

ÉCOLE DOCTORALE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

UMR 7504

THÈSE présentée par :

GODEL Florian

soutenue le : 8 décembre 2015

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

**Le graphène comme barrière tunnel : propriétés
d'injection de charges et de spins**

Thèse dirigée par :

Dr. HALLEY David

Maître de conférences, Université de Strasbourg

Dr. DAYEN Jean-François

Maître de conférences, Université de Strasbourg

Rapporteurs :

Prof. Dr. SENEOR Pierre

Professeur, UMR CNRS-THALES, Paris Sud 11

Prof. Dr. HAPPY Henri

Professeur, IEMN-Université de Lille 1

Examineurs :

Dr. SIMON Laurent

Directeur de recherche, CNRS-IS2M

Dr. WINKELMANN Clemens

Maître de conférences, INP Grenoble

Sommaire

Remerciements.....	7
Introduction : Le graphène et le spin.....	11
I. Diffusion en spin dans le graphène.....	12
II. Le graphène comme isolant : une barrière tunnel.....	15
III. Le graphène comme filtre de spin.....	18
IV. Filtrage en spin par le graphène : Démonstrations expérimentales.....	20
V. Problématique de la thèse et organisation du manuscrit	25
Bibliographie Introduction.....	27
Chapitre 1 : Production du graphène et caractérisation Raman	37
I. Production du graphène	38
1. Graphène exfolié.....	38
2. Graphène sur carbure de silicium	41
3. Graphène obtenu par voie chimique en phase vapeur.....	43
4. Autres modes de production du graphène	45
II. Spectroscopie Raman.....	47
III. Conclusions	54
Bibliographie chapitre 1	55
Chapitre 2: Croissance épitaxiée de barrière tunnel de MgO sur graphène.....	61
I. L'oxyde de Magnésium - MgO	62
II. Caractérisation du graphène avant dépôt par spectroscopie Raman	65
1. Le graphène exfolié	65
2. Le graphène 6H-SiC face Si.....	71
3. Le graphène obtenu par <i>CVD</i> et transféré sur SiO ₂	73

4. Le graphène obtenu par CVD sur nickel.....	74
III. Caractérisation du graphène/Ni par XPS.....	77
IV. Caractérisations <i>AFM</i> des graphènes	79
V. Croissance par EJM du MgO.....	80
VI. Conclusions	86
Bibliographie chapitre 2.....	88
Chapitre 3: Influence du MgO sur le graphène	95
I. Effets théoriques du MgO sur graphène.....	96
II. Caractérisation par spectroscopie Raman après dépôt	96
1. Pas de défauts structuraux induits par le dépôt	97
2. Une faible compression induite dans le graphène par le dépôt de Ti/MgO.....	98
3. Pas de dopage induit dans le graphène par le dépôt de Ti/MgO	100
4. Conclusions	101
III. Mesure de la capacité du MgO/graphène	102
1. Description du dispositif	102
2. Mesures C(V)	103
IV. Conclusions	108
Bibliographie chapitre 3.....	109
Chapitre 4 : Croissance de matériaux ferromagnétiques sur MgO (111)/graphène	111
I. L'épitaxie par jets moléculaires des matériaux ferromagnétiques.....	112
II. Diffraction par rayons X	113
III. Mesures RMN.....	115
IV. Analyses <i>AFM</i> et <i>MFM</i>	117
V. Conclusions	121
Bibliographie chapitre 4.....	122
Chapitre 5 : Jonctions verticales magnétiques à base de graphène	125
I. Fabrication des dispositifs	126

1.	Impasse de la lithographie optique	126
2.	Étapes de fabrication de nos dispositifs verticaux	127
II.	Résultats de transport.....	132
1.	Caractérisations électriques.....	132
2.	Caractérisations magnétiques	134
3.	Variabilités dans l'évolution des <i>TMR(V)</i>	138
4.	Variabilités des champs coercitifs	139
	Hypothèse 1 : Effet tunnel résonant ?.....	140
	Hypothèse 2 : Transport par phonons ?	143
1.	Régime A : collimation au point Γ	144
2.	Régime B : ouverture d'un canal assisté par phonon au point M	144
3.	Régime C : ouverture du canal assisté par phonon au point K	145
III.	Conclusions	147
	Bibliographie chapitre 5	148
	Chapitre 6 : Dispositifs d'électronique à électron unique à base de graphène.....	151
I.	Motivations	152
II.	Dépôt et caractérisation.....	152
III.	Fabrication des échantillons	156
1.	Paramètres de la lithographie électronique.....	156
1.	Définition de la zone de travail.....	157
2.	Lithographie des pistes ferromagnétiques	158
3.	Recontactage des pistes et création des contacts macroscopiques.....	159
IV.	Mesures de magnétorésistance en non local.....	160
V.	Blocage de Coulomb dans des amas d'aluminium	162
1.	Blocage de Coulomb dans des jonctions verticales	162
2.	Evolution en température	166
3.	Robustesse de l'Effet Coulomb en latéral	167

