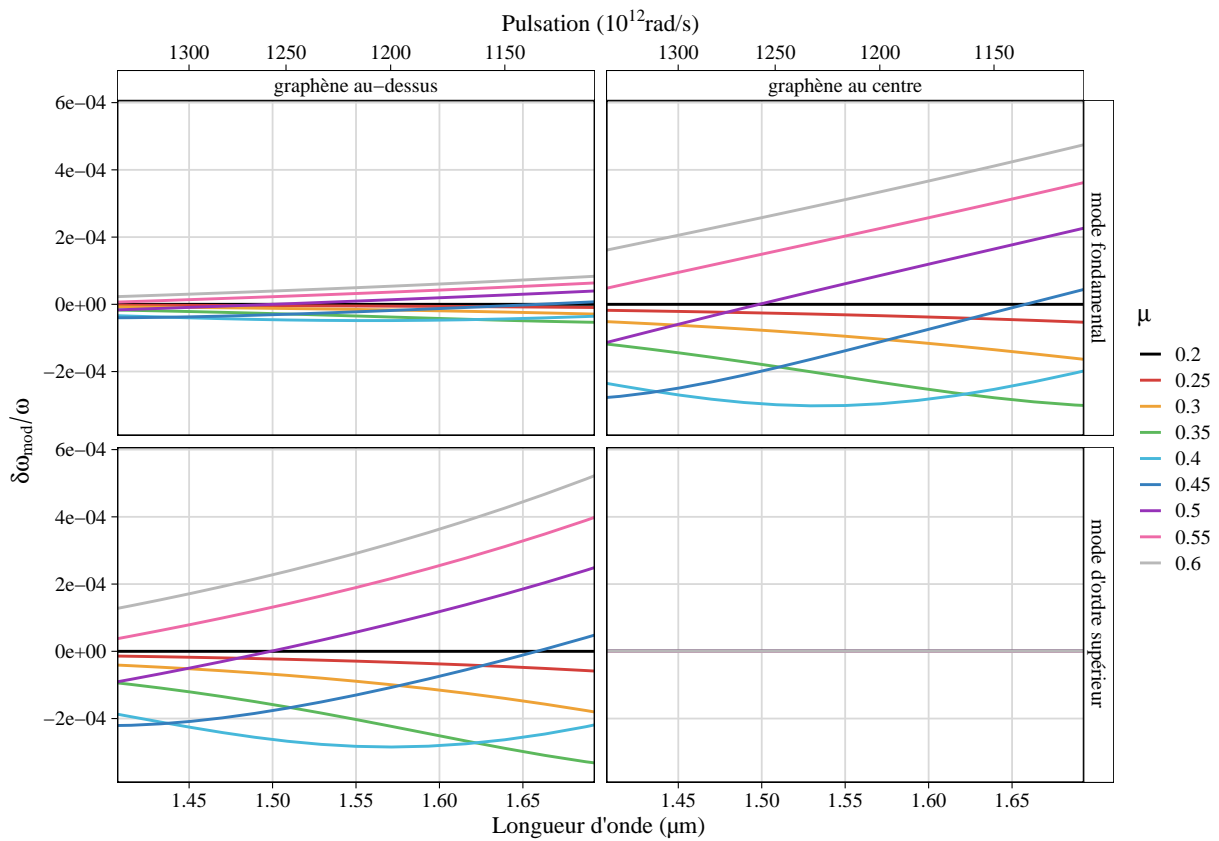


FIGURE 2.9 – Detuning modulable avec le potentiel chimique du graphène en fonction de la longueur d’onde, calculés à partir des indices effectifs du mode fondamental et du mode d’ordre supérieur de la membrane de silicium de 440nm d’épaisseur pour les deux positions du graphène.

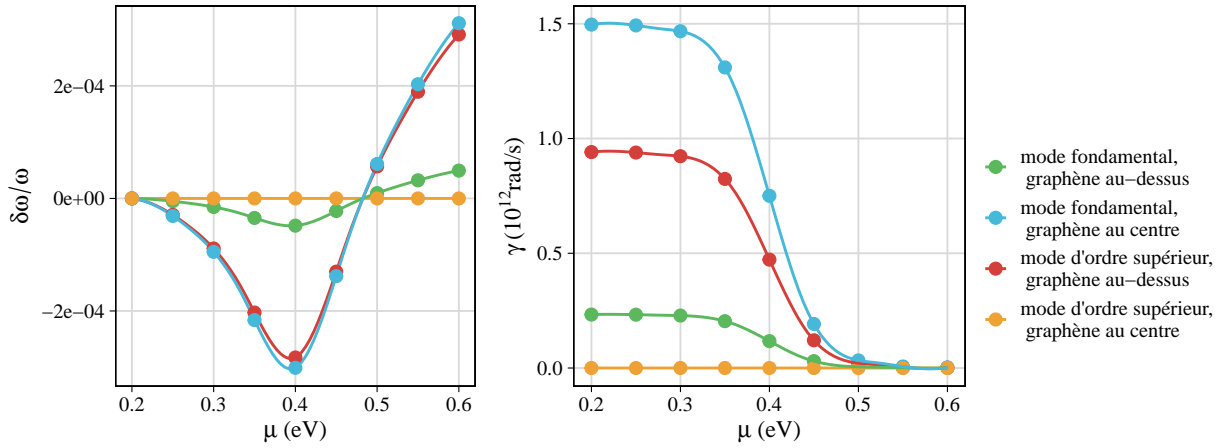


FIGURE 2.10 – Detuning modulable et taux pertes induits par le graphène en fonction du potentiel chimique calculé pour les deux modes guidés et les deux positions du graphène à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$.

électrique du mode : une plus grande intensité du champ au niveau du graphène conduit à de plus grandes pertes induites sur les modes et un detuning plus important. Par ailleurs, ces deux paramètres s'avèrent contrôlables avec le potentiel chimique du graphène, une modulation de 100% étant notamment obtenue sur les taux de pertes. Concernant le detuning modulable – soit le paramètre d'intérêt pour le contrôle actif des composants photoniques – celui-ci reste en revanche très faible devant les pulsations considérées.

Ces deux paramètres, calculés à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$, sont finalement présentés en fonction du potentiel chimique du graphène sur la figure 2.10, pour les deux modes guidés dans la membrane de silicium et les deux positions du graphène. Les valeurs de $\delta\omega/\omega$ obtenues ici indiquent que le detuning pourra généralement être négligé devant les pulsations propres des résonances. Ces valeurs confirment la faible influence du graphène sur l'énergie des résonances dont l'accordabilité permise par le graphène paraît très limitée. On notera toutefois que ce detuning peut s'avérer suffisant pour certaines applications nécessitant un contrôle fin de la dispersion de la vitesse de groupe, des travaux ayant notamment montré l'accordabilité de peignes de fréquences au sein de micro-résonateurs en anneau obtenu avec le graphène [124]. Ces applications sortent néanmoins du champ d'étude considéré pour cette thèse, le detuning induit par le graphène sera donc négligé dans la suite.

Cette première étude montre finalement que le graphène peut être considéré comme une source de pertes accordables par le biais de son potentiel chimique : l'absorption est maximale lorsque le potentiel chimique est faible alors qu'elle tend vers zéro pour les potentiels plus élevés, la transition entre les deux régimes se situant à la condition de blocage de Pauli $\hbar\omega = 2\mu$. En plus de ce contrôle dynamique, l'absorption peut être contrôlée en agissant sur la position du graphène vis-à-vis du champ électrique : l'absorption est maximale lorsque le champ électrique est exalté au niveau du graphène⁸. De meilleurs confinements du champ, et donc de meilleurs

8. Ce problème peut notamment être traité en terme d'effet Purcell, un exemple de description de l'interaction du

couplages au graphène, peuvent *a priori* être obtenus à l'aide d'autres structures – des nano-antennes plasmoniques par exemple – toutefois des facteurs de pertes supplémentaires sont généralement à prendre en compte, ce qui mène à une dégradation de la plage de modulation atteignable [126]. On prendra donc les pertes obtenues sur le mode fondamental dans le cas du graphène intégré au centre de la membrane étudiée ici comme valeur de référence pour ces travaux, celle-ci étant par ailleurs assez proche des valeurs obtenues dans d'autres travaux [127].

L'accordabilité de composants hybrides à base de graphène, fonctionnant aux longueurs d'onde télécom, semble donc devoir être obtenue en tirant parti de l'absorption modulable du graphène. Ainsi, l'interaction du graphène avec des systèmes résonants sera étudiée dans la suite de manière à évaluer l'effet de ce taux de pertes modulable sur les propriétés optiques des composants hybrides.

2.2.2 Interaction du graphène avec un système résonant

Les paramètres de la théorie des modes couplés associés au graphène estimés à partir de simulations des modes guidés peuvent à présent être utilisés pour l'étude de l'interaction du graphène avec des résonateurs. Nous étudierons dans un premier temps l'effet de l'absorption modulable du graphène sur la réponse optique d'un système à une résonance puis son effet sur un système de résonateurs couplés.

2.2.2.1 Modélisation d'un système à une résonance avec graphène

En présence d'une résonance unique, le vecteur des amplitudes et l'hamiltonien du système se résument tous deux à un seul élément. En considérant tout d'abord le système isolé, on obtient l'équation temporelle :

$$\frac{da}{dt} = -i\omega_0 - \gamma_{nr}$$

soit l'équation d'un résonateur amorti. Le taux de pertes permet donc de contrôler le temps de vie de la résonance centrée sur la pulsation ω_0 , soit son élargissement spectral. Si cette propriété peut être directement utilisée pour contrôler le seuil d'émission laser dans le cas d'un composant actif [82], ses implications sur la réponse optique d'un composant passif dépendent du nombre de ports d'interaction du système.

En présence d'un seul port d'interaction⁹, comme schématisé sur la figure 2.11, la matrice de couplage au port D , la matrice de diffusion directe port à port C et la matrice de diffusion totale du système S sont également élémentaires. De plus, la matrice C étant unitaire sous les hypothèses formulées section 2.1.2, elle se résume à un simple terme de phase qui peut alors être ignoré sans perte de généralité (voir annexe A.4). La matrice de diffusion totale du système est

graphène avec un mode guidé utilisant ce formalisme étant proposé dans la référence [125].

9. Les systèmes à un port adressables par la surface sont obtenus lorsque la transmission est bloquée, ce qui est le cas des structures fabriquées sur substrat réfléchissant par exemple.

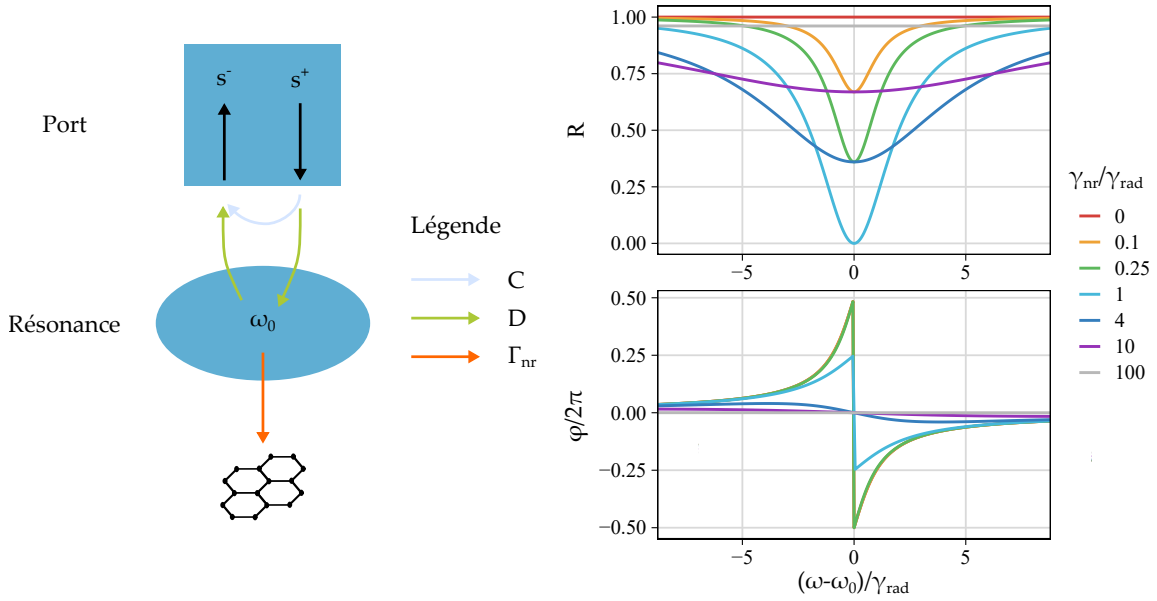


FIGURE 2.11 – Schématisation des couplages dans un système à un résonateur en interaction avec le graphène et à un port, ainsi que la réflectivité du système et la phase à la réflexion en fonction de la pulsation et des taux de pertes. Les courbes $\gamma_{nr}/\gamma_{rad} = 0, 0,1$ et $0,25$ sur la figure de la phase à la réflexion sont superposées.

quant à elle donnée, à un facteur de phase près, par :

$$S(\omega) = 1 - \frac{2i\gamma_{rad}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{nr} + i\gamma_{rad}}$$

avec $\gamma_{rad} = \frac{|D|^2}{2}$ le taux de pertes radiatives dues au couplage D avec le port d'interaction. On en déduit la réflectivité $R = |S|^2$ du système, ainsi que le déphasage à la réflexion $\phi = \text{Arg}(S)$, montrées en fonction de $(\omega - \omega_0)/\gamma_{rad}$ sur la figure 2.11.

En premier lieu, on observe qu'en l'absence de pertes dues au graphène ($\gamma_{nr} = 0$), la réflectivité est de 100% quelle que soit la fréquence. Dans ce cas en effet, la matrice de diffusion se résume à un terme de phase et on obtient à la résonance $\phi = \pm\pi$, la phase effectuant une rotation de 2π de part et d'autre de la résonance.

En considérant des pertes non nulles induites par le graphène, la résonance est à présent marquée par un creux en réflectivité – soit par un pic sur l'absorption $A = 1 - R$. Deux régimes se distinguent alors, à la fois sur la réflectivité et sur la phase. Tout d'abord lorsque $\gamma_{nr} < \gamma_{rad}$ – soit le régime de sur-couplage ou sous-amortissement – la largeur de la résonance est principalement due au couplage au port. Dans ce cas, le déphasage de 2π au passage de la résonance avec $\phi = \pi$ à la résonance est toujours observable. Lorsque $\gamma_{nr} > \gamma_{rad}$ en revanche – soit le régime de sous-couplage ou sur-amortissement –, l'élargissement de la résonance est cette fois principalement dû aux pertes non-radiatives et le déphasage au passage de la résonance est inférieur à π avec une phase à la résonance de 0. Ces deux régimes sont séparés par la condition de couplage critique

$\gamma_{nr} = \gamma_{rad}$ pour laquelle $R = 0$ à $\omega = \omega_0$ et donc l'absorption est totale. À noter que dans ce cas, l'absorption totale est atteinte indépendamment de la valeur absolue des pertes, celles-ci ayant un impact uniquement sur la largeur spectrale de la réponse (normalisée sur la figure 2.11 par γ_{rad}).

Le graphène intégré à un système constitué d'un résonateur et un port d'interaction permet donc de contrôler la réflectivité du système ainsi que le déphasage induit à la réflexion. La modulation de γ_{nr} avec le potentiel chimique du graphène permet donc, en principe, d'obtenir une modulation de 100% sur la réflectivité à la résonance lorsque les pertes radiatives sont assez faibles pour pouvoir obtenir le couplage critique dans la plage de variation accessible par les pertes induites par le graphène. Comme γ_{nr} est borné par γ_{nr}^{max} , obtenu pour un potentiel chimique nul du graphène, le couplage critique peut être atteint si $\gamma_{rad} \leq \gamma_{nr}^{max}$.

En considérant les résultats de la section 2.2.1 à $\lambda_0 = 1,55 \mu m$ pour le graphène placé au maximum du champ électrique du mode fondamental, cette modulation complète est atteignable pour $\gamma_{rad} \leq \gamma_{nr}^{max} = 1,5 \times 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, soit un facteur de qualité en l'absence de graphène $Q = \frac{\omega}{2\gamma_{rad}} \geq 400$. Lorsque le graphène est placé au dessus de la membrane en revanche, le facteur de qualité nécessaire pour atteindre le couplage critique est plus élevé, avec $Q \geq 2400$. La modulation de γ_{nr} avec le niveau de Fermi permet également une modulation du déphasage à la réflexion de $\pm\pi$ au voisinage de la résonance. Pour atteindre cette modulation, la condition de couplage critique doit être dépassée ($\gamma_{nr} > \gamma_{rad}$), le facteur de qualité de la résonance sans graphène doit donc être supérieur aux valeurs limites définies pour la modulation sur la réflectivité.

En considérant à présent un système à deux ports, comme schématisé sur la figure 2.12, les matrices de couplages aux ports et de diffusion directe ne sont plus élémentaires. On cherche donc avant tout à les expliciter.

La matrice de diffusion directe, d'abord, peut être écrite sous la forme :

$$C = \begin{pmatrix} r_d & t_d \\ t_d & r_d \end{pmatrix}$$

avec $|r_d|^2 + |t_d|^2 = 1$ et $r_d t_d^* = -r_d^* t_d$ afin de satisfaire le caractère unitaire de la matrice. À titre d'illustration, nous utiliserons dans la suite les valeurs $r_d = i/\sqrt{2}$ et $t_d = 1/\sqrt{2}$ correspondant à la diffusion d'un système semi-réfléchissant. La matrice C est ici choisie comme étant indépendante de ω bien que certaines propriétés peuvent émerger de variations avec la pulsation. Ces propriétés seront discutées à la fin de la section, la modélisation d'une matrice C dépendante de ω étant traitée dans le chapitre 5.

Concernant ensuite la matrice de couplages aux ports, on se limitera ici à l'étude d'une structure

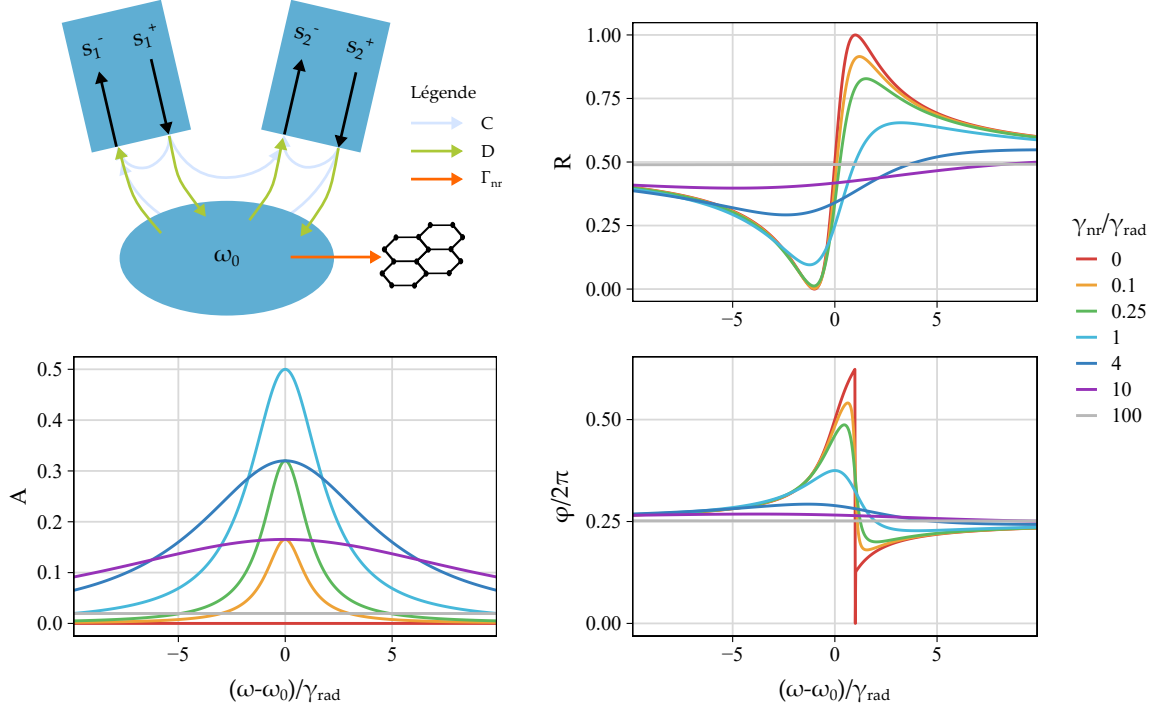


FIGURE 2.12 – Schématisation des couplages dans un système à un résonateur et deux ports intégrant du graphène ainsi que la réflectivité du système, l'absorption et le déphasage en réflexion en fonction de la pulsation et des taux de pertes.

symétrique et d'une résonance paire¹⁰ pour lesquelles on obtient :

$$D = \sqrt{\gamma_{rad}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

L'expression de ces deux matrices peut ensuite être substituée dans l'expression de la matrice de diffusion totale équation (2.9) (voir détail annexe A.5) et on obtient :

$$S(\omega) = \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma_{nr}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{nr} + i\gamma_{rad}} \left[\begin{pmatrix} r_d & t_d \\ t_d & r_d \end{pmatrix} - \frac{i\gamma_{rad}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{nr}} \begin{pmatrix} t_d & r_d \\ r_d & t_d \end{pmatrix} \right]$$

On en déduit la réflectivité $R = |S_{1,1}|^2$ du système (équation (A.8)), sa transmittivité $T = |S_{2,1}|^2$ (équation (A.9)), son absorption $A = 1 - R - T$ (équation (A.10)) ainsi que le déphasage à la réflexion $\phi = \text{Arg}(S_{1,1})$. La réflectivité, l'absorption et le déphasage sont en particulier montrés en fonction de $(\omega - \omega_0)/\gamma_{rad}$ sur la figure 2.12.

En premier lieu, on observe une réflectivité différente du cas à un seul port d'interaction. Dans le cas précédent, la résonance en réflectivité n'est observable qu'en présence de pertes non-radiatives et le profil de la résonance est alors lorentzien. Ici, la résonance est observable même

10. Le cas général pour les structures symétriques est traité en annexe A.5 et le cas des structures non-symétriques est développé section 5.2.

dans le cas $\gamma_{nr} = 0$ et le profil est cette fois asymétrique : il s'agit d'une résonance de Fano associée à l'interférence – constructive à gauche de la résonance et destructive à droite dans le cas présent – entre la diffusion directe port à port et la diffusion résonante [128], comme souligné sur l'expression de la matrice de diffusion totale dans la section 2.1.1. En l'absence de pertes non-radiatives, un minimum de réflectivité $R = 0$ – soit une transmission totale – et un maximum $R = 1$ – soit une réflexion totale – sont observables de part et d'autre de la pulsation propre. Cette propriété est un cas particulier des structures symétriques sans pertes, le cas des structures non-symétriques étant traité dans le chapitre 5. L'ajout de pertes non-radiatives dues au graphène tend ensuite à réduire l'amplitude de variation de la réflectivité, avec une disparition de la résonance dans le cas $\gamma_{nr} \gg \gamma_{rad}$. Dans ce cas, la réflectivité correspond au fond continu associé à la diffusion directe port à port. Une modulation de la réflectivité est donc atteignable avec le contrôle des pertes induites par le graphène : on obtient dans le cas présent une modulation de 50% à gauche de la résonance et une modulation supérieure à droite. Ces valeurs dépendent bien sûr du fond continu considéré et reflètent ici le choix effectué pour la matrice C . De plus, le taux de pertes radiatives doit être faible devant les pertes induites par le graphène pour pouvoir obtenir cette amplitude de modulation. En se limitant au cas maximum $\gamma_{nr}/\gamma_{rad} = 10$, et en considérant les résultats de la section 2.2.1 à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ pour le graphène placé au maximum du champ électrique du mode fondamental, le facteur de qualité de la résonance sans graphène doit être supérieur à 4000 et l'amplitude obtenue sur la réflexion est d'environ 40% à gauche de la résonance et de 55% à droite.

L'absorption dans le cas du système à deux ports présente, de la même manière qu'en présence d'un unique port, un profil lorentzien. On obtient également la condition de couplage critique permettant de maximiser l'absorption pour $\gamma_{nr} = \gamma_{rad}$, mais l'absorption à la résonance est cette fois de 50%. Une absorption totale de la lumière n'est donc pas accessible dans un système à deux ports. Par ailleurs, le contrôle sur la phase est également plus limité. Le déphasage à la réflexion ne parcourt plus la totalité des 2π au passage de la résonance et le contrôle des pertes dues au graphène ne permet d'obtenir qu'une faible modulation, inférieure à $\pi/2$ à droite de la résonance et inférieure à π à gauche.

La présence d'un port supplémentaire dans le système tend donc à réduire la modulation accessible avec le graphène sur les propriétés de la résonance. De plus, le profil asymétrique en réflectivité ne permet pas, dans le cas général, d'obtenir une correspondance directe avec les paramètres de la résonance en théorie des modes couplés : l'extraction de la pulsation propre et des taux de perte du résonateur à partir d'un spectre de réflectivité nécessite dans ce cas d'ajuster l'ensemble des paramètres du modèle aux données considérées – et en particulier de modéliser le fond continu associé à la diffusion directe ¹¹ – une simple mesure de la position et de la largeur d'un pic n'étant pas possible. On peut toutefois noter que dans certains cas de systèmes à deux

11. Voir chapitre 5

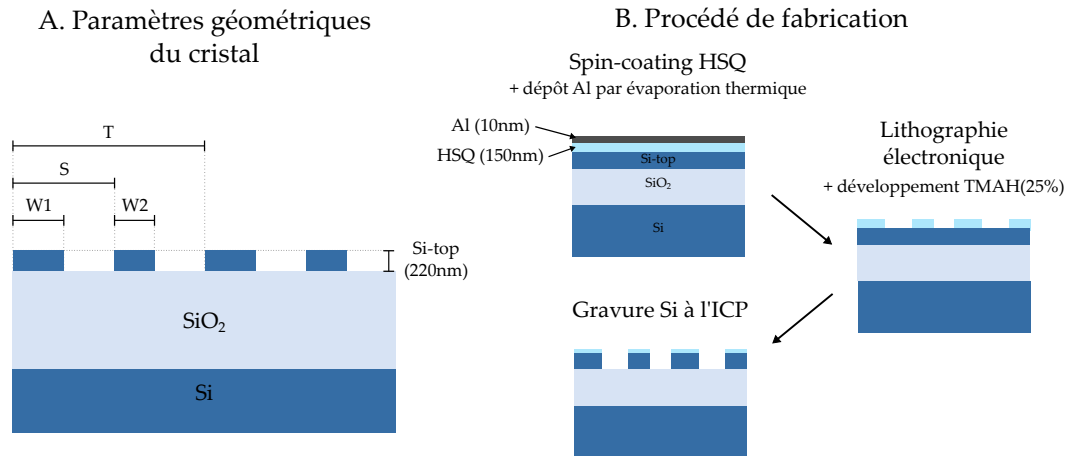


FIGURE 2.13 – Paramètres géométriques de la membrane à cristaux photoniques et procédé de fabrication à partir de SOI 220 nm.

ports, les résonances peuvent avoir un profil lorentzien. Notamment, lorsque la diffusion directe dépend de la pulsation, la pulsation propre d'une résonance peut être adaptée au fond continu de manière à être située sur un extremum local. Dans ce cas, l'ensemble de la résonance interfère – constructivement ou destructivement – avec le fond continu et un profil lorentzien est retrouvé [129].

L'implémentation pratique du graphène à un système optique formé par un résonateur pour la réalisation de composants photoniques accordables sera discutée dans la section 2.3. Toutefois ce type de système a été étudié expérimentalement dans nos travaux dans le but d'obtenir une caractérisation des propriétés optiques du graphène. Ces résultats sont présentés dans la suite.

2.2.2.2 Etude expérimentale de l'interaction du graphène avec une résonance guidée en micro-réflexivité

L'interaction du graphène avec une résonance est étudiée expérimentalement en micro-réflexivité à l'aide d'une membrane à cristaux photoniques 1D fabriquée à partir d'un substrat SOI 220 nm (figure 2.13). Les cristaux photoniques sont conçus de manière à présenter une résonance de Fano en incidence normale, dont la longueur d'onde et le facteur de qualité sont contrôlés à l'aide d'une double période (figure 2.13.A). Plusieurs dispositifs, correspondant à différents paramètres de cristal photonique, sont réalisés sur un même échantillon afin d'obtenir des résonances avec différentes caractéristiques (longueurs d'onde et facteurs de qualité).

La structure étudiée, dont la conception est présentée en annexe C, est fabriquée par lithographie électronique sur Al(10 nm)/HSQ(150 nm) et développement dans le TMAH(25%) à 80 °C, puis la membrane de silicium est gravée par ICP à l'aide d'un plasma Cl₂/Ar (figure 2.13.B). Finalement, une couche d'or de 150 nm d'épaisseur est déposée par évaporation métallique au bord de l'échantillon afin de constituer un miroir de référence pour la réflectivité.

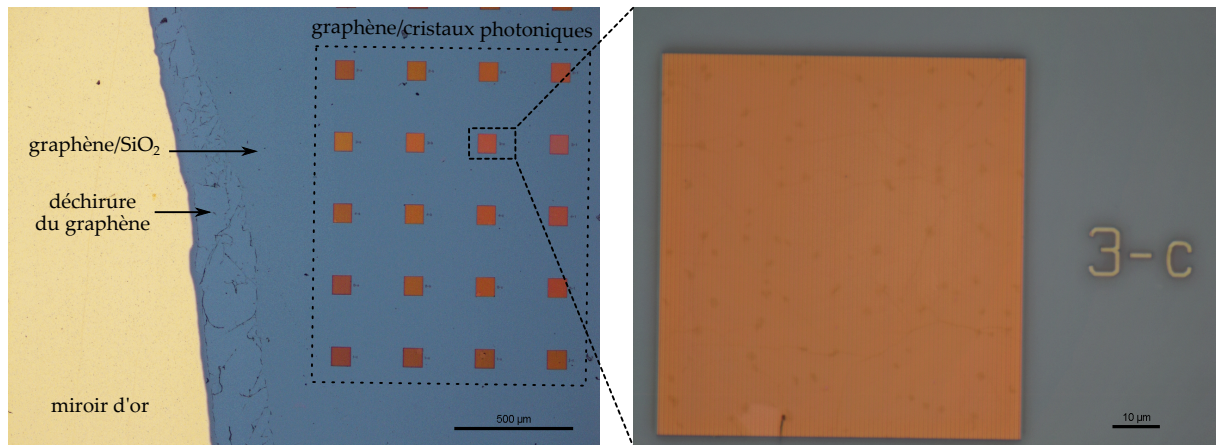


FIGURE 2.14 – Images en microscopie optique de l'échantillon fabriqué, après transfert de graphène.

Pour l'échantillon considéré ici, un transfert de graphène a été réalisé par Graphenea à partir de graphène CVD sur cuivre *via* une couche support de PMMA. Les détails du procédé ne sont en revanche pas connus. L'observation en microscopie optique de l'échantillon obtenu après transfert de graphène est présentée sur la figure 2.14. Des réseaux de stries de période typique de l'ordre de 500 nm, couvrant une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}$, sont ainsi réalisés.

Les structures ont été caractérisées optiquement en micro-réflexivité (figure 2.15), avant et après transfert de graphène à l'aide d'une source blanche, puis, dans un second temps, à l'aide d'un laser pulsé picoseconde autour de $1,55 \mu\text{m}$. Dans le premier cas, ces mesures nous permettent de caractériser le régime linéaire du graphène et d'évaluer son couplage avec la résonance guidée dans le cristal photonique. Dans le second cas, les mesures rendent compte de la dépendance des paramètres du système avec la puissance incidente et permet d'estimer la possibilité de contrôle tout-optique permis par le graphène. On notera toutefois que les inhomogénéités de fabrication obtenues sur ces dispositifs ne nous permettent pas de mesurer précisément les taux de pertes. En particulier, une forte dépendance spatiale des caractéristiques des résonances, observée pour chaque dispositif (même avant transfert de graphène), empêche toute comparaison précise avant et après transfert de graphène. La grande sensibilité des résonances vis-à-vis des inhomogénéités de fabrication est attribuée à la proximité, sur la dispersion photonique, de la bande à l'origine de la résonance considérée avec la zone d'apparition du premier ordre diffracté (annexe C). Ainsi, une petite variation des paramètres géométriques du cristal, due aux imprécisions de fabrication, induit-t-elle une variation significative sur l'amplitude, le facteur de qualité et la longueur d'onde de la résonance. Une conception plus robuste des cristaux photoniques serait donc nécessaire pour aboutir à une caractérisation précise de l'interaction du graphène avec une résonance guidée. Les résultats obtenus sur les dispositifs fabriqués seront toutefois présentés et discutés qualitativement dans la suite.

Les spectres de réflectivité en régime linéaire, obtenus sur trois dispositifs avant et après transfert

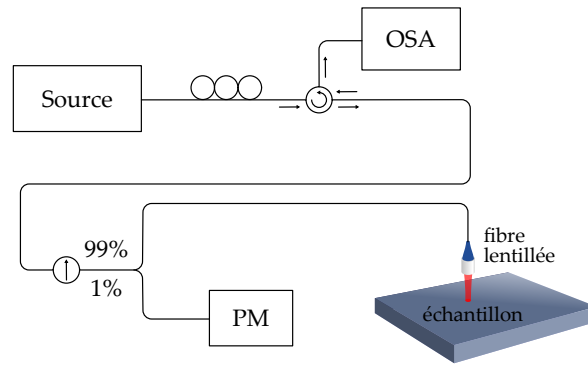


FIGURE 2.15 – Schéma du montage expérimental de caractérisation optique en micro-réflectivité autour de $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$. Le diamètre de spot obtenu avec la fibre lentillée est d'environ $10 \mu\text{m}$.

de graphène, sont présentés sur la figure 2.16. En l'absence de graphène, les dispositifs présentent bien une résonance de Fano telle qu'attendue pour un mode couplé à deux ports d'interaction. Pour les trois dispositifs, le transfert de graphène induit une réduction de l'amplitude de la résonance ainsi qu'un léger décalage en longueur d'onde. Si ce dernier est principalement attribué aux inhomogénéités de fabrication (annexe C), l'effet sur l'amplitude est attribué à l'absorption du graphène. Selon le dispositif, l'absorption semble plus ou moins forte, indiquant différents couplages. Le meilleur couplage semble en particulier obtenu pour le dispositif 2-c, et le plus faible pour le dispositif 4-c. Une estimation des facteurs de qualité à l'aide de la largeur à mi-hauteur des pics de réflectivité – l'asymétrie des résonances de Fano étant faible – nous permet d'obtenir $Q_{2-c} \approx 500$, $Q_{3-b} \approx 400$ et $Q_{4-c} \approx 300$ en l'absence de graphène. De plus, l'effet du graphène sur les facteurs de qualité étant faible, on peut en déduire que les dispositifs sont dans les trois cas sur-couplés : le facteur de qualité initial, de la structure sans graphène, nécessaire pour atteindre le couplage critique semble donc supérieur à 500. Toutefois, dans le cas du dispositif 2-c, la diminution de l'amplitude de la résonance due à l'absorption du graphène est d'environ 38%, contre 50% attendu au couplage critique (figure 2.12). Ce dispositif semble donc assez proche du couplage critique. Enfin, l'augmentation de la modulation d'amplitude avec le facteur de qualité de la résonance (entre 4-c, 3-b, et 2-c) semble confirmer que l'on est, pour ces trois structures, dans un régime de sur-couplage ($\gamma_{nr} < \gamma_{rad}$) et que l'on se rapproche progressivement du couplage critique.

Pour ces structures, le facteur de qualité de la résonance en l'absence de graphène nécessaire pour obtenir la condition de couplage critique avec le graphène semble donc légèrement supérieur à 500. Comparé aux valeurs calculées dans la section 2.2.2.1 à partir de la simulation des indices effectifs de la section 2.2.1, pour un graphène intégré sur le dessus d'une membrane diélectrique, le facteur de qualité requis semble ici plus faible ($Q \approx 2400$ estimé section 2.2.2.1). En premier lieu, la membrane diélectrique des dispositifs fabriqués est plus fine que pour la structure simulée – 220 nm contre 400 nm – ce qui suggère un plus faible confinement vertical du mode dans la membrane et donc une interaction plus grande avec le graphène. Par ailleurs, dans le cas

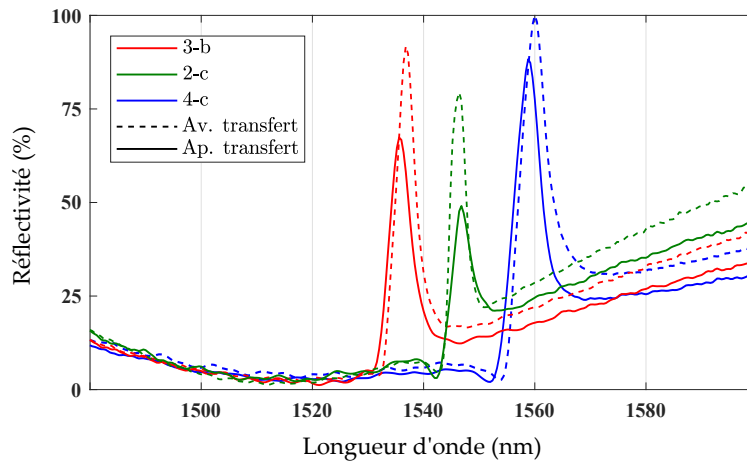


FIGURE 2.16 – Spectres de réflectivité en régime linéaire des structures hybrides, avant et après transfert de graphène sur des cristaux photoniques avec différents paramètres géométriques.

de structures fabriquées, un certain taux de pertes non-radiatives doit être considéré même en l'absence de graphène. Les défauts de fabrication engendrent en effet une certaine diffusion de la lumière au niveau des interfaces air/Si et Si/SiO₂ qui doit être ajoutée à l'absorption du graphène. Les pertes non-radiatives totales sont donc plus élevées en considérant ce terme, ce qui implique un taux de pertes radiatives plus grand pour atteindre le couplage critique, soit un facteur de qualité initial plus faible.

Enfin, la réflectivité du dispositif 2-c en fonction de la puissance incidente a été étudiée à l'aide d'un laser picoseconde à 1547 nm afin d'obtenir une caractérisation de l'absorption saturable du graphène (un levier pour moduler optiquement le niveau de Fermi du graphène) et d'estimer la modulation tout-optique de la réflectivité atteignable sur ces dispositifs. La longueur d'onde correspond ici au pic de réflectivité observé en régime linéaire (figure 2.16). L'évolution de la réflectivité en fonction de la puissance pic de l'impulsion est présentée sur la figure 2.17 avec une normalisation par la réflectivité maximale R_{\max} obtenue à la plus haute puissance incidente. Les mesures montrent bien une dépendance de la réflectivité du dispositif avec la puissance incidente. En particulier, la réflectivité augmente avec la puissance, ce qui peut être attribué à l'absorption saturable du graphène.

L'amplitude de modulation sur la réflectivité atteint ici 8% par rapport à R_{\max} . Dans l'absolu, on obtient $R_{\max} = 48\%$, contre $R = 44\%$ en régime linéaire. On peut estimer en première approximation, à partir de ces valeurs et de la comparaison des réflectivités avant et après transfert de graphène, que 11% de l'absorption du graphène est saturée. Toutefois, d'autres phénomènes doivent être pris en compte pour caractériser plus précisément l'absorption saturable du graphène. Les effets non-linéaires dans le silicium doivent en effet être considérés. En particulier, si l'absorption du graphène diminue avec la puissance incidente, l'absorption du silicium augmente à cause de l'absorption à deux photons à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$. La modulation atteignable avec le graphène peut dans ce cas être partiellement masquée par la réponse non-linéaire du silicium.

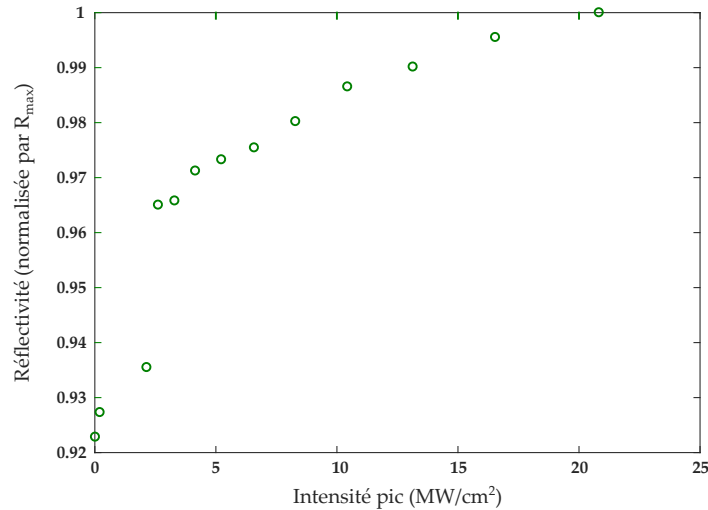


FIGURE 2.17 – Réflectivité du dispositif 2-c avec graphène en fonction de la puissance pic incidente à 1547 nm, normalisée par la réflectivité obtenue à la puissance maximale.

Les résultats obtenus ici permettent néanmoins d’obtenir une première démonstration de contrôle tout-optique de la réflectivité d’une membrane à cristaux photoniques permis par le graphène. Ce contrôle permet d’obtenir un certain contraste de modulation en intensité qui peut être amélioré en optimisant la structure photonique : une meilleure adaptation du facteur de qualité de la résonance pour atteindre le couplage critique ainsi que le blocage de la transmission pour obtenir un système à un seul port d’interaction permettraient d’obtenir une plus grande modulation de la réflectivité. Cependant, même intégré à une structure optimisée, l’effet attendu du graphène dans le cas d’un système à une résonance se limite à un contrôle de l’intensité et de la phase du faisceau réfléchi. Nous cherchons à présent à étudier l’effet du graphène sur un système de deux résonances couplées afin d’identifier d’autres leviers d’accordabilité des structures photoniques.

2.2.2.3 Modélisation d’un système de deux résonances couplées avec graphène

Les deux sections précédentes montrent comment les pertes non-radiatives induites par le graphène, accordables avec le potentiel chimique du graphène, permettent de contrôler le temps de vie d’une résonance et de moduler activement la réflectivité, le déphasage et l’absorption du système, l’amplitude de modulation atteignable étant dépendante du taux de couplage de la résonance avec les ports ainsi que du nombre de ports.

Nous cherchons maintenant à étudier l’effet du graphène sur un système de résonances couplées afin d’évaluer la présence d’éventuels leviers d’accordabilité supplémentaires. En plus des propriétés précédentes, l’influence des pertes non-radiatives sur le couplage entre les résonateurs doit maintenant être prise en compte. L’objectif de cette section est de traiter de cette influence en nous limitant à un système de deux résonateurs.

Nous considérons dans un premier temps le système de deux résonateurs couplés en interaction

avec le graphène en l'absence de ports. L'hamiltonien du système est dans ce cas donné par :

$$H = \Omega - i\Gamma_{\text{nr}} = \begin{pmatrix} \omega_1 - i\gamma_{\text{nr}1} & \kappa \\ \kappa & \omega_2 - i\gamma_{\text{nr}2} \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

ce qui nous permet d'obtenir les valeurs propres complexes suivantes :

$$\tilde{\omega}_{\pm} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i\frac{\gamma_{\text{nr}1} + \gamma_{\text{nr}2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} - i\frac{\gamma_{\text{nr}1} - \gamma_{\text{nr}2}}{2}\right)^2 + \kappa^2}$$

Cette expression peut être arrangée en posant $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2$, $\Delta\omega = (\omega_1 - \omega_2)/2$, $\gamma_{\text{nr}0} = (\gamma_{\text{nr}1} + \gamma_{\text{nr}2})/2$ et $\Delta\gamma_{\text{nr}} = (\gamma_{\text{nr}1} - \gamma_{\text{nr}2})/2$, ce qui donne :

$$\tilde{\omega}_{\pm} = \omega_0 - i\gamma_{\text{nr}0} \pm \sqrt{(\Delta\omega - i\Delta\gamma_{\text{nr}})^2 + \kappa^2} \quad (2.13)$$

L'équation (2.13) montre en premier lieu que la moyenne des pertes induites par le graphène $\gamma_{\text{nr}0}$ permet de contrôler le temps de vie moyen des résonances, de la même manière que pour le système à une résonance décrit dans la section 2.2.2.1. Ensuite, la présence du terme $\Delta\gamma_{\text{nr}}$ sous la racine montre que les deux pulsations propres peuvent être impactées différemment par le graphène. Aussi, l'expression sous la racine étant complexe, les pertes du graphène peuvent cette fois induire un effet sur la partie réelle des pulsations propres. On se référera généralement au terme $\Delta\gamma_{\text{nr}}$ comme étant le taux de pertes non-radiatives différentiel ou bien le contraste de pertes non-radiatives du système.

Afin d'illustrer ce phénomène, considérons le cas d'un système couplé de deux résonateurs ayant la même pulsation propre ω_0 dont un seul est en interaction avec le graphène, avec un taux de pertes associé de $2\gamma_{\text{nr}0}$. On obtient dans ce cas $\Delta\omega = 0$ et $\Delta\gamma_{\text{nr}} = \gamma_{\text{nr}0}$, soit les valeurs propres :

$$\tilde{\omega}_{\pm} = \omega_0 - i\gamma_{\text{nr}0} \pm \sqrt{\kappa^2 - \Delta\gamma_{\text{nr}}^2}$$

En l'absence de pertes associées au graphène, le couplage κ entre les deux résonances tend à séparer les deux pulsations propres du système. On obtient en particulier $\tilde{\omega}_{\pm} = \omega_0 \pm |\kappa|$ soit deux pulsations propres réelles distinctes. Le couplage lève donc la dégénérescence, ce qui est à l'origine des anti-croisements observés sur la dispersion photonique de certaines structures [99]. L'introduction de pertes différentes sur les deux modes tend en revanche à s'opposer au couplage : la séparation sur la partie réelle des pulsations propres est réduite. En particulier dans le cas $\Delta\gamma_{\text{nr}} = \kappa$, le couplage entre les résonances est annulé par les pertes induites par le graphène. On obtient dans ce cas $\tilde{\omega}_{\pm} = \omega_0 - i\gamma_{\text{nr}0}$ soit deux valeurs propres dont la partie réelle et la partie imaginaire sont simultanément dégénérées : il s'agit d'un point exceptionnel. Le point exceptionnel est une spécificité des systèmes non-hermitiens qui implique à la fois des valeurs propres identiques mais également des vecteurs propres colinéaires. L'espace propre, en

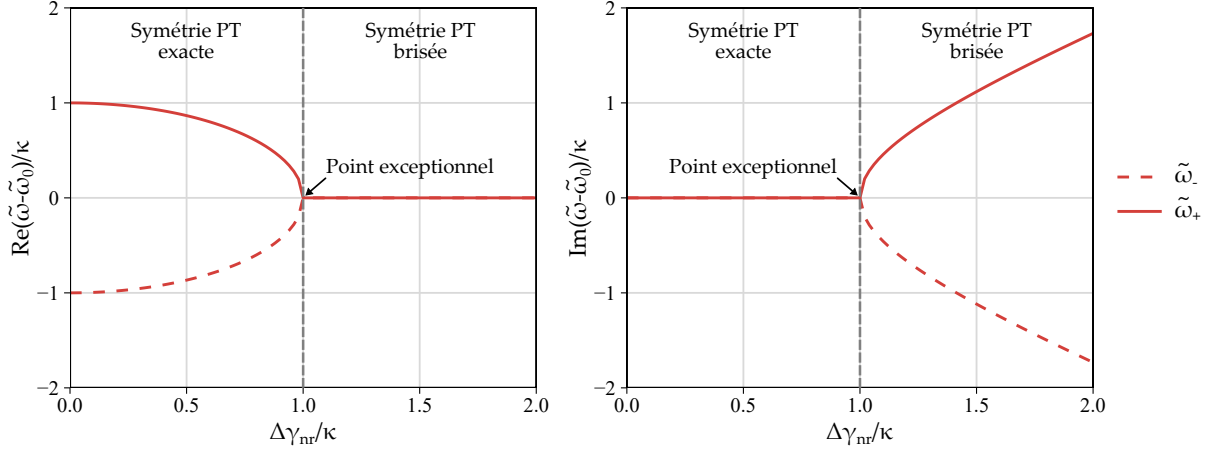


FIGURE 2.18 – Effet du contraste de pertes induites par le graphène sur les pulsations propres du système de deux résonateurs couplés traité dans le cadre de la symétrie \mathcal{PT} .

ce point de l'espace des paramètres, est donc réduit à une dimension. Dans ce cas, l'hamiltonien est défectueux et n'est plus diagonalisable [130].

Les pulsations propres du système sont représentées en fonction de $\Delta\gamma_{nr}$ sur la figure 2.18. La pulsation moyenne $\tilde{\omega}_0 = \omega_0 - i\gamma_{nr0}$ est ici soustraite aux pulsations propres et l'ensemble des paramètres du système sont normalisés par κ . L'étude de $\tilde{\omega}_{\pm} - \tilde{\omega}_0$ nous permet de considérer virtuellement un système vérifiant la symétrie \mathcal{PT} , la soustraction des pertes moyennes rendant les résonateurs équilibrés en pertes et en gain [131]. Le système est donc équivalent, par la transformation de jauge $\omega \rightarrow \omega - \omega_0 + i\gamma_{nr0}$, à un système de deux résonateurs couplés de même pulsation, dont un résonateur est affecté par des pertes $i\gamma_{nr0}$ et l'autre par un gain $-i\gamma_{nr0}$ [132]. Les pulsations ainsi représentées sur la figure 2.18 montrent qu'une transition de phase opère au point exceptionnel. Lorsque le taux de pertes différentiel $\Delta\gamma_{nr}$ est inférieur au couplage κ , les pulsations propres du système couplé sont réelles. Il s'agit de la phase de symétrie \mathcal{PT} exacte. Au-delà du point exceptionnel en revanche, pour $\Delta\gamma_{nr} > \kappa$, les parties réelles sont dégénérées et les deux pulsations propres forment une paire de complexes conjugués. On parle dans ce cas de phase de symétrie \mathcal{PT} brisée [133].

Si ce système peut s'avérer utile pour explorer la symétrie \mathcal{PT} en photonique, les pulsations propres montrent surtout qu'un effet sur la partie réelle est obtenu avec le contraste de pertes induites par le graphène, ce contraste s'opposant au couplage direct entre les résonateurs. Par ailleurs, lorsque $\Delta\gamma_{nr} < \kappa$, les deux résonances du système couplé ont le même taux de pertes non-radiatives, bien que les pertes du graphène ne soient induites que sur un seul des résonateurs. Enfin, en considérant les résultats de la section 2.2.1 à $\lambda_0 = 1,55 \mu\text{m}$ pour le graphène placé au maximum du champ électrique du mode fondamental, le graphène peut s'opposer à un couplage maximal de $\kappa = \gamma_{nr}^{\text{max}}/2 = 0,75 \times 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Il permet donc de fermer un gap optique de largeur 2κ , provoquant un déplacement de résonance $\Delta\omega = \kappa$ correspondant en longueur d'onde à $\Delta\lambda = 0,95 \text{ nm}$. Si cet effet sur la partie réelle de la pulsation propre reste faible, il est

néanmoins d'un ordre de grandeur plus élevé que le detuning estimé dans la section 2.2.1.

L'étude de ce système de deux résonateurs intégrant du graphène peut à présent être poursuivie en considérant l'interaction avec des ports. En particulier, l'hamiltonien avec les pertes radiatives – dues au couplage avec les ports – devient :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 - i\gamma_{\text{rad}1} - i\gamma_{\text{nr}1} & \kappa - ig \\ \kappa - ig^* & \omega_2 - i\gamma_{\text{rad}2} - i\gamma_{\text{nr}2} \end{pmatrix}$$

et les pulsations propres du système sont données par l'expression :

$$\tilde{\omega}_{\pm} = \omega_0 - i\gamma_{\text{rad}0} - i\gamma_{\text{nr}0} \pm \sqrt{(\Delta\omega - i\Delta\gamma_{\text{rad}} - i\Delta\gamma_{\text{nr}})^2 + (\kappa - ig)(\kappa - ig^*)} \quad (2.14)$$

avec $\gamma_{\text{rad}0} = (\gamma_{\text{rad}1} + \gamma_{\text{rad}2})/2$ et $\Delta\gamma_{\text{rad}} = (\gamma_{\text{rad}1} - \gamma_{\text{rad}2})/2$.

L'équation (2.14) permet de montrer que les pertes radiatives induisent, en partie, les mêmes effets sur les pulsations propres du système que les pertes associées au graphène. Ainsi les pertes radiatives moyennes influent-elles sur l'amortissement moyen des résonances propres et le différentiel de pertes radiatives s'oppose-t-il au couplage direct. Le terme g en revanche, associé au couplage des résonateurs par l'intermédiaire des ports d'interaction – on parlera de couplage *via* le continuum –, tend à renforcer le couplage entre les résonateurs et donc à s'opposer à l'effet du graphène. En pratique g dépend du nombre de ports d'interaction et, le cas échéant, de la symétrie des résonances¹².

Considérons à nouveau l'exemple exposé précédemment, pour lequel $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0$, $\gamma_{\text{nr}1} = 2\gamma_{\text{nr}0}$ et $\gamma_{\text{nr}2} = 0$, en ajoutant cette fois le couplage de chaque résonateur avec deux ports d'interaction. On supposera que les deux résonateurs sont de même symétrie et qu'on a $\gamma_{\text{rad}1} = \gamma_{\text{rad}2} = \gamma_{\text{rad}0}$. On obtient dans ce cas un taux de couplage *via* le continuum $g = \gamma_{\text{rad}0}$.

Les pulsations propres du système sont représentées en fonction de $\Delta\gamma_{\text{nr}}$ sur la figure 2.19 pour différents taux de couplage *via* le continuum g . La pulsation moyenne $\tilde{\omega}_0 = \omega_0 - i\gamma_{\text{rad}0} - i\gamma_{\text{nr}0}$ est ici soustraite aux pulsations propres et les différents paramètres sont normalisés par κ . La figure montre que le point exceptionnel n'est obtenu qu'en l'absence de couplage *via* le continuum. Aussi, lorsque $|g| > 0$, la transition de phase de la symétrie \mathcal{PT} n'est plus observable, les pulsations propres du système étant complexes pour toute valeur de $\Delta\gamma_{\text{nr}}$. Aucune dégénérescence de la partie réelle ou de la partie imaginaire n'est donc observable en présence de ce couplage. Toutefois, pour $|g| \ll \kappa$, le contrôle de $\Delta\gamma_{\text{nr}}$ permet malgré tout d'obtenir une modulation de $\text{Re}(\tilde{\omega})$ proche du cas $g = 0$. En reprenant les valeurs discutées précédemment pour le couplage maximal auquel peut s'opposer le graphène, on pourra finalement considérer que le couplage au continuum n'affecte que marginalement le contrôle de la partie réelle des pulsations à l'aide du graphène lorsque $|g| = \gamma_{\text{rad}0} \leq 0,075 \times 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, soit un facteur de

12. Voir annexe A.4 et A.5.

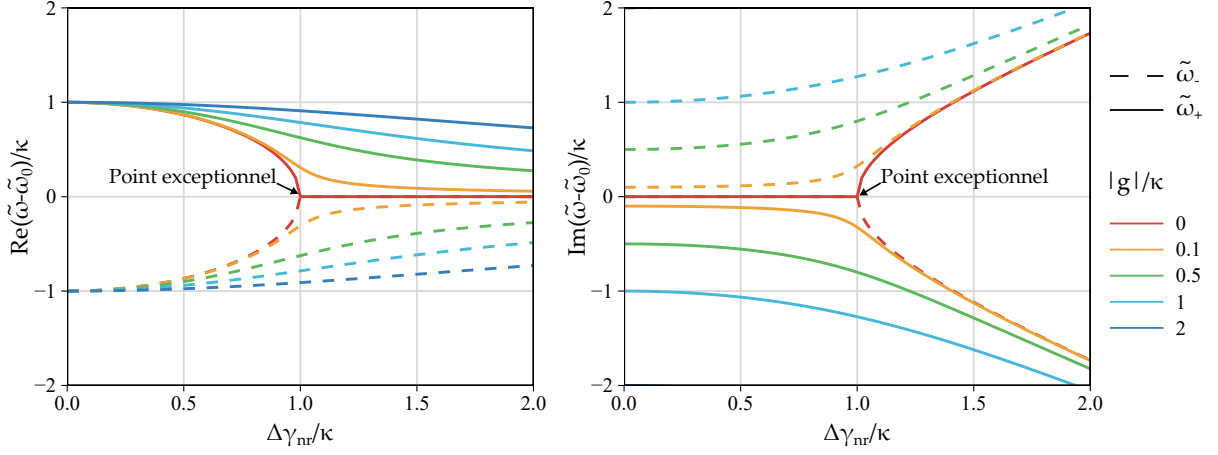


FIGURE 2.19 – Effet du taux couplage *via* le continuum et du contraste de pertes induites par le graphène sur les pulsations propres du système de deux résonateurs couplés.

qualité supérieur à 8000 en l'absence de graphène, pour les deux résonances. Ce résultat montre finalement que l'observation de l'effet du graphène sur la partie réelle des pulsations propres du système couplé nécessite de faibles couplages aux ports d'interaction, soit des résonances avec de grands facteurs de qualité en l'absence de graphène. Pour des couplages plus élevés ou des facteurs de qualité plus faibles en revanche, l'effet du graphène demeure masqué par l'élargissement spectral de la réflectivité dû aux pertes radiatives.

L'influence des ports sur le système de deux résonateurs couplés avec graphène est jusqu'ici traité par le biais des valeurs propres de l'hamiltonien. Si cette étude permet de modéliser directement la position et la largeur des pics d'émission en présence d'émetteurs dans le système, la correspondance entre les pulsations propres de l'hamiltonien et la réflectivité est moins directe. En effet, le cas du système à un résonateur et deux ports intégrant du graphène, traité dans la section 2.2.2.1, a montré que la réflectivité ne permettait pas dans le cas général d'obtenir de manière directe les paramètres des pulsations propres à cause du profil asymétrique associé à la résonance de Fano. Plus généralement, les profils de Fano peuvent masquer certains phénomènes propres aux hamiltoniens non-hermitiens tels que les points exceptionnels et la dégénérescence de la partie réelle des pulsations propres dans la phase de symétrie \mathcal{PT} brisée [109]. Réciproquement, la connaissance des valeurs propres de l'hamiltonien n'est pas suffisante pour modéliser la réflectivité ou la transmittivité du système. La diffusion totale du système doit donc être étudiée.

Pour rappel, l'expression de la matrice de diffusion totale S (équation (2.9)) se simplifie dans la base propre de l'hamiltonien du système isolé $H_i = \Omega - i\Gamma_{nr}$, soit l'hamiltonien sans couplage aux ports de l'équation (2.12)). On considérera tout d'abord que nous nous situons en dehors du point exceptionnel. L'hamiltonien isolé n'étant pas diagonalisable en ce point, ce cas doit être

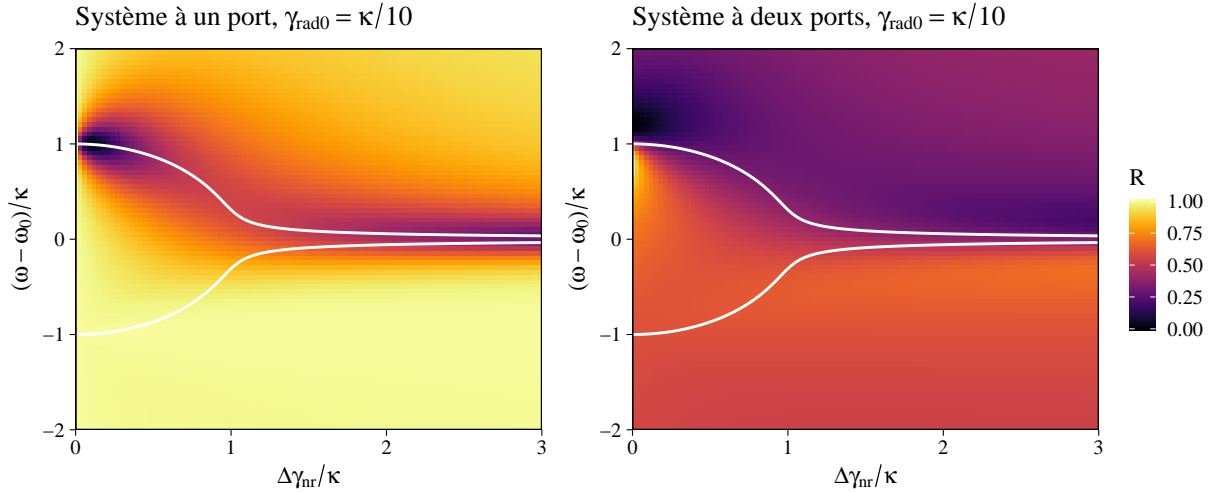


FIGURE 2.20 – Réflectivité du système couplé en fonction du contraste de pertes induites par le graphène pour $\gamma_{rad0} = \kappa/10$, en présence d'un et deux ports d'interaction.

traité à part. Sous les hypothèses de l'exemple de la figure 2.19, la matrice W s'exprime :

$$W(\omega) = \begin{pmatrix} \frac{i\gamma_{rad+}}{\omega - \tilde{\omega}_{i+}} + \frac{i\gamma_{rad-}}{\omega - \tilde{\omega}_{i-}} & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

avec $\omega_{i\pm}$ les pulsations propres du système isolé (équation (2.13)) et $\gamma_{rad\pm}$ les taux de pertes radiatives associées aux résonances propres du système isolé. Nous cherchons à présent à exprimer ces derniers en fonction des paramètres de l'équation (2.14). Pour cela nous utilisons la matrice de passage permettant de diagonaliser H_i (voir annexe B) et on obtient :

$$\gamma_{rad+} = \gamma_{rad0} + \frac{g}{\sqrt{1 - \Delta\gamma_{nr}^2/\kappa^2}}$$

$$\gamma_{rad-} = \gamma_{rad0} - \frac{g}{\sqrt{1 - \Delta\gamma_{nr}^2/\kappa^2}}$$

On peut noter que les taux de pertes obtenus après le changement de base ne sont pas nécessairement réels. Le changement de base n'étant pas effectué à l'aide d'une transformation unitaire, le caractère hermitien de Γ_{rad} n'est pas préservé. Dans le cas particulier considéré ici, on obtient $\gamma_{rad+} \geq 2\gamma_{rad0}$ et $\gamma_{rad-} \leq 0$ lorsque $\Delta\gamma_{nr} < \kappa$. Seule la branche ω_+ est donc observable dans ce domaine. Par ailleurs, lorsque $\Delta\gamma_{nr} > \kappa$, les taux de pertes γ_{rad+} et γ_{rad-} forment une paire de complexes conjugués, leur partie réelle étant égale à γ_{rad0} .

La figure 2.20 montre la réflectivité du système de deux résonances couplées avec le graphène en fonction du contraste de pertes non-radiatives et en présence d'un ou deux ports d'interaction, la partie réelle des pulsations propres du système (équation (2.14)) étant représentées par les lignes blanches. Pour les deux systèmes, on observe bien que la branche ω_- n'est pas observable,

son couplage au continuum étant nul. La branche ω_+ quant à elle est bien marquée par une résonance en réflectivité. Toutefois, l'amplitude de cette résonance dépend de $\Delta\gamma_{nr}$: on retrouve ici la condition de couplage critique, définie dans la section 2.2.2.1, lorsque $\gamma_{nr0} = \gamma_{rad0}$. Cette condition est ici vérifiée à $\Delta\gamma_{nr}/\kappa = 0,1$. Dans le cas du système à un port, cette condition se traduit par une amplitude maximale à la résonance. Dans le cas du système à deux ports en revanche, l'amplitude est maximale pour $\Delta\gamma_{nr} = 0$ (soit le cas sans pertes non-radiatives) et le couplage critique correspond à une réduction de 50 % de cette amplitude. Dans les deux cas, en s'éloignant du couplage critique, l'amplitude de la résonance en réflectivité diminue et la branche ω_+ devient difficilement observable. Toutefois, pour $\Delta\gamma_{nr} > \kappa$, soit au-delà du point exceptionnel pour le système isolé, une résonance est à nouveau visible. Dans ce domaine de l'espace des paramètres, la partie réelle des taux de pertes radiatives est constante et égale à γ_{rad0} alors que les pertes non-radiatives sur la branche ω_- tendent vers zéro. On obtient donc une plus grande amplitude de la résonance en réflectivité correspondant cette fois à la résonance propre ω_- .

La diffusion du système de deux résonances couplées montre finalement bien qu'un déplacement de la résonance en réflectivité est atteignable avec une modulation du contraste de pertes non-radiatives. Toutefois, la transition autour de la condition $\Delta\gamma_{nr} = \kappa$ est difficile à observer en réflectivité, *a priori* en raison du déséquilibre entre pertes radiatives et pertes non-radiatives. Obtenir un couplage critique autour de ce point nécessite alors de plus grandes pertes radiatives mais une telle augmentation ne permettrait plus d'observer le décalage de la résonance avec $\Delta\gamma_{nr}$, celui-ci étant compensé par le couplage *via* le continuum.

2.2.3 Stratégies d'implémentation du graphène dans les structures photoniques

Dans le but de maximiser le potentiel d'accordabilité offert par le graphène, nous avons imaginé des implémentations de structures photoniques permettant de renforcer le principal levier de contrôle mis en évidence dans la dernière section, à savoir le contraste de pertes non-radiatives entre deux résonances.

La figure 2.21 présente trois exemples d'implémentation du graphène permettant de maximiser le contraste de pertes non-radiatives induites sur deux modes d'une structure optique planaire. La première implémentation (figure 2.21.a) exploite le cas de figure étudié dans la section 2.2.1 sur l'interaction du graphène avec des modes guidés ayant des symétries verticales opposées. Le graphène peut dans ce cas être placé dans une position correspondant simultanément à un maximum du champ électrique des modes symétriques et à un nœud du champ des modes anti-symétriques, permettant ainsi d'obtenir un taux différentiel de pertes égal à la moitié du taux de pertes induites sur les modes symétriques¹³. Cette implémentation peut être exploitée dans les structures optiques permettant le couplage entre les modes pairs et impairs, ce qui sera

13. Soit le maximum théorique pour le taux différentiel de pertes en l'absence de gain.

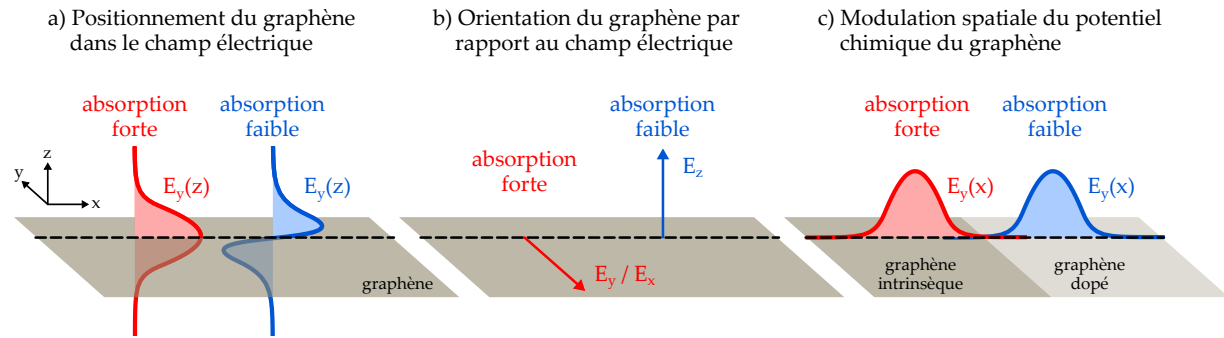


FIGURE 2.21 – Stratégies d’intégration du graphène pour induire des pertes par absorption différenciées sur deux modes distincts.

présenté dans le chapitre 5 à l’aide de cristaux photoniques à brisure de symétrie verticale.

La deuxième implémentation proposée (figure 2.21.b) repose quant à elle sur la différenciation de l’absorption du graphène entre les modes TE et les modes TM. Pour pouvoir interagir avec le graphène, un mode doit en effet avoir une composante du champ électrique non nulle dans le plan du graphène. Un mode dont le champ est perpendiculaire au graphène n’interagit donc pas avec lui. Ainsi obtient-on une forte interaction du graphène avec les modes TE et une interaction nulle pour les mode TM, le taux différentiel de pertes obtenu étant aussi égal à la moitié du taux de pertes induites sur les modes TE. Bien qu’intéressante, cette stratégie n’a toutefois pas été explorée dans cette thèse.

Enfin, la dernière implémentation proposée (figure 2.21.c) repose sur la modulation spatiale de l’absorption du graphène permettant de contrôler les pertes induites sur un mode en fonction de sa cartographie de champ. Un moyen d’obtenir cette modulation spatiale de l’absorption exploitant le transfert de charges entre le graphène et le WO_3 sera étudiée expérimentalement dans le chapitre 4.

2.3 Conclusion

La simulation de l’interaction du graphène avec des modes guidés au sein d’une membrane diélectrique, exposée dans la section 2.2.1, nous a tout d’abord permis d’obtenir une estimation des paramètres du modèle de la théorie des modes couplés, développé dans la section 2.1.2, associés aux pertes et au detuning induits par le graphène sur les résonateurs. Si ce dernier paramètre s’avère négligeable pour l’ensemble des configurations explorées, le graphène permet en revanche un large contrôle sur les pertes par absorption. En particulier, une modulation du taux de pertes de près de 100% est obtenue avec le potentiel chimique du graphène. Le maximum des pertes induites par le graphène dépend par ailleurs de la position du graphène dans le champ électrique du mode considéré. La position du graphène permet donc de contrôler, de manière statique, son interaction avec des modes optiques.

L'application du modèle au cas d'un système à une résonance (section 2.2.2.1) a ensuite permis de définir la condition de couplage critique $\gamma_{nr} = \gamma_{rad}$ permettant de maximiser l'absorption du graphène, une absorption totale étant obtenue en présence d'un seul port d'interaction contre une absorption de 50% en présence de deux ports. Le nombre de ports du système impacte également la modulation obtenue avec le potentiel chimique du graphène sur l'amplitude de la réflectivité et le déphasage en réflexion, ces derniers étant plus faibles dans le cas de deux ports (transmission et réflexion permises) que dans le cas à un port (réflexion seule).

La réalisation de systèmes résonants à un port permettent donc d'obtenir un large contrôle sur l'intensité et le déphasage de la réponse optique du système, sondé par exemple en réflexion, à l'aide du graphène. Différentes démonstrations expérimentales ont en particulier été publiées dans la littérature, impliquant des structures résonantes sur substrat réfléchissant, permettant ainsi d'obtenir de larges modulations en intensité [49], [86], [96], [134], [135] et en phase [104]. Des travaux expérimentaux, réalisés pour cette thèse, ont par ailleurs permis d'obtenir un contrôle tout-optique de la réflectivité dans le cas d'un système à deux ports implémenté à l'aide d'une membrane à cristaux photoniques 1D intégrant du graphène.

L'étude du modèle dans le cas d'un système de deux résonateurs couplés (section 2.2.2.3) a ensuite montré que des pertes non-radiatives différenciées – soit des pertes induites préférentiellement par le graphène sur un seul des deux résonateurs – permettaient d'obtenir un effet sur la pulsation des résonances propres du système. En particulier, on peut ainsi obtenir une modulation d'un ordre de grandeur plus élevée que l'effet direct du graphène sur les pulsations propres de résonateurs indépendants. Néanmoins cet effet reste faible au regard des pulsations correspondant aux longueurs télécom, et l'adaptation des pertes radiatives aux pertes non-radiatives peut rendre l'observation de cette modulation difficile dans le cas de systèmes passifs. Le contraste de pertes non-radiatives reste néanmoins une grandeur d'intérêt pour les systèmes couplés intégrant du graphène, ce type de systèmes pouvant notamment servir à la réalisation de composants non-hermitiens ouvrant la voie à l'amélioration de la sensibilité des capteurs [136], à la réalisation de lasers monomodes [133] et de systèmes non-réciproques [137], ou plus généralement à l'exploration de la physique non-hermitienne des systèmes ouverts [138].

Dans tous les cas, plusieurs stratégies peuvent être explorées pour obtenir des pertes différenciées sur deux résonances distinctes à l'aide du graphène. Deux stratégies, en particulier, ont été proposées, exploitant des modes de cartographie spatiale distincte ou de symétrie différente. Ces deux stratégies seront respectivement explorées dans le chapitre 4 et le chapitre 5. Leur implémentation nécessite le développement de certains procédés technologiques, qui seront présentés dans le chapitre 3.

Chapitre 3

Développements technologiques sur le graphène pour la photonique intégrée

L'intégration du graphène au sein de structures photoniques nécessite le développement de procédés technologiques permettant de préserver une bonne qualité du feuillet de carbone et ayant un impact contrôlé sur ses propriétés optiques. En particulier, pour les architectures illustrées dans la section 2.2.3, deux familles de procédés sont à étudier : le transfert de graphène et le dépôt de matériaux diélectriques sur le graphène.

Dans le premier cas, une certaine densité de défauts peut être créée dans le graphène et certaines contaminations sont généralement introduites au cours du transfert. Dans le second cas, certaines techniques de dépôt – notamment les techniques réactives – peuvent provoquer une forte dégradation de la structure cristalline du feuillet. L'enjeu est donc de caractériser l'effet de différents procédés technologiques sur le graphène et de déterminer les étapes compatibles pour la fabrication de composants hybrides.

Ce chapitre traitera tout d'abord des techniques de caractérisation adaptées au contrôle de la qualité du graphène intégré à un composant. Les développements technologiques effectués sur le transfert de graphène ainsi que l'effet de certains procédés technologiques sur le graphène seront ensuite étudiés à l'aide de ces techniques. Pour conclure ce chapitre, les procédés technologiques adaptés à l'implémentation du graphène au sein des architectures photoniques proposées dans la section 2.2.3 seront résumés.

3.1 Techniques de caractérisation du graphène

La caractérisation du graphène est un enjeu à la fois du fait de son épaisseur atomique et de son intégration à des composants. De nombreuses techniques couramment utilisées pour la caractérisation de matériaux sont de fait peu adaptées au faible volume du graphène et ne permettent d'obtenir qu'une faible réponse – diffraction des rayons X, ellipsométrie par exemple – ou sont inutilisables lorsque le graphène est intégré à un composant – microscopie électronique en transmission, diffraction électronique par exemple. Le contrôle *in situ* de la qualité des transferts s'avère néanmoins primordial.

Afin d'obtenir un certain nombre d'informations sur la qualité des transferts de graphène, plusieurs techniques ont été utilisées pour ces travaux. Cette partie est consacrée à la présentation de ces techniques et leur application à la caractérisation du graphène.

3.1.1 Caractérisation topographique

Différentes techniques de microscopie permettent de visualiser le graphène afin d'évaluer sa surface et d'observer certains défauts. Les techniques présentées ici offrent une première évaluation de la qualité des transferts et des types de défauts présents sur le feuillet. Elle peuvent également permettre une cartographie du graphène en vue d'une caractérisation plus poussée impliquant d'autres techniques.

Les différentes techniques de caractérisation topographique sont présentées figure 3.1. La microscopie optique (figure 3.1.a) a été systématiquement utilisée pour nos travaux afin d'effectuer un premier contrôle de la qualité de nos transferts. La microscopie électronique à balayage (figure 3.1.b) et la microscopie à force atomique (figure 3.1.c) ont en revanche été utilisées plus marginalement, bien qu'elles soient adaptées à certaines études sur le transfert. Ces trois techniques et leurs avantages pour la caractérisation du graphène sont présentées dans la suite.

3.1.1.1 Microscopie optique

L'absorption du graphène dans le visible étant non négligeable malgré son épaisseur atomique, la visualisation optique de sa surface est possible. Cette observation requiert néanmoins un substrat adapté afin de maximiser le contraste entre le graphène et le substrat nu. Classiquement, pour une observation en réflexion sous incidence normale avec une source blanche, un contraste de l'ordre de 10 % est obtenu pour les transferts de graphène sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de silice de 300 nm. À l'inverse, le contraste est négligeable pour un substrat de 200 nm de silice sur silicium [139].

Ces variations de contraste sont dues aux différents profils du champ électro-magnétique dans l'empilement SiO_2/Si sur lequel repose le graphène. En effet, les différentes réflexions aux interfaces dans les empilements diélectriques multi-couches induisent un champ stationnaire dans

l'épaisseur de la structure dont les ventres et les nœuds sont positionnés en fonction des épaisseurs optiques des couches et de la longueur d'onde d'excitation. L'empilement doit donc être choisi de manière à placer le graphène dans un ventre du champ électrique, augmentant ainsi son absorption. L'empilement $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$, par exemple, permet de maximiser le champ à la surface du substrat pour la longueur d'onde centrale du spectre visible – autour de 600 nm – maximisant ainsi le contraste optique. Dans le cas d'un empilement $\text{SiO}_2(200\text{ nm})/\text{Si}$ en revanche, la surface de l'échantillon coïncide avec un nœud du champ électrique. Cette adaptation du substrat au graphène pour améliorer la caractérisation est aussi utilisée en spectroscopie Raman, à la différence qu'elle doit dans ce cas être faite pour deux longueurs d'onde différentes, à la fois pour l'éclairage du matériau et la collecte de sa réponse.

Le graphène, et en particulier ses contours, sont donc visibles en microscopie optique, permettant ainsi la visualisation de défauts tels que les déchirures. D'autre part, le contraste optique dépend du nombre de couches de carbone, permettant alors de discriminer les zones de repliement du feuillet ou les domaines de croissance multi-couches [140]. Cette technique a été utilisée à l'issue de chaque transfert de graphène réalisé pour ces travaux afin d'évaluer la qualité globale du transfert. Elle nous a en particulier permis d'évaluer le taux de couverture du graphène et la densité de défauts macroscopiques.

3.1.1.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment utilisée pour l'observation des microstructures photoniques. Cette technique donne des informations sur la topographie des structures par la détection des électrons secondaires issus des matériaux exposés au faisceau d'électrons incident. Le contraste étant principalement topographique, cette technique est particulièrement adaptée à l'observation du graphène suspendu sur des structures (figure 3.1.b). Dans les autres cas, le contraste entre le graphène et les autres matériaux reste néanmoins suffisant pour l'observation de certains défauts.

Par rapport à l'observation optique, la microscopie électronique présente une résolution spatiale bien supérieure, limitée de manière générale par la largeur du faisceau d'électrons soit environ 10 nm. Cette résolution peut cependant être dégradée par les effets de charge lorsque la structure sur laquelle repose le graphène est isolante, effet qui peut être limité par la présence du graphène. L'avantage de cette technique est de pouvoir observer le relief à la surface de l'échantillon, permettant dans le cas du graphène d'évaluer la présence de contaminations, en particulier de résidus de polymère.

À noter également que l'observation MEB, notamment à fort grossissement, peut entraîner une pollution de la surface par la décomposition, par le faisceau d'électrons, des résidus organiques présents dans la chambre d'observation. Cette décomposition entraîne le dépôt de matériaux carbonés, difficile à enlever par la suite, pouvant dégrader les propriétés du graphène et in-

fluencer d'autres caractérisations. Cette technique a finalement été peu utilisée dans ces travaux, notamment à cause de ce risque de contamination. Elle reste néanmoins adaptée à l'observation du graphène intégré à des structures complexes [141] ou des substrats ne permettant pas de garantir un bon contraste optique [67].

3.1.1.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de microscopie en champ proche permettant de cartographier la surface d'un échantillon avec une résolution nanométrique, voire atomique, à l'aide du balayage d'une pointe positionnée sur une micro-poutre. Il s'agit donc ici de la technique avec la plus grande résolution, ne permettant en revanche que l'observation de petites surfaces – quelques dizaines de μm^2 .

Cette technique permet d'observer plus finement les défauts du feuillet de graphène. En particulier les marches atomiques entre différents feuillets peuvent être mesurées ainsi que la taille des contaminations présentes à la surface du graphène.

Bien que cette microscopie soit assez largement utilisée pour la caractérisation du graphène – notamment pour le développement de procédés de transfert [142]-[144], de nettoyage [145] ou encore l'étude de l'effet des recuits thermiques [146] – elle n'a finalement pas été utilisée dans ces travaux.

3.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est la technique systématiquement utilisée pour la caractérisation structurale du graphène. Cette technique donne en effet accès à un certain nombre de caractéristiques permettant d'évaluer la qualité cristalline du graphène et sa densité de défauts, même lorsque le graphène est intégré à un composant. La spectroscopie Raman donne également des informations sur la chimie du graphène, notamment par l'évaluation de son dopage.

3.1.2.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant de caractériser la diffusion inélastique de la lumière par les matériaux. En théorie classique, cette diffusion est associée aux fluctuations de la polarisabilité d'un matériau, dues à la vibration des dipôles [149]. Dans un cristal, ces vibrations sont quantifiées et sont décrites en théorie quantique par des quasi-particules de vibration du réseau atomique : les phonons. La diffusion inélastique est dans ce cas décrite par un échange d'énergie entre les photons et le matériau menant à la création ou l'annihilation de phonons [150].

La diffusion Raman peut être modélisée par des transitions entre des niveaux d'énergie vibrationnelle et des niveaux virtuels comme présenté figure 3.2.a). L'absorption d'un photon incident

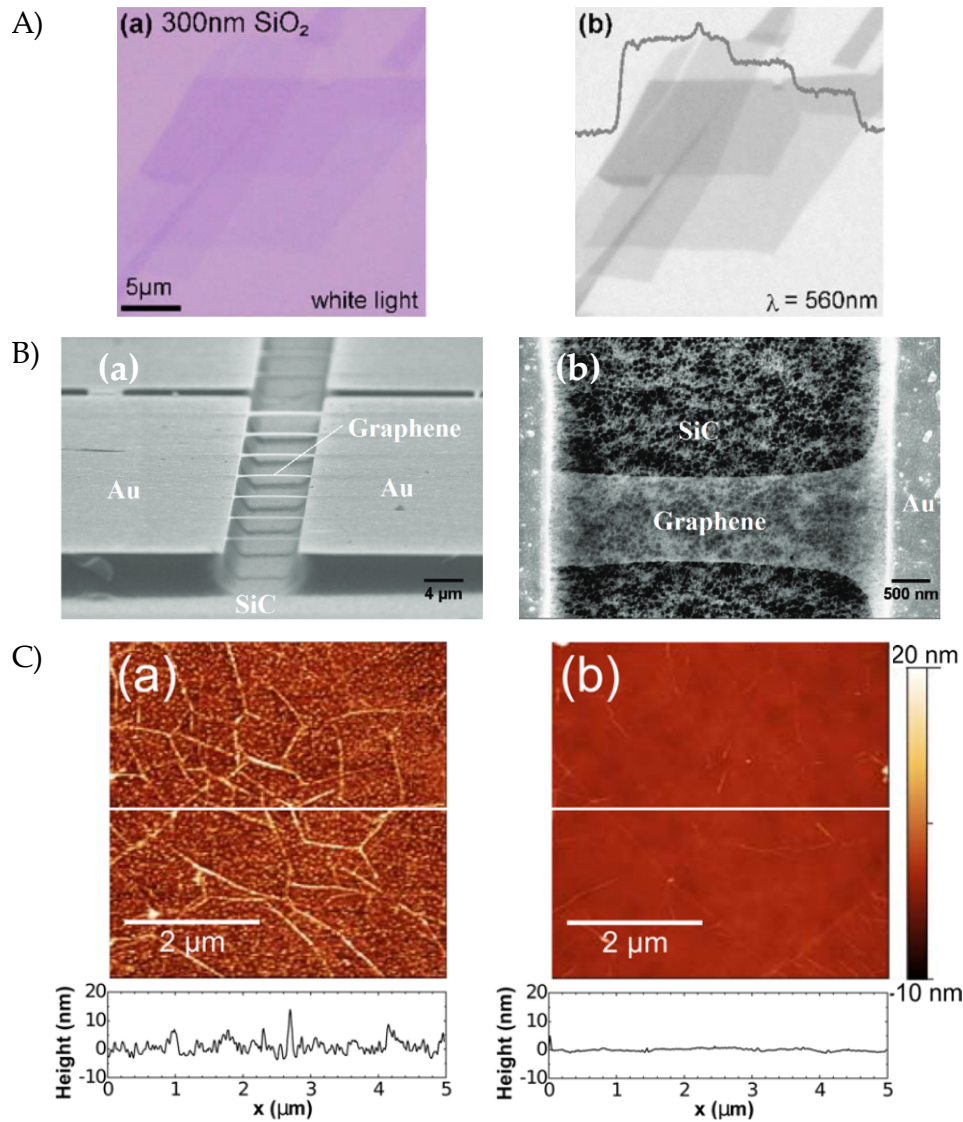


FIGURE 3.1 – A) Images au microscope optique de flocons de graphène exfoliés et transférés sur un substrat $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ sous lumière blanche (a) et lumière filtrée à 560 nm (b). La courbe figure (b) montre la variation du contraste optique [139]. B) Images MEB de structures suspendues de graphène épitaxié sur SiC sous incidence oblique (a) et normale (b) [147]. C) Images AFM d'un transfert PMMA de graphène CVD sur SiO_2 avant (a) et après (b) recuit UHV à 300 °C. Les graphes sous les images représentent les variations d'altitude le long des lignes représentées en blanc, montrant l'effet du recuit sur la rugosité de surface [148].

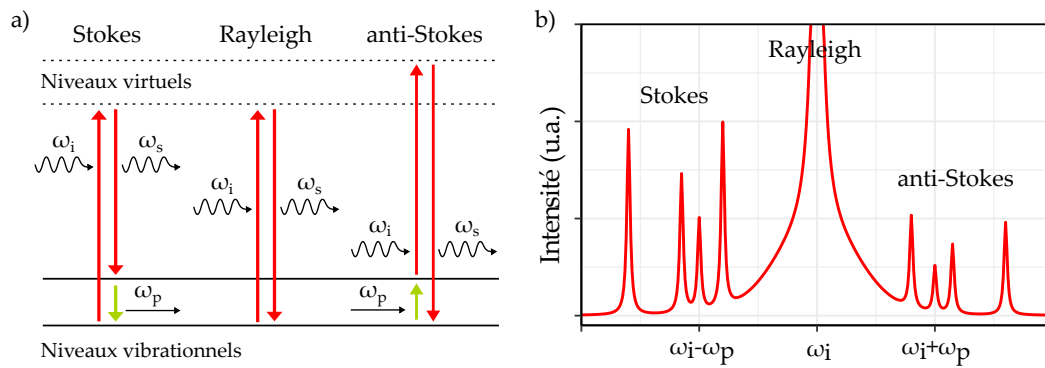


FIGURE 3.2 – a) Modélisation de la diffusion Raman comparée à la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) avec, ω_i la pulsation du photon incident, ω_s la pulsation du photon diffusé et ω_p la pulsation du phonon. b) Spectre de diffusion Raman (Stokes et anti-Stokes) et Rayleigh.

permet au système de passer d'un état vibrationnel initial à un état virtuel excité puis, suite à l'émission (ou l'absorption) d'un phonon, le système se désexcite par l'émission d'un photon vers un état d'énergie plus élevé (ou plus faible) que l'état initial. Lorsqu'il y a création d'un phonon la diffusion est de type Stokes alors qu'elle est de type anti-Stokes lorsqu'il y a annihilation d'un phonon. Mesurer la différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé revient à mesurer l'énergie du phonon, cette énergie étant déterminée par le matériau. La figure 3.2.b) montre un exemple de spectre de diffusion pour une excitation incidente ω_i . D'une part, la diffusion Rayleigh est plus intense que la diffusion Raman, sa section efficace étant de manière générale plus grande. D'autre part, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes, cette différence étant due à la différence de population des états vibrationnels. Un état d'énergie donnée a en effet une population plus élevée qu'un état d'énergie supérieure. La diffusion anti-Stokes s'effectue à partir d'un état vibrationnel initial d'énergie plus élevée que la diffusion Stokes, la population est donc moindre et *a fortiori* l'intensité de la diffusion plus faible [150]. En pratique, nous ne considérerons ici que la diffusion Raman de type Stokes.

Dans un matériau donné, les phonons sont soumis à un potentiel d'interaction périodique – ayant les mêmes symétries que le réseau cristallin – caractéristique de l'inertie des atomes et de la raideur effective des liaisons chimiques, cette dernière étant associée à la répulsion électromagnétique des ions du réseau. De la même manière que les électrons dans un cristal, les phonons sont donc décrits par des ondes de Bloch et leur étude sera généralement limitée à la première zone de Brillouin.

La dispersion des phonons présente une structure de bandes correspondant aux modes de vibration du réseau. Ces modes peuvent être répartis dans deux familles de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques. Les premiers caractérisent l'oscillation en phase des atomes de la maille, généralement associée à la propagation des ondes acoustiques dans le cristal. Il s'agit en particulier du seul type de phonon présent dans les cristaux ne comportant qu'un seul atome par maille. Les phonons optiques nécessitent quant à eux la présence de plusieurs atomes

par maille et correspondent à l'oscillation des atomes en opposition de phase [151]. Enfin, les phonons acoustiques et optiques peuvent être distingués selon le type de déformation induite sur la maille du cristal : on distinguera en particulier les phonons longitudinaux – pour lesquels les atomes se déplacent parallèlement à la direction de propagation – et les phonons transversaux – pour lesquels les atomes se déplacent perpendiculairement à la direction de propagation.

Pour être observables en spectroscopie Raman, les phonons doivent induire une variation de la polarisabilité du matériau. Ces phonons sont alors dits actifs en Raman. L'activité Raman étant imposée par les symétries du cristal, les phonons actifs peuvent être déterminés à l'aide de la théorie des groupes [152]. Par ailleurs, la conservation de l'impulsion au cours de la diffusion Raman impose une autre sélection sur les phonons observables. L'impulsion des photons étant faible devant celle des phonons, seuls les phonons dont l'impulsion est proche de zéro sont observables, soit les phonons proches du centre de la zone de Brillouin – noté Γ . Pour cette raison, les phonons acoustiques ne sont généralement pas observables, leur énergie étant nulle pour une impulsion nulle. Cependant, certains mécanismes peuvent entrer en jeu et permettre l'observation de phonons situés en d'autres points de la dispersion, notamment dans le cas du graphène.

3.1.2.2 Diffusion Raman dans le graphène

Le graphène ayant deux atomes par maille, la dispersion des phonons compte six bandes d'énergie dont trois acoustiques et trois optiques. Au centre de la zone de Brillouin – en Γ – deux de ces branches sont doublement dégénérées à cause des symétries, on obtient donc quatre modes de vibrations dont un est actif en Raman [153]. Les déplacements atomiques correspondant aux modes de vibration sont représentés figure 3.3.a pour les modes inactifs en Raman et figure 3.3.b pour le mode actif. En plus de ces modes en Γ , une autre branche est observable en Raman autour du point K malgré l'impulsion requise. Cette branche peut être activée par un défaut, celui-ci fournissant l'impulsion manquante, ou par une transition impliquant deux phonons, ceux-ci devant avoir des nombres d'onde opposés. Les déplacements atomiques associés à ce phonon, représentés figure 3.3.c, correspondent à la respiration d'un cycle de six atomes de carbone.

La dispersion des phonons est représentée figure 3.3.d avec un schéma de la zone de Brillouin repérant les points de haute symétrie [154]. Les bandes d'intérêt pour la spectroscopie Raman sont les deux bandes optiques de plus haute énergie (LO et TO). On note G la zone de la branche LO autour de Γ et D la zone de la branche TO autour de K , les phonons issus de ces zones étant à l'origine des principaux pics Raman du graphène. Par ailleurs, les tangentes rouges sur la dispersion marquent la présence d'anomalies de Kohn dues au couplage phonon-électron dans le graphène [155]. Ce phénomène est à l'origine de la grande sensibilité de l'énergie des phonons, au voisinage des points Γ et K , vis-à-vis de la densité de charges dans le graphène. En particulier, cette propriété s'avère utile pour l'évaluation du dopage du graphène à l'aide de la spectroscopie

Raman (présentée dans la section suivante).

Le spectre Raman du graphène est présenté figure 3.3.e avec l'indexation des pics caractéristiques. Dans un feuillet parfait, seuls les pics G et 2D sont observables, les autres nécessitant un défaut pour être activés. Les principales transitions électroniques associées à la diffusion Raman sont représentées figures 3.3.f pour chaque pic du spectre Raman. D'autres transitions sont possibles mais contribuent moins à l'intensité des pics [153]. D'autre part les transitions présentées ici montrent la dépendance de l'énergie des pics Raman avec l'énergie des photons incidents. L'énergie du pic G – notée ω_G ¹ – est indépendante de l'énergie incidente, la transition se faisant sans variation du nombre d'onde. L'énergie des pics D, D' et 2D – noté ω_D , $\omega_{D'}$ et ω_{2D} respectivement – en revanche dépend de l'énergie incidente. Une variation de l'énergie incidente implique en effet une variation du vecteur d'onde du phonon et donc une énergie de phonon différente du fait de la dispersivité des bandes. Cet effet est représenté pour les pics G et 2D figure 3.3.g).

Dans le cas du graphène, les transitions électroniques liées à la diffusion Raman se font entre des états électroniques réels, que ce soit pour l'absorption du photon incident, la diffusion d'un électron ou d'un trou par le phonon, l'émission du photon diffusé ou une combinaison des trois. La diffusion est alors dite résonante et la section efficace associée est dans ce cas plus grande que pour la diffusion non résonante [156]. La diffusion Raman du graphène est donc relativement intense, ce qui participe à rendre la spectroscopie Raman particulièrement adaptée à la caractérisation du graphène.

Expérimentalement néanmoins, cette intensité peut être largement affectée par les conditions d'excitation du matériau et de collecte des photons diffusés, notamment par le choix du substrat [157]. Un bon couplage optique entre le graphène et le spectromètre est en effet nécessaire afin de maximiser le nombre de photons incidents absorbés par le graphène ainsi que le nombre de photons collectés par le spectromètre. Le substrat peut donc être optimisé de la même manière que pour optimiser le contraste en microscopie optique (section 3.1.1), à la différence toutefois que, pour la spectroscopie Raman, les photons diffusés et les photons incidents sont à des longueurs d'onde différentes. L'optimisation du substrat sera en particulier discutée dans la section 3.3 traitant du dépôt de matériau sur le graphène.

3.1.2.3 Caractérisation du graphène

Les différentes propriétés de la diffusion Raman dans le graphène permettent d'utiliser la spectroscopie Raman dans le but d'évaluer la qualité des transferts de graphène réalisés sur des substrats arbitraires et des composants. De plus, l'utilisation d'une source d'excitation laser focalisée constitue une sonde Raman de taille micrométrique permettant d'obtenir des mesures

1. En pratique il s'agit du nombre d'onde – ou shift Raman – du pic G, généralement exprimé en cm^{-1} , celui-ci étant proportionnel à l'énergie du phonon.

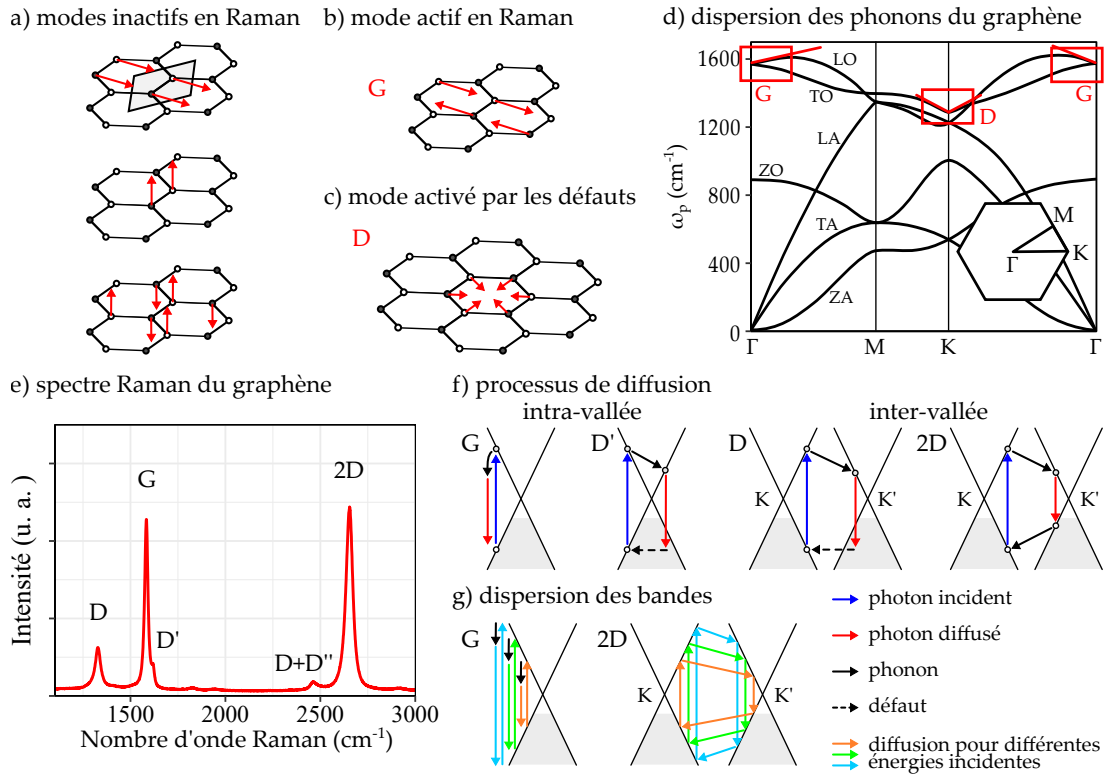


FIGURE 3.3 – Représentation des phonons dans le graphène et diffusion Raman associée. Représentation des déplacements atomiques pour les modes en Γ (a et b) et en K (c) [153]. La maille élémentaire est représentée pour le premier mode et les deux atomes non-équivalents de carbone sont représentés différemment sur le cristal. Dispersion des phonons dans le graphène (d) [154] avec les zones d'intérêt pour le Raman encadrées en rouge. Spectre Raman du graphène (e) avec indexation des pics caractéristiques. Représentation des transitions électroniques impliquées dans la diffusion Raman pour les différents pics du spectre (f) et représentation de l'effet d'un changement d'énergie incidente pour les bandes G et 2D (g) [153].

locales du graphène et de réaliser des cartographies avec une résolution adaptée à l'échelle des composants photoniques. Nous cherchons en particulier à caractériser, à l'aide de cette spectroscopie, la qualité cristalline du graphène et son dopage – ainsi que leurs éventuelles variations spatiales – dans l'optique d'estimer ses propriétés optiques. Cette section a donc pour but d'exposer le protocole utilisé dans nos travaux pour évaluer ces différentes caractéristiques à partir des spectres Raman.

L'utilisation de la spectroscopie Raman a longtemps été motivée par la possibilité de contrôler le nombre de couches de graphène obtenues à l'issue d'un transfert, notamment à partir de HOPG exfolié. Si différentes caractéristiques Raman du graphène peuvent être pertinentes dans cette optique, la spectroscopie Raman ne permet toutefois pas de conclure à elle seule, notamment à cause des différentes orientations possibles entre les feuillets [158]. Par ailleurs, nos travaux étant limités à l'étude de graphène obtenu par CVD sur cuivre, cette caractérisation n'est pas, dans notre cas, un enjeu majeur. La CVD sur cuivre permet en effet de garantir un dépôt de graphène principalement monocouche avec des zones de croissance multicouche spatialement limitées. Néanmoins, l'évaluation du nombre de feuillet a été étudiée sur certains transferts en normalisant les spectres Raman par l'aire du pic G mesuré sur un échantillon de HOPG, notée A_G^{HOPG} . Cette méthode, associée au contraste optique, permet de compter jusqu'à cinq couches pour un substrat donné [140] et nous a permis de vérifier qu'aucune variation significative du nombre de couches n'était présente sur nos échantillons en dehors des zones de nucléation multicouche. De manière plus générale, des spectres Raman sur un substrat de HOPG ont été systématiquement effectués avant chaque série de mesures sur nos transferts afin de constituer une référence permettant de comparer les caractérisations effectuées dans différentes configurations expérimentales.

Le premier objectif de la spectroscopie Raman est pour nous d'évaluer la qualité cristalline – et chimique dans une moindre mesure – de nos transferts de graphène. Cette caractérisation est principalement obtenue en évaluant l'aire des pics G et $2D$ – notées A_G et A_{2D} respectivement – ainsi que l'aire du pic D – notée A_D – lorsque celui-ci est observable². Un mono-feuillet de graphène de bonne qualité doit tout d'abord présenter un pic $2D$ intense comparé au pic G , correspondant à un rapport des aires $A_{2D}/A_G > 4$ approximativement [159]. D'autre part, la présence de défauts dans le graphène – associés par exemple à des lacunes, des déchirures du feuillet ou des liaisons avec d'autres espèces chimiques – est caractérisée par le pic D . Cette bande n'est en effet active qu'en présence de défauts du cristal et le rapport A_D/A_G permet d'estimer leur densité [160]. La quantification reste cependant limitée à cause des différentes contributions selon le type de défauts – ponctuel ou linéaire – et de la variation avec l'énergie d'excitation. Cette caractéristique permet néanmoins une estimation relative de la densité de défauts du graphène d'un transfert à l'autre. Enfin, la largeur des pics G et $2D$ – notées Γ_G et Γ_{2D} respectivement – est affectée par la qualité du graphène : des pics plus larges rendent en effet compte d'une diminution

2. Le pic D' peut également être utilisé pour estimer la présence de défauts, cependant la proximité avec le pic G rend la mesure de son aire plus difficile.

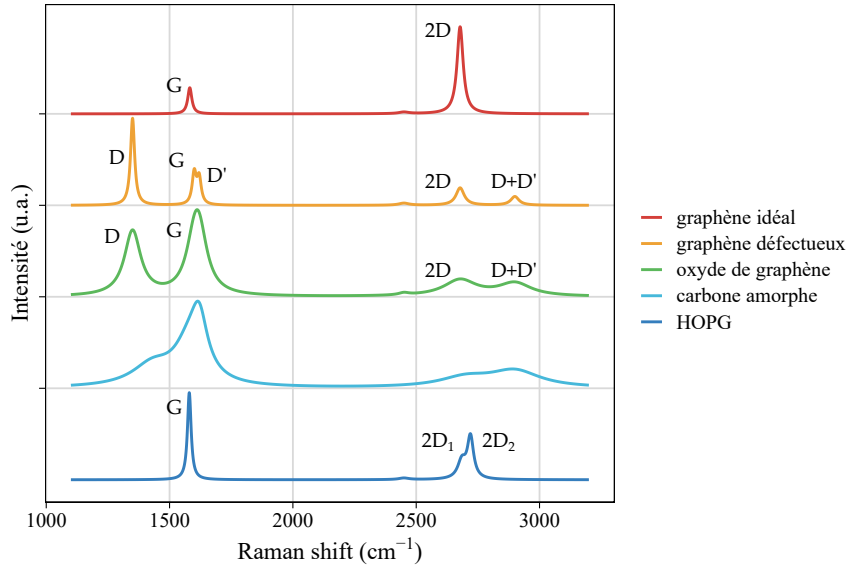


FIGURE 3.4 – Spectres Raman du graphène et de différents matériaux voisins (adapté de la référence [163] et de nos travaux).

du temps de vie des états électroniques impliqués dans la diffusion Raman, soit d'une diffusion des porteurs de charge plus importante – associée à la présence de défauts chargés [161] ou à une déformation locale du feuillet [162]. Toutefois, Γ_G étant fortement affectée par le dopage du graphène – comme nous le verrons dans la suite –, la qualité du graphène sera principalement évaluée à l'aide de Γ_{2D} . La figure 3.4 montre le spectre Raman attendu pour un graphène idéal comparé aux spectres obtenus sur le graphène en présence de défauts, l'oxyde de graphène, le carbone amorphe et le HOPG.

La spectroscopie Raman peut également être utilisée pour estimer le dopage du graphène. Différentes caractéristiques du spectre Raman du graphène sont en effet affectées par la densité de charges. En premier lieu, l'énergie des pics G et $2D$ dépend du dopage du fait de la présence d'anomalies de Kohn sur la dispersion des phonons. Néanmoins, la position des pics Raman du graphène est également affectée par la déformation du feuillet. L'estimation du dopage nécessite donc de prendre en compte et soustraire cet effet. La quantification de ces deux phénomènes peut être effectuée en comparant l'énergie des pics G et $2D$ du graphène étudié avec l'énergie de ces pics pour une référence de graphène intrinsèque et sans déformation, généralement obtenue sur un échantillon de graphène suspendu. Une méthode de décomposition vectorielle effectuée sur un graphe (ω_G, ω_{2D}) , présentée sur la figure 3.5 permet dans ce cas de séparer les deux contributions [164]. En se limitant aux dopages de type p – généralement obtenus après un transfert de graphène CVD sur des structures diélectriques³ –, cette méthode permet en particulier d'obtenir l'énergie des pics Raman à contrainte nulle et à dopage nul – notées $\omega_{G|_{\epsilon=0}}$ et $\omega_{G|_{p=0}}$ respectivement pour le pic G – dans la limite de dopages modérés $p \leq 1,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$,

3. Plus spécifiquement sur les structures à base d'oxydes. Dans ce cas en effet, le graphène est dopé électrostatiquement du fait de la présence de certaines impuretés, notamment les liaisons oxygène pendantes [165].

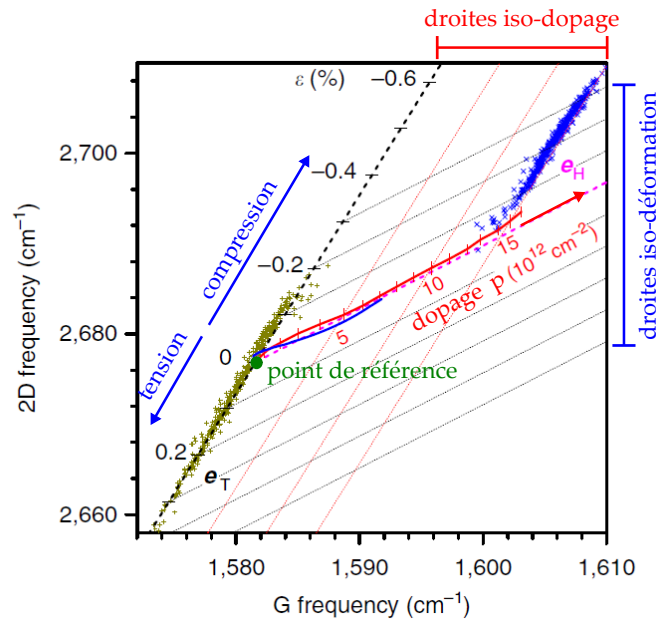


FIGURE 3.5 – Principe de la séparation des contributions du dopage et de la déformation sur la réponse Raman du graphène à l’aide de l’énergie des pics G et $2D$. Figure adaptée de la référence [164].

soit $\mu \leq 0,5$ eV. La densité de charges dans le graphène peut enfin être estimée en mesurant le décalage du pic $2D$ à déformation nulle par rapport à la référence de graphène intrinsèque. En plus de la position des pics, le dopage influe fortement sur la largeur du pic G [160]. À faible dopage en effet, le phonon associé au pic G peut s’annihiler en créant une paire électron-trou. Son temps de vie est donc plus faible et le pic G plus large. À plus fort dopage en revanche, l’énergie du phonon n’est pas assez grande pour permettre la création d’une paire électron-trou du fait du blocage de Pauli. Son temps de vie est donc plus élevé et le pic G plus fin. Cette caractéristique sera utilisée pour confirmer le dopage du graphène estimée à l’aide de la méthode vectorielle sur la position des pics G et $2D$.

Afin de rendre compte du dopage et de la déformation du graphène pour un transfert donné, une mesure locale n’est généralement pas suffisante. Une certaine variation spatiale de ces deux caractéristiques est en effet observée pour la plupart des transferts, ce qui nécessite l’acquisition de plusieurs dizaines de spectres réalisés en différents points du feuillet, sur une zone de dimensions typiques de l’ordre de $10 \times 10 \mu\text{m}$. La position et la largeur des pics caractéristiques du graphène seront donc étudiés à l’aide de cartographies de spectres Raman afin de pouvoir extraire des valeurs moyennes du dopage et de la déformation pour un échantillon.

Les mesures présentées dans ces travaux ont été réalisées sur deux équipements utilisant des sources laser à différentes longueurs d’onde : 532 nm (Horiba Labram HR) et 633 nm (Renishaw inVia Qontor). Il s’agit dans les deux cas d’un microscope confocal avec une observation en incidence normale. La focalisation du laser est réalisée à l’aide d’un objectif de microscope 100x et le diamètre de la tâche de focalisation obtenue est de l’ordre de $1 \mu\text{m}$. Un filtre à densité neutre

avec une transmittivité de 10 % est par ailleurs utilisé pour réduire la puissance du laser et limiter le photodopage du graphène. Une puissance incidente inférieure à 0,5 mW a ainsi été utilisée pour nos mesures. Enfin, l'acquisition des spectres a été réalisée avec une accumulation de deux expositions au faisceau laser, de 30 s chacune.

Les paramètres des pics caractéristiques du graphène sont extraits des spectres Raman à l'aide de courbes lorentziennes. La ligne de base est tout d'abord soustraite à l'aide d'un algorithme des moindres carrés asymétriques avec une contrainte sur la dérivée seconde ⁴, permettant ainsi de préserver les pics Raman les plus fins [167]. Les courbes lorentziennes sont ensuite ajustées aux pics du spectre afin de minimiser les résidus – au sens des moindres carrés – et les positions, largeurs et aires des pics sont calculées à partir des paramètres optimisés pour les lorentziennes. De manière générale, trois composantes pour les pic *D*, *G* et *2D* du graphène sont recherchées sur les spectres Raman, correspondant ainsi à trois lorentziennes différentes. Toutefois, pour un graphène particulièrement défectueux, la présence du pic *D'* sera parfois modélisée à l'aide d'une lorentzienne supplémentaire. De la même manière, la présence de contaminations sur le graphène – notamment de carbone amorphe et de certains polymères – peut nécessiter de nouvelles composantes. Ce point sera en particulier discuté dans la section 3.2 pour les spectres réalisés sur des échantillons ayant subi un recuit thermique.

Il est finalement à noter que nous n'avons pas pu fabriquer d'échantillon référence de graphène intrinsèque pour ces travaux. Le point de référence pour la mesure du dopage et de la déformation utilisé ici est donc tiré de la référence [164]. Cependant, ce point ayant été mesuré pour une excitation 514 nm et nos mesures étant réalisées à 532 nm ou 633 nm, une dispersivité du pic *2D* de 88 cm⁻¹/eV [152] a été utilisée pour recalibrer ω_{2D} sur l'ensemble des spectres réalisés.

Des caractérisations en spectroscopie Raman ont été réalisées à l'issue de la plupart des transferts de graphène et des étapes technologiques sur graphène réalisés pour ces travaux. Il s'agit de la technique de caractérisation la plus utilisée sur nos échantillons avec la microscopie optique. L'effet des différents procédés technologiques sur le graphène a donc principalement été étudié à l'aide de ces deux techniques. Des informations plus poussées sur l'environnement chimique du graphène ont toutefois été recherchées pour le développement du transfert, certains échantillons ont donc été caractérisés en spectroscopie de photoélectrons, détaillée dans la section suivante.

3.1.3 Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons est une technique de mesure exploitant l'effet photoélectrique. Cette technique est ici exploitée afin de caractériser chimiquement les transferts de graphène. En comparaison à la spectroscopie Raman, qui ne permet d'obtenir que peu d'informations sur l'environnement chimique du graphène – à travers la mesure du dopage du graphène et

4. Plus spécifiquement, la fonction "baseline.irls" du package R "baseline" [166] a été utilisée pour la soustraction de la ligne de base des spectres Raman.

l'éventuelle observation de certaines composantes étrangères au graphène –, la spectroscopie de photoélectrons permet d'identifier les espèces chimiques de cet environnement ainsi que les éventuelles liaisons chimiques entre ces espèces et le graphène.

3.1.3.1 Principe de la spectroscopie de photoélectrons

Sous l'effet d'un faisceau de photons, des électrons peuvent être émis d'un matériau lorsque l'énergie du photon est supérieure à leur énergie de liaison. La mesure de l'énergie cinétique de l'électron émis permet alors, connaissant l'énergie du photon incident, de mesurer l'énergie de liaison. En pratique, cette mesure requiert une chambre d'analyse sous ultra-haut vide (UHV) afin de pouvoir préserver les photoélectrons de toute interaction avec des composés extérieurs au matériau analysé. D'autre part, le faisceau de photons utilisé est monochromatique et d'énergie $h\nu$. Les photoélectrons sont ensuite extraits du matériau sous l'action d'un champ électrostatique et leur énergie cinétique est mesurée dans un analyseur. Dans le cas le plus simple de photoionisation n'impliquant pas de transition électronique intermédiaire, l'énergie cinétique du photoélectron permet d'obtenir l'énergie de liaison de l'état électronique associé à l'aide de la relation suivante :

$$E_B = h\nu - E_K - \phi_s \quad (3.1)$$

avec E_K l'énergie cinétique du photoélectron mesurée dans l'analyseur, $h\nu$ l'énergie du photon incident, E_B l'énergie de liaison de l'électron dans le matériau – défini comme la différence d'énergie entre le niveau électronique et le niveau de Fermi – et ϕ_s le travail de sortie du spectromètre.

L'équation (3.1) est valide dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectromètre. Dans ce cas en effet, le niveau de Fermi de l'échantillon est aligné avec celui du spectromètre, ce dernier étant pris comme origine des énergies de liaison. L'alignement des niveaux d'énergie avec le spectromètre est montré sur la figure 3.6.a. Dans le cas d'un échantillon isolant en revanche, une certaine quantité de charges – dues à la photoionisation – s'accumule généralement au cours de l'exposition au faisceau de photons. La présence de charges en surface cause alors un décalage des niveaux d'énergie dans la zone d'accumulation et donc un décalage du spectre de photoélectrons. De plus, l'augmentation de la quantité de charges piégées sur l'échantillon avec le temps d'exposition au faisceau cause généralement une déformation du spectre. Il n'est dans ce cas pas possible d'obtenir des valeurs d'énergie de liaison fiables, voire de distinguer les différents niveaux électroniques de l'échantillon.

Généralement, les énergies de liaison sont calibrées au préalable à l'aide de mesures effectuées sur un échantillon métallique. Le niveau de Fermi peut dans ce cas être repéré à l'aide de l'énergie de coupure de la bande de valence, du côté des grandes énergies cinétiques. Cette calibration permet en particulier de mesurer le travail de sortie du spectromètre qui, à son tour, permet d'obtenir les énergies de liaison pour les échantillons semi-conducteurs (figure 3.6.a) – dans la

limite d'une faible accumulation de charges en surface.

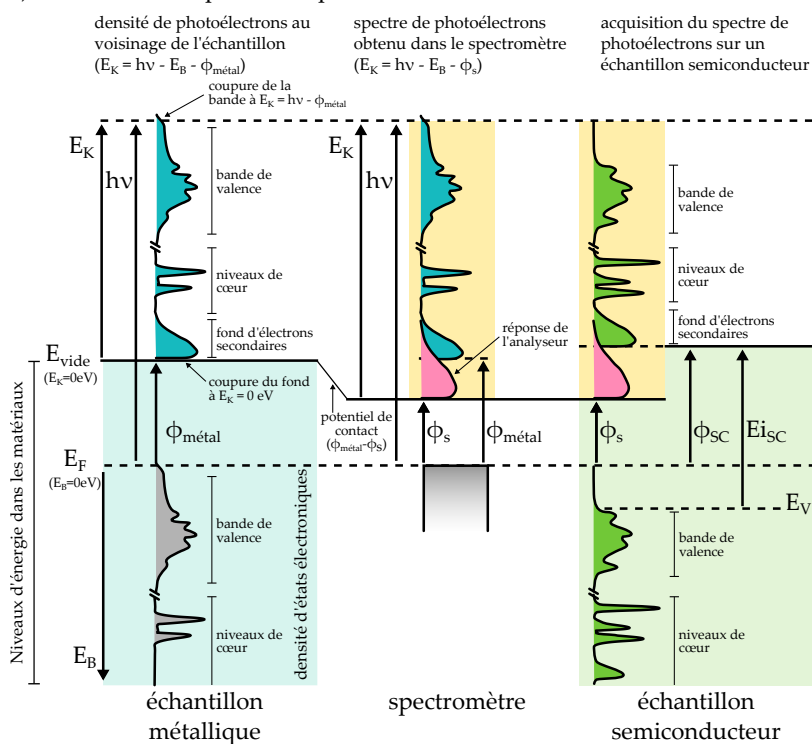
En plus du signal associé aux états électroniques du matériau caractérisé, les spectres de photoélectrons présentent un fond continu d'électrons secondaires. Ces électrons, par opposition aux électrons primaires, ont subi des collisions inélastiques avec les autres électrons du matériau (3.6.b). Leur énergie cinétique s'en trouve alors diminuée et ce d'autant plus s'ils ont été émis loin de la surface. En considérant les énergies d'intérêt, le libre parcours moyen du photoélectron dans le matériau est de l'ordre de 10 nm. Ainsi, les électrons primaires – ayant été extraits sans perte d'énergie – proviennent en majorité d'une profondeur inférieure à 10 nm.

Sur les spectres de photoélectrons, l'intensité du fond d'électrons secondaires augmente exponentiellement avec l'énergie de liaison, jusqu'au point $E_B = h\nu - \phi$, avec ϕ le travail de sortie du matériau observé. Ce point, correspondant à une énergie cinétique nulle – au voisinage de l'échantillon – constitue la coupure au-delà de laquelle les électrons n'ont plus assez d'énergie pour être extraits du matériau. Cette coupure peut donc être utilisée pour mesurer le travail de sortie des échantillons caractérisés (3.6.a). Toutefois, pour cette mesure, une différence de potentielle est généralement appliquée entre l'échantillon et le spectromètre de manière à bien séparer la réponse du matériau de la réponse de l'analyseur. Cette technique sera notamment utilisée pour les mesures présentées dans le chapitre 4. Enfin, les électrons secondaires sont également responsables du décalage de la ligne de base entre les deux côtés d'un pic associé à un niveau électronique de l'échantillon, comme illustré sur la figure 3.6.c pour le pic O1s de la silice.

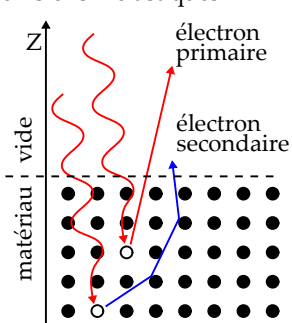
Le choix de l'énergie d'excitation $h\nu$ en spectroscopie de photoélectrons conditionne la possibilité d'observer différents types de niveaux électroniques : une énergie d'excitation plus élevée permettra d'observer des états électroniques à des énergies de liaison plus élevées mais la résolution énergétique des spectres est généralement plus faible. L'observation des états électroniques proches du niveau de Fermi est principalement faite à l'aide d'une source ultra-violette. Les différentes composantes de la bande de valence peuvent en particulier être séparées, ce qui permet l'étude de l'hybridation des orbitales atomiques impliquées dans les liaisons chimiques du matériau. Il s'agit dans ce cas d'UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). L'observation des niveaux de cœur, d'énergies de liaison plus élevées, nécessite quant à elle une source de rayons X. Ils permettent l'identification des espèces chimiques présentes dans l'échantillon observé et, bien qu'ils n'entrent pas directement en jeu dans la constitution de liaisons chimiques, leur énergie reflète l'environnement chimique de chaque espèce⁵ [170]. Il s'agit dans ce cas d'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

5. L'énergie des niveaux de cœur dépend en effet de l'état d'oxydation de l'atome, l'hybridation de ses orbitales électroniques ou plus généralement des liaisons chimiques entre l'atome et ses plus proches voisins [169]. On parle dans ce cas de déplacement chimique du niveau de cœur.

a) calibration des spectres de photoélectrons



b) extraction des photoélectrons et collisions inélastiques



c) exemple d'un spectre XPS du niveau O1s de la silice

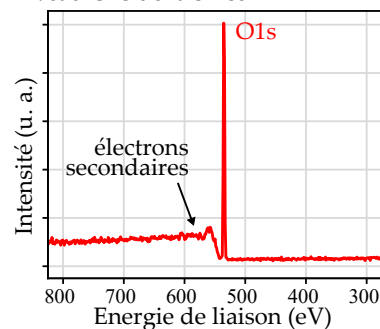


FIGURE 3.6 – a) Représentation de l'alignement des niveaux d'énergie d'un échantillon métallique en contact avec le spectromètre et calibration du spectre de photoélectrons (figure adaptée de la référence [168]). b) Représentation du parcours des photoélectrons au cours de leur extraction et origine des électrons secondaires. c) Exemple d'un spectre XPS associé au niveau O1s de la silice.

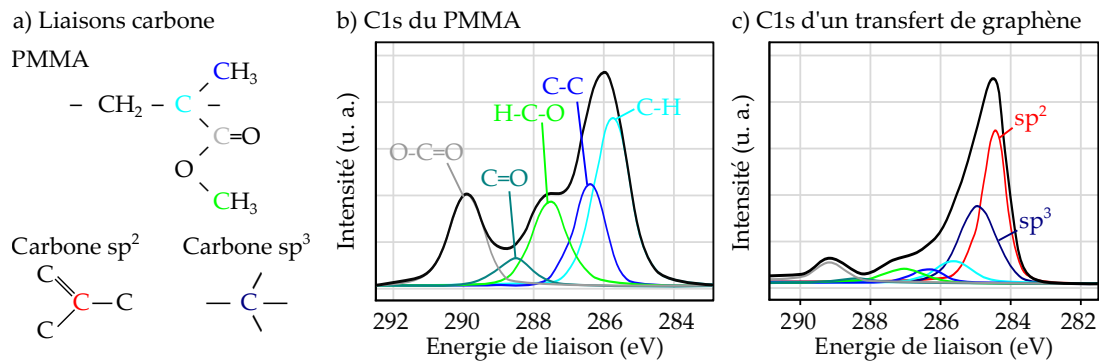


FIGURE 3.7 – a) Représentation du carbone dans différents groupements chimiques. b) Spectre C1s d'un échantillon de PMMA montrant les contributions des différents atomes de carbone. c) Spectre C1s d'un transfert de graphène montrant la présence de résidus de PMMA et de carbone sp³. Les figures sont adaptées de [171].

3.1.3.2 Application de la spectroscopie de photoélectrons à la caractérisation du graphène

Dans le cas d'un graphène idéal isolé de son environnement, le spectre de photoélectrons se résume à celui du carbone sp², soit un niveau de cœur lié à l'orbitale 1s du carbone et une bande de valence issue de l'hybridation des orbitales 2s et 2p. Du fait du caractère conducteur du graphène, le niveau de cœur C1s est marqué sur le spectre par la présence d'un pic asymétrique, l'asymétrie étant liée à la conductivité du matériau. En pratique, le graphène peut interagir plus ou moins fortement avec le substrat sur lequel il repose et le transfert, comme toute étape technologique, peut entraîner une contamination de la surface. Ainsi la spectroscopie des photoélectrons permet-elle d'identifier ces phénomènes, à la fois par l'identification des espèces à la surface de l'échantillon et par l'identification des différents états chimiques du carbone.

La figure 3.7 montre les spectres C1s d'un échantillon de PMMA (a) et d'un transfert de graphène CVD sur SiO₂/Si utilisant le PMMA (b) [171]. Dans le cas du PMMA, on peut décomposer le pic C1s en différentes contributions liées aux différents états chimiques du carbone dans le polymère dont la structure est représentée figure 3.7.a). Dans le cas du transfert de graphène, la contribution du carbone sp² est à présent visible sur le pic C1s. Néanmoins, les contributions caractéristiques du PMMA restent observables, suggérant la présence de résidus. Aussi, une contribution attribuée au carbone sp³ est visible sur le spectre, suggérant la présence de carbone amorphe ou de liaisons C-H dans le graphène [171].

La spectroscopie de photoélectrons permet donc d'obtenir différentes informations sur la qualité des transferts de graphène. Cette technique permet d'une part la caractérisation directe du graphène, en particulier par la mesure de l'asymétrie du pic C1s. Le dopage du graphène peut également être évalué à l'aide de l'énergie de liaison des pics caractéristiques, celle-ci étant réduite pour les dopages de types *p* et augmentée pour les dopages de type *n*. D'autre part, la spectroscopie de photoélectrons permet de conclure sur la présence de contaminants ou de

résidus liés au transfert ainsi que sur leur interaction avec le graphène. Cette technique offre donc, comparée à la spectroscopie Raman, la possibilité de caractériser l'environnement du graphène et son interaction avec le graphène. Elle a en particulier été utilisée pour caractériser les deux voies explorées pour le transfert de graphène en complément des caractérisations Raman.

3.2 Développement du transfert de graphène

Du fait de sa relative facilité d'intégration et les grandes surfaces disponibles, le graphène CVD semble tout indiqué pour la photonique. Le transfert de graphène CVD peut en effet être réalisé sur une grande variété de substrats et de structures pour des surfaces équivalentes à celles des échantillons, permettant alors de s'affranchir des systèmes de micro-manipulation nécessaires au positionnement du graphène exfolié à partir de HOPG. Par ailleurs, la qualité du graphène CVD peu s'avérer comparable à celle du graphène exfolié, tant sur le plan de la cristallinité et que de la pureté chimique [66], et paraît donc suffisante pour les applications optiques. Les travaux expérimentaux présentés dans cette thèse ont ainsi été réalisés en utilisant du graphène CVD commercial monocouche, produit par Graphenea et ACS Material.

Deux méthodes de transfert ont été explorées à partir de graphène CVD : la première, utilisant une couche sacrificielle de PMMA, est une méthode de transfert humide alors que la seconde, utilisant une couche de PMDS, est une méthode de transfert sec. Ces deux méthodes ont été appliquées au transfert de graphène sur substrat de silice sur silicium et comparées à l'aide de la microscopie optique, de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie de photoélectrons. Ces techniques ont également été comparées à des transferts commerciaux réalisés sur nos échantillons par Graphenea.

3.2.1 Transfert de graphène via PMMA

Les transferts de graphène réalisés via PMMA ont été effectués en utilisant le Trivial Transfer Graphene (TTG) de ACS Material. Dans le cas du TTG, une membrane PMMA/graphène est transférée sur un substrat spécial, développé par ACS Material, permettant le relâchement de la membrane dans l'eau. Cette solution permet alors de s'affranchir de la gravure du catalyseur métallique nécessaire à la croissance du graphène, celle-ci étant réalisée en amont par le fournisseur. Si certains transferts via PMMA ont été réalisés à partir de graphène sur cuivre, la qualité générale de ces transferts s'est avérée moins bonne – notamment à cause de repliements et déchirures liés à la manipulation du graphène/Cu – sans pour autant améliorer la qualité microscopique des transferts, inhérente à l'utilisation de PMMA. Seuls les transferts TTG seront donc présentés ici.

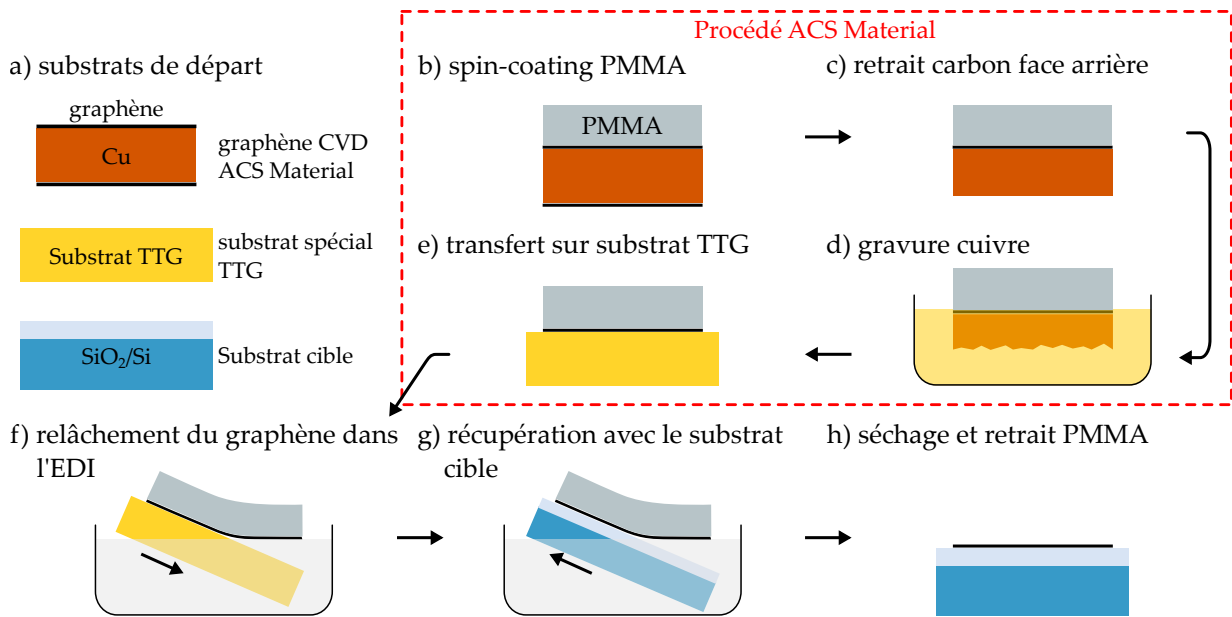


FIGURE 3.8 – Schéma du procédé de transfert par PMMA.

3.2.1.1 Procédé de transfert via PMMA

La figure 3.8 présente les différentes étapes du procédé de transfert de graphène via PMMA utilisant le TTG, un résumé des étapes réalisées par le constructeur étant indiqué dans l'encadré rouge. Les seules étapes effectuées à l'INL sont le relâchement de la membrane PMMA/graphène dans l'eau, sa récupération avec le substrat cible, le séchage de l'échantillon puis le retrait du PMMA (étapes f à h). La marge de développement liée à cette méthode concerne essentiellement les dernières étapes de séchage et de retrait du PMMA.

L'étape de séchage permet d'évacuer l'eau intercalée entre le graphène et le substrat cible afin de garantir une bonne adhésion du graphène au substrat. L'excès d'eau déionisée présent sur l'échantillon après récupération de la membrane PMMA/graphène est d'abord évacué à l'aide d'un jet d'azote et l'échantillon est laissé à l'air pendant 30 min. Une étape de recuit est ensuite effectuée sur plaque chauffante à 100 °C pendant 20 min pour assurer une bonne évacuation de l'eau pouvant rester à l'issue du séchage.

Le retrait du PMMA représente l'étape la plus critique du procédé. L'utilisation de PMMA, bien que très courante pour le transfert, est connue pour laisser une certaine quantité de résidus difficiles à enlever à la surface du graphène [172]. Cette étape a été développée en utilisant deux approches : chimique et thermique.

La première approche, plus classique, consiste à dissoudre le PMMA dans un bain d'acétone à 50 °C pendant 30 min. Cette méthode requiert une bonne adhésion du graphène au substrat de manière à empêcher le solvant de s'infiltrer sous le feuillet et d'induire un décollement, total ou partiel, du graphène. Aussi, de manière générale, le feuillet de graphène est contraint mécaniquement par la couche de PMMA. La dissolution de cette dernière peut alors engendrer

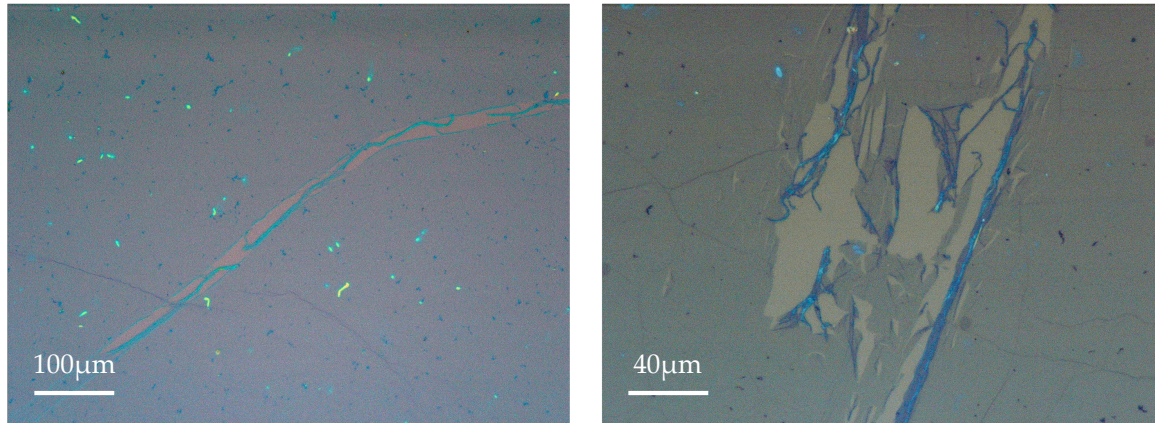


FIGURE 3.9 – Images de microscopie optique montrant les transferts de graphène sur SiO₂(300 nm)/Si (à gauche) et SiO₂(90 nm)/Si (à droite) réalisés avec retrait du PMMA dans l'acétone.

un certain nombre de déchirures et repliements de par la relaxation des contraintes, favorisés de plus par l'immersion dans le solvant. La figure 3.9 montre des déchirures présentes sur des transferts de graphène sur SiO₂(300 nm)/Si (à gauche) et SiO₂(90 nm)/Si (à droite) attribuées au retrait de PMMA par dissolution dans l'acétone. Une étape intermédiaire de spin-coating de PMMA puis recuit sur plaque chauffante peut être ajoutée au procédé de transfert afin de solvater le PMMA en contact avec le graphène et de relâcher une partie de la contrainte avant de retirer l'ensemble du PMMA dans l'acétone [173]. Si cette méthode est censée permettre un transfert homogène avec un nombre de défauts macroscopiques réduit, les essais réalisés avec cette étape supplémentaire n'ont pas montré d'amélioration significative de la qualité du graphène transféré.

La seconde approche utilise la décomposition thermique du PMMA. Pour cette méthode, après séchage de l'échantillon sur lequel le graphène est transféré, l'échantillon est recuit à 500 °C dans un four tubulaire sous une atmosphère de N₂/H₂ pendant trois heures. À cette température, le PMMA est en partie décomposé en espèces volatiles, qui peuvent être évacuées par le flux de N₂, et en résidus carbonés. Ces résidus peuvent alors réagir avec le H₂ et être à leur tour évacués dans l'atmosphère du recuit [174]. Cette technique a l'avantage de réduire les déchirements du feuillets au cours du retrait de PMMA, ceux-ci étant principalement dus à l'immersion de l'échantillon dans un solvant. Elle permet d'obtenir moins de défauts macroscopiques.

L'effet des deux méthodes de retrait du PMMA sur les propriétés microscopiques du graphène sera étudié dans la partie suivante à l'aide de la spectroscopie Raman. De manière plus générale, l'effet des recuits thermiques sur le graphène transféré via PMMA sera traité à travers des mesures réalisées en XPS.

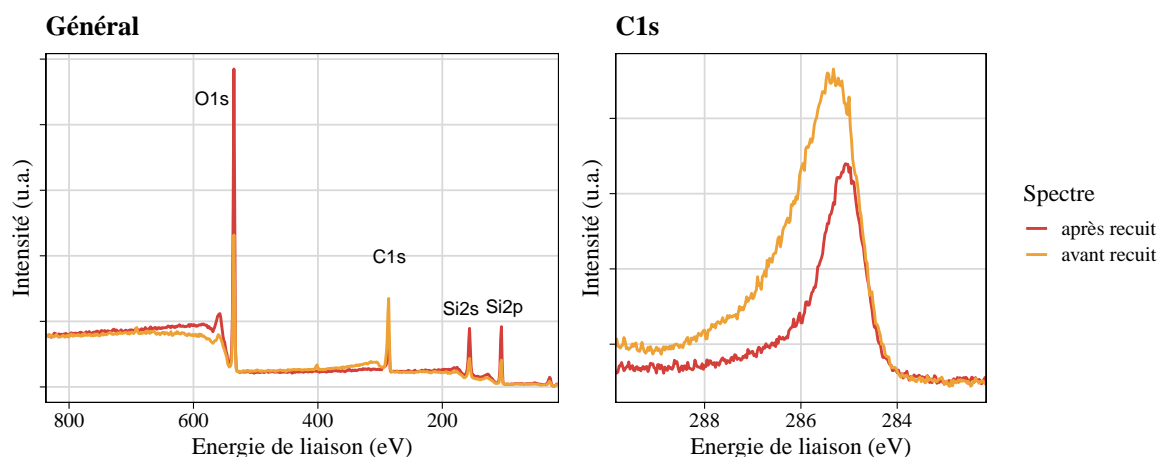


FIGURE 3.10 – Spectres XPS réalisés sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ via PMMA avec retrait par voie chimique avant et après recuit dans la chambre de préparation de l’XPS.

3.2.1.2 Caractérisation des transferts via PMMA avec retrait par voie chimique

Les transferts réalisés via PMMA ainsi que l’effet des recuits ont été caractérisés en spectroscopie Raman et en spectroscopie de photoélectrons. Un échantillon de graphène sur substrat $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ réalisé avec le procédé avec retrait du PMMA par voie chimique est d’abord étudié. Après transfert du graphène, une première caractérisation a été effectuée en spectroscopie Raman afin de vérifier la bonne qualité du graphène puis l’échantillon a été caractérisé par XPS. Les spectres XPS ont permis de mettre en évidence la présence de contaminations de surface attribuées aux résidus de PMMA. Un recuit a donc été effectué à 300°C dans la chambre de préparation de l’XPS, sous UHV pendant une demi-heure, afin d’évacuer ces contaminations. Enfin, l’échantillon a été à nouveau caractérisé par XPS et spectroscopie Raman.

Les spectres XPS obtenus sur le transfert de graphène via PMMA avec retrait du polymère par voie chimique sont présentés sur la figure 3.10 avant et après recuit. Le spectre général permet de distinguer quatre pics caractéristiques associés aux niveaux de cœur des espèces chimiques en présence : le niveau 1s de l’oxygène présent dans la silice, le niveau 1s du carbone (graphène et polymères) ainsi que les niveaux 2s et 2p du silicium présent dans la silice. Avant recuit, la grande asymétrie du pic C1s et l’intensité élevée à gauche du pic suggère la présence de plusieurs composantes qui peuvent être attribuées aux liaisons carbone du PMMA. De plus, la faible intensité des niveaux O1s, Si2s et Si2p relativement au pic C1s – ainsi que la variation du fond d’électrons secondaires à gauche du pic O1s – montrent qu’une certaine épaisseur de matériaux carbonés, *a priori* supérieure à celle du graphène, est présente à la surface du substrat. Le substrat ne représenterait donc, sur la totalité de la profondeur sondée en XPS, qu’une faible portion, suggérant ainsi la présence d’une couche résiduelle de PMMA de l’ordre de quelques nanomètres d’épaisseur. Après recuit, l’intensité des pics du substrat est plus grande alors que le pic C1s est plus faible. Le recuit a donc permis l’évacuation d’une certaine quantité de matériau carboné, la quantité de matière présente à la surface du substrat étant plus faible. Ceci est

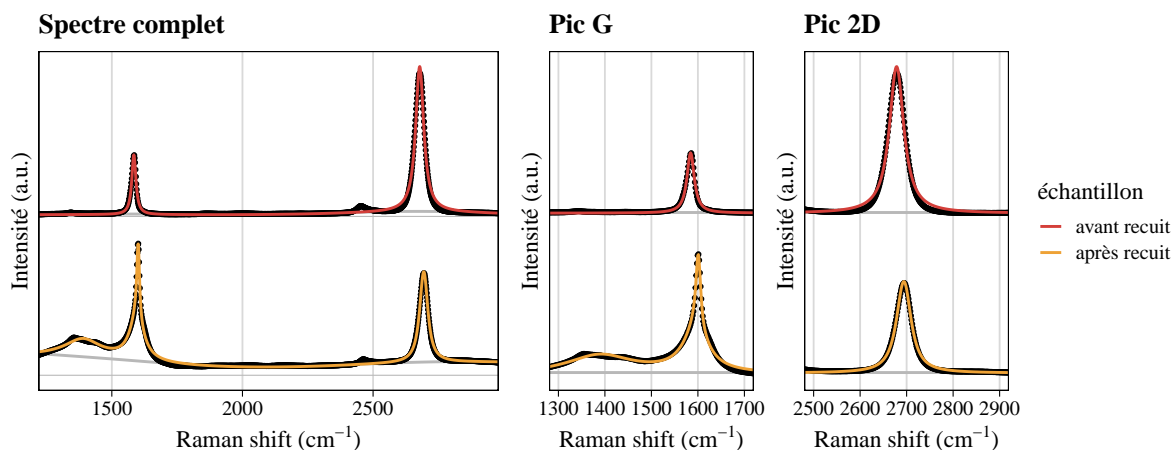


FIGURE 3.11 – Spectres Raman réalisés avec une excitation de 532 nm sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PMMA avec retrait par voie chimique avant et après recuit dans la chambre de préparation de l’XPS. Les spectres sont normalisés par l’intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

également visible sur le fond d’électrons secondaires à gauche du pic O1s dont l’intensité, après recuit, augmente plus abruptement. Enfin, le pic C1s est plus fin après recuit ce qui suggère que le carbone sp^2 du graphène est préservé alors que les autres types de liaisons carbone sont éliminés, au moins en partie, pendant le recuit.

Les mesures XPS nous permettent de conclure sur la présence de résidus de polymère après le retrait de PMMA par acétone ainsi que sur la possibilité d’en éliminer une certaine quantité à l’aide d’un recuit sous UHV. Il convient toutefois de vérifier l’effet de ce recuit sur la qualité du graphène en spectroscopie Raman.

Les spectres Raman réalisés sur l’échantillon de graphène transféré via PMMA avec retrait du polymère par voie chimique sont présentés sur la figure 3.11 avant et après recuit de l’échantillon. Avant recuit, la très faible intensité du pic D ainsi que l’aire des pics G et 2D indiquent que le graphène est de bonne qualité. Après recuit, une augmentation de l’intensité de la ligne de base est observée, en particulier autour des pics D et G. Cette augmentation est caractéristique de l’accumulation de carbone amorphe issu de la décomposition thermique des résidus de polymère à la surface de l’échantillon. Le carbone amorphe est également caractérisé par des pics larges aux fréquences des pics D et G du graphène. Ainsi la réponse Raman du graphène est ici difficile à séparer de celle du carbone amorphe. On observe néanmoins un faible impact du recuit sur le pic 2D du graphène ce qui semble montrer que la structure électronique du graphène est bien préservée. Le pic D du graphène semble par ailleurs assez faible, le signal observé autour de cette bande pouvant être attribué principalement au carbone amorphe. Enfin, le pic G après recuit est plus fin et plus intense ce qui semble indiquer un dopage plus élevé.

Des cartographies de spectres Raman ont été réalisées sur l’échantillon avant et après recuit, afin

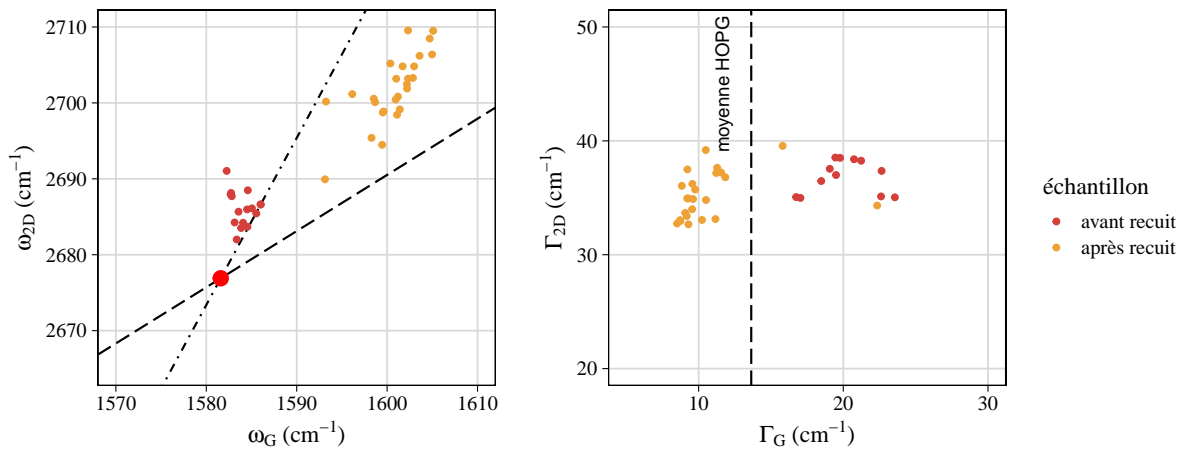


FIGURE 3.12 – Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ via PMMA avec retrait par voie chimique avant et après recuit dans la chambre de préparation de l’XPS.

d’évaluer son effet sur le dopage et la déformation du graphène. Les positions et largeurs des pics G et 2D extraits des spectres sont présentés sur la figure 3.12. Avant recuit, la fréquence des pics G et 2D indiquent que le dopage du graphène est négligeable et qu’une certaine compression du feuillet est observable. Peu de charges sont donc échangées avec le substrat et les résidus de polymère, ce qui suggère une faible interaction entre le graphène et son environnement soit, en particulier, l’absence de liaison chimique avec le graphène. La compression peut quant à elle être attribuée aux différentes étapes de dépôt de PMMA, retrait du cuivre ainsi qu’au retrait du PMMA. Après recuit, on observe une augmentation du dopage de type p ainsi qu’une augmentation de la déformation. Cette dernière peut être attribuée à la différence d’expansion thermique entre le graphène et le substrat. L’augmentation du dopage, quant à elle, est attendue à l’issue d’un recuit de graphène sur silice : la distance effective entre le graphène et le substrat est en effet réduite par le recuit et les défauts chargés de la silice induisent électrostatiquement un dopage dans le graphène [164]. La largeur des pics montre enfin que le recuit permet d’obtenir des pics G plus fins, ce qui est attribué à l’augmentation du dopage. Aucun effet significatif n’est en revanche visible sur les pics 2D du graphène, indiquant que la qualité électronique du graphène n’est pas affectée par le recuit.

3.2.1.3 Caractérisation des transferts via PMMA avec retrait par voie thermique

L’effet du retrait de PMMA par voie chimique, suivi d’un recuit, sur la qualité des transferts de graphène peut être comparé à celui du retrait par voie thermique. En particulier, l’effet de l’atmosphère du recuit effectué dans un four tubulaire à 500°C pendant trois heures peut être étudié. Des caractérisations en spectroscopie Raman ont été réalisées sur deux transferts de graphène sur substrat de silice thermique ($2 \mu\text{m}$) sur silicium, le premier étant recuit sous atmosphère H_2/N_2 et le second sous N_2 seulement. Ces mesures ont ensuite été comparées à

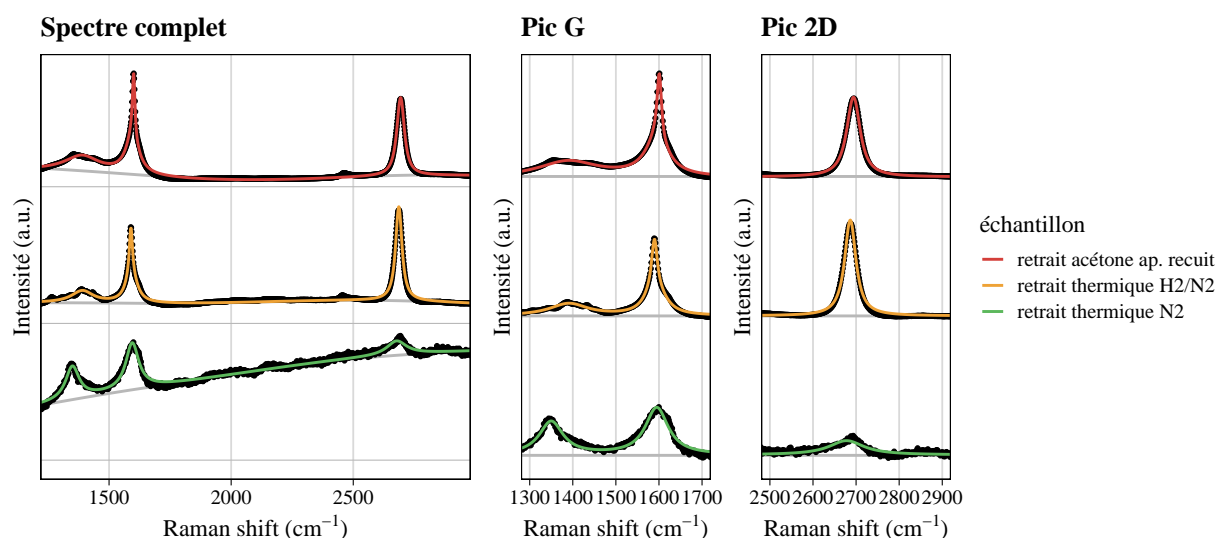


FIGURE 3.13 – Comparaison des spectres Raman réalisés avec une excitation à 532 nm sur les transferts de graphène via PMMA avec retrait du polymère par voie chimique suivi d'un recuit (tiré de la figure 3.11) et par voie thermique. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

celles de l'échantillon avec retrait de PMMA par voie chimique suivi d'un recuit thermique à 300 °C sous UHV. À défaut d'avoir pu caractériser le graphène avant retrait du PMMA sur les trois échantillons, on considérera ici que la réponse Raman initiale pour ces différents transferts est comparable.

La comparaison des spectres Raman pour les différentes méthodes de retrait du PMMA est présentée sur la figure 3.13. Premièrement, le spectre obtenu après retrait thermique sous atmosphère H₂/N₂ est comparable au cas du retrait par acétone suivi du recuit sous UHV. On observe en effet, dans les deux cas, un pic G intense et fin ainsi qu'une ligne de base intense – en particulier autour des bandes D et G – indiquant la présence de carbone amorphe à la surface de l'échantillon. On observe néanmoins pour le retrait thermique une plus forte contribution de la ligne de base, suggérant une certaine différence dans la chimie du carbone amorphe ou une plus grande quantité de résidus. Le spectre réalisé après retrait thermique du PMMA sous atmosphère de N₂ est quant à lui très différent. Une faible contribution des pics caractéristiques du graphène est observable, la ligne de base représentant plus de la moitié du signal. Par ailleurs, on observe un pic D d'une intensité comparable au pic G et un pic 2D très faible. Cette réponse semble montrer que le graphène a été fortement dégradé au cours du recuit : la réponse Raman est comparable à celle d'un graphène oxydé. L'atmosphère du recuit étant inerte cependant, les mécanismes à l'origine de cette dégradation demeurent inconnus. La réponse Raman semble donc provenir principalement du PMMA dégradé thermiquement resté à la surface de l'échantillon, celui-ci ne pouvant pas réagir avec le N₂ afin d'être évacué.

La position et la largeur des pics G et 2D du graphène, présentées sur la figure 3.14, peuvent enfin

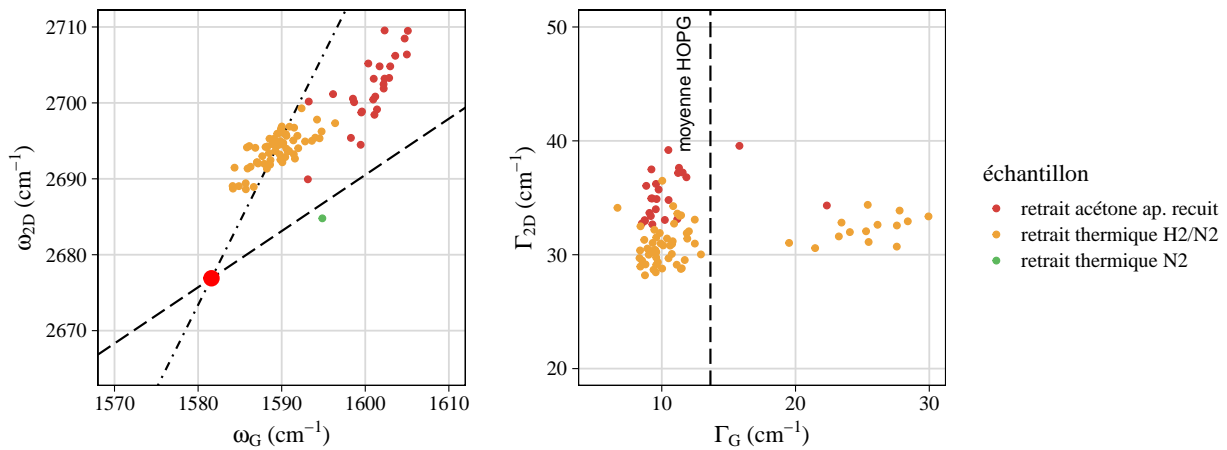


FIGURE 3.14 – Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur les transferts de graphène avec retrait du PMMA par voie chimique suivi d'un recuit (figure 3.12) et thermique. Le point associé au retrait thermique N₂ est, sur la figure de droite, en dehors du cadre.

être comparées pour les différentes méthodes de retrait du PMMA. Un seul point de mesure a été réalisé sur l'échantillon avec retrait thermique du PMMA sous atmosphère de N₂. La mesure de la déformation et du dopage du graphène pour cet échantillon n'est donc pas représentative statistiquement néanmoins, la largeur des pics G et 2D rend compte de la dégradation du graphène au cours du recuit, puisque bien plus élevée que pour les autres échantillons.

La position des pics G et 2D de l'échantillon avec retrait thermique du PMMA sous atmosphère H₂/N₂ montre une déformation du graphène similaire à l'échantillon avec retrait chimique suivi du recuit sous UHV. En revanche, le dopage sur cet échantillon semble négligeable ce qui indiquerait une faible interaction du graphène avec le substrat. Cet effet est également visible – dans une moindre mesure – sur la largeur des pics G qui sont plus larges que pour le retrait acétone. Cette différence est cependant faible et peu être due à la mauvaise séparation de la réponse du graphène et de la réponse du carbone amorphe. La raison du plus faible dopage pour le retrait thermique, malgré une température de recuit plus élevée que dans le cas du retrait acétone, est ici difficile à identifier. Deux facteurs peuvent néanmoins entrer en compte. D'une part, la présence d'une atmosphère au cours du recuit peut rendre l'évacuation des espèces intercalées entre le graphène et le substrat plus difficile. Dans ce cas, la distance effective graphène-substrat n'est pas réduite à l'issue du recuit et le graphène reste suffisamment isolé de son environnement. D'autre part, la silice thermique du substrat de l'échantillon avec retrait thermique peut avoir moins de défauts chargés que la silice PECVD de l'échantillon avec retrait acétone ce qui, pour une même distance effective graphène-silice, implique un plus faible dopage du graphène.

Enfin, la largeur des pics 2D de l'échantillon avec retrait thermique du PMMA sous H₂/N₂ est plus faible que pour l'échantillon avec retrait acétone suivi du recuit sous UHV. Cette caractéristique

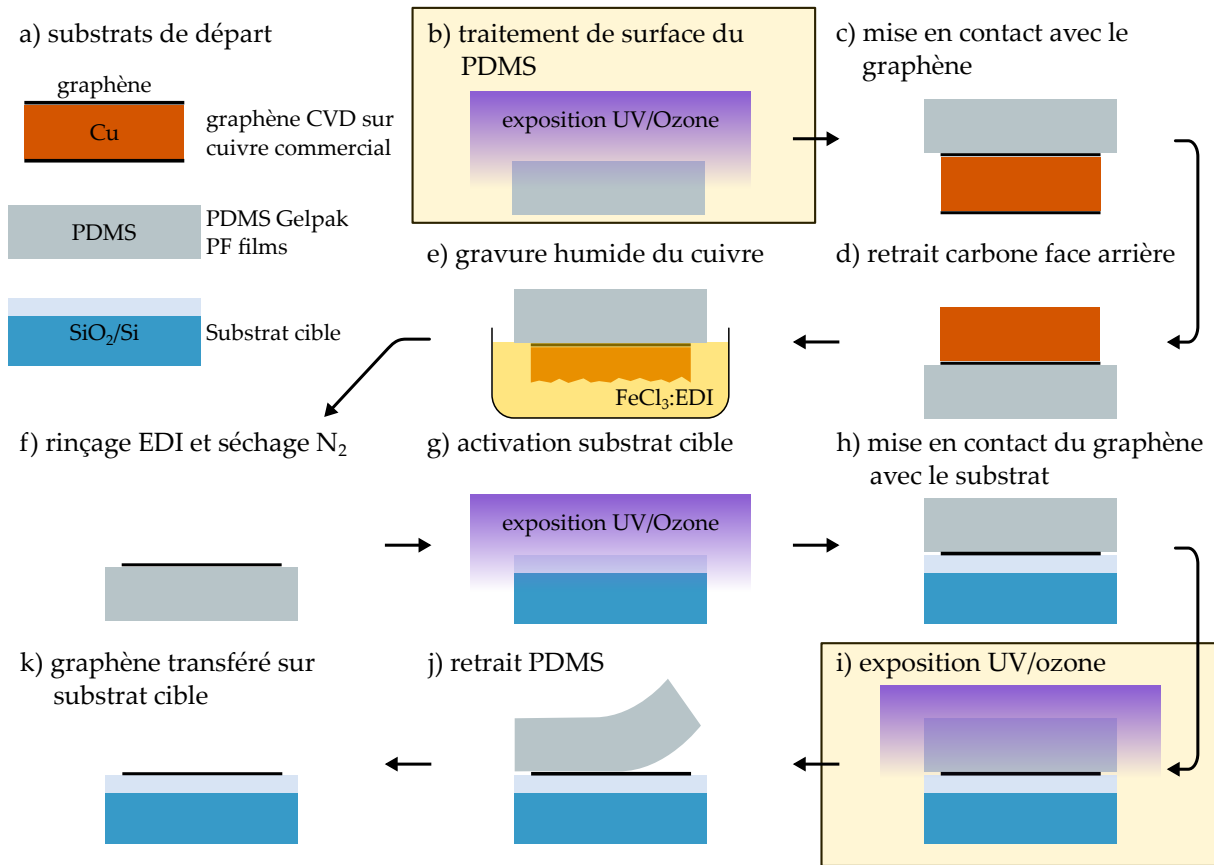


FIGURE 3.15 – Schéma du procédé final de transfert de graphène par PDMS. Les étapes ayant fait l’objet d’optimisations pour ces travaux sont encadrées sur la figure.

peut en partie confirmer une plus faible densité de défauts chargés dans l’environnement du graphène. Néanmoins, la position des pics G et 2D indique une distribution des points plus étroite le long de l’axe de la déformation. Le graphène semble donc avoir une déformation plus uniforme, ce qui peut être dû à une plus faible rugosité du substrat. Dans ce cas, des pics 2D plus fins sont attendus.

3.2.2 Transfert de graphène via PDMS

Les transferts de graphène via PDMS ont été réalisés directement à partir de graphène CVD sur cuivre provenant de Graphenea et ACS Material. Le but du transfert via PDMS était de minimiser les résidus de polymère présents sur le graphène en s’affranchissant du dépôt de PMMA. En particulier, aucune couche n’est directement polymérisée sur le graphène ce qui garantit une plus faible liaison du polymère – et ses éventuels résidus – avec le graphène. Pour ce procédé, un substrat commercial de PDMS (Gelpak PF films) est d’abord mis en contact avec le graphène sur cuivre, le cuivre est ensuite gravé en solution et le graphène/PDMS est finalement transféré sur un substrat cible de la même manière que pour le transfert de graphène exfolié [175].

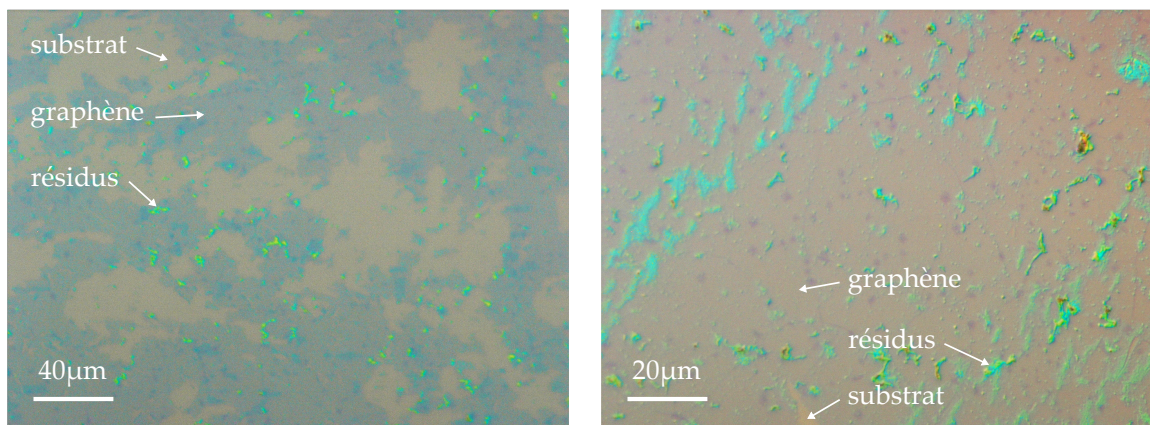


FIGURE 3.16 – Images de microscopie optique montrant les transferts de graphène sur SiO_2/Si obtenus à l'aide du procédé via PDMS initial pour des gravures du cuivre réalisées à différentes dilutions : pas de dilution à gauche, dilution à 1:2 dans l'EDI à droite.

3.2.2.1 Procédé de transfert via PDMS

L'enjeu du procédé de transfert de graphène via PDMS sur substrat silice/silicium – présenté dans sa version optimisée sur la figure 3.15 – est de contrôler les interactions graphène/PDMS et graphène/silice afin de garantir une bonne préservation de la qualité du graphène au cours des différentes étapes tout en facilitant le retrait mécanique du PDMS en fin de procédé [176]. L'interaction graphène/silice d'une part doit être renforcée, notamment par l'activation préalable de la silice par exposition UV/ O_3 (figure 3.15.g). D'autre part, l'interaction graphène/PDMS doit être contrôlée de manière à rester la plus faible possible tout en maintenant une adhésion suffisante pour préserver le graphène lors de la gravure humide du cuivre (figure 3.15.e).

Une première version du procédé, appliquée au transfert de graphène sur SiO_2/Si , n'utilisait pas les étapes de pré-traitement de la surface de PDMS (figure 3.15.b) et d'exposition UV/ozone de l'empilement PDMS/graphène/ SiO_2/Si (figure 3.15.i), celles-ci ayant fait l'objet d'optimisations ultérieures. Dans cette première version, le PDMS est directement mis en contact avec le graphène : une pression est appliquée à la main sur l'empilement maintenu entre deux lames de microscope. Le carbone de la face arrière du cuivre est ensuite retiré par friction avec un tissu salle blanche imbibé d'acétone⁶. Le cuivre est retiré par gravure humide dans une solution de FeCl_3 (Sigma Aldrich Copper etchant) et le graphène est rincé à l'EDI avant d'être séché à l'aide d'un jet d'azote. La membrane graphène/PDMS est ensuite mise en contact avec le substrat cible préalablement activé par exposition UV/ O_3 pendant 10 min et le PDMS est retiré mécaniquement.

Un certain nombre de défauts apparaît à l'issue du procédé : le taux de couverture du graphène sur le substrat cible apparaît très faible et de nombreux résidus sont présents à la surface. La

6. L'étape de retrait du carbone sur la face arrière du cuivre est généralement effectuée à l'aide d'un plasma O_2 mais les essais réalisés pour nos travaux ont souvent mené à un échauffement important du PDMS et un décollement du graphène/Cu

faible couverture a été attribuée à une gravure du cuivre trop rapide (inférieure à 10 min contre plusieurs heures dans la littérature) qui aurait alors provoqué de nombreuses déchirures du feuillet. La figure 3.16 montre à gauche une image optique du transfert via PDMS obtenu sur SiO_2/Si pour une gravure du cuivre réalisée dans la solution de FeCl_3 commerciale. On observe alors le faible taux de couverture du graphène sur le substrat. À droite, la figure montre l'image d'un transfert réalisé cette fois avec une gravure du cuivre effectuée dans une solution diluée à 1:2 dans l'EDI, permettant d'allonger le temps de gravure à 40 min. Une déchirure est toujours visible au bas de l'image mais le taux de couverture du graphène est à présent nettement amélioré. À noter cependant que malgré la dilution de la solution de gravure du cuivre, le taux de couverture varie d'un transfert à l'autre, indiquant une certaine inhomogénéité dans l'adhésion du graphène au PDMS ou au substrat cible.

Dans les deux cas exposés ci-dessus, un grand nombre de résidus attribués au PDMS est présent à la surface du transfert. Ces résidus, constitués principalement d'oligomères de PDMS non-réticulés, requièrent pour être enlevés des solvants organiques (toluène, dichlorométhane... [177]) qui n'ont pas pu être utilisés dans ces travaux. Différents essais de recuit sous N_2 , N_2/H_2 et UHV ont été réalisés, pour des températures comprises entre 300 et 500 °C et de durée entre 30 min et 4 h, mais n'ont pas eu d'effet visible sur les résidus. Il s'est finalement avéré nécessaire de préparer la surface du PDMS avant sa mise en contact avec le graphène. De nombreux travaux, notamment sur la réalisation d'hétérostructures de van der Waals, utilisent des couches polymères intermédiaires – en particulier PMMA/PVA [66] et PPC [178], [179] – déposées sur le PDMS pour assurer un meilleur détachement du graphène et minimiser les résidus. Ces couches intermédiaires s'avèrent cependant incompatibles avec la gravure humide du cuivre ou les solvants disponibles pour nos travaux, le traitement de surface du PDMS a donc été privilégié.

Le premier traitement de surface utilisant une exposition UV/ozone présenté figure 3.15.b permet de nettoyer la surface du PDMS. Les différents composés carbonés adsorbés à la surface du PDMS peuvent en effet réagir avec l'ozone de manière à produire des composés volatiles (CO_2 , H_2O ...) qui peuvent ensuite être évacués sous forme gazeuse [144]. Toutefois, l'exposition du PDMS à l'UV/ozone provoque également une modification des propriétés mécanique du polymère : la surface du PDMS est transformée en un composé similaire à l'oxyde de silicium (SiO_x) [180]. La surface perd donc en partie sa viscoélasticité, ce qui ne lui permet plus de se déformer pour assurer un bon contact avec le graphène. L'adhésion entre le graphène et le PDMS après traitement de surface est alors perdue, en particulier lors de la gravure du cuivre, malgré une plus grande énergie de surface pour le PDMS après exposition à l'UV/ozone. La technique de mise en contact du PDMS avec le graphène doit donc être modifiée afin de compenser ce changement de propriétés mécaniques.