4. Influence de la variation du diamètre et de Q_0	169
VI. Conclusions	170
Bibliographie chapitre 6.....	171
Conclusions et Perspectives.....	173
V. Conclusions générales.....	174
VI. Perspectives	175
VII. Améliorer l'état de surface du nickel	175
VIII. Sonder l'interface Co/graphène.....	176
IX. Localiser les amas d'aluminium.....	176
Bibliographie conclusions et perspectives	178
ANNEXES.....	179
Annexe 1 - Description du graphène	180
Annexe 2 - Calcul des vecteurs de contraintes et de dopages à partir des données Raman.....	187
Annexe 3 - Blocage de Coulomb et théorie orthodoxe	190
1. Principe du blocage de coulomb	190
2. Mise en équation et modélisation.....	190
Annexe 4 - Effet Kondo dans les jonctions verticales	195
1. L'effet Kondo	195
2. Effet Kondo dans une jonction tunnel à base de graphène	198
3. Nature de l'impureté magnétique.....	202
Bibliographie Annexes	203
Communications	206
Liste des interventions orales lors de conférences internationales et séminaires internes	206
Liste des présentations posters lors de conférences internationales et séminaires internes	206
Liste des publications dans des journaux scientifiques.....	207

Remerciements

Je souhaite adresser un grand merci et ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse, David et Jean-François, aux membres du Jury; Pierre, Henri, Clemens et Laurent pour l'avoir présidé, au personnel de l'IPCMS, à ma famille, à mes amis et à ma compagne.

Il y a trois ans de cela je m'embarquai pour une traversée de longue haleine à bord du navire Thèse armé par le CNRS-IPCMS. Quittant ma famille et ma chère et tendre pour cette longue traversée, on me présenta, dès mon embarquement, le maître du vaisseau, le Capitaine David et son Second, Jean-François. En tant que scientifique de l'expédition, on me révéla la réelle tâche de cette mission d'exploration. On avait commissionné l'équipage de la Thèse afin de retrouver le mystérieux graphène, évoqué dans les récits d'une expédition anglaise menée par les navigateurs Geim et Novoselov dix ans auparavant.

Le bateau levait l'ancre pour trois ans de périple et je rencontrais mes camarade de chambrée, l'Enseigne de Vaisseau Céline et les Aspirantes Silvia et Vina. Quelle belle équipe, une italienne, une iranienne et une française. Mes débuts dans le quart furent hésitants, j'étais intrigué et timide à leur contact mais cela ne dura pas, et après quelques semaines nous étions devenus inséparables. Au cours de l'une de nos escales, un nouveau membre, pakistanais d'origine, rejoignis notre carré. Il se nommait Ather et avait été recruté par le Second pour une tâche spéciale, l'extraction du graphène. L'équipage désormais au complet nous voguâmes vers les îles Graphite où le graphène, matériau aux multiples et prodigieuses propriétés nous attendais.

Je partageais mes journées de voyage avec les marins les plus bucoliques et délurés que le navire avait embarqués dès notre départ au port de Strasbourg. Il y avait le contremaître auquel j'étais assigné, Romain le Jurassien, ses bonjours quotidiens, son histoire de pipe et de diamant qu'il racontait sans cesse. On m'avait aiguillé vers cet homme capable de tout faire et qui a accompli de nombreux miracles pour moi au cours de ces trois ans de traversée. On ne pouvait évoquer Romain sans penser à notre cuisinière Alsacienne, Sabine. Avec son terrible accent et sa voix qui porte, elle recalait nombre de marins qui rechignaient à la tâche.

A la vigie du navire on trouvait un fier marin, le quartier maître Hicham. L'œil aiguisé, il savait repérer les tire-au-flanc de tous poils qui s'adonnaient au plaisir de la détente sur le pont. Parmi les hommes d'équipage, je me liais d'amitié avec le terrible et truculent Maître Guy, toujours un sourire, une blague et répondre à mes demandes tel était son crédo. Il y avait aussi notre Navigateur, Yves l'indomptable, toujours à chercher la petite bête sur le cap que nous avions définis, toujours à remettre en question les choix de route établis avec le Capitaine et son Second, mais aussi toujours amical. Sous cette couche de rudesse se trouvait un homme plein de bon sens. Également à la passerelle, je découvris un autre membre d'équipage, un helvète à son accent, l'Amiral Bernard, qui nous prodigua conseils et astuces qui nous permîmes d'atteindre sans dommages les îles Graphite.