La mise en contact du PDMS avec le graphène/Cu (figure 3.15.c) est généralement effectuée entre deux lames de microscope mais cette méthode ne permet pas d'obtenir un bon contact après

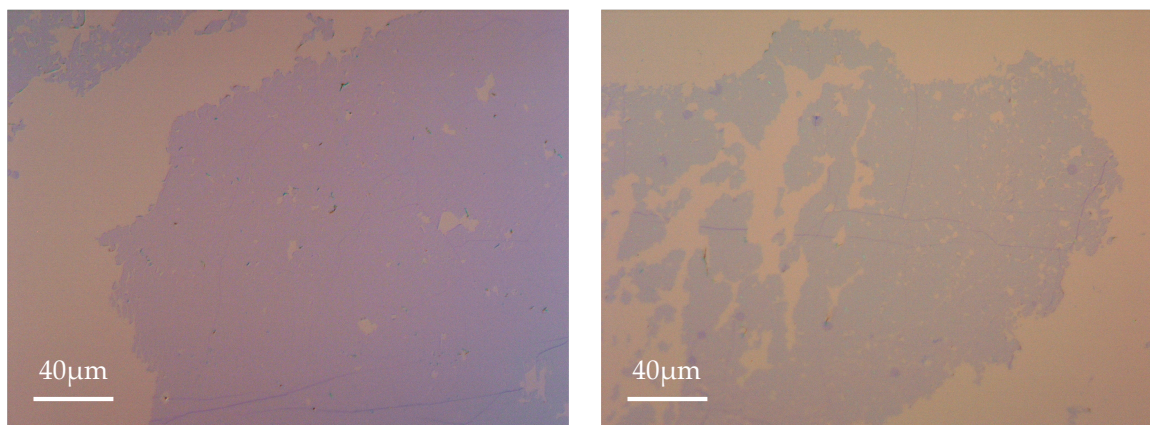


FIGURE 3.17 – Images de microscopie optique montrant les transferts de graphène sur SiO_2/Si obtenus via PDMS traité par exposition à l'UV/ O_3 pendant 30 min et mis en contact avec le graphène/Cu dans le wafer bonder à 60°C (à gauche) et 90°C (à droite).

exposition du PDMS à l'UV/ O_3 . Les lames ne permettent en effet pas de garantir une bonne planéité du cuivre, celui-ci étant facilement déformé au cours de sa manipulation. Un meilleur contact entre le PDMS et le graphène/Cu peut être obtenu dans une presse sous vide (wafer bonder) : une pression de l'ordre d'un bar est appliquée sur l'échantillon par une membrane flexible avec la possibilité de porter l'échantillon à des températures comprises entre 50°C et 150°C .

La figure 3.17 montre les images optiques de deux transferts de graphène réalisés sur SiO_2/Si avec mise en contact du PDMS et du graphène/Cu dans le wafer bonder à 60°C et 90°C après traitement du PDMS par exposition à l'UV/ O_3 pendant 30 min. Dans les deux cas, le traitement de surface du PDMS permet de réduire la présence de résidus sur le graphène pour un taux de couverture plus faible qu'en l'absence de traitement du PDMS (figure 3.16). Un moindre taux de couverture peut suggérer une plus faible adhésion entre le PDMS et le graphène, ce dernier étant dégradé pendant la gravure du cuivre en solution à cause d'un trop faible maintien par le PDMS. Néanmoins, on observe une plus faible couverture du graphène transféré dans le cas d'une mise en contact à 90°C qu'à 60°C soit dans le cas où l'interaction entre graphène et PDMS est plus forte. Cette évolution indique que la réduction du taux de couverture intervient à la mise en contact de la membrane graphène/PDMS avec le substrat, suggérant une trop faible adhésion du graphène au substrat cible par rapport à l'adhésion du graphène au PDMS.

Après mise en contact du PDMS avec le graphène/Cu dans le wafer bonder, la membrane de PDMS (en particulier son support PET) est déformée par l'empilement graphène/Cu. Dans ce cas, après gravure du cuivre, la membrane graphène/PDMS n'est plus plane et s'avère difficile à mettre en contact avec le substrat cible. Pour palier ce problème, la mise en contact du graphène avec le substrat cible (figure 3.15.j) peut également être effectuée à l'aide du wafer bonder.

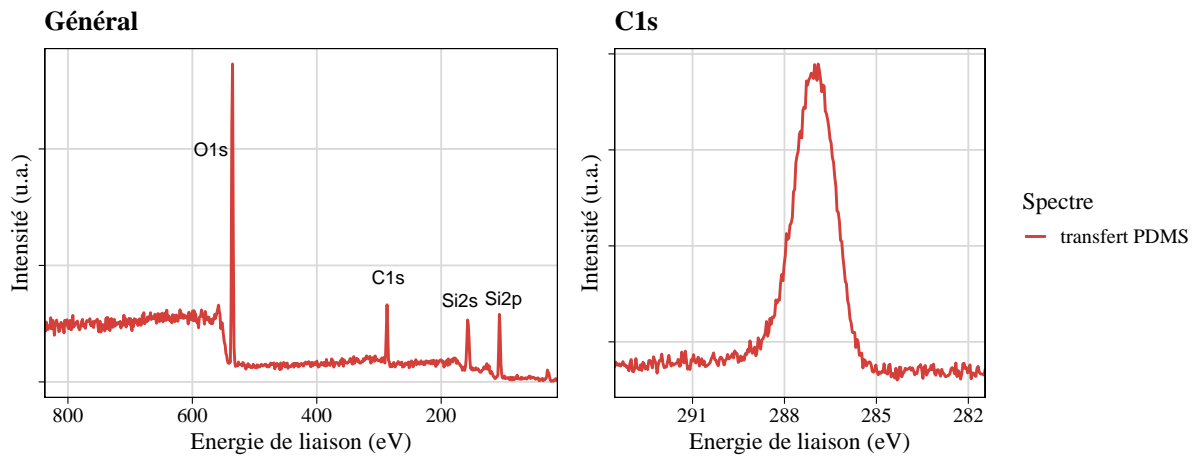


FIGURE 3.18 – Spectres XPS réalisés sur le transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ à l'aide du procédé via PDMS initial.

Les différents essais pour cette étape ont cependant mené à une adhésion très forte du PDMS (autour du graphène) au substrat cible qui a empêché le retrait du PDMS en fin de procédé. Une autre technique permet également de diminuer l'interaction graphène/PDMS sans provoquer l'adhésion du PDMS à la silice : l'exposition UV/ O_3 de l'empilement PDMS/graphène/silice. Cette méthode (figure 3.15.i) permet de modifier les propriétés du PDMS et de contrôler son adhésion au graphène. Il est ainsi possible d'obtenir un meilleur transfert sur le substrat cible sans dégrader les propriétés du graphène.

La figure 3.15 illustre le résultat d'optimisation des différentes étapes de transfert détaillées dans cette section. Néanmoins, le procédé n'a pas pu être stabilisé dans le temps, à cause, probablement, d'un vieillissement des matériaux utilisés – en particulier le PDMS – ou l'éventuelle contamination de surface du graphène pendant le stockage. Ces variations ont conduit à une adhésion trop forte du graphène au PDMS par rapport à celle sur silice. Des adaptations ont alors été effectuées, telles que l'exposition UV/ O_3 avant retrait du PDMS pour favoriser le transfert de graphène vers le substrat cible.

3.2.2.2 Caractérisation des transferts via PDMS

Le transfert de graphène à l'aide de PDMS a d'abord été caractérisé par XPS dans la version initiale du procédé, soit en l'absence de traitement de surface du PDMS. Une certaine quantité de résidus de PDMS est dans ce cas présente sur le graphène – visible au microscope optique (figure 3.16) – et nous cherchons à observer l'effet de ces résidus sur la chimie du graphène.

Le spectre XPS réalisé sur le transfert de graphène via PDMS est présenté sur la figure 3.18. Les niveaux de cœur O1s, Si2s et Si2p associés à la silice du substrat ainsi que le niveau C1s associé au graphène sont visibles. Comparé au spectre effectué sur le transfert de graphène à l'aide de PMMA avec retrait par acétone (figure 3.10), la contamination de surface avant

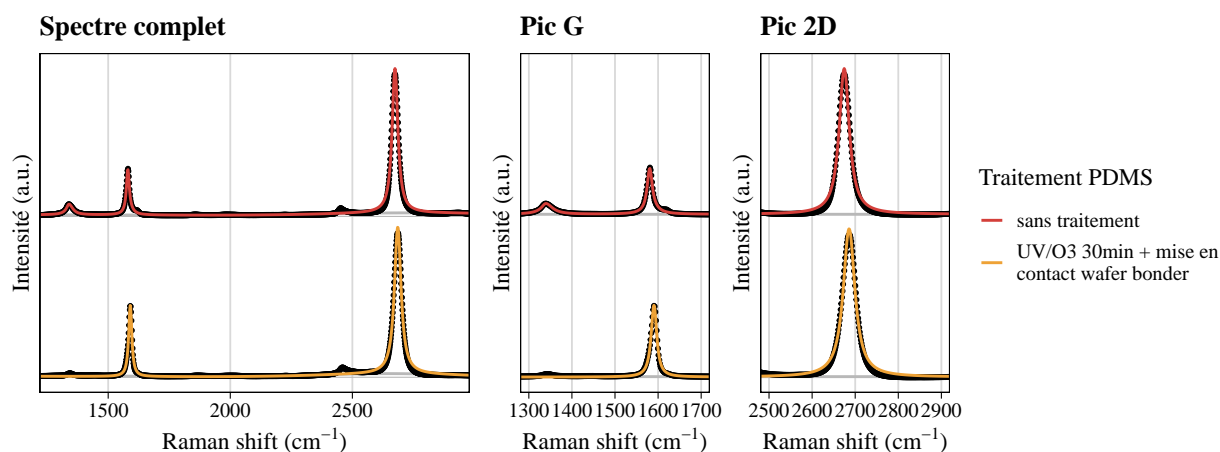


FIGURE 3.19 – Spectres Raman réalisés avec une excitation à 532 nm sur les transferts de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PDMS avec et sans traitement UV/ O_3 du PDMS. Après traitement du PDMS, la mise en contact avec le graphène/ Cu est réalisée dans le wafer bonder à 60°C . Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

traitement thermique est ici bien inférieure : d'une part, l'intensité du fond d'électrons secondaire à gauche du pic $\text{O}1s$ augmente de manière abrupte et, d'autre part, une seule composante semble contribuer au pic $\text{C}1s$. La caractérisation XPS montre donc que la contamination de surface induite par le PDMS est faible, malgré la présence de résidus visibles en microscopie optique. Ces observations semblent confirmer que ces résidus sont localisés spatialement et que leur densité reste faible. Par opposition, les résidus de PMMA forment une fine couche avec une couverture quasi-homogène du graphène [171].

Le procédé simple de transfert de graphène via PDMS ainsi que l'effet de certains traitements par UV/ O_3 ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie Raman. Nous cherchons d'abord à caractériser l'effet du transfert via PDMS ainsi que du traitement de surface du PDMS suivi de la mise en contact avec le graphène dans le wafer bonder sur les propriétés du graphène. Dans un second temps, l'exposition UV/ O_3 à différentes étapes du procédé de transfert via PDMS sera étudiée.

Les spectres Raman réalisés sur les transferts de graphène via PDMS sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ sont présentés sur la figure 3.19 en l'absence de traitement de surface du PDMS puis avec exposition du polymère à l'UV/ O_3 pendant 30 minutes suivi de la mise en contact avec le graphène/ Cu dans le wafer bonder. Dans les deux cas, les spectres présentent un pic 2D fin et intense ainsi qu'un pic G fin de plus faible intensité. Le transfert semble donc de bonne qualité malgré la présence d'un pic D visible sur les spectres. Le pic D est par ailleurs d'intensité plus faible sur l'échantillon réalisé avec le traitement de surface du PDMS, indiquant une plus faible densité de défauts du cristal. Le traitement de surface permettrait alors d'obtenir une meilleure qualité cristalline – malgré une surface transférée plus faible. L'analyse de spectres réalisés en des points isolés du graphène ne permet néanmoins pas de conclure sur la densité moyenne de défauts

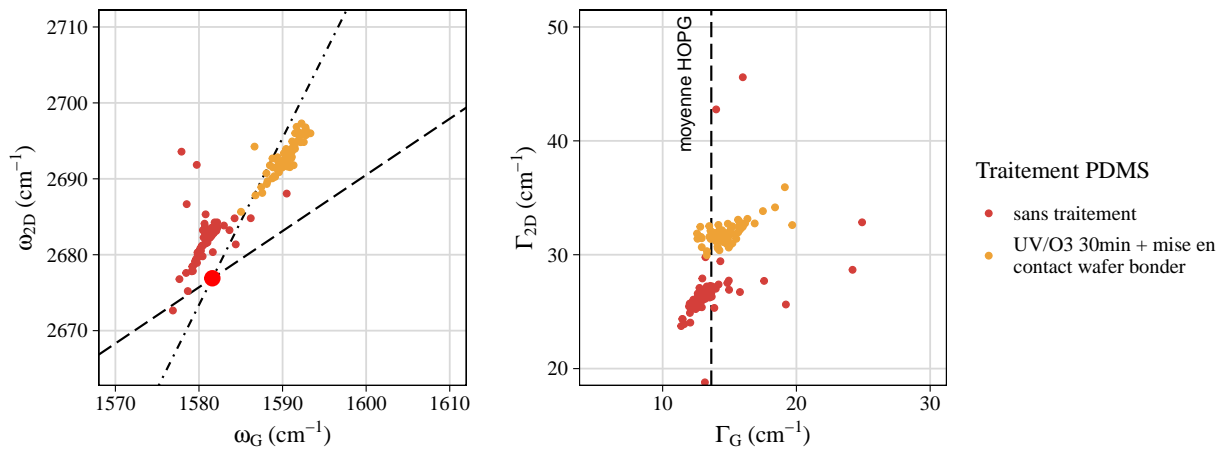


FIGURE 3.20 – Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur les transferts de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PDMS avec et sans traitement de surface du PDMS.

induits par le transfert.

La position et la largeur des pics G et 2D tirées de cartographies de spectres Raman pour les transferts de graphène via PDMS sont présentées sur la figure 3.20 en l'absence de traitement de surface du PDMS puis avec exposition à l'UV/ O_3 . On peut tout d'abord remarquer que la position des pics par rapport au point référence – pour le graphène intrinsèque – ne permet pas de mesurer le dopage du graphène transféré via PDMS : les points sont en effet situés en dehors du domaine de validité requise pour la méthode vectorielle de séparation de la déformation et du dopage exposée plus haut. Il semble donc qu'une certaine erreur de calibration de la position des pics soit ici présente. L'énergie des spectres Raman étant systématiquement calibrée sur le pic d'un échantillon de silicium monocristallin, l'erreur est probablement due à la recalibration de l'énergie du pic 2D avec l'énergie d'excitation. Une translation verticale des points pourrait donc être nécessaire. Toutefois, la comparaison de la position du pic G du HOPG – caractérisé pour chaque mesure Raman – permet de garantir une précision de l'ordre de 1 cm^{-1} sur l'énergie des spectres. La comparaison des deux échantillons paraît donc assez fiable.

La position des pics du graphène indiquent que le traitement de surface du PDMS suivi de la mise en contact avec le graphène/Cu dans le wafer bonder induisent une augmentation du dopage de type p ainsi que de la déformation – en compression – du graphène. L'augmentation de la déformation du graphène peut être attribuée à la mise en contact avec le PDMS dans le wafer bonder à $60\text{ }^\circ\text{C}$. En revanche, l'augmentation du dopage reste difficile à attribuer dans la mesure où le procédé avec traitement du PDMS n'induit *a priori* pas d'augmentation de l'interaction entre le graphène et le substrat. Le dopage pourrait alors être d'origine chimique et d'autres caractérisations seraient nécessaires pour identifier les mécanismes en jeu. Toutefois, le dopage supplémentaire observé avec traitement du PDMS reste modéré, ce qui est confirmé par les largeurs des pics G comparables pour les deux échantillons.

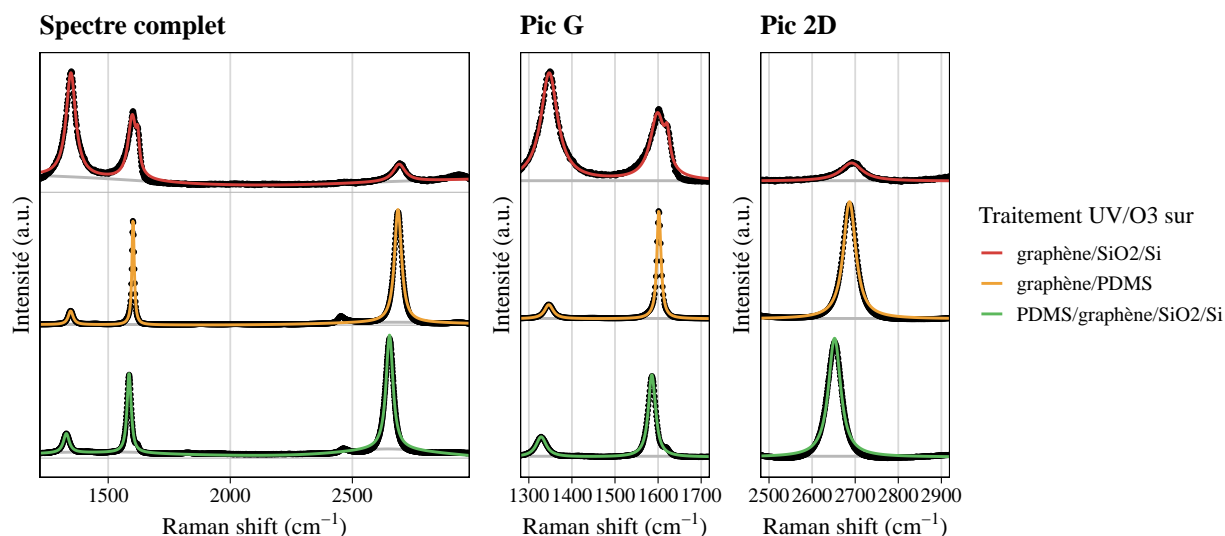


FIGURE 3.21 – Spectres Raman réalisés sur les transferts de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PDMS avec exposition UV/ O_3 de l’empilement graphène/ SiO_2/Si (après transfert), graphène/PDMS (après mise en contact du graphène avec le PDMS) et PDMS/graphène/ SiO_2/Si (avant retrait du PDMS). Les spectres sont réalisés avec une excitation à 532 nm pour les échantillons avec exposition UV/ O_3 après transfert et après mise en contact du graphène/CU, et à 633 nm pour l’exposition avant retrait du PDMS. Les spectres sont normalisés par l’intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

L’exposition UV/ O_3 à différentes étapes du procédé de transfert de graphène via PDMS a également été étudiée. Les spectres Raman réalisés sur les transferts de graphène via PDMS sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ sont présentés sur la figure 3.21 pour une exposition UV/ O_3 de 20 minutes effectuée sur un premier échantillon après transfert de graphène, sur la membrane graphène/PDMS avant mise en contact avec le substrat pour le deuxième échantillon et sur l’empilement PDMS/graphène/ SiO_2/Si avant retrait du PDMS pour le troisième échantillon. Dans le cas de l’exposition UV/ O_3 en fin de procédé, la réponse Raman montre une forte dégradation du graphène. Le pic D est dans ce cas très intense et le pic 2D très faible. Un pic D’ est de plus visible proche du pic G. L’exposition à l’UV/ O_3 à cette étape du procédé provoque donc une forte oxydation du graphène. Dans le cas où l’exposition est effectuée sur la membrane graphène/PDMS avant mise en contact avec le substrat, la qualité du graphène semble préservée. Un faible pic D est présent sur le spectre mais le pic 2D reste très intense. L’intensité du pic G et sa faible largeur semblent par ailleurs indiquer une augmentation du dopage du graphène. La différence entre les deux premiers échantillons indique que l’effet de l’exposition UV/ O_3 dépend fortement du substrat sur lequel repose le graphène : l’exposition, de même durée dans les deux cas, est directement effectuée sur le graphène. La dégradation du graphène suite à l’exposition après transfert semble donc d’origine optique ou thermique. Enfin, l’exposition UV/ O_3 avant retrait du PDMS permet également de préserver un graphène de bonne qualité. L’intensité du pic D reste en effet modérée et le pic 2D est intense. Néanmoins, le pic D est plus intense que dans le

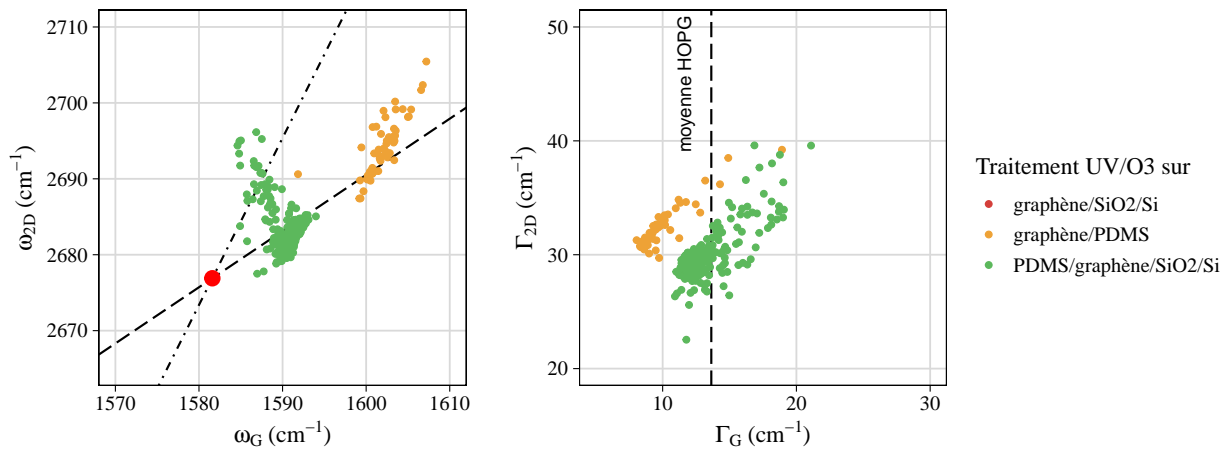


FIGURE 3.22 – Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman réalisées sur les transferts de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PDMS avec exposition UV/O_3 à différentes étapes du procédé.

cas de l'exposition de la membrane graphène/PDMS et un faible pic D' est observable.

La position et la largeur des pics Raman du graphène, tirés des cartographies de spectres Raman sur les échantillons de graphène transféré via PDMS sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$, sont présentées sur la figure 3.22 pour des expositions UV/O_3 réalisées à différentes étapes du procédé de transfert. Les positions montrent un fort dopage du graphène dans le cas d'une exposition UV/O_3 de la membrane graphène/PDMS avant mise en contact avec le substrat, contre un dopage modéré dans le cas de l'exposition avant retrait du PDMS. Cette différence de dopage est également visible sur la largeur du pic G, celui-ci étant plus fin pour le graphène dopé. Par ailleurs, on observe dans les deux cas une déformation modérée, suggérant une certaine relaxation de contrainte – imposée par le PDMS sur le graphène – favorisée par l'exposition à l' UV/O_3 .

Si l'exposition UV/O_3 avant retrait du PDMS s'est avérée nécessaire à l'obtention d'un bon transfert de graphène pour les procédés les plus récents, l'exposition du graphène/PDMS permet quant à elle d'obtenir un dopage plus important du graphène. Cette méthode permet de plus de garantir une densité de défauts comparable au procédé classique et pourrait donc être utilisée dans le but d'obtenir une plus grande fenêtre de transparence du graphène, par l'augmentation de l'énergie du blocage de Pauli.

3.2.3 Conclusion sur les transferts de graphène

Les travaux réalisés sur les transferts de graphène – à partir de graphène CVD sur cuivre – mettent en évidence certains avantages et inconvénients inhérents aux deux voies étudiées : le transfert à l'aide d'une couche support de PMMA ou à l'aide d'une couche de PDMS.

En considérant le taux de couverture et la continuité du feuillet de graphène obtenus après transfert, l'utilisation du PMMA semble plus avantageuse que celle du PDMS. Le transfert via

PMMA permet en effet d'obtenir un transfert relativement homogène sur des surfaces supérieures à $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ alors que de nombreuses déchirures sont obtenues pour les transferts via PDMS. De plus, dans le cas du procédé impliquant un traitement de surface du PDMS, la surface de graphène transférée s'avère très réduite. Le transfert via PDMS paraît de ce point de vue plus difficile à mettre en œuvre pour l'intégration de graphène au sein de composants optiques, dans le sens où le placement du graphène sur le composant reste un peu aléatoire. Ces résultats rendent compte de la difficulté à contrôler l'équilibre entre l'interaction graphène/PDMS et l'interaction graphène/substrat. L'utilisation de couches intermédiaires entre le graphène et le PDMS permettrait toutefois d'améliorer l'homogénéité du graphène et d'augmenter la surface transférée.

Concernant la présence de contaminants sur le graphène après transfert, l'utilisation du PDMS semble cette fois plus favorable. En effet, si un certain nombre de résidus de PDMS est visible optiquement après transfert, les caractérisations XPS ont montré que la présence de matériaux carbonés sur le graphène était négligeable. Par opposition, la caractérisation des transferts effectués à l'aide de PMMA en XPS ont montré qu'une certaine quantité de matériaux carbonés était présente, malgré l'absence de résidus visibles optiquement. Une étape de recuit peut alors être utilisée pour réduire cette contamination. Dans ce cas toutefois, deux conséquences sont à prévoir : l'augmentation de l'interaction graphène/substrat – sous la forme d'un dopage du graphène – et l'accumulation en surface de carbone amorphe issu de la décomposition thermique des résidus de polymère. La présence de carbone amorphe sur le graphène peut s'avérer problématique optiquement dans la mesure où il induit un facteur d'absorption (non saturable) supplémentaire. Il est ici à noter que les résidus de PMMA ne semblent pas affecter la réponse optique du graphène, certains travaux ayant même étudié la réponse du graphène sans en retirer la couche de PMMA utilisée pour le transfert [181]. Les contaminants, selon leur nature, ne sont donc pas nécessairement préjudiciables au fonctionnement d'un composant optique. Le simple retrait du PMMA par acétone permet donc d'obtenir un graphène dont les caractéristiques optiques semblent satisfaisantes.

Des caractérisations optiques du graphène, transféré sur des guides SiN en utilisant certains procédés exposés dans cette partie, ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Pierre Demongodin [182]. Ces mesures ont permis d'évaluer l'absorption du graphène en régime linéaire – sur les pertes de propagation du mode guidé – ainsi que la présence d'absorption saturable selon la méthode utilisée pour le transfert, ces résultats étant résumés dans le tableau 3.1. L'absorption saturable, particulièrement intéressante pour le contrôle de la réponse optique des structures photoniques, n'a été observée que sur un transfert de graphène via PMMA avec retrait du polymère par acétone [183] et sur un transfert via PDMS simple n'impliquant aucun traitement de surface du PDMS. Ces deux transferts se différencient en revanche par leur absorption linéaire, les pertes de propagation étant de $130\ \text{dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans le premier cas contre $70\ \text{dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans

TABLE 3.1 – Résumé des caractérisations optiques du graphène intégré sur des guides SiN, tirés des travaux de Pierre Demongodin [182]. Les pertes de propagation du mode guidé, mesurées pour des guides hybrides graphène/Si₃N₄ sondés aux longueurs d’onde télécom (1,55 μm), ainsi que la présence éventuelle d’absorption saturable du graphène, révélée par ces mesures, sont indiquées en fonction de la méthode de transfert de graphène utilisée.

Procédé	Pertes de propagation (régime linéaire)	Absorption saturable	Spectres Raman
Transfert PMMA retrait acétone	130 dB · cm ⁻¹	oui	fig. 3.11
Transfert PMMA retrait thermique H ₂ /N ₂	95 dB · cm ⁻¹	non	fig. 3.13
Transfert PDMS	70 dB · cm ⁻¹	oui	fig. 3.19
Transfert PDMS avec UV/O ₃ sur gr/PDMS	30 dB · cm ⁻¹	non	fig. 3.21

le second. Le dopage du graphène obtenu à l’issue des ces transferts étant similaire (figures 3.12 et 3.20), cette différence est attribuée au taux de couverture du graphène sur le guide, de nombreuses déchirures étant observées après transfert via PDMS. Le transfert via PMMA permet par ailleurs d’obtenir des pertes de propagation proches de celles estimées numériquement à 123 dB · cm⁻¹ pour un mode guidé interagissant avec du graphène intrinsèque. Finalement, aucune absorption saturable n’a été observée avec les transferts de graphène via PMMA avec retrait thermique du polymère et Via PDMS avec exposition de la membrane graphène/PDMS à l’UV/O₃. Pour ces deux échantillons, les plus faibles pertes par propagation peuvent être attribuées à un dopage du graphène plus élevé (figures 3.14 et 3.22). Dans le cas du transfert via PDMS et exposition UV/O₃, ce dopage semble permettre d’atteindre la transparence du graphène, ce qui pourrait expliquer l’absence d’absorption saturable. Dans le cas du transfert via PMMA avec retrait thermique en revanche, l’absence d’absorption saturable peut être attribuée à la présence de carbone amorphe. Il est à noter que l’absence d’absorption saturable mesurée sur certains des guides graphène/Si₃N₄ a été également corrélée à la présence d’effets thermiques réversibles, relativement lents, augmentant les pertes mesurées avec la puissance injectée. Ces effets thermiques pourraient être attribués à la présence de résidus absorbants induits par certaines étapes du procédé de transfert de graphène, ou induits au cours d’étapes postérieures au transfert.

Dans l’ensemble, la plus faible contamination de surface des transferts de graphène réalisés à l’aide de PDMS ne semble pas présenter un grand avantage pour la photonique au regard des difficultés de mise en œuvre de ce procédé. Le développement de cette méthode a d’ailleurs été principalement motivé en prévision des expériences au synchrotron SOLEIL (chapitre 4) nécessitant une très faible contamination de surface. Une telle contrainte ne semble pas nécessaire pour l’intégration à des composants optiques et, dans ce cas, le transfert via PMMA demeure plus pratique. Une attention particulière devra toutefois être prêtée aux procédés technologiques nécessitant des recuits, la décomposition thermique des résidus de PMMA en carbone amorphe pouvant nuire aux propriétés optiques du graphène.

3.3 Procédés technologiques sur graphène

Pour son intégration à un composant, le graphène peut être amené à subir différents procédés technologiques. La qualité du graphène – à la fois structurale et chimique – peut alors être dégradée et nuire au fonctionnement du composant. Différents travaux ont donc été menés afin de déterminer quelles étapes technologiques pouvaient être réalisées sur graphène.

Les différents dépôts de matériaux réalisés sur graphène seront d'abord présentés avant d'exposer les différentes techniques explorées pour la structuration du graphène, l'effet de ces étapes technologiques étant caractérisé à l'aide de la spectroscopie Raman.

3.3.1 Dépôt de silicium amorphe

L'intégration du graphène dans l'épaisseur des structures photoniques permet d'augmenter son interaction avec la lumière comme discuté dans la section 2.2.3. Cette intégration nécessite de pouvoir déposer un diélectrique sur le graphène en préservant ses propriétés optiques. Du fait de son indice optique élevé, ses propriétés non-linéaires et sa facilité de dépôt en couche mince, le silicium amorphe s'avère particulièrement intéressant pour la réalisation de structures optiques [184]. Les dépôts de silicium amorphe sur graphène par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), ou alternativement, par EBPVD (E-Beam Physical Vapor Deposition) ont ainsi été étudiés dans cette thèse.

Les dépôts de silicium amorphe ont été réalisés sur des transferts de graphène sur substrat $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ réalisés par Graphenea. Le dépôt par PECVD a été réalisé à 300°C avec un plasma $\text{SiH}_4:\text{He}$ à une pression de 2 Torr sous une puissance de 25 W. L'épaisseur de silicium amorphe mesurée par ellipsométrie est de $58 \pm 2\text{ nm}$. Le dépôt EBPVD a quant à lui été réalisé à température ambiante à $5 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ par évaporation d'une cible de silicium. L'épaisseur de silicium amorphe mesurée par ellipsométrie est quant à elle de $78 \pm 6\text{ nm}$.

L'effet du dépôt de silicium amorphe sur le graphène est montré sur les spectres Raman réalisés à 532 nm sur la figure 3.23. En premier lieu, on constate que les pics caractéristiques du graphène restent observables malgré le dépôt. Toutefois, la ligne de base plus intense que sur le spectre de l'échantillon référence ainsi que le plus faible rapport signal sur bruit – particulièrement dans le cas du dépôt par PECVD – indiquent qu'une partie du signal provenant du graphène est absorbé par le silicium amorphe. Par ailleurs, ce dernier contribue lui-même au signal Raman sous la forme de composantes large bande – associées à l'observation de matériaux amorphes – ce qui augmente également l'intensité de la ligne de base. Des composantes plus fines sont également visibles au centre des spectres complets, attribuées à la vibration des liaisons Si-H (autour de 2000 cm^{-1}) et Si-H₂ (autour de 2100 cm^{-1}) [185]. Ces composantes nous permettent d'observer la présence de ces liaisons en fonction du type de dépôt : dans le cas du dépôt PECVD, la contribution des liaisons Si-H est intense – ce qui est attendu pour un dépôt hydrogéné à chaud

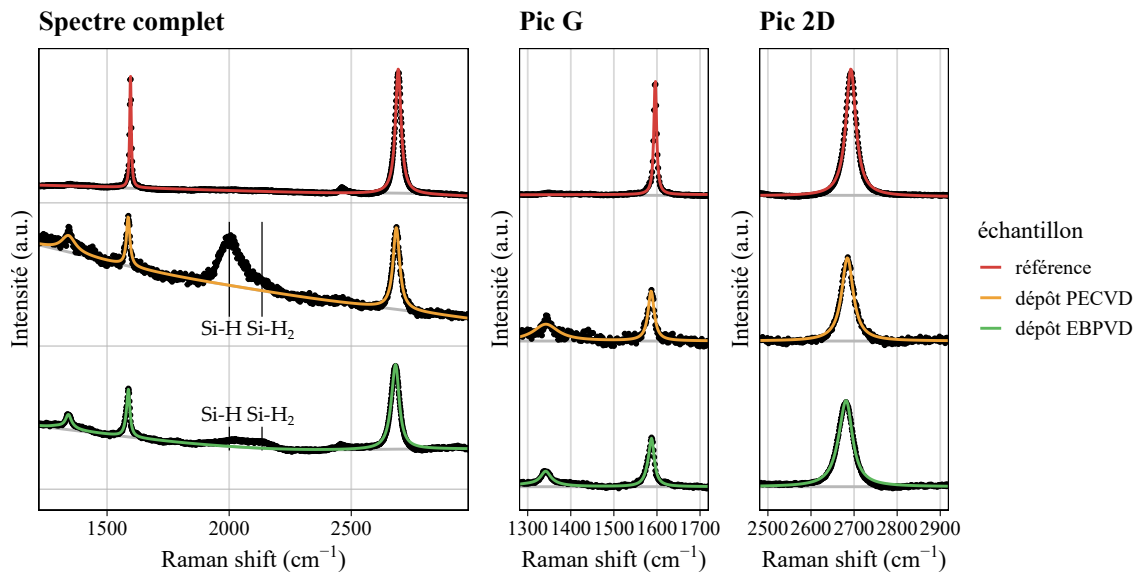


FIGURE 3.23 – Spectres Raman réalisés avec une excitation de 532 nm sur des échantillons de graphène/SiO₂(300 nm) après dépôt de silicium amorphe par PECVD et EBPVD comparés à un spectre de référence sur un échantillon sans dépôt. Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

– alors que dans le cas du dépôt EBPVD cette contribution est faible. Aussi, dans les deux cas, la contribution des liaisons Si-H₂ est faible.

La comparaison des spectres présentés sur la figure 3.23 montrent certains effets du dépôt de silicium amorphe sur les caractéristiques Raman du graphène. En premier lieu, un pic D plus intense est observable après dépôt. Le dépôt de silicium amorphe semble donc induire un certain nombre de défauts qui peuvent être attribués à l'exposition au plasma dans le cas du dépôt PECVD ou à la création de liaisons C-Si dans les deux cas. Néanmoins, l'intensité du pic D est sensiblement la même pour les deux types de dépôt, suggérant un effet négligeable du plasma de SiH₄/H₂ tel qu'utilisé pour la PECVD. De plus, l'intensité du pic D reste dans les deux cas faible par rapport au pic G, indiquant une faible densité de défauts. Par ailleurs, les pics G et 2D sont plus larges après dépôt et le rapport de leur aire semble varier d'un échantillon à l'autre. Cette variation peut néanmoins être due aux différences d'épaisseur de silicium amorphe entre les deux dépôts : la réponse optique de l'empilement diélectrique, et donc le couplage optique du graphène au microscope, varie entre les deux échantillons. Les variations sur les intensités relatives des pics ne sont donc pas nécessairement attribuées à des modifications des propriétés du graphène.

L'effet du dépôt de silicium amorphe peut également être étudié à travers la position et la largeur des pics Raman caractéristiques du graphène. Dans le cas de l'échantillon du dépôt par PECVD, ces données ont été extraites d'une cartographie de spectres réalisés en 10 points distincts de l'échantillon, sur une zone de 10 μm de côté. Un seul point de mesure a en revanche été effectué

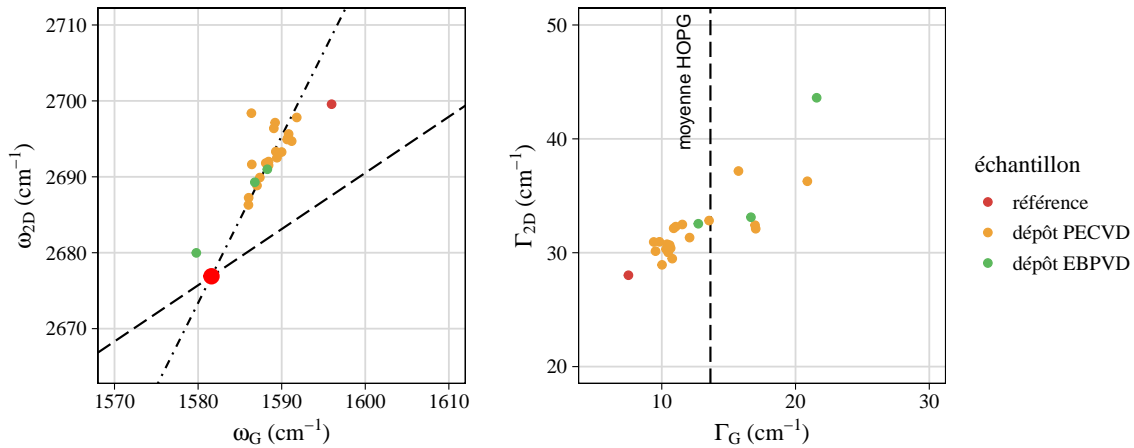


FIGURE 3.24 – Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres tirés des cartographies Raman du graphène après dépôt de silicium amorphe par rapport au spectre d’un échantillon référence de graphène sans dépôt.

sur la référence Graphenea et trois points sur le dépôt EBPVD.

La position des pics G et 2D du graphène, montrée figure 3.24 à gauche, permet de comparer la contrainte et le dopage entre les différents échantillons. Dans le cas de l’échantillon associé au dépôt PECVD, on observe un dopage négligeable et une déformation moyenne de $-0,3\%$. Les points correspondant au dépôt EBPVD semblent montrer un état du graphène similaire, avec toutefois une contrainte plus faible, alors que le point obtenu pour la référence montre un dopage et une contrainte plus élevés. En considérant la largeur des pics G et 2D du graphène, montrée figure 3.24 à droite, le dopage plus élevé de l’échantillon référence semble confirmé par la plus faible largeur du pic G. Ces mesures suggèrent donc un léger dopage n du graphène sous l’effet du dépôt de silicium, même si le nombre de spectres acquis pour l’échantillon référence est trop limité pour conclure de manière certaine. Enfin, la largeur des pics 2D mesurée pour les deux échantillons avec dépôt de silicium, étant dans la moyenne des mesures effectuées sur nos transferts, semble confirmer une bonne qualité du feuillet après dépôt. On peut donc s’attendre à obtenir des propriétés optiques comparables au graphène sur silice.

On notera finalement que la possibilité de réaliser une structuration de la couche de silicium amorphe, déposée sur le graphène, a été étudiée sur ces échantillons à l’aide d’une étape de lithographie UV et d’une gravure plasma RIE. Des problèmes d’adhésion du silicium amorphe sur le graphène ont cependant été rencontrés, aboutissant à la dégradation des motifs lithographiés. Si le dépôt de silicium amorphe sur le graphène permet bien de préserver ses propriétés, une couche intermédiaire peut malgré tout s’avérer nécessaire.

3.3.2 Dépôt d’oxyde

Le dépôt d’oxyde sur graphène a également été étudié – de la même manière que pour le silicium amorphe – dans le but d’intégrer le graphène au sein d’une structure diélectrique et

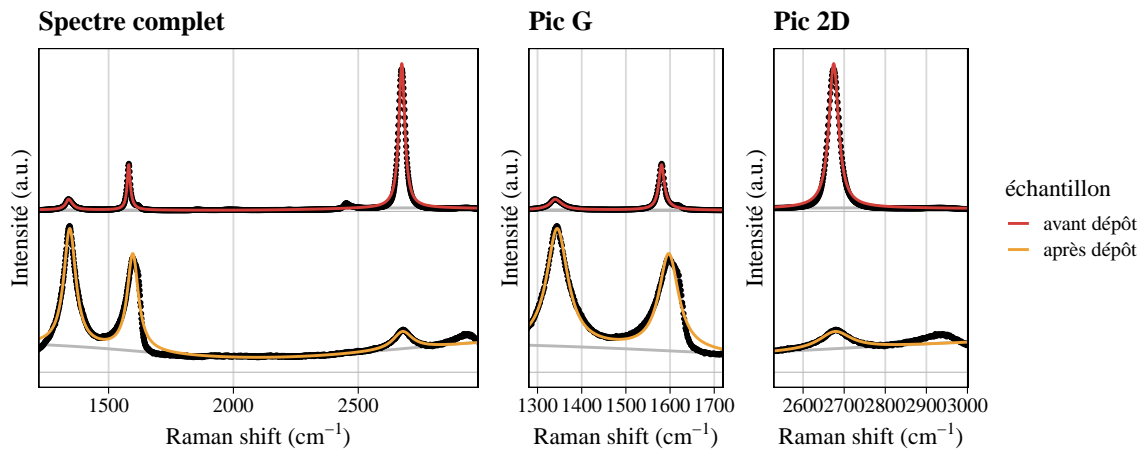


FIGURE 3.25 – Spectres Raman réalisés avec une excitation de 532 nm sur un transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$ via PDMS avant et après dépôt de WO_3 . Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

d'augmenter son interaction avec des modes optiques. Le dépôt d'oxyde a ici été étudié dans le cadre des travaux sur le transfert de charge entre le graphène et le WO_3 présentés chapitre 4.

Un dépôt de 10 nm de WO_3 a été réalisé par pulvérisation cathodique sur un transfert de graphène CVD par PDMS sur $\text{SiO}_2(300\text{ nm})/\text{Si}$. Le dépôt est réalisé à partir d'une cible de WO_3 sous l'effet d'un plasma Ar/O_2 à 5×10^{-3} mbar sous une puissance RF de 100 W. Le graphène est alors caractérisé par spectroscopie Raman avant et après le dépôt.

Les spectres Raman effectués avant et après dépôt de WO_3 sont présentés figure 3.25 avec une normalisation par le maximum d'intensité. On observe avant dépôt un pic D de faible intensité et un pic 2D très intense soit un spectre caractéristique des transferts effectués à l'aide du PDMS, sans recuit en fin de procédé. Après dépôt, le spectre Raman montre une forte augmentation de l'intensité du pic D par rapport à celle du pic G et une forte réduction de l'intensité du pic 2D. On observe également une augmentation de l'intensité du pic D' – comparable après dépôt à l'intensité du pic G – ainsi que l'apparition du pic D+D' comparable en intensité au pic 2D.

On constate alors une dégradation du graphène après le dépôt de WO_3 à la fois en terme de qualité cristalline – pics D, D' et D+D' – et en terme de qualité électronique – pic 2D. La réponse Raman du graphène après dépôt est similaire à la réponse de l'oxyde de graphène [186]. On peut donc attribuer cette dégradation à l'exposition au plasma Ar/O_2 qui conduit à l'oxydation et à la dégradation du graphène.

La position et la largeur des pics G et 2D du graphène extrait des cartographies de spectres Raman et présentées figure 3.26 montrent également l'effet du dépôt de WO_3 sur les propriétés du graphène. Bien qu'un seul spectre ait été réalisé après dépôt, les positions et largeurs des pics G et 2D montrent des caractéristiques très distinctes du cas avant dépôt.

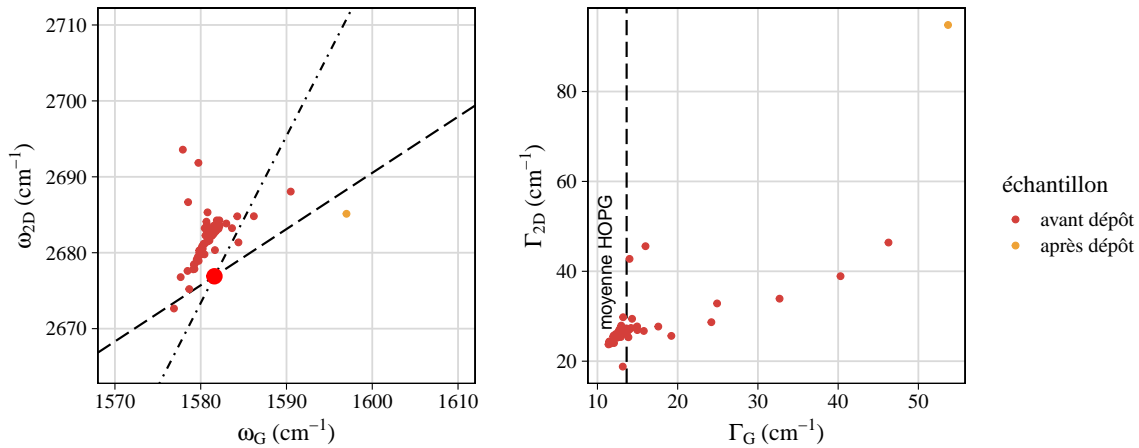


FIGURE 3.26 – Position (à gauche) et largeur (à droite) des pics G et 2D des spectres Raman du graphène avant et après dépôt de WO_3 . Un seul point a été mesuré après dépôt.

Ces mesures nous permettent de conclure que le dépôt de WO_3 – du fait de l'exposition au plasma Ar/O_2 – ne permet pas de préserver un graphène de bonne qualité, contrairement aux dépôts de silicium amorphe discutés en section 3.3.1 et réalisés en l'absence d'oxygène. En effet, de manière plus générale, les méthodes de dépôt d'oxyde par évaporation thermique ou électronique permettent de s'affranchir de l'exposition du graphène à un plasma et donc de réduire sa dégradation au cours des dépôts. Ces méthodes n'ont cependant pas pu être exploitées dans nos travaux sur le dépôt de WO_3 . Le transfert de charge entre le graphène et le WO_3 a donc été étudié dans le chapitre 4 en transférant le graphène sur le WO_3 .

3.3.3 Dépôt métallique et structuration du graphène

Différents essais de structuration du graphène ont été réalisés à l'aide d'une étape de lithographie –UV ou e-beam– et de gravure par plasma O_2 . Pour ces premiers essais, la résine a été directement déposée sur le graphène avant d'être insolée puis développée. Les motifs définis dans la résine ont ensuite été utilisés comme masque de gravure et ont enfin été retirés dans l'acétone après gravure. Plusieurs problèmes ont été identifiés au cours de ces procédés.

En premier lieu, un décollement du graphène et des déchirures du feuillet ont été observés sur certains échantillons au cours de l'étape de photolithographie UV avec une résine AZ5214. Ce décollement a été attribué à l'infiltration du développeur 726MIF entre le graphène et le substrat, celui-ci ayant provoqué les déchirures observées. Par ailleurs, pour d'autres échantillons n'ayant pas subi de dommage au cours de la lithographie, le retrait de la résine après gravure s'est avéré incomplet. En effet la gravure chimique de la résine à l'acétone ne permet généralement pas de retirer tous les résidus de polymères – au même titre que pour le retrait du PMMA utilisé pour le transfert – et leur présence a été constatée en spectroscopie Raman, soit par la présence d'une ligne de base très intense, soit par la présence de pics supplémentaires. Ces premiers travaux suggèrent donc la nécessité d'utiliser une couche intermédiaire entre le graphène et la résine,

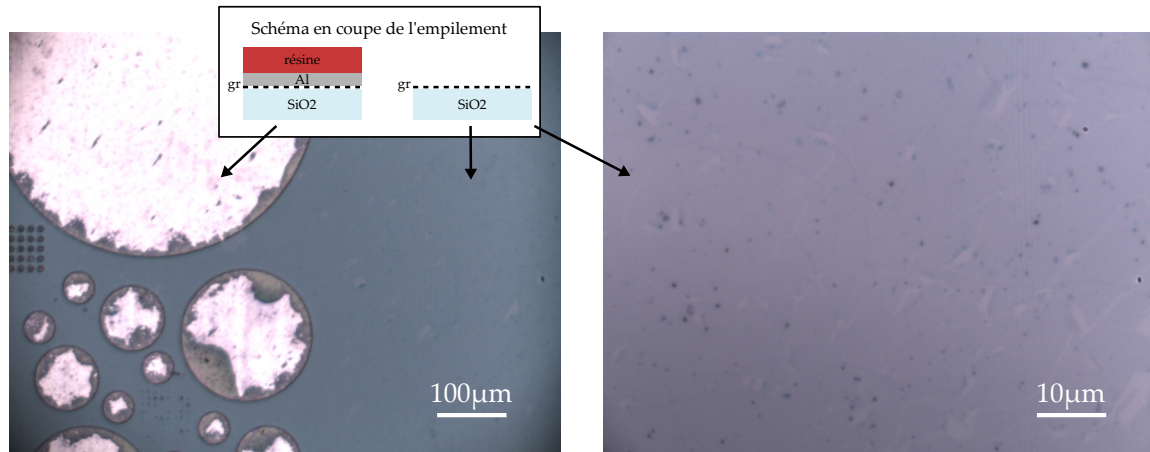


FIGURE 3.27 – Image au microscope optique du transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ après dépôt d'aluminium et lithographie UV.

pour éviter toute contamination directe du graphène ou empêcher l'infiltration du développeur entre le graphène et le substrat.

L'effet du dépôt d'aluminium par évaporation thermique a été étudié dans cette optique sur du graphène transféré sur $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ à l'aide de PDMS. Une couche de 10 nm d'Al a été déposée directement sur le graphène et une lithographie UV a été réalisée avec une résine AZ5214. Le développeur (AZ726 MIF) contenant du TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium), l'aluminium est gravé à l'endroit où la résine est développée. L'aluminium ne peut donc servir à empêcher l'exposition du graphène au développeur mais permet d'empêcher la contamination par la résine. A l'issue de la lithographie, des motifs sont réalisés dans les couches de résine et d'aluminium, le graphène étant découvert en dehors des motifs.

Des images de microscopie optique sur l'échantillon après l'étape de lithographie sont présentées figure 3.27. Les disques visibles sur l'image de gauche correspondent aux motifs définis dans les couches de résine et d'aluminium par la lithographie. Les contours sombres visibles sur les disques sont ici attribués à une infiltration du développeur sous la résine associée à la gravure latérale (sous-gravure) de l'aluminium. La surface de graphène après développement de la résine et gravure de l'aluminium est visible sur l'image de droite. Un certain nombre de déchirures et de défauts ponctuels est visible sur l'image mais on peut constater la disparition des résidus de PDMS observés avant le dépôt d'aluminium (figure 3.16). Le nettoyage des résidus de PDMS n'a cependant pas pu être reproduit à l'aide du dépôt d'aluminium et de la lithographie UV.

Suite à l'étape de lithographie, une gravure plasma a été réalisée afin de structurer le graphène, les motifs résine/aluminium servant de masque de gravure. La gravure a été réalisée en RIE (Reactive Ion Etching) par un plasma O_2 à une pression de 100 mTorr sous une puissance de 100 W. L'avancement de la gravure a été suivi par interférométrie laser sur la couche de résine. Dans le cas présent, la gravure a été réalisée de manière à obtenir une gravure complète de la

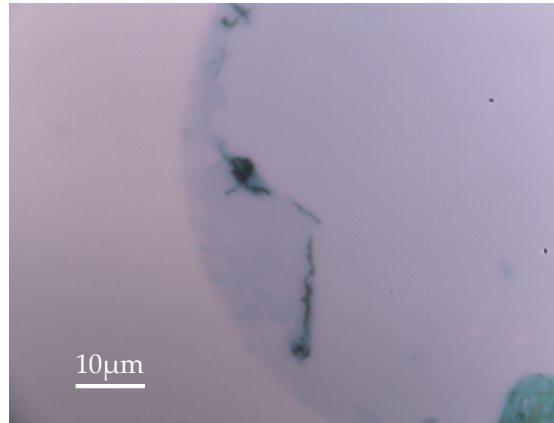


FIGURE 3.28 – Image au microscope optique du transfert de graphène sur $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ après gravure plasma O_2 et retrait de l'aluminium.

résine correspondant à une durée de gravure d'environ deux minutes. L'aluminium a donc été exposé au plasma O_2 et a ensuite été retiré dans le développeur AZ726 MIF.

Une image de microscopie optique sur l'échantillon après gravure plasma et retrait de l'aluminium est présentée figure 3.28, montrant l'effet du procédé sur un motif. On peut distinguer sur l'image trois zones de contraste optique : l'extérieur du motif circulaire, son centre et sa périphérie, celle-ci correspondant à la zone de sous-gravure de l'aluminium au cours du développement de la résine lithographiée. D'une part, à l'extérieur du motif, le contraste optique semble correspondre au substrat nu, suggérant ainsi que le graphène a bien été retiré. D'autre part, le contraste optique est plus élevé à la périphérie et au centre du motif, suggérant que le graphène a été préservé au niveau du motif. Néanmoins, une différence de contraste optique est observable entre la périphérie et le centre du motif ainsi que des résidus à la limite entre les deux zones. Ces observations semblent indiquer une différence dans l'état du graphène et un repliement de ce dernier près des bords du motif. Les mesures de spectroscopie Raman effectuées après gravure ont finalement montré que du graphène restait uniquement au niveau de la zone la plus sombre correspondant à la périphérie des motifs lithographiés. Le contraste optique observable entre le centre et l'extérieur des motifs peut alors être attribué à une modification de la silice en surface due aux différents temps d'exposition au plasma O_2 . La présence de graphène en périphérie des motifs reste cependant difficilement explicable, la couche d'aluminium étant partiellement sous-gravée dans cette zone à l'issue de la lithographie.

Les spectres Raman effectués sur l'échantillon après l'étape de lithographie (après développement) et après l'étape de gravure et de retrait de l'aluminium (après gravure) sont présentés figure 3.29 avec une normalisation par le maximum d'intensité. Le spectre effectué après développement nous permet d'observer qu'aucune modification des propriétés du graphène n'est introduite par le dépôt d'aluminium et la lithographie, la réponse Raman étant comparable aux

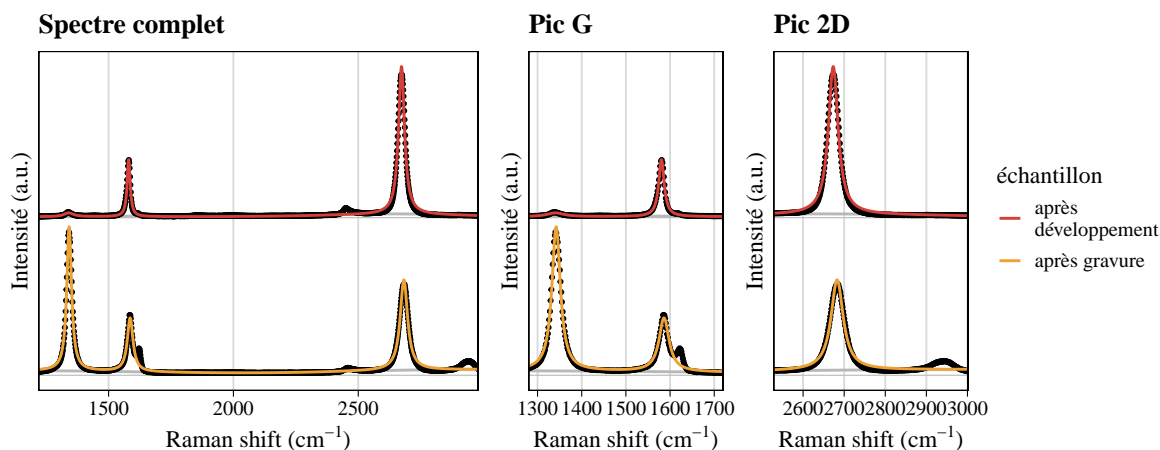


FIGURE 3.29 – Spectres Raman réalisés avec une excitation à 532 nm sur un échantillon de graphène sur SiO_2/Si après dépôt puis gravure humide de l'aluminium (après développement) et après gravure plasma et gravure humide de l'aluminium (après gravure). Les spectres sont normalisés par l'intensité maximale du spectre complet et les pics G et 2D sont montrés après soustraction de la ligne de base. Les données expérimentales brutes sont représentées par les points noirs.

transferts effectués via PDMS (figure 3.19). Après gravure, au niveau de la périphérie d'un motif, on constate cependant une forte augmentation de l'intensité des pics caractéristiques des défauts. On obtient après cette étape un pic D trois fois plus intense que le pic G, un pic D' deux fois moins intense que le pic G ainsi que l'apparition du pic D+D'. La largeur des pics est cependant comparable à celle obtenue après développement. D'autre part la position des pics G et 2D semble peu influencée par la gravure. Cette réponse suggère que le graphène n'a pas été exposé au plasma O_2 ou alors sur un temps très court. La densité de défauts a fortement augmenté mais la largeur et la position des pics ne semblent pas rendre compte du dopage et de l'augmentation du désordre provoqué par une forte oxydation du graphène. Par ailleurs, on peut déduire de l'intensité du pic 2D que la structure électronique du graphène est en partie préservée.

Il est alors difficile de conclure sur l'effet de la gravure sur le graphène en ce qui concerne la périphérie des motifs lithographiés. Les défauts apparents après gravure peuvent en effet résulter de la lithographie dans la mesure où la sous-gravure de l'aluminium au cours du développement aurait pu provoquer les déchirures visibles sur l'image figure 3.28. Une mesure Raman au niveau des motifs aurait donc été nécessaire avant gravure. Néanmoins, les mesures effectuées nous permettent de conclure d'une part sur le fait que le dépôt d'aluminium ainsi que sa gravure n'induisent sur le graphène aucun effet visible en Raman. D'autre part, l'absence de graphène au centre des motifs nous permet de conclure qu'un dépôt d'aluminium de 10 nm ne permet pas de protéger le graphène de l'exposition au plasma O_2 . Dans le cas de la structuration du graphène, une certaine épaisseur de résine doit donc être préservée au cours de la gravure plasma puis retirée par voie humide avant le retrait de l'aluminium, celui-ci permettant d'empêcher une contamination directe du graphène par la résine.

3.3.4 Conclusion sur les procédés technologiques sur graphène

Les différents travaux menés sur différents procédés technologiques réalisés sur le graphène permettent de mettre en évidence les étapes préservant les propriétés du feuillet. Plusieurs méthodes de dépôt s'avèrent en particulier compatibles avec le graphène, et ce même en présence de plasma, à partir du moment où l'oxygène n'entre pas en jeu dans le procédé. Si cette condition est bien vérifiée pour les dépôts en PECVD, elle mériterait toutefois d'être étudiée pour la pulvérisation cathodique. En effet, pour cette méthode, le bombardement ionique pourrait être malgré tout à l'origine d'une certaine dégradation du graphène. Des caractérisations effectuées sur un graphène ayant subi un dépôt non réactif pourraient donc permettre de conclure.

De même, le dépôt métallique par évaporation ne semble pas impacter les propriétés du graphène. Certes, l'effet de celui-ci n'a été étudié que pour le dépôt d'aluminium mais, cette méthode n'étant pas réactive, aucun élément n'indique que l'effet serait différent avec un autre métal.

Certaines difficultés ont en revanche été rencontrées au cours de différentes étapes de lithographie réalisées directement sur le graphène. Une protection préalable du graphène – à l'aide d'une couche métallique par exemple – peut donc s'avérer nécessaire.

Enfin, on peut noter que si de nombreux types de dépôts – de matériaux diélectriques notamment – sont compatibles avec le graphène, la fabrication de structures sur graphène peut s'avérer difficile. L'adhésion sur le graphène étant généralement faible, la structuration d'une couche déposée sur celui-ci mène souvent à un détachement des structures. Ce problème a notamment été rencontré au cours de la fabrication de cristaux photoniques en silicium amorphe sur un transfert de graphène – voir chapitre 5. Le graphène doit donc d'abord être encapsulé de manière à assurer une bonne adhésion des structures.

3.4 Conclusion

La spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoélectrons nous ont permis de caractériser l'effet de différents procédés technologiques sur la qualité du graphène. La première technique a en particulier été utilisée pour évaluer la qualité structurale du graphène ainsi que son dopage, alors que la seconde a principalement permis d'identifier la présence de contaminations de surface. La microscopie optique a par ailleurs été utilisée pour caractériser la topographie du graphène et évaluer la présence des plus gros défauts. Les caractérisations réalisées à l'aide de ces techniques ont permis d'effectuer certains développements sur le transfert de graphène et d'identifier des procédés de fabrication des structures photoniques compatibles avec le graphène.

Concernant le transfert de graphène, tout d'abord, deux voies ont été explorées à partir de graphène CVD sur cuivre, impliquant soit une couche support de PMMA soit une couche PDMS. Si l'utilisation du PDMS permet d'obtenir de très faibles contaminations de surface, le feuillet

de graphène présente un grand nombre de défauts macroscopiques. L'utilisation de PMMA, à l'inverse, induit une certaine contamination du graphène associée à des résidus de polymère mais permet un transfert très homogène. Finalement, les résidus de PMMA ayant un faible impact sur les propriétés optiques du graphène, cette voie semble la plus avantageuse pour la réalisation de composants photoniques hybrides. La présence de carbone amorphe en revanche, associée à la décomposition thermique de ces résidus après recuit, serait à l'origine d'une dégradation de la réponse optique du graphène. Les étapes de recuit après transfert via PMMA doivent donc être limitées aux plus faibles températures possibles.

Concernant les procédés technologiques de fabrication des structures photoniques ensuite, différentes techniques de dépôt de matériaux semblent compatibles avec le graphène. Les dépôts métalliques ou le dépôt de silicium amorphe en PECVD et EBPVD permettent en particulier de préserver un graphène de bonne qualité. Les procédés de dépôt impliquant un plasma à base d'oxygène, en revanche, induisent une dégradation très rapide du graphène, comme observée avec le dépôt de WO_3 . Cet oxyde, toutefois, s'avère particulièrement intéressant pour induire un dopage dans le graphène par transfert de charges. Cet effet doit donc être obtenu en intégrant le graphène sur le WO_3 , ce qui est étudié dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Modulation spatiale de l'absorption du graphène

Parmi les différentes stratégies d'implémentation du graphène dans les structures photoniques présentées section 2.2.3, la modulation spatiale de l'absorption permet de différencier les pertes induites sur deux modes optiques ayant différentes répartitions de champ. Pour obtenir une absorption modulée spatialement à l'aide du graphène, deux types d'approches peuvent être utilisées : la structuration du graphène et la modulation spatiale de son niveau de Fermi.

Dans le premier cas, le plus direct, des domaines de transparence sont définies par gravure du graphène. Les pertes sont alors induites sur les modes optique dont le champ est principalement localisé où le graphène est préservé, alors que les pertes sont faibles lorsque le champ se trouve principalement en dehors. Cependant, la structuration du graphène à l'échelle de micro/nano-résonateurs peut être difficile à réaliser pour des grandes surfaces de composant et une certaine densité de défauts est généralement introduite au cours de cette étape. D'autre part, le contrôle électrique actif du composant peut s'avérer plus difficile à implémenter selon la géométrie de la structuration, les contacts pouvant être particulièrement complexes.

Dans le second cas, la modulation spatiale de l'absorption est obtenue par une modulation spatiale du niveau de Fermi dans le graphène de manière à le rendre transparent au niveau de certains modes et absorbant pour les autres. De cette manière, la modulation de l'absorption peut être obtenue à l'aide d'un feuillet non structuré et permet en particulier de lever certaines contraintes imposées sur le contrôle actif du composant : le dopage moyen du graphène peut être contrôlé électriquement à l'aide d'un seul contact. Dans ce cas, les domaines de transparence et d'absorption définis par la modulation spatiale peuvent tous deux être affectés par le contrôle électrique. En particulier, les domaines d'absorption peuvent être rendus transparents ou, inversement, les domaines de transparence absorbants. La modulation spatiale du dopage du graphène permet donc un plus large domaine de fonctionnement que la structuration.

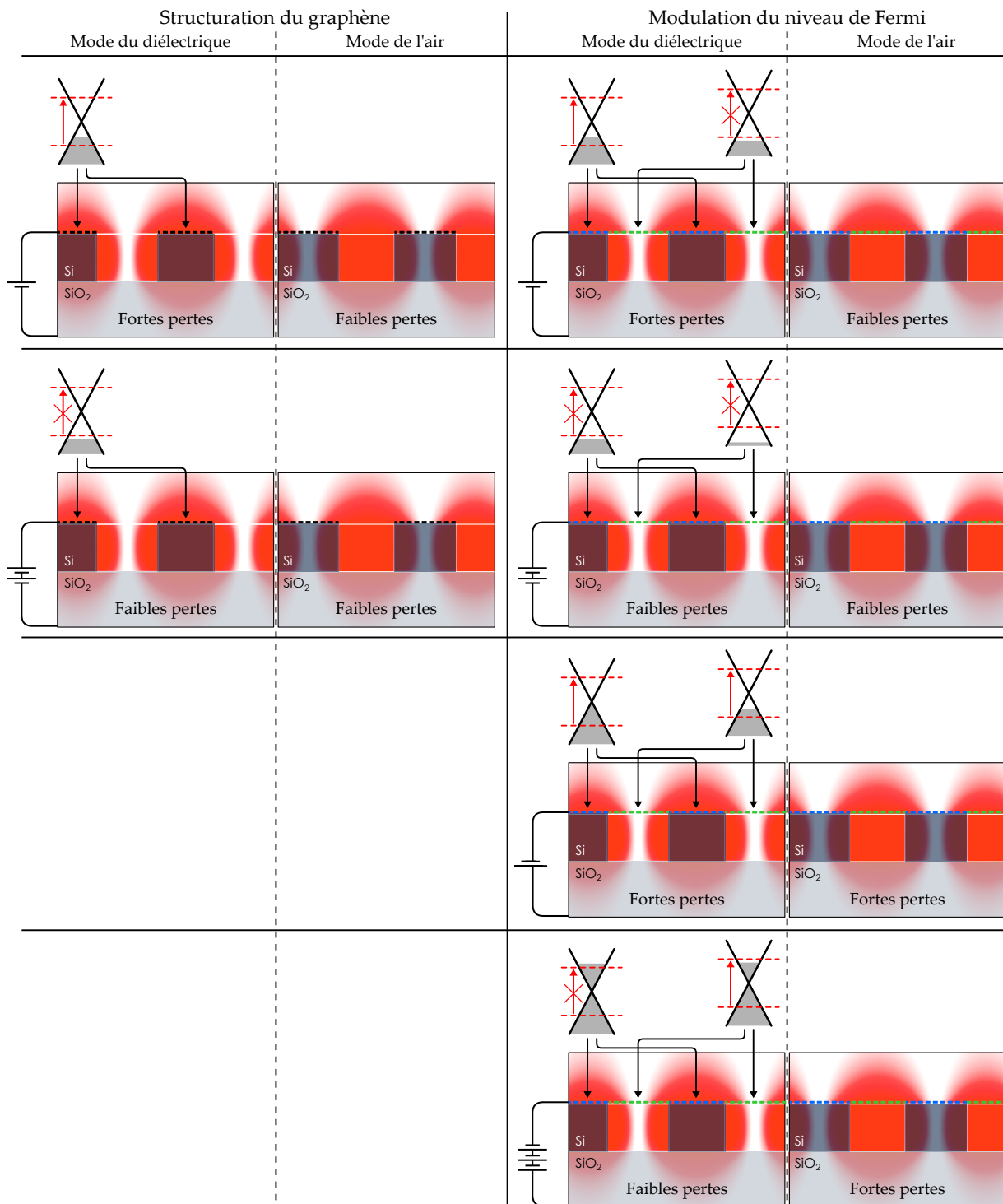


FIGURE 4.1 – Illustration du contrôle électrique d’une membrane à cristaux photoniques 1D intégrant du graphène, dans le cas de la structuration du graphène et de la modulation spatiale du niveau de Fermi du graphène. Selon la tension appliquée sur le composant, différentes pertes sont induites sur le mode du diélectrique et le mode de l’air. Deux points de fonctionnement sont ainsi obtenus pour le graphène structuré et quatre points de fonctionnement dans le cas de la modulation spatiale du niveau de Fermi.

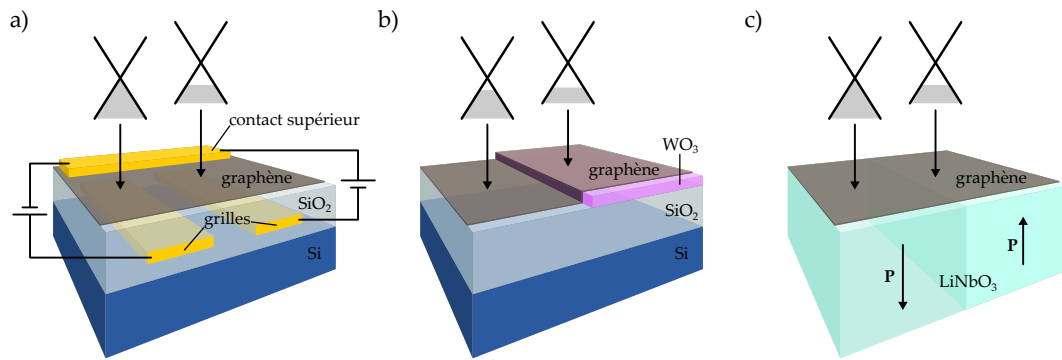


FIGURE 4.2 – Exemples d’implémentation de la modulation spatiale du niveau de Fermi dans le graphène. a) Modulation spatiale obtenue avec des grilles implémentées dans la silice sur lesquelles sont appliquées des tensions opposées (modulation active). b) Modulation par transfert de charges avec un substrat structuré WO_3/SiO_2 (modulation statique). c) Modulation par inscription de domaines ferroélectriques de polarisation opposée dans un substrat de LiNbO_3 (modulation statique).

La comparaison des deux approches est illustrée sur la figure 4.1 en considérant le mode du diélectrique et le mode de l’air d’une membrane à cristaux photoniques 1D. Les différents points de fonctionnement sont explicités pour une énergie de photon donnée. Dans le cas de la structuration du graphène, seul le mode du diélectrique est affecté par le contrôle. Deux points de fonctionnement sont donc obtenus : lorsque le graphène est absorbant et lorsque le graphène est transparent. Dans le cas de la modulation spatiale du niveau de Fermi, les pertes induites sur les deux modes peuvent être contrôlées. Quatre points de fonctionnement sont donc accessibles en principe. Néanmoins, cette méthode nécessite d’induire un profil de dopage statique non uniforme dans le graphène, ici illustré de manière à obtenir un dopage de type p plus grand pour le mode l’air que pour le mode du diélectrique.

L’implémentation de la modulation spatiale du niveau de Fermi du graphène peut être, en principe, réalisée à l’aide d’un jeu de grilles permettant de définir plusieurs zones associées à des potentiels électriques différents (figure 4.2.a). Le profil de dopage obtenu est dans ce cas accordable dynamiquement mais ce type d’architecture s’avère technologiquement complexe à réaliser sur de grands composants. D’autre part, cette implémentation est généralement inadaptée aux structures photoniques : des contacts métalliques trop proches des modes optiques induisent une absorption importante et, à l’inverse, des contacts métalliques trop éloignés ne permettent qu’une modulation négligeable du niveau de Fermi du fait de la capacité géométrique faible. En se limitant à un profil de dopage statique, deux phénomènes peuvent être utilisés tout en s’affranchissant de contacts électriques complexes : le transfert de charges entre le graphène et certains oxydes d’une part (4.2.b), l’effet de champ induit par un substrat ferroélectrique dans le graphène d’autre part (4.2.c). Le contrôle actif peut ensuite être obtenu en réalisant un contact électrique global du feuillet de graphène.

Ce chapitre a pour objet l’étude de la modulation spatiale de l’absorption du graphène obtenue

à l'aide d'un profil de dopage statique induit par une surface structurée de WO_3 sur SiO_2/Si . Le transfert de charges entre le graphène et le WO_3 sera d'abord étudié et la réalisation expérimentale de la modulation spatiale du potentiel chimique graphène en résultant sera présentée à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie Raman. Les perspectives pour les métasurfaces diélectriques seront finalement discutées.

4.1 Transfert de charges entre le graphène et le WO_3

L'utilisation d'oxydes de métaux de transition dans les structures électro-optiques a été largement motivée par leur effet sur les bandes d'énergie dans les hétérostructures semiconductrices. Leur utilisation a d'abord été développée pour améliorer l'injection des trous dans les composants organiques, permettant ainsi d'augmenter leur rendement et leur durée de vie [187]. Dans cette optique, la combinaison du graphène et de l'oxyde de molybdène (MoO_3) a permis de constituer une anode transparente pour les structures OLED (Organic Light Emitting Diode) présentant une faible barrière de potentiel et une bonne conductivité. Dans cette configuration, l'échange de charges à l'interface graphène/oxyde permet d'augmenter la concentration de trous dans le graphène [188].

Le transfert de charges avec le MoO_3 permet de doper le graphène en préservant sa structure de bandes et en particulier ses propriétés de conduction. En effet, aucune liaison chimique n'est créée entre les deux matériaux. L'interaction étant uniquement électrostatique, cette technique de dopage n'introduit pas de défaut dans le graphène par opposition aux techniques, plus conventionnelles, d'implantation ionique ou de fonctionnalisation chimique [189]. Le dopage par transfert de charges peut alors s'avérer plus favorable aux applications photoniques que l'utilisation de contacts électriques. Il permet d'une part d'obtenir des densités de charge comparables à celles obtenues dans des configurations classiques de contrôle électrique et s'avère d'autre part intégrable au sein de dispositifs technologiques contrairement à l'utilisation de gel ionique [190].

Si le MoO_3 est l'oxyde le plus étudié pour le transfert de charges avec le graphène, d'autres oxydes permettent de doper le graphène dès lors que leur travail de sortie est élevé comparé à celui du graphène [191]. Le transfert de charges sera ici étudié avec l'oxyde de tungstène (WO_3) en vue de l'exploiter pour la modulation spatiale de l'absorption du graphène. Le WO_3 en particulier a été choisi pour ses caractéristiques proches du MoO_3 et sa disponibilité sur la plateforme technologique NanoLyon. Par ailleurs, aucune recherche sur les interfaces graphène/ WO_3 n'a été publiée à notre connaissance. Cette étude peut donc permettre une meilleure compréhension du transfert de charges entre le graphène et les oxydes à grand travail de sortie.

Cette section traitera tout d'abord du principe de fonctionnement du transfert de charges avec un oxyde à grand travail de sortie. Certains travaux de référence, effectués sur MoO_3 , seront ensuite

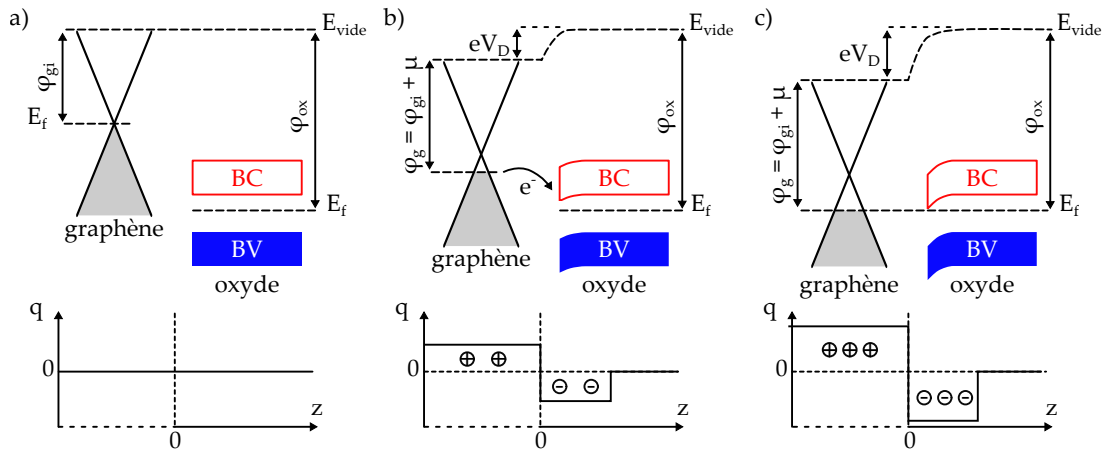


FIGURE 4.3 – Schéma du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie : a) les deux matériaux sont isolés l'un de l'autre, b) les matériaux sont en interaction et échangent des charges, c) le système est à l'équilibre lorsque les niveaux de Fermi sont alignés. L'interface est ici positionnée à la profondeur $z = 0$. La dispersion du graphène étant ici schématisée le long de l'axe des abscisses par souci de clarté, la profondeur z n'a de sens que dans l'oxyde.

étudiés afin d'extraire les grandeurs caractéristiques du transfert de charges avec le graphène. La modélisation de l'interface graphène/WO₃ sera finalement présentée afin d'estimer le dopage accessible dans le graphène.

4.1.1 Principe du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie

Lorsque le graphène est mis en contact avec un oxyde à grand travail de sortie, des électrons sont transférés du graphène vers l'oxyde de manière à aligner les niveaux de Fermi dans les deux matériaux. Ce transfert de charges est représenté sur les diagrammes de bandes figure 4.3. Les différentes grandeurs caractéristiques des matériaux isolés sont tout d'abord présentées (a) avec ϕ_{gi} le travail de sortie du graphène intrinsèque et ϕ_{ox} le travail de sortie de l'oxyde. Lorsque les deux matériaux sont mis en contact (b) des électrons diffusent du graphène vers l'oxyde : il y a accumulation de charges de part et d'autre de l'interface. Cette accumulation de charges provoque à la fois un dopage p du graphène, du fait de l'augmentation de la densité de trous, et l'apparition d'un dipôle électrique à l'interface. Après transfert de charges, le travail de sortie du graphène ϕ_g est augmenté de la quantité μ et une tension de diffusion V_D apparaît entre les niveaux du vide – notés E_{vide} – du graphène et de l'oxyde, cette tension s'opposant à la diffusion des charges dans l'oxyde [192]. A l'équilibre (c) on obtient la relation :

$$\phi_{ox} = eV_D + \phi_{gi} + \mu \quad (4.1)$$

avec e la charge élémentaire. La tension V_D n'est due qu'à la répartition des charges à l'interface. On peut donc, connaissant cette répartition, calculer la tension V_D .

La répartition des charges à l'interface s'avère néanmoins difficile à caractériser et à modéliser. En effet, aucune mesure directe ne permet d'obtenir cette répartition et la présence d'états électroniques localisés à l'interface reste difficile à prendre en compte. Il convient alors de caractériser la polarisation de l'interface à l'aide d'une autre métrique permettant de s'affranchir de la connaissance de la distribution des charges.

Une modélisation du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie, utilisant certaines approximations classiquement utilisées en physique des semiconducteurs, est présentée en annexe D. Cette modélisation montre qu'à défaut de la connaissance exacte de la répartition des charges dans l'oxyde, le comportement électrostatique de l'interface peut être caractérisée à l'aide d'une capacité surfacique. Le transfert de charges peut donc être modélisé, dans le cas d'un graphène initialement intrinsèque, par l'équation :

$$e \frac{\sigma_1}{C_{int}} \mu^2 + \mu - (\phi_{ox} - \phi_{gi}) = 0 \quad (4.2)$$

avec σ_1 la densité surfacique de charges dans le graphène pour un potentiel chimique de 1 eV et C_{int} la capacité surfacique de l'interface. Nous utiliserons dans ce chapitre la valeur $\sigma_1 = e \times n_1$ avec $n_1 = 7,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ la densité de porteurs (ici de trous) dans le graphène pour un potentiel chimique de 1 eV, correspondant à une vitesse de Fermi dans le graphène $v_F = 1 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'équation (4.2) montre tout d'abord que plus le travail de sortie de l'oxyde est élevé plus le potentiel chimique final du graphène est élevé, à capacité d'interface constante. La relation montre ensuite que la différence entre les travaux de sortie de l'oxyde et du graphène est distribuée entre le dopage du graphène et la tension de diffusion, la répartition entre les deux phénomènes étant déterminée par la capacité d'interface. En particulier, la capacité d'interface devra être la plus grande possible afin de maximiser le dopage du graphène induit par la différence des travaux de sortie.

L'objectif est maintenant d'utiliser cette équation pour estimer le transfert de charges atteignable entre le graphène et le WO_3 . Toutefois, si différentes valeurs de travail de sortie ont été publiées pour le graphène et le WO_3 , la capacité d'interface reste inconnue. Par ailleurs, cette dernière étant impactée par de nombreux paramètres – la constante diélectrique du matériau, les états électroniques d'interface ou encore la rugosité par exemple – nous ne cherchons pas ici à l'estimer à l'aide d'une description microscopique. La capacité d'interface est donc considérée comme un paramètre expérimental et nous cherchons dans la suite à l'estimer à travers l'étude de certains résultats publiés sur les interfaces $\text{MoO}_3/\text{graphène}$.

4.1.2 Étude des travaux sur les interfaces $\text{MoO}_3/\text{graphène}$

Différents travaux issus de la littérature sur les interfaces $\text{MoO}_3/\text{graphène}$ peuvent être analysés à la lumière du modèle précédent afin d'extraire les grandeurs caractéristiques du transfert de

TABLE 4.1 – Grandeurs caractéristiques du transfert de charges à l'interface MoO₃/graphène.

Empilement	ϕ_{ox} (eV)	ϕ_{g0} (eV)	μ_0 (eV)	ϕ_{gi} (eV)	$\Delta\mu$ (eV)	μ (eV)	eV_D (eV)	C_{int} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)
MoO ₃ /Gr/SiC	5,7*	4,3	-0,32	4,62*	0,7	0,38	0,7	4,2*
MoO ₃ /Gr/SiO ₂	6,6	4,45	0,2*	4,25*	0,25	0,45*	1,9	1,0*

Note:

* valeurs extrapolées

charges. En particulier, si le bilan énergétique du transfert de charges au sein de ces interfaces est souvent explicité à partir des travaux de sortie, du potentiel chimique du graphène et de la tension de diffusion, le caractère capacitif de l'interface n'est généralement pas étudié. Nous cherchons donc à extraire la capacité d'interface obtenue dans ces travaux afin de pouvoir modéliser par la suite le transfert de charges aux interfaces graphène/WO₃.

Le dépôt de MoO₃ par évaporation thermique a été étudié *in situ* sur différents types de graphène à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons, permettant ainsi d'observer l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de l'épaisseur d'oxyde déposé [188], [192]. Dans ces configurations toutefois, le graphène avant le dépôt d'oxyde repose déjà sur un substrat. Une certaine densité de porteurs est donc présente dans le graphène avant même le transfert de charges avec le MoO₃. Pour tenir compte du dopage initial du graphène induit par la présence du substrat, le modèle précédent a été modifié et est présenté en annexe D. L'équation (4.2) devient dans ce cas :

$$\frac{e\sigma_1}{C_{int}} (\text{sgn}(\mu)(\mu)^2 - \text{sgn}(\mu_0)\mu_0^2) + \mu - (\phi_{ox} - \phi_{gi}) = 0 \quad (4.3)$$

avec sgn la fonction signe permettant de tenir compte, de manière plus générale, du type de dopage et μ_0 le potentiel chimique du graphène avant transfert de charges avec l'oxyde.

Cette équation permet ensuite d'extraire les différentes grandeurs caractéristiques des travaux sur le transfert de charges à l'interface MoO₃/graphène. Elles sont présentées tableau 4.1 pour le dépôt de MoO₃ par évaporation thermique sur graphène épitaxié sur SiC [192] et sur graphène CVD transféré sur SiO₂ [188]. Les valeurs signalées par un astérisque ne sont pas données dans les publications et sont extrapolées des autres grandeurs. On notera par ailleurs $\phi_{g0} = \phi_{gi} + \mu_0$ le travail de sortie du graphène avant dépôt du MoO₃ et $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ la différence de dopage du graphène due au transfert de charges avec l'oxyde.

Dans le cas du dépôt sur graphène/SiC, l'épaisseur finale d'oxyde déposé n'a pas permis d'atteindre la saturation du transfert, *i.e.* l'épaisseur à partir de laquelle le dépôt d'oxyde n'induit plus de transfert de charge. La zone de charge d'espace s'étend ici sur toute l'épaisseur de l'oxyde, soit dans ce cas 0,8 nm. Le niveau du vide est donc plus bas qu'en l'absence de charge et peut expliquer le plus faible travail de sortie apparent, celui-ci étant déterminé par la relation $\phi_{ox} = \phi_{gi} + \mu + eV_D$.

Dans le cas du graphène CVD transféré sur SiO_2 , le potentiel chimique initial du graphène n'est pas rapporté dans la publication. La valeur initiale de 0,2 eV correspondant au dopage attendu pour un transfert sur silice [193] a donc été choisie. On constate pour cet empilement que la capacité surfacique de l'interface est plus faible que pour le graphène épitaxié sur SiC. Cette différence peut être attribuée à la qualité de l'interface et en particulier à la rugosité de surface plus grande dans le cas du transfert de graphène CVD [188]. Néanmoins pour cet empilement, la saturation du transfert de charges a bien été atteinte pour une épaisseur d'oxyde d'environ 2,2 nm.

Dans les deux cas, les capacités surfaciques sont comparables avec celles obtenues pour le dopage avec un gel ionique et les épaisseurs caractéristiques de la zone de charge d'espace (ou couche de Debye pour le gel ionique) sont similaires (≤ 5 nm) [194]. Cet ordre de grandeur pour C_{int} peut à présent être utilisé pour l'estimation du transfert de charges entre le graphène et le WO_3 .

4.1.3 Estimation du transfert de charges à l'interface graphène/ WO_3

L'étude des interfaces MoO_3 /graphène nous permet à présent d'évaluer théoriquement le transfert de charges accessible avec une interface graphène/ WO_3 . Le WO_3 et le MoO_3 sont en effet similaires chimiquement et leur structure électronique proche. Il s'agit de semiconducteurs à grand gap, avec en particulier une bande de valence issue des orbitales $2p$ de l'oxygène et une bande de conduction issue des orbitales d du métal. La largeur de bande interdite est supérieure à 3 eV et leur énergie d'ionisation est grande (≥ 9 eV). Les travaux de sortie de ces oxydes sont alors supérieurs à 6 eV. D'autre part, étant dopés n par les vacances d'oxygène, leur niveau de Fermi est relativement proche de la bande de conduction [191].

Dans l'hypothèse d'une capacité surfacique d'interface comparable au cas de l'empilement de MoO_3 sur graphène CVD, prise égale à $1 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, on peut évaluer le transfert de charges avec un graphène intrinsèque à l'aide de l'équation (4.2). Cela permet d'obtenir un potentiel chimique dans le graphène, après mise en contact avec l'oxyde, $\mu = 0,4$ eV. Les valeurs $\phi_{ox} = 6,7$ eV (publiée pour le WO_3) et $\phi_{gr} \approx 4,4$ eV sont ici utilisées.

Les différentes grandeurs obtenues pour l'interface graphène/ WO_3 sont illustrées figure 4.4. La courbure des bandes n'est ici présentée qu'à titre indicatif pour une densité de charges uniforme dans l'oxyde. En pratique, la densité de charges dans l'oxyde dépend de la position du niveau de Fermi et de la densité d'états, cette dernière étant particulièrement affectée par la présence d'états électroniques d'interface. Aussi, le niveau de Fermi du WO_3 n'est pas nécessairement situé dans la bande de conduction au voisinage du graphène.

Le dopage théorique accessible dans le graphène sur WO_3 permet finalement d'atteindre, de manière statique, la transparence du graphène pour les photons de longueur d'onde supérieure à 1,55 μm . Le transfert de charges entre le graphène et le WO_3 semble donc prometteur pour

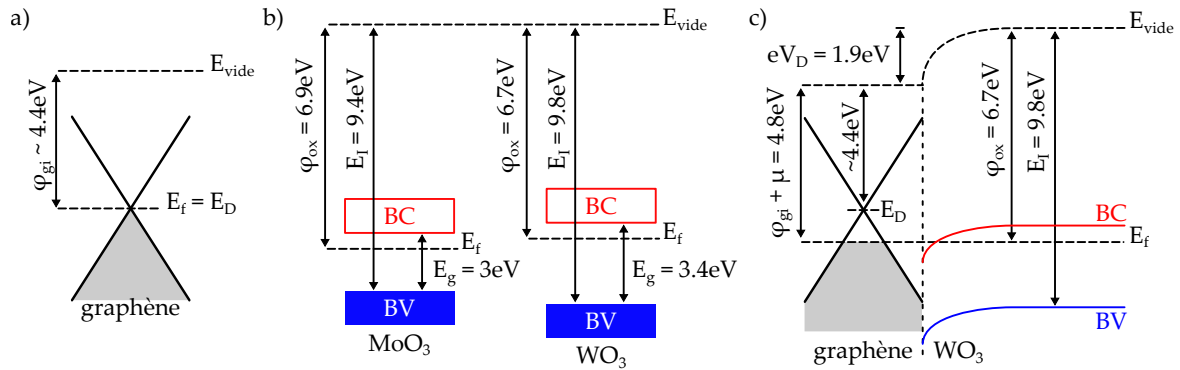


FIGURE 4.4 – Grandeurs énergétiques caractéristiques du graphène (a), MoO₃ et WO₃ (b) et diagramme de bandes de l'interface graphène/WO₃ dû au transfert de charges en prenant $C_{int} = 1 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c).

la réalisation des structures proposées sur la figure 4.1. Néanmoins, plusieurs facteurs peuvent limiter expérimentalement ce transfert de charges, notamment en impactant la qualité de l'interface (diminution de la capacité d'interface) ou la qualité de l'oxyde (diminution du travail de sortie). L'objectif est maintenant d'étudier expérimentalement le transfert de charges au sein de ces structures afin de mesurer le dopage effectivement atteint dans le graphène et d'identifier les phénomènes limitant ce dopage à l'aide du modèle présenté ici.

4.2 Conception et fabrication des échantillons pour l'étude du transfert de charges

Afin d'étudier expérimentalement le transfert de charges entre le graphène et le WO₃ d'une part et la possibilité d'induire une modulation spatiale du dopage du graphène d'autre part, le graphène a été transféré sur une couche d'oxyde structurée sur substrat de silice sur silicium. La caractérisation de l'échantillon permet de comparer les propriétés du graphène sur WO₃ au graphène sur SiO₂ pour un même transfert de graphène. Les structures de WO₃ sur SiO₂ ont été conçues et fabriquées en tenant compte des contraintes induites par les différents procédés technologiques entrant en jeu ainsi que le protocole expérimental envisagé pour la caractérisation des échantillons. Le développement du dépôt de WO₃ sera d'abord présenté rapidement avant d'exposer la conception des motifs puis la fabrication complète des échantillons.

4.2.1 Dépôt de WO₃ par pulvérisation cathodique

Le dépôt de WO₃ a été développé sur substrat SiO₂/Si par pulvérisation cathodique. Cette technique permet le dépôt de couches minces par la création d'un plasma entre une cible massive et l'échantillon. Le plasma est contrôlé de manière à dégrader la cible par bombardement ionique : des atomes de la cible sont transportés dans le plasma et peuvent se condenser à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un dépôt non-réactif, généralement réalisé avec un plasma d'argon, les

TABLE 4.2 – Paramètres du dépôt de WO₃ par pulvérisation cathodique et du recuit.

Pulvérisation cathodique					Recuit post-dépôt			
Cible	Plasma	Puissance	Pression	Cinétique	Type	Gaz	Température	Durée
WO ₃	Ar(50sccm)/O ₂ (5sccm)	100 W RF	5×10^{-3} mbar	3,2 nm · min ⁻¹	Four tubulaire	air (1 atm.)	400 °C	24 h

espèces provenant de la cible ne subissent aucune réaction chimique au cours de leur transport dans le plasma et le matériau condensé sur l'échantillon contient les mêmes espèces que le matériau de la cible. Dans le cas d'un dépôt réactif, des espèces sont ajoutées au plasma de manière à réagir avec le matériau de la cible, permettant par exemple de déposer des oxydes ou des nitrures.

Les dépôts effectués par pulvérisation cathodique sur silice permettent d'obtenir des couches amorphes ou polycristallines, aucune orientation cristallographique n'étant *a priori* favorisée par le substrat. La cristallinité et la phase cristalline des couches minces sont dans ce cas influencées par les différents paramètres du dépôt (composition du plasma, température. . .). Des étapes de recuit peuvent également être effectuées après dépôt pour améliorer la cristallinité des couches ou favoriser certaines phases.

Deux procédés ont été explorés pour le dépôt de WO₃, le premier utilisant une cible de tungstène et le second une cible de WO₃. Dans le première cas, le dépôt est nécessairement réactif afin d'oxyder le tungstène au cours du dépôt. De l'oxygène est donc ajouté au plasma d'argon. Dans le second cas, la cible étant déjà oxydée, aucune espèce réactive n'est *a priori* nécessaire dans le plasma. L'ajout d'oxygène dans le plasma a néanmoins été étudié afin de compenser une possible dégradation de la stœchiométrie au cours du dépôt.

La cristallinité des couches minces a été mesurée par diffraction des rayons X (DRX) afin d'observer l'influence des différents paramètres de dépôt. Les caractérisations ont montré que les différents dépôts étudiés permettent d'obtenir des couches polycristallines. Néanmoins, dans le cas des dépôts à partir de la cible de tungstène, l'oxydation des couches obtenues demeure faible malgré l'ajout d'oxygène dans le plasma. En particulier, une certaine fraction de la couche reste métallique ce qui est confirmé par la forte absorption observée en caractérisation optique. Les dépôts à partir de la cible de WO₃ ont donc été favorisés. Dans ce cas toutefois, la cristallinité des couches obtenues à l'aide d'un dépôt non-réactif apparaît assez faible. Cette faible cristallinité est attribuée à une perte d'oxygène au cours du dépôt. De l'oxygène a donc été ajouté au plasma. D'autre part, la température du dépôt influence également la cristallinité, celle-ci étant améliorée pour les températures élevées. Néanmoins, des couches similaires ont été obtenues avec un dépôt à température ambiante suivi par un recuit sous air à 400 °C pendant 12 h dans un four tubulaire. Ce procédé, dont les paramètres sont résumés dans le tableau 4.2, a finalement été privilégié pour nos travaux afin d'être compatible avec une structuration de la couche d'oxyde par lift-off.

4.2.2 Structuration du WO₃

La structuration du WO₃ est réalisée afin de caractériser le transfert de charges entre le graphène et le WO₃ ainsi que la modulation spatiale du potentiel chimique du graphène. Les contraintes sur la taille des motifs sont donc imposées par les techniques de caractérisation utilisées par la suite et non par la conception de structures photoniques. En particulier, la taille minimale des motifs doit être supérieure à la résolution spatiale des équipements de caractérisation envisagés. Dans le cas de la spectroscopie de photoélectrons et de la spectroscopie Raman, la résolution est limitée par la taille de la sonde. Dans le premier cas, la taille de la sonde est liée à la focalisation du rayonnement synchrotron sur la surface de l'échantillon soit, pour la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL, une taille affichée de quelques centaines de nanomètres. Dans le second cas, la taille de la sonde est liée à la focalisation du faisceau laser soit de l'ordre du micromètre en considérant l'équipement et la longueur d'onde utilisés. Nous nous limiterons donc pour ces travaux à une structuration micrométrique de la couche de WO₃ accessible avec la photolithographie UV.

La structuration de la couche d'oxyde est réalisée à l'aide d'un lift-off. Pour ce procédé, une étape de photolithographie est réalisée sur le substrat SiO₂/Si avant dépôt. Le dépôt est donc effectué sur une couche de résine photosensible structurée. Après dépôt de l'oxyde à température ambiante, l'échantillon est plongé dans l'acétone de manière à dissoudre la résine. Il ne reste ainsi sur l'échantillon que les zones du dépôt correspondant aux ouvertures de la résine réalisées en lithographie, le dépôt effectué sur les motifs de résine étant évacué au cours de la dissolution dans l'acétone. Après structuration de la couche de WO₃, l'échantillon est finalement recuit sous air à 400 °C pendant 12 h.

Les motifs du WO₃ structuré sont ici définis à l'étape de lithographie avant dépôt. Des motifs de taille différente sont réalisés afin d'étudier l'impact éventuel de phénomènes de diffusion de porteurs dans le graphène. On s'assure ainsi de pouvoir caractériser le transfert de charges induit par le substrat indépendamment de certains phénomènes à l'interface entre les zones SiO₂ et WO₃. Les motifs réalisés pour ces expériences sont constitués de structures périodiques 1D de différentes périodes comprises entre 10 μm et 200 μm avec un facteur de remplissage – défini comme le rapport entre la largeur du motif de WO₃ et de la période – de 50%. Le masque de photolithographie UV, réalisé par lithographie laser sur plaque de verre chromée, est représenté figure 4.5. Les zones correspondant aux différentes périodes et le détail de la géométrie des structures sont indiqués sur la figure.

4.2.3 Procédé de fabrication des échantillons

L'ensemble du procédé de fabrication des échantillons à partir de substrat de SiO₂(90 nm) sur Si est finalement présenté ici.

Une étape de lithographie UV est tout d'abord réalisée sur le substrat. Pour cela une couche de

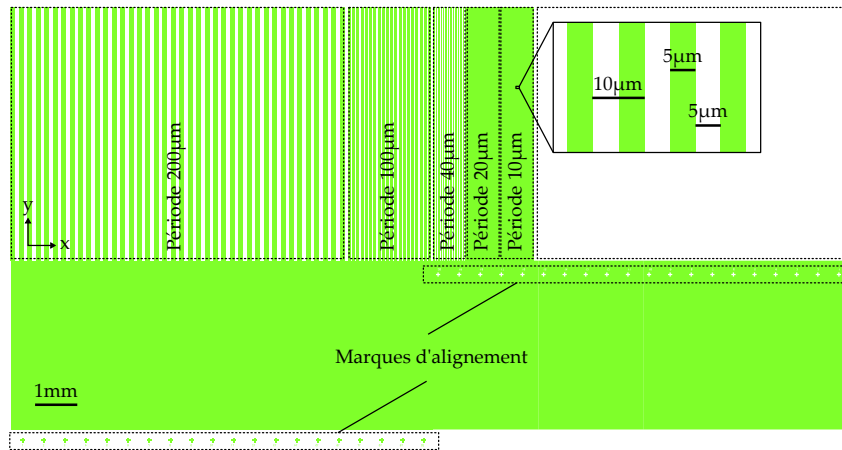


FIGURE 4.5 – Représentation des motifs inscrits sur le masque de lithographie UV pour la fabrication des structures WO_3 .

résine (AZ5214) est déposée par spin-coating (30s à 5500rpm) puis un recuit de séchage (1min30 à 100°C) est effectué. La résine est ensuite insolée pendant 5s à travers le masque présenté sur la figure 4.5. Un recuit d'inversion (30s à 60°C puis 1min30 à 120°C) et une insolation sans masque de 25s sont ensuite effectués. Après développement (726MIF pendant 45s), les motifs de résine présentent des flancs dits négatifs ou en casquette, permettant d'assurer un bon lift-off.

Le dépôt de WO_3 est réalisé sur l'échantillon lithographié par pulvérisation cathodique avec les paramètres présentés dans le tableau 4.2. Le dépôt est effectué pendant 3min permettant ainsi d'obtenir une couche de 10 nm. Cette épaisseur semble d'une part suffisante pour le transfert de charges – comme discuté dans la section 4.1.2 – et permet d'autre part d'obtenir un faible dénivelé nécessaire à la fois à un bon transfert de graphène et une bonne focalisation de faisceau sur l'ensemble de la surface de l'échantillon au cours de la caractérisation.

Le lift-off est ici réalisé avant le recuit dans le four tubulaire en plongeant l'échantillon dans l'acétone pendant environ 10min. L'échantillon est ensuite rincé dans l'éthanol et séché sous jet d'azote puis le recuit sous air est réalisé avec les paramètres présentés dans le tableau 4.2.

Enfin, le transfert d'une monocouche de graphène est réalisé sur l'échantillon de WO_3 structuré en utilisant la solution Trivial Transfer d'ACS Material présentée dans la section 3.2.1. De cette manière, une membrane PMMA/graphène est transférée à la surface de l'échantillon puis le PMMA est dissout dans l'acétone à 50°C . Afin de garantir une meilleure qualité de la surface et notamment une meilleure élimination des résidus de polymère, un recuit sous air est finalement effectué à 300°C pendant 3h [69]. Compte tenu de la faible épaisseur de la couche de WO_3 , le graphène est *a priori* en contact avec le SiO_2 et le WO_3 , soit entre et sur les motifs respectivement (figure 4.6.g).

Un schéma résumant les étapes de fabrication de l'échantillon est présenté figure 4.6.

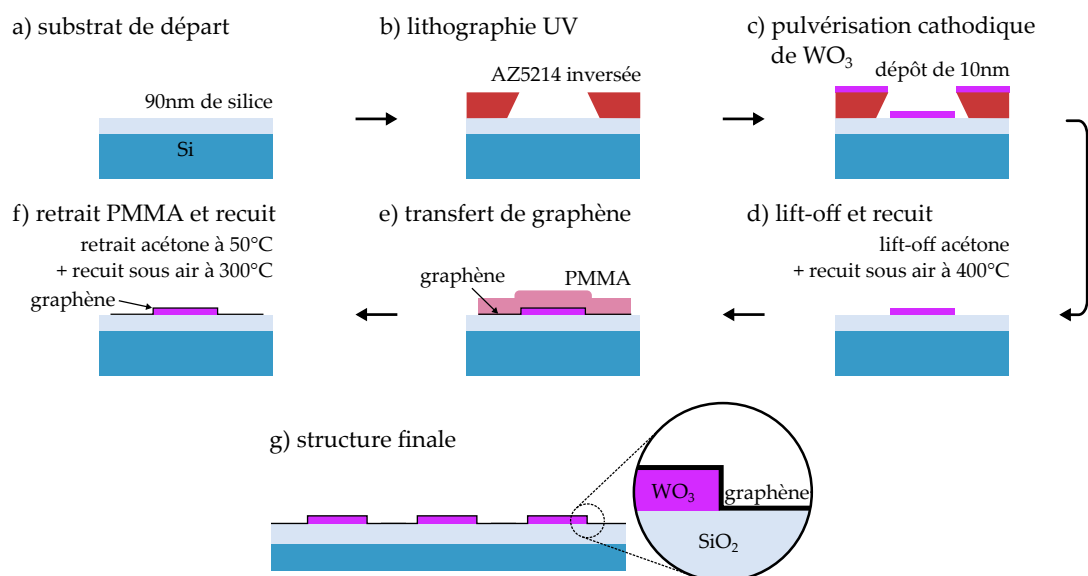


FIGURE 4.6 – Schéma du procédé de fabrication des échantillons de graphène sur WO₃ structuré.

4.3 Spectroscopie de photoélectrons sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré

Les structures graphène/WO₃ ont été caractérisées en premier lieu en spectroscopie de photoélectrons résolue spatialement. Cette technique, dont certains aspects sont présentés dans la section 3.1.3, permet de mesurer l'énergie des niveaux électroniques dans un faible volume de matériau à l'extrême surface de l'échantillon. Un éventuel décalage des niveaux d'énergie du graphène peut donc dans notre cas être observé entre les différentes zones de nos échantillons afin de mettre en évidence un transfert de charges.

Ces caractérisation ont été menée sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL. Cette ligne est équipée pour la spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (ARPES) avec la possibilité d'obtenir une résolution spatiale affichée de quelques centaines de nanomètres (micro/nano-ARPES) pour des énergies d'excitation comprises entre 12 eV et 1000 eV. La source de photons est ici fournie par le synchrotron.

Le rayonnement synchrotron étant large bande, l'énergie est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur. Le faisceau peut ensuite être focalisé à l'aide d'une optique diffractive (Fresnel Zone Plate) sur l'échantillon analysé afin de résoudre la mesure spatialement. Le porte-échantillon motorisé permet dans ce cas l'acquisition de cartographies. Enfin, les photoélectrons émis de la surface de l'échantillon sont collectés à l'aide de lentilles électrostatiques et l'énergie des photoélectrons est mesurée dans un analyseur hémisphérique. Un schéma du montage expérimental est présenté sur la figure 4.7.a.

Le montage expérimental de la ligne ANTARES permet d'analyser les photoélectrons avec une

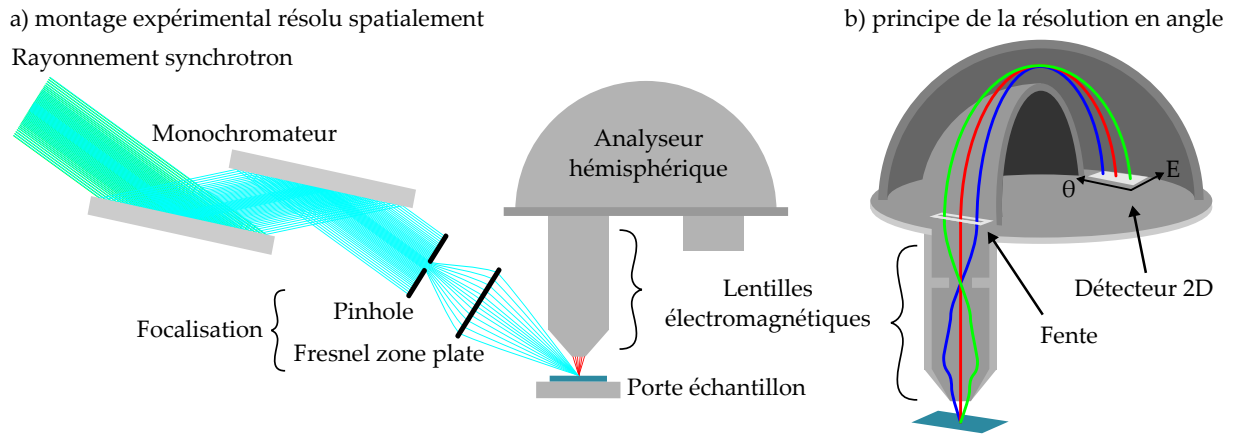


FIGURE 4.7 – Schéma du montage expérimental de la ligne ANTARES avec focalisation du faisceau incident (a) et principe de fonctionnement de la résolution angulaire (b).

résolution angulaire obtenue grâce aux lentilles électromagnétiques : les photoélectrons issus de l'échantillon sont focalisés en différents points du plan de la fente d'entrée de l'analyseur selon leur angle d'incidence. L'ensemble de l'optique électromagnétique peut être ici assimilé à une lentille de Fourier pour les électrons. Ce fonctionnement est schématisé sur la figure 4.7.b. Les électrons qui traversent la fente d'entrée de l'analyseur sont ensuite dispersés en énergie et sont comptés par le détecteur. L'énergie des photoélectrons est donc obtenue en fonction de leur angle d'émission, celui-ci étant lié à la composante du vecteur d'onde parallèle au plan de l'échantillon. Dans le cas des matériaux de faible dimensionnalité – inférieure ou égale à 2D – cette mesure revient finalement à imager directement la dispersion électronique du fait de la conservation de l'impulsion de l'état électronique.

À l'origine, la demande de temps de faisceau sur la ligne ANTARES (disponible en annexe E) a été motivée par la possibilité d'observer les bandes électroniques du graphène sur silice, d'une part, et sur WO_3 , d'autre part, sur un même échantillon. Avec ce type de caractérisation, le dopage peut en effet être mesuré directement et une cartographie de l'échantillon de graphène sur structures de WO_3 aurait permis de mettre en évidence et de quantifier le transfert de charges. Les mesures effectuées au synchrotron n'ont cependant pas permis d'observer la dispersion électronique du graphène à cause de la trop grande rugosité de nos échantillons, imposée par la rugosité de la silice PECVD. Dans ce cas, le graphène n'est plus contenu dans un plan : l'orientation locale du feuillet suit une certaine distribution et le réseau cristallin n'est plus périodique à grande échelle. L'angle d'émission d'un photoélectron n'est alors plus relié à l'impulsion d'un unique état électronique mais à la moyenne sur une multitude d'états.

La caractérisation des échantillons de graphène sur structures de WO_3 sur SiO_2/Si a néanmoins été effectuée par l'acquisition de certains niveaux de cœur, de la bande de valence et de la coupure du signal d'électrons secondaires, tout d'abord sans focalisation du faisceau incident (section 4.3.1) puis avec focalisation (section 4.3.2). L'ensemble de ces mesures a finalement

TABLE 4.3 – Résumé des mesures réalisées en spectroscopie de photoélectrons sur l'échantillon de graphène sur structures de WO₃ sur SiO₂/Si et la référence sans graphène. La colonne "ZP" (pour Zone Plate) fait référence à la focalisation du faisceau incident.

Niveaux d'énergie	$h\nu$ (eV)	ZP	Détails
Graphène sur structures WO₃			
O1s, C1s, Si2S, Si2p et W4f	800 eV	non	section 4.3.1.1 : visualisation des espèces présentes
C1s	350 eV	non	section 4.3.1.2 : caractérisation du graphène
W4f	350 eV	non	section 4.3.1.3 : caractérisation du WO ₃
W4f et bande de valence	100 eV	non	section 4.3.1.4 : calibration des énergies de liaison
C1s	350 eV	oui	section 4.3.2.1 : caractérisation du graphène résolue spatialement
W4f	220 eV	oui	annexe F.1 : caractérisation du WO ₃ résolue spatialement
Fond continu	220 eV	oui	section 4.3.2.2 : variation spatiale du travail de sortie du graphène
Bande de valence	100 eV	oui	annexe F.2 : calibration des énergies de liaison
Référence sans graphène			
W4f	220 eV	oui	annexe F.1 : caractérisation du WO ₃ résolue spatialement
Fond continu	220 eV	oui	annexe F.3 : caractérisation du travail de sortie
Bande de valence	100 eV	oui	annexe F.2 : caractérisation de la bande de valence

permis de mettre en évidence certains effets du WO₃ sur le graphène en comparant les spectres effectués sur graphène/WO₃ et sur graphène/SiO₂.

Le tableau 4.3 présente l'ensemble des mesures effectuées, avec les conditions expérimentales utilisées (énergie de photons, focalisation), les niveaux d'énergie identifiés, et les sections dans lesquelles les résultats sont présentés. Les mesures en l'absence de focalisation, en premier lieu, permettent d'obtenir certaines informations sur la qualité générale des échantillons, moyennées sur une surface de l'ordre du mm². Elles permettent donc une première qualification des échantillons avant de poursuivre la caractérisation avec les mesures focalisées. Ces dernières nécessitent en effet des réglages plus fins ainsi que des acquisitions plus longues du fait, respectivement, de l'optimisation de la focalisation et de la moindre intensité de faisceau causée par la présence d'une zone plate sur le chemin optique. Aussi, pour les deux types de mesure, l'énergie des photons incidents a été changée selon les niveaux d'énergie observés. Par ailleurs, un échantillon référence de structures WO₃ sur SiO₂/Si, sans graphène, a également été caractérisé. Toutefois, la comparaison entre l'échantillon avec graphène et la référence s'est avérée non conclusive à cause de la charge accumulée au cours des acquisitions sur la référence. Les mesures pour la référence sont néanmoins présentées en annexe F.

Avant la caractérisation, les échantillons sont introduits dans une chambre de préparation dans le but d'évacuer les contaminants adsorbés à leur surface. Les échantillons sont pour cela recuits sous ultra haut vide (UHV) à une température de 300 °C pendant 24 h. La montée en température est effectuée de manière à limiter le dégazage dans la chambre en maintenant la pression en dessous 1×10^{-7} mbar pour une pression de base en dessous de 1×10^{-9} mbar. Les échantillons sont ensuite introduits dans la chambre de caractérisation sous UHV. Les mesures effectuées sur les différents niveaux d'énergie sont présentées dans cette partie.

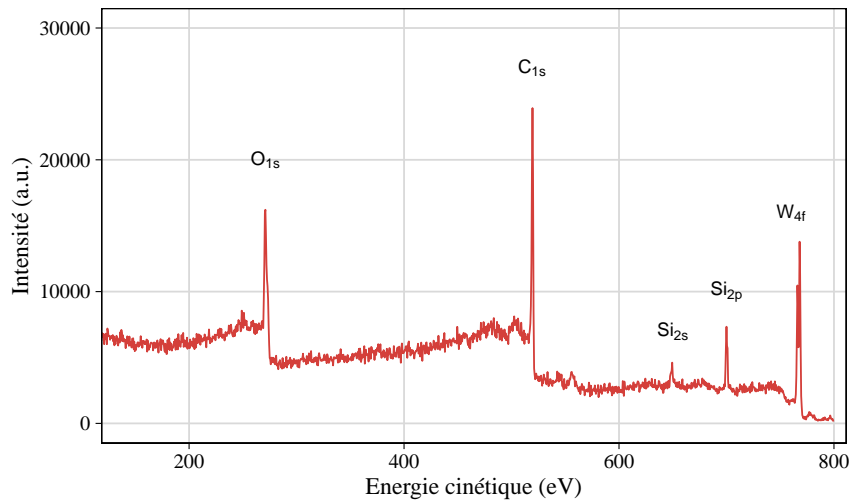


FIGURE 4.8 – Spectre général de l'échantillon de graphène sur structures WO_3 pour une excitation de 800 eV en l'absence de focalisation.

4.3.1 Mesures non-focalisées sur l'échantillon de graphène sur WO_3 structuré

Les spectres en l'absence de focalisation du faisceau incident ont été effectués sur l'échantillon de graphène sur WO_3 structuré pour différentes énergies de photon afin d'observer les différentes espèces présentes sur l'ensemble de la surface. La tâche d'éclairage – d'environ 1 mm de diamètre – étant plus grande que la structuration, les spectres effectués rendent compte à la fois du graphène sur silice et du graphène sur WO_3 . Ces mesures nous permettent ici d'observer les niveaux de cœur des différentes espèces présentes à la surface de l'échantillon et de rechercher la présence éventuelle de contaminations.

On notera qu'en présence du graphène, aucun effet de charge de l'échantillon n'a été observé. On supposera donc dans cette partie que l'échantillon est bien en contact électrique avec le spectromètre, l'évacuation des charges dues à la photoionisation étant assurée par le graphène.

4.3.1.1 Aperçu des espèces présentes sur l'échantillon : spectre général

Le spectre général figure 4.8 a été réalisé sur l'échantillon de graphène sur WO_3 structuré pour une énergie de photons incidents de 800 eV. L'acquisition du spectre a été effectuée en mode balayage pour une énergie de passage de 200 meV. Il montre différents pics correspondant aux espèces présentes sur l'échantillon : les pics $\text{O}1s$, $\text{Si}2s$ et $\text{Si}2p$ caractéristiques de l'oxygène et du silicium présents dans la silice, les pics $\text{W}4f$ du tungstène dans le WO_3 et le pic $\text{C}1s$ du carbone dans le graphène. Nous remarquons en particulier l'absence de résidus de fer pouvant provenir de la gravure du cuivre nécessaire à la croissance du graphène ainsi que l'absence de composés à base de fluor pouvant contaminer la surface au cours des différents procédés technologiques. L'absence de résidus de cuivre ne peut en revanche pas être vérifiée, le niveau de cœur du cuivre étant à une énergie de liaison supérieure à l'énergie de la source de photons. Si le spectre figure 4.8 indique une bonne propreté générale de la surface, les pics $\text{C}1s$ et $\text{W}4f$ seront analysés plus

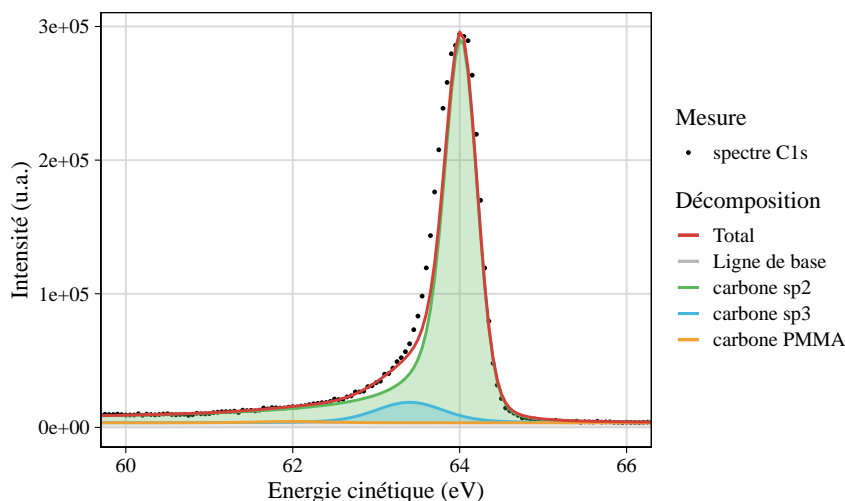


FIGURE 4.9 – Décomposition du spectre C1s de l'échantillon de graphène sur structures WO₃ pour une excitation de 350 eV en l'absence de focalisation.

finement dans la suite de manière à observer les types de liaisons carbone présentes sur la surface de l'échantillon et caractériser le WO₃.

4.3.1.2 Mesure des niveaux de cœur du carbone (C1s)

Le spectre du niveau de cœur C1s réalisé pour une énergie incidente de 350 eV est présenté figure 4.9. L'acquisition du spectre a été effectuée en mode balayage pour une énergie de passage de 20 meV. Afin d'analyser l'environnement chimique du carbone, une ligne de fond constante a d'abord été soustraite puis le spectre a été décomposé en plusieurs contributions.

La contribution attendue pour le graphène correspond au carbone sp². Cette contribution se traduit par la présence d'un pic asymétrique dû au caractère métallique du graphène [195]. Néanmoins la seule présence de cette composante ne permet pas, dans notre cas, d'expliquer le signal du côté des plus faibles énergies cinétiques. D'autres contributions correspondant à différents états du carbone attribués aux défauts et aux contaminations de surface doivent donc être isolées. Le transfert de graphène ayant été réalisé via une couche support de PMMA, les contributions correspondant aux atomes de carbone dans le PMMA ont été recherchées. Bien qu'une séparation précise de ces contributions demeure difficile, on observe une certaine contribution attribuée aux liaisons C-H, C-C et C-O du PMMA ainsi qu'une contribution associée au carbone sp³ [171].

Le pic du carbone sp² a été modélisé par une fonction de Doniach-Sunjic et les autres contributions par des fonctions Voigt, l'élargissement gaussien étant déterminé sur la composante sp². Les différents paramètres obtenus sont présentés dans le tableau 4.4 avec Γ l'élargissement lorentzien et σ l'élargissement gaussien. La fonction de Doniach-Sunjic ayant une intégrale infinie du fait de son asymétrie, sa surface est ici prise comme étant celle de la fonction Voigt associée aux mêmes paramètres d'intensité et de largeur. L'intégrale totale est par ailleurs prise comme

TABLE 4.4 – Caractéristiques des composantes du pic C1s mesuré sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré sans focalisation du faisceau incident.

Composante	E_K (eV)	Γ (eV)	σ (eV)	Intégrale (%)
Carbone sp2	64,0	0,17		94,8
Carbone sp3	63,4	sp2-0,6	0,15	4,9
Carbone PMMA	62,0	sp2-2,0	0,17	0,3
Total			0,34	

étant la somme des trois composantes. Du fait de ce calcul de l'intégrale du pic, la contribution du carbone sp2 à l'aire du pic C1s est sous-estimée. De manière générale, le profil de la contribution sp2 ne permet pas d'obtenir une quantification précise des différents types de carbone présents à la surface de l'échantillon. Les intégrales sont donc calculées ici afin d'obtenir une analyse qualitative permettant de comparer les différents spectres C1s réalisés sur l'échantillon.

La figure 4.9 montre que la modélisation du pic C1s, malgré les trois composantes prises en compte, n'est pas idéale. En particulier la pente à mi-hauteur du côté des grandes énergies cinétique n'est pas parfaitement adaptée et la largeur du pic notamment du côté des faibles énergies cinétiques n'est pas bien modélisée. Ces divergences montrent que la modélisation de la composante sp2 n'est ici pas adéquate. Cela peut être attribué à l'effet de la structuration sur l'énergie des pics, induisant un élargissement associé à un décalage des niveaux d'énergies entre le graphène/SiO₂ et le graphène/WO₃. La modélisation de la composante sp2 pour ces mesures moyennées sur la surface globale de l'échantillon – incluant des zones où le graphène est en contact, alternativement, avec le SiO₂, ou le WO₃ – nécessite donc deux fonctions de Doniach-Sunjic. Cet effet sera notamment mis en évidence dans l'analyse des mesures résolues spatialement.

La décomposition du pic C1s montre par ailleurs la présence de liaisons carbone attribuée à des résidus de PMMA qui n'ont pas été dissous par l'acétone ni dégradés au cours des recuits. Cette contribution (notée carbone PMMA sur la figure) reste très peu intense et contribue à moins de 1% de la surface totale du pic C1s. Néanmoins leur répartition sur la surface de l'échantillon n'est pas nécessairement homogène, ces résidus peuvent être localisés (voir section 4.3.2). La décomposition du pic C1s montre également la présence d'une composante sp3 qui peut être attribuée au carbone amorphe accumulé à la surface de l'échantillon au cours des recuits sous vide : les composés non volatiles issus de la dégradation thermique des résidus de polymère ont en effet tendance à s'accumuler à la surface en l'absence d'espèces réactives dans l'environnement pendant le recuit. La présence de carbone amorphe se traduit sur le niveau C1s par une somme de contributions sp3 et sp2. Ainsi, si la composante sp2 représente bien la plus grande contribution au pic C1s – plus de 97% –, cette composante ne peut pas être attribuée uniquement au graphène, une certaine intensité pouvant être attribuée au carbone amorphe

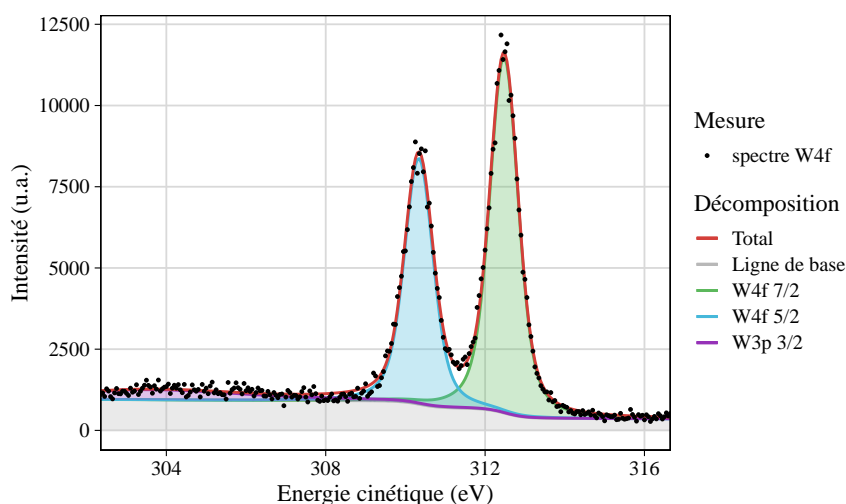


FIGURE 4.10 – Décomposition du spectre W4f de l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré pour une excitation de 350 eV en l'absence de focalisation.

[172]. Néanmoins, la faible contribution du carbone sp³ – moins de 2% – suggère une faible quantité de carbone amorphe et donc un pic C1s principalement lié au graphène.

4.3.1.3 Mesure des niveaux de cœur du tungstène (W4f)

Les mesures réalisées à 350 eV ont également permis d'analyser les niveaux de cœur du tungstène dans le WO₃. La figure 4.10 montre le spectre W4f obtenu sur l'échantillon de graphène sur structures de WO₃. L'acquisition du spectre a été effectuée en mode balayage pour une énergie de passage de 50 meV.

Le spectre est principalement constitué d'un doublet de pics dû à la structure fine du tungstène : les niveaux électroniques 4f_{5/2} et 4f_{7/2} ont des énergies différentes. Les pics associés à ces niveaux sont modélisés à l'aide de fonctions Voigt convoluées avec une gaussienne, le fond continu étant soustrait à l'aide d'une fonction de Shirley. On obtient alors les paramètres présentés dans le tableau 4.5 avec E_K l'énergie cinétique de la composante, Γ son élargissement lorentzien et σ l'élargissement gaussien de l'ensemble des composantes. En particulier, la séparation des pics 4f_{5/2} et 4f_{7/2} est ici de 2,1 eV, ce qui est attendu pour le WO₃ [196]. Une autre composante plus large et d'intensité plus faible, visible sur le spectre à 304 eV pourrait être attribuée à l'orbitale 5p_{3/2} du tungstène. La largeur du pic paraît néanmoins trop grande et l'énergie cinétique devrait être plus élevée. Nous ne pouvons donc pas conclure sur la nature de cette contribution. Enfin, la largeur des pics 4f_{5/2} et 4f_{7/2} semble confirmer la présence d'un seul état d'oxydation du tungstène [197].

4.3.1.4 Calibration des énergies de liaison

Les états électroniques associés aux bandes de valence des matériaux sondés – graphène et silice ou WO₃ – ont finalement été observés pour une énergie des photons incidents $h\nu = 100$ eV. Le

TABLE 4.5 – Paramètres des composantes du spectre W4f mesuré sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré sans focalisation du faisceau incident.

Composante	E_K (eV)		Γ (eV)	σ (eV)
W4f _{7/2}	312,5		0,2	
W4f _{5/2}	310,3	4f _{7/2} -2,1	0,2	
W5p _{3/2}	303,7	5p _{3/2} -8,7	2,9	
Total				0,3

changement d'énergie d'excitation a été motivé par la recherche de bandes électroniques sur les mesures résolues en angle. Toutefois si la rugosité des échantillons n'a pas permis d'obtenir ces informations, l'observation de la bande de valence peut ici servir à repérer le niveau de Fermi afin de calibrer les énergies de liaison.

Comme montré dans la section 3.1.3 dans le cas d'un échantillon en contact électrique avec le spectromètre – ce qui semble bien être vérifié pour l'échantillon avec graphène – la position du niveau de Fermi est imposé par le spectromètre. Par ailleurs dans le cas d'un échantillon conducteur, le niveau de Fermi peut être repéré sur les spectres de photoémission à partir de l'énergie cinétique maximale des photoélectrons, notée E_K^{\max} , correspondant à la coupure de la bande de valence. Le travail de sortie du spectromètre peut ensuite être calculé comme étant $\phi_s = h\nu - E_K^{\max}$ et permet finalement de calculer les énergies de liaison à partir des énergies cinétiques mesurées pour les photoélectrons.

Dans le cas d'un graphène parfait, les photoélectrons issus du niveau de Fermi – au voisinage des points K et K' de la zone de Brillouin – sont émis avec une certaine incidence imposée par la conservation de la composante tangentielle de l'impulsion. Pour une excitation incidente de 100 eV, l'angle d'émission est d'environ 15° par rapport à la normale de l'échantillon, soit un angle supérieur aux angles collectés par l'analyseur de la ligne ANTARES ($\leq 12^\circ$). Des mesures ont donc été faites pour deux orientations de l'échantillon, en incidence normale et à -15° .

La figure 4.11 montre les spectres de la bande de valence du graphène sur WO₃ structuré en incidence normale et à -15° pour une excitation à 100 eV et une acquisition en mode balayage. On peut observer que l'intensité des photoélectrons issus de la bande de valence dépend de l'angle de l'échantillon : les photoélectrons sont émis avec une certaine dépendance angulaire. Néanmoins, l'énergie cinétique de coupure est similaire pour les deux mesures et on obtient $E_K^{\max} = 96,4$ eV, soit le travail de sortie du spectromètre $\phi_s = 3,6$ eV.

Bien que la structure de bandes d'une monocouche 2D de graphène idéale ne permette pas la détection de photoélectrons issus de la surface de Fermi en incidence normale, une certaine quantité de ces photoélectrons peut dans le cas de notre échantillon être collectée. Cela est *a priori* causé par la rugosité de surface : le graphène n'étant pas strictement plan, la dépendance angulaire de la photoémission est moins marquée du fait de la multitude d'orientations locales

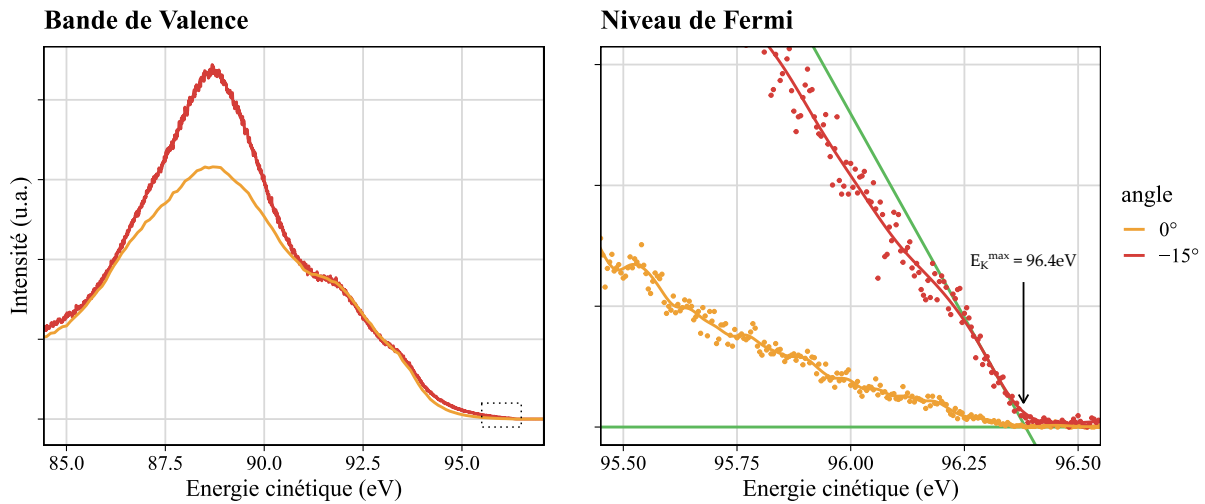


FIGURE 4.11 – Spectre de la bande de valence de l'échantillon de graphène sur structures WO₃ pour une excitation de 100 eV et grossissement autour de l'énergie de coupure des photoélectrons.

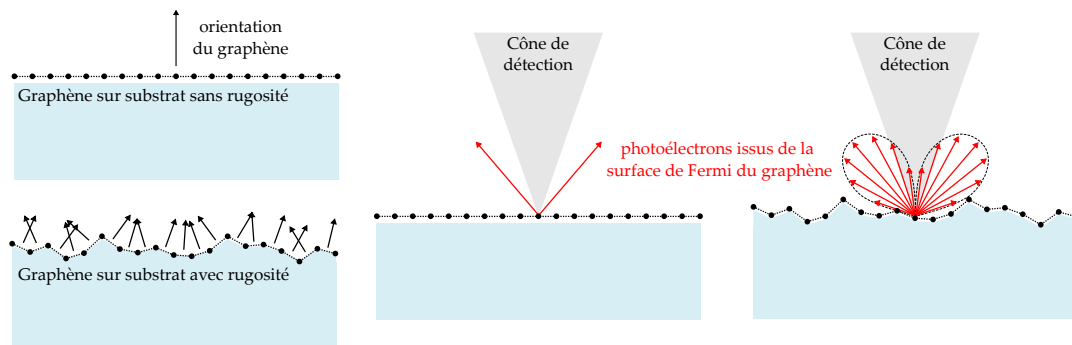


FIGURE 4.12 – Illustration de l'effet de la rugosité du substrat sur la dépendance angulaire de la photoémission dans le graphène.

du feuillet. Cet effet est illustré sur la figure 4.12 en considérant les photoélectrons issus du niveau de Fermi du graphène.

Cette mesure de ϕ_s nous permet finalement d'obtenir l'énergie de liaison des photoélectrons pour les spectres obtenus avec une excitation incidente de 100 eV, soit pour la bande de valence des matériaux sondés ainsi que les niveaux de cœur du tungstène. Ces derniers peuvent ensuite être utilisés pour calibrer l'énergie de liaison sur les spectres réalisés aux différentes énergies d'excitation.

Comme exposé dans la section 3.1.3 du chapitre 3 pour le cas général, l'énergie de liaison des photoélectrons E_B est donnée pour les mesures effectuées à 100 eV par la relation :

$$E_B = 100 - E_K - \phi_s^{100} \quad (4.4)$$

avec E_K l'énergie cinétique du photoélectron et $\phi_s^{100} = 3,6$ eV le travail du sortie du spectromètre mesuré pour une excitation de 100 eV. Dans le cas des autres énergies d'excitation, la quantité ϕ_s

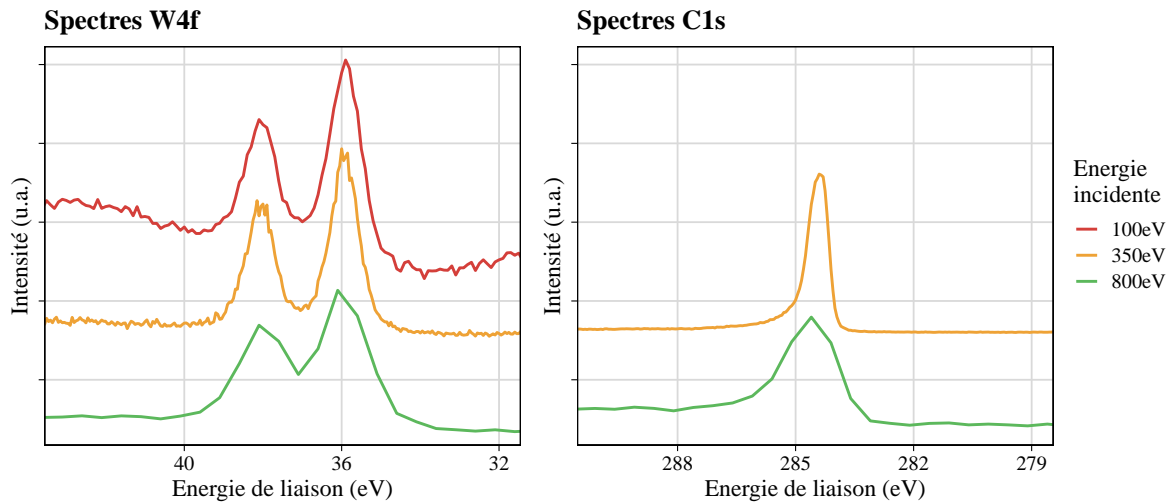


FIGURE 4.13 – Spectres W4f et C1s réalisés sur l'échantillon de graphène sur WO_3 mesurés pour différentes énergies d'excitation. Les énergies de liaisons sont calibrées sur la coupure de la bande de valence mesurée à 100 eV et les pics W4f pour les autres énergies.

n'est pas connue. Les niveaux W4f sont donc utilisés comme référence pour calibrer les énergies de liaisons.

La figure 4.13 montre les spectres W4f et C1s de l'échantillon de graphène sur WO_3 réalisés aux différentes énergies d'excitation avec la calibration des énergies de liaison sur les niveaux W4f mesurés à 100 eV. Cette calibration permet également d'obtenir un bon accord sur l'énergie des niveaux C1s mesurés à 350 eV et 800 eV, ce qui semble confirmer l'absence d'accumulation de charges à la surface de l'échantillon au cours de l'acquisition des spectres.

La faible résolution de la mesure à 800 eV induit des largeurs de pic plus grandes que pour les autres énergies. Néanmoins, la largeur des niveaux W4f est identique pour les mesures réalisées à 100 eV et 350 eV ce qui semble confirmer une oxydation homogène de la couche de WO_3 . Finalement, les énergies de liaison pour les différents niveaux de cœur sont présentées dans le tableau 4.6.

Les valeurs présentées ici permettent premièrement de vérifier que les niveaux W4f et Si2p observés sur nos échantillons sont bien caractéristiques du WO_3 et du SiO_2 respectivement, les énergies de liaison correspondant bien à celles attendues pour ces matériaux [198]. Ensuite, à défaut de pouvoir mesurer le dopage du graphène du fait de l'imprécision sur les énergies de liaison, on vérifie ici que la composante sp^2 est à une énergie inférieure à celle d'un graphène intrinsèque pour lequel l'énergie de liaison attendue est de 284,5 eV [199]. Le dopage du graphène semble donc bien de type p . L'énergie de liaison de 284,4 eV indique néanmoins un faible dopage $\mu \approx 0,1$ eV contre une valeur moyennée variant de 0,4 eV attendue sur WO_3 à environ 0,3 eV sur silice. L'hypothèse d'un dopage inférieur à 1 eV est néanmoins vérifiée, la modélisation du graphène avec une dispersion électronique linéaire est donc bien valable.

TABLE 4.6 – Energie cinétique des photoélectrons associés aux niveaux de cœur pour les différentes excitations et énergies de liaisons associées.

Niveaux	E_K (eV)			E_B (eV)
	$h\nu = 800$ eV	$h\nu = 350$ eV	$h\nu = 100$ eV	
O1s	270,5 ± 0,5			533,6 ± 0,6
C1s (sp2)	519,5 ± 0,5	64 ± 0,05		284,4 ± 0,15
C1s sp3		63,4 ± 0,05		285 ± 0,15
C1s PMMA		62 ± 0,05		286,4 ± 0,15
Si2s	649,5 ± 0,5	193,45 ± 0,05		154,95 ± 0,15
Si2p	700 ± 0,5	244,4 ± 0,05		104 ± 0,15
W4f _{5/2}	766 ± 0,5	310,3 ± 0,05	58,3 ± 0,1	38,1 ± 0,15
W4f _{7/2}	768 ± 0,5	312,5 ± 0,05	60,5 ± 0,1	35,9 ± 0,15
E_K^{\max}	804,1 ± 0,5	348,4 ± 0,05	96,4 ± 0,1	0

Une estimation plus précise du dopage du graphène à partir de l'acquisition des niveaux de cœur du carbone nécessiterait de comparer, dans les mêmes conditions expérimentales, les mesures présentées ici à celles effectuées sur une référence de graphène intrinsèque. A défaut, toutefois, d'obtenir une valeur absolue du dopage du graphène, suffisamment précise pour mettre en évidence un dopage plus élevé avec la structuration de WO₃, l'acquisition de spectres résolus spatialement peut nous permettre d'obtenir une mesure relative plus précise. L'acquisition distincte de spectres effectués sur graphène/WO₃ et graphène/SiO₂, au sein d'un même échantillon, garantit en effet des conditions expérimentales comparables nous permettant de mettre en évidence l'effet du WO₃ sur le graphène comparativement à la silice. Ces mesures font l'objet de la section suivante.

4.3.2 Spectroscopie de photoélectrons résolue spatialement sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré

Des mesures avec focalisation du faisceau incident ont été réalisées afin de résoudre spatialement les spectres de photoélectrons sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré et étudier ainsi l'impact relatif du substrat sur les propriétés du graphène. Nous avons ainsi pu effectuer des mesures sur les niveaux de cœur, la bande de valence et le signal d'électrons secondaires en des points localisés de l'échantillon dans le but d'observer la dépendance des différents niveaux d'énergie avec le matériau en dessous du graphène. Le seuil de photoémission – associé à la coupure du signal d'électrons secondaires présentée dans la section 3.1.3 – est ici observé afin de mettre en évidence une variation du travail de sortie du graphène entre les zones SiO₂ et WO₃.

L'équipement de la ligne ANTARES ne permettant pas la focalisation à des énergies de photons

élevées, nous sommes ici limités à l'observation des niveaux de cœur C1s et W4f, de la bande de valence et du seuil de photoémission. Ces mesures ont également été effectuées sur l'échantillon référence de structures de WO₃ sans graphène (voir annexe F). Néanmoins l'importante accumulation de charges au cours des acquisitions empêche une bonne comparaison avec l'échantillon de graphène.

De la même manière que pour les mesures non focalisées, aucun effet de charge de l'échantillon de graphène sur structures WO₃ n'a été observé. En particulier, les mesures effectuées sur la bande de valence (présentées en annexe F) ont montré pour cet échantillon que la position du niveau de Fermi est très stable et donc que le contact électrique avec le spectromètre est bien assuré.

4.3.2.1 Dépendance spatiale des niveaux de cœur du carbone (C1s)

Les acquisitions de spectres ont été effectuées avec un balayage du faisceau incident (linescan) perpendiculairement à la structuration du substrat – soit selon l'axe x représenté sur la figure 4.5 – à une énergie d'excitation de 350 eV. La structuration de WO₃ est ici repérée à l'aide des niveaux W4f et la manière dont la signature du graphène (niveau C1s) est affectée par le matériau supportant le graphène est ensuite analysée.

La figure 4.14 montre la cartographie obtenue au voisinage spectral du pic C1s réalisée sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré pour les différentes périodes de structuration, ainsi que les spectres intégrés, spatialement, sur les stries de SiO₂ et de WO₃ pour ces différentes périodes. Les balayages ont été effectués de manière à obtenir vingt spectres par période. L'intégration spatiale sur SiO₂ et WO₃ est quant à elle effectuée de manière à exclure l'interface entre les deux zones, soit sur 6 spectres pour les périodes de 200 μm et 40 μm , sur 5 spectres pour la période de 20 μm et 3 spectres pour la période de 10 μm .

On observe pour chaque cartographie un déplacement du pic C1s en traversant la zone structurée, plus ou moins marqué selon la période. Sur la période de 200 μm le déplacement du pic C1s apparaît abrupte, distinguant clairement le graphène sur WO₃ et le graphène sur SiO₂. Sur les périodes de 40 μm et 20 μm , le déplacement semble plus continu mais permet toujours de distinguer la jonction entre les deux matériaux support. Sur la période de 10 μm en revanche, les variations de la position du pic C1s sont moins visibles et l'interface entre les deux matériaux support semble plus difficile à repérer. Néanmoins pour l'ensemble des périodes, les spectres intégrés spatialement sur SiO₂ et WO₃ – excluant les points proches de l'interface – montrent tous un décalage du spectre selon le matériau support de l'ordre de 0,1 eV.

La variation continue de l'énergie du pic C1s à l'interface entre SiO₂ et WO₃, telle que mesurée pour les faibles périodes, peut être due à la largeur de la tâche de focalisation ainsi qu'à la diffusion latérale des charges dans le graphène. Dans le premier cas, la résolution spatiale est

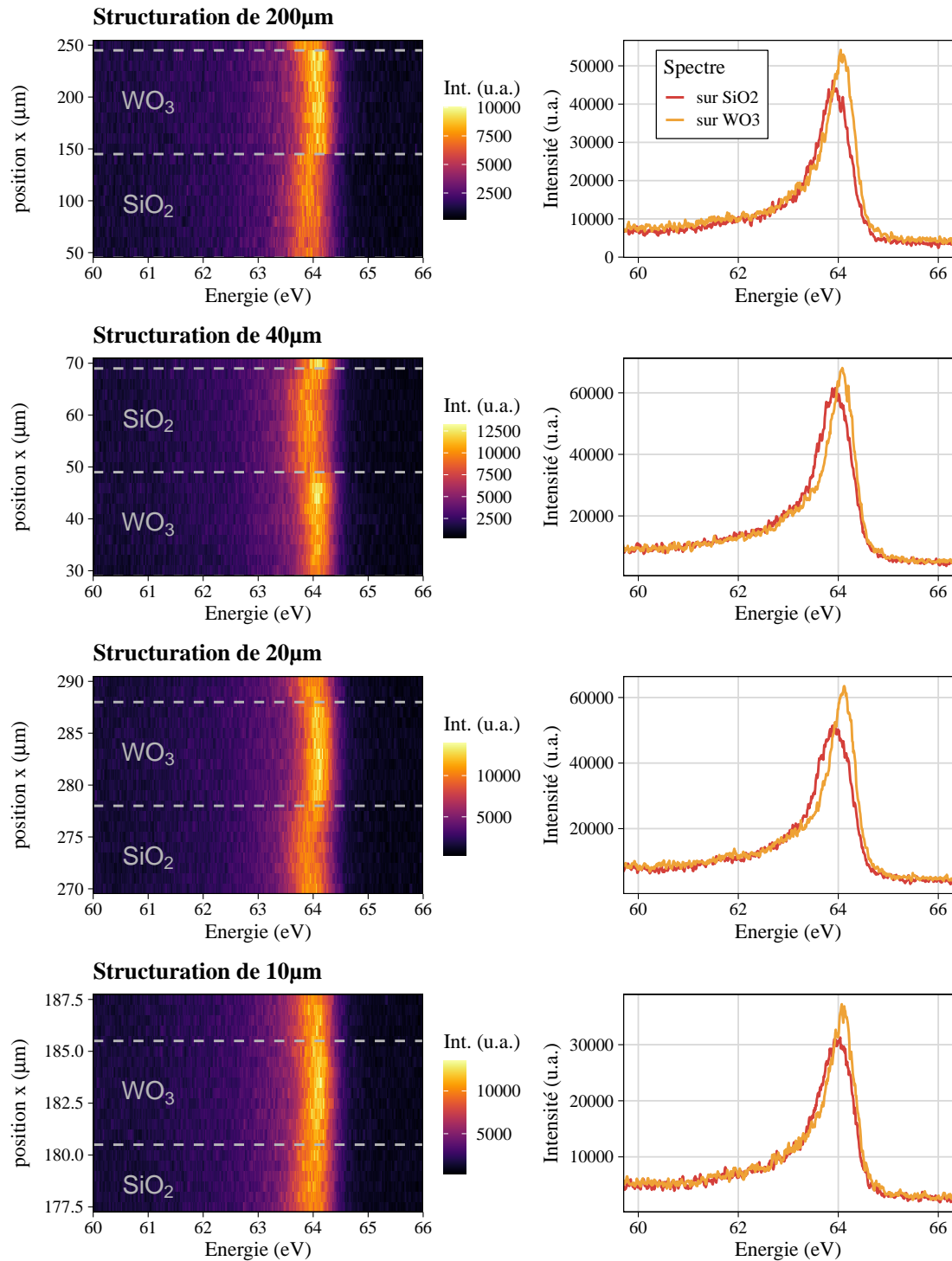


FIGURE 4.14 – Cartographie des spectres C1s à 350 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO₃ et spectres C1s intégrés spatialement sur SiO₂ et WO₃ pour les différentes périodes de structuration.

limitée par la focalisation, la cartographie étant convoluée par le profil d'intensité de la sonde. Le déplacement continu du pic C1s ne serait alors pas dû à une variation continue des niveaux d'énergie mais à la distribution des photons incidents. Dans le second cas, dans l'hypothèse d'une différence de dopage entre le graphène sur WO_3 et sur SiO_2 , une certaine quantité de porteurs pourrait diffuser latéralement dans le graphène afin de compenser la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi. Il y aurait donc création d'une zone de charge d'espace à l'interface entre les deux zones de dopage, celle-ci induisant une certaine variation spatiale des niveaux d'énergie.

En pratique, les deux phénomènes sont présents. Toutefois, les cartographies effectuées sur la zone W4f semblent montrer que la résolution spatiale de nos mesures est principalement limitée par la focalisation. On estime la largeur du faisceau à environ $2\ \mu\text{m}$, d'après la cartographie sur la structuration de $10\ \mu\text{m}$ de période, et on considérera que ce phénomène est prépondérant sur la diffusion.

La déconvolution des spectres C1s extraits des balayages est présentée figure 4.15 en fonction de la période de la structuration et du matériau supportant le graphène. De la même manière que pour le spectre C1s général, la décomposition est ici effectuée en séparant les composantes sp^2 , sp^3 et une composante liée aux résidus de polymère associées aux liaisons C-H, C-C et C-O du PMMA. La ligne de base est d'abord soustraite à l'aide d'une constante.

Comparés au spectre C1s en l'absence de focalisation présenté figure 4.9, les spectres résolus spatialement permettent d'obtenir une meilleure séparation des différentes composantes. En particulier, la modélisation de la composante sp^2 à l'aide d'une fonction de Doniach-Sunjc paraît ici suffisante avec notamment une pente à mi-hauteur du côté des grandes énergies cinétiques bien adaptée. Les spectres présentés ici montrent un décalage global du pic C1s selon le matériau support à l'origine de l'élargissement observé sur le spectre sans focalisation.

Les spectres C1s résolus spatialement montrent une plus grande proportion de carbone sp^3 que dans le cas de la mesure sans focalisation. Cette différence peut d'une part être due à une moins bonne déconvolution sur le spectre général, causé par l'élargissement du pic C1s causé par la structuration. De la même manière, une plus grande proportion de carbone sp^3 semble être observée sur les spectres réalisés sur WO_3 par rapport aux spectres sur SiO_2 , alors que l'élargissement – de type gaussien – semble plus important dans le dernier cas. On obtiendrait donc une meilleure résolution énergétique des niveaux C1s avec focalisation du faisceau incident, ainsi qu'une meilleure résolution sur WO_3 . D'autre part, l'incidence des photons étant plus importante dans le cas d'un faisceau focalisé, la profondeur sondée en photoémission est plus faible. On peut alors obtenir une plus grande sensibilité à "l'extrême surface" de l'échantillon et donc, une contribution des espèces adsorbées sur le graphène exaltée. Toutefois, si une certaine variation, d'un point à l'autre de l'échantillon, est observée dans la proportion des différentes composantes, la composante principale du pic C1s reste celle associée au carbone sp^2 et peut être attribuée au graphène.

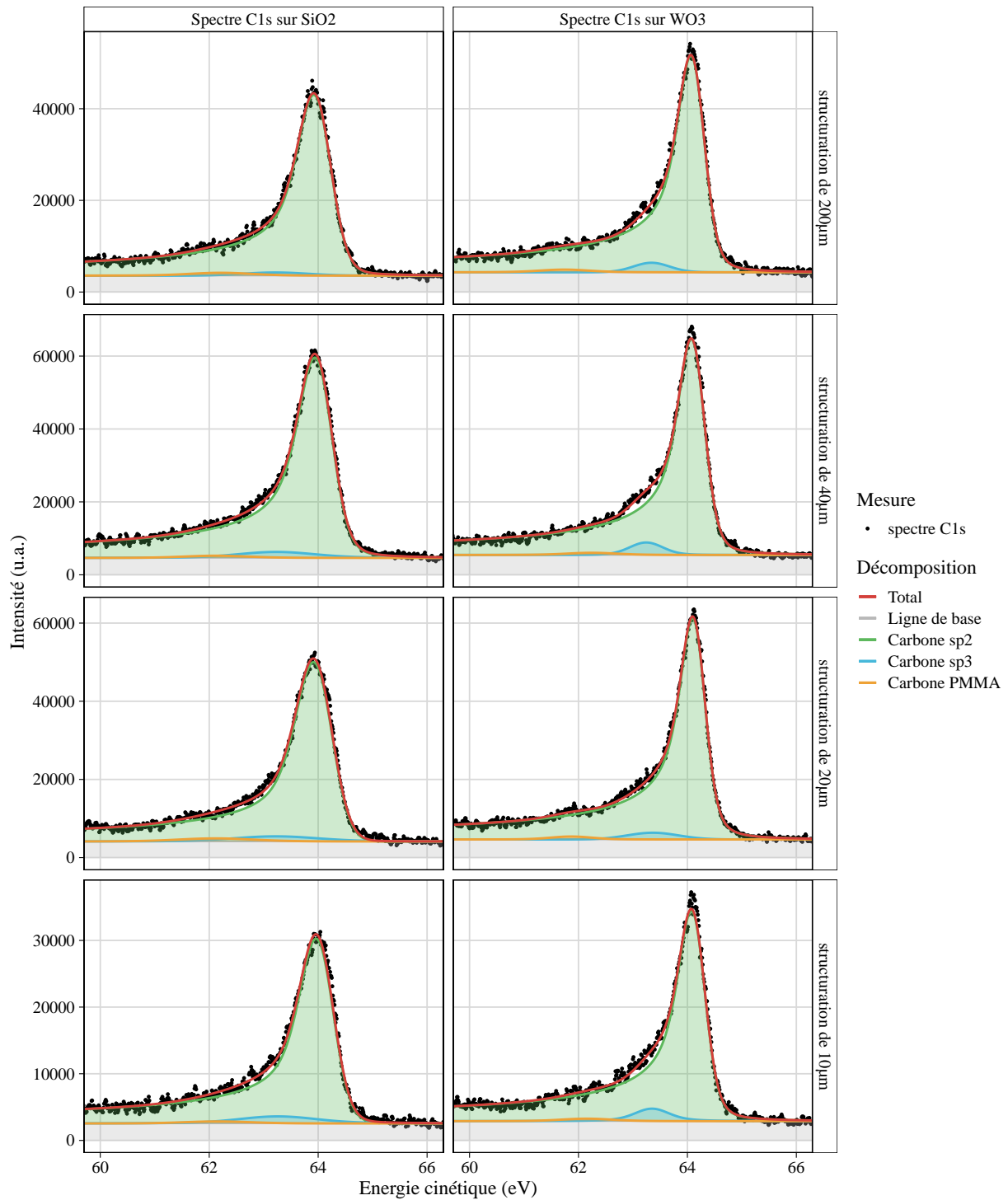


FIGURE 4.15 – Décomposition des spectres C1s intégrés sur SiO₂ et WO₃ réalisés à 350 eV pour différentes périodes de structuration.

TABLE 4.7 – Caractéristiques des composantes du pic C1s du graphène sur SiO₂ et sur WO₃, moyennées sur les différentes périodes, tirées de la déconvolution des spectres avec focalisation du faisceau incident à 350 eV.

Paramètre	Sur SiO ₂	Sur WO ₃
E_{sp2} (eV)	64,0 ± 0,02	64,1 ± 0,01
Γ_{sp2} (eV)	0,115 ± 0,1	0,262 ± 0,03
$asym_{sp2}$	0,236 ± 0,02	0,252 ± 0
S_{sp2} (%)	95,2 ± 1,42	96,2 ± 0,62
E_{sp3} (eV)	63,2 ± 0,02	63,3 ± 0,06
Γ_{sp3} (eV)	0,178 ± 0,12	0,065 ± 0,08
S_{sp3} (%)	3,37 ± 1,4	2,83 ± 0,62
E_{PMMA} (eV)	62,2 ± 0,04	62,0 ± 0,24
Γ_{PMMA} (eV)	0,162 ± 0,02	0,16 ± 0,04
S_{PMMA} (%)	1,4 ± 0,46	0,953 ± 0,11
σ (eV)	0,575 ± 0,04	0,361 ± 0,05

La moyenne des paramètres tirés de la déconvolution des pics C1s sur SiO₂ et WO₃, sur les différentes périodes de structuration, ainsi que leur déviation standard sont présentées tableau 4.7. Nous obtenons, pour chaque composante, l'énergie du pic (E), sa largeur lorentzienne (Γ), son élargissement gaussien (σ), sa surface (S) en pourcentage de la surface totale du pic C1s ainsi que le paramètre d'asymétrie pour la composante sp2. La surface de la composante sp2 est prise comme étant celle de la fonction Voigt associée aux mêmes paramètres d'intensité et de largeur, la surface totale étant prise comme la somme des surfaces de chaque composante.

L'élargissement gaussien obtenu pour les spectres réalisés sur SiO₂ apparaît plus élevé que sur WO₃. Cet élargissement peut être attribué aux inhomogénéités de la densité de charge dans le graphène induites par le SiO₂. Certains défauts de surface et impuretés de la silice, en particulier les liaisons oxygène pendants [165], induisent localement un dopage électrostatique du graphène. Ces défauts, à l'origine du dopage p du graphène sur SiO₂, induisent des variations spatiales de la densité de charge et donc du niveau de Fermi dans le graphène [200], provoquant un élargissement inhomogène des niveaux d'énergie. On peut en particulier noter que la déconvolution des composantes du pic C1s sur SiO₂ est plus difficile du fait du lissage induit par l'élargissement gaussien plus grand.

On obtient finalement un décalage moyen en énergie du pic C1s sur WO₃ par rapport au pic C1s sur SiO₂ de $0,13 \pm 0,10$ eV. La moyenne, ici effectuée sur les trois composantes, présente une déviation standard importante qui peut être attribuée à l'incertitude élevée sur l'énergie du pic associé aux résidus de PMMA. En ne considérant que le pic sp2, associé plus spécifiquement au graphène, on obtient un décalage entre les zones SiO₂ et WO₃ de $0,12 \pm 0,02$ eV. Ce décalage

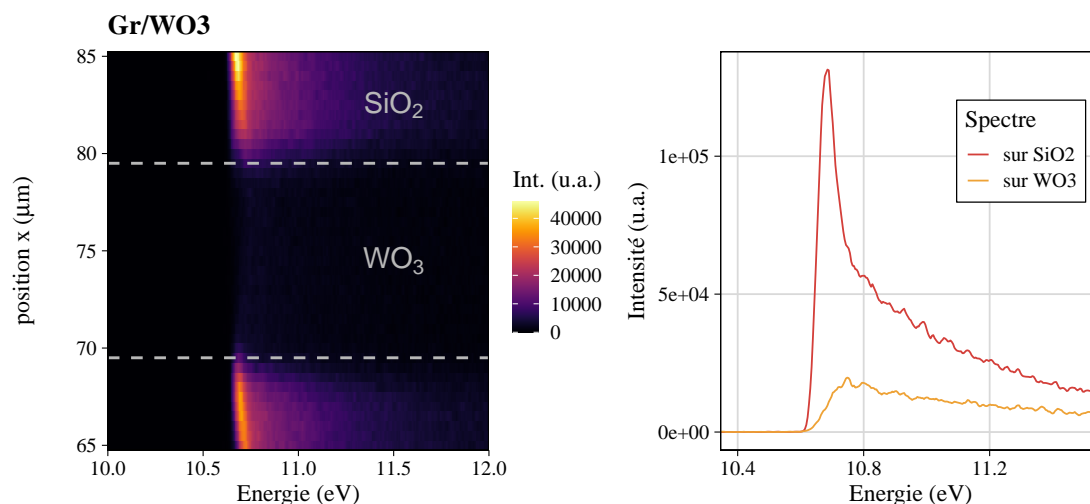


FIGURE 4.16 – Cartographie des spectres au voisinage du seuil de photoémission réalisée à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO_3 et intégration spatiale des spectres sur WO_3 et sur SiO_2 .

en énergie n'est alors pas associé à un changement d'environnement chimique, la composante d'intérêt étant bien dans les deux cas celle du carbone sp^2 , et peut être attribué à un dopage de type p plus élevé dans le graphène sur WO_3 comparé au graphène sur SiO_2 . Ces mesures permettent donc une première observation de modulation spatiale du potentiel chimique du graphène, associé à un transfert de charges avec le WO_3 . Nous cherchons à présent à vérifier que ce décalage est bien dû à une variation du dopage du graphène en observant la variation spatiale du travail de sortie du graphène.

4.3.2.2 Dépendance spatiale du seuil de photoémission

Comme exposé dans la section 3.1.3 du chapitre 3, le travail de sortie des matériaux à la surface d'un échantillon peut être évalué en spectroscopie de photoémission par la mesure de l'énergie de coupure du signal d'électrons secondaires, soit le seuil de photoémission.

Dans ce but, le fond continu des électrons secondaires a été observé sur l'échantillon de graphène sur structures WO_3 avec focalisation du faisceau incident à 220 eV et une tension de -10 V appliquée sur le porte-échantillon. Les mêmes mesures effectuées sur l'échantillon référence sans graphène sont présentées en annexe F. La tension appliquée permet ici de décaler le spectre des photoélectrons issus de l'échantillon vers les plus hautes énergies cinétiques – les photoélectrons étant accélérés par la différence de potentiel entre l'échantillon et le spectromètre – afin de séparer le signal des photoélectrons issus de l'échantillon par rapport au bruit électronique du spectromètre (section 3.1.3).

La figure 4.16 montre les balayages réalisés autour de la coupure du signal d'électrons secondaires sur une structuration de $20 \mu\text{m}$ de période de l'échantillon de graphène sur WO_3 structuré. Les spectres sont ici effectués avec l'énergie de l'analyseur fixée.

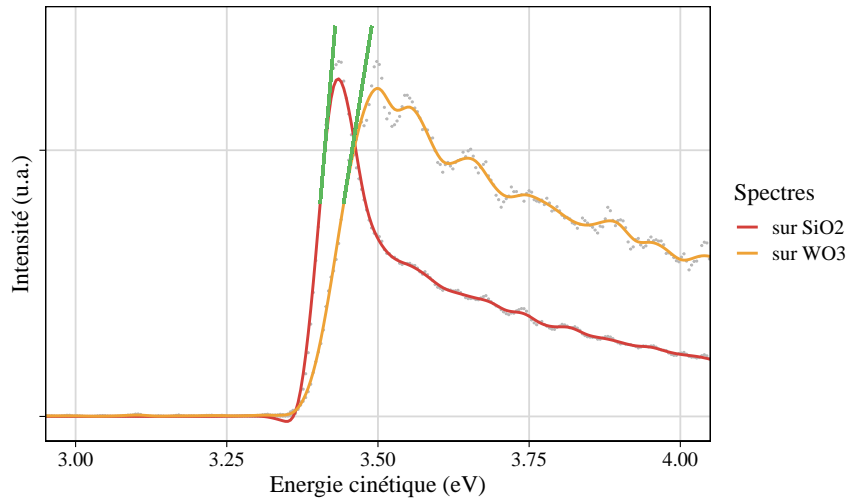


FIGURE 4.17 – Spectres du seuil de photoémission réalisés avec focalisation du faisceau à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO₃ avec une tension appliquée sur l'échantillon de -10 V. Les énergies de coupure sont marquées par les tangentes vertes.

Les spectres montrent d'abord une grande différence d'intensité selon le matériau observé. En particulier le signal provenant du WO₃ est faible comparé à la silice, le bruit est donc plus important. Nous cherchons néanmoins à mesurer l'énergie de coupure du signal d'électrons secondaires afin de déduire le travail de sortie des matériaux en surface de l'échantillon, soit le travail de sortie du graphène. Celui-ci peut en effet être obtenu à l'aide de l'équation suivante [201] :

$$\phi = h\nu + E_K^{\min} - E_K^{\max} \quad (4.5)$$

avec ϕ le travail de sortie du matériau, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, E_K^{\min} l'énergie de coupure des électrons secondaires et E_K^{\max} l'énergie cinétique de coupure de la bande de valence, correspondant au niveau de Fermi. Dans notre cas, E_K^{\max} n'a pas été mesuré avec la tension appliquée sur l'échantillon. Nous pouvons malgré tout estimer le décalage en énergie lié à cette tension comme étant de 10 eV, soit le décalage causé par une tension nominale de -10 V. E_K^{\max} sera donc considéré comme étant la valeur calculée pour les mesures à 200 eV sur les niveaux W4f (annexe F) augmentée de 10 eV, soit $E_K^{\max} = 227,25$ eV. Néanmoins, à défaut d'obtenir une valeur absolue précise du travail de sortie, l'objectif est principalement de montrer une différence entre les zones SiO₂ et WO₃.

La figure 4.17 montre les spectres de la coupure du signal d'électrons secondaires tirés des balayages et intégrés sur SiO₂ et WO₃ pour l'échantillon de graphène sur structures WO₃. Les spectres sont ici normalisés par le maximum d'intensité. D'autre part, les énergies cinétiques ont été corrigées du travail de sortie du spectromètre - $\phi_s = 2,75$ eV - ainsi que du décalage induit par la tension - supposée égale à -10 V- appliquée à l'échantillon.

Le travail de sortie mesuré pour le graphène est ici d'environ 3,5 eV. Comparée aux valeurs

attendues, présentées dans la section 4.1, de 4,4 eV pour un graphène intrinsèque et de 4,8 eV pour le graphène sur WO₃, la valeur rapportée ici semble largement sous-estimée, probablement du fait de l'hypothèse sur le décalage en énergie induit par la tension appliquée sur l'échantillon. Ces mesures nous permettent néanmoins d'observer deux énergies de coupure distinctes sur SiO₂ et sur WO₃, avec une différence d'énergie d'environ 0,1 eV. Le travail de sortie du graphène apparaît donc plus grand sur WO₃ que sur SiO₂, ce qui confirme l'origine du décalage des niveaux C1s lié au dopage du graphène.

A défaut d'obtenir une mesure absolue fiable sur le travail de sortie du graphène, l'observation de la coupure du fond continu d'électrons secondaires nous permet ici de mettre en évidence une modulation spatiale de son potentiel chimique en accord avec les mesures résolues spatialement effectuées sur les niveaux de cœur du carbone.

4.3.3 Conclusion sur la photoémission

Les mesures effectuées en photoémission ont permis de mettre en évidence un décalage des niveaux C1s entre le graphène sur SiO₂ et le graphène sur WO₃ de l'ordre de 0,1 eV. L'observation d'un décalage similaire sur l'énergie de coupure des électrons secondaires suggère bien une différence de dopage dans le graphène en fonction du matériau support. La recherche des différentes espèces chimiques présentes à la surface des échantillons ainsi que la décomposition des niveaux C1s indiquent que cette différence de dopage n'est pas induite chimiquement et semblent confirmer le caractère électrostatique du transfert de charges.

Néanmoins, l'estimation des différentes grandeurs caractéristiques du transfert de charges reste imprécise. En particulier, le protocole expérimental appliqué ici ne permet pas de mesurer directement les travaux de sortie et les niveaux d'énergie observés sur l'échantillon référence sont affectés par une certaine accumulation de charges difficile à quantifier. La comparaison entre les échantillons avec et sans graphène, présentée en annexe F, s'avère finalement limitée.

Enfin, la photoémission ne nous permet pas de mesurer le dopage absolu du graphène, seule une différence entre le graphène/SiO₂ et le graphène/WO₃ est observée. Or le graphène étant également dopé par la silice, nous ne disposons pas de référence pour les niveaux d'énergie d'un graphène intrinsèque. D'autres techniques de caractérisation peuvent cependant être utilisées et nous chercherons, dans la suite, à confirmer cette grandeur à l'aide de la spectroscopie Raman.

4.4 Spectroscopie Raman sur l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré

À l'issue des caractérisations réalisées en photoémission, l'échantillon de graphène transféré sur structures WO₃ sur substrat SiO₂(90 nm)/Si a été étudié en spectroscopie Raman. Les mesures ont été effectuées dans un microscope confocal Raman (Renishaw inVia Qontor) avec une excitation

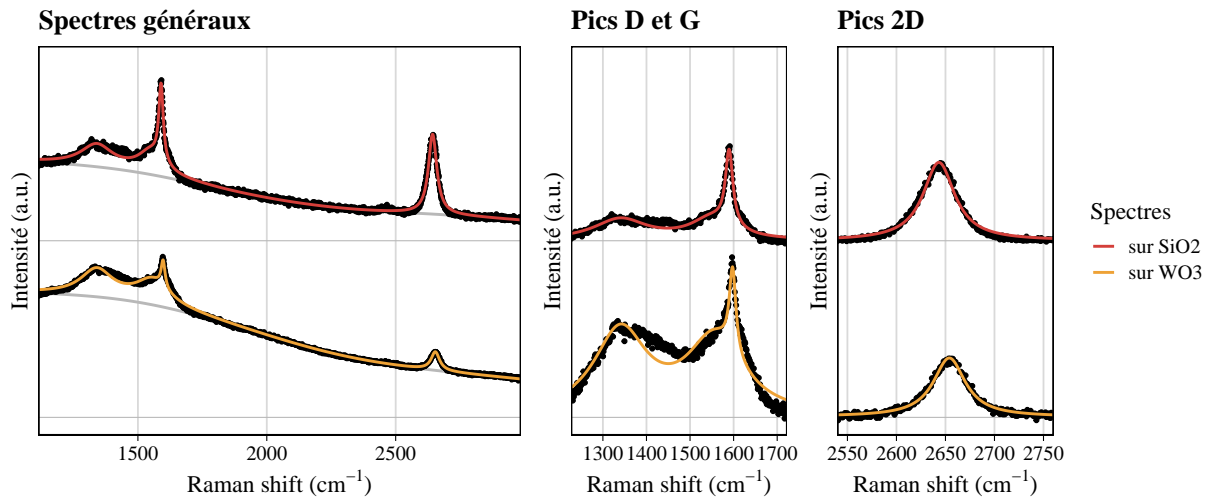


FIGURE 4.18 – Spectres Raman réalisés sur graphène/SiO₂ et graphène/WO₃ en deux points de l'échantillon de graphène sur WO₃ structuré. Les spectres complets sont normalisés par le maximum d'intensité et les spectres au voisinage des pics caractéristiques sont normalisés par l'aire du pic G.

laser à 633 nm. La tâche d'éclairement obtenue étant d'environ 1 μm de diamètre, soit une taille inférieure à celle des structures de WO₃, les mesures présentées ici sont uniquement locales.

La qualité du graphène sur SiO₂ et sur WO₃ a d'abord été étudiée à travers deux spectres mesurés distinctement sur SiO₂ et sur WO₃. L'effet de la structuration du substrat sur le dopage et la contrainte dans le graphène a ensuite été caractérisé à l'aide d'une cartographie de spectres.

4.4.1 Caractérisation générale du graphène par spectroscopie Raman

Les spectres locaux réalisés sur l'échantillon de graphène sur structures de WO₃ sont présentés en fonction du matériau support sur la figure 4.18, avec une normalisation par le maximum d'intensité pour les spectres complets (à gauche) et après soustraction de la ligne de base avec une normalisation par l'aire du pic G pour les spectres au voisinage des pics caractéristiques.

Pour les deux matériaux, la ligne de base est très intense, en particulier autour de 1500 cm^{-1} . Cet effet, ainsi que l'élargissement observé à la base du pic G et la forme du pic D sont attribués à la présence de carbone amorphe induite par les différentes étapes de recuit, au cours de la fabrication et de la caractérisation sur la ligne ANTARES. Dans le cas du graphène sur WO₃, l'intensité de la ligne de base, plus élevée que sur silice, est aussi attribuée à la réponse du WO₃. L'observation (non montrée) de l'échantillon référence de WO₃ structuré sur SiO₂/Si, sans graphène, suggère en effet une forte contribution du substrat. Néanmoins, aucun pic associé au WO₃ n'est visible sur les spectres. La réponse Raman de l'oxyde est donc large bande, ce qui peut indiquer une faible cristallinité ou une certaine densité de charges libres associée à une mauvaise oxydation du matériau. Aussi, l'intensité des spectres est affectée par les propriétés optiques du substrat [157]. La couche mince de WO₃ (d'épaisseur 10 nm et d'indice optique $n \approx 2$ dans le

visible) modifie les conditions d'interférence de l'empilement SiO₂/Si et donc le profil vertical du champ à une longueur d'onde donnée. Les intensités Raman sur SiO₂ et WO₃ ne sont donc pas directement comparables.

Les spectres montrent dans les deux cas une réponse Raman du graphène bien définie avec la présence des pics D, G et 2D (cf. section 3.1.2). Si la présence du pic D suggère une certaine densité de défauts dans le graphène, l'absence de pic D' et de pic D+D' indique que cette densité est faible. Les spectres indiquent donc que le graphène n'a pas été dégradé par les recuits, notamment celui sous air effectué suite au transfert, les pics D' et D+D' étant particulièrement intenses en présence de graphène oxydé. Le pic D est donc ici principalement attribué au carbone amorphe issu de la dégradation thermique des résidus de polymère à la surface du graphène.

La présence de carbone amorphe est également observable sur le pic G. Le pic peut être séparé en deux contributions, une contribution large bande avec une intensité comparable à celle du pic D et une contribution fine plus intense, cette dernière étant attribuée au graphène et la première au carbone amorphe. Le pic 2D est également affecté par la présence de carbone amorphe, nous ne sommes néanmoins pas capable de séparer la contribution du carbone amorphe et du graphène sur les spectres obtenus.

Les spectres Raman sont ici modélisés à l'aide d'une lorentzienne pour chacune des quatre composantes : les pics D et G du carbone amorphe ainsi que les pics G et 2D du graphène. Les spectres des pics D et G montrent que le modèle n'est pas parfaitement adapté à la réponse du carbone amorphe. L'intensité de la ligne de base semble notamment être surévaluée dans cette zone. Néanmoins, la modélisation semble bien permettre d'extraire les caractéristiques des pics associés au graphène et sera utilisée pour évaluer le dopage du graphène.

4.4.2 Evaluation du dopage et de la déformation du graphène en fonction du matériau support

Une cartographie de 100 points a été réalisée sur l'échantillon graphène/WO₃ structuré avec une période de 40 μm afin d'observer la dépendance spatiale de la réponse Raman du graphène. L'objectif est ici d'extraire les caractéristiques des pics G et 2D (position et largeur) lorsque le graphène est en contact avec le SiO₂ ou le WO₃, distinctement, pour évaluer le dopage et la contrainte. Les spectres réalisés en chaque point sont modélisés à l'aide de quatre lorentziennes comme discuté dans la section précédente. Nous étudierons ici seulement la position et la largeur du pic G associé au graphène et du pic 2D (cf. section 3.1.2).

La figure 4.19 montre une image optique de la zone cartographiée ainsi que la dépendance spatiale de la position des pics G et 2D. La cartographie montre que la structuration a bien un effet sur la réponse Raman du graphène, l'interface entre les deux matériaux support étant visible sur la position des pics. La cartographie montre par ailleurs une certaine inhomogénéité de la

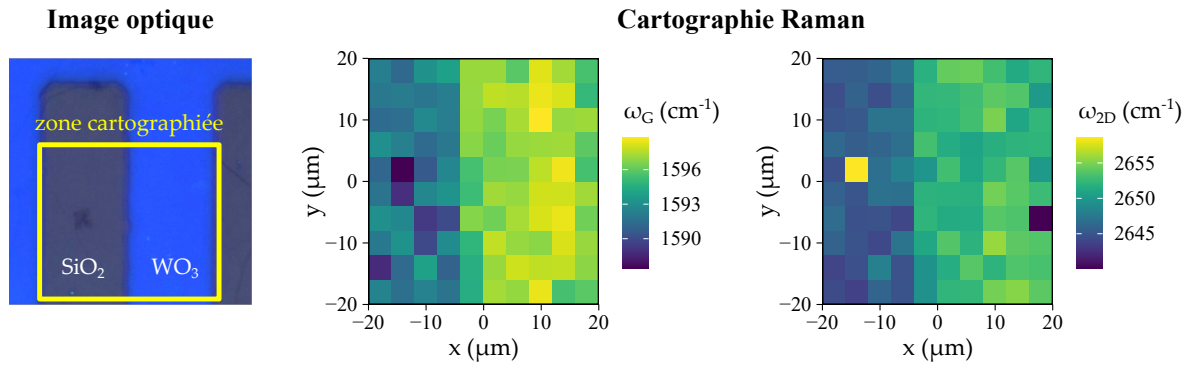


FIGURE 4.19 – Cartographie Raman du graphène sur structures de WO_3 sur SiO_2/Si : image optique représentant la zone cartographiée et pulsation des pics G et 2D caractéristiques du graphène en fonction de la position sur l'échantillon.

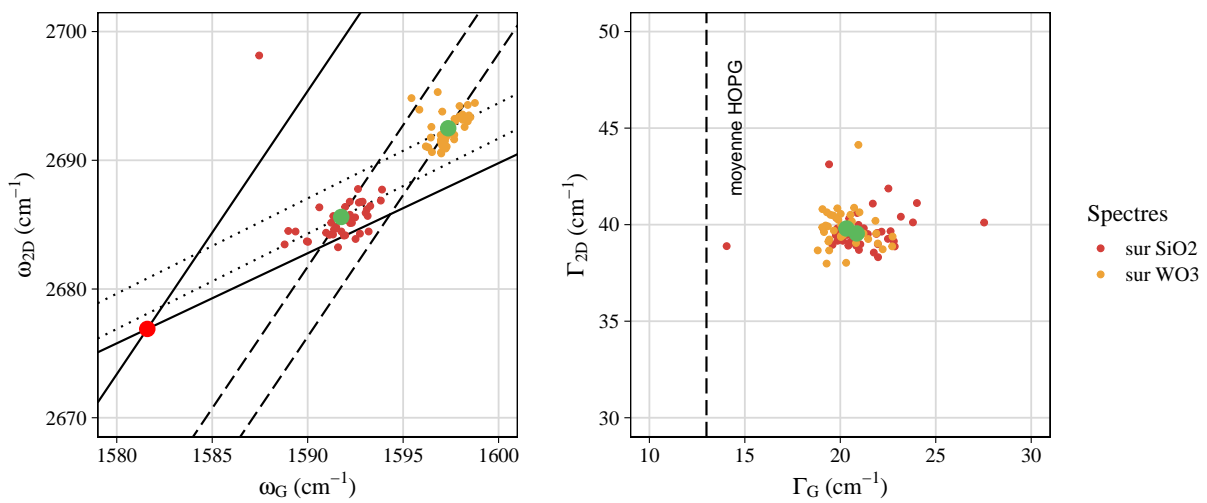


FIGURE 4.20 – Position et largeur des pics G et 2D du graphène sur SiO_2 et WO_3 tirées des spectres de la cartographie Raman réalisée sur l'échantillon de graphène sur structures de WO_3 sur SiO_2/Si . À gauche, les droites représentent les courbes iso-dopage et iso-déformation (cf. section 3.1.2). À droite, les pointillés marquent la largeur moyenne du pic G du HOPG.

réponse Raman au sein de ces deux zones. Ce type de variations sur la position des pics est attendu pour un transfert de graphène sur oxyde et nous cherchons principalement à étudier les propriétés moyennes sur silice et sur WO_3 .

La figure 4.20 montre la position et la largeur des pics G et 2D extraites des spectres de la cartographie Raman en séparant les données en fonction du substrat avec lequel le graphène est en contact, ainsi que leur valeur moyenne marquée par un point vert. La position des pics 2D est ici corrigée (cf. section 3.1.2) afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues expérimentalement aux valeurs d'un graphène intrinsèque tirées de la littérature [164] marquées par un point rouge. Par ailleurs, les points proches de l'interface entre les zones SiO_2 et WO_3 ($x = -2 \mu\text{m}$ et $x = 18 \mu\text{m}$) ont été exclus de manière à mieux séparer les réponses associées.

La distribution de la position des pics caractéristiques du graphène montre deux nuages de

points distincts correspondant aux zones SiO₂ et WO₃. La projection des points sur les droites du dopage (à déformation nulle $\epsilon = 0$) et de la déformation (à dopage nul $p = 0$) nous permet d'observer un dopage p du graphène plus élevé sur WO₃ que sur SiO₂ ainsi qu'une déformation (compression) plus grande sur WO₃. La compression plus importante sur WO₃ peut être associée au refroidissement de l'échantillon à l'issue des différents recuits, le coefficient d'expansion thermique du WO₃ étant plus élevé que celui de la silice.

La cartographie Raman permet par ailleurs d'observer des largeurs de pic G et 2D comparables pour le graphène sur SiO₂ et sur WO₃. Une faible variation de la largeur des pics suggère alors un dopage avec $\mu \geq 0,1$ eV sur l'ensemble du graphène et une différence de dopage modérée. Néanmoins, la présence de carbone amorphe impacte fortement les largeurs extraites de la modélisation des spectres et, en particulier, les largeurs semblent ici surestimées par rapport aux résultats obtenus pour d'autres transferts (voir chapitre 3).

En corrigeant la position des pics de l'effet de la déformation, on observe en fonction du matériau support une différence due au dopage $\Delta\omega_{G|\epsilon=0} = 3,72 \text{ cm}^{-1}$ sur la position moyenne des pics G et $\Delta\omega_{2D|\epsilon=0} = 2,76 \text{ cm}^{-1}$ sur la position moyenne des pics 2D. De la même manière pour la déformation, en corrigeant les positions de l'effet du dopage, on obtient $\Delta\omega_{G|p=0} = 1,88 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\omega_{2D|p=0} = 4,13 \text{ cm}^{-1}$.

À dopage constant, la position du pic G est proportionnelle à la déformation, avec un coefficient de proportionnalité $\Delta\omega_G/\epsilon = -23,5 \text{ cm}^{-1}/\%$ [164]. On peut donc évaluer la différence de déformation du graphène à $\Delta\epsilon = -0,08 \%$ entre les zones WO₃ et SiO₂. De plus, en utilisant la référence pour le graphène intrinsèque, on peut évaluer les déformations absolues du graphène et on obtient $\epsilon_{Gr/SiO_2} = -0,03 \%$ et $\epsilon_{Gr/WO_3} = -0,11 \%$. La déformation est donc faible sur l'ensemble du graphène et peut être attribuée à la dilatation des matériaux au cours des recuits.

Le dopage peut quant à lui être estimé à l'aide d'une relation de proportionnalité entre la position du pic 2D et la densité de charges dans le graphène, avec le coefficient $\Delta\omega_{2D}/\Delta p = 0,87 \text{ cm}^{-1}/10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [164]. À l'aide de la quantité $\Delta\omega_{2D|\epsilon=0}$, on obtient ici une différence de densité de charges entre le graphène sur WO₃ et sur SiO₂ de $\Delta p = 3,17 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En comparant à la référence intrinsèque on obtient également les densités de charges absolues du graphène en contact avec les deux matériaux supports, respectivement $p_{Gr/SiO_2} = 7,94 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $p_{Gr/WO_3} = 11,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. En utilisant l'équation (D.1) on obtient finalement les potentiels chimiques du graphène pour les deux matériaux support $\mu_{Gr/SiO_2} = 0,33 \text{ eV}$ et $\mu_{Gr/WO_3} = 0,39 \text{ eV}$, soit $\Delta\mu = 0,06 \text{ eV}$. Dans ce cas, le dopage obtenu sur SiO₂ est cohérent avec la densité de charges du graphène obtenue sur ce matériau après recuit, comme présenté dans la section 3.2 du chapitre 3. Pour le WO₃, le dopage obtenu est proche de celui estimé (0,4 eV) à l'aide du modèle présenté dans la section 4.1.

Le dopage du graphène sur WO₃ évalué à l'aide de la spectroscopie Raman s'avère donc cohérent

avec le dopage estimé théoriquement à l'aide de notre modèle. La différence de dopage $\Delta\mu$ calculée ici est cependant 40% plus faible que la valeur de 0,1 eV estimée par les mesures de photoémission résolues spatialement. Cet écart peut être attribué à l'utilisation, pour l'analyse des données Raman, de valeurs tirées de la littérature, à la fois pour la fréquence des pics G et 2D du graphène intrinsèque et pour la dispersivité du pic 2D. En conclusion, la spectroscopie Raman corrobore globalement l'ordre de grandeur de la variation de dopage relative du graphène induite par le WO_3 par rapport au SiO_2 , telle que mesurée par photoémission

4.5 Bilan sur le transfert de charges et perspectives pour les composants photoniques

4.5.1 Conclusion sur le transfert de charges avec WO_3

Le transfert de charges entre le WO_3 et le graphène a été étudié en comparaison avec le graphène sur SiO_2 . La spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie Raman ont permis de mettre en évidence un dopage de type p plus élevé sur WO_3 que sur SiO_2 , avec un décalage du niveau de Fermi d'environ 0,1 eV, mesuré sur les niveaux de cœur du carbone en photoémission. Si la valeur de $\Delta\mu$ obtenue à l'aide de la spectroscopie Raman est plus faible, celle-ci peut être due à la référence utilisée pour le graphène intrinsèque et à la renormalisation de la fréquence des pics 2D pour corriger la différence de longueur d'onde laser utilisée. Il convient donc de faire la synthèse des résultats les plus fiables, tirés des différentes caractérisations.

La spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie Raman ont toutes deux permis d'obtenir des grandeurs caractéristiques du dopage du graphène de manière directe, notamment sans faire appel à une référence intrinsèque. Dans le cas de la photoémission, la différence de potentiel chimique entre le graphène/ SiO_2 et le graphène/ WO_3 est mesurée directement sur les niveaux de cœur du carbone et on obtient $\Delta\mu = 0,12$ eV. Dans le cas de la spectroscopie Raman, la cartographie de spectres nous permet d'obtenir une différence moyenne de la pulsation des pics G et 2D du graphène selon qu'on se situe sur le SiO_2 ou le WO_3 . La différence de pulsation observée sur le pic 2D – corrigée de la différence observée sur le pic G – nous permet d'obtenir une différence de densité de charges entre le graphène/ SiO_2 et le graphène/ WO_3 de $\Delta p = 3,17 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, indépendamment de la référence pour le graphène intrinsèque et de la correction de la dispersion du pic 2D. On peut donc considérer que cette valeur est relativement fiable.

En admettant ces deux valeurs caractéristiques de la différence de dopage entre le graphène/ SiO_2 et le graphène/ WO_3 , le potentiel chimique absolu du graphène peut être évalué, indépendamment sur chacun des deux matériaux, à l'aide de l'équation (D.1). On obtient alors $\mu_{\text{Gr}/\text{SiO}_2} = 0,12$ eV et $\mu_{\text{Gr}/\text{WO}_3} = 0,24$ eV. Dans ce cas, les dopages sont plus faibles que ceux estimés à l'aide de la cartographie Raman et indiqueraient un moindre transfert de charges entre le graphène et le WO_3 .

Ces dernières valeurs suggèreraient un meilleur accord entre les caractérisations en spectroscopie de photoélectrons et en spectroscopie Raman. Elles peuvent également rendre compte de plusieurs observations liées à la caractérisation du WO_3 en photoémission. Certains défauts du WO_3 observés sur la bande de valence et la coupure du signal d'électrons secondaires – obtenues sur l'échantillon référence de structures WO_3 sur SiO_2/Si en l'absence de graphène et présentées en annexe F – suggèrent en effet des propriétés dégradées par rapport à la littérature. En particulier, le travail de sortie pourrait être plus faible qu'escompté, auquel cas un dopage du graphène sur WO_3 $\mu_{\text{Gr}/\text{WO}_3} = 0,24$ eV pourrait être plus cohérent que le dopage de 0,4 eV estimé avec notre modèle théorique.

Toutefois, si nos mesures ont bien permis de mettre en évidence une modulation spatiale du potentiel chimique du graphène ainsi qu'un transfert de charges à l'interface graphène/ WO_3 , celles-ci n'ont pas permis d'obtenir une caractérisation complète du phénomène en jeu. L'absence de valeurs suffisamment précises pour les travaux de sortie de nos matériaux ainsi que pour la capacité d'interface, et donc la tension de diffusion à l'interface, nous empêchent ici d'apporter une conclusion définitive à ces travaux. De nouvelles mesures sur le graphène sur structures de WO_3 sur SiO_2/Si , utilisant d'autres équipements expérimentaux – spectroscopie de photoélectrons à plus faible énergie d'excitation (UPS) ou spectroscopie de photoémission inverse (IPES) par exemple –, pourraient permettre une description plus poussée du transfert de charges à l'interface graphène/ WO_3 .

Au-delà de nos travaux, l'utilisation des oxydes de métaux de transition au sein de composants nécessite une certaine prise de précaution du fait de leur dégradation – rapportée dans certains travaux – suite à leur exposition à l'air : les travaux de sortie peuvent en effet être réduits après exposition à l'oxygène et à l'humidité atmosphérique [188]. En pratique, l'intégration de ces oxydes à des composants impliquerait donc une encapsulation du dispositif – celle-ci devant de plus être compatible avec le graphène – rendant ainsi les architectures plus complexes. D'autres classes de matériaux, impliquant d'autres phénomènes, pourraient s'avérer plus utiles pour obtenir une modulation spatiale de l'absorption du graphène. En particulier, l'étude de structures ferroélectriques, dont les domaines de polarisation électrique peuvent être contrôlés dynamiquement, pourrait ouvrir une voie prometteuse pour la modulation spatiale de l'absorption du graphène.

4.5.2 Transfert de charges à l'interface graphène/oxyde pour la photonique

Si une variation induite sur le dopage du graphène peut impliquer une variation de son absorption à une longueur d'onde donnée, l'intensité de cette dernière dépend principalement – comme présenté au chapitre 2 – du dopage absolu du graphène. Une grande variation de l'absorption sera en effet observée au voisinage du blocage de Pauli, soit lorsque $h\nu = 2|\mu|$.

Dans le cas d'un graphène parfait à faible température, une faible variation de μ autour de cette condition permet en effet d'obtenir une modulation de l'absorption du graphène de 100 %.

La modulation de l'absorption est cependant plus faible à température ambiante du fait de la dépendance de la distribution de Fermi avec la température. De même, le champ aléatoire de déformation imposé dans le graphène par le substrat [202] – en particulier par la silice – ainsi que les défauts chargés dans le substrat tendent à réduire d'autant plus cette modulation induite sur l'absorption.

Une modulation $\Delta\mu \approx 0,1$ eV, rapportée ici expérimentalement, autour de la condition de blocage de Pauli aux longueurs d'onde telecom permettrait, pour un transfert classique de graphène sur silice, d'obtenir une modulation de l'absorption du graphène de l'ordre de 70 % (cf. chapitre 2). Le dopage absolu du graphène sur WO_3 évalué dans ce chapitre apparaît en revanche trop faible pour satisfaire la condition de blocage de Pauli à la longueur d'onde $\lambda = 1,55$ μm . L'utilisation de structures de WO_3 nécessiterait donc l'implémentation d'un contrôle électrique afin d'augmenter le dopage du graphène.

Néanmoins, les résultats obtenus ici suggèrent que les structures graphène/ WO_3 et graphène/ SiO_2 permettent d'induire une grande différence d'absorption du graphène pour des longueurs d'onde plus grandes, en particulier lorsque $h\nu \approx 0,2$ eV, soit $\lambda \approx 6$ μm . Ces structures peuvent donc s'avérer utile, en l'état, pour le moyen infrarouge.

Enfin, si l'implémentation de structures de WO_3 au sein de cristaux photoniques peut s'avérer difficile du fait des cartographies de champ complexes, l'implémentation au sein de métasurfaces diélectriques semble plus directe. Des méta-molécules peuvent en effet être réalisées en couplant deux résonateurs de Mie identiques. En déposant du WO_3 sur l'un des résonateurs et en transférant du graphène sur l'ensemble de la structure, une plus faible absorption serait obtenue sur le résonateur avec WO_3 comparé à l'autre. De cette manière, un différentiel de pertes est induit au sein d'un système couplé, soit le système décrit dans la section 2.2.2.3 du chapitre 2. L'implémentation d'un simple contrôle électrique pourrait enfin permettre d'obtenir une métasurface hybride accordable dynamiquement.

4.6 Conclusion

Une stratégie de modulation spatiale de l'absorption du graphène, exploitant le transfert de charges à l'interface graphène/ WO_3 , a été proposée dans ce chapitre dans le but de permettre une différenciation des pertes induites sur différents modes photoniques vis-à-vis de leur cartographie de champ (section 2.2.3 du chapitre 2). Le transfert de charges est ici utilisé pour induire un dopage statique du graphène et le profil spatial de ce dopage est contrôlé en structurant la couche d'oxyde à l'origine du dopage.

Le transfert de charges entre le graphène et le WO_3 a d'abord été étudié théoriquement, à l'aide d'un modèle électrostatique, afin d'évaluer le dopage statique du graphène accessible avec ce matériau. Sous certaines hypothèses liées à la capacité surfacique d'interface et au travail de

sortie des différents matériaux, ce dopage est estimé à 0,4 eV et de type *p*.

Le transfert de charges a ensuite été étudié expérimentalement, à l'aide de caractérisations résolues spatialement en spectroscopie de photoélectrons et en spectroscopie Raman, sur un échantillon de graphène transféré sur des structures de WO₃ réalisées sur substrat de silice sur silicium. La spectroscopie de photoélectrons, dans un premier temps, a permis de mettre en évidence un décalage des niveaux d'énergie du graphène en fonction du matériau support. Ce décalage des niveaux d'énergie a été attribué à un dopage du graphène/WO₃ plus élevé de 0,1 eV par rapport au dopage du graphène/SiO₂. La spectroscopie Raman, ensuite, a permis de corroborer cette différence de dopage et nous a également permis d'estimer le dopage du graphène/WO₃ à 0,39 eV, soit un dopage très proche de celui estimé à l'aide du modèle électrostatique développé en première partie. Certaines incohérences entre les deux caractérisations suggèrent toutefois un dopage absolu plus faible.

Finalement, les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre confirment la possibilité d'induire un profil statique de dopage sur un feuillet de graphène à l'aide de structures exploitant le transfert de charges avec le WO₃. On estime par ailleurs, qu'en l'état, le profil de dopage induit par les structures de WO₃ sur silice devrait permettre d'obtenir une modulation spatiale (statique) de l'absorption du graphène de l'ordre de 70 % dans le moyen infrarouge, une modulation similaire pouvant être obtenue dans le proche infrarouge à l'aide d'un dopage électrostatique global du graphène.

Chapitre 5

Vers la réalisation de composants laser hybrides à angle d'émission commutable

Ce chapitre est consacré à l'intégration du graphène au sein de membranes à cristaux photoniques à brisure de symétrie verticale pour exploiter le contraste de pertes induites par le graphène sur les modes quasi-pairs et quasi-impairs¹, de manière à induire un contrôle de la réponse optique de ces structures par la modulation de l'absorption du graphène. Une introduction sur certains aspects généraux de ces membranes sera en premier lieu exposée. Une architecture de laser basée sur ces structures et intégrant du graphène sera ensuite développée dans le but d'obtenir une commutation de l'angle d'émission laser : des simulations de la structure utilisée et quelques travaux expérimentaux préliminaires seront pour cela présentés.

5.1 Membranes photoniques à brisure de symétrie verticale

Dans le cas le plus général, les membranes à brisure de symétrie verticale sont obtenues à l'aide d'un empilement de deux membranes à cristaux photoniques – de même périodicité – en interaction l'une avec l'autre (figure 5.1.a). Le contrôle de la structuration dans chaque membrane ainsi que le contrôle de l'espacement vertical et du décalage latéral des deux membranes permet de contrôler les couplages entre les quatre modes guidés – a_1^+ , a_1^- , a_2^+ et a_2^- – à l'origine de la dispersion photonique de la structure. On pourra considérer deux cas particulier de structures à brisure de symétrie verticale : les structures de type « arête de poisson » (figure 5.1.b), pour lesquelles les deux membranes à cristaux photoniques sont identiques, en contact l'une avec l'autre et décalée latéralement l'une par rapport à l'autre, et les structures de types « peigne » (figure 5.1.c), pour lesquelles les deux membranes sont en contact et l'une d'entre elles est

1. Voir section 2.2.3

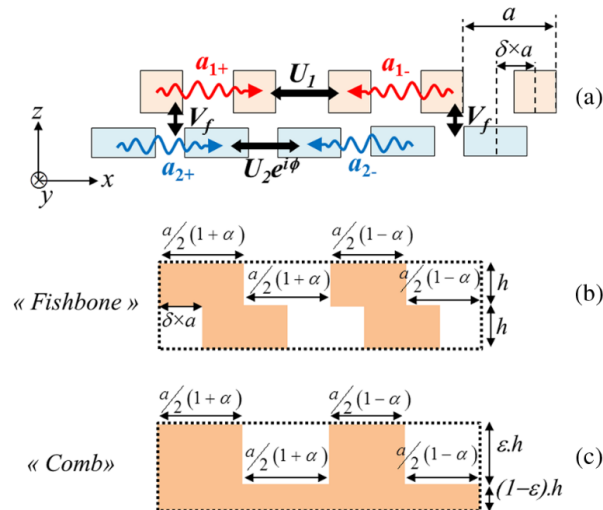


FIGURE 5.1 – Types de membranes photoniques à brisure de symétrie verticale : structure générique constituée de deux membranes couplées (a), cas particulier des structures en « arête de poisson » (b) et cas particulier des structures en « peigne » (c). Figure tirée de la référence [203].

homogène. Ce dernier type s'avère le plus facile à réaliser pour un composant adressable par la surface, sa fabrication étant obtenue par gravure partielle d'une membrane diélectrique bi-mode. On se limitera donc à ce cas de figure.

Dans le cas d'une corrugation complète – *i.e.* lorsque la corrugation est obtenue par gravure sur l'ensemble de l'épaisseur de la membrane – le plan au centre de la membrane est un plan de symétrie². Les modes de la structure présentent donc cette symétrie et deux modes de symétrie verticale opposée ne peuvent se coupler, l'intégrale de recouvrement entre les champs étant nécessairement nulle. Dans le cas d'une corrugation partielle – obtenue par gravure partielle de la membrane – la structure ne présente plus de plan de symétrie verticale et en conséquence les modes de la structure non plus. Les modes sont à présent quasi-pair ou quasi-impair verticalement et l'intégrale de recouvrement entre leur champ n'est désormais plus nulle. Il en résulte donc l'apparition de couplage entre ces modes, permettant d'aboutir à l'ouverture de nouveaux gaps optiques sur la dispersion photonique – ou du moins à de nouveaux anti-croisements entre deux branches – offrant de nouveaux degrés de libertés pour façonner la dispersion des bandes. Ces structures ont notamment permis de montrer la réalisation de cônes de Dirac ou de bandes ultra-plates au point Γ . Elles permettent également d'obtenir des bandes présentant une dispersion multi-vallées – que l'on appellera dans la suite dispersion « en M » ou en « en W » – que nous cherchons ici à étudier pour l'émission laser [203].

La figure 5.2, tirée des travaux réalisés par H. S. Nguyen *et al.* à l'INL [203], montre différentes dispersions photoniques obtenues en faisant varier le facteur de remplissage d'une membrane de type « peigne » (figure 5.2.a). On voit en particulier que la dispersion peut être transformée,

2. Plus strictement, la symétrie verticale ne peut être obtenue que lorsque le substrat et le superstrat ont le même indice optique. Néanmoins, dans le cas classique d'une membrane de silicium sur silice, la brisure de symétrie verticale ne peut être contrôlée de la même manière que pour les structures présentées dans cette section.

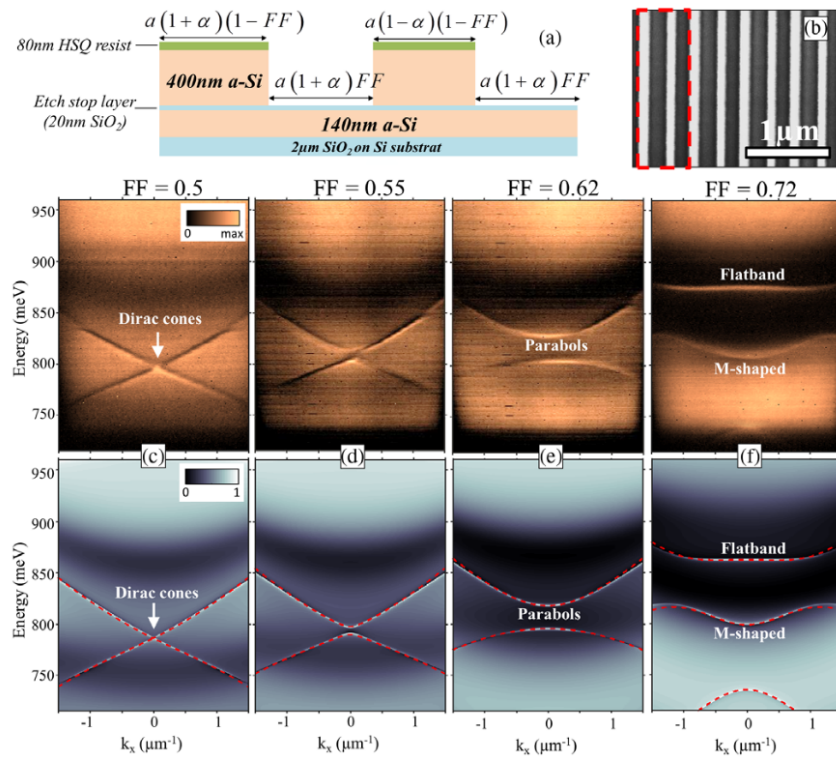


FIGURE 5.2 – Dispersions photoniques obtenues à l’aide d’une membrane photonique en « peigne » : schéma de la structure (a), observation MEB de la structure fabriquée (b), dispersions photoniques (expérimentales en haut et simulées en RCWA en bas) en fonction du facteur de remplissage FF (c-f). Figure tirée de la référence [203].

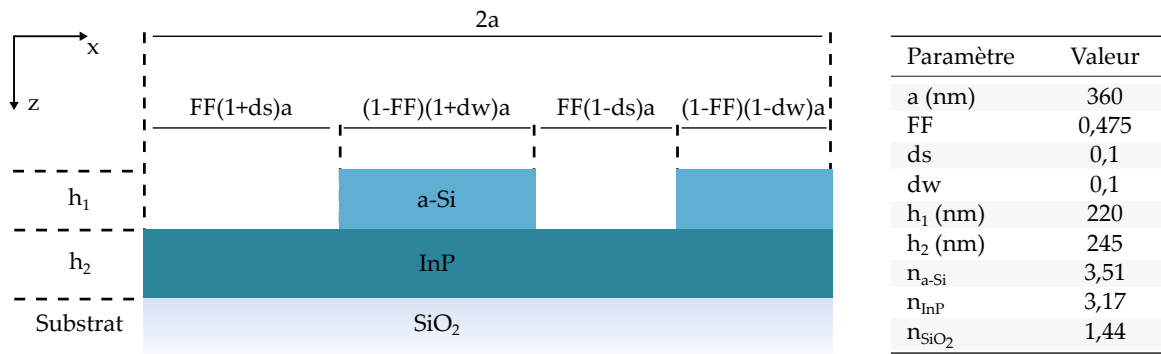


FIGURE 5.3 – Schéma de la structure étudiée et présentation des différents paramètres géométriques, leur valeur et les indices de réfraction utilisés.

de manière continue, d'un cône de Dirac (figure 5.2.c) à une situation présentant une bande ultra-plate et une bande « en M » (figure 5.2.f), en passant par des paraboles de différentes courbures (figure 5.2.d et e). Au-delà du cas présenté sur la figure 5.2.f – soit pour des facteurs de remplissage supérieurs – la bande supérieure adopte une forme « en W ». Dans un composant laser exploitant cette bande, une compétition de modes aura lieu entre les différents extrema de la dispersion, conduisant, potentiellement, à une émission laser dirigée verticalement ou en oblique, en fonction du mode privilégié [204]. La sélection entre ces modes peut se faire par leur facteur de qualité et nous proposons dans la suite d'utiliser l'accordabilité de l'absorption du graphène pour moduler les pertes de ces modes, et faire, éventuellement, basculer l'émission laser d'un point de fonctionnement à un autre.

5.2 Etude théorique de structures laser à angle d'émission commutable

Comme exposé dans le chapitre 2, l'intégration du graphène au sein d'une membrane diélectrique multimode permet de différencier les pertes induites sur les modes pairs et impairs³. Dans le cas d'une structure à brisure de symétrie verticale, les branches de la dispersion photonique sont en partie issues des couplages entre les modes de différentes parités verticale. L'intégration du graphène permet alors d'induire des pertes préférentiellement sur certains points de la dispersion et c'est ce que nous chercherons à implémenter pour la commutation de l'angle d'émission laser.

5.2.1 Simulation de la membrane à brisure de symétrie verticale avec dispersion en W

Le cristal photonique membranaire 1D, à brisure de symétrie verticale, permettant d'obtenir une dispersion en W est d'abord étudié numériquement. Le schéma de sa structure est présenté figure 5.3 ainsi que ses différents paramètres géométriques et les indices de réfraction utilisés pour les

3. Plus strictement sur les modes quasi-pairs et quasi-impairs

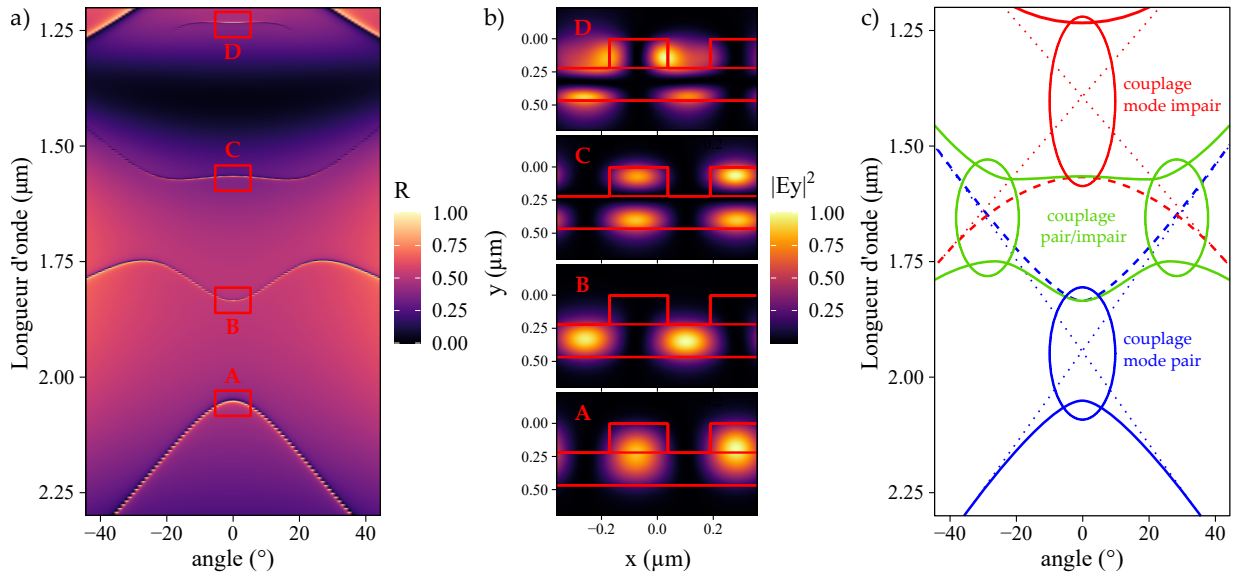


FIGURE 5.4 – Diagramme de réflectivité de la structure – avec les paramètres indiqués sur la figure 5.3 – simulée en RCWA (a), cartographies de l’intensité du champ E_y dans la structure en divers points du diagramme de bandes (b) et illustration des couplages à l’origine de la dispersion observée (c).

matériaux. La membrane comprend deux couches semiconductrices, l’une (InP) comprend le milieu à gain alors que l’autre (Si) est gravée pour fabriquer le cristal photonique, l’ensemble constituant un guide planaire bi-mode. La double période est ici induite par une perturbation sur la position des structures a-Si (ds) et leur largeur ($d\omega$), les deux valeurs étant prises égales à 10%. D’autre part le facteur de remplissage FF est ici défini pour l’air, soit comme étant le rapport du volume d’air par le volume total de la couche structurée.

La réflectivité de la structure ainsi que les cartographies de champ sont simulées en RCWA – simulations 2D dans le plan (x, z) – avec le logiciel S^4 [205]. L’observation des quatre bandes en réflectivité ainsi que les cartographies de l’intensité du champ E_y (figure 5.4.b) permet d’étudier les couplages à l’origine des dispersion observées. Le diagramme de réflectivité, présenté figure 5.4.a, permet de distinguer quatre points aboutissant à une résonance en incidence normale, notés A, B, C et D sur le diagramme. La branche d’intérêt est ici celle portant le point C.

La dispersion observée sur la figure 5.4.a résulte des divers couplages entre les modes guidés propagatifs et contra-propagatifs de la membrane non gravée. Ces modes initiaux – en négligeant l’effet du substrat de silice – sont pairs ou impairs par rapport au plan médian de la membrane. Le premier couplage a lieu entre les modes pairs (respectivement impairs) propagatifs et contra-propagatifs et résulte dans l’apparition de gaps en Γ (grâce à la double période) entre les points A et B (modes pairs) et C et D (modes impairs). Le second couplage est lié à l’asymétrie verticale de la membrane et permet l’anti-croisement entre modes pair et impair vers 20° . On observe donc, sur les bandes portant les points C et D, plusieurs extrema locaux, sièges d’une forte densité d’états.

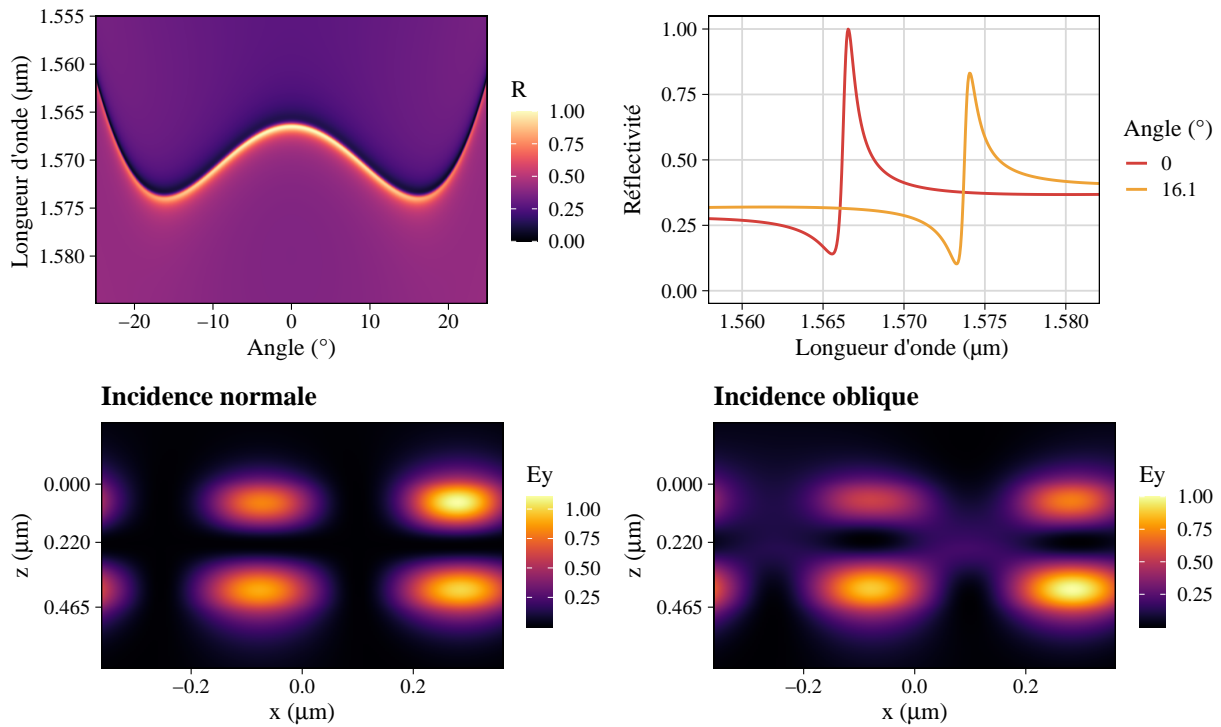


FIGURE 5.5 – Diagramme de réflectivité de la bande C, spectres de réflectivité et cartographies du champ E_y aux deux extrema locaux de la bande, simulés en RCWA.

La figure 5.5 présente le diagramme de réflectivité autour de la bande C simulé en RCWA. Les spectres de réflectivité tirés du diagramme et les cartographies du champ E_y , simulées à la longueur d'onde de résonance, sont également montrés pour les deux angles d'incidence correspondant aux extrema locaux de la bande en W à 0° et $\pm 16,1^\circ$. Les cartographies de champ montrent bien que la résonance en incidence oblique est issue du couplage entre un mode quasi-pair et un mode quasi-impair. Les modes résultant de ce couplage présentent des profils verticaux différents, ce qui indique la possibilité d'induire des pertes, ce qui indique la possibilité d'induire des pertes préférentiellement sur l'un d'eux à l'aide du graphène.

En réflectivité, la présence de résonances est marquée de manière générale par un profil de Fano issu de l'interférence entre la réflexion due à la résonance et la réflexion caractéristique de l'empilement diélectrique. Dans le cas de structures à fort contraste d'indice, la réflectivité associée à l'empilement diélectrique est fortement dépendante de la structuration, cette dernière étant elle-même à l'origine des phénomènes résonants. La modélisation des résonances et l'extraction de ses paramètres (pulsation propre et facteur de qualité) sont alors difficilement séparables de la modélisation du fond continu. Il est néanmoins nécessaire dans notre cas d'étudier les paramètres de la résonance le long de la bande C afin d'estimer le point le plus favorable au régime laser.

On peut constater, en premier lieu, que malgré l'absence d'absorption dans la structure, la réflectivité n'atteint ici pas nécessairement 0 et 1 de part et d'autre de la résonance – comme sur

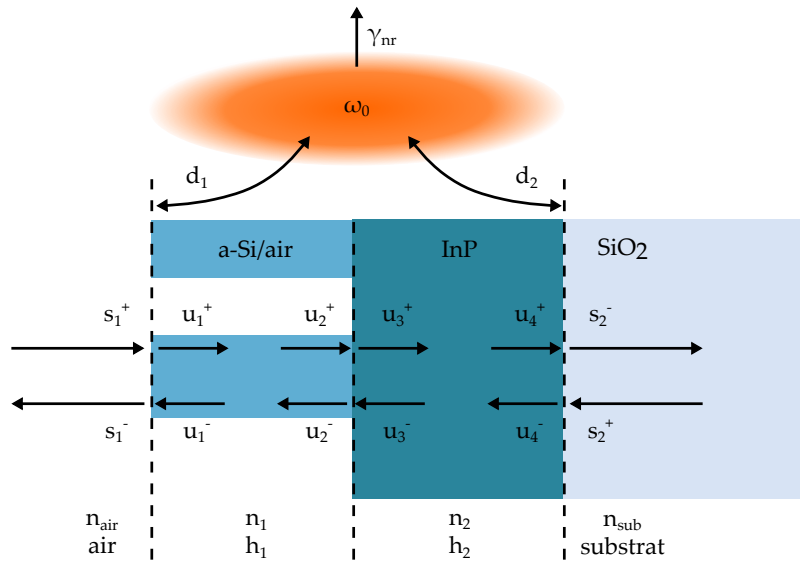


FIGURE 5.6 – Schéma du modèle de la théorie des modes couplés montrant les couplages au sein de la structure à brisure de symétrie verticale.

la figure 2.12 par exemple, qui est un cas particulier de structure symétrique. Cet effet est dû à la brisure de symétrie verticale et nous cherchons à modéliser cette réponse de manière à pouvoir, par la suite, différencier les pertes non-radiatives et radiatives ⁴.

La figure 5.6 montre le schéma d'une décomposition de la structure en éléments de la théorie des modes couplés. Le système est ici constitué de deux ports correspondant pour le premier à l'espace libre dans l'air au dessus du composant (présenté à gauche) et pour le second à l'espace libre dans le substrat de silice (à droite), celui étant considéré comme étant semi-infini. Les amplitudes dans ces ports sont notées en utilisant la convention des matrices de diffusion, soit s_i^+ pour le champ du port i arrivant sur la structure et s_i^- pour le champ quittant la structure par le port i . Cette description à deux ports est suffisante en l'absence d'ordre diffracté : la résonance ne peut se coupler pour chaque port qu'à une seule onde plane (par sens de propagation) dont le vecteur d'onde est imposé par la conservation du k_{\parallel} à travers la structure. La résonance est ensuite décrite par sa pulsation propre ω_0 , un taux de pertes non-radiatives γ_{nr} et deux facteurs de couplage aux ports d_i . Enfin, les deux ports sont directement couplés l'un à l'autre du fait de la propagation du champ à travers la structure. Ce processus direct est à l'origine du fond continu observé en réflectivité : les variations du fond continu sont dues aux résonances Fabry-Pérot associées aux différentes interfaces optiques de la structure. Il est en particulier nécessaire à l'apparition de résonances de Fano. La modélisation en théorie des modes couplés des spectres de réflectivité est développée, pour ces structures, en annexe G.

Dans un premier temps, la réflectivité hors résonance de la structure est modélisée à l'aide de la

4. En rappel du chapitre 2, les pertes radiatives sont définies comme étant dues au couplage avec les ports ($\Gamma_{rad} = D^\dagger D/2$) alors que les pertes non-radiatives englobent tous les autres processus de pertes, notamment l'absorption dans le graphène.

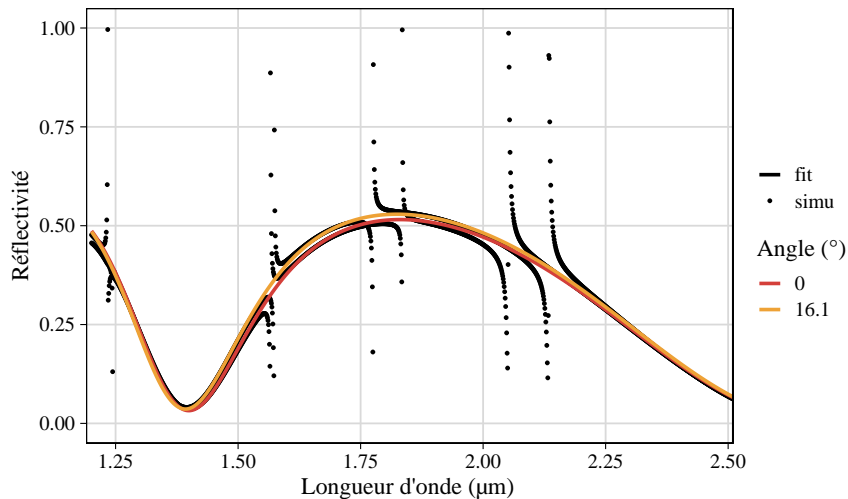


FIGURE 5.7 – Spectres de réflectivité de la structure simulés pour les deux angles associés aux extrema de la bande C et modélisation du fond continu par la réponse optique d'un empilement diélectrique équivalent.

réponse optique d'un empilement diélectrique équivalent [206], permettant de calculer la matrice de diffusion directe C entre les ports d'interaction du système. La figure 5.7 présente le résultat de l'optimisation du modèle pour le fond continu des spectres de réflectivité simulés en RCWA. L'optimisation du modèle a été effectuée sur les paramètres a , b et c (annexe G.1), permettant de décrire l'indice optique de la couche structurée, et également sur l'épaisseur h_1 de la couche a-Si. L'angle d'incidence et l'indice de réfraction n_2 ont été pris égaux aux valeurs utilisées en simulation.

En pratique, bien que l'épaisseur h_1 soit connue (figure 5.3), l'optimisation sur les paramètres a , b et c seuls ne permet pas d'obtenir dans notre cas un bon accord entre le modèle et la simulation. La nécessité d'adapter l'épaisseur de la couche structurée suggère alors que la séparation de la membrane à cristaux photoniques en une couche structurée et une couche homogène avec les épaisseurs de la structure simulée ne permet pas de rendre compte de la propagation du champ dans l'ensemble de la membrane. Par ailleurs, la description de la membrane par une simple couche homogène avec un indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde ne permet pas non plus d'obtenir un bon accord avec la simulation. Le problème semble lié à la description des interfaces entre l'air et la couche structurée air/a-Si d'une part, et l'interface entre la couche structurée et la membrane d'InP d'autre part. L'optimisation sur h_1 – environ 6% plus faible que l'épaisseur physique – permet finalement d'obtenir un bon accord et le couplage direct entre les ports est à présent décrit par une matrice de diffusion $C(\lambda)$. Les paramètres optimisés pour les spectres de la figure 5.7 sont présentés dans le tableau 5.1.

La matrice C étant connue, la réflectivité associée aux résonances peut à présent être modélisée. On ne s'intéresse ici qu'à une seule bande de la dispersion, on considère donc la présence d'une résonance de pulsation ω_0 avec un taux de pertes non-radiatives γ_{nr} . En plus de ces deux

TABLE 5.1 – Paramètres optimisés pour la modélisation du fond continu des spectres de réflectivité simulés en RCWA.

Incidence	a	b (μm)	c (μm^2)	h_1 (nm)
0°	7,33	1,73	0,56	207
16°	6,29	5,53	-3,04	208

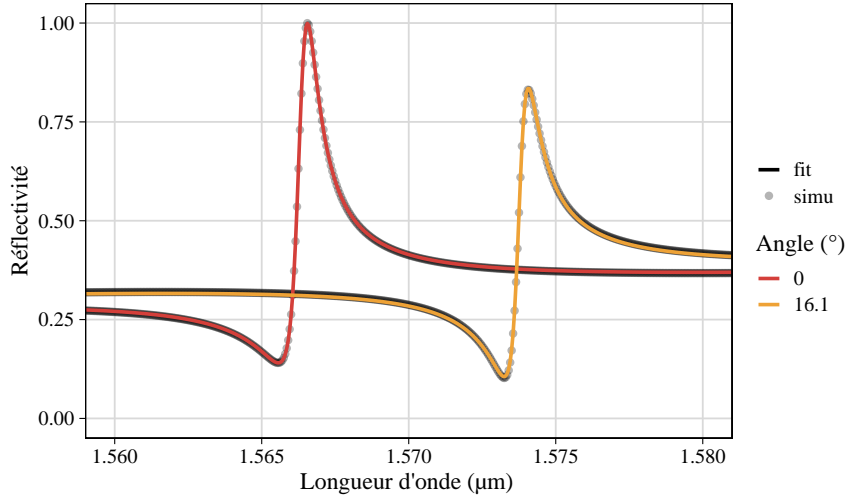


FIGURE 5.8 – Spectres de réflectivité de la structure simulés pour les deux angles associés aux extrema de la bande C et modélisation du système dans le cadre de la théorie des modes couplés.

paramètres intrinsèques, la réflectivité associée à la résonance dépend des couplages de celle-ci aux ports du système. On note alors D la matrice de couplage de la résonance aux ports, ses éléments d_i étant présentés sur le schéma figure 5.6.

Le modèle développé en annexe G.2 permet de décrire le couplage des résonances au continuum dans le cas d'une membrane à brisure de symétrie verticale. La figure 5.8 montre le résultat de l'optimisation du modèle de la réflectivité de la structure simulée en RCWA. L'optimisation est effectuée sur la pulsation propre de la résonance ω_0 et sur les paramètres de couplage au continuum – soit γ_{rad} le taux de pertes radiatives ainsi que ϕ et α les paramètres liés à l'asymétrie de la membrane. Le taux de pertes non-radiatives γ_{nr} est ici pris égal à zéro – soit le cas d'une structure sans défaut et sans absorption – et les paramètres tirés de l'optimisation sont présentés dans tableau 5.2.

Le modèle rend finalement bien compte de l'asymétrie de la structure : nous obtenons un pa-

TABLE 5.2 – Paramètres optimisés pour la modélisation de la réflectivité du système.

Incidence	λ_0 (μm) / ω_0 ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	γ_{rad} ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	α	ϕ	$Q(\omega_0/\gamma_{\text{rad}})$
0°	1,566 / $1,203 \times 10^{15}$	$3,11 \times 10^{11}$	-0,46	-1,12	1934
16°	1,574 / $1,197 \times 10^{15}$	$2,98 \times 10^{11}$	-0,38	0,05	2004

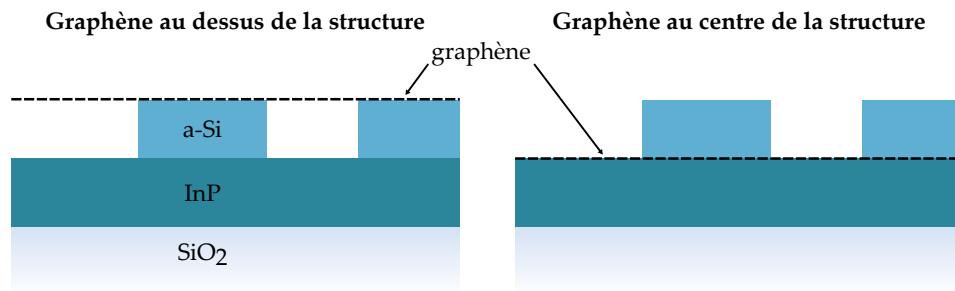


FIGURE 5.9 – Schéma de la structure avec intégration du graphène sur le dessus (à gauche) et au centre (à droite).

ramètre α – rendant compte de la combinaison linéaire d’un mode pair et d’un mode impair – différent de 0 (mode pair) et $\pi/2$ (mode impair) pour les deux angles d’incidence. Par ailleurs, le modèle permet d’extraire le taux de pertes radiatives, celui-ci permettant de calculer le facteur de qualité des résonances $Q = \omega_0/\gamma_{\text{rad}}$. Nous obtenons ici un facteur de qualité de 1934 pour la résonance en incidence normale et de 2004 pour la résonance en incidence oblique. Le plus petit facteur de qualité en incidence normale laisse imaginer que le régime laser s’établira préférentiellement en incidence oblique à condition que le couplage au gain soit similaire pour les deux modes. Nous cherchons à présent à étudier l’évolution du facteur de qualité de ces deux résonances en présence du graphène dans la structure.

5.2.2 Effet de l’intégration du graphène sur la dispersion en W

L’effet du graphène sur le système est maintenant étudié selon la position verticale à laquelle il est intégré dans la structure : au dessus de la membrane d’une part et au centre d’autre part. La structure avec graphène présentée figure 5.9 est simulée en RCWA en modélisant le feuillet à l’aide d’un milieu décrit par un tenseur de permittivité anisotrope équivalent à la conductivité surfacique du graphène intrinsèque [49]. Les autres paramètres de la structure sont les mêmes que dans le cas sans graphène.

Les diagrammes de réflectivité et d’absorption simulés en RCWA sont présentés sur la figure 5.10 pour le graphène intégré sur la membrane et au centre de la membrane. Dans les deux cas, la branche en réflectivité apparaît plus large et moins intense que dans le cas sans graphène : celui-ci induit une certaine absorption. Les diagrammes d’absorption présentés sur la figure ont été calculés à partir de la réflectivité et de la transmittivité en utilisant la relation $A = 1 - T - R$. L’absorption montre le couplage du mode au graphène le long de la branche. Dans le cas de l’intégration sur le dessus de la structure, l’absorption affecte l’intégralité de la bande avec $A = 28\%$ à 0° puis une décroissance avec l’angle d’incidence et notamment $A = 16\%$ à 16° . Dans le cas de l’intégration du graphène au centre de la membrane en revanche, le diagramme montre une plus grande variation de l’absorption le long de la branche avec notamment un minimum $A = 4\%$ en incidence normale et un maximum $A = 17\%$ en incidence oblique autour

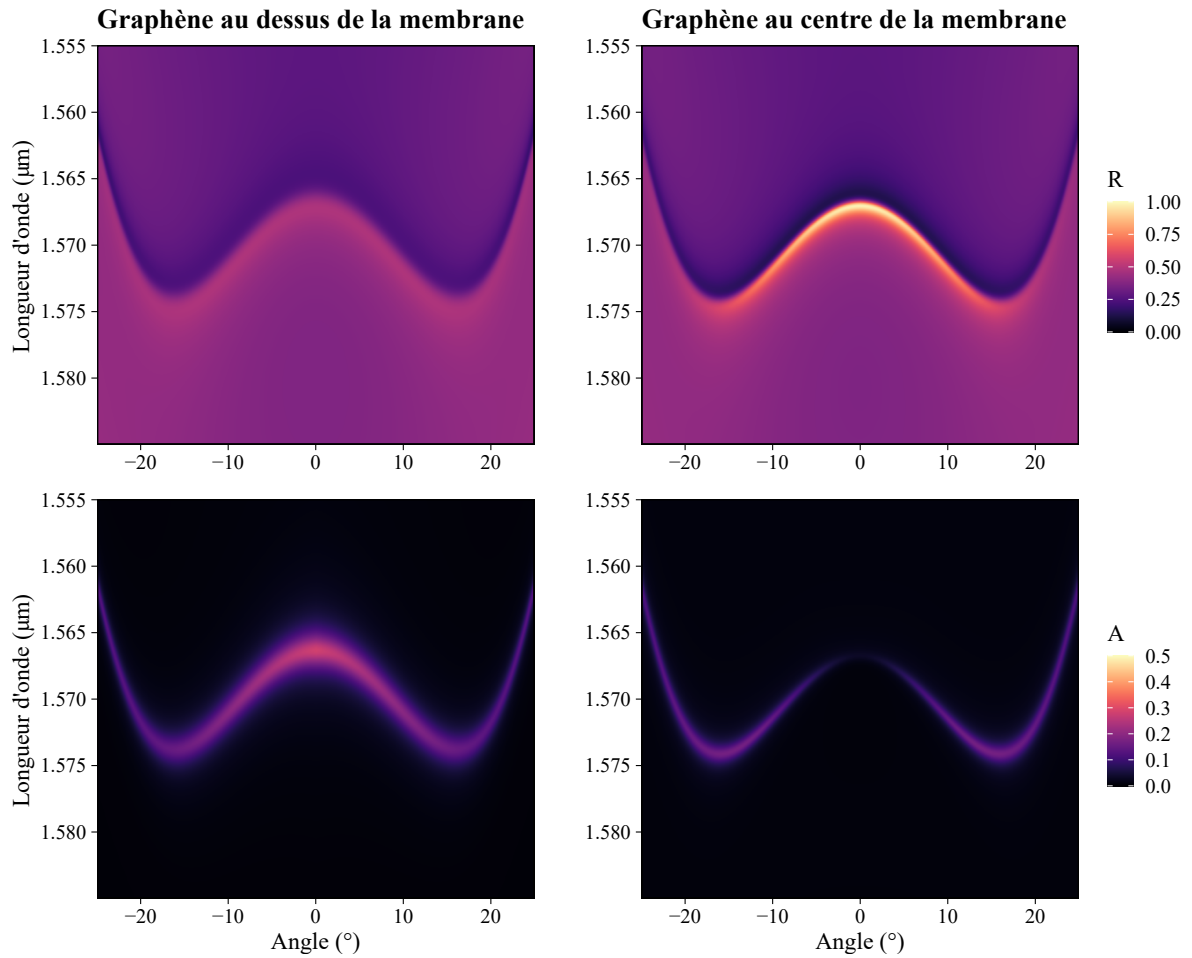


FIGURE 5.10 – Diagrammes de réflectivité et d'absorption de la structure simulés en RCWA avec intégration du graphène sur le dessus (à gauche) et au centre (à droite) de la membrane.

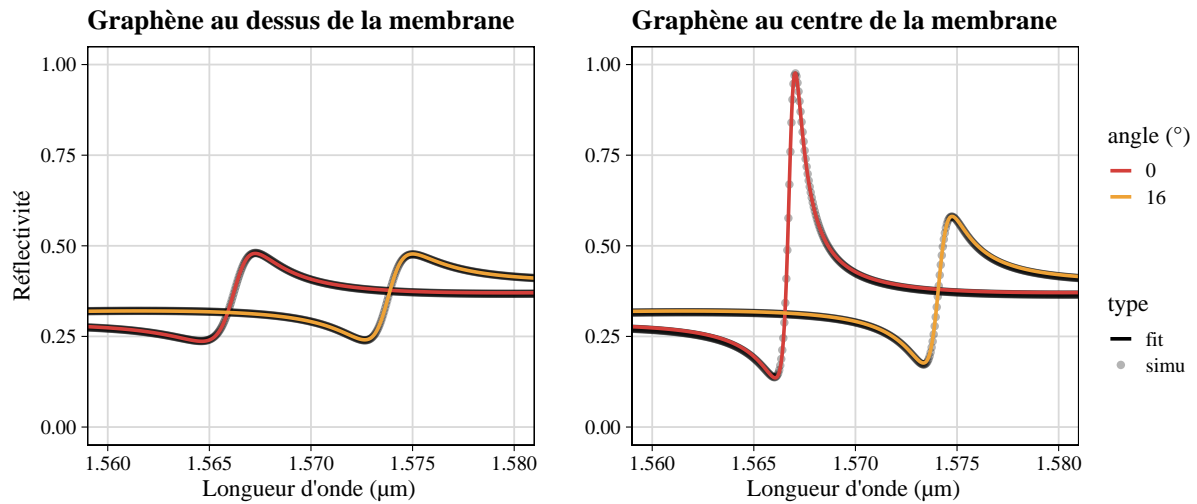


FIGURE 5.11 – Spectres et modélisation de la réflectivité de la structure simulée en RCWA avec intégration du graphène sur le dessus (à gauche) et au centre (à droite) de la membrane.

TABLE 5.3 – Paramètres optimisés pour la modélisation de la réflectivité du système.

	Indicence normale				Indicence oblique			
	$\gamma_{\text{rad}} \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\gamma_{\text{nr}} \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	α	$Q = \omega_0 / (\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{nr}})$	$\gamma_{\text{rad}} \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$\gamma_{\text{nr}} \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	α	$Q = \omega_0 / (\gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{nr}})$
Sans graphène	$3,11 \times 10^{11}$	(0)	-0,46	1934	$2,98 \times 10^{11}$	(0)	-0,38	2004
Graphène au dessus	$(3,11 \times 10^{11})$	$6,40 \times 10^{11}$	-0,27	633	$(2,98 \times 10^{11})$	$5,85 \times 10^{11}$	-0,40	678
Graphène au centre	$(3,11 \times 10^{11})$	$3,17 \times 10^9$	0,44	1914	$(2,98 \times 10^{11})$	$2,33 \times 10^{11}$	-0,37	1128

Note:

Les valeurs entre parenthèses sont fixées pour l'optimisation des paramètres du modèle.

de l'extremum local de la bande, montrant dans ce cas que les pertes induites par le graphène affectent préférentiellement l'extremum local en incidence oblique.

La réflectivité avec graphène peut également être analysée à l'aide du modèle développé dans l'annexe G. Les spectres tirés des diagrammes de réflectivité aux deux incidences d'intérêt et pour les deux positions du graphène, ainsi que leur modélisation à l'aide de la théorie des modes couplés, sont présentés sur la figure 5.11. Les paramètres optimisés pour la modélisation des spectres sont par ailleurs indiqués dans le tableau 5.3.

L'optimisation du modèle est effectuée sur le taux de pertes non-radiatives γ_{nr} et le paramètre d'asymétrie de la résonance α , les paramètres du fond continu et le taux de pertes radiatives étant pris égaux au cas sans graphène. Tout d'abord, l'impact négligeable du graphène sur le fond continu semble confirmer la faible interaction du graphène avec la diffusion directe (supposée dans la section 2.1.2). En revanche, une bonne modélisation des spectres de réflectivité a ici nécessité d'optimiser le paramètre α , indiquant un certain effet du graphène sur la symétrie verticale des modes de la membrane. La matrice D n'est donc pas strictement indépendante de la présence du graphène mais les taux de pertes radiatifs sont, eux, bien conservés.

Les valeurs obtenues confirment finalement les observations réalisées sur les diagrammes d'absorption : le meilleur contraste de perte est obtenu pour le graphène positionné au centre de la membrane. Dans cette configuration, le facteur de qualité en incidence oblique est particulièrement affecté par l'absorption du graphène – Q est divisé par 2 et prend une valeur d'environ 1000 – alors que le facteur de qualité en incidence normale varie peu – est resté d'environ 2000. L'intégration du graphène permet dans ce cas de favoriser l'émission laser en Γ . Dans le cas du graphène intégré sur le dessus de la membrane en revanche, les deux facteurs de qualité sont affectés de manière similaire par l'absorption du graphène, avec toutefois un effet légèrement moindre sur la résonance en incidence oblique. Aussi, non seulement les facteurs de qualité paraissent trop faibles – $Q \approx 600$ pour les deux modes – pour pouvoir atteindre un régime laser sur l'un ou l'autre mode, mais l'intégration du graphène au-dessus de la membrane ne permet pas d'induire une commutation de l'angle de d'émission, le facteur de qualité en incidence oblique étant toujours supérieur à celui de la résonance en incidence normale.

La structure étudiée ici semble donc adaptée pour obtenir une commutation active de l'angle d'émission laser en intégrant du graphène au centre de la structure. Les études du chapitre 2 montrent en effet que la réponse de la structure photonique dans le cas du graphène transparent est assez proche de la structure sans graphène. La modulation de l'absorption du graphène permettrait donc bien de faire basculer l'émission laser d'une incidence oblique – pour un graphène transparent – à une incidence normale – pour un graphène absorbant. Par ailleurs, pour une intégration du graphène sur le dessus, la structure pourrait être optimisée de manière à différencier davantage l'effet du graphène sur le facteur de qualité des deux résonances, la résonance en incidence oblique étant issue du couplage entre un mode quasi-pair et un mode quasi-impair – contre une résonance en Γ essentiellement quasi-impair – (figure 5.4.c). La commutation de l'angle d'émission laser devrait donc, *a priori*, être également accessible dans cette configuration.

On notera finalement pour les deux intégrations du graphène que, si la modulation de l'absorption du graphène atteignable par contrôle électrique permet de rendre le graphène totalement transparent, le contrôle optique lui ne permet qu'une modulation plus limitée (chapitre 2). Les facteurs de qualité pour les résonances aux deux angles d'incidence doivent donc être optimisés de manière à obtenir une commutation de l'angle d'émission laser pour une faible modulation de l'absorption du graphène. Quelques pistes d'optimisation du design de cette structure photonique sont discutées dans la section suivante.

5.2.3 Perspectives d'optimisation de la structure

Cette section donne quelques pistes supplémentaires pour renforcer le différentiel de pertes induites par le graphène sur les deux modes d'intérêt de la structure photonique précédente pour applications lasers à angle d'émission commutable.

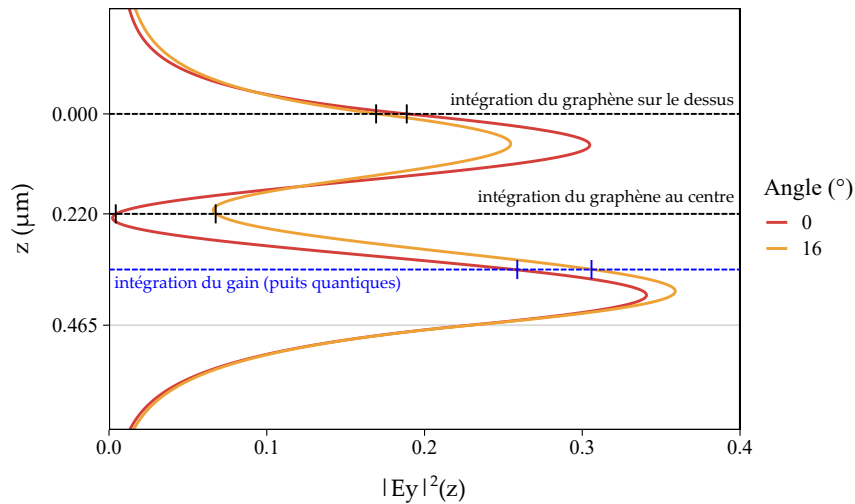


FIGURE 5.12 – Profil vertical du champ E_y , intégré spatialement selon l'axe x , de la résonance issue de la branche en W , pour les deux angles d'incidence correspondant aux extrema locaux.

La figure 5.12 montre le profil vertical du champ électrique dans la structure, intégré sur une maille du cristal photonique et normalisé par l'énergie totale du champ, pour les résonances aux deux angles d'incidence correspondant aux extrema locaux de la bande en W . Ces profils permettent d'expliquer l'effet du graphène sur les facteurs de qualité en fonction de la position d'intégration considérée.

Pour une intégration au-dessus de la structure, le graphène interagit avec les deux résonances, menant à un contraste de pertes relativement faible. Pour l'intégration au centre en revanche, l'interaction du graphène avec la résonance en incidence normale est quasi-nulle, le contraste de pertes induites sur les deux résonances est donc plus grand. L'intégration au centre semble donc la plus adaptée pour induire un contraste de pertes utilisable pour la commutation de l'angle d'émission laser. Toutefois, la résonance en incidence oblique étant issue du couplage entre un mode quasi-pair et un mode quasi-impair (figure 5.5), l'extension de son champ électrique au dessus de la membrane peut être contrôlée en optimisant les paramètres de la structure afin d'obtenir un plus grand contraste de pertes induites par le graphène.

Pour la structure étudiée ici, le mode en incidence oblique reste principalement quasi-impair, soit assez proche du mode en incidence normale. Une adaptation des paramètres de la structure – facteur de remplissage et épaisseur de la couche h_1 en particulier – permettrait *a priori* d'augmenter la proportion du mode quasi-pair dans le mode en oblique, en jouant sur la courbure de la bande en W notamment. L'intégration du graphène induirait alors de plus faibles pertes sur la résonance en oblique. Par ailleurs, l'optimisation des paramètres ds et dw – induisant la double période du cristal photonique – permet de contrôler le facteur de qualité des résonances en incidence normale et en incidence oblique, de manière indépendante. La structure pourrait donc être contrôlée de manière à obtenir une émission laser en incidence normale dans le cas sans graphène (ou graphène transparent), puis une émission laser oblique avec graphène sur le

dessus, l'angle d'émission pouvant être commuté en modulant l'absorption du graphène.

Aussi, en considérant un milieu à gain intégré au milieu de la membrane d'InP, la résonance en oblique présente un meilleur couplage avec le gain que la résonance en incidence normale. L'émission laser en oblique, dans la structure étudiée ici, est donc doublement favorisée : par le facteur de qualité et par le couplage au gain. L'optimisation de la structure pour obtenir une émission en incidence normale en l'absence de graphène doit donc tenir compte de cette différence de couplage au gain.

Finalement, on note que dans le cas de dispositifs expérimentaux, un certain taux de pertes non-radiatives dû aux défauts de fabrication doit être pris en compte pour les résonances. Ce taux de pertes peut être plus faible pour un des deux extrema de la bande en W et favoriser un angle d'émission laser en particulier. Cet effet doit être évalué pour optimiser la structure du composant et définir la modulation de l'absorption du graphène nécessaire pour faire basculer l'émission laser d'un angle à un autre. Des travaux expérimentaux doivent donc être effectués afin d'évaluer ce type de pertes.

5.3 Travaux expérimentaux préliminaires

Des travaux expérimentaux préliminaires ont été réalisés en vue de fabriquer le composant actif proposé ici. Deux approches ont été explorées, en intégrant le graphène sur le dessus de la structure, d'une part, et au centre de la structure, d'autre part. Des échantillons ont pour cela été réalisés à partir d'une membrane d'InP de 235 nm d'épaisseur, intégrant quatre puits quantiques d'InAsP, reportée sur substrat de silice fondue par collage moléculaire [207]. Les différents procédés de fabrication sont développés dans la suite.

Pour les deux procédés explorés, la structuration du cristal photonique est effectuée à l'aide d'une étape de lithographie électronique utilisant une couche de HSQ. Cette résine étant à faible contraste, la lithographie ne permet pas un contrôle précis de la largeur des motifs. Différents motifs ont donc été réalisés sur un même échantillon, avec un balayage sur la période des structures et leur facteur de remplissage, ainsi que sur la dose d'insolation au faisceau électronique de la HSQ. Les paramètres ds et dw sont gardés égaux à 10%.

5.3.1 Fabrication du composant avec graphène au dessus de la structure

Le procédé de fabrication du dispositif avec intégration du graphène sur le dessus de la membrane est présenté sur la figure 5.13. En comparaison de la structure étudiée théoriquement dans la section 5.2.1, la membrane d'InP et la membrane structurée d'a-Si sont ici séparées par une couche de silice PECVD (figure 5.13.b) afin de constituer une couche d'arrêt pour la gravure du cristal photonique dans le silicium amorphe (figure 5.13.f).

L'intégration du graphène en fin de procédé possède l'avantage de pouvoir caractériser opti-

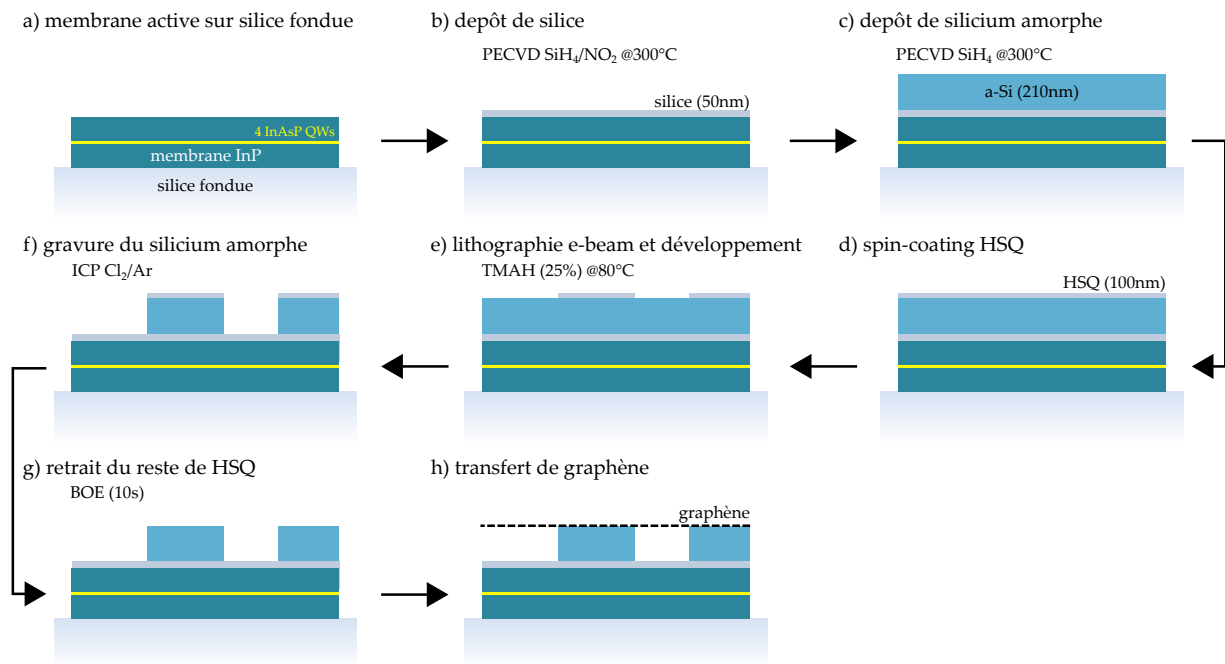


FIGURE 5.13 – Procédé de fabrication du dispositif avec graphène sur le dessus de la structure.

quement la structure avant et après transfert du feuillet sur la structure. Ces caractérisations permettent une première étude du dispositif avant implémentation du contrôle actif de l'absorption du graphène afin de valider les propriétés de la structure fabriquée.

Le procédé de fabrication a été appliqué à l'échantillon B138 afin de réaliser une première caractérisation de ces structures. La figure 5.14 montre des images de microscopie optique réalisées sur l'échantillon après développement de la lithographie électronique sur HSQ. On peut observer les différents dispositifs obtenus ainsi qu'un agrandissement d'un dispositif de période $2a = 760$ nm et de facteur de remplissage $FF = 0,5$. Les plus faibles doses d'exposition de la HSQ ne permettent pas d'obtenir de motifs utilisables. Les doses les plus élevées, en revanche, permettent d'aboutir à des motifs bien définis.

Après la lithographie, la membrane de silicium amorphe a été gravée en ICP de manière à transférer les motifs dans cette couche. À partir de cette étape, les cristaux photoniques ont pu être caractérisés optiquement en réflectivité et en photoluminescence dans l'espace de Fourier, soit des mesures résolues angulairement [207].

La réflectivité d'un dispositif de période $2a = 742$ nm et de facteur de remplissage $FF = 0,5$ fabriqué sur l'échantillon B138 est présentée sur la figure 5.15 avec la réflectivité simulée en RCWA. Cette première caractérisation permet d'évaluer les éventuelles dérives technologiques obtenues à l'issue des différentes étapes de fabrication. On notera qu'en réflectivité, les puits quantiques intégrés dans la membrane d'InP sont absorbants. La bande photonique d'intérêt présente alors une faible intensité, ce qui nous a poussé à observer les bandes d'énergie supérieure et à les comparer aux simulations du dispositif. De manière générale, on constate un décalage des

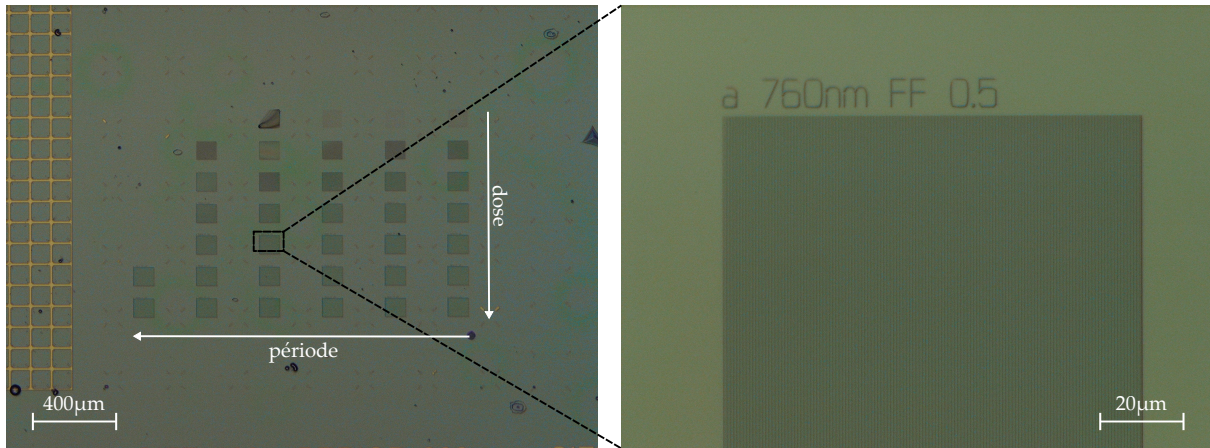


FIGURE 5.14 – Images optiques de l'échantillon B138 après développement de la lithographie électronique.

bandes vers le bleu. La plus grande énergie des modes peut être due à une trop faible insolation de la HSQ à l'étape de lithographie électronique, ou un développement trop long de la HSQ, menant dans les deux cas à des motifs a-Si plus étroits que désirés. La différence d'énergie serait donc due à un facteur de remplissage en air plus élevé par rapport au dispositif visé.

La photoluminescence du même dispositif, obtenue à l'aide d'un pompage optique à 780 nm, est présentée sur la figure 5.16. Dans cette configuration expérimentale, seule la bande en W est observable, l'énergie des autres bandes n'étant pas adaptée à la luminescence des puits quantiques intégrés dans la membrane.

La photoluminescence du dispositif confirme le décalage vers le bleu observé en réflectivité : l'émission en incidence oblique est obtenue à une longueur d'onde de $1,5 \mu\text{m}$ contre $1,56 \mu\text{m}$ pour le dispositif nominal simulé en RCWA. La dispersion de la bande d'intérêt, obtenue expérimentalement, est en revanche cohérente avec les simulations. Toutefois, le régime laser n'a pas pu être atteint avec le laser utilisé pour le pompage optique.

Finalement, le procédé de fabrication de la figure 5.13 a été poursuivi sur l'échantillon B138 avec le retrait du reste de masque dur en HSQ, par voie humide dans le BOE pendant 10s. À l'issue de cette étape, la structuration de la couche a-Si a été partiellement délaminiée à cause d'une sur-gravure de la couche d'arrêt en silice, malgré le faible temps de gravure. La figure 5.17 montre une image optique de l'échantillon à l'issue de cette étape, sur laquelle on peut voir que les motifs de silicium amorphe ne sont plus maintenus sur l'échantillon. Faute de temps, les développements technologiques pour cette approche n'ont pas dépassé cette étape.

5.3.2 Fabrication du composant avec graphène au centre de la structure

Suite aux premiers travaux liés à la fabrication du composant intégrant du graphène sur le dessus des structures a-Si, un autre procédé de fabrication a été appliqué sur l'échantillon B139 afin

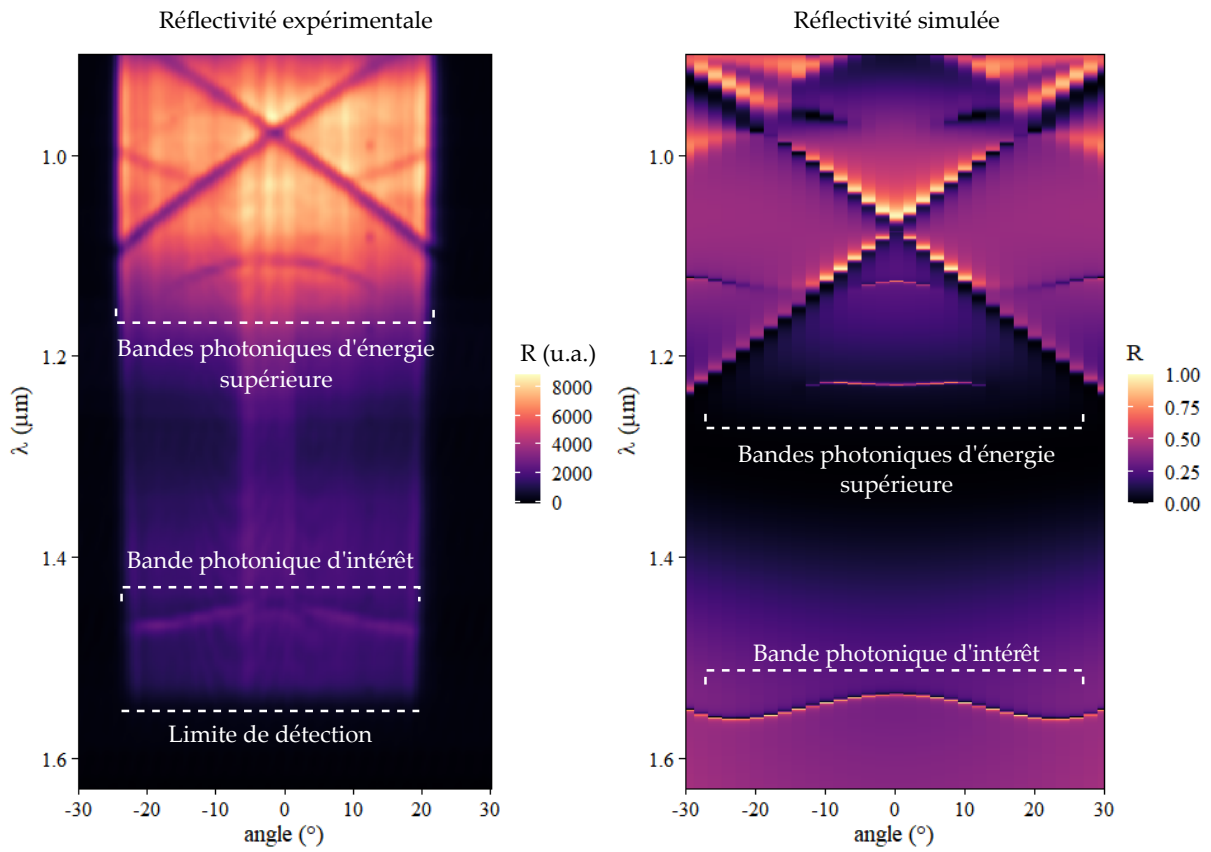


FIGURE 5.15 – Réflectivité de Fourier d'un dispositif de l'échantillon B138 après gravure de la couche de silicium amorphe et comparaison avec la réflectivité simulée en RCWA.

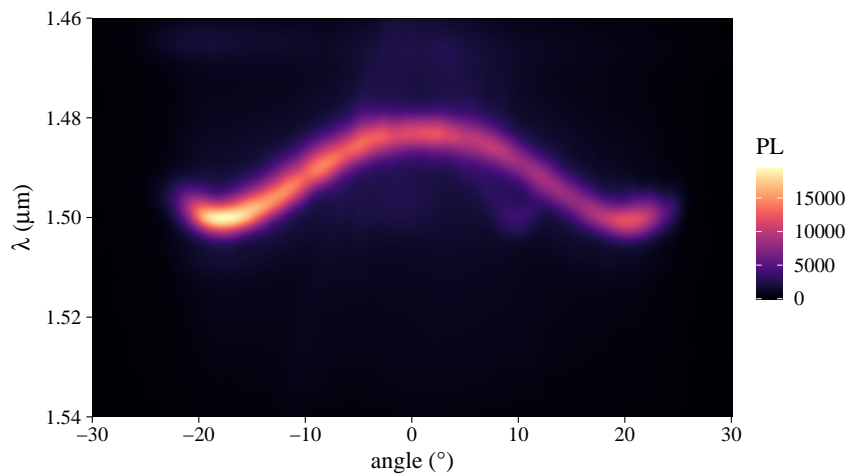


FIGURE 5.16 – Photoluminescence de Fourier d'un dispositif de l'échantillon B138 après gravure de la couche de silicium amorphe montrant la dispersion en W.

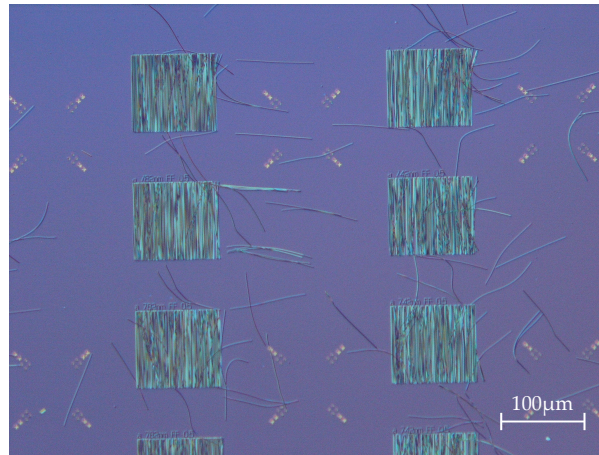


FIGURE 5.17 – Image optique de l'échantillon B138 à l'issue de la gravure du reste de HSQ.

d'explorer l'intégration du graphène au centre des structures photoniques à brisure de symétrie verticale. Pour ce procédé – détaillé sur la figure 5.18 – le graphène est directement transféré sur la membrane active. Pour cette architecture, la couche utilisée comme couche d'arrêt à la gravure du silicium amorphe, et déposée au-dessus du graphène, est cette fois constituée de SiN afin de ne pas endommager le graphène au cours du dépôt.

Le procédé a pu être appliqué sur l'échantillon jusqu'au dépôt de silicium amorphe sur le SiN. À l'issue de cette étape en revanche, une délamination de l'empilement des couches diélectriques a été observée au niveau du graphène. La figure 5.19 montre les images de microscopie optique réalisées sur l'échantillon B139 après les différentes étapes du procédé : après transfert de graphène (A), après dépôt de SiN (B) puis après dépôt de a-Si (C). Après cette dernière étape, la couche de silicium amorphe se trouve particulièrement endommagée au-dessus du graphène mais intacte autour. La délamination de l'empilement a-Si/SiN/graphène semble donc être due à la faible adhésion du SiN sur le graphène, le SiN étant contraint par la couche de silicium amorphe.

La mise en œuvre de ce procédé nécessite donc d'optimiser les contraintes mécaniques entre les différentes couches de l'empilement diélectrique. Par ailleurs, d'autres matériaux peuvent être recherchés afin de garantir une bonne adhésion sur le graphène.

5.3.3 Points technologiques bloquants et perspectives de fabrication

Les travaux expérimentaux présentés ici ont abouti à des résultats préliminaires permettant d'identifier certains points technologiques à développer pour parvenir au composant proposé dans ce chapitre.

Dans le cas du premier procédé proposé (graphène en surface), l'utilisation de SiN comme couche d'arrêt ou la dilution de l'acide (BOE) utilisé pour graver la HSQ devraient être suffisantes pour préserver les motifs du cristal photonique à l'issue du retrait du reste de masque dur. En

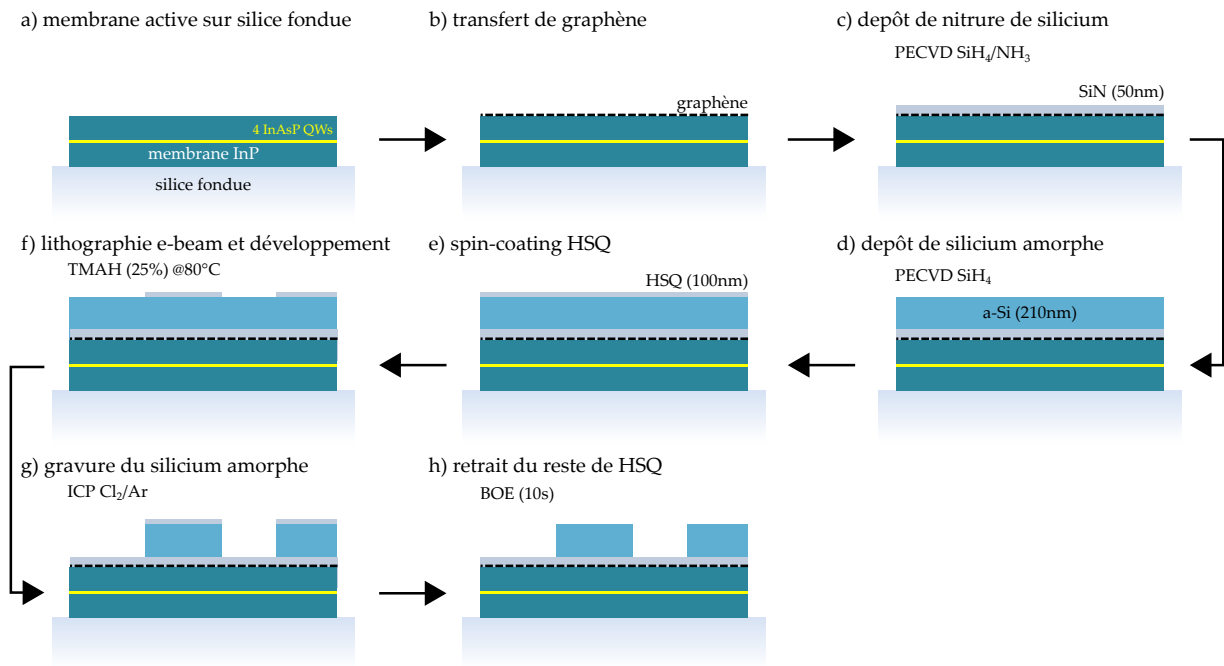


FIGURE 5.18 – Procédé de fabrication du dispositif avec graphène au centre de la structure.

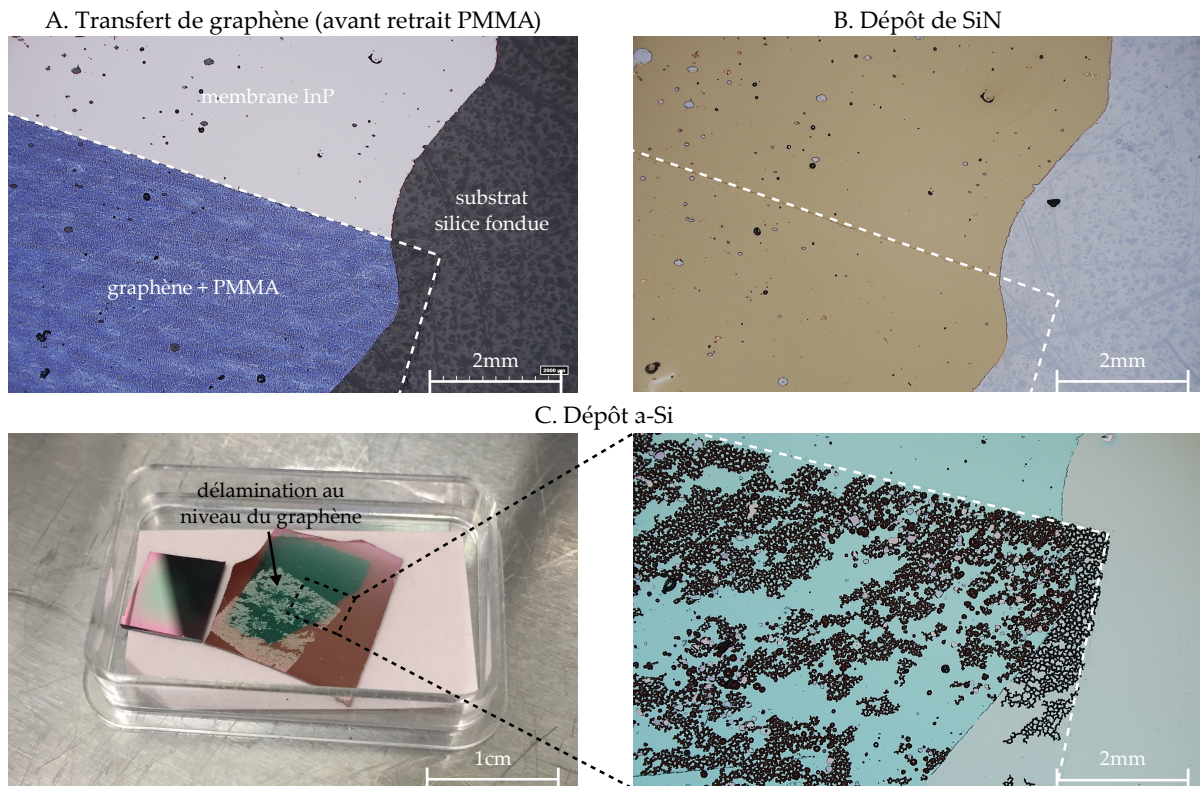


FIGURE 5.19 – Images optiques de l'échantillon B139 aux différentes étapes du procédé de fabrication visant l'intégration du graphène au centre de la structure photonique.

particulier, la cinétique de gravure de la HSQ dans le BOE est plus grande que celle de la silice PECVD, ce qui suggère la possibilité d'optimiser cette étape. Cette étape ne semble donc pas bloquante pour le procédé mais n'a pu être menée à bien faute de temps, des démonstrations expérimentales ayant par ailleurs été réalisées sur ces structures [204].

Dans le cas du second procédé en revanche, le principal problème rencontré – associé aux contraintes mécaniques dans l'empilement diélectrique et à la faible adhésion des matériaux sur le graphène – semble plus fondamental. La difficulté est ici de trouver un matériau permettant d'obtenir une bonne sélectivité de gravure vis-à-vis du silicium amorphe, ayant une bonne adhésion sur graphène et dont la technique de dépôt n'endommage pas ce dernier. En considérant les plus récents travaux sur les matériaux 2D, ce problème semble principalement réglé par l'utilisation de h-BN, l'interaction graphène/h-BN étant particulièrement élevée. Toutefois, à l'heure actuelle, ce matériau n'est pas disponible pour des surfaces supérieures à quelques dizaines de micromètres de côté. D'autres stratégies doivent donc être explorées afin de préserver l'intégrité des structures déposées sur le graphène.

Finalement, pour la structure proposée dans ce chapitre, un enjeu majeur réside dans l'implémentation du contrôle électrique de l'absorption du graphène. Si un certain contrôle de l'absorption est accessible par pompage optique, la modulation atteignable s'avère plus faible qu'avec un contrôle électrique : l'absorption du graphène n'est en effet pas totalement saturable et d'autres phénomènes non-linéaires dans les matériaux diélectriques constituant l'empilement photonique peuvent masquer le contrôle de l'absorption du graphène (section 2.2.2.2). L'implémentation du contrôle électrique peut donc s'avérer primordial à l'aboutissement de ce composant. Toutefois, les différentes épaisseurs des couches diélectriques de la structure ne permettent d'aboutir qu'à de faibles capacités – en configuration classique de grille en face arrière par exemple – et donc un faible dopage électrostatique accessible. Une solution pourrait alors être d'utiliser une capacité graphène/isolant/graphène, auquel cas son intégration avec la structure doit être développée.

5.4 Conclusion

Les études théoriques de ce chapitre proposent une architecture photonique et une stratégie pour commuter dynamiquement l'angle d'émission d'un composant laser en 0° et $\pm 16^\circ$ en modulant l'absorption du graphène. Dans le cas d'un graphène transparent, la dépendance angulaire – le long de la dispersion en W – des facteurs de qualité tendrait à privilégier l'émission laser en incidence oblique. L'absorption du graphène en revanche tend à inverser cette configuration lorsque le feuillet est intégré au centre de la structure, le facteur de qualité devenant plus grand pour l'incidence normale. La commutation pourrait alors être obtenue par contrôle électrique ou optique du graphène. Par ailleurs, la structure pourrait être optimisée pour offrir un fonctionnement opposé – émission laser en incidence normale sans graphène –, l'implémentation du graphène au-dessus de la membrane pouvant favoriser l'émission en oblique.

Des travaux expérimentaux préliminaires ont été réalisés afin certains verrous technologiques pour la fabrication de ces composants ont été identifiés. Une première structure sans graphène a été fabriquée et caractérisée en réflectivité de Fourier. Si la dispersion obtenue est bien en W , un fort décalage des résonances vers le bleu a été observé. Par ailleurs, le régime laser n'a pas pu être atteint dans cette structure, indiquant soit un faible couplage au gain dû à une mauvaise adaptation de l'énergie de la bande avec la luminescence des puits (cohérent avec le fort décalage observé sur les longueurs d'onde), soit des pertes intrinsèques dues à la fabrication (rugosité par exemple). Une nouvelle structure a ensuite été fabriquée, intégrant cette fois du graphène au centre de la membrane. Cependant, le procédé de fabrication n'a pu aboutir à cause d'une délamination de l'empilement diélectrique – avant lithographie et gravure des cristaux photoniques – attribuée à la relaxation des contraintes du silicium amorphe et à la faible adhésion du SiN sur le graphène. Ces premiers travaux suggèrent alors quelques verrous technologiques à débloquent pour parvenir au composant proposé, en particulier concernant l'adhésion des matériaux déposés sur le graphène. Par ailleurs, l'implémentation du contrôle électrique doit également être étudiée afin de garantir une modulation de l'absorption du graphène suffisante pour obtenir une commutation de l'angle d'émission laser.

Conclusion et perspectives

Dans le but d'obtenir, par l'intégration du graphène, un contrôle actif de la réponse optique de structures photoniques diélectriques adressables par la surface et opérant dans le proche infrarouge, différents travaux ont été réalisés au cours de cette thèse, liés à la modélisation et la simulation de systèmes photoniques d'une part, ainsi qu'à la fabrication de structures intégrant du graphène et la caractérisation des matériaux d'autre part.

En premier lieu, le développement d'un modèle exploitant la théorie des modes couplés, décrivant un système générique de résonateurs en interaction avec le graphène, a permis de mettre en évidence les paramètres d'intérêt pour maximiser l'effet du graphène. L'évaluation des paramètres associés au graphène, par la simulation de l'indice effectif des modes guidés dans une membrane hybride graphène/silicium, nous a d'abord permis d'identifier le taux de pertes par absorption du graphène comme le levier le plus significatif d'accordabilité optique dans un composant. L'effet de ce facteur de pertes a ensuite été étudié à partir du modèle développé sur un système photonique à une résonance, puis sur un système de deux résonances couplées.

Dans le premier cas, le fonctionnement du système repose principalement sur la condition de couplage critique – classiquement définie pour l'absorption du graphène – et permet, dans le cas d'un dispositif optimisé, d'obtenir une modulation de la réflectivité de 100% à la résonance et une modulation de la phase en réflectivité de $\pm 180^\circ$ de part et d'autre de la résonance. Un système à une résonance a pu être implémenté expérimentalement à l'aide d'une membrane à cristaux photoniques intégrant du graphène et la démonstration d'une modulation de 9% de la réflectivité, avec un contrôle tout-optique, a pu être réalisée. Les résultats suggèrent toutefois une marge de manœuvre pour optimiser les dispositifs.

L'application du modèle à un système de deux résonances couplées a ensuite permis de mettre en évidence l'effet du contraste de pertes non-radiatives, induit par un différentiel d'absorption par le graphène sur les deux modes, sur les fréquences de résonance. La modulation de ce facteur permet notamment d'obtenir un décalage en résonance de près de 1 nm ce qui, bien que faible comparé aux longueurs d'onde d'intérêt, dépasse d'un ordre de grandeur l'effet associé à la variation d'indice de réfraction quasiment négligeable dû au graphène. Des stratégies pour maximiser le contraste de pertes non-radiatives sur deux modes distincts ont alors été proposées

et deux d'entre elles ont été développées dans les travaux présentés dans cette thèse : la modulation spatiale de l'absorption du graphène et l'implémentation de graphène, judicieusement positionné dans des structures à brisure de symétrie verticale.

Les différents procédés technologiques, identifiés comme nécessaires à la fabrication des structures photoniques envisagées, ont été étudiés expérimentalement. Leur effet sur la qualité structurale et chimique du graphène, en particulier, a été évalué à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons et la spectroscopie Raman. Tout d'abord, deux voies de transfert de graphène – impliquant une couche support de PMMA ou de PDMS – ont été explorées dans nos travaux. La voie PDMS permet alors d'obtenir de moindres contaminations de surface. Cependant, la non-reproductibilité du procédé de transfert et la grande quantité de défauts macroscopiques obtenus sur le graphène rendent son utilisation limitée. En comparaison, la voie PMMA permet d'obtenir des feuillets de meilleure qualité macroscopique et, malgré la présence de résidus de polymère, son utilisation en photonique semble tout à fait adaptée. La présence de carbone amorphe – dû à la décomposition thermique des résidus de PMMA lorsque qu'un recuit est effectué en fin de procédé – semble en revanche dégrader les propriétés optiques du graphène. Aussi le procédé ne doit pas impliquer de recuit à haute température. Enfin, différents procédés de dépôts de matériaux sur graphène semblent préserver une bonne qualité de feuillet tant qu'aucun plasma contenant de l'oxygène n'est présent. Ainsi, le dépôt de silicium amorphe, de nitrure de silicium et d'aluminium peuvent-ils être utilisés sur graphène.

Une implémentation de la modulation spatiale de l'absorption du graphène, reposant sur la différence de dopage entre le graphène/SiO₂ et le graphène/WO₃ du fait d'un transfert de charges avec le WO₃, a été étudiée expérimentalement en nano-XPS (ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL) et en spectroscopie Raman. L'effet, observé sur le décalage des niveaux d'énergie en nano-XPS et sur la différence de densité de charges en Raman, est attribué à une variation spatiale du potentiel chimique de 0,1 eV entre les zones graphène/SiO₂ et le graphène/WO₃. Cette modulation spatiale du dopage confirme donc la possibilité d'obtenir une modulation spatiale statique de l'absorption. Toutefois le dopage moyen du graphène ne semble pas, sur nos dispositifs, suffisant pour un fonctionnement dans le proche-infrarouge, le blocage de Pauli n'étant *a priori* pas atteint. La différence de potentiel chimique pourrait néanmoins aboutir à un contraste de pertes par absorption, pour deux modes tels qu'envisagés dans un système à deux résonances, de près de 70% à de plus grandes longueurs d'onde ($\lambda \approx 3 \mu\text{m}$).

Une architecture de composant laser hybride graphène/diélectrique permettant d'obtenir une commutation de l'angle d'émission laser a finalement été proposée et étudiée en simulation. Ce dispositif, basé sur une membrane à cristaux photoniques à brisure de symétrie verticale, utilise l'ingénierie de dispersion d'une bande issue du couplage entre un mode quasi-symétrique et un mode quasi-antisymétrique, aboutissant à la présence d'un extremum local en incidence oblique. L'intégration du graphène au centre de la membrane permet, d'après notre étude théorique, de

contrôler le facteur de qualité en ce point de la bande tout en préservant celui en incidence normale. Une telle architecture pourrait donc être exploitée de manière à obtenir un effet laser en incidence oblique pour un graphène transparent, et en incidence normale pour un graphène absorbant. Cette structure s'avère donc prometteuse pour parvenir à une commutation dynamique de l'angle d'émission. Des travaux expérimentaux préliminaires – fabrication et caractérisation optique – ont été réalisés pour ces dispositifs. Un premier composant sans graphène a notamment été fabriqué et une première caractérisation optique a permis d'identifier une certaine dérive des paramètres du design. Certains verrous technologiques, concernant les étapes du procédé de fabrication impliquant le graphène, ont également été identifiés, notamment liés à l'adhérence des structures de silicium amorphe sur graphène. La fabrication du dispositif n'a, à cause de ces problèmes, pas pu être menée à son terme. Certains développements technologiques supplémentaires s'avèrent donc nécessaires.

Ces travaux, à la fois théoriques et expérimentaux, ont permis d'explorer différentes voies possibles pour exploiter les propriétés du graphène en vue de réaliser des composants photoniques hybrides accordables. La richesse des concepts photoniques n'a cependant pas été pleinement exploitée. D'autres architectures photoniques, plus complexes, pourraient être combinées avec du graphène pour atteindre cet objectif. L'accordabilité continue de l'angle d'émission d'un composant laser, par exemple, pourrait être obtenue en exploitant l'intégration du graphène au sein d'une structure travaillant autour de la condition d'apparition d'un BIC de Friedrich-Wintgen – un modèle analytique de l'influence du graphène sur cette condition est d'ailleurs développé dans l'annexe H. De nouvelles stratégies de contrôle du graphène peuvent également être développées, par exemple avec des hologrammes, pour moduler à la fois spatialement et dynamiquement les propriétés optiques du feuillet, tout en s'affranchissant de l'implémentation complexe des matrices d'électrodes. Enfin, les limitations actuelles du contrôle actif des indices de réfraction dans le proche-infrarouge, atteignable avec le graphène, pourraient être repoussées en exploitant d'autres matériaux 2D. Le phosphore noir, en particulier, est un candidat particulièrement adapté à cette plage de longueurs d'onde. Le graphène reste toutefois un matériau de première importance pour l'étude fondamentale de certains phénomènes photoniques, son utilisation pour l'exploration de la photonique non-hermitienne pouvant être amenée à se développer.

Annexe A

Théorie des modes couplés : développement des équations

A.1 Couplages au sein d'un système isolé

On considère tout d'abord un système à n résonateurs non couplés constitués de matériaux diélectriques en l'absence de ports. Les résonateurs correspondent dans ce cas à n modes propres de la structure, associés à des pulsations ω_i et des cartographies du champ électrique (normalisées) $\vec{E}_i(\vec{r})$.

On définit le vecteur des amplitudes $A = (a_i)_{i \in [1..n]}$, avec a_i l'amplitude du mode i telle que $|a_i|^2$ soit l'énergie du mode i . Le champ du mode i est donc donné par la relation $\vec{E}_i(\vec{r}, t) = a_i(t)\vec{E}_i(\vec{r})$ et son amplitude vérifie l'équation suivante :

$$\frac{da_i}{dt} = -i\omega_i a_i$$

Considérons maintenant une perturbation sur la permittivité $\epsilon(\vec{r})$ de la structure en supposant l'effet sur les cartographies comme étant négligeable. Selon la perturbation, une certaine interaction entre les modes peut être permise. En considérant l'effet du mode j sur le mode i , l'interaction induite par la perturbation est donnée par [99] :

$$\kappa_{ij} = \frac{\omega_0}{2} \int \delta\epsilon(\vec{r}) \vec{E}_i^*(\vec{r}) \cdot \vec{E}_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.1})$$

avec $\omega_0 = (\omega_i + \omega_j)/2$ et $\delta\epsilon(\vec{r})$ la perturbation induite sur la permittivité de la structure. κ_{ij} est ici le coefficient de couplage du résonateur j sur le résonateur i .

Un couplage est introduit lorsque la perturbation sur la permittivité permet un certain recouvrement des champs dans la structure. Dans ce cas, les modes ne sont plus orthogonaux et une

certaine énergie peut être échangée entre les modes. Dans la limite d'un couplage faible devant les pulsations, l'amplitude du mode i couplé au mode j vérifie l'équation temporelle suivante [99] :

$$\frac{da_i}{dt} = -i\omega_i a_i - i\kappa_{ij} a_j$$

Cette notation est valide lorsque $\kappa \ll \omega$, l'effet sur la fréquence peut alors être considéré comme négligeable. En pratique, la pulsation ω_i peut être renormalisée pour prendre en compte l'effet de la perturbation sur les modes de la structures. Il s'agit néanmoins d'un effet d'ordre supérieur et donc négligeable devant le terme de couplage [208].

L'ensemble du système peut finalement être décrit par l'équation dynamique :

$$\frac{dA}{dt} = -iHA$$

avec H l'hamiltonien du système. On obtient donc $H_{ii} = \omega_i$ et pour $i \neq j$, $H_{ij} = \kappa_{ij}$.

A.2 Energie du système

On étudie ici l'évolution de l'énergie du système en l'absence de champ incident. L'équation temporelle est :

$$\frac{dA}{dt} = -iHA$$

Dans la limite de résonances orthogonales, l'énergie du système est donnée par la quantité $A^\dagger A$ où A^\dagger est la transconjugée de A . L'orthogonalité sera toujours supposée pour le système non perturbé, *i.e.* le système isolé en l'absence de couplage et de pertes. Les vecteurs et les matrices seront donc systématiquement exprimés dans une base orthonormée. L'orthogonalité et la normalisation seront néanmoins discutées dans certains cas.

A.2.1 Système isolé

Dans le cas d'un système isolé sans perte, l'énergie totale est conservée au cours du temps. On a donc la relation suivante quelque soit A :

$$\begin{aligned} \frac{dA^\dagger A}{dt} &= \frac{dA^\dagger}{dt} A + A^\dagger \frac{dA}{dt} \\ &= iA^\dagger H^\dagger A - iA^\dagger H A \\ &= iA^\dagger (H^\dagger - H) A \\ &= 0 \end{aligned}$$

soit :

$$H^\dagger = H$$

La matrice H est donc hermitienne et on obtient, pour $i \neq j$, $H_{i,j} = H_{j,i}^*$ et $H_{i,i} \in \mathbb{R}$.

Cette également implique notamment $\kappa_{ij} = \kappa_{ji}^*$: le couplage de i à j et le couplage de j à i sont symétriques par renversement du temps. Cette relation est également vérifiée sur l'expression du couplage équation (A.1) par définition du produit scalaire.

Avec l'introduction de perte ou de gain dans le système, l'énergie n'est plus conservée au cours du temps et nous avons à présent $\frac{dA^\dagger A}{dt} \neq 0$. L'hamiltonien n'est donc plus hermitien. On peut néanmoins l'écrire de manière unique comme la somme d'un opérateur hermitien et d'un opérateur anti-hermitien (associé à une matrice de la forme iM avec M hermitienne). On pose alors $-i\Gamma = \frac{H-H^\dagger}{2}$ la partie anti-hermitienne de la matrice H avec Γ une matrice hermitienne et $\Omega = \frac{H+H^\dagger}{2}$ sa partie hermitienne.

L'évolution temporelle de l'énergie donne alors :

$$\begin{aligned} \frac{dA^\dagger A}{dt} &= iA^\dagger (\Omega^\dagger + i\Gamma^\dagger) A - iA^\dagger (\Omega - i\Gamma) A \\ &= iA^\dagger (\Omega^\dagger - \Omega + i\Gamma^\dagger + i\Gamma) A \\ &= -A^\dagger (\Gamma^\dagger + \Gamma) A \\ &= -2A\Gamma A \end{aligned}$$

La matrice Γ est ici bien associée à l'évolution temporelle de l'énergie totale du système. Dans la convention utilisée ici, les valeurs propres de Γ sont positives pour les pertes et négatives pour le gain.

A.2.2 Système ouvert

On considère à présent que le système est couplé à des ports de sortie tel que :

$$|s^-\rangle = DA$$

On suppose d'abord que les pertes du système sont uniquement dues au couplage au port. Les pertes sont alors dites radiatives et on note $\Gamma = \Gamma_r$. Dans ce cas, la variation temporelle de l'énergie du système est égale à la puissance rayonnée dans les ports, soit :

$$\begin{aligned} \frac{dA^\dagger A}{dt} &= -\langle s^- | s^- \rangle \\ -2A\Gamma_r A &= -AD^\dagger DA \end{aligned}$$

quelques soit A . Nous obtenons donc l'égalité :

$$2\Gamma_r = D^\dagger D$$

TABLE A.1 – Relations entre les matrices de la théorie des modes couplés imposées par la symétrie par renversement du temps, la conservation de l'énergie et la réciprocité de Lorentz

Relations	Matrice de diffusion	Matrices de couplage
Symétrie par renversement du temps	$SS^* = I$	$CC^* = I$
		$K^\dagger D = 2\Gamma$
		$CD^* + D = 0$
Conservation de l'énergie	$S^\dagger S = I$	$C^T K^* + K = 0$
		$C^\dagger C = I$
		$D^\dagger D = K^\dagger K = 2\Gamma$
Réciprocité de Lorentz	$S = S^T$	$CK^* + D = 0$
		$C^T D^* + K = 0$
		$C = C^T$ $K = D$

En présence de pertes intrinsèques (absorption des matériaux et diffusion des interfaces par exemple) ou de gain dans le système, l'évolution temporelle de l'énergie n'est pas uniquement due à une puissance rayonnée ou incidente. On décompose alors la matrice Γ en deux termes, $\Gamma_r = D^\dagger D/2$ présenté ci-dessus, et Γ_i le terme associé aux pertes intrinsèques ou au gain.

A.3 Matrice de diffusion

En considérant l'état stationnaire d'un système couplé à des ports, les amplitudes sortantes peuvent être exprimées en fonction des amplitudes incidentes. Le système peut ensuite être décrit par une matrice de diffusion S définie telle que $|s^-\rangle = S|s^+\rangle$. On peut en effet exprimer A en fonction des autres paramètres du système à l'aide de l'équation (2.1) et substituer son expression dans l'équation (2.2). Ainsi obtient-on avec une évolution temporelle en $e^{-i\omega t}$:

$$S = C + iD(\omega I - \Omega + i\Gamma_r + i\Gamma_i)^{-1} K^T$$

A.3.1 Relations de conservation et de symétrie

De manière générale, la conservation de l'énergie, la symétrie par renversement du temps et la réciprocité de Lorentz imposent certaines relations entre les matrices C , D et K du fait de la contrainte imposée sur la matrice de diffusion S . Ces relations, tirées des travaux du groupe de Shanhui Fan [108] sont résumées dans le tableau A.1.

Les systèmes étudiés ici sont tous considérés comme réciproques au sens de Lorentz¹. Ainsi, en présence d'absorption ou de gain, seule cette relation est vérifiée. Nous avons donc l'égalité :

$$K = D \tag{A.2}$$

1. On suppose les systèmes constitués de matériaux linéaires et non magnéto-optiques.

ce qui permet d'exprimer la matrice de diffusion totale comme étant :

$$S = C + iD \left(\omega I - \Omega + i \frac{D^\dagger D}{2} + i\Gamma_i \right)^{-1} D^T \quad (\text{A.3})$$

A.3.2 Cas d'un système sans perte

Dans le cas d'un système sans perte intrinsèque, l'énergie est conservée. La réciprocité de Lorentz étant aussi vérifiée, le système est symétrique par renversement du temps. La matrice de couplage aux ports est donc reliée à la matrice de diffusion directe par :

$$CD^* + D = 0 \quad (\text{A.4})$$

La matrice de diffusion totale devient alors :

$$S = \left[I - iD \left(\omega I - \Omega + i \frac{D^\dagger D}{2} \right)^{-1} D^\dagger \right] C$$

Cette expression peut être arrangée à l'aide de l'identité matricielle de Woodbury. Cette identité donne la relation :

$$(N + U M V)^{-1} = N^{-1} - N^{-1} U (M^{-1} + V N^{-1} U)^{-1} V N^{-1}$$

soit :

$$V(N + U M V)^{-1} U = V N^{-1} U (M^{-1} + V N^{-1} U)^{-1} M^{-1}$$

avec N une matrice de taille $n \times n$, M de taille $m \times m$, U de taille $n \times m$ et V de taille $m \times n$. En posant :

$$N = \omega I - \Omega$$

$$U = D^\dagger$$

$$M = I/2$$

$$V = iD$$

on obtient [109] :

$$S = [I - 2W(2I + W)^{-1}] C$$

avec $W = iD(\omega I - \Omega)^{-1} D^\dagger$

En particulier, cette expression montre que la matrice de diffusion est indépendante du choix de la base des résonances. Toute transformation unitaire – associée à une matrice U telle que $U^\dagger U = I$ – de la base des résonances laisse en effet la matrice W inchangée : nous obtenons $\Omega' = U\Omega U^\dagger$, $\Omega'^{-1} = U\Omega^{-1}U^\dagger$, $D' = DU^\dagger$ et $D'^\dagger = UD^\dagger$ soit $W' = W$. Cette propriété s'avère

utile pour simplifier l'expression de la matrice de diffusion, notamment en choisissant la base permettant de diagonaliser Ω .

A.3.3 Cas de faibles pertes

L'ajout de pertes intrinsèques ou de gain dans le système brise la symétrie par renversement du temps du fait de la non conservation de l'énergie. Néanmoins, dans le cas de pertes (ou gain) faibles devant les énergies propres, les pertes peuvent être introduites comme une perturbation du système sans pertes. De plus, on considérera souvent que les pertes n'affectent pas la diffusion directe du système mais uniquement les résonances. On peut alors considérer que la relation entre C et D due à la symétrie par renversement du temps reste valable et la matrice S devient :

$$\begin{aligned} S &= [I - 2W(2I + W)^{-1}] C \\ \text{avec } W &= iD(\omega I - \Omega + i\Gamma_i)^{-1} D^\dagger \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

L'expression de la matrice S est cette fois simplifiée lorsque la matrice $\Omega - i\Gamma_i$ est diagonale.

Dans le cas général, le caractère non-hermitien de la matrice implique que la diagonalisation n'est pas nécessairement possible. De plus, lorsque la matrice est diagonalisable, le changement de base n'est pas nécessairement unitaire et la base des vecteurs propres de la matrice $\Omega - i\Gamma_i$ n'est dans ce cas pas orthonormée.

On suppose ici la matrice $\Omega - i\Gamma_i$ diagonalisable par une transformation unitaire. La matrice est alors normale et doit vérifier la relation :

$$AA^\dagger = A^\dagger A$$

Cette relation appliquée à la matrice $\Omega - i\Gamma_i$ – où Ω et Γ_i sont hermitiennes – implique donc :

$$\Gamma_i \Omega = \Omega \Gamma_i$$

soit pour des matrices de la forme $\Omega = \begin{pmatrix} \omega_1 & \kappa \\ \kappa^* & \omega_2 \end{pmatrix}$ et $\Gamma_i = \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$:

$$\begin{pmatrix} \gamma_1 \omega_1 & \gamma_1 \kappa \\ \gamma_2 \kappa^* & \gamma_2 \omega_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_1 \omega_1 & \gamma_2 \kappa \\ \gamma_1 \kappa^* & \gamma_2 \omega_2 \end{pmatrix}$$

soit la relation :

$$(\gamma_1 - \gamma_2)\kappa = 0$$

La matrice $\Omega - i\Gamma_i$ n'est donc diagonalisable par une matrice unitaire que dans deux cas. D'une part, le cas trivial $\kappa = 0$ où la matrice est déjà diagonale et la transformation unitaire est ici la matrice identité et d'autre part le cas $\gamma_1 = \gamma_2$ où la matrice Γ_i est scalaire et la diagonalisation de

$\Omega - i\Gamma_i$ se résume à la diagonalisation de Ω .

A.4 Systèmes à un port

Dans le cas le plus simple d'un résonateur couplé à un port représenté figure 2.11, les matrices de couplage ainsi que les matrices de diffusion se résument à un terme. En particulier, la matrice de diffusion directe étant unitaire, ce terme correspond à un terme de phase que nous noterons $\exp(i\beta)$. D'autre part la matrice de couplage au port s'exprime sous la forme $D = \sqrt{2\gamma_{\text{rad}}}\exp(i\theta)$. On obtient alors la matrice de diffusion totale :

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}} - i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}} + i\gamma_{\text{rad}}} \exp(i\beta) \\ &= \left(1 - \frac{2i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}} + i\gamma_{\text{rad}}}\right) \exp(i\beta) \end{aligned}$$

On remarque alors que la phase du couplage disparaît dans l'expression du terme de diffusion totale. Cette phase n'intervient en effet qu'en cas d'interférence avec une autre résonance ou un autre port, il n'est dans ce cas pas possible de l'observer.

On obtient alors la réflectivité (transmittivité) :

$$\begin{aligned} R(\omega) &= |S(\omega)|^2 = \frac{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} - \gamma_{\text{rad}})^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} + \gamma_{\text{rad}})^2} \\ &= 1 - \frac{4\gamma_{\text{nr}}\gamma_{\text{rad}}}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} + \gamma_{\text{rad}})^2} \end{aligned}$$

et donc l'absorption :

$$A(\omega) = \frac{4\gamma_{\text{nr}}\gamma_{\text{rad}}}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} + \gamma_{\text{rad}})^2} \quad (\text{A.6})$$

On remarque tout d'abord que lorsque les pertes non-radiatives sont nulles, l'absorption est nulle et la réflectivité unitaire. Dans cette configuration il n'est donc pas possible d'observer une résonance à part sur la phase à la réflexion, c'est-à-dire en faisant interférer l'excitation incidente et l'onde réfléchie. D'autre part, on peut montrer que l'absorption est maximale lorsque $\gamma_{\text{nr}} = \gamma_{\text{rad}}$. Il s'agit de la condition de couplage critique qui permet dans ce cas d'atteindre une absorption de 100 % à la résonance.

L'absorption en fonction de la pulsation est montrée figure 2.11 pour différentes valeurs du rapport $\gamma_{\text{nr}}/\gamma_{\text{rad}}$. On peut alors observer que l'absorption est une fonction lorentzienne de la pulsation dont la largeur et l'intensité dépendent des taux des pertes. En particulier, lorsque $\gamma_{\text{nr}}/\gamma_{\text{rad}} < 1$ la largeur spectrale est due aux pertes radiatives alors que ce sont les pertes non-radiatives qui dominent dans le cas $\gamma_{\text{nr}}/\gamma_{\text{rad}} > 1$. Aussi, lorsque $\gamma_{\text{nr}}/\gamma_{\text{rad}}$ tend vers zéro ou l'infini, l'absorption tend vers zéro. Enfin, l'absorption est bien maximale pour $\gamma_{\text{nr}}/\gamma_{\text{rad}} = 1$ et les deux

types de pertes contribuent également à l'élargissement spectrale.

A.5 Systèmes symétriques à deux ports

Dans le cas d'un système symétrique, le couplage des résonateurs aux ports est nécessairement symétrique ou anti-symétrique. On a donc pour le résonateur j :

$$\frac{D_{2,j}}{D_{1,j}} = \pm 1 \equiv \sigma_j$$

En considérant de plus la relation reliant C et D équation (A.4) et le caractère unitaire et symétrique de c , on peut exprimer la matrice D sous la forme :

$$D = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1} & \cdots & \sqrt{\gamma_n} \\ \sigma_1 \sqrt{\gamma_1} & \cdots & \sigma_n \sqrt{\gamma_n} \end{pmatrix}$$

avec n le nombre de résonateurs. Cette relation permet de simplifier l'expression de la matrice de diffusion, et en particulier de la matrice W .

Ainsi, pour un système sans perte obtient-on dans la base propre de Ω :

$$\begin{aligned} W &= iD \begin{pmatrix} \omega - \omega_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \omega - \omega_n \end{pmatrix}^{-1} D^\dagger \\ &= iD \begin{pmatrix} \frac{1}{\omega - \omega_1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \frac{1}{\omega - \omega_n} \end{pmatrix} D^\dagger \\ &= i \begin{pmatrix} \frac{\gamma_1}{\omega - \omega_1} + \cdots + \frac{\gamma_n}{\omega - \omega_n} & \frac{\sigma_1 \gamma_1}{\omega - \omega_1} + \cdots + \frac{\sigma_n \gamma_n}{\omega - \omega_n} \\ \frac{\sigma_1 \gamma_1}{\omega - \omega_1} + \cdots + \frac{\sigma_n \gamma_n}{\omega - \omega_n} & \frac{\gamma_1}{\omega - \omega_1} + \cdots + \frac{\gamma_n}{\omega - \omega_n} \end{pmatrix} \\ &= \sum_j \frac{i\gamma_j}{\omega - \omega_j} \begin{pmatrix} 1 & \sigma_j \\ \sigma_j & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

En posant ensuite $F = \sum_j \frac{i\gamma_j}{\omega - \omega_j}$ et $G = \sum_j \frac{i\sigma_j \gamma_j}{\omega - \omega_j}$, on obtient :

$$W = FI + G\sigma_x$$

avec $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ la première matrice de Pauli.

On peut maintenant calculer la matrice de diffusion totale :

$$\begin{aligned}
 S &= [I - 2W(2I + W)^{-1}]C \\
 &= \left[I - \frac{2}{(2+F)^2 - G^2} W ((2+F)I - G\sigma_x) \right] C \\
 &= \left[I - \frac{2}{(2+F)^2 - G^2} (F(2+F)I - G^2I - FG\sigma_x + G(2+F)\sigma_x) \right] C \\
 &= \left[I - \frac{2}{(2+F)^2 - G^2} ((F^2 + 2F - G^2)I + 2G\sigma_x) \right] C \\
 &= \left[\frac{4 - (F^2 - G^2)}{4 + 4F + (F^2 - G^2)} I - \frac{4G}{4 + 4F + (F^2 - G^2)} \sigma_x \right] C
 \end{aligned}$$

et en posant ensuite $C = \begin{pmatrix} r_d & t_d \\ t_d & r_d \end{pmatrix}$ le coefficient de réflexion est donné par :

$$r = S_{1,1} = \frac{[1 - (F^2 - G^2)/4] r_d - G t_d}{1 + F + (F^2 - G^2)/4}$$

On peut remarquer par ailleurs que si les modes ont tous la même symétrie, on a $F = \pm G$ et donc $F^2 = G^2$. Dans ce cas, le coefficient de réflexion se résume à :

$$r = \frac{r_d \mp F t_d}{1 + F}$$

La matrice C étant unitaire (système sans perte), les coefficients r_d et t_d vérifient les relations $r_d t_d^* + r_d^* t_d = 0$ et $r_d r_d^* + t_d t_d^* = 1$ ce qui implique $r_d t_d^* \in i\mathbb{R}$. De plus en remarquant que $F \in i\mathbb{R}$, la réflectivité du système peut s'exprimer :

$$R = r r^* = \frac{r_d r_d^* - F^2 t_d t_d^* \pm 2F r_d^* t_d}{1 - F^2}$$

A.5.1 Application à une résonance

$$\begin{aligned}
 W(\omega) &= \frac{i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}} \begin{pmatrix} 1 & (-1)^n \\ (-1)^n & 1 \end{pmatrix} \\
 &= \frac{i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}} (I + (-1)^n \sigma_1)
 \end{aligned}$$

avec σ_1 la première matrice de Pauli. En posant $M(\omega) = \frac{i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}}$ on obtient :

$$\begin{aligned} (2I + W(\omega))^{-1} &= [(2 + M(\omega))I + (-1)^n M(\omega)\sigma_1]^{-1} \\ &= \frac{1}{4} \frac{1}{1 + M(\omega)} [(2 + M(\omega))I - (-1)^n M(\omega)\sigma_1] \end{aligned}$$

puis :

$$\begin{aligned} 2W(\omega)(2I + W(\omega))^{-1} &= \frac{1}{2} \frac{M(\omega)}{1 + M(\omega)} [I + (-1)^n \sigma_1] [(2 + M(\omega))I - (-1)^n M(\omega)\sigma_1] \\ &= \frac{M(\omega)}{1 + M(\omega)} [I + (-1)^n \sigma_1] \end{aligned}$$

puis :

$$\begin{aligned} I - 2W(\omega)(2I + W(\omega))^{-1} &= \frac{1}{1 + M(\omega)} [I - (-1)^n M(\omega)\sigma_1] \\ &= \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}} + i\gamma_{\text{rad}}} \left[I - (-1)^n \frac{i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}} \sigma_1 \right] \end{aligned}$$

soit la matrice de diffusion totale :

$$S(\omega) = \frac{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}} + i\gamma_{\text{rad}}} \left[\begin{pmatrix} r_d & t_d \\ t_d & r_d \end{pmatrix} - \frac{i\gamma_{\text{rad}}}{\omega - \omega_0 + i\gamma_{\text{nr}}} \begin{pmatrix} t_d & r_d \\ r_d & t_d \end{pmatrix} \right] \quad (\text{A.7})$$

De la même manière que dans le système à un port, la phase du couplage disparaît de l'expression de la matrice de diffusion totale. Néanmoins, le facteur $(-1)^n$ a ici valeur d'un déphasage de 0 ou π entre les couplages vers le port 1 et 2, ce qui est un cas particulier des structures symétriques.

On peut à présent obtenir la réflectivité du système à partir de l'élément (1, 1) de la matrice de diffusion directe, soit :

$$R(\omega) = |S_{1,1}(\omega)|^2 = \frac{|(\omega - \omega_0)r_d - i(-1)^n \gamma_{\text{rad}} t_d|^2 + \gamma_{\text{nr}}^2 |r_d|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} + \gamma_{\text{rad}})^2} \quad (\text{A.8})$$

De la même manière on obtient la transmittivité :

$$T(\omega) = |S_{2,1}(\omega)|^2 = \frac{|(\omega - \omega_0)t_d - i(-1)^n \gamma_{\text{rad}} r_d|^2 + \gamma_{\text{nr}}^2 |t_d|^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} + \gamma_{\text{rad}})^2} \quad (\text{A.9})$$

et l'absorption :

$$A(\omega) = 1 - R(\omega) - T(\omega) = \frac{2\gamma_{\text{nr}}\gamma_{\text{rad}}}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{nr}} + \gamma_{\text{rad}})^2} \quad (\text{A.10})$$

Annexe B

Système non-hermitien à deux niveaux

Comme vu en annexe A, la matrice de diffusion se simplifie lorsque l'hamiltonien $H_i = \Omega - i\Gamma_{nr}$ est diagonal. Il est alors intéressant de pouvoir exprimer les éléments de la matrice D dans la nouvelle base (lorsqu'elle existe) en fonction des paramètres d'origine. Nous devons donc pour cela expliciter la matrice de passage en calculant les vecteurs propres de H_i . Toutefois, les systèmes non-hermitiens ne sont pas forcément diagonalisables, notamment lorsque les valeurs propres sont dégénérées, soit en présence d'un point exceptionnel. Ce point nécessite donc un traitement particulier.

Nous traiterons dans un premier temps de la diagonalisation de l'hamiltonien – soit lorsque les deux valeurs propres sont distinctes – avant de traiter du cas particulier des points exceptionnels.

B.1 Diagonalisation de l'hamiltonien 2x2

B.1.1 Formulation avec les matrices de Pauli

On se place ici dans le cas d'un système de deux résonateurs et on suppose que l'hamiltonien possède deux valeurs propres distinctes. Dans ce cas, l'espace des vecteurs propres est de dimension 2 et l'hamiltonien est bien diagonalisable.

Il est dans un premier temps commode d'exprimer l'hamiltonien sous la forme :

$$H = E_0 I + \vec{h} \cdot \hat{\sigma}$$

avec $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ et $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ les matrices de Pauli. Cette forme permet dans le cas d'un hamiltonien hermitien de décrire les vecteurs propres sur la sphère de Bloch de la même manière que pour un système quantique de (pseudo-)spin 1/2 [209]. Dans le cas

d'un système quelconque, en particulier non hermitien, cette formulation permet de paramétrer le système de manière à simplifier l'expression des valeurs propres et des vecteurs propres et de les paramétrer indépendamment : les valeurs propres seront décrites par deux paramètres complexes et les vecteurs propres par deux angles complexes.

En posant $\vec{h} = h_0 \vec{n}$ avec $h_0 = \sqrt{h_x^2 + h_y^2 + h_z^2}$, on peut définir deux angles complexes θ et ϕ tels que :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}$$

les fonctions trigonométriques étant définies pour les nombres complexes à partir des formules d'Euler. L'hamiltonien devient ensuite :

$$H = E_0 I + h_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & \exp(-i\phi) \sin \theta \\ \exp(i\phi) \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

En partant d'un hamiltonien générique de la forme :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 & \kappa^* \\ \kappa & \omega_2 \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} \gamma_1 & g^* \\ g & \gamma_2 \end{pmatrix}$$

l'expression attendue peut être obtenue en posant $\omega_0 = (\omega_1 + \omega_2)/2$, $\gamma_0 = (\gamma_1 + \gamma_2)/2$, $\Delta\omega = (\omega_1 - \omega_2)/2$ et $\Delta\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)/2$, ainsi que $\kappa = \kappa' + i\kappa''$ et $g = g' + ig''$. On définit alors :

$$\begin{aligned} E_0 &= \omega_0 - i\gamma_0 \\ h_x &= \kappa' - ig', h_y = \kappa'' - ig'', h_z = \Delta\omega - i\Delta\gamma \\ h_0 &= \sqrt{(\Delta\omega - i\Delta\gamma)^2 + (\kappa' - ig')^2 + (\kappa'' - ig'')^2} \end{aligned}$$

et les angles complexes de telle sorte que :

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{h_z}{h_0}, & \sin \theta &= \frac{\sqrt{h_x^2 + h_y^2}}{h_0} \\ \cos \phi &= \frac{h_x}{\sqrt{h_x^2 + h_y^2}}, & \sin \phi &= \frac{h_y}{\sqrt{h_x^2 + h_y^2}} \end{aligned}$$

On peut en particulier noter que ces relations permettent bien de vérifier les égalités $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$ et $\cos^2 \phi + \sin^2 \phi = 1$.

B.1.2 Valeurs propres

Les valeurs propres λ de l'hamiltonien sont ensuite données par les racines du polynôme caractéristique, soit :

$$\begin{aligned} |H - \lambda I| &= \begin{vmatrix} E_0 - \lambda + h_z & h_x - ih_y \\ h_x + ih_y & E_0 - \lambda + h_z \end{vmatrix} \\ &= (E_0 - \lambda)^2 - (h_x^2 + h_y^2 + h_z^2) \\ &= (E_0 - \lambda)^2 - h_0^2 \end{aligned}$$

Les valeurs propres s'expriment alors :

$$\lambda_{\pm} = E_0 \pm h_0 \quad (\text{B.1})$$

ce qui correspond bien aux valeurs propres attendues lorsque E_0 et h_0 sont remplacés par les paramètres génériques utilisés au dessus. Les angles définis pour cette formulation du problème n'entrent donc pas en compte dans l'expression de λ_{\pm} , seuls les paramètres E_0 et h_0 décrivent l'énergie des modes.

B.1.3 Vecteurs propres

On peut à présent chercher les vecteurs propres de l'hamiltonien sous la forme $|\psi_{\pm}\rangle = a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle$, avec $|\psi_i\rangle$ les vecteurs de la base d'origine¹. Un vecteur propre doit vérifier la relation suivante :

$$H|\psi_{\pm}\rangle = \lambda_{\pm}|\psi_{\pm}\rangle \quad (\text{B.2})$$

ce qui donne le système :

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \exp(-i\phi) \sin \theta \\ \exp(i\phi) \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \pm \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

En considérant la première ligne, on obtient l'équation :

$$(\cos \theta \pm (-1))a + \sin \theta \exp(-i\phi)b = 0$$

On peut ensuite arranger l'expression pour faire apparaître les demi-angles à l'aide des égalités trigonométriques $\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$ et $\sin(a+b) = \cos a \sin b + \sin a \cos b$ celles-ci pouvant être vérifiées pour des angles complexes. On obtient donc :

$$(\cos^2(\theta/2) - \sin^2(\theta/2) \pm (-1)) \exp(i\phi/2)a + 2 \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2)b = 0$$

1. On pourra également faire référence à cette base comme étant celle des vecteurs propres du système non perturbé, soit en l'absence de couplage et de pertes. Elle sera dans tous les cas supposée orthonormée.

soit pour $|\psi_+\rangle$:

$$\begin{aligned} -2 \sin^2(\theta/2) \exp(i\phi/2)a + 2 \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2)b &= 0 \\ -\sin(\theta/2) \exp(i\phi/2)a + \cos(\theta/2) \exp(-i\phi/2)b &= 0 \end{aligned}$$

et pour $|\psi_-\rangle$:

$$\begin{aligned} 2 \cos^2(\theta/2) \exp(i\phi/2)a + 2 \cos(\theta/2) \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2)b &= 0 \\ \cos(\theta/2) \exp(i\phi/2)a + \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2)b &= 0 \end{aligned}$$

Les vecteurs propres peuvent finalement être exprimés dans la base propres du système non perturbé ($|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$) :

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos(\theta/2) \exp(-i\phi/2) |\psi_1\rangle + \sin(\theta/2) \exp(i\phi/2) |\psi_2\rangle \\ |\psi_-\rangle &= \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2) |\psi_1\rangle - \cos(\theta/2) \exp(i\phi/2) |\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Les vecteurs propres sont donc décrits par les angles θ et ϕ . On peut de plus noter que lorsque l'hamiltonien est hermitien, les angles sont réels et les vecteurs $|\psi_\pm\rangle$ sont normalisés et orthogonaux. Les vecteurs propres peuvent dans ce cas être représentés sur la sphère de Bloch : le couple (θ, ϕ) représente alors les coordonnées de \vec{n} en sphérique et sera en particulier pris de sorte que $0 \leq \phi < 2\pi$ et $0 \leq \theta \leq \pi$.

Lorsque l'hamiltonien est non-hermitien, les vecteurs propres ne sont généralement ni orthogonaux ni normalisés. De plus, les vecteurs propres sont ici définis à droite² – que l'on pourra noter $|\psi_\pm^R\rangle$ – et sont généralement différents de ceux définis à gauche – notés $|\psi_\pm^L\rangle$. On peut en effet montrer que $\langle \psi_\pm^R | H \neq \langle \psi_\pm^R | \lambda_\pm$ en appliquant l'opérateur transconjugé à l'équation (B.2) et en utilisant les inégalités $H^\dagger \neq H$ et $\lambda^* \neq \lambda$ associées au caractère non-hermitien de l'hamiltonien. Il suffira néanmoins d'exprimer la matrice de passage à l'aide des vecteurs propres définis à droite, ceux définis à gauche pouvant ensuite être obtenus à l'aide de l'inverse de la matrice de passage.

B.1.4 Matrice de passage

Lorsque l'hamiltonien est diagonalisable, il existe une matrice P telle que :

$$\Lambda = P^{-1}HP$$

avec $\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}$.

Les vecteurs propres de H permettent ensuite d'exprimer la matrice P en fonction des paramètres

2. On peut rappeler qu'avec la notation bra-ket, pour $|\psi\rangle = a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle$, nous avons $\langle \psi | = a^* \langle \psi_1 | + b^* \langle \psi_2 |$

du problème : les colonnes de P correspondent dans ce cas à la décomposition des vecteurs propres dans la base $(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle)$. Nous obtenons alors :

$$P = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \exp(-i\phi/2) & \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \\ \sin(\theta/2) \exp(i\phi/2) & -\cos(\theta/2) \exp(i\phi/2) \end{pmatrix}$$

Cette notation nous permet en particulier d'obtenir $\det(P) = -1$. La matrice inverse s'exprime ensuite :

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \exp(i\phi/2) & \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \\ \sin(\theta/2) \exp(i\phi/2) & -\cos(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \end{pmatrix}$$

L'expression montre que dans le cas hermitien, la matrice de passage est bien unitaire puisque $P^{-1} = P^\dagger$. On peut dans tous les cas vérifier que $H = P\Lambda P^{-1}$ en utilisant l'expression des valeurs propres équation (B.1).

La matrice P^{-1} nous permet enfin d'exprimer les vecteurs propres définis à gauche, leur décomposition dans la base $(|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle)$ étant obtenue à partir des lignes de P^{-1} :

$$\begin{aligned} \langle \psi_+^L | &= \cos(\theta/2) \exp(i\phi/2) \langle \psi_1 | + \sin(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \langle \psi_2 | \\ \langle \psi_-^L | &= \sin(\theta/2) \exp(i\phi/2) \langle \psi_1 | - \cos(\theta/2) \exp(-i\phi/2) \langle \psi_2 | \end{aligned}$$

L'expression des vecteurs propres définis à gauche et à droite permet de voir que $(|\psi_\pm^R\rangle, |\psi_\pm^L\rangle)$ forme une base biorthogonale de l'hamiltonien. On obtient en effet pour $i \neq j$, $\langle \psi_i^L | \psi_j^R \rangle = 0$. Les expressions permettent de plus de montrer qu'elle est normée, soit $\langle \psi_i^L | \psi_i^R \rangle = 1$. La biorthogonalité permet de retrouver un certain nombre de propriétés associées à l'orthogonalité des vecteurs propres dans le cas hermitien [210].

B.2 Cas particulier des points exceptionnels

Au point exceptionnel, l'hamiltonien possède une unique valeur propre. Dans ce cas, la réduction de Jordan implique qu'il existe une matrice de passage P telle que [130] :

$$P^{-1}HP = \begin{pmatrix} \lambda_{EP} & 1 \\ 0 & \lambda_{EP} \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

En utilisant les notations présentées au-dessus, le système possède un point exceptionnel lorsque

$h_0 = 0$. L'angle θ n'est donc plus défini. Nous avons néanmoins :

$$\begin{aligned} h_0^2 &= h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 = 0 \\ -h_z^2 &= h_x^2 + h_y^2 \\ h_z &= -i\sqrt{h_x^2 + h_y^2} \end{aligned}$$

On peut en particulier utiliser la même définition que précédemment pour l'angle ϕ et on obtient l'hamiltonien :

$$H = E_0 I + h_1 \begin{pmatrix} -i & \exp(-i\phi) \\ \exp(i\phi) & i \end{pmatrix}$$

en posant $h_1 = \sqrt{h_x^2 + h_y^2}$. En substituant cette expression dans l'équation (B.4), on obtient :

$$\begin{pmatrix} -i & \exp(-i\phi) \\ \exp(i\phi) & i \end{pmatrix} P = P \begin{pmatrix} 0 & 1/h_1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En cherchant P sous la forme $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$, on obtient quatre équations dont deux dépendent linéairement des deux autres. On a finalement le système suivant :

$$\begin{aligned} a &= -ic \exp(-i\phi) \\ d &= -ic/h_1 + ib \exp(i\phi) \end{aligned}$$

On choisit finalement les éléments $b = \exp(-i\phi/2)$ et $c = \exp(i\phi/2)$, ce qui nous donne la matrice de passage :

$$P = \begin{pmatrix} -i \exp(-i\phi/2) & \exp(-i\phi/2) \\ \exp(i\phi/2) & i \exp(i\phi/2)(1 - 1/h_1) \end{pmatrix}$$

et son inverse :

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} i \exp(i\phi/2)(1 - 1/h_1) & -\exp(-i\phi/2) \\ -\exp(i\phi/2) & -i \exp(-i\phi/2) \end{pmatrix}$$

on peut alors vérifier que ces matrices nous permettent bien de vérifier l'équation (B.4).

Annexe C

Membranes à cristaux photoniques 1D double période pour la caractérisation du graphène

L'étude des membranes à cristaux photoniques 1D double période, utilisées pour la caractérisation optique de l'absorption du graphène (section 2.2.2.2 du chapitre 2) et fabriquées selon le procédé présenté sur la figure 2.13, est présentée dans cette annexe.

C.1 Simulation des dispositifs

Le design des structures étudiées ici, initialement utilisé dans les travaux de thèse de Maxim Rybin [211], exploite des membranes à cristaux photoniques 1D double période pour obtenir des résonances de Fano en réflectivité sous incidence normale, avec des longueurs d'onde de résonance et des facteurs de qualité contrôlés.

La structure des cristaux photoniques est caractérisée par sa période (T) ainsi que la taille (W_1 et W_2) et la position (S) des motifs dans une période. La structure générale est présentée figure 2.13.A et les paramètres des dispositifs sont présentés tableau C.1.

Les spectres de réflectivité ont été simulés en RCWA à l'aide du logiciel commercial DiffractMOD de RSoft et sont présentés figure C.1.

Pour chaque structure, le spectre de réflectivité en polarisation TE présente une résonance de Fano due à l'interaction du champ incident avec le mode du cristal, ainsi qu'un fond continu correspondant aux réflexions d'un empilement diélectrique homogène d'indice de réfraction

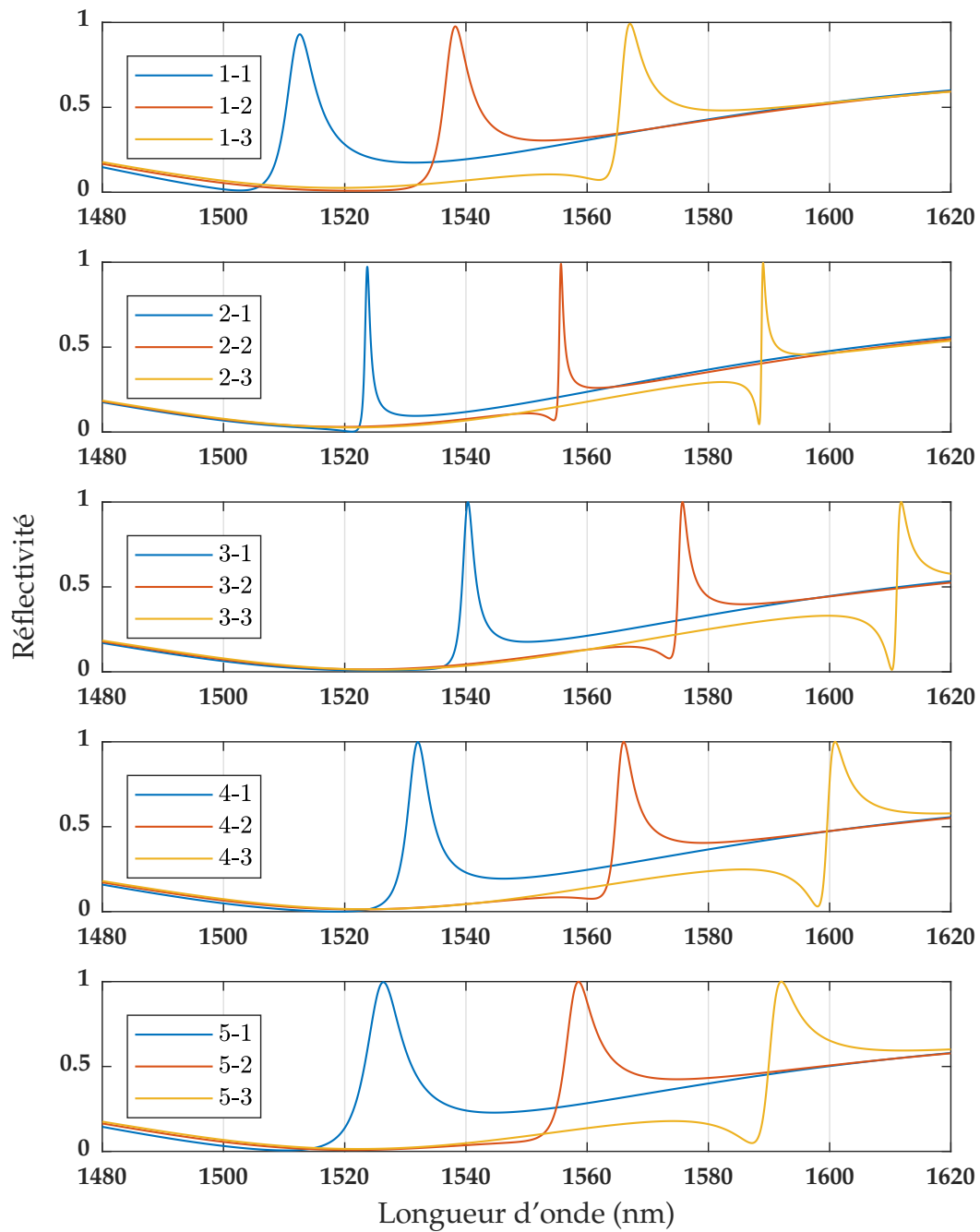


FIGURE C.1 – Simulation des spectres de réflectivité en incidence normale et polarisation TE.

TABLE C.1 – Paramètres géométriques des cristaux photoniques 1D à double périodes.

Structure	T (nm)	S (nm)	W1 (nm)	W2 (nm)
1-1	1025	555	245	245
1-2	1025	555	255	255
1-3	1025	555	265	265
2-1	990	510	255	260
2-2	990	510	265	270
2-3	990	510	275	280
3-1	950	500	265	270
3-2	950	500	275	280
3-3	950	500	285	290
4-1	970	520	260	265
4-2	970	520	270	275
4-3	970	520	280	285
5-1	990	540	255	260
5-2	990	540	265	270
5-3	990	540	275	280

équivalent. Les spectres de réflectivité ont été modélisés par une fonction du type :

$$S(\omega) = A \frac{[q + 2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} + B(\omega) \quad (\text{C.1})$$

où A est l'intensité de la résonance, q son asymétrie, Γ son taux de pertes, ω_0 sa pulsation propre et $B(\omega)$ la fonction qui décrit le fond continu. Le facteur de qualité de la résonance est ici obtenu par :

$$Q = \frac{\omega_0}{\Gamma} \quad (\text{C.2})$$

La fonction S a été ajustée à chaque spectre de réflectivité simulé afin d'extraire les caractéristiques des résonances, en prenant en compte un fond continu lorentzien de la forme :

$$B(\omega) = C - D \frac{(\Gamma'/2)^2}{(\Gamma'/2)^2 + (\omega - \omega'_0)^2} \quad (\text{C.3})$$

où C, D, Γ' et ω'_0 sont les paramètres à ajuster. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau C.2.

Les structures proposées permettent d'obtenir des résonances sur une large plage de longueurs d'onde, entre 1500 et 1600nm, et une grande variété de facteurs de qualité, compris entre 400 et

TABLE C.2 – Longueur d'onde et facteur de qualité des résonances pour les différents designs.

Structure	λ_0 (nm)	Q (nm)
1-1	1512	520
1-2	1537	640
1-3	1566	820
2-1	1524	3120
2-2	1556	4230
2-3	1589	5240
3-1	1540	1380
3-2	1575	1880
3-3	1611	2090
4-1	1532	680
4-2	1565	970
4-3	1600	1160
5-1	1525	390
5-2	1557	580
5-3	1590	720

5000. Les plus grands facteurs de qualité ne sont toutefois pas accessibles expérimentalement à cause de la limitation latérale des structures et des défauts de fabrication.

C.2 Caractérisation des dispositifs

La caractérisation d'un premier échantillon (GB1D09) a montré que les résonances des dispositifs étaient fortement décalées vers le bleu par rapport aux simulations, avec en moyenne un décalage de près de 40nm. Afin de remonter aux origines de ce décalage, des mesures d'ellipsométrie, de profilométrie et de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées en complément de la réflectivité pour mesurer sur les dispositifs fabriqués, l'épaisseur des couches, la profondeur de gravure et la taille des motifs respectivement.

En prenant en compte les épaisseurs mesurées par ellipsométrie dans de nouvelles simulations, l'écart entre les résonances mesurées expérimentalement et les simulations est ramené à environ 30nm en moyenne. Les spectres comparés aux simulations sont présentés figure C.2. Le décalage restant est alors dû aux dérives sur les paramètres des cristaux photoniques, celles-ci pouvant être liées à une surexposition des motifs au cours de la lithographie ou à une gravure latérale des motifs au cours de leur transfert dans la couche de silicium. D'autre part, les facteurs de qualité semblent bien affectés par les étapes technologiques. Les résonances observées sont en effet plus

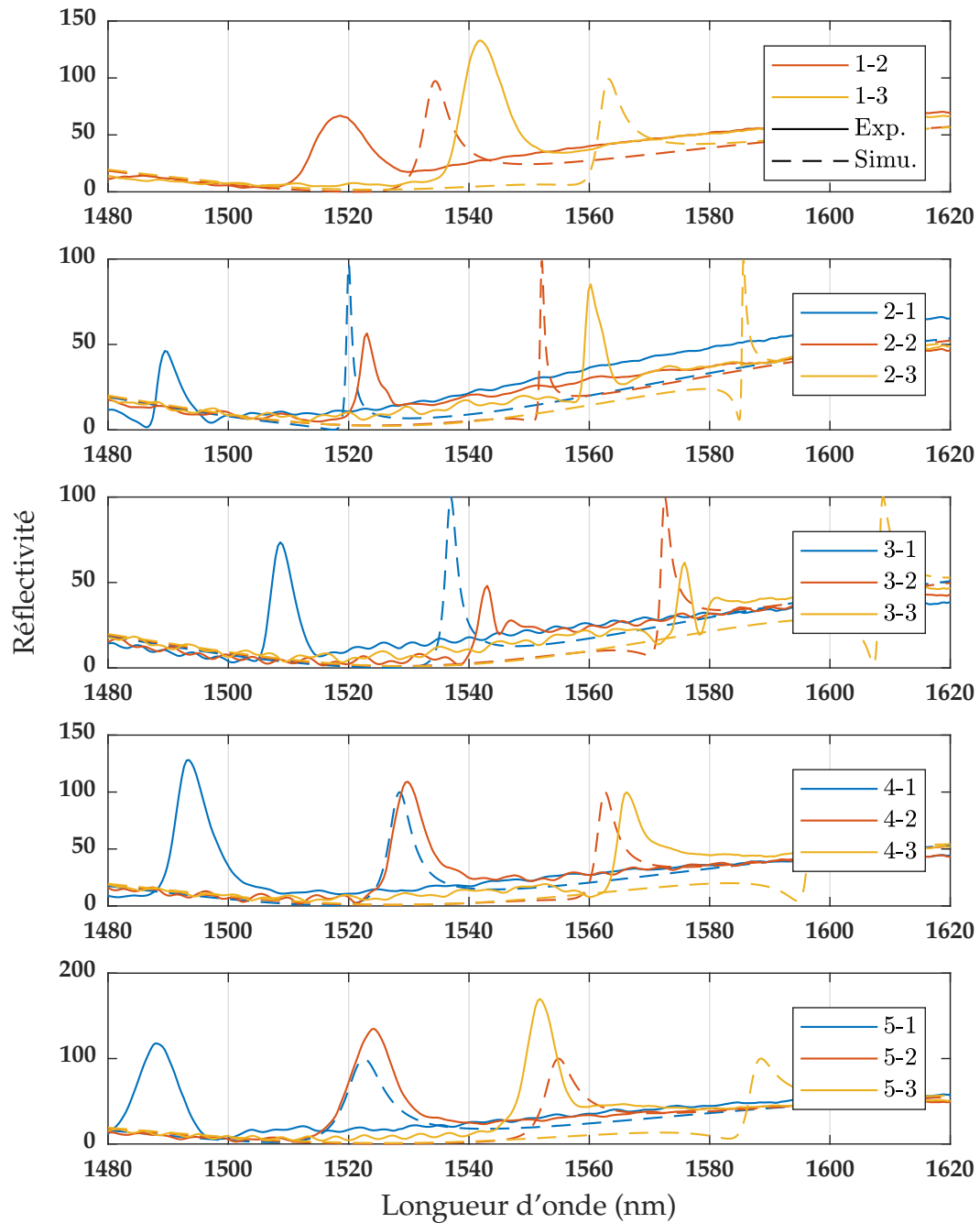


FIGURE C.2 – Spectres de réflectivité des dispositifs de l'échantillon GB1D09 mesurés en incidence normale et polarisation TE, comparés aux simulations prenant en compte les épaisseurs mesurées par ellipsométrie.

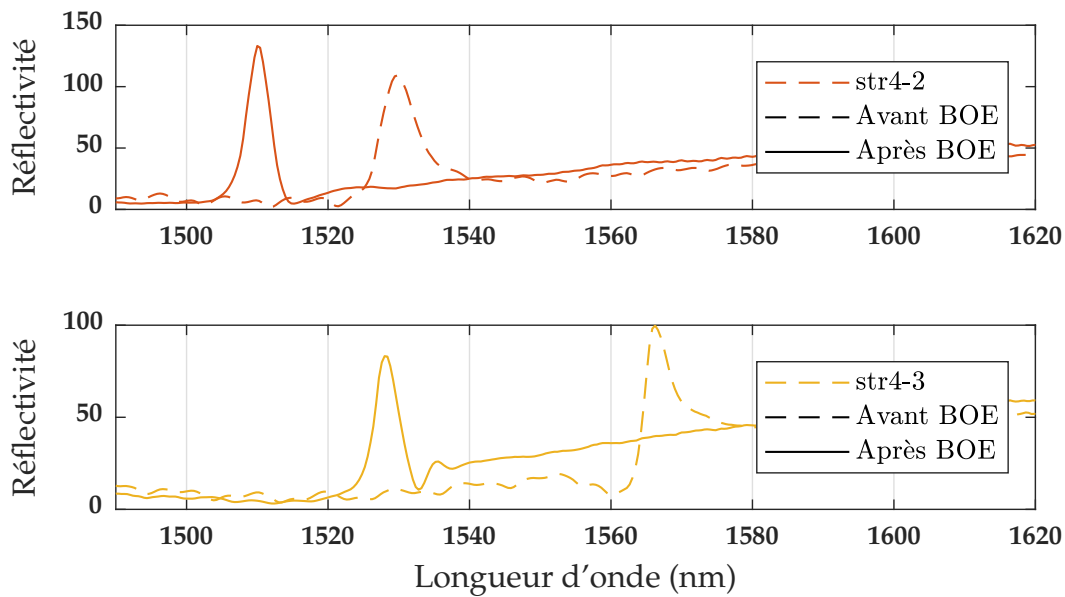


FIGURE C.3 – Spectres de réflectivité des dispositifs 4-2 et 4-3 de l'échantillon GB1D09 mesurés en incidence normale et polarisation TE après gravure BOE, comparés aux spectres avant gravure.

larges que dans les simulations. Néanmoins les dispositifs pour lesquels les simulations donnent les facteurs de qualité les plus élevés sont bien ceux qui présentent les meilleurs facteurs de qualité expérimentaux.

Bien que les résonances soient à des longueurs d'onde plus faibles qu'escompté, l'influence du reste de masque dur a été étudié en effectuant une gravure supplémentaire. Ainsi l'échantillon a-t-il été gravé par voie humide dans une solution de BOE pendant 15s. La figure C.3 présente l'influence de la gravure BOE sur la résonance des dispositifs 4-2 et 4-3. Le décalage des résonances induit par la gravure s'effectue bien vers le bleu mais il n'est pas constant pour tous les motifs. Cela peut être dû à des inhomogénéités de gravure de l'oxyde enterré, celle-ci n'étant pas arrêtée à l'interface avec un autre matériau, ou au caractère isotrope de cette gravure, ceci n'étant pas pris en compte dans les simulations. Néanmoins, le facteur de qualité des résonances semble légèrement amélioré suite à cette gravure. Cela pousse à conclure que la rugosité globale des motifs diminue, réduisant ainsi les canaux de perte des photons.

C.3 Limites des designs actuels

L'acquisition de plusieurs spectres en différents points de l'échantillon montre que les caractéristiques de la résonance en incidence normale changent au sein d'un même dispositif (figure C.4), suggérant une faible robustesse des dispositifs vis-à-vis des inhomogénéités de fabrication. La variation des résonances au sein d'un même dispositif rend les comparaisons, entre différents jeux de mesures, difficile à interpréter. En effet, l'acquisition des spectres se fait à la position qui permet, pour chaque dispositif, d'obtenir la plus grande intensité réfléchie. Cette position peut

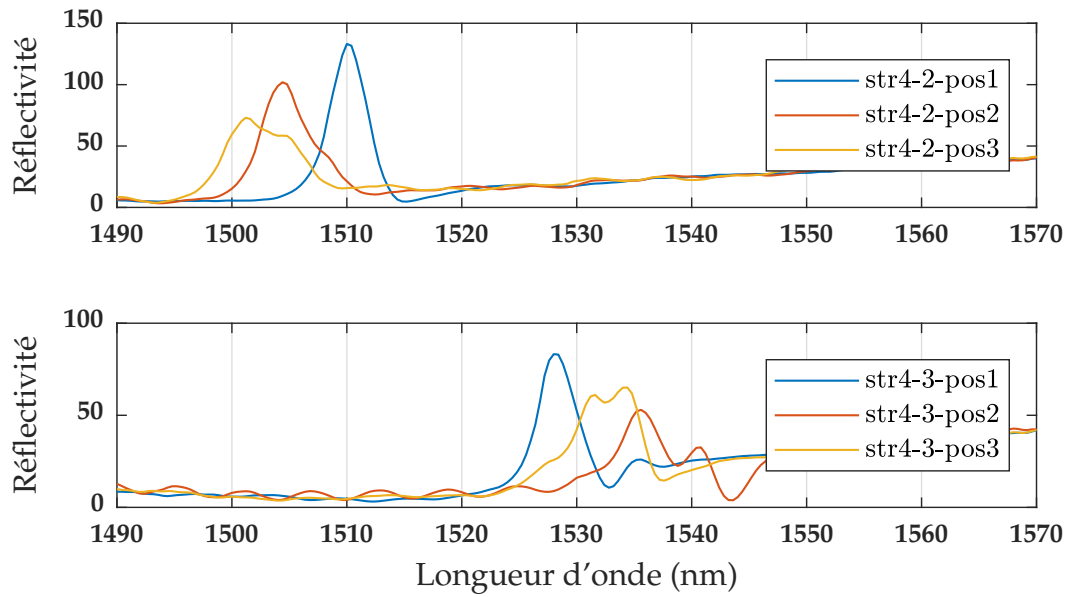


FIGURE C.4 – Spectres de réflectivité en différents points des dispositifs 4-2 et 4-3 de l'échantillon GB1D09 mesurés en incidence normale et polarisation TE après gravure BOE.

très bien varier entre deux jeux de mesures, impliquant ainsi que les spectres effectués ne correspondent pas nécessairement à la même position et en conséquence, à la même résonance. En particulier, la comparaison des dispositifs avant et après transfert de graphène demeure limitée. Une étude plus précise nécessiterait alors d'effectuer des cartographies de réflectivité.

La faible robustesse des dispositifs est principalement attribuée à la faible largeur angulaire de la bande photonique d'intérêt, comme présenté sur la figure C.5. Cette dernière est limitée par l'apparition du premier ordre diffracté, provoquant notamment une forte dégradation du facteur de qualité de la résonance. Par ailleurs, la courbure de la bande est modifiée au voisinage de cette condition, indiquant la présence d'un couplage de la bande avec un autre mode. Une faible variation des paramètres du cristal – due à des inhomogénéités de fabrication – impliquent alors une forte variation sur la longueur d'onde des résonances et leur facteur de qualité.

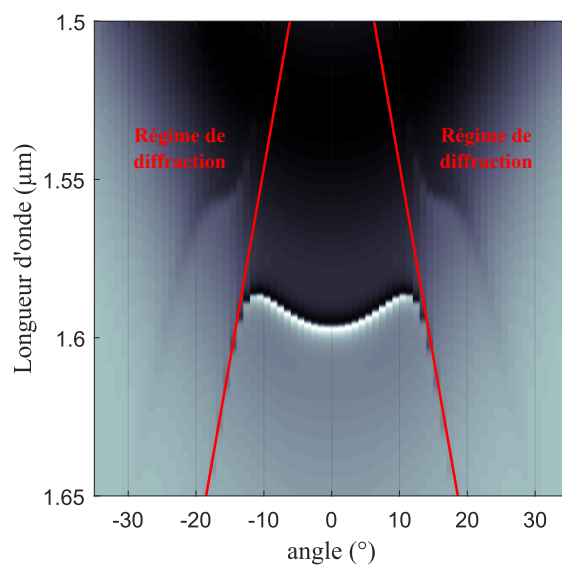


FIGURE C.5 – Diagramme de réflectivité du dispositif 4-3 simulé en RCWA.

Annexe D

Modélisation du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie

D.1 Modélisation à partir d'un graphène intrinsèque

Le dopage du graphène après transfert sur un oxyde à grand de travail de sortie est dû à l'interaction entre le graphène et l'oxyde. Une quantité de charges négligeable est introduite au cours des différentes étapes technologiques, le dopage final est donc principalement associé aux propriétés électrostatiques du substrat. Dans ce cas, le transfert de charges entre le graphène et l'oxyde à grand travail de sortie peut être modélisé en considérant la mise en contact d'un graphène intrinsèque et de l'oxyde, comme présenté sur la figure 4.3.

Après mise en contact des deux matériaux, les charges positives sont localisées dans le graphène et leur densité surfacique σ est donnée par le potentiel chimique μ . Dans la limite de la dispersion électronique linéaire du graphène $\mu \leq 1$ eV on a la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e\mu^2}{\pi(\hbar|v_F|)^2} \quad (\text{D.1})$$

avec \hbar la constante de Planck réduite et $v_F \approx 1 \times 10^6$ m · s⁻¹ la vitesse de Fermi [194]. Les charges négatives sont quant à elles distribuées dans une certaine épaisseur W de l'oxyde correspondant à l'épaisseur de la zone de charge d'espace. La charge totale étant nulle, on a la relation :

$$\sigma = - \int_0^W \rho(z) dz$$

avec ρ la densité volumique de charge dans l'oxyde. On peut ensuite en déduire l'évolution du

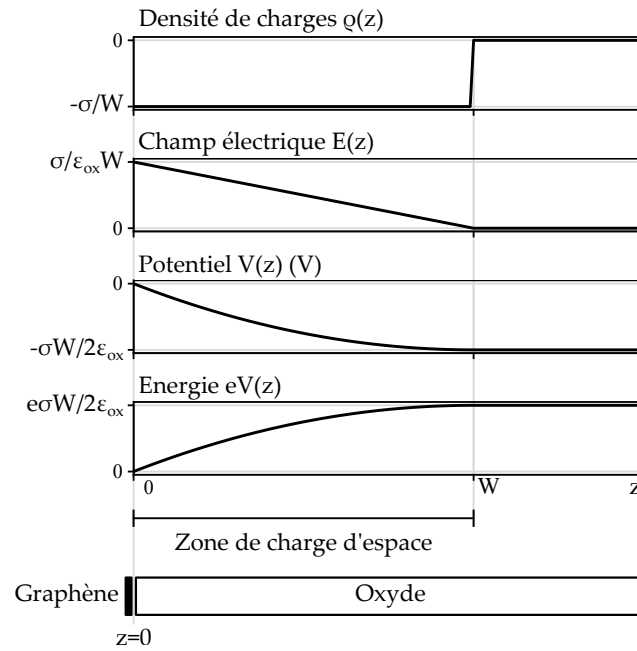


FIGURE D.1 – Evolution de la densité de charges $\rho(z)$, du champ électrique $E(z)$, du potentiel $V(z)$ et de l'énergie $eV(z)$ dans la zone de charge d'espace de l'oxyde.

potentiel électrique V en z à l'aide de l'équation de Poisson [212] :

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_{ox}} \quad (D.2)$$

avec ϵ_{ox} la constante diélectrique de l'oxyde. Dans l'approximation couramment utilisée dans la modélisation de jonctions semiconductrices [212] d'une distribution de charges homogène dans la zone de charge d'espace ($\rho(z) = -\sigma/W$) on peut intégrer l'équation (D.2) selon z . En utilisant la condition limite sur le champ électrique $E(z) = -dV/dz = 0$ pour $z \geq W$, on obtient :

$$\frac{dV}{dz} = -E(z) = \frac{\sigma}{\epsilon_{ox}W} (z - W)$$

et en intégrant une nouvelle fois en prenant l'origine des potentiels à l'interface $z = 0$:

$$V(z) = \frac{\sigma}{\epsilon_{ox}W} (z^2/2 - Wz)$$

La tension de diffusion V_D est ensuite obtenue aux bornes de la zone de charge d'espace :

$$V_D = V(0) - V(W) = \frac{\sigma W}{2\epsilon_{ox}}$$

L'évolution des différentes grandeurs électrostatiques au sein de la zone de charge d'espace est présentée figure D.1.

L'interface graphène/oxyde se comporte ici comme une capacité : une différence de potentiel est

observable aux bornes d'un espace de séparation de charges. On peut donc définir la capacité surfacique d'interface C_{int} telle que :

$$C_{int} = \frac{\epsilon_{ox}}{W/2}$$

Cette capacité correspond à celle d'un condensateur plan formé de deux armatures séparées par un diélectrique de permittivité ϵ_{ox} et d'épaisseur $W/2$. Cette expression est due à l'hypothèse d'une distribution de charge homogène dans la zone de charge d'espace, le barycentre des charges négatives étant alors situé au centre de la zone.

En pratique cette capacité est un paramètre expérimental qu'il est difficile d'estimer numériquement. En effet, la longueur de diffusion des porteurs dans l'oxyde ainsi que l'état de l'interface, notamment la présence de défauts, impactent à la fois W et ϵ_{ox} . La grandeur C_{int} reste néanmoins mesurable indépendamment de la connaissance de W et ϵ_{ox} et elle peut être associée au rapport entre la permittivité de l'oxyde et une longueur de diffusion effective.

En utilisant l'expression de la capacité d'interface et la densité de charges dans le graphène équation (D.1), la relation (4.1) devient finalement :

$$e \frac{\sigma_1}{C_{int}} \mu^2 + \mu - (\phi_{ox} - \phi_{gi}) = 0 \quad (D.3)$$

avec $\sigma_1 = e/\pi(\hbar|v_F|)^2$. σ_1 correspond ici à la densité de charges dans le graphène pour un potentiel chimique de 1 eV, soit $\sigma_1 = e \times n_1$ avec $n_1 = 7,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ la densité de porteurs (ici de trous) dans le graphène pour un potentiel chimique de 1 eV.

D.2 Effet du dopage initial du graphène

Pour l'étude du transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie dans le cas où l'oxyde est déposé sur le graphène, le dopage initial du graphène – induit par le fait que le feuillet repose sur un substrat et noté μ_0 – doit être pris en compte dans la modélisation.

Pour pouvoir décrire ce cas de figure, l'équation (4.2) doit être modifiée de manière à tenir compte du dopage initial du graphène. La densité de charges transférée avec l'oxyde correspond maintenant à la densité de charges finale du graphène – associée au dopage μ – moins sa densité de charge initiale – associée au dopage μ_0 . D'autre part, le travail de sortie du graphène est affecté par le dopage et on note $\phi_{g0} = \phi_{gi} + \mu_0$ le travail de sortie initial. On obtient finalement l'équation modifiée :

$$\frac{e\sigma_1}{C_{int}} (\text{sgn}(\Delta\mu + \mu_0)(\Delta\mu + \mu_0)^2 - \text{sgn}(\mu_0)\mu_0^2) + \Delta\mu - (\phi_{ox} - \phi_{g0}) = 0 \quad (D.4)$$

avec $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ la différence induite par le transfert de charges sur le potentiel chimique du graphène, μ_0 le potentiel chimique initial et ϕ_{g0} le travail de sortie initial du graphène. Les fonctions signe sont présentes dans l'expression pour tenir compte, de manière plus générale, du type de dopage avec la convention $\mu \leq 0$ pour un dopage de type n et $\mu \geq 0$ pour un dopage

p . Cette expression est utilisée dans le chapitre 4 pour extraire les grandeurs caractéristiques du transfert de charges entre le graphène et le MoO_3 , notamment afin d'évaluer la capacité surfacique d'interface. L'équation (D.4) peut par ailleurs être exprimée en fonction de μ et ϕ_{gi} de la façon suivante :

$$\frac{e\sigma_1}{C_{int}} (\text{sgn}(\mu)(\mu)^2 - \text{sgn}(\mu_0)\mu_0^2) + \mu - (\phi_{ox} - \phi_{gi}) = 0 \quad (\text{D.5})$$

Cette expression permet de voir que seul le terme lié à la capacité de l'interface est modifié par le dopage initial du graphène : la densité de charges échangée entre le graphène et l'oxyde pour atteindre l'équilibre – soit l'alignement des niveaux de Fermi – dépend de la densité de charges initiale dans le graphène.

Annexe E

ANTARES : proposition de plan d'expérience

Hybrid structures of graphene transferred on patterned high work function oxide substrates are expected to bring nanophotonics a step forward by providing new strategies to achieve ultrafast all-optical data processing or ultrasensitive optical sensing. In the framework of the ERC project GRAPHICS, we aim at exploring the electronic properties of those structures in order to efficiently design and fabricate novel optical devices.

E.1 Background

If graphene has already proven to be a promising material for nanoelectronics, it is also expected to push nanophotonics forward. Its peculiar electronic properties and particularly its linear electronic dispersion give graphene many intriguing optical properties for integrated photonics. Among those properties, the nonlinear optical response of graphene should be enabling the fabrication of dynamically tunable devices, whether optically or electrically [213]. On the one hand, graphene saturable absorption due to the Pauli blocking of interband transitions allows to modulate the optical absorption by optical pumping or electrical gating, thus paving the way towards compact mode-locked lasers [214] and innovative non-Hermitian metastructures [215]. On the other hand, plasmon resonances in graphene highly depend on the position of the Fermi level with respect to the Dirac point, thus enabling to tune the frequency by electrical gating and transiently by optical pumping [216]. This would allow the realization of novel highly sensitive sensors and ultrafast signal-processing devices [213]. Nonetheless, efficient tunability of the optical response of graphene at telecom wavelengths could only be achieved for high doping levels as it is required to obtain a Fermi energy (relatively to the Dirac point) at least as large as half the photon energy [216].

Recently, the use of high work function oxides has been demonstrated to achieve high doping

level by charge transfer, in opposition to chemical doping and electrical gating [188], [190], [217]. Furthermore, this technique would allow to spatially modulate the Fermi level in graphene by patterning the oxide without implementing any complex set of electrodes nor locally adding any functional group on the graphene sheet, while preserving good electrical properties [189]. Periodic oxide patterns could then induce periodic spatial modulations in the graphene properties, hence enabling an effective way of realizing photonic metasurfaces with novel properties [218], [219]. As this approach could rapidly lead to major developments in nanophotonics, we intend to explore the properties of graphene combined with patterned oxide substrates in the framework of the ERC project GRAPHICS.

E.2 Objectives

The goals of our proposal are :

1. to spatially map the electronic bandstructure – and particularly the position of the Fermi level with respect to the Dirac point – of CVD-graphene transferred on a patterned thin film of high work function oxide. We aim at quantifying the variation of the graphene Fermi level depending on whether graphene is suspended or supported by the oxide while verifying the electronic dispersion is preserved.
2. to measure the local electronic bandstructure of graphene when transferred on oxide patterns exhibiting lateral dimensions varying between 300 nm and 2 μ m in order to evaluate the effect of carrier diffusion in graphene and the effects of the oxide pattern edges.
3. to unravel the contribution of the temperature dependent carrier diffusion in graphene by comparing measurements at different temperatures – from cryogenic temperatures to room temperature. The measurement of that metric in a near *in operando* configuration would then provide guidelines for the realization of new graphene-based photonic metasurfaces exploiting spatial variations of the optical conductivity of graphene, as intended for the GRAPHICS European project.
4. to image the variation of the graphene/oxide electronic bandstructure upon applying a bias. For this, a set of electrodes will be implemented on a second sample in order to electrically gate graphene, thus allowing us to image the Dirac point and observe a possible gap opening depending on the applied voltage

To get those information, a setup as the one available at the Antares beamline is exclusively required. Effectively, we need to be able to perform high energy, lateral and momentum resolution of the graphene transferred on the well-defined patterned oxide substrates. Moreover, we need to vary the temperature and perform the measurements in a configuration in which the sample can be electrically contacted.

E.3 Experimental method

Patterned oxide substrates are fabricated at the Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) using a lift-off technique on silicon substrates with a 90nm-thick silica layer. The oxides of interest, namely MoO₃ and WO₃ [191], have been developed at INL using room temperature deposition techniques which allow the patterning by lift-off. The graphene transfer is then performed on the substrates from commercial CVD-graphene on copper using a dry-transfer technique via thermal release tape [220], followed by a thermal annealing under vacuum which allows to evacuate contaminants adsorbed during the transfer.

To fulfil the objectives described above, different samples will be fabricated. In particular, patterned oxide substrates without graphene will be prepared as reference for the measurements with graphene. Two sets of samples will then be fabricated involving two kinds of lithography. For the first objective, large oxide patterns with dimensions larger than 2 μm will be fabricated using UV lithography while for the second objective, oxide patterns ranging from 300 nm to 2 μm will be fabricated using e-beam lithography. In both cases patterns consist in unidimensional periodic arrangements of lines which allow to transfer graphene without sealing any empty volume, thus ensuring the balance between the pressures around suspended graphene. This way, a flat surface device is provided. Finally, an additional set of samples will be implemented with a set of gold electrodes deposited by thermal evaporation through stencil mask using a thin layer of titanium to insure adhesion of gold.

Before synchrotron experiments, preliminary Raman spectroscopy will be performed to check the quality of transferred graphene monolayers. In particular, cartographies will be realized on the samples to map the positions and intensities of the D, G and 2D Raman peaks. At Antares beamline, samples will be introduced in vacuum and a thermal annealing will be performed in order to evacuate possible adsorbed contaminants.

Our general experimental plan is as follows :

1. The substrate without graphene will be characterized carefully in order to define the effect of the substrate on the electronic properties of graphene layers investigated. We will use (1) core levels detection, (2) X-ray absorption and ARPES at the nanometric scale.
2. NanoXPS, nanoXAS and nanoARPES will be performed on CVD-graphene transferred on patterned oxide substrate characterized on the first step of this study. This intermediate study will be carried out without applying any voltage.
3. Experiments described in point (2) will be repeated with varying the temperature between 40 K and room temperature, and on the additional samples with electrodes *in operando* with varying the voltage from 0 V to 100 V.

Note that the XPS (including core level as well as chemical shift detection) and the XAS measu-

rements will be centred on the following characteristic edges of the samples: O 1s, C 1s, Mo 3p and 4p, W 4p and 5p and Si 2p.

E.4 Expected results

The expected results are :

- Direct evidence of spatial modulations in the Fermi level and conservation of the electronic dispersion of graphene by patterning the substrate.
- Measurement of the spatial variations in the Fermi level shift, relatively to the Dirac point.
- Direct evidence of charge carrier processes and measurement of the temperature dependence of the diffusion length in graphene near the edges of the oxide patterns.
- Measurement of the Fermi level variations and possible gap opening upon applying a bias.

E.5 Justification of the beamline request

Even if this proposal is very ambitious and demanding, we have highly limited the risks associated to its realization. Effectively, we have already proven the required skills to prepare good quality of graphene transferred on highly patterned oxide substrates. Also, Antares beamline has previously extensively studied CVD-graphene samples even with rather small single crystal grains using its k-nanoscope setup. Moreover, the new *in operando* sample holder designed by Antares group ensures that our samples can be connected in UHV conditions with the voltage to carry out the nanoARPES measurements at different applied voltages in a range from 0 V to 100 V. Unfortunately, there is not any other beamline worldwide that is able to offer standard features in lateral, energy and momentum resolution as 120 nm, 16 meV and $0,0001 \text{ \AA}^{-1}$, respectively. For all these reasons, we are requesting beamtime in Antares beamline.

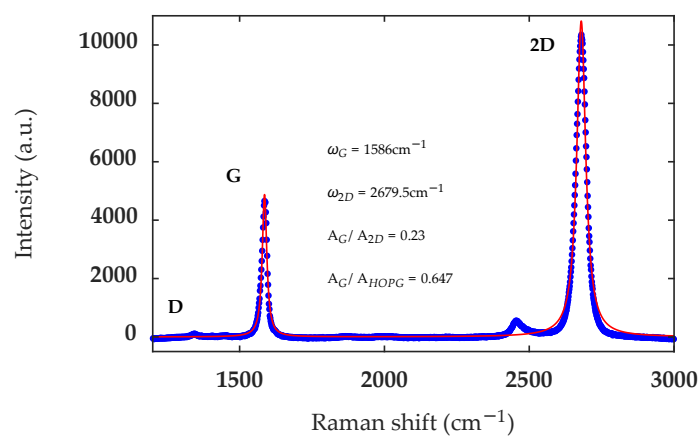


FIGURE E.1 – Raman spectrum of our CVD-graphene transferred on a homogeneous SiO_2/Si substrate. The intensity ratio between the G and 2D peaks as well as the normalization by the intensity of the G peak from HOPG reference both indicate the graphene is monolayer. Moreover, the defect density appears quite low as the D peak is very weak.

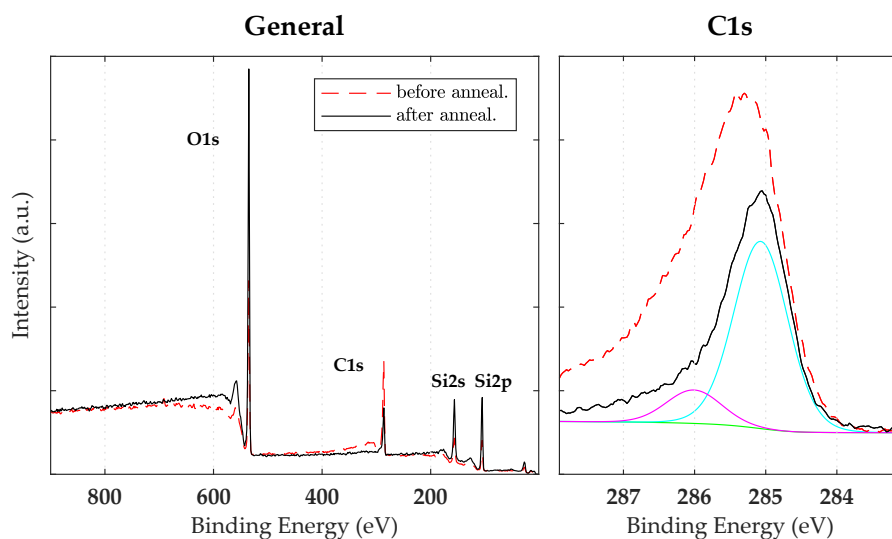


FIGURE E.2 – XPS spectra of our CVD-graphene transferred on a homogeneous SiO_2/Si substrate, before and after thermal annealing in vacuum. Before the annealing, the C peak indicates polymer residues are still present on the surface while after annealing the C peak is representative of graphene.

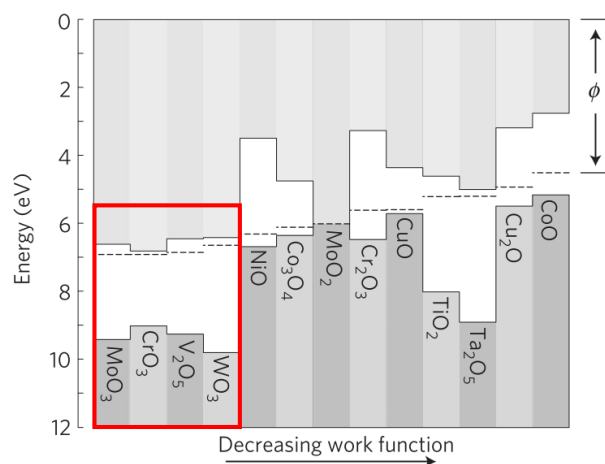


FIGURE E.3 – Electronic band edges and work functions of different metal oxides with the region of interest comprising MoO₃ and WO₃ enlightened, adapted from ref [191].

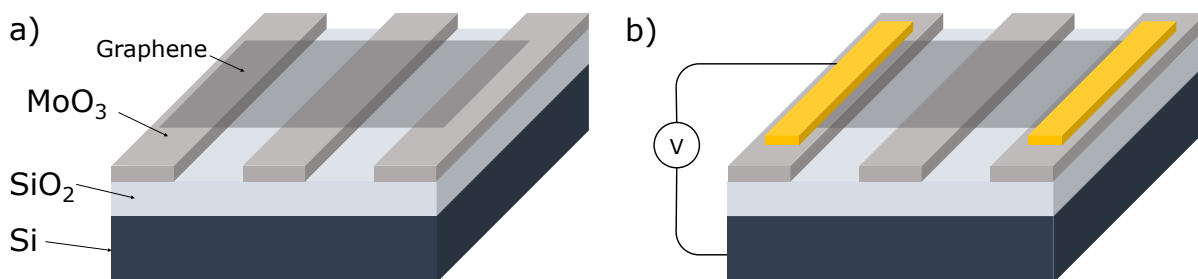


FIGURE E.4 – Structure of our samples: a) CVD-graphene transferred on a patterned high work function oxide on a SiO₂/Si substrate with b) electrodes implemented in a back-gate transistor architecture.

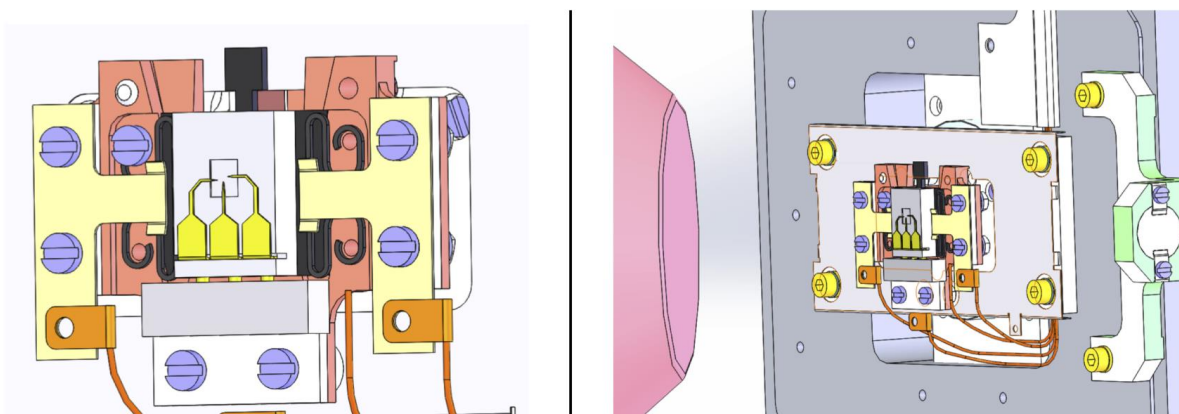


FIGURE E.5 – Structure of the *in operando* sample holder as provided by the beamline ANTARES.

Annexe F

Caractérisation nano-XPS des structures de WO_3 sur SiO_2/Si

F.1 Niveaux W4f résolus spatialement

Les niveaux W4f du WO_3 ont été étudiés avec focalisation du faisceau incident à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur WO_3 structuré ainsi que sur l'échantillon référence de WO_3 structuré, dans le but de vérifier la composition du WO_3 et de comparer l'énergie des niveaux cœur entre les échantillons. Les balayages effectués sur une structuration de 40 μm de période sur les deux échantillons sont présentés figure F.1. Les spectres présentés à droite sont les spectres intégrés sur SiO_2 et sur WO_3 , tirés des balayages. L'acquisition des spectres est ici réalisée par un balayage sur l'énergie des photoélectrons.

Pour les deux échantillons, un faible signal W4f reste présent en dehors de la structure WO_3 . Ce signal résiduel entre les motifs de WO_3 est attribué à la focalisation du faisceau incident à 220 eV, dont le diamètre apparaît non négligeable par rapport à la période de la structuration du WO_3 . Néanmoins, le contraste de l'intensité du signal collecté en fonction de la position indique que l'intensité de la sonde est principalement localisée dans une zone de largeur comparable au pas du balayage, soit ici 2 μm .

Les spectres effectués sur la référence de WO_3 montrent un doublet de pics W4f plus large que dans le cas de l'échantillon avec graphène. Cet élargissement peut être dû à une accumulation de charges à la surface de la référence au cours de la mesure. Il convient donc de comparer les spectres obtenus par un balayage sur l'énergie de l'analyseur avec les spectres effectués à énergie fixée (voir chapitre 3.1.3). Pour les derniers, l'acquisition des spectres étant plus rapides, l'accumulation de charges est moindre.

La figure F.2 montre la comparaison des spectres entre les deux modes d'acquisition "fixed" (énergie de l'analyseur fixée) et "scan" (balayage sur l'énergie de l'analyseur) pour les deux

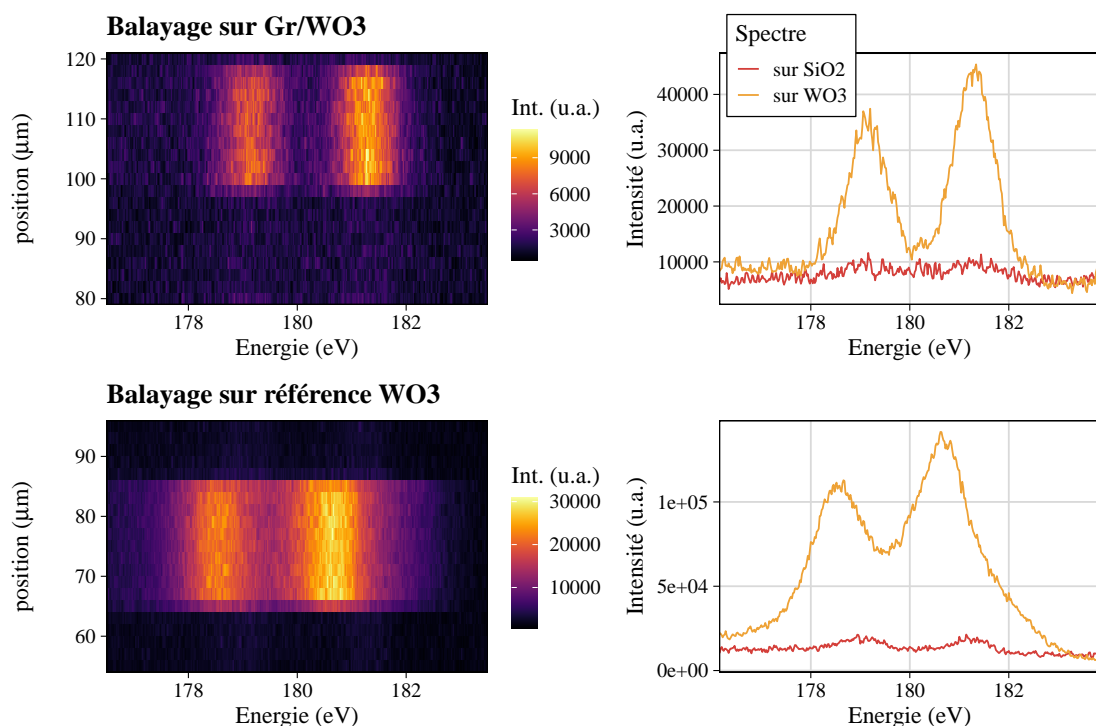


FIGURE F.1 – Linescans W4f à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO₃ (Gr/WO₃) et la référence de WO₃ structuré sans graphène. Les balayages sont effectués sur une période de 40 μm et les spectres présentés correspondent à l'intégration sur WO₃ et sur SiO₂.

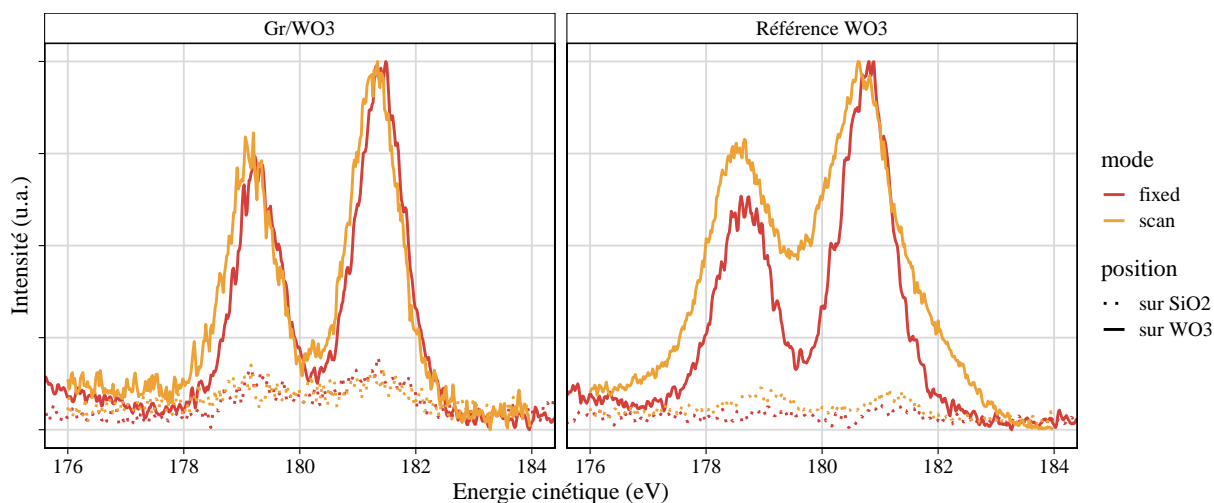


FIGURE F.2 – Linescans W4f à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO₃ et la référence de WO₃ structuré. Les balayages sont effectués sur une période de 40 μm et les spectres présentés correspondent à l'intégration sur WO₃ et sur SiO₂.

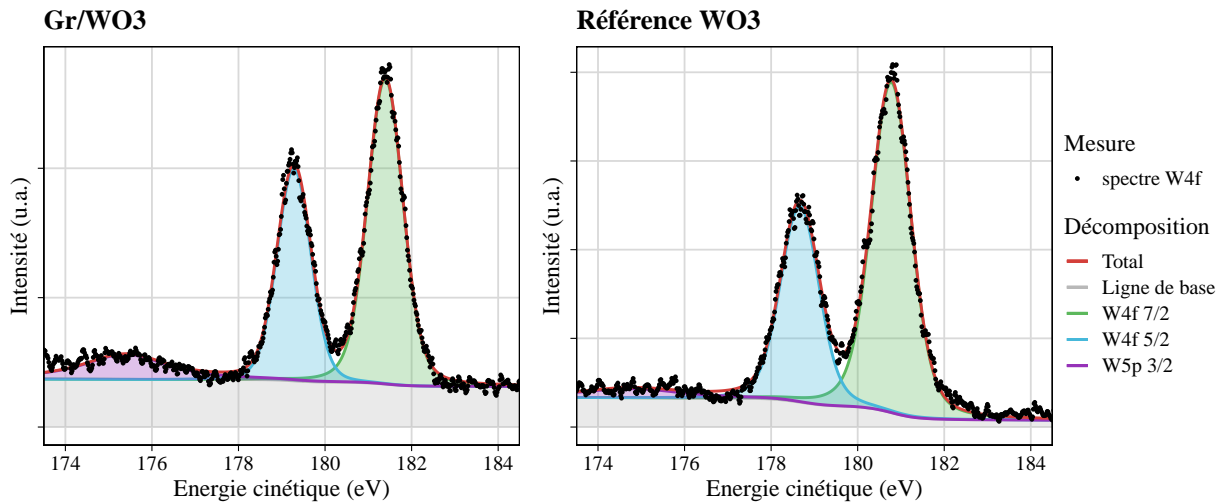


FIGURE F.3 – Déconvolution des spectres intégrés sur WO_3 tirés des balayages à 220 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO_3 et la référence de WO_3 structuré.

échantillons. Pour l'échantillon de graphène sur structures de WO_3 , les spectres obtenus selon les deux modes d'acquisition sont similaires. En particulier la largeur et la séparation des pics sont les mêmes. Dans le cas de la référence en revanche, la séparation du doublet W4f et la largeur des pics sont plus grandes dans le mode "scan". Nous avons donc bien accumulation de charges due à la photoionisation au cours de l'acquisition du spectre sur l'échantillon référence, alors que la présence du graphène sur l'autre échantillon permet bien d'évacuer ces charges.

L'analyse des niveaux W4f est présentée dans la suite pour les spectres obtenus en mode "fixed". On observe sur les spectres réalisés sur WO_3 qu'un décalage en énergie est visible entre les deux échantillons. Pour les spectres réalisés sur SiO_2 – soit en bord de tâche de focalisation – en revanche, les niveaux W4f – alors associés aux bords des structures de WO_3 – présentent un décalage négligeable. La charge de l'échantillon référence ne semble donc pas affecter de la même manière les zones WO_3 et les zones SiO_2 , conclure sur l'alignement des niveaux d'énergie entre l'échantillon référence et le spectromètre paraît alors difficile.

La figure F.3 montre la déconvolution des spectres W4f obtenus sur les structures de WO_3 pour l'échantillon avec graphène et la référence. Les lignes de base ont été soustraites à l'aide d'une fonction de Shirley et les pics $\text{W4f}_{7/2}$, $\text{W4f}_{5/2}$ et $\text{W3p}_{3/2}$ ont été modélisés avec des courbes Voigt, le paramètre d'élargissement gaussien étant pris égal sur les trois composantes. Les paramètres de la déconvolution sont présentés dans le tableau F.1. On obtient un décalage en énergie de 0,6 eV entre les pics des deux échantillons, la position relative des pics étant la même sur les deux spectres. On obtient également des élargissements comparables dans les deux cas. Enfin, les paramètres de la composante $5p_{3/2}$ sont cette fois plus cohérents avec ce qui est attendu pour le WO_3 . Par ailleurs, l'énergie des pics W4f sur l'échantillon avec graphène nous permet de calibrer les énergies de liaison pour les mesures effectuées à 220 eV et on obtient en particulier $E_K^{\max} = 217,25 \text{ eV}$.

TABLE F.1 – Paramètres de la déconvolution des spectres W4f sur structures de WO₃ pour les échantillons avec et sans graphène.

Paramètres	Gr/WO ₃		Référence WO ₃	
	Valeurs	(eV)	Valeurs	(eV)
E W4f _{7/2}	181,4		180,8	
Γ W4f _{7/2}	0,1		0,1	
E W4f _{5/2}	179,3	W4f _{7/2} -2,1	178,7	W4f _{7/2} -2,1
Γ W4f _{5/2}	0,1		0,1	
E W5p _{3/2}	175,4	W4f _{7/2} -6,0	174,8	W4f _{7/2} -6,0
Γ W5p _{3/2}	1,1		1,3	
σ	0,4		0,4	

Les spectres W4f ne nous permettent finalement pas de mettre en évidence la courbure des bandes d'énergie dans le WO₃ liée au transfert de charges avec le graphène, la largeur des pics étant similaire pour les deux échantillons. Les niveaux de cœur du tungstène ne nous permettent donc pas d'estimer la tension de diffusion à l'interface graphène/WO₃. D'autre part, il ne semble ici pas possible de comparer les énergies de liaison entre les deux échantillons, la référence ayant montré des signes d'accumulation de charges. Le décalage des spectres semble donc principalement lié à l'apparition d'une tension entre la référence et le spectromètre et non à une différence de dopage.

F.2 Bandes de valence résolues spatialement

Les bandes de valence ont été étudiées avec focalisation du faisceau incident à 100 eV afin de repérer l'énergie de bord de bande du SiO₂ et du WO₃ sur l'échantillon référence sans graphène. La position du niveau de Fermi a également été observée sur l'échantillon avec graphène.

Les spectres ont été effectués pour deux incidences de collection à 0° et -15°. Comme discuté pour les mesures en l'absence de focalisation (section 4.3.1), la mesure de l'énergie des bords de bande de Valence n'est pas influencée par l'incidence de collection à cause de la rugosité de surface. Seules les mesures effectuées en incidence normale seront donc discutées ici.

La figure F.4 montre les bandes de Valence obtenues sur les échantillons de WO₃ structuré sur SiO₂/Si, avec et sans graphène. L'origine des énergies de liaison est d'abord déterminée sur l'échantillon de graphène avec une énergie cinétique de coupure associée au niveau de Fermi $E_K^{\max} = 96,4$ eV (correspond au zéro d'énergie de liaison sur la figure), soit la même valeur que dans la section 4.3.1. Le niveau de Fermi étant stable pour l'échantillon avec graphène, le contact électrique avec le spectromètre semble bien assuré.

Les mesures effectuées sur l'échantillon référence, sans graphène, nous permettent de repérer

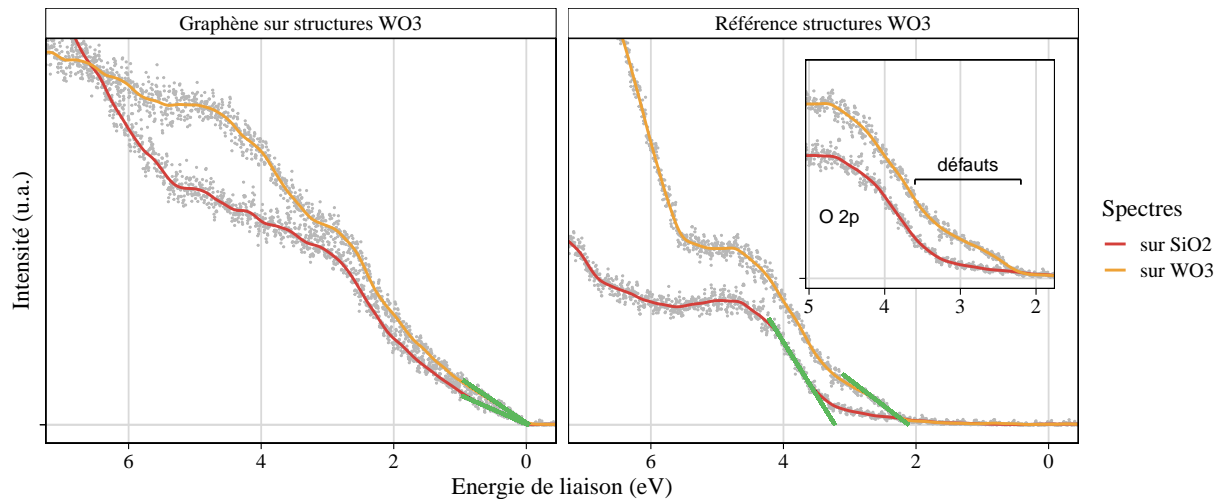


FIGURE F.4 – Spectres des bandes de valence réalisées avec focalisation du faisceau à 100 eV sur l'échantillon de graphène sur structures WO_3 et sur la référence. Les bords de bande sont marqués par les segments verts.

les bords de bande de Valence à une énergie de liaison de 3,2 eV pour la silice et de 2,1 eV pour le WO_3 . L'accumulation de charges sur l'échantillon, visible sur les niveaux W4f, indique néanmoins que l'origine des énergies n'est pas nécessairement identique pour les deux matériaux. Ainsi la différence d'énergie de coupure de la bande de Valence – mesurée ici à 1,1 eV – n'est définie qu'à la tension WO_3 /spectromètre près. Néanmoins, l'énergie de la composante attribuée à l'orbitale O2p semble similaire pour les deux spectres de l'échantillon référence, suggérant une faible accumulation de charges sur le WO_3 dans le cas de ces mesures. Il n'est toutefois pas possible de séparer les différentes composantes de la bande de valence sur les spectres.

En particulier, la position de la contribution O2p de la silice et du WO_3 n'est pas identifiable sur les spectres de l'échantillon avec graphène. On ne peut donc pas estimer l'alignement des niveaux d'énergie entre le graphène et son substrat et donc extraire la tension de polarisation à l'interface graphène/ WO_3 par comparaison avec la référence. Des mesures à une énergie de photon plus faible – en UPS par exemple – pourrait permettre une meilleure séparation de ces composantes et donc une meilleure caractérisation de l'alignement des niveaux d'énergie du graphène avec le WO_3 et la silice.

Enfin, on remarque sur les spectres de l'échantillon référence, une certaine extension de la bande de valence dans la bande interdite, visible sur le grossissement présenté en encart. Dans le cas de la silice, cette extension peut être liée au désordre du fait de la structure amorphe du matériau. Néanmoins dans le cas du WO_3 , cette extension peut traduire la présence d'états électroniques dans la bande interdite due aux lacunes d'oxygène [191]. La présence de lacunes devrait cependant être visible sur les niveaux W4f sous la forme de composantes supplémentaires associées à différents états d'oxydation du tungstène. Le WO_3 apparaît donc ici homogènement oxydé et l'origine de l'extension de la bande de Valence reste à préciser. Cette extension suggère

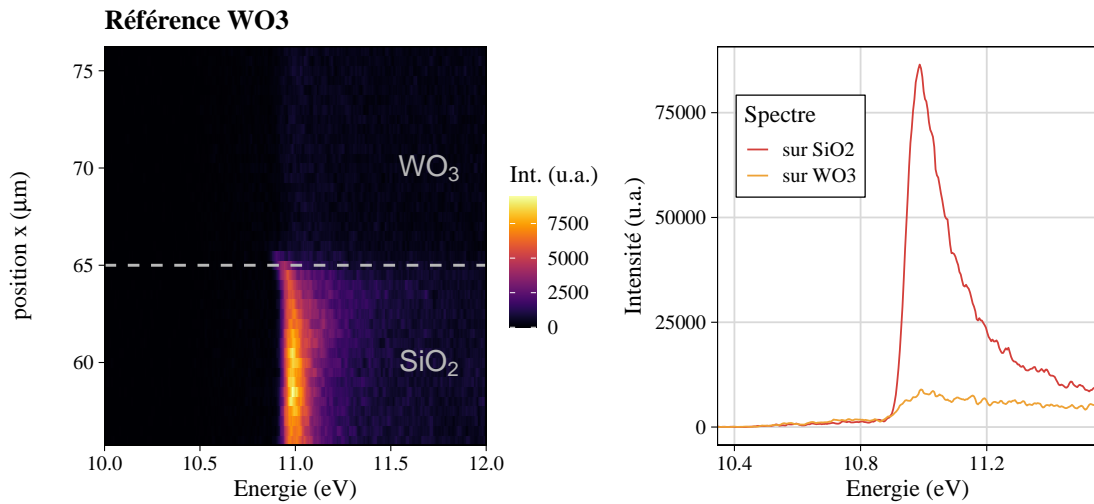


FIGURE F.5 – Cartographie des spectres au voisinage du seuil de photoémission réalisée à 220 eV sur l'échantillon référence de WO₃ structuré et intégration des spectres sur WO₃ et sur SiO₂.

toutefois une faible qualité de WO₃ qui peut alors suggérer un plus faible transfert de charges avec le graphène qu'escompté.

F.3 Seuil de photoémission résolu spatialement

La coupure du signal d'électrons secondaires a été observée sur l'échantillon référence de structures WO₃ sans graphène afin d'estimer les travaux de sortie du WO₃ et de la silice. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles présentées dans la section 4.3.2 et le calcul des travaux de sortie a été réalisé avec les mêmes hypothèses.

La figure F.5 montre les balayages réalisés au voisinage de la coupure des électrons secondaires sur une structuration de 20 µm de période de l'échantillon référence de WO₃ structuré sur SiO₂/Si sans graphène. Les spectres sont ici effectués avec l'énergie de l'analyseur fixée. Les spectres montrent ici aussi une grande différence d'intensité selon le matériau observé, avec un signal très faible issu du WO₃.

La figure F.6 montre les spectres de la coupure du signal d'électrons secondaires tirés des balayages et intégrés sur SiO₂ et WO₃ pour l'échantillon référence de WO₃ structuré. Les spectres sont ici normalisés par le maximum d'intensité et les énergies cinétiques ont été corrigées du travail de sortie du spectromètre ainsi que du décalage supposé induit par la tension appliquée à l'échantillon (cf. section 4.3.2).

Dans le cas des mesures réalisées sur la référence, du signal associé à la présence de défauts est observable sur les spectres à gauche de la coupure. Si ce signal paraît particulièrement intense sur WO₃, les spectres sans normalisation figure 4.16 montrent une intensité similaire sur SiO₂. Dans les deux cas, cette extension du signal au delà de la coupure peut correspondre à la contrepartie

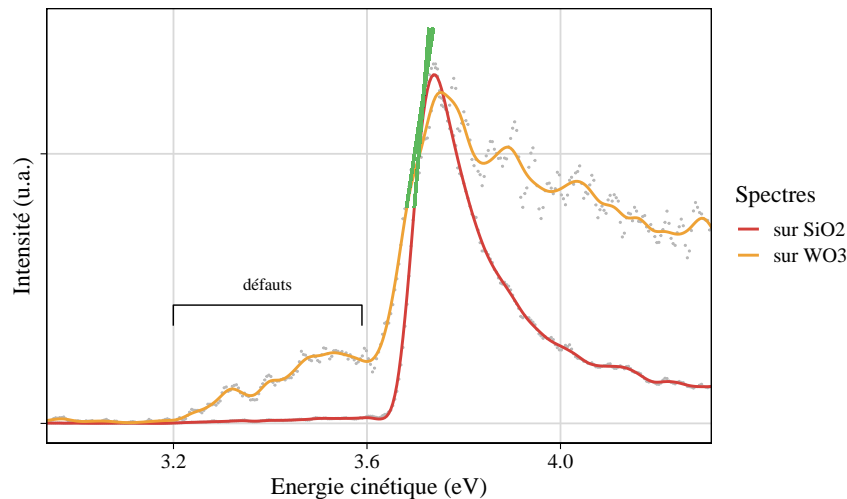


FIGURE F.6 – Spectres du seuil de photoémission réalisés avec focalisation du faisceau à 220 eV sur l'échantillon référence de WO_3 structuré avec une tension appliquée sur l'échantillon de -10 V. Les énergies de coupure sont marquées par les tangentes vertes.

des défauts observés sur les bandes de valence dans la section précédente. Par ailleurs, aucune différence significative n'est visible entre les énergies de coupure obtenues sur SiO_2 et WO_3 . Dans l'hypothèse d'une absence de contact électrique entre le spectromètre et l'échantillon, l'alignement des énergies de coupure suggère alors un alignement des niveaux du vide entre SiO_2 et WO_3 , et donc une potentielle accumulation de charges équivalente sur SiO_2 et WO_3 .

En supposant l'accumulation de charges négligeable sur la référence, on peut estimer le travail de sortie du WO_3 à 3,8 eV contre une valeur attendue de 6,7 eV. En compensant l'écart observé sur le travail de sortie du graphène, la différence reste malgré tout d'environ 2,0 eV, ce qui suggère soit une accumulation de charges non négligeable sur l'échantillon référence soit de mauvaises propriétés de notre matériau. Les énergies d'ionisation peuvent également être estimées à partir de l'énergie de coupure des électrons secondaires et des bords de bande de valence dans l'hypothèse d'une faible accumulation de charges. On obtient donc pour la silice une énergie d'ionisation d'environ 7 eV contre une valeur attendue entre 9 et 11 eV [221], et de 6 eV pour le WO_3 contre une valeur attendue de 9,8 eV, soit la même tendance que pour les travaux de sortie.

La mesure des travaux de sortie et des énergies d'ionisation apparaît donc ici très imprécise du fait de l'absence de repère fiable sur les énergies cinétiques. Par ailleurs, la comparaison des mesures effectuées sur l'échantillon de graphène sur WO_3 structuré et sur la référence s'avère également limité : le décalage des énergies induit par la tension appliquée n'est pas nécessairement le même entre les deux mesures. La différence de 0,25 eV observée entre les travaux de sortie des deux échantillons doit donc être confirmée à l'aide des autres mesures afin de pouvoir conclure sur la tension de diffusion à l'interface entre le graphène et le WO_3 .

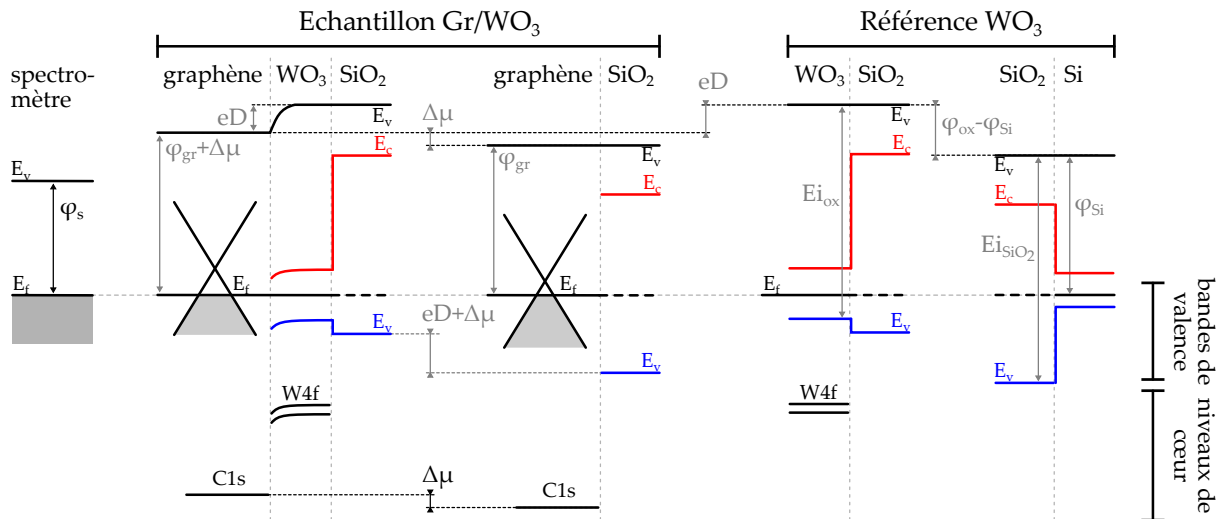


FIGURE F.7 – Alignement des niveaux d'énergie dans les zones SiO₂ et WO₃ des deux échantillons par rapport à un niveau de référence (spectromètre).

F.4 Comparaison des mesures sur structures WO₃ avec et sans graphène

La figure F.7 montre l'alignement des niveaux d'énergie dans les zones SiO₂ et WO₃ des deux échantillons par rapport à un niveau de référence noté ici spectromètre. Il s'agit de la représentation des niveaux d'énergie observables en spectroscopie de photoélectrons dans le cas d'un bon contact électrique avec le spectromètre et d'une accumulation de charges nulle à la surface des échantillons. Les niveaux d'énergie à l'interface graphène/WO₃ sont ici schématisés dans l'hypothèse du transfert de charges modélisé au début de ce chapitre avec une composition de l'oxyde homogène dans l'épaisseur. D'autre part, la silice est modélisée comme un isolant parfait, soit avec une densité de charges nulle et un alignement sur les niveaux du vide. Le substrat de silicium est généralement ignoré ici du fait de la grande épaisseur de silice. La faible capacité géométrique induit en effet une faible courbure des bandes au voisinage de la surface, celle-ci n'est donc pas représentée. L'alignement des niveaux avec le spectromètre est néanmoins imposé par le substrat de silicium dans les zones SiO₂ de l'échantillon référence.

Annexe G

Modélisation de la réflectivité d'une membrane photonique à brisure de symétrie verticale

L'étude en théorie des modes couplés de la réflectivité du dispositif présenté dans la section 5.2 nécessite certains développements propres aux structures à brisure de symétrie verticale. Cette annexe est consacrée à ces développements, avec tout d'abord la modélisation du fond continu puis la modélisation du couplage d'une résonance aux ports d'interaction. Les modèles développés ici sont ensuite utilisés dans le corps du texte pour analyser les résultats de simulation en RCWA.

G.1 Modélisation du fond continu

Le fond continu observé sur un spectre de réflectivité/transmittivité est dû, en théorie des modes couplés, au couplage direct entre les ports d'interaction, ceux-ci étant associés au continuum de radiation au dessus et en dessous de l'échantillon. Le fond continu peut donc être décrit à l'aide d'une matrice de diffusion directe (section 2.1.1).

Dans le cas de la structure considérée ici et de sa décomposition en éléments de la théorie des modes couplés (figure 5.6), la matrice de diffusion directe C peut être modélisée à l'aide de matrices de transfert associées à un empilement de couches diélectriques équivalent à la structure. En particulier, cette dernière peut être décomposée comme l'empilement d'une couche d'épaisseur h_1 et d'indice n_1 associée à la structuration air/a-Si et une couche homogène d'épaisseur h_2 d'indice n_2 associée à l'InP. La difficulté est ici de décrire la propagation dans la couche h_1 du fait de la structuration.

L'indice optique n_1 ne peut être directement déduit l'indice de l'air et de l'indice du silicium

amorphe. Pour de grandes longueurs d'onde, l'indice n_1 est proche de l'indice moyen de la couche, la couche pouvant être considérée comme homogène à l'échelle de la longueur d'onde. Pour de plus faibles longueurs d'onde néanmoins, la couche ne peut plus être décrite comme étant homogène : les modes de propagation dans la couche ne sont plus assimilables à des ondes planes. Les travaux de S. Fan et J. D. Joannopoulos proposent alors de modéliser la permittivité de la couche h_1 par une fonction polynomiale de la pulsation [206], soit dans notre cas par un indice en fonction de la longueur d'onde de la forme :

$$n_1 = \sqrt{a + b/\lambda + c/\lambda^2}$$

permettant de modéliser la propagation dans la couche structurée comme étant celle dans une couche homogène avec un indice variable $n_1(\lambda)$. Cette expression peut ensuite être utilisée pour les matrices de transfert associées à la couche h_1 . En suivant les notations de la figure 5.6, les différentes amplitudes sont reliées par les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} s_2^- \\ s_2^+ \end{pmatrix} &= \sqrt{n_{\text{sub}}} M_{\text{tot}} \begin{pmatrix} s_1^+ \\ s_1^- \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_1^+ \\ u_1^- \end{pmatrix} &= M_1 \begin{pmatrix} s_1^+ \\ s_1^- \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_2^+ \\ u_2^- \end{pmatrix} &= M_2 \begin{pmatrix} u_1^+ \\ u_1^- \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_3^+ \\ u_3^- \end{pmatrix} &= M_3 \begin{pmatrix} u_2^+ \\ u_2^- \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_4^+ \\ u_4^- \end{pmatrix} &= M_4 \begin{pmatrix} u_3^+ \\ u_3^- \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} s_2^- \\ s_2^+ \end{pmatrix} &= \sqrt{n_{\text{sub}}} M_5 \begin{pmatrix} u_4^+ \\ u_4^- \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où M_1 , M_3 et M_5 sont les matrices de transfert liées aux interfaces air/ h_1 , h_1/h_2 et h_2 /substrat respectivement, M_2 et M_4 les matrices de propagation dans les couches h_1 et h_2 respectivement, $M_{\text{tot}} = M_5 M_4 M_3 M_2 M_1$ et n_{sub} l'indice de réfraction du substrat. L'expression de $n_1(\lambda)$ est donc utilisée pour les matrices M_1 , M_2 et M_3 .

Le facteur $\sqrt{n_{\text{sub}}}$ présent dans l'expression des amplitudes s_2^\pm permet de garantir la proportionnalité de $|s_i|^2$ avec Π_i le flux du vecteur de Poynting dans le port i [222]. La matrice de diffusion directe C associée à l'empilement diélectrique peut ensuite être calculée à partir des éléments de

la matrice de transfert totale M_{tot} :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} s_1^- \\ s_2^- \end{pmatrix} &= C \begin{pmatrix} s_1^+ \\ s_2^+ \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{m_{2,2}} \begin{pmatrix} -m_{2,1} & 1 \\ \sqrt{n_{\text{sub}}} (m_{1,1}m_{2,2} - m_{1,2}m_{2,1}) & m_{1,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_1^+ \\ s_2^+ \end{pmatrix} \end{aligned}$$

où $m_{i,j}$ désigne l'élément i, j de la matrice M_{tot} . La réciprocity du système impose que la matrice C soit symétrique et qu'elle soit unitaire en l'absence de perte. La matrice C doit donc vérifier les relations suivantes :

$$\begin{aligned} C^T &= C \\ CC^\dagger &= I \end{aligned}$$

Ces relations sont vérifiées par construction de la matrice M_{tot} [223], ce qui nous permet de simplifier l'écriture de la matrice C :

$$C = \frac{1}{m_{2,2}} \begin{pmatrix} -m_{2,1} & 1 \\ 1 & m_{1,2} \end{pmatrix}$$

La modélisation de l'empilement diélectrique permet ici de décrire complètement le couplage direct entre les ports avec la matrice $C(\lambda)$. La réflectivité associée au fond continu est alors décrite par la relation $R_{\text{fond}} = |-m_{2,1}/m_{2,2}|^2$ et les phases à la réflexion et la transmission sont données par les relations $\phi_r = \arg(-m_{2,1}/m_{2,2})$ et $\phi_t = \arg(1/m_{2,2})$. De plus la connaissance de $n_1(\lambda)$ permet de reconstruire le champs associé au couplage direct entre les ports dans l'ensemble de la membrane. Cette approche permet donc une meilleure description du fond continu observé sur les spectres de réflectivité – associé à la réponse optique d'un empilement de couches diélectriques équivalent – que dans le cas de l'approximation du fond continu par une fonction donnée. En particulier, cette description permet la connaissance de la phase des termes de couplage port à port nécessaires à la description du système dans le cadre de la théorie des modes couplés.

G.2 Modélisation du couplage aux ports d'interaction

Pour décrire la réflectivité associée à une résonance de la structure, on considère à présent ses caractéristiques intrinsèques – pulsation propre ω_0 et taux de pertes non-radiatives γ_{rn} – ainsi que son couplage aux ports d'interaction décrits à l'aide de la matrice D (figure 5.6).

Le modèle développé ici devant décrire une membrane à brisure de symétrie verticale, la matrice D est *a priori* quelconque et le taux de pertes radiatives γ_{rad} de la résonance dû au couplage avec

les ports du système est donné par :

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{D^+ D}{2} = \frac{|d_1|^2 + |d_2|^2}{2}$$

La matrice D peut néanmoins être décrite comme la combinaison linéaire complexe d'une matrice de couplage paire et une matrice de couplage impaire :

$$D = A e^{i\phi} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + B \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

avec A , B et ϕ des facteurs réels. La matrice D étant définie à un facteur de phase près, seul le déphasage ϕ entre les deux termes est noté ici. On obtient avec cette notation la relation $\gamma_{\text{rad}} = A^2 + B^2$. On peut alors définir un angle α tel que $\cos(\alpha) = A/\sqrt{\gamma_{\text{rad}}}$ et $\sin(\alpha) = B/\sqrt{\gamma_{\text{rad}}}$, permettant d'obtenir :

$$D = \sqrt{\gamma_{\text{rad}}} \left(\cos(\alpha) e^{i\phi} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \sin(\alpha) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right)$$

L'expression de la matrice de diffusion totale du système en fonction de la pulsation est finalement donnée par la relation $S = (I - 2W(2I + W)^{-1})C$ avec :

$$\begin{aligned} W &= \frac{\gamma_{\text{rad}}}{i(\omega_0 - \omega) + \gamma_{\text{nr}}} D D^+ \\ &= \frac{\gamma_{\text{rad}}}{i(\omega_0 - \omega) + \gamma_{\text{nr}}} \left[I + \cos(2\alpha) \sigma_1 + \sin(2\alpha) (\sin(\phi) \sigma_2 + \cos(\phi) \sigma_3) \right] \end{aligned}$$

avec σ_1 , σ_2 et σ_3 les matrices de Pauli. On remarque sur l'expression ci-dessus que W dépend de l'angle 2α . On peut donc se limiter au cas $\alpha \in]-\pi/2, \pi/2]$. D'autre part, on remarque que W est invariant par la transformation $(\alpha, \phi) \rightarrow (-\alpha, \phi + \pi)$. On peut donc se limiter également au cas $\phi \in]-\pi/2, \pi/2]$.

Le modèle développé ici permet donc de décrire complètement la réflectivité du système en utilisant cinq paramètres pour la résonance, ω_0 , γ_{rad} , γ_{nr} , ϕ et α , et cinq paramètres pour le fond continu, a , b , c , h_1 et h_2 .

Annexe H

BIC de Friedrich-Wintgen : développement des équations

H.1 Origine des BICs FW

Les BICs de Friedrich-Wingen (BICs FW) peuvent apparaître dans certains systèmes de deux résonances couplées décrits par l'hamiltonien suivant [6] :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 - j\gamma_1 & \kappa - j\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \\ \kappa - j\sqrt{\gamma_1\gamma_2} & \omega_2 - j\gamma_2 \end{pmatrix}$$

avec ω_i la pulsation et γ_i et le taux de perte pour la résonance i . Les pertes sont ici radiative, l'absorption des matériaux est supposée nulle.

Les pulsations propres complexes du système sont alors :

$$\begin{aligned} \Omega_{\pm} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \pm \alpha \\ \alpha &= \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} - i\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2 + (\kappa - i\sqrt{\gamma_1\gamma_2})^2} \end{aligned}$$

Si la forme générale des pulsations propres est complexe, le BIC est défini par une pulsation réelle : le BIC est une résonance sans perte, la partie imaginaire est donc nulle. Nous établirons d'abord la condition nécessaire à l'apparition d'un BIC puis nous prouverons que cette condition est suffisante.

H.1.1 Condition nécessaire à l'apparition d'un BIC FW

Supposons d'abord que la pulsation propre Ω est réelle. En séparant la partie réelle et la partie imaginaire du polynôme caractéristique de l'hamiltonien, on obtient le système d'équation

suivant :

$$\begin{cases} (\Omega - \omega_1)(\Omega - \omega_2) - \kappa^2 = 0 \\ (\Omega - \omega_1)\gamma_2 + (\Omega - \omega_2)\gamma_1 + 2\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = 0 \end{cases}$$

En définissant deux variables u et v de telle sorte que :

$$\begin{cases} u = (\Omega - \omega_1)\gamma_2 \\ v = (\Omega - \omega_2)\gamma_1 \end{cases}$$

le système d'équations devient :

$$\begin{cases} uv = \kappa^2\gamma_1\gamma_2 \equiv P \\ u + v = -2\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \equiv S \end{cases}$$

Les variables u et v sont donc des racines du polynôme $X^2 - SX + P$. Le discriminant $S^2 - 4P$ étant nul, on obtient finalement :

$$u = v = -\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2}$$

soit :

$$\Omega = -\kappa\sqrt{\frac{\gamma_1}{\gamma_2}} + \omega_1 = -\kappa\sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} + \omega_2$$

ce qui impose la relation suivante :

$$\boxed{(\omega_1 - \omega_2)\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = \kappa(\gamma_1 - \gamma_2)} \quad (\text{H.1})$$

H.1.2 Condition suffisante à l'apparition d'un BIC FW

On peut maintenant montrer que la relation précédente est en fait une condition suffisante à l'apparition d'un BIC : dès que l'égalité est vérifiée, une des pulsations propres du système est réelle.

On suppose d'abord que les paramètres du système vérifient l'équation (H.1). Le paramètre κ peut alors être exprimé en fonction des autres paramètres et en le substituant dans l'expression

des valeurs propres, on obtient :

$$\begin{aligned}
\alpha^2 &= \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2 - 2i \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2} \dots \\
&\quad + \gamma_1 \gamma_2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2 \\
&= \left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2 \left[\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2}\right)^2 - 1 - 2i \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right] \dots \\
&\quad + \gamma_1 \gamma_2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2 \\
&= \left[\left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2 + \gamma_1 \gamma_2\right] \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2 \\
&= \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2 \\
\Omega_{\pm} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \pm \left| \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \right| \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2}
\end{aligned}$$

On peut ici noter que le terme $\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$ est toujours positif. Le terme complexe $\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2$ possède quant à lui deux racines dont la principale possède une partie réelle positive. On obtient donc :

$$\begin{aligned}
\sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)^2} &= \pm \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right) \\
&= \operatorname{sgn}\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2}\right) \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right) \\
&= \operatorname{sgn}(\kappa) \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} - i\right)
\end{aligned}$$

Nous obtenons donc les valeurs propres :

$$\begin{array}{l}
\text{pour } \kappa \geq 0 \\
\text{pour } \kappa < 0
\end{array}
\left\{ \begin{array}{l}
\Omega_- = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right| \in \mathbb{R} \\
\Omega_+ = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right| - i(\gamma_1 + \gamma_2) \\
\Omega_- = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right| - i(\gamma_1 + \gamma_2) \\
\Omega_+ = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right| \in \mathbb{R}
\end{array} \right.$$

En introduisant des paramètres plus commodes tels que :

$$\begin{cases}
\omega_0 = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} \\
\Delta\omega = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \\
\gamma_0 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \\
\Delta\gamma = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}
\end{cases}$$

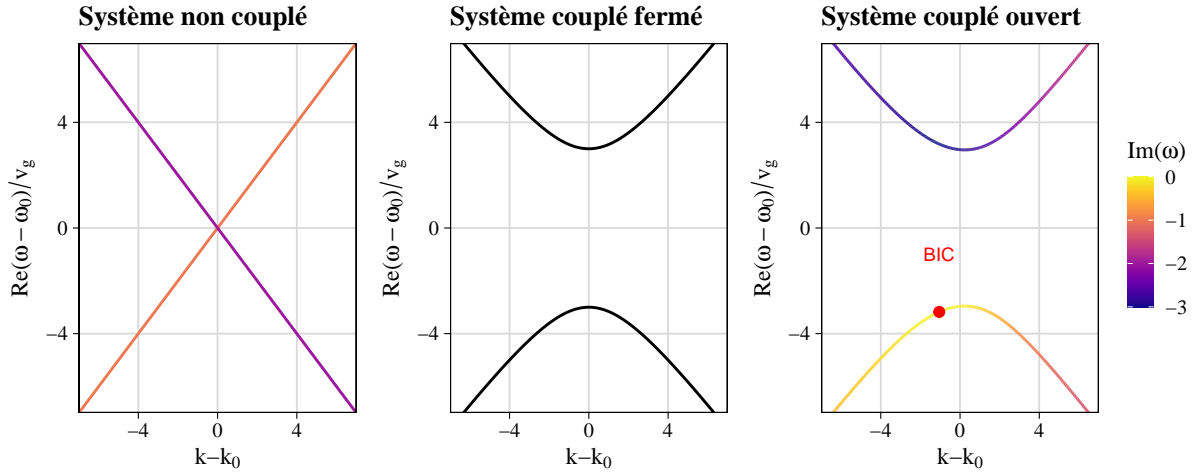


FIGURE H.1 – Dispersion des pulsations propres en fonction du paramètre k (impulsion) dans le cas d'un système sans couplage, d'un système couplé fermé et d'un système couplé ouvert menant à l'apparition d'un BIC FW (point rouge).

on obtient finalement :

$$\begin{aligned}
 &\text{pour } \kappa \geq 0 \quad \begin{cases} \Omega_- = \omega_0 - \gamma_0 \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma} \right| \\ \Omega_+ = \omega_0 + \gamma_0 \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma} \right| - i2\gamma_0 \end{cases} \\
 &\text{pour } \kappa < 0 \quad \begin{cases} \Omega_- = \omega_0 - \gamma_0 \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma} \right| - i2\gamma_0 \\ \Omega_+ = \omega_0 + \gamma_0 \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma} \right| \end{cases}
 \end{aligned} \tag{H.2}$$

La pulsation du BIC est donc donnée par :

$$\begin{aligned}
 \Omega_{\text{BIC}} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \text{sgn}(\kappa) \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \right| \\
 &= \omega_0 - \text{sgn}(\kappa) \gamma_0 \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma} \right|
 \end{aligned}$$

H.1.3 Exemple de création d'un BIC FW

En considérant deux dispersions linéaires de vitesse de groupe opposée :

$$\begin{cases} \omega_1 = v_g k \\ \omega_2 = -v_g k \end{cases}$$

Le couplage κ induit une ouverture de bande interdite (anti-croisement) et les modes couplés possèdent une dispersion quadratique. En considérant à présent l'interaction avec les ports du système, un nouveau terme de couplage – *via* le continuum – est pris en compte et les résonances possèdent un certain taux de perte radiative.

La figure H.1 montre d'abord l'effet du couplage direct entre deux résonances avec des dispersions linéaires. L'anti-croisement est ici obtenu pour un taux de couplage $\kappa/v_g = 3$ avec une ouverture de gap de largeur $2\kappa/v_g$. En considérant les pertes radiatives et le couplage *via* le continuum dus à la présence de ports, la dispersion est légèrement modifiée, elle n'est plus symétrique par rapport à l'axe $k - k_0$. Les pertes sont ici montrées avec $\gamma_1 = 1$ et $\gamma_2 = 2$. Le BIC est alors obtenu sur la branche inférieure pour $k - k_0 \approx -1$.

H.2 Effet du graphène sur les BICs FW

H.2.1 Absorption dans la structure présentant un BIC FW

En supposant que le graphène n'affecte que l'absorption de la structure, il peut être pris en compte dans le système en ajoutant des termes de perte sur la diagonale de l'hamiltonien. En notant γ_{gr1} et γ_{gr2} les taux pertes induits par le graphène sur le premier mode et le second respectivement, l'hamiltonien devient :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 - j\gamma_1 - j\gamma_{gr1} & \kappa - j\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \\ \kappa - j\sqrt{\gamma_1\gamma_2} & \omega_2 - j\gamma_2 - j\gamma_{gr2} \end{pmatrix}$$

et les valeurs propres :

$$\boxed{\begin{aligned} \Omega_{\pm} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \gamma_{gr1} + \gamma_2 + \gamma_{gr2}}{2} \pm \alpha \\ \alpha &= \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \gamma_{gr1} - \gamma_2 - \gamma_{gr2}}{2} \right)^2 + (\kappa - i\sqrt{\gamma_1\gamma_2})^2} \end{aligned}}$$

Nous cherons maintenant la condition nécessaire à l'apparition d'un BIC, comme montré précédemment, en supposant une valeur propre Ω réelle. Les parties réelle et imaginaire du polynôme caractéristique sont donc donnée par :

$$\begin{cases} (\Omega - \omega_1)(\Omega - \omega_2) - (\gamma_{gr1} + \gamma_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 - \kappa^2 = 0 \\ (\Omega - \omega_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2) + (\Omega - \omega_2)(\gamma_{gr1} + \gamma_1) + 2\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = 0 \end{cases}$$

En définissant les variables u and v de telle sorte que :

$$\begin{cases} u = (\Omega - \omega_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2) \\ v = (\Omega - \omega_2)(\gamma_{gr1} + \gamma_1) \end{cases}$$

le système d'équation devient :

$$\begin{cases} uv = (\gamma_{gr1}\gamma_{gr2} + \gamma_{gr1}\gamma_2 + \gamma_{gr2}\gamma_1 + \kappa^2)(\gamma_{gr1} + \gamma_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2) \equiv P \\ u + v = -2\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \equiv S \end{cases}$$

Comme u et v sont solution de $X^2 - SX + P = 0$, elle ne sont réelle que si $S^2 - 4P \geq 0$. on obtient :

$$\begin{aligned} S^2 - 4P &= 4[\kappa^2\gamma_1\gamma_2 - (\gamma_{gr1}\gamma_{gr2} + \gamma_{gr1}\gamma_2 + \gamma_{gr2}\gamma_1 + \kappa^2)(\gamma_{gr1} + \gamma_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2)] \\ &= -4[(\gamma_{gr1}\gamma_{gr2} + \gamma_{gr1}\gamma_2 + \gamma_{gr2}\gamma_1)(\gamma_{gr1} + \gamma_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2) \cdots \\ &\quad + \kappa^2(\gamma_{gr1}\gamma_{gr2} + \gamma_{gr1}\gamma_2 + \gamma_{gr2}\gamma_1)] \\ &= -4(\gamma_{gr1}\gamma_{gr2} + \gamma_{gr1}\gamma_2 + \gamma_{gr2}\gamma_1)[(\gamma_{gr1} + \gamma_1)(\gamma_{gr2} + \gamma_2) + \kappa^2] \\ &\leq 0 \end{aligned}$$

Une valeur propre réelle nécessite alors $S^2 - 4P = 0$ ce qui n'est vérifié que dans le cas $(\gamma_{gr1}\gamma_{gr2} + \gamma_{gr1}\gamma_2 + \gamma_{gr2}\gamma_1) = 0$. Lorsque seule de l'absorption est introduite dans le système, l'égalité impose $\gamma_{gr1} = \gamma_{gr2} = 0$ pour toute combinaison de (γ_1, γ_2) , ce qui correspond au cas sans absorption, soit le cas sans graphène.

H.2.2 Gain dans la structure présentant un BIC FW

On suppose maintenant qu'un milieu à gain est ajouté au système en plus du graphène. Le gain permet de compenser l'absorption et on cherche à trouver les conditions d'obtention d'un BIC.

Le gain peut être modélisé par l'ajout d'un terme associé à un taux de perte négatif sur les éléments diagonaux de l'hamiltonien. L'ajout de gain au système revient donc à considérer le cas précédent en permettant cette fois des pertes intrinsèques négatives. On remplace alors les termes $(\gamma_{gr1}, \gamma_{gr2})$ par $(\eta_1, \eta_2) = (\gamma_{gr1} - g_1, \gamma_{gr2} - g_2)$ où g_i est le gain induit sur le mode i . L'hamiltonien devient donc :

$$H = \begin{pmatrix} \omega_1 - j\gamma_1 - j\eta_1 & \kappa - j\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \\ \kappa - j\sqrt{\gamma_1\gamma_2} & \omega_2 - j\gamma_2 - j\eta_2 \end{pmatrix}$$

et les valeurs propres complexes :

$$\begin{aligned} \Omega_{\pm} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \pm \alpha \\ \alpha &= \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2} \right)^2 + (\kappa - i\sqrt{\gamma_1\gamma_2})^2} \end{aligned}$$

soit en utilisant les notations $\omega_0, \Delta\omega, \gamma_0, \Delta\gamma, \eta_0 = (\eta_1 + \eta_2)/2$ et $\Delta\eta = (\eta_1 - \eta_2)/2$:

$$\begin{cases} \Omega_{\pm} = \omega_0 - i(\gamma_0 + \eta_0) \pm \alpha \\ \alpha = \sqrt{(\Delta\omega - i(\Delta\gamma + \Delta\eta))^2 + (\kappa - i\sqrt{\gamma_0^2 + \Delta\gamma^2})^2} \end{cases}$$

Le système d'équation vérifié par une valeur propre réelle Ω devient alors :

$$\begin{cases} (\Omega - \omega_1)(\Omega - \omega_2) - (\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 - \kappa^2 = 0 \\ (\Omega - \omega_1)(\eta_2 + \gamma_2) + (\Omega - \omega_2)(\eta_1 + \gamma_1) + 2\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = 0 \end{cases}$$

En définissant les variables u et v de telle sorte que :

$$\begin{cases} u = (\Omega - \omega_1)(\eta_2 + \gamma_2) \\ v = (\Omega - \omega_2)(\eta_1 + \gamma_1) \end{cases}$$

le système peut s'écrire :

$$\begin{cases} uv = (\eta_1\eta_2 + \eta_1\gamma_2 + \eta_2\gamma_1 + \kappa^2)(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) \equiv P \\ u + v = -2\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \equiv S \end{cases}$$

avec u et v solution de $X^2 - SX + P = 0$.

On cherche maintenant les conditions sur (η_1, η_2) pour que le discriminant $S^2 - 4P$ soit positif.

On obtient :

$$\begin{aligned} S^2 - 4P &= -4(\eta_1\eta_2 + \eta_1\gamma_2 + \eta_2\gamma_1)[(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) + \kappa^2] \\ &= -4[(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) - \gamma_1\gamma_2][(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) + \kappa^2] \end{aligned}$$

Le signe de $S^2 - 4P$ est donc déterminé par le signe de $(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) - \gamma_1\gamma_2$ et $(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) + \kappa^2$.

H.2.3 Discriminant nul en présence d'absorption et de gain

On cherche ici à définir la relation entre les paramètres de manière obtenir $S^2 - 4P = 0$. Cette égalité est vérifiée lorsque l'une des équations suivantes est satisfaite :

$$\begin{aligned} (\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) &= \gamma_1\gamma_2 \\ (\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) &= -\kappa^2 \end{aligned} \tag{H.3}$$

Pour les deux équations, la partie gauche correspond à l'équation d'un paraboloïde hyperbolique ($z = (x + \gamma_1)(y + \gamma_2)$) dont l'intersection avec le plan xy est la réunion des droites $x = -\gamma_1$ et

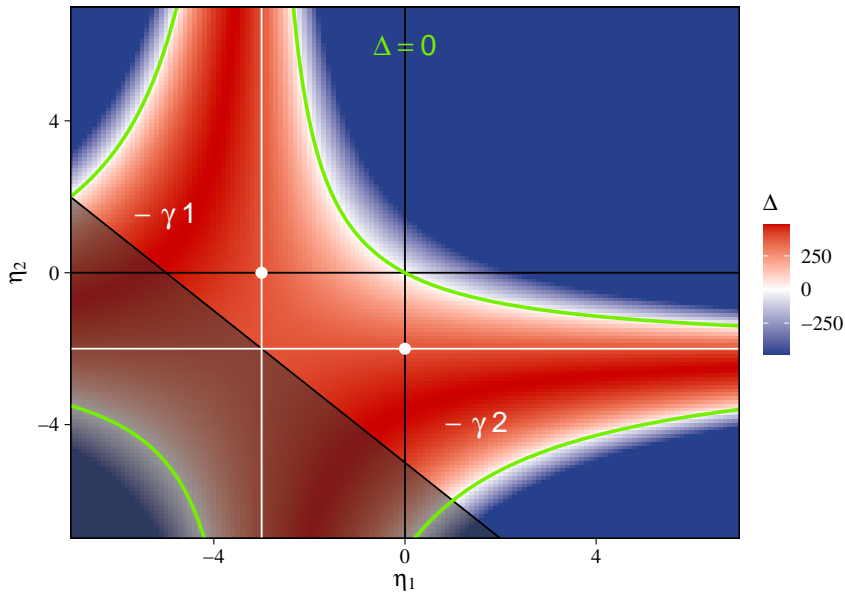


FIGURE H.2 – Valeur du discriminant pour les paramètres η_1 et η_2 avec $\gamma_1 = 3$, $\gamma_2 = 2$ et $\kappa = 4$. La partie grisée représente les cas où l'énergie totale du système croît exponentiellement.

$x = \gamma_2$. Trouver les paramètres η_1 et η_2 vérifiant les équations revient donc à chercher les points d'intersection entre le paraboloid hyperbolique et les plans $z = \gamma_1\gamma_2$ et $z = -\kappa^2$. Dans les cas non triviaux $\gamma_1\gamma_2 \neq 0$ et $\kappa \neq 0$, l'ensemble des solutions pour chaque équation est une hyperbole centrée en $(-\gamma_1, -\gamma_2)$ avec les asymptotes $\eta_1 = -\gamma_1$ et $\eta_2 = -\gamma_2$.

La figure H.2 montre la valeur du discriminant en fonction des paramètres η_1 et η_2 avec $\gamma_1 = 3$, $\gamma_2 = 2$ et $\kappa = 4$. Les hyperboles permettant d'obtenir un discriminant nul sont montrées en vert. La zone grisée sur la figure montre la partie de l'espace des paramètres pour laquelle le gain total excède les pertes totales du système. Dans ce cas, l'énergie totale du système croît exponentiellement. Ces paramètres ne permettent donc pas *a priori* de décrire un système physique dans l'état stationnaire.

Finalement dans le cas du discriminant nul, les équations imposent :

$$u = v = -\kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2}$$

ce qui mène à la relation :

$$(\omega_1 - \omega_2)(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) = \kappa\sqrt{\gamma_1\gamma_2}(\eta_1 + \gamma_1 - \eta_2 - \gamma_2) \quad (\text{H.4})$$

Nous devons maintenant montrer que les deux relations imposées sur les paramètres pour obtenir un discriminant nul, équations (H.3), permettent de trouver une condition suffisante à l'apparition d'un BIC FW.

H.2.3.1 Première condition d'annulation du discriminant

On suppose d'abord que les paramètres vérifient la première relation équation (H.3). En substituant $(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2)$ par $\gamma_1\gamma_2$ dans l'équation (H.4), on obtient :

$$\boxed{(\omega_1 - \omega_2)\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = \kappa (\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2)} \quad (\text{H.5})$$

On peut ensuite substituer κ par les autres paramètres dans l'expression des valeurs propres, ce qui mène à :

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2}\right)^2 - 2i \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2} \dots \\ &\quad + \gamma_1\gamma_2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ &= \left(\frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2}\right)^2 \left[\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}\right)^2 - 1 - 2i \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right] \dots \\ &\quad + \gamma_1\gamma_2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ &= \left[\left(\frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2}\right)^2 + \gamma_1\gamma_2 \right] \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \end{aligned}$$

En utilisant maintenant la première condition pour obtenir un discriminant nul équation (H.3), on peut remplacer le terme $\gamma_1\gamma_2$ et obtenir :

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= \left[\left(\frac{\gamma_1 + \eta_1}{2} - \frac{\gamma_2 + \eta_2}{2}\right)^2 + (\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) \right] \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ &= \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} + \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right)^2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ \Omega_{\pm} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \pm \left| \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \right| \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2} \end{aligned}$$

Enfin, le terme $\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}$ étant du même signe que κ d'après l'équation (H.5), on obtient :

$$\begin{array}{l} \text{pour } \kappa \geq 0 \\ \text{pour } \kappa < 0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Omega_- = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| \in \mathbb{R} \\ \Omega_+ = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| - i(\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2) \\ \Omega_- = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| - i(\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2) \\ \Omega_+ = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| \in \mathbb{R} \end{array} \right.$$

soit avec les notations $\omega_0, \Delta\omega, \gamma_0, \Delta\gamma, \eta_0 = (\eta_1 + \eta_2)/2$ et $\Delta\eta = (\eta_1 - \eta_2)/2$:

$$\begin{array}{l} \text{pour } \kappa \geq 0 \\ \text{pour } \kappa < 0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Omega_- = \omega_0 - (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| \in \mathbb{R} \\ \Omega_+ = \omega_0 + (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| - i(\gamma_0 + \eta_0) \\ \Omega_- = \omega_0 - (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| - i(\gamma_0 + \eta_0) \\ \Omega_+ = \omega_0 + (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| \in \mathbb{R} \end{array} \right. \quad (\text{H.6})$$

La pulsation du BIC est donc donnée par :

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{BIC}} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \text{sgn}(\kappa) \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| \\ &= \omega_0 - \text{sgn}(\kappa) (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right|\end{aligned}$$

Nous avons ici montré que lorsque les paramètres vérifient la première relation équation (H.3), la relation (H.5) est une condition suffisante à l'apparition d'un BIC FW.

H.2.3.2 Seconde condition d'annulation du discriminant

On suppose maintenant que les paramètres du système vérifient la seconde relation équation (H.3). En substituant $(\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2)$ par $-\kappa^2$ dans l'équation (H.4), on obtient la relation :

$$\boxed{-(\omega_1 - \omega_2)\kappa = \sqrt{\gamma_1\gamma_2} (\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2)} \quad (\text{H.7})$$

On peut maintenant vérifier que cette relation est suffisante. On suppose donc qu'elle est vérifiée et on substitue $\sqrt{\gamma_1\gamma_2}$ dans l'expression des valeurs propres. On obtient :

$$\begin{aligned}\alpha^2 &= \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}\right)^2 - \left(\frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2}\right)^2 - 2i \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2} \dots \\ &\quad - \kappa^2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ &= \left(\frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2}\right)^2 \left[\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}\right)^2 - 1 - 2i \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right] \dots \\ &\quad - \kappa^2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ &= \left[\left(\frac{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}{2}\right)^2 - \kappa^2 \right] \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2\end{aligned}$$

En remplaçant $\frac{2}{\kappa}$ à l'aide de seconde relation équation (H.3), on obtient :

$$\begin{aligned}\alpha^2 &= \left[\left(\frac{\gamma_1 + \eta_1}{2} - \frac{\gamma_2 + \eta_2}{2}\right)^2 + (\eta_1 + \gamma_1)(\eta_2 + \gamma_2) \right] \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ &= \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} + \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right)^2 \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2 \\ \Omega_{\pm} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - i \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \pm \left| \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \right| \sqrt{\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} - i\right)^2}\end{aligned}$$

et comme le terme $\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2}$ est du même signe que κ d'après l'équation (H.5), on obtient

$$\begin{array}{l} \text{for } \kappa \geq 0 \\ \text{for } \kappa < 0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Omega_- = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} - \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| - i(\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2) \\ \Omega_+ = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| \in \mathbb{R} \end{array} \right.$$

Soit avec les autres notations :

$$\begin{array}{l} \text{pour } \kappa \geq 0 \\ \text{pour } \kappa < 0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Omega_- = \omega_0 - (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| - i(\gamma_0 + \eta_0) \\ \Omega_+ = \omega_0 + (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| \in \mathbb{R} \end{array} \right. \quad (\text{H.8})$$

On obtient finalement la pulsation du BIC :

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{BIC}} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \text{sgn}(\kappa) \frac{\gamma_1 + \eta_1 + \gamma_2 + \eta_2}{2} \left| \frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_1 + \eta_1 - \gamma_2 - \eta_2} \right| \\ &= \omega_0 + \text{sgn}(\kappa) (\gamma_0 + \eta_0) \left| \frac{\Delta\omega}{\Delta\gamma + \Delta\eta} \right| \end{aligned}$$

Nous avons ici montré que lorsque les paramètres vérifient la seconde relation équation (H.3), la relation (H.7) est une condition suffisante à l'apparition d'un BIC FW.

H.2.3.3 Exemple d'implémentation d'un BIC FW contrôlable avec l'absorption et le gain

Afin d'illustrer les résultats précédents, on considère les couplage entre deux résonance de dispersion linéaire avec le même couplage au continuum γ_0 . On suppose pour simplifier que les deux dispersions ont des vitesse de groupe opposées et qu'elles se croisent au point $k = 0$ et $\omega = 0$. La pulsation des modes non-couplés s'exprime donc :

$$\begin{cases} \omega_1 = v_g k \\ \omega_2 = -v_g k \end{cases}$$

et les autres paramètres :

$$\begin{cases} \omega_0 = 0 \\ \Delta\omega = v_g k \\ \gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2 \\ \Delta\gamma = 0 \end{cases}$$

On introduit ensuite le couplage κ entre les modes ainsi que l'absorption et le gain η .

On considère d'abord que les paramètres vérifient l'équation $(\eta_1 + \gamma_0)(\eta_2 + \gamma_0) = \gamma_0^2$ on peut donc exprimer η_2 en fonction des autres paramètres. En particulier, les paramètres liés aux pertes ou au gain pourront être normalisés par γ_0 . On obtient donc :

$$\frac{\eta_2}{\gamma_0} = \frac{1}{1 + \eta_1/\gamma_0}$$

ce qui donne η_0 et $\Delta\eta$:

$$\begin{cases} \frac{\eta_0}{\gamma_0} = \frac{\eta_1 + \eta_2}{2\gamma_0} = \frac{1}{2} \frac{\eta_1^2}{\eta_1 + \gamma_0} \\ \Delta\eta = \frac{\eta_1 - \eta_2}{2} = \frac{\eta_1}{2} \left(1 + \frac{\gamma_0}{\eta_1 + \gamma_0} \right) \end{cases}$$

La condition pour obtenir une valeur propre réelle devient ensuite :

$$k = \frac{\kappa \Delta\eta}{v_g \gamma_0}$$

en substituant le paramètre dans l'expression des valeurs propres, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \Omega_{\pm} &= -i(\gamma_0 + \eta_0) \pm \alpha \\ \alpha &= \sqrt{\left(\frac{\kappa \Delta\eta}{\gamma_0} - i\Delta\eta \right)^2 + (\kappa - i\gamma_0)^2} \end{aligned}$$

La figure H.3 montre les paramètres du système obtenus pour la création d'un BIC FW en fonction de η_1 et de κ avec $\gamma_0 = 2$, lorsque la première équation permettant d'annuler le discriminant est satisfaite. Le paramètre η_2 est déterminé en fonction de η_1 comme montré sur le premier graphique. L'impulsion du BIC est ensuite donnée en fonction de η_1 pour différentes valeurs de κ ainsi que la pulsation des deux modes propres, partie imaginaire et partie réelle. La branche sur laquelle se trouve le BIC est alors déterminée par le signe de κ .

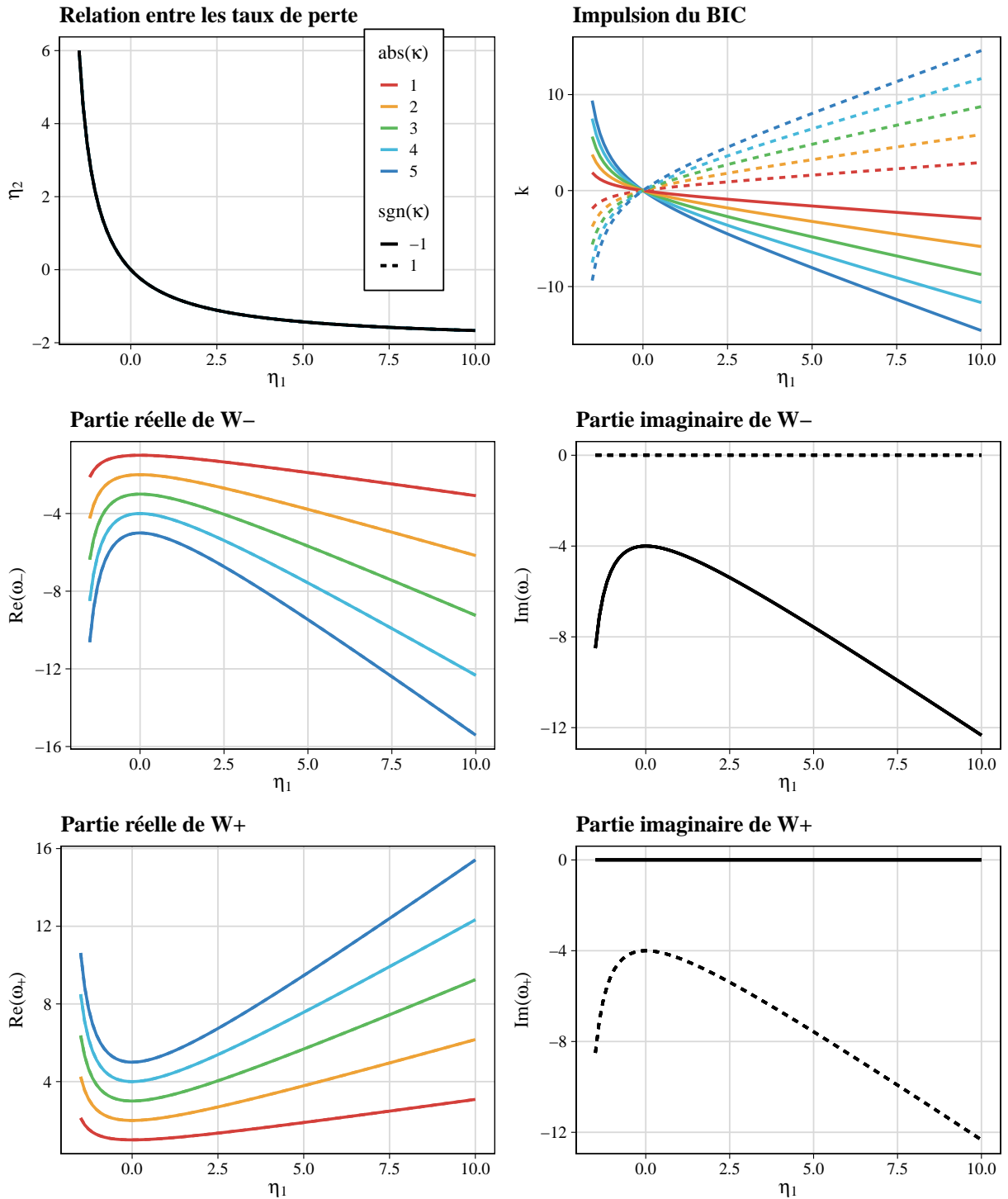


FIGURE H.3 – Paramètres d’un système actif de deux résonances couplées permettant d’obtenir un BIC FW en vérifiant la première équation d’annulation du discriminant. Les paramètres sont montrés en considérant que les résonances présentent des dispersions linéaires avec des vitesses de groupe opposées.

Bibliographie

- [1] P. CHEBEN, R. HALIR, J. H. SCHMID, H. A. ATWATER et D. R. SMITH, « Subwavelength integrated photonics, » *Nature*, t. 560, n° 7720, p. 565-572, août 2018. DOI : 10.1038/s41586-018-0421-7.
- [2] J. D. JOANNOPOULOS, S. G. JOHNSON, J. N. WINN et R. D. MEADE, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, second. Princeton University Press, 2008, p. 305, ISBN : 978-0-691-12456-8.
- [3] F. DUBOIS, « Étude des propriétés spectro-spatiales des cristaux photoniques membranaires à symétrie brisée, » thèse de doctorat, Université de Lyon, 2018.
- [4] P. VIKTOROVITCH, E. DROUARD, M. GARRIGUES, J. L. LECLERCQ, X. LETARTRE, P. ROJO ROMEO et C. SEASSAL, « Photonic crystals: basic concepts and devices, » *Comptes Rendus Physique*, t. 8, n° 2, p. 253-266, mar. 2007. DOI : 10.1016/j.crhy.2006.04.005.
- [5] A. C. OVERVIG, S. SHRESTHA et N. YU, « Dimerized high contrast gratings, » *Nanophotonics*, t. 7, n° 6, p. 1157-1168, juin 2018. DOI : 10.1515/nanoph-2017-0127.
- [6] C. W. HSU, B. ZHEN, A. D. STONE, J. D. JOANNOPOULOS et M. SOLJAČIĆ, « Bound states in the continuum, » *Nature Reviews Materials*, t. 1, n° 9, p. 16048, juil. 2016. DOI : 10.1038/natrevmats.2016.48.
- [7] W. ZHOU, D. ZHAO, Y.-C. SHUAI, H. YANG, S. CHUWONGIN, A. CHADHA, J.-H. SEO, K. X. WANG, V. LIU, Z. MA et S. FAN, « Progress in 2D photonic crystal Fano resonance photonics, » *Progress in Quantum Electronics*, t. 38, n° 1, p. 1-74, jan. 2014. DOI : 10.1016/j.pquantelec.2014.01.001.
- [8] A. KODIGALA, T. LEPETIT, Q. GU, B. BAHARI, Y. FAINMAN et B. KANTÉ, « Lasing action from photonic bound states in continuum, » *Nature*, t. 541, n° 7636, p. 196-199, jan. 2017. DOI : 10.1038/nature20799.
- [9] P. VIKTOROVITCH, B. BEN BAKIR, S. BOUTAMI, J. L. LECLERCQ, X. LETARTRE, P. ROJO-ROMEO, C. SEASSAL, M. ZUSSY, L. DI CIOCCIO et J. FEDELI, « 3D harnessing of light with 2.5D photonic crystals, » *Laser & Photonics Reviews*, t. 4, n° 3, p. 401-413, avr. 2010. DOI : 10.1002/lpor.200910009.
- [10] S. JAHANI et Z. JACOB, « All-dielectric metamaterials, » *Nature Nanotechnology*, t. 11, n° 1, p. 23-36, jan. 2016. DOI : 10.1038/nnano.2015.304.
- [11] M. V. RYBIN, D. S. FILONOV, K. B. SAMUSEV, P. A. BELOV, Y. S. KIVSHAR et M. F. LIMONOV, « Phase diagram for the transition from photonic crystals to dielectric metamaterials, » *Nature Communications*, t. 6, n° May, p. 1-6, 2015. DOI : 10.1038/ncomms10102. arXiv : 1507.08901.
- [12] A. ARBABI, Y. HORIE, M. BAGHERI et A. FARAON, « Dielectric metasurfaces for complete control of phase and polarization with subwavelength spatial resolution and high transmission, » *Nature Nanotechnology*, t. 10, n° 11, p. 937-943, août 2015. DOI : 10.1038/nnano.2015.186. arXiv : 1411.1494.
- [13] D. LIN, P. FAN, E. HASMAN et M. L. BRONGERSMA, « Dielectric gradient metasurface optical elements, » *Science*, t. 345, n° 6194, p. 298-302, juil. 2014. DOI : 10.1126/science.1253213.

- [14] P. GENEVET, F. CAPASSO, F. AIETA, M. KHORASANINEJAD et R. DEVLIN, « Recent advances in planar optics: from plasmonic to dielectric metasurfaces, » *Optica*, t. 4, n° 1, p. 139, jan. 2017. DOI : 10.1364/OPTICA.4.000139.
- [15] A. KRASNOK, S. GLYBOVSKI, M. PETROV, S. MAKAROV, R. SAVELEV, P. BELOV, C. SIMOVSKI et Y. KIVSHAR, « Demonstration of the enhanced Purcell factor in all-dielectric structures, » *Applied Physics Letters*, t. 108, n° 21, p. 211 105, mai 2016. DOI : 10.1063/1.4952740. arXiv : 1606.00477.
- [16] V. ZUBYUK, L. CARLETTI, M. SHCHERBAKOV et S. KRUK, « Resonant dielectric metasurfaces in strong optical fields, » *APL Materials*, t. 9, n° 6, p. 060 701, juin 2021. DOI : 10.1063/5.0048937.
- [17] S. LIU, M. B. SINCLAIR, T. S. MAHONY, Y. C. JUN, S. CAMPIONE, J. GINN, D. A. BENDER, J. R. WENDT, J. F. IHLEFELD, P. G. CLEM, J. B. WRIGHT et I. BRENER, « Optical magnetic mirrors without metals, » *Optica*, t. 1, n° 4, p. 250, oct. 2014. DOI : 10.1364/OPTICA.1.000250. arXiv : 1403.1308.
- [18] M. DECKER, I. STAUDE, M. FALKNER, J. DOMINGUEZ, D. N. NESHEV, I. BRENER, T. PERTSCH et Y. S. KIVSHAR, « High-Efficiency Dielectric Huygens' Surfaces, » *Advanced Optical Materials*, t. 3, n° 6, p. 813-820, juin 2015. DOI : 10.1002/adom.201400584. arXiv : 1405.5038.
- [19] D. G. BARANOV, D. A. ZUEV, S. I. LEPESHOV, O. V. KOTOV, A. E. KRASNOK, A. B. EVLYUKHIN et B. N. CHICHKOV, « All-dielectric nanophotonics: the quest for better materials and fabrication techniques, » *Optica*, t. 4, n° 7, p. 814, juil. 2017. DOI : 10.1364/OPTICA.4.000814. arXiv : 1702.00677.
- [20] K. KOSHELEV, G. FAVRAUD, A. BOGDANOV, Y. KIVSHAR et A. FRATALOCCHI, « Nonradiating photonics with resonant dielectric nanostructures, » *Nanophotonics*, t. 8, n° 5, p. 725-745, mai 2019. DOI : 10.1515/nanoph-2019-0024. arXiv : 1903.04756.
- [21] P. QIAO, W. YANG et C. J. CHANG-HASNAIN, « Recent advances in high-contrast metastructures, metasurfaces, and photonic crystals, » *Advances in Optics and Photonics*, t. 10, n° 1, p. 180, mar. 2018. DOI : 10.1364/AOP.10.000180. arXiv : 1707.07753.
- [22] N. I. ZHELUDEV et Y. S. KIVSHAR, « From metamaterials to metadevices, » *Nature Materials*, t. 11, n° 11, p. 917-924, oct. 2012. DOI : 10.1038/nmat3431. arXiv : 1232009.
- [23] H. TAO, A. C. STRIKWERDA, K. FAN, W. J. PADILLA, X. ZHANG et R. D. AVERITT, « Reconfigurable Terahertz Metamaterials, » *Physical Review Letters*, t. 103, n° 14, p. 147 401, oct. 2009. DOI : 10.1103/PhysRevLett.103.147401.
- [24] A. SHE, S. ZHANG, S. SHIAN, D. R. CLARKE et F. CAPASSO, « Adaptive metalenses with simultaneous electrical control of focal length, astigmatism, and shift, » *Science Advances*, t. 4, n° 2, p. 1-8, fév. 2018. DOI : 10.1126/sciadv.aap9957.
- [25] A. KOMAR, Z. FANG, J. BOHN, J. SAUTTER, M. DECKER, A. MIROSHNICHENKO, T. PERTSCH, I. BRENER, Y. S. KIVSHAR, I. STAUDE et D. N. NESHEV, « Electrically tunable all-dielectric optical metasurfaces based on liquid crystals, » *Applied Physics Letters*, t. 110, n° 7, p. 071 109, fév. 2017. DOI : 10.1063/1.4976504.
- [26] Y. W. HUANG, H. W. H. LEE, R. SOKHOYAN, R. A. PALA, K. THYAGARAJAN, S. HAN, D. P. TSAI et H. A. ATWATER, « Gate-Tunable Conducting Oxide Metasurfaces, » *Nano Letters*, t. 16, n° 9, p. 5319-5325, 2016. DOI : 10.1021/acs.nanolett.6b00555. arXiv : 1511.09380.
- [27] A. LEITIS, A. HESSLER, S. WAHL, M. WUTTIG, T. TAUBNER, A. TITTL et H. ALTUG, « All-Dielectric Programmable Huygens' Metasurfaces, » *Advanced Functional Materials*, t. 30, n° 19, p. 1 910 259, mai 2020. DOI : 10.1002/adfm.201910259.
- [28] M. R. SHCHERBAKOV, S. LIU, V. V. ZUBYUK, A. VASKIN, P. P. VABISHCHEVICH, G. KEELER, T. PERTSCH, T. V. DOLGOVA, I. STAUDE, I. BRENER et A. A. FEDYANIN, « Ultrafast all-optical tuning of direct-gap semiconductor metasurfaces, » *Nature Communications*, t. 8, n° 1, p. 17, déc. 2017. DOI : 10.1038/s41467-017-00019-3.

- [29] C. U. HAIL, A.-K. U. MICHEL, D. POULIKAKOS et H. EGHLIDI, « Optical Metasurfaces: Evolving from Passive to Adaptive, » *Advanced Optical Materials*, t. 1801786, p. 1 801 786, mai 2019. DOI : 10.1002/adom.201801786.
- [30] P. R. WALLACE, « The Band Theory of Graphite, » *Physical Review*, t. 71, n° 9, p. 622-634, mai 1947. DOI : 10.1103/PhysRev.71.622.
- [31] K. S. NOVOSELOV, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, » *Science*, t. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004. DOI : 10.1126/science.1102896. arXiv : 0410550 [cond-mat].
- [32] A. K. GEIM et K. S. NOVOSELOV, « The rise of graphene, » *Nature Materials*, t. 6, n° 3, p. 183-191, mar. 2007. DOI : 10.1038/nmat1849. arXiv : 0702595 [cond-mat].
- [33] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, M. I. KATSNELSON, I. V. GRIGORIEVA, S. V. DUBONOS et A. A. FIRSOV, « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, » *Nature*, t. 438, n° 7065, p. 197-200, nov. 2005. DOI : 10.1038/nature04233. arXiv : 0509330 [cond-mat].
- [34] A. K. GEIM et I. V. GRIGORIEVA, « Van der Waals heterostructures, » *Nature*, t. 499, n° 7459, p. 419-425, juil. 2013. DOI : 10.1038/nature12385. arXiv : 1307.6718.
- [35] C. R. DEAN, A. F. YOUNG, I. MERIC, C. LEE, L. WANG, S. SORGENFREI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, P. KIM, K. L. SHEPARD et J. HONE, « Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, » *Nature Nanotechnology*, t. 5, n° 10, p. 722-726, oct. 2010. DOI : 10.1038/nnano.2010.172. arXiv : 1005.4917.
- [36] M. YANKOWITZ, Q. MA, P. JARILLO-HERRERO et B. J. LEROY, « van der Waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride, » *Nature Reviews Physics*, t. 1, n° 2, p. 112-125, fév. 2019. DOI : 10.1038/s42254-018-0016-0.
- [37] Y. CAO, V. FATEMI, A. DEMIR, S. FANG, S. L. TOMARKEN, J. Y. LUO, J. D. SANCHEZ-YAMAGISHI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, E. KAXIRAS, R. C. ASHOORI et P. JARILLO-HERRERO, « Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices, » *Nature*, t. 556, n° 7699, p. 80-84, avr. 2018. DOI : 10.1038/nature26154. arXiv : 1802.00553.
- [38] Y. CAO, V. FATEMI, S. FANG, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, E. KAXIRAS et P. JARILLO-HERRERO, « Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices, » *Nature*, t. 556, n° 7699, p. 43-50, avr. 2018. DOI : 10.1038/nature26160.
- [39] F. XIA, H. WANG, D. XIAO, M. DUBEY et A. RAMASUBRAMANIAM, « Two-dimensional material nanophotonics, » *Nature Photonics*, t. 8, n° 12, p. 899-907, nov. 2014. DOI : 10.1038/nphoton.2014.271. arXiv : 1410.3882.
- [40] F. BONACCORSO, Z. SUN, T. HASAN et A. C. FERRARI, « Graphene Photonics and Optoelectronics, » *Nature Photonics*, t. 4, n° 9, p. 611-622, 2010. DOI : 10.1038/nphoton.2010.186. arXiv : 1006.4854.
- [41] S. K. TIWARI, S. SAHOO, N. WANG et A. HUCZKO, « Graphene research and their outputs: Status and prospect, » *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, t. 5, n° 1, p. 10-29, mar. 2020. DOI : 10.1016/j.jsamd.2020.01.006.
- [42] D. AKINWANDE, C. HUYGHEBAERT, C.-H. WANG, M. I. SERNA, S. GOOSSENS, L.-J. LI, H.-S. P. WONG et F. H. L. KOPPENS, « Graphene and two-dimensional materials for silicon technology, » *Nature*, t. 573, n° 7775, p. 507-518, sept. 2019. DOI : 10.1038/s41586-019-1573-9.
- [43] D. R. COOPER, B. D'ANJOU, N. GHATTAMANENI, B. HARACK, M. HILKE, A. HORTH, N. MAJLIS, M. MASSICOTTE, L. VANDSBURGER, E. WHITEWAY et V. YU, « Experimental Review of Graphene, » *ISRN Condensed Matter Physics*, t. 2012, p. 1-56, avr. 2012. DOI : 10.5402/2012/501686. arXiv : 1110.6557.
- [44] A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM, « The electronic properties of graphene, » *Reviews of Modern Physics*, t. 81, n° 1, p. 109-162, jan. 2009. DOI : 10.1103/RevModPhys.81.109. arXiv : 0709.1163.

- [45] D. BISCHOFF, A. VARLET, P. SIMONET, M. EICH, H. C. OVERWEG, T. IHN et K. ENSSLIN, « Localized charge carriers in graphene nanodevices, » *Applied Physics Reviews*, t. 2, n° 3, p. 1-27, 2015. DOI : 10.1063/1.4926448.
- [46] G. W. HANSON, « Dyadic Green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene, » *Journal of Applied Physics*, t. 103, n° 6, p. 064 302, mar. 2008. DOI : 10.1063/1.2891452. arXiv : 0701205 [cond-mat].
- [47] M. BRUNA et S. BORINI, « Optical constants of graphene layers in the visible range, » *Applied Physics Letters*, t. 94, n° 3, p. 031 901, jan. 2009. DOI : 10.1063/1.3073717.
- [48] L. QI et C. LIU, « Complex band structures of 1D anisotropic graphene photonic crystal, » *Photonics Research*, t. 5, n° 6, p. 543, déc. 2017. DOI : 10.1364/PRJ.5.000543.
- [49] J. R. PIPER et S. FAN, « Total Absorption in a Graphene Monolayer in the Optical Regime by Critical Coupling with a Photonic Crystal Guided Resonance, » *ACS Photonics*, t. 1, n° 4, p. 347-353, avr. 2014. DOI : 10.1021/ph400090p.
- [50] K. F. MAK, L. JU, F. WANG et T. F. HEINZ, « Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet, » *Solid State Communications*, t. 152, n° 15, p. 1341-1349, août 2012. DOI : 10.1016/j.ssc.2012.04.064.
- [51] L. a. FALKOVSKY, « Optical properties of graphene, » *Journal of Physics: Conference Series*, t. 129, p. 012 004, oct. 2008. DOI : 10.1088/1742-6596/129/1/012004. arXiv : 0806.3663.
- [52] T. WOOD, M. KEMICHE, J. LHUILLIER, P. DEMONGODIN, B. VILQUIN, P. ROJO-ROMEO, A. BENAMROUCHE, P. RÉGRÉNY, S. CALLARD, X. LETARTRE et C. MONAT, « Towards low-power near-infrared modulators operating at telecom wavelengths: when graphene plasmons frustrate their metallic counterparts, » *Journal of the Optical Society of America B*, t. 37, n° 5, p. 1563, mai 2020. DOI : 10.1364/JOSAB.391277.
- [53] A. MARINI, J. D. COX et F. J. GARCÍA DE ABAJO, « Theory of graphene saturable absorption, » *Physical Review B*, t. 95, n° 12, p. 125 408, mar. 2017. DOI : 10.1103/PhysRevB.95.125408. arXiv : 1605.06499.
- [54] P. a. GEORGE, J. STRAIT, J. DAWLATY, S. SHIVARAMAN, M. CHANDRASHEKHAR, F. RANA et M. G. SPENCER, « Ultrafast Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy of the Carrier Relaxation and Recombination Dynamics in Epitaxial Graphene, » *Nano Letters*, t. 8, n° 12, p. 4248-4251, déc. 2008. DOI : 10.1021/nl8019399. arXiv : 0805.4647.
- [55] J. H. STRAIT, H. WANG, S. SHIVARAMAN, V. SHIELDS, M. SPENCER et F. RANA, « Very Slow Cooling Dynamics of Photoexcited Carriers in Graphene Observed by Optical-Pump Terahertz-Probe Spectroscopy, » *Nano Letters*, t. 11, n° 11, p. 4902-4906, nov. 2011. DOI : 10.1021/nl202800h. arXiv : 1108.2746.
- [56] P. WEIS, J. L. GARCIA-POMAR, M. HÖH, B. REINHARD, A. BRODYANSKI et M. RAHM, « Spectrally Wide-Band Terahertz Wave Modulator Based on Optically Tuned Graphene, » *ACS Nano*, t. 6, n° 10, p. 9118-9124, oct. 2012. DOI : 10.1021/nn303392s.
- [57] T. WOOD, M. KEMICHE, J. LHUILLIER, S. CALLARD et C. MONAT, « Le graphène : à nos crayons pour redessiner le paysage de l'optoélectronique, » *Photoniques*, n° 87, p. 31-35, juil. 2017. DOI : 10.1051/photon/20178731.
- [58] K. S. NOVOSELOV, V. I. FAL'KO, L. COLOMBO, P. R. GELLERT, M. G. SCHWAB et K. KIM, « A roadmap for graphene, » *Nature*, t. 490, n° 7419, p. 192-200, 2012. DOI : 10.1038/nature11458.
- [59] L. LIN, H. PENG et Z. LIU, « Synthesis challenges for graphene industry, » *Nature Materials*, t. 18, n° 6, p. 520-524, juin 2019. DOI : 10.1038/s41563-019-0341-4.
- [60] P. RUFANGURA, T. G. FOLLAND, A. AGRAWAL, J. D. CALDWELL et F. IACOPI, « Towards low-loss on-chip nanophotonics with coupled graphene and silicon carbide: a review, » *Journal of Physics: Materials*, t. 3, n° 3, p. 032 005, juil. 2020. DOI : 10.1088/2515-7639/ab9d10.

- [61] D. M. LUKIN, M. A. GUIDRY et J. VUČKOVIĆ, « Silicon Carbide: From Abrasives to Quantum Photonics, » *Optics and Photonics News*, t. 32, n° 3, p. 34, 2021. DOI : 10.1364/opn.32.3.000034.
- [62] S. BAE, H. KIM, Y. LEE, X. XU, J.-S. PARK, Y. ZHENG, J. BALAKRISHNAN, T. LEI, H. RI KIM, Y. I. SONG, Y.-J. KIM, K. S. KIM, B. ÖZYILMAZ, J.-H. AHN, B. H. HONG et S. IJIMA, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, » *Nature Nanotechnology*, t. 5, n° 8, p. 574-578, août 2010. DOI : 10.1038/nnano.2010.132.
- [63] X. CHEN, L. ZHANG et S. CHEN, « Large area CVD growth of graphene, » *Synthetic Metals*, t. 210, p. 95-108, déc. 2015. DOI : 10.1016/j.synthmet.2015.07.005.
- [64] P. ZHAO, A. KUMAMOTO, S. KIM, X. CHEN, B. HOU, S. CHIASHI, E. EINARSSON, Y. IKUHARA et S. MARUYAMA, « Self-Limiting Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer Graphene from Ethanol, » *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 117, n° 20, p. 10 755-10 763, mai 2013. DOI : 10.1021/jp400996s.
- [65] S. BHAVIRIPUDI, X. JIA, M. S. DRESSLHAUS et J. KONG, « Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst, » *Nano Letters*, t. 10, n° 10, p. 4128-4133, oct. 2010. DOI : 10.1021/nl102355e.
- [66] L. BANSZERUS, M. SCHMITZ, S. ENGELS, J. DAUBER, M. OELLERS, F. HAUPT, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, B. BESCHOTEN et C. STAMPFER, « Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper, » *Science Advances*, t. 1, n° 6, e1500222-e1500222, juil. 2015. DOI : 10.1126/sciadv.1500222.
- [67] V. MISEIKIS, F. BIANCO, J. DAVID, M. GEMMI, V. PELLEGRINI, M. ROMAGNOLI et C. COLETTI, « Deterministic patterned growth of high-mobility large-crystal graphene: a path towards wafer scale integration, » *2D Materials*, t. 4, n° 2, p. 021 004, jan. 2017. DOI : 10.1088/2053-1583/aa5481.
- [68] Z. HAN, A. KIMOUCHE, D. KALITA, A. ALLAIN, H. ARJMANDI-TASH, A. RESERBAT-PLANTEY, L. MARTY, S. PAIRIS, V. REITA, N. BENDIAB, J. CORAUX et V. BOUCHIAT, « Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils, » *Advanced Functional Materials*, t. 24, n° 7, p. 964-970, fév. 2014. DOI : 10.1002/adfm.201301732. arXiv : 1205.1337.
- [69] G. DEOKAR, J. AVILA, I. RAZADO-COLAMBO, J.-L. CODRON, C. BOYAVAL, E. GALOPIN, M.-C. ASENSIO et D. VIGNAUD, « Towards high quality CVD graphene growth and transfer, » *Carbon*, t. 89, p. 82-92, août 2015. DOI : 10.1016/j.carbon.2015.03.017. arXiv : 1608.04865.
- [70] M. CHEN, R. C. HADDON, R. YAN et E. BEKYAROVA, « Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: A review, » *Materials Horizons*, t. 4, n° 6, p. 1054-1063, 2017. DOI : 10.1039/c7mh00485k.
- [71] Q. BAO, H. ZHANG, B. WANG, Z. NI, C. H. Y. X. LIM, Y. WANG, D. Y. TANG et K. P. LOH, « Broadband graphene polarizer, » *Nature Photonics*, t. 5, n° 7, p. 411-415, mai 2011. DOI : 10.1038/nphoton.2011.102.
- [72] W. LI, B. CHEN, C. MENG, W. FANG, Y. XIAO, X. LI, Z. HU, Y. XU, L. TONG, H. WANG, W. LIU, J. BAO et Y. R. SHEN, « Ultrafast All-Optical Graphene Modulator, » *Nano Letters*, t. 14, n° 2, p. 955-959, fév. 2014. DOI : 10.1021/nl404356t.
- [73] Z. SUN, T. HASAN, F. TORRISI, D. POPA, G. PRIVITERA, F. WANG, F. BONACCORSO, D. M. BASKO et A. C. FERRARI, « Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser, » *ACS Nano*, t. 4, n° 2, p. 803-810, fév. 2010. DOI : 10.1021/nn901703e. arXiv : 0909.0457.
- [74] M. LIU, X. YIN, E. ULIN-AVILA, B. GENG, T. ZENTGRAF, L. JU, F. WANG et X. ZHANG, « A graphene-based broadband optical modulator, » *Nature*, t. 474, n° 7349, p. 64-67, juin 2011. DOI : 10.1038/nature10067.

- [75] V. SORIANELLO, M. MIDRIO, G. CONTESTABILE, I. ASSELBERGHS, J. VAN CAMPENHOUT, C. HUYGHEBAERT, I. GOYKHMANN, A. K. OTT, A. C. FERRARI et M. ROMAGNOLI, « Graphene–silicon phase modulators with gigahertz bandwidth, » *Nature Photonics*, t. 12, n° 1, p. 40-44, jan. 2018. DOI : 10.1038/s41566-017-0071-6.
- [76] S. YU, X. WU, Y. WANG, X. GUO et L. TONG, « 2D Materials for Optical Modulation: Challenges and Opportunities, » *Advanced Materials*, t. 29, n° 14, p. 1606-1628, avr. 2017. DOI : 10.1002/adma.201606128.
- [77] M. ONO, M. HATA, M. TSUNEKAWA, K. NOZAKI, H. SUMIKURA, H. CHIBA et M. NOTOMI, « Ultra-fast and energy-efficient all-optical switching with graphene-loaded deep-subwavelength plasmonic waveguides, » *Nature Photonics*, t. 14, n° 1, p. 37-43, jan. 2020. DOI : 10.1038/s41566-019-0547-7.
- [78] Z. SUN, A. MARTINEZ et F. WANG, « Optical modulators with 2D layered materials, » *Nature Photonics*, t. 10, n° 4, p. 227-238, mar. 2016. DOI : 10.1038/nphoton.2016.15. arXiv : 1601.07577.
- [79] C. T. PHARE, Y.-H. DANIEL LEE, J. CARDENAS et M. LIPSON, « Graphene electro-optic modulator with 30 GHz bandwidth, » *Nature Photonics*, t. 9, n° 8, p. 511-514, août 2015. DOI : 10.1038/nphoton.2015.122. arXiv : 1411.2053.
- [80] A. MAJUMDAR, J. KIM, J. VUCKOVIC et F. WANG, « Electrical control of silicon photonic crystal cavity by graphene, » *Nano Letters*, t. 13, n° 2, p. 515-518, 2013, ISSN : 15306984. DOI : 10.1021/nl3039212.
- [81] Z. SHI, L. GAN, T.-H. XIAO, H.-L. GUO et Z.-Y. LI, « All-Optical Modulation of a Graphene-Cladded Silicon Photonic Crystal Cavity, » *ACS Photonics*, t. 2, n° 11, acsphotonics.5b00469, nov. 2015. DOI : 10.1021/acsphotonics.5b00469.
- [82] M.-S. HWANG, H.-R. KIM, K.-H. KIM, K.-Y. JEONG, J.-S. PARK, J.-H. CHOI, J.-H. KANG, J. M. LEE, W. I. PARK, J.-H. SONG, M.-K. SEO et H.-G. PARK, « Switching of Photonic Crystal Lasers by Graphene, » *Nano Letters*, t. 17, n° 3, p. 1892-1898, mar. 2017. DOI : 10.1021/acs.nanolett.6b05207.
- [83] Y. AKAHANE, T. ASANO, B.-S. SONG et S. NODA, « High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal, » *Nature*, t. 425, n° October, p. 944, 2003. DOI : 10.1038/nature02015.1.
- [84] N. DABIDIAN, I. KHOLMANOV, A. B. KHANIKAEV, K. TATAR, S. TRENDAFILOV, S. H. MOUSAVI, C. MAGNUSON, R. S. RUOFF et G. SHVETS, « Electrical switching of infrared light using graphene integration with plasmonic Fano resonant metasurfaces, » *ACS Photonics*, t. 2, n° 2, p. 216-227, 2015. DOI : 10.1021/ph5003279.
- [85] M. C. SHERROTT, P. W. C. HON, K. T. FOUNTAINE, J. C. GARCIA, S. M. PONTI, V. W. BRAR, L. A. SWEATLOCK et H. A. ATWATER, « Experimental Demonstration of 230° Phase Modulation in Gate-Tunable Graphene–Gold Reconfigurable Mid-Infrared Metasurfaces, » *Nano Letters*, t. 17, n° 5, p. 3027-3034, mai 2017. DOI : 10.1021/acs.nanolett.7b00359.
- [86] T.-T. KIM, S. S. OH, H.-D. KIM, H. S. PARK, O. HESS, B. MIN et S. ZHANG, « Electrical access to critical coupling of circularly polarized waves in graphene chiral metamaterials, » *Science Advances*, t. 3, n° 9, e1701377, sept. 2017. DOI : 10.1126/sciadv.1701377.
- [87] C. ARGYROPOULOS, « Enhanced transmission modulation based on dielectric metasurfaces loaded with graphene, » *Optics Express*, t. 23, n° 18, p. 23787, sept. 2015. DOI : 10.1364/OE.23.023787.
- [88] H. JIANG, W. ZHAO et Y. JIANG, « High-efficiency tunable circular asymmetric transmission using dielectric metasurface integrated with graphene sheet, » *Optics Express*, t. 25, n° 17, p. 19732, août 2017. DOI : 10.1364/OE.25.019732.

- [89] G.-D. LIU, X. ZHAI, S.-X. XIA, Q. LIN, C.-J. ZHAO et L.-L. WANG, « Toroidal resonance based optical modulator employing hybrid graphene-dielectric metasurface, » *Optics Express*, t. 25, n° 21, p. 26 045, oct. 2017, ISSN : 1094-4087. DOI : 10.1364/OE.25.026045. arXiv : 1705.09082.
- [90] E. O. OWITI, H. YANG, P. LIU, C. F. OMINDE et X. SUN, « Polarization Converter with Controllable Birefringence Based on Hybrid All-Dielectric-Graphene Metasurface, » *Nanoscale Research Letters*, t. 13, n° 1, p. 38, déc. 2018. DOI : 10.1186/s11671-017-2413-1.
- [91] T. WOOD, J. LHUILLIER, M. KEMICHE, P. DEMONGODIN, B. VILQUIN, P. ROJO-ROMEO, A. BELAROUCI, L. BERGUIGA, S. CALLARD, X. LETARTRE et C. MONAT, « Low-voltage, broadband graphene-coated Bragg mirror electro-optic modulator at telecom wavelengths, » *Optics Express*, t. 28, n° 19, 2020. DOI : 10.1364/OE.398480.
- [92] G. SUN, S. PENG, X. ZHANG et Y. ZHU, « Switchable Electromagnetically Induced Transparency with Toroidal Mode in a Graphene-Loaded All-Dielectric Metasurface, » *Nanomaterials*, t. 10, n° 6, p. 1064, mai 2020. DOI : 10.3390/nano10061064.
- [93] X. WANG, J. DUAN, W. CHEN, C. ZHOU, T. LIU et S. XIAO, « Controlling light absorption of graphene at critical coupling through magnetic dipole quasi-bound states in the continuum resonance, » *Physical Review B*, t. 102, n° 15, p. 155 432, oct. 2020. DOI : 10.1103/PhysRevB.102.155432. arXiv : 2008.11377.
- [94] T.-Y. ZENG, G.-D. LIU, L.-L. WANG et Q. LIN, « Light-matter interactions enhanced by quasi-bound states in the continuum in a graphene-dielectric metasurface, » *Optics Express*, t. 29, n° 24, p. 40 177, nov. 2021. DOI : 10.1364/OE.446072.
- [95] W. SU, Z. GENG, J. QI et H. WU, « Multi-Fano Resonances in Graphene Coated All-Dielectric Metasurface for Refractive Index Sensing With High Figure of Merits, » *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, t. 27, n° 1, p. 1-6, jan. 2021. DOI : 10.1109/JSTQE.2020.2991884.
- [96] Y. LIU, A. CHADHA, D. ZHAO, J. R. PIPER, Y. JIA, Y. SHUAI, L. MENON, H. YANG, Z. MA, S. FAN, F. XIA et W. ZHOU, « Approaching total absorption at near infrared in a large area monolayer graphene by critical coupling, » *Applied Physics Letters*, t. 105, n° 18, p. 1-5, 2014. DOI : 10.1063/1.4901181.
- [97] Y. S. FAN, C. C. GUO, Z. H. ZHU, W. XU, F. WU, X. D. YUAN et S. Q. QIN, « Monolayer-graphene-based perfect absorption structures in the near infrared, » *Optics Express*, t. 25, n° 12, p. 13 079, juin 2017. DOI : 10.1364/OE.25.013079.
- [98] C.-C. GUO, Z.-H. ZHU, X.-D. YUAN, W.-M. YE, K. LIU, J.-F. ZHANG, W. XU et S.-Q. QIN, « Experimental Demonstration of Total Absorption over 99% in the Near Infrared for Monolayer-Graphene-Based Subwavelength Structures, » *Advanced Optical Materials*, t. 4, n° 12, p. 1955-1960, déc. 2016. DOI : 10.1002/adom.201600481.
- [99] H. A. HAUS et W. HUANG, « Coupled-mode theory, » *Proceedings of the IEEE*, t. 79, n° 10, p. 1505-1518, 1991. DOI : 10.1109/5.104225.
- [100] H. A. HAUS, *Waves and Fields in Optoelectronics*. Prentice-Hall, 1984, ISBN : 0139460535.
- [101] P. T. KRISTENSEN, J. R. de LASSON, M. HEUCK, N. GREGERSEN et J. MORK, « On the Theory of Coupled Modes in Optical Cavity-Waveguide Structures, » *Journal of Lightwave Technology*, t. 35, n° 19, p. 4247-4259, oct. 2017. DOI : 10.1109/JLT.2017.2714263. arXiv : 1701.02929.
- [102] H. ZHANG et O. D. MILLER, « Quasinormal Coupled Mode Theory, » *arXiv*, oct. 2020. arXiv : 2010.08650.
- [103] P. T. KRISTENSEN, K. HERRMANN, F. INTRAVAIA et K. BUSCH, « Modeling electromagnetic resonators using quasinormal modes, » *Advances in Optics and Photonics*, t. 12, n° 3, p. 612, sept. 2020. DOI : 10.1364/AOP.377940. arXiv : 1910.05412.

- [104] Z. MIAO, Q. WU, X. LI, Q. HE, K. DING, Z. AN, Y. ZHANG et L. ZHOU, « Widely Tunable Terahertz Phase Modulation with Gate-Controlled Graphene Metasurfaces, » *Physical Review X*, t. 5, n° 4, p. 041 027, nov. 2015. DOI : 10.1103/PhysRevX.5.041027. arXiv : 1409.6845.
- [105] X. MING, X. LIU, L. SUN et W. J. PADILLA, « Degenerate critical coupling in all-dielectric metasurface absorbers, » *Optics Express*, t. 25, n° 20, p. 24 658, oct. 2017. DOI : 10.1364/OE.25.024658.
- [106] C. WEI HSU, B. ZHEN, S.-L. CHUA, S. G. JOHNSON, J. D. JOANNOPOULOS et M. SOLJAČIĆ, « Bloch surface eigenstates within the radiation continuum, » *Light: Science & Applications*, t. 2, n° 7, e84, juil. 2013. DOI : 10.1038/lisa.2013.40.
- [107] A. E. MIROSHNICHENKO, S. FLACH et Y. S. KIVSHAR, « Fano resonances in nanoscale structures, » *Reviews of Modern Physics*, t. 82, n° 3, p. 2257-2298, 2010. DOI : 10.1103/RevModPhys.82.2257. arXiv : 0902.3014.
- [108] Z. ZHAO, C. GUO et S. FAN, « Connection of temporal coupled-mode-theory formalisms for a resonant optical system and its time-reversal conjugate, » *Physical Review A*, t. 99, n° 3, p. 033 839, mar. 2019. DOI : 10.1103/PhysRevA.99.033839.
- [109] B. ZHEN, C. W. HSU, Y. IGARASHI, L. LU, I. KAMINER, A. PICK, S.-L. CHUA, J. D. JOANNOPOULOS et M. SOLJAČIĆ, « Spawning rings of exceptional points out of Dirac cones, » *Nature*, t. 525, n° 7569, p. 354-358, sept. 2015. DOI : 10.1038/nature14889. arXiv : 1504.00734.
- [110] C. MANOLATOU, M. J. KHAN, S. FAN, P. R. VILLENEUVE, H. A. HAUS et J. D. JOANNOPOULOS, « Coupling of modes analysis of resonant channel add-drop filters, » *IEEE Journal of Quantum Electronics*, t. 35, n° 9, p. 1322-1331, 1999. DOI : 10.1109/3.784592.
- [111] L. FENG, R. EL-GANAINY et L. GE, « Non-Hermitian photonics based on parity–time symmetry, » *Nature Photonics*, t. 11, n° 12, p. 752-762, déc. 2017. DOI : 10.1038/s41566-017-0031-1.
- [112] R. EL-GANAINY, M. KHAJAVIKHAN, D. N. CHRISTODOULIDES et S. K. OZDEMIR, « The dawn of non-Hermitian optics, » *Communications Physics*, t. 2, n° 1, p. 37, déc. 2019. DOI : 10.1038/s42005-019-0130-z.
- [113] *MODE - Finite Difference Eigenmode (FDE) solver introduction*. adresse : <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034917233-MODE-Finite-Difference-Eigenmode-FDE-solver-introduction> (visité le 21/10/2021).
- [114] Z. ZHU et T. BROWN, « Full-vectorial finite-difference analysis of microstructured optical fibers, » *Optics Express*, t. 10, n° 17, p. 853, août 2002. DOI : 10.1364/OE.10.000853.
- [115] H. H. LI, « Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives, » *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, t. 9, n° 3, p. 561-658, juil. 1980. DOI : 10.1063/1.555624.
- [116] B. E. A. SALEH et M. C. TEICH, « Guided-Wave Optics, » in *Fundamentals of Photonics*, third edit, New York, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2019, chap. 9, p. 353-390, ISBN : 978-1-119-75081-9.
- [117] *Graphene surface conductivity material model*. adresse : <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360042244874-Graphene-surface-conductivity-material-model> (visité le 26/10/2021).
- [118] E. H. HWANG et S. DAS SARMA, « Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene, » *Physical Review B*, t. 77, n° 11, p. 115 449, mar. 2008. DOI : 10.1103/PhysRevB.77.115449.
- [119] Y.-W. TAN, Y. ZHANG, K. BOLOTIN, Y. ZHAO, S. ADAM, E. H. HWANG, S. DAS SARMA, H. L. STORMER et P. KIM, « Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene, » *Physical Review Letters*, t. 99, n° 24, p. 246 803, déc. 2007. DOI : 10.1103/PhysRevLett.99.246803. arXiv : 0707.1807.

- [120] D. SUN, Z.-K. WU, C. DIVIN, X. LI, C. BERGER, W. A. de HEER, P. N. FIRST et T. B. NORRIS, « Ultrafast Relaxation of Excited Dirac Fermions in Epitaxial Graphene Using Optical Differential Transmission Spectroscopy, » *Physical Review Letters*, t. 101, n° 15, p. 157 402, oct. 2008. DOI : 10.1103/PhysRevLett.101.157402.
- [121] I. DEGLI-EREDI, J. E. SIPE et N. VERMEULEN, « TE-polarized graphene modes sustained by photonic crystal structures, » *Optics Letters*, t. 40, n° 9, p. 2076, mai 2015. DOI : 10.1364/OL.40.002076.
- [122] Z. BOR, K. OSVAY, B. RÁCZ et G. SZABÓ, « Group refractive index measurement by Michelson interferometer, » *Optics Communications*, t. 78, n° 2, p. 109-112, août 1990. DOI : 10.1016/0030-4018(90)90104-2.
- [123] J. D. JOANNOPOULOS, S. G. JOHNSON, J. N. WINN et R. D. MEADE, « Electromagnetism in Mixed Dielectric Media, » in *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, second, Princeton University Press, 2008, chap. 2, p. 6-24, ISBN : 978-0-691-12456-8.
- [124] B. YAO, S.-W. HUANG, Y. LIU, A. K. VINOD, C. CHOI, M. HOFF, Y. LI, M. YU, Z. FENG, D.-L. KWONG, Y. HUANG, Y. RAO, X. DUAN et C. W. WONG, « Gate-tunable frequency combs in graphene–nitride microresonators, » *Nature*, t. 558, n° 7710, p. 410-414, juin 2018. DOI : 10.1038/s41586-018-0216-x.
- [125] A. PAVLOVA, « Towards the realization of mode-locked microlasers based on photonic crystals and graphene, » thèse de doctorat, Université de Lyon, 2018. adresse : <https://www.theses.fr/2018LYSEC002>.
- [126] Q. LI, J. LU, P. GUPTA et M. QIU, « Engineering Optical Absorption in Graphene and Other 2D Materials: Advances and Applications, » *Advanced Optical Materials*, t. 1900595, p. 1 900 595, juil. 2019. DOI : 10.1002/adom.201900595.
- [127] XUETAO GAN, R.-J. SHIUE, YUANDA GAO, S. ASSEFA, J. HONE et D. ENGLUND, « Controlled Light-Matter Interaction in Graphene Electrooptic Devices Using Nanophotonic Cavities and Waveguides, » *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, t. 20, n° 1, p. 95-105, jan. 2014. DOI : 10.1109/JSTQE.2013.2273412.
- [128] S. FAN, « Sharp asymmetric line shapes in side-coupled waveguide-cavity systems, » *Applied Physics Letters*, t. 80, n° 6, p. 908-910, 2002. DOI : 10.1063/1.1448174.
- [129] M. F. LIMONOV, M. V. RYBIN, A. N. PODDUBNY et Y. S. KIVSHAR, « Fano resonances in photonics, » *Nature Photonics*, t. 11, n° 9, p. 543-554, sept. 2017. DOI : 10.1038/nphoton.2017.142.
- [130] W. D. HEISS, « Exceptional points of non-Hermitian operators, » *Journal of Physics A: Mathematical and General*, t. 37, n° 6, p. 2455-2464, fév. 2004. DOI : 10.1088/0305-4470/37/6/034. arXiv : 0304152 [quant-ph].
- [131] H. LI, A. MEKAWY, A. KRASNOK et A. ALÙ, « Virtual Parity-Time Symmetry, » *Physical Review Letters*, t. 124, n° 19, p. 193 901, mai 2020. DOI : 10.1103/PhysRevLett.124.193901.
- [132] Ş. K. ÖZDEMİR, S. ROTTER, F. NORI et L. YANG, « Parity–time symmetry and exceptional points in photonics, » *Nature Materials*, avr. 2019. DOI : 10.1038/s41563-019-0304-9.
- [133] M.-A. MIRI et A. ALÙ, « Exceptional points in optics and photonics, » *Science*, t. 363, n° 6422, eaar7709, jan. 2019. DOI : 10.1126/science.aar7709.
- [134] X. JIANG, T. WANG, S. XIAO, X. YAN et L. CHENG, « Tunable ultra-high-efficiency light absorption of monolayer graphene using critical coupling with guided resonance, » *Optics Express*, t. 25, n° 22, p. 27 028, oct. 2017. DOI : 10.1364/OE.25.027028. arXiv : 1709.02187.
- [135] A. AKHAVAN, S. ABDOLHOSSEINI, H. GHAFORIFARD et H. HABIBIYAN, « Narrow Band Total Absorber at Near-Infrared Wavelengths Using Monolayer Graphene and Sub-Wavelength Grating Based on Critical Coupling, » *Journal of Lightwave Technology*, t. 36, n° 23, p. 5593-5599, déc. 2018. DOI : 10.1109/JLT.2018.2876374.

- [136] W. CHEN, Ş. KAYA ÖZDEMİR, G. ZHAO, J. WIERSIG et L. YANG, « Exceptional points enhance sensing in an optical microcavity, » *Nature*, t. 548, n° 7666, p. 192-196, août 2017. DOI : 10.1038/nature23281.
- [137] S. LONGHI, « Parity-time symmetry meets photonics: A new twist in non-Hermitian optics, » *EPL (Europhysics Letters)*, t. 120, n° 6, p. 64001, déc. 2017. DOI : 10.1209/0295-5075/120/64001. arXiv : 1802.05025.
- [138] J. DOPPLER, A. A. MAILYBAEV, J. BÖHM, U. KUHL, A. GIRSCHIK, F. LIBISCH, T. J. MILBURN, P. RABL, N. MOISEYEV et S. ROTTER, « Dynamically encircling an exceptional point for asymmetric mode switching, » *Nature*, t. 537, n° 7618, p. 76-79, sept. 2016. DOI : 10.1038/nature18605.
- [139] P. BLAKE, E. W. HILL, A. H. CASTRO NETO, K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, R. YANG, T. J. BOOTH et A. K. GEIM, « Making graphene visible, » *Applied Physics Letters*, t. 91, n° 6, p. 063124, août 2007. DOI : 10.1063/1.2768624. arXiv : 0705.0259.
- [140] M. BAYLE, N. RECKINGER, A. FELTEN, P. LANDOIS, O. LANCERY, B. DUTERTRE, J.-F. COLOMER, A.-A. ZAHAB, L. HENRARD, J.-L. SAUVAJOL et M. PAILLET, « Determining the number of layers in few-layer graphene by combining Raman spectroscopy and optical contrast, » *Journal of Raman Spectroscopy*, t. 49, n° 1, p. 36-45, jan. 2018. DOI : 10.1002/jrs.5279.
- [141] J. W. SUK, A. KITT, C. W. MAGNUSON, Y. HAO, S. AHMED, J. AN, A. K. SWAN, B. B. GOLDBERG et R. S. RUOFF, « Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates, » *ACS Nano*, t. 5, n° 9, p. 6916-6924, 2011. DOI : 10.1021/nn201207c.
- [142] H. PARK, P. R. BROWN, V. BULOVIĆ et J. KONG, « Graphene As Transparent Conducting Electrodes in Organic Photovoltaics: Studies in Graphene Morphology, Hole Transporting Layers, and Counter Electrodes, » *Nano Letters*, t. 12, n° 1, p. 133-140, jan. 2012. DOI : 10.1021/nl2029859.
- [143] T. UWANNO, Y. HATTORI, T. TANIGUCHI, K. WATANABE et K. NAGASHIO, « Fully dry PMMA transfer of graphene on h-BN using a heating/cooling system, » *2D Materials*, t. 2, n° 4, p. 041002, nov. 2015. DOI : 10.1088/2053-1583/2/4/041002. arXiv : 1511.07117.
- [144] A. JAIN, P. BHARADWAJ, S. HEEG, M. PARZEFALL, T. TANIGUCHI, K. WATANABE et L. NOVOTNY, « Minimizing residues and strain in 2D materials transferred from PDMS, » *Nanotechnology*, t. 29, n° 26, p. 265203, juin 2018. DOI : 10.1088/1361-6528/aabd90. arXiv : 1801.02971.
- [145] H. YANG, S. QIN, G. PENG, X. ZHENG et X. ZHANG, « Ultraviolet-Ozone Treatment for Effectively Removing Adhesive Residue on Graphene, » *Nano*, t. 11, n° 12, p. 1650141, déc. 2016. DOI : 10.1142/S1793292016501411.
- [146] J. HONG, M. K. PARK, E. J. LEE, D. LEE, D. S. HWANG et S. RYU, « Origin of New Broad Raman D and G Peaks in Annealed Graphene, » *Scientific Reports*, t. 3, n° 1, p. 2700, déc. 2013. DOI : 10.1038/srep02700.
- [147] S. SHIVARAMAN, R. A. BARTON, X. YU, J. ALDEN, L. HERMAN, M. CHANDRASHEKHAR, J. PARK, P. L. MCEUEN, J. M. PARPIA, H. G. CRAIGHEAD et M. G. SPENCER, « Free-Standing Epitaxial Graphene, » *Nano Letters*, t. 9, n° 9, p. 3100-3105, sept. 2009. DOI : 10.1021/nl900479g.
- [148] A. PIRKLE, J. CHAN, A. VENUGOPAL, D. HINOJOS, C. W. MAGNUSON, S. McDONNELL, L. COLOMBO, E. M. VOGEL, R. S. RUOFF et R. M. WALLACE, « The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂, » *Applied Physics Letters*, t. 99, n° 12, p. 10-13, 2011. DOI : 10.1063/1.3643444.
- [149] W. HAYES et R. LOUDON, *Scattering of light by crystals*. New York, USA : Wiley, 1978, p. 360, ISBN : 9780471031918.
- [150] E. SMITH et G. DENT, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, déc. 2004, ISBN : 9780470011836. DOI : 10.1002/0470011831.

- [151] M. BORN et K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1998, p. 432, ISBN : 9780198503699.
- [152] L. MALARD, M. PIMENTA, G. DRESSELHAUS et M. DRESSELHAUS, « Raman spectroscopy in graphene, » *Physics Reports*, t. 473, n° 5-6, p. 51-87, 2009. DOI : 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [153] A. C. FERRARI et D. M. BASKO, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, » *Nature Nanotechnology*, t. 8, n° 4, p. 235-246, avr. 2013. DOI : 10.1038/nnano.2013.46. arXiv : 1306.5856.
- [154] L. WIRTZ et A. RUBIO, « The phonon dispersion of graphite revisited, » *Solid State Communications*, t. 131, n° 3-4, p. 141-152, juil. 2004. DOI : 10.1016/j.ssc.2004.04.042. arXiv : 0404637 [cond-mat].
- [155] S. PISCANEC, M. LAZZERI, F. MAURI, A. C. FERRARI et J. ROBERTSON, « Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite, » *Physical Review Letters*, t. 93, n° 18, p. 185 503, oct. 2004. DOI : 10.1103/PhysRevLett.93.185503. arXiv : 0407164 [cond-mat].
- [156] R. M. MARTIN et L. M. FALICOV, « Resonant Raman scattering, » in, sér. Topics in Applied Physics, M. CARDONA, éd., t. 8, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1983, p. 79-145, ISBN : 978-3-540-11913-5. DOI : 10.1007/3-540-11913-2_3.
- [157] D. YOON, H. MOON, Y.-W. SON, J. S. CHOI, B. H. PARK, Y. H. CHA, Y. D. KIM et H. CHEONG, « Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂/Si, » *Physical Review B*, t. 80, n° 12, p. 125 422, sept. 2009. DOI : 10.1103/PhysRevB.80.125422. arXiv : 0908.4322.
- [158] K. KIM, S. COH, L. Z. TAN, W. REGAN, J. M. YUK, E. CHATTERJEE, M. F. CROMMIE, M. L. COHEN, S. G. LOUIE et A. ZETTL, « Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure, » *Physical Review Letters*, t. 108, n° 24, p. 246 103, juin 2012. DOI : 10.1103/PhysRevLett.108.246103. arXiv : 1201.4221.
- [159] A. C. FERRARI, J. C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K. S. NOVOSELOV, S. ROTH et A. K. GEIM, « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, » *Physical Review Letters*, t. 97, n° 18, p. 187 401, oct. 2006. DOI : 10.1103/PhysRevLett.97.187401. arXiv : 0606284v1 [cond-mat].
- [160] R. BEAMS, L. GUSTAVO CANÇADO et L. NOVOTNY, « Raman characterization of defects and dopants in graphene, » *Journal of Physics: Condensed Matter*, t. 27, n° 8, p. 083 002, mar. 2015. DOI : 10.1088/0953-8984/27/8/083002.
- [161] I. CHILDRES, L. A. JAUREGUI et Y. P. CHEN, « Raman spectra and electron-phonon coupling in disordered graphene with gate-tunable doping, » *Journal of Applied Physics*, t. 116, n° 23, p. 233 101, déc. 2014. DOI : 10.1063/1.4903959.
- [162] D. S. LEE, C. RIEDL, B. KRAUSS, K. VON KLITZING, U. STARKE et J. H. SMET, « Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂, » *Nano Letters*, t. 8, n° 12, p. 4320-4325, déc. 2008. DOI : 10.1021/nl802156w.
- [163] M. S. DRESSELHAUS, A. JORIO, M. HOFMANN, G. DRESSELHAUS et R. SAITO, « Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, » *Nano Letters*, t. 10, n° 3, p. 751-758, mar. 2010. DOI : 10.1021/nl904286r.
- [164] J. E. LEE, G. AHN, J. SHIM, Y. S. LEE et S. RYU, « Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, » *Nature Communications*, t. 3, n° May, p. 1024, août 2012. DOI : 10.1038/ncomms2022.
- [165] R. A. NISTOR, M. A. KURODA, A. A. MAAROUF et G. J. MARTYNA, « Doping of adsorbed graphene from defects and impurities in SiO₂ substrates, » *Physical Review B*, t. 86, n° 4, p. 041 409, juil. 2012. DOI : 10.1103/PhysRevB.86.041409.

- [166] K. H. LILAND, B.-H. MEVIK et R. CANTERI, *Package 'baseline' : Baseline Correction of Spectra*. 2020. adresse : <https://cran.r-project.org/web/packages/baseline/baseline.pdf>.
- [167] K. H. LILAND, E.-O. RUKKE, E. F. OLSEN et T. ISAKSSON, « Customized baseline correction, » *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, t. 109, n° 1, p. 51-56, nov. 2011. DOI : 10.1016/j.chemolab.2011.07.005.
- [168] R. SCHLAF, *Calibration of Photoemission Spectra and Work Function Determination*, 2013. adresse : <http://rsl.eng.usf.edu/Documents/Tutorials/PEScalibration.pdf>.
- [169] D. FERRAH, « Etude des propriétés physico-chimiques d'interfaces par photoémission, » thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013, p. 157. adresse : <https://www.theses.fr/2013ECDL0048>.
- [170] S. HOFMANN, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, sér. Springer Series in Surface Sciences. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013, t. 49, ISBN : 978-3-642-27380-3. DOI : 10.1007/978-3-642-27381-0.
- [171] G. CUNGE, D. FERRAH, C. PETIT-ETIENNE, A. DAVYDOVA, H. OKUNO, D. KALITA, V. BOUCHIAT et O. RENAULT, « Dry efficient cleaning of poly-methyl-methacrylate residues from graphene with high-density H₂ and H₂-N₂ plasmas, » *Journal of Applied Physics*, t. 118, n° 12, p. 123302, sept. 2015. DOI : 10.1063/1.4931370.
- [172] D. FERRAH, O. RENAULT, C. PETIT-ETIENNE, H. OKUNO, C. BERNE, V. BOUCHIAT et G. CUNGE, « XPS investigations of graphene surface cleaning using H₂- and Cl₂-based inductively coupled plasma, » *Surface and Interface Analysis*, t. 48, n° 7, p. 451-455, juil. 2016. DOI : 10.1002/sia.6010.
- [173] X. LI, Y. ZHU, W. CAI, M. BORYSIK, B. HAN, D. CHEN, R. D. PINER, L. COLOMBO et R. S. RUOFF, « Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes, » *Nano Letters*, t. 9, n° 12, p. 4359-4363, déc. 2009. DOI : 10.1021/nl902623y.
- [174] Y. AHN, J. KIM, S. GANORKAR, Y.-H. KIM et S.-I. KIM, « Thermal annealing of graphene to remove polymer residues, » *Materials Express*, t. 6, n° 1, p. 69-76, fév. 2016. DOI : 10.1166/mex.2016.1272.
- [175] A. CASTELLANOS-GOMEZ, M. BUSCEMA, R. MOLENAAR, V. SINGH, L. JANSSEN, H. S. J. van der ZANT et G. A. STEELE, « Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping, » *2D Materials*, t. 1, n° 1, p. 011002, 2014. DOI : 10.1088/2053-1583/1/1/011002. arXiv : 1311.4829.
- [176] X.-D. CHEN, Z.-B. LIU, C.-Y. ZHENG, F. XING, X.-Q. YAN, Y. CHEN et J.-G. TIAN, « High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto different substrates, » *Carbon*, t. 56, p. 271-278, mai 2013. DOI : 10.1016/j.carbon.2013.01.011.
- [177] J. N. LEE, C. PARK et G. M. WHITESIDES, « Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, » *Analytical Chemistry*, t. 75, n° 23, p. 6544-6554, déc. 2003. DOI : 10.1021/ac0346712.
- [178] L. WANG, I. MERIC, P. Y. HUANG, Q. GAO, Y. GAO, H. TRAN, T. TANIGUCHI, K. WATANABE, L. M. CAMPOS, D. A. MULLER, J. GUO, P. KIM, J. HONE, K. L. SHEPARD et C. R. DEAN, « One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material, » *Science*, t. 342, n° 6158, p. 614-617, nov. 2013. DOI : 10.1126/science.1244358.
- [179] R. FRISENDA, E. NAVARRO-MORATALLA, P. GANT, D. PÉREZ DE LARA, P. JARILLO-HERRERO, R. V. GORBACHEV et A. CASTELLANOS-GOMEZ, « Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials, » *Chemical Society Reviews*, t. 47, n° 1, p. 53-68, 2018. DOI : 10.1039/C7CS00556C.

- [180] A. E. ÖZÇAM, K. EFIMENKO et J. GENZER, « Effect of ultraviolet/ozone treatment on the surface and bulk properties of poly(dimethyl siloxane) and poly(vinylmethyl siloxane) networks, » *Polymer*, t. 55, n° 14, p. 3107-3119, juin 2014. DOI : 10.1016/j.polymer.2014.05.027.
- [181] N. VERMEULEN, D. CASTELLÓ-LURBE, M. KHODER, I. PASTERNAK, A. KRAJEWSKA, T. CIUK, W. STRUPINSKI, J. CHENG, H. THIENPONT et J. VAN ERPS, « Graphene's nonlinear-optical physics revealed through exponentially growing self-phase modulation, » *Nature Communications*, t. 9, n° 1, p. 2675, déc. 2018. DOI : 10.1038/s41467-018-05081-z.
- [182] P. DEMONGODIN, « Optique nonlinéaire intégrée sur guides d'ondes hybrides graphène/Si₃N₄ autour de $\lambda = 1.5\mu\text{m}$, » thèse de doctorat - à soutenir, Université de Lyon, 2022.
- [183] P. DEMONGODIN, H. EL DIRANI, J. LHUILLIER, R. CROCHEMORE, M. KEMICHE, T. WOOD, S. CALLARD, P. ROJO-ROMEO, C. SCIANCALEPORE, C. GRILLET et C. MONAT, « Ultrafast saturable absorption dynamics in hybrid graphene/Si₃N₄ waveguides, » *APL Photonics*, t. 4, n° 7, p. 076 102, juil. 2019. DOI : 10.1063/1.5094523.
- [184] C. LACAVALA, M. ETTABIB et P. PETROPOULOS, « Nonlinear Silicon Photonic Signal Processing Devices for Future Optical Networks, » *Applied Sciences*, t. 7, n° 1, p. 103, jan. 2017. DOI : 10.3390/app7010103.
- [185] V. A. VOLODIN et D. I. KOSHELEV, « Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy, » *Journal of Raman Spectroscopy*, t. 44, n° 12, p. 1760-1764, déc. 2013. DOI : 10.1002/jrs.4408.
- [186] H. MAO, R. WANG, J. ZHONG, S. ZHONG et W. CHEN, « Mildly O₂ plasma treated CVD graphene as a promising platform for molecular sensing, » *Carbon*, t. 76, p. 212-219, sept. 2014. DOI : 10.1016/j.carbon.2014.04.070.
- [187] H. LEE, S. W. CHO, K. HAN, P. E. JEON, C.-N. WHANG, K. JEONG, K. CHO et Y. YI, « The origin of the hole injection improvements at indium tin oxide/molybdenum trioxide/N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine interfaces, » *Applied Physics Letters*, t. 93, n° 4, p. 043 308, juil. 2008. DOI : 10.1063/1.2965120.
- [188] J. MEYER, P. R. KIDAMBI, B. C. BAYER, C. WEIJTENS, A. KUHN, A. CENTENO, A. PESQUERA, A. ZURUTUZA, J. ROBERTSON et S. HOFMANN, « Metal oxide induced charge transfer doping and band alignment of graphene electrodes for efficient organic light emitting diodes, » *Scientific Reports*, t. 4, p. 1-7, 2014. DOI : 10.1038/srep05380.
- [189] H. LU, Y. GUO et J. ROBERTSON, « Charge transfer doping of graphene without degrading carrier mobility, » *Journal of Applied Physics*, t. 121, n° 22, p. 224 304, juin 2017. DOI : 10.1063/1.4985121.
- [190] Q. ZHANG, X. LI, M. M. HOSSAIN, Y. XUE, J. ZHANG, J. SONG, J. LIU, M. D. TURNER, S. FAN, Q. BAO et M. GU, « Graphene surface plasmons at the near-infrared optical regime, » *Scientific Reports*, t. 4, n° 1, p. 6559, mai 2015. DOI : 10.1038/srep06559.
- [191] M. T. GREINER, M. G. HELANDER, W. M. TANG, Z. B. WANG, J. QIU et Z. H. LU, « Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides, » *Nature Materials*, t. 11, n° 1, p. 76-81, 2012. DOI : 10.1038/nmat3159. arXiv : 1512.00567.
- [192] Z. CHEN, I. SANTOSO, R. WANG, L. F. XIE, H. Y. MAO, H. HUANG, Y. Z. WANG, X. Y. GAO, Z. K. CHEN, D. MA, A. T. S. WEE et W. CHEN, « Surface transfer hole doping of epitaxial graphene using MoO₃ thin film, » *Applied Physics Letters*, t. 96, n° 21, p. 213 104, mai 2010. DOI : 10.1063/1.3441263.

- [193] H. A. HAFEZ, X. CHAI, Y. SEKINE, M. TAKAMURA, K. OGURI, I. AL-NAIB, M. M. DIGNAM, H. HIBINO et T. OZAKI, « Effects of environmental conditions on the ultrafast carrier dynamics in graphene revealed by terahertz spectroscopy, » *Physical Review B*, t. 95, n° 16, p. 165 428, avr. 2017. DOI : 10.1103/PhysRevB.95.165428.
- [194] A. DAS, S. PISANA, B. CHAKRABORTY, S. PISCANEC, S. K. SAHA, U. V. WAGHMARE, K. S. NOVOSELOV, H. R. KRISHNAMURTHY, A. K. GEIM, A. C. FERRARI et A. K. SOOD, « Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, » *Nature Nanotechnology*, t. 3, n° 4, p. 210-215, avr. 2008. DOI : 10.1038/nnano.2008.67. arXiv : 0709.1174.
- [195] K. C. PRINCE, I. ULRYCH, M. PELOI, B. RESSEL, V. CHÁB, C. CROTTI et C. COMICIOLI, « Core-level photoemission from graphite, » *Physical Review B*, t. 62, n° 11, p. 6866-6868, sept. 2000. DOI : 10.1103/PhysRevB.62.6866.
- [196] O. BOUVARD, A. KRAMMER et A. SCHÜLER, « In situ core-level and valence-band photoelectron spectroscopy of reactively sputtered tungsten oxide films, » *Surface and Interface Analysis*, t. 48, n° 7, p. 660-663, juil. 2016. DOI : 10.1002/sia.5927.
- [197] M. J. SON, S. KIM, S. KWON et J. W. KIM, « Interface electronic structures of organic light-emitting diodes with WO₃ interlayer: A study by photoelectron spectroscopy, » *Organic Electronics*, t. 10, n° 4, p. 637-642, juil. 2009. DOI : 10.1016/j.orgel.2009.02.017.
- [198] A. V. NAUMKIN, A. KRAUT-VASS, S. W. GAARENSTROOM et C. J. POWELL, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, 2012. DOI : 10.18434/T4T88K. adresse : <https://srdata.nist.gov/xps/> (visité le 21/10/2021).
- [199] J. AVILA, I. RAZADO, S. LORCY, R. FLEURIER, E. PICHONAT, D. VIGNAUD, X. WALLART et M. C. ASENSIO, « Exploring electronic structure of one-atom thick polycrystalline graphene films: A nano angle resolved photoemission study, » *Scientific Reports*, t. 3, n° 1, p. 2439, déc. 2013. DOI : 10.1038/srep02439.
- [200] S. SAMADDAR, I. YUDHISTIRA, S. ADAM, H. COURTOIS et C. B. WINKELMANN, « Charge Puddles in Graphene near the Dirac Point, » *Physical Review Letters*, t. 116, n° 12, p. 126 804, mar. 2016. DOI : 10.1103/PhysRevLett.116.126804.
- [201] M. HELANDER, M. GREINER, Z. WANG et Z. LU, « Pitfalls in measuring work function using photoelectron spectroscopy, » *Applied Surface Science*, t. 256, n° 8, p. 2602-2605, fév. 2010. DOI : 10.1016/j.apsusc.2009.11.002.
- [202] N. J. COUTO, D. COSTANZO, S. ENGELS, D.-K. KI, K. WATANABE, T. TANIGUCHI, C. STAMPFER, F. GUINEA et A. F. MORPURGO, « Random Strain Fluctuations as Dominant Disorder Source for High-Quality On-Substrate Graphene Devices, » *Physical Review X*, t. 4, n° 4, p. 041 019, oct. 2014. DOI : 10.1103/PhysRevX.4.041019. arXiv : 1401.5356.
- [203] H. S. NGUYEN, F. DUBOIS, T. DESCHAMPS, S. CUEFF, A. PARDON, J.-L. LECLERCQ, C. SEASSAL, X. LETARTRE et P. VIKTOROVITCH, « Symmetry Breaking in Photonic Crystals: On-Demand Dispersion from Flatband to Dirac Cones, » *Physical Review Letters*, t. 120, n° 6, p. 066 102, fév. 2018. DOI : 10.1103/PhysRevLett.120.066102. arXiv : 1711.07588.
- [204] H. S. NGUYEN, F. DUBOIS, T. DESCHAMPS, S. CUEFF, P. REGRENY, J.-L. LECLERCQ, X. LETARTRE et P. VIKTOROVITCH, « Directional lasing at high oblique angle from metasurface exhibiting multivalley dispersion, » *arXiv*, t. 1, p. 1-5, oct. 2018. arXiv : 1810.02939.
- [205] V. LIU et S. FAN, « S4 : A free electromagnetic solver for layered periodic structures, » *Computer Physics Communications*, t. 183, n° 10, p. 2233-2244, oct. 2012. DOI : 10.1016/j.cpc.2012.04.026.
- [206] S. FAN et J. JOANNOPOULOS, « Analysis of guided resonances in photonic crystal slabs, » *Physical Review B*, t. 65, n° 23, p. 1-8, 2002. DOI : 10.1103/PhysRevB.65.235112.

- [207] M. KEMICHE, « Ingénierie de dispersion dans les cristaux photoniques pour la réalisation de micro-lasers compacts impulsionsnels, » thèse de doctorat, Université de Lyon, 2019.
- [208] S. FAN, W. SUH et J. D. JOANNOPOULOS, « Temporal coupled-mode theory for the Fano resonance in optical resonators, » *Journal of the Optical Society of America A*, t. 20, n° 3, p. 569-572, mar. 2003. DOI : 10.1364/JOSAA.20.000569. arXiv : 9605103 [cs].
- [209] J. DALIBARD, *La matière topologique et son exploration avec les gaz quantiques*. Cours du collège de France, 2018. adresse : <https://www.college-de-france.fr/site/jean-dalibard/course-2017-2018.htm>.
- [210] J. WIERSIG, « Nonorthogonality constraints in open quantum and wave systems, » *Physical Review Research*, t. 1, n° 3, p. 033 182, déc. 2019. DOI : 10.1103/PhysRevResearch.1.033182.
- [211] M. RYBIN, « Graphene-Photonic Crystal Hybrid Structures For Light Harnessing, » thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013.
- [212] H. MATHIEU et H. FANET, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 6^e éd. Paris : Dunod, 2009, p. 830, ISBN : 9782100541348. adresse : <https://www.dunod.com/sciences-techniques/physique-semiconducteurs-et-composants-electroniques-cours-et-exercices>.
- [213] Q. BAO et K. P. LOH, « Graphene Photonics, Plasmonics, and Broadband Optoelectronic Devices, » *ACS Nano*, t. 6, n° 5, p. 3677-3694, 2012. DOI : 10.1021/nn300989g.
- [214] C. A. ZAUGG, Z. SUN, V. J. WITTEW, D. POPA, S. MILANA, T. S. KULMALA, R. S. SUNDARAM, M. MANGOLD, O. D. SIEBER, M. GOLLING, Y. LEE, J. H. AHN, A. C. FERRARI et U. KELLER, « Ultrafast and widely tuneable vertical-external-cavity surface-emitting laser, mode-locked by a graphene-integrated distributed Bragg reflector, » *Optics Express*, t. 21, n° 25, p. 31 548, déc. 2013. DOI : 10.1364/OE.21.031548. arXiv : arXiv:1310.2132v1.
- [215] R. EL-GANAINY, K. G. MAKRIS, M. KHAJAVIKHAN, Z. H. MUSSLIMANI, S. ROTTER et D. N. CHRISTODOULIDES, « Non-Hermitian physics and PT symmetry, » *Nature Physics*, t. 14, n° 1, p. 11-19, jan. 2018. DOI : 10.1038/nphys4323.
- [216] F. J. GARCÍA DE ABAJO, « Graphene Plasmonics: Challenges and Opportunities, » *ACS Photonics*, t. 1, n° 3, p. 135-152, mar. 2014. DOI : 10.1021/ph400147y. arXiv : 1402.1969.
- [217] L. XIE, X. WANG, H. MAO, R. WANG, M. DING, Y. WANG, B. ÖZYILMAZ, K. PING LOH, A. T. S. WEE, ARIANDO et W. CHEN, « Electrical measurement of non-destructively p-type doped graphene using molybdenum trioxide, » *Applied Physics Letters*, t. 99, n° 1, p. 012 112, juil. 2011. DOI : 10.1063/1.3609318.
- [218] P. A. HUIDOBRO, M. KRAFT, S. A. MAIER et J. B. PENDRY, « Graphene as a Tunable Anisotropic or Isotropic Plasmonic Metasurface, » *ACS Nano*, t. 10, n° 5, p. 5499-5506, mai 2016. DOI : 10.1021/acsnano.6b01944.
- [219] N. M. R. PERES, A. FERREIRA, Y. V. BLUDOV et M. I. VASILEVSKIY, « Light scattering by a medium with a spatially modulated optical conductivity: the case of graphene, » *Journal of Physics: Condensed Matter*, t. 24, n° 24, p. 245 303, juin 2012. DOI : 10.1088/0953-8984/24/24/245303. arXiv : 1205.4867.
- [220] K. KANG, K.-H. LEE, Y. HAN, H. GAO, S. XIE, D. A. MULLER et J. PARK, « Layer-by-layer assembly of two-dimensional materials into wafer-scale heterostructures, » *Nature*, t. 550, sept. 2017. DOI : 10.1038/nature23905. arXiv : NIHMS150003.
- [221] Z. FANG, X. GUO, S. A. CANNEY, S. UTTERIDGE, M. J. FORD, I. E. MCCARTHY, A. S. KHEIFETS, M. VOS et E. WEIGOLD, « Valence-band energy-momentum densities of amorphous SiO₂ by (e,2e) spectroscopy, » *Physical Review B*, t. 57, n° 8, p. 4349-4357, fév. 1998. DOI : 10.1103/PhysRevB.57.4349.

- [222] B. E. A. SALEH et M. C. TEICH, *Fundamentals of Photonics*, third edit, sér. Wiley Series in Pure and Applied Optics. New York, USA : John Wiley & Sons, Inc., août 2019, ISBN : 978-1-119-75081-9.
- [223] —, « Photonic-Crystal Optics, » in *Fundamentals of Photonics*, third edit, New York, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2019, chap. 7, p. 255-302, ISBN : 978-1-119-75081-9.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande des directeurs de thèse

Madame C. MONAT et Monsieur X. LETARTRE

et les rapports de

M. J. LUMEAU

Directeur de Recherche CNRS - Institut Fresnel - Faculté des Sciences de Saint-Jérôme
Avenue Escadrille Normandie-Niemen - 13397 Marseille cedex

et de

M. A. GIACOMOTTI

Chargé de Recherche CNRS HDR - C2N (UMR 9001) CNRS - Université Paris Saclay
10 boulevard Thomas Gobert - 91120 Palaiseau

Monsieur LHUILLIER Jérémy

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 8 février 2022

Pour le directeur de l'Ecole centrale de Lyon
Le directeur des Formations



Grégory VIAL

Abstract The emergence of a wide variety of photonic structures over the past decades has enabled the realization of on-chip devices performing increasingly complex free-space optical functions. Among them, dielectric membrane structures have made it possible to implement a wide range of planar optical devices, ranging from resonant spectral filtering to beam shaping, with negligible losses. While these structures provide almost a full control of the radiated electromagnetic field, this control is usually static and determined by manufacturing. An increasing number of applications - such as free-space telecommunications, sensors for autonomous systems or imaging - require agile photonic devices, thus motivating the search for means of active control of the optical response to be implemented within the dielectric structures.

To this purpose, various properties of graphene are proving promising. In particular, the capability to modulate its absorption opens up numerous prospects for the electrical and optical control of photonic structures that integrate graphene. This has led to the demonstration of various electro-optic and all-optical modulators, by leveraging the recently developed 2D material transfer processes, which have made it possible to obtain high-quality hybrid graphene/dielectric structures.

In this context, the work presented in this thesis seeks to exploit graphene's tunable absorption to achieve dynamic control of surface-addressable device's optical response, in the special case of dielectric photonic structures operating in the near infrared.

A generic coupled mode theory model is first developed and adapted to hybrid dielectric/ graphene structures in order to identify the key parameters for maximising the control allowed by graphene absorption. In the single resonance case, the system's response is mainly determined by the critical coupling condition classically defined for the study of graphene's absorption. In the two-resonance case however, a new control parameter – associated with the absorption difference between the resonances – provides an additional tunability factor. Different strategies for maximising this parameter are therefore proposed and the technological processes underlying their implementation are studied experimentally in order to assess - by means of Raman spectroscopy and photoelectron spectroscopy - their effect on the structural and chemical quality of graphene.

The spatial modulation of graphene's absorption – here proposed to differentiate the absorption induced on different optical modes – is then studied experimentally using structures exploiting the charge transfer effect at the interface between graphene and an oxide with high workfunction, namely tungsten oxide. The devices developed here allow to obtain a graphene's chemical potential modulation of 0.1eV - characterized by nano-XPS (ANTARES beamline of the SOLEIL synchrotron) and Raman spectroscopy - which can lead to an absorption modulation higher than 70% for certain wavelengths.

Ultimately, an active hybrid device architecture enabling dynamic control of the laser emission is proposed. This architecture is based on a vertical symmetry breaking membrane and allows us, in principle, to switch between two emission angles by modulating graphene's absorption. The interest of these structures in achieving continuous tunability of the emission angle is also presented.

Keywords nanophotonics, integrated optics, optical modulation, dynamical tunability, photonic crystals, dielectric metasurfaces, 2D materials, graphene, high workfunction oxides, coupled mode theory, Raman spectroscopy, photoelectron spectroscopy

Résumé L'émergence d'une grande variété de structures photoniques, au cours des dernières décennies, a permis le développement de composants intégrés sur puce réalisant des fonctions optiques en espace libre de plus en plus complexes. Parmi elles, les structures diélectriques membranaires ont permis d'implémenter une large panoplie de composants optiques planaires, allant du filtrage spectral résonant à la mise en forme de faisceau avec de faibles pertes. Toutefois, si ces structures permettent d'obtenir un contrôle quasi-total du champ électromagnétique rayonné, ce contrôle est généralement statique et déterminé par la fabrication. Un nombre croissant d'applications – telles que les télécommunications en espace libre, les capteurs pour systèmes autonomes ou encore l'imagerie – nécessitent pourtant des composants photoniques agiles, motivant ainsi la recherche de moyens de contrôle actifs de la réponse optique à implémenter au sein des structures diélectriques.

À cette fin, différentes propriétés du graphène s'avèrent prometteuses. En particulier, la possibilité de moduler dynamiquement son absorption ouvre de nombreuses perspectives pour le contrôle électrique et optique des structures photoniques intégrant du graphène. Des modulateurs électro-optiques et tout-optique ont ainsi pu être réalisés, s'appuyant sur le développement récent de procédés de transfert des matériaux 2D qui permettent aujourd'hui d'obtenir des structures hybrides graphène/diélectrique de grande qualité.

Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse cherchent à exploiter l'absorption modulable du graphène pour obtenir une accordabilité dynamique de la réponse optique des composants adressables par la surface, dans le cas particulier de structures photoniques diélectriques travaillant dans le proche infrarouge.

Un modèle générique de composant hybride diélectrique/graphène est tout d'abord développé en théorie des modes couplés afin d'identifier les paramètres d'intérêt pour maximiser le contrôle permis par l'absorption du graphène. Dans le cas à une résonance, le comportement du système est principalement déterminé par la condition de couplage critique classiquement définie pour l'étude de l'absorption du graphène. Dans le cas à deux résonances en revanche, un nouveau paramètre de contrôle – associé à la différence d'absorption induite sur les résonances – permet d'obtenir un levier d'accordabilité supplémentaire. Différentes stratégies de maximisation de ce paramètre sont proposées et les procédés technologiques nécessaires à leur implémentation sont étudiés expérimentalement afin d'évaluer – par le biais de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie de photoélectrons – leur effet sur la qualité structurale et chimique du graphène, intégré dans de telles structures.

La modulation spatiale de l'absorption du graphène – proposée pour différencier l'absorption induite sur différents modes optiques – est ensuite étudiée expérimentalement à l'aide de structures exploitant le transfert de charges entre le graphène et un oxyde à grand travail de sortie, à savoir l'oxyde de tungstène. Les dispositifs réalisés permettent d'obtenir une modulation du potentiel chimique du graphène de 0.1eV – caractérisée par nano-XPS (ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL) et spectroscopie Raman – pouvant aboutir à une modulation de l'absorption supérieure à 70% pour certaines longueurs d'onde.

Finalement, une architecture de composant hybride actif permettant d'obtenir un contrôle dynamique de l'émission laser est proposée. Cette architecture repose sur l'utilisation d'une membrane à brisure de symétrie verticale et permet, en principe, d'obtenir une commutation entre deux angles d'émission par la modulation de l'absorption du graphène. L'intérêt de ces structures pour parvenir à une accordabilité continue de l'angle d'émission est également exposé.

Mots-clés nanophotonique, optique intégrée, modulation optique, accordabilité dynamique, cristaux photoniques, métasurfaces diélectriques, matériaux 2D, graphène, oxydes à grand travail de sortie, théorie des modes couplés, spectroscopie Raman, spectroscopie de photoélectrons