Dès que nous y arrivâmes, une petite expédition quitta le navire à bord d'une chaloupe pour mener à terre l'exploration des îles. Armés de pelles et de pioches nous commençâmes l'extraction du graphène quand nous tombâmes nez à nez avec une autre équipe de chercheurs de graphène, elle aussi partie de Strasbourg. Amicalement, nous proposâmes d'unir nos forces et leur chef, un certain Capitaine Stéphane accepta de tout cœur. Il était passionné et passionné de tout. Il nous apprit qu'il menait une expédition scientifique similaire à la nôtre. Elle était composée d'un séminariste allemand, fêru de St Thomas d'Aquin, gemmologue il me semble, le Père Dominik. A ses cotés se tenait un homme, plus en retrait, le nez rivé sur ses cartes et ne semblant pas avoir fait attention à notre arrivée. Il s'appelait François Jeu-de-plume, un nom bien étrange, pensais-je, mais comme cette étrangeté allait bien à cet homme. Enfin, fièrement dressé sur son rocher, un garçon d'une toise environ, le Second Guillaume de Lorraine, un soupçon d'aristocratie mêlé à un je ne sais quoi de paysannerie, un garçon bien atypique mais très jovial avec qui je bu ce soir-là plus que de raison.

Graphène en poche nous reprîmes notre route à travers les eaux troubles vers les mers lointaines du spin. Tous les hommes d'équipage s'affairaient de la proue à la poupe. Lors de l'appel du matin scandé par maître José, on pouvait voir rassemblés sur le pont, l'équipage le plus hétéroclite de vaillants marins que la mer ait porté tels que Ufuk le kurde, Salima la tigresse, Jacek le polonais, Fabien C. le vosgien, Fabien M. le responsable des filets du bord, Christian A. l'amateur de café, Christian M. un sacré mentor passionné d'Asie et sa protégé la coréenne Yoolemi, Thierry le frondeur, Manuel A. l'espagnol, Manuel B. l'alsacien dégarni de son état, Gaël le mi-breton-mi-alsacien, Victor le portugais, Véronique W. notre merveilleuse intendante, Véronique P., François R. le normand, Anne, Donald, François F. dit jambe de bois à cause de la goutte qui le rongea, Étienne dit Lorche, Vadym et Olga le couple d'ukrainien recueillis lors d'une escale en mer noire, Karadoc et Perceval deux compères un peu béats mais tellement attachants, Bodhan notre gardien des geôles, Silviu le roumain, Mathieu la tête pensante du navire, Alain notre second cartographe et les matelots

du bords Kerstin l'allemande, Mickaël l'italien, Benjamin le roux, Nicolas B., Béatrice, Ziyad le fou, ancien vendeur de tapis il me semble, Jérôme, Matthias, les deux Mathilde, Guillaume K., Erwan et Pierre A. Ces derniers m'avaient affublé du triste nom de Gourdin dont pour ma part je n'en connais nullement l'origine.

Au cours de ce voyage nous aperçûmes à quelques encablures de notre navire un groupe de bretons sur un frêle esquif qui gitait de tous bords. Après avoir échangé quelques tonneaux de Rhum avec l'équipage, le capitaine Benjamin l'audacieux accompagné de sa troupe de flibustiers dont Benjamin dit l'ogre ou gros comme ils l'appelaient, fin cuisiner mais malheureux en amour, la terrible Hélène, elle s'était échouée sur île et ces vaillant marin l'avaient recueilli, peut-être pour son charme indéniable. Il y avait aussi parmi eux le preux Damien, Adrien l'insatiable, Romain l'ingénu. Ils nous apprîmes ou se cacher quelques pirates afin que nous les évitions et repartirent le soleil dans leur voile vers de nouveaux horizons.

Ayant fait de nombreuses découvertes et ramené dans nos filets des trésors de spins et d'électrons, nous reprîmes la route vers Strasbourg. En chemin, nous primes avec nous un Viking descendu du Nord, Julien le terrible, dont l'embarcation était venue s'échouer sur notre coque. Lors d'une escale en mer de Manche, proche de la fin de ce voyage, nous nous primes d'affection pour un châtelain irlandais, homme plein de ressource, Sir Peter de la Dune qui rejoignit notre bord. Cette mission accomplie, et les travaux menés durant cette expédition jugés par mes pairs, le navire ne resta au port que le temps d'un soupir. Il est reparti pour de nouveaux horizons, emportant à son bord des néophytes prêts à découvrir de nouvelles îles.

Introduction :

Le graphène et le spin

Tout commence avec un morceau de graphite naturel et du ruban adhésif. En 2004, Novoselov et Geim arrivent pour la première fois à synthétiser du graphène à partir de graphite à l'aide d'un ruban d'adhésif. Ils procèdent par exfoliation mécanique comme pour peler les couches successives d'un oignon. Ce morceau de graphène une fois sur le scotch peut être transféré sur n'importe quel substrat, en particulier un semiconducteur comme l'est le SiO_2 . L'équipe de Manchester a ensuite pu démontrer les prédictions théoriques calculées cinquante ans auparavant et ouvrir la voie à une nouvelle physique, celle des semiconducteurs à deux dimensions. La description détaillée de la structure de bande du graphène, si particulière et de laquelle ses propriétés de transport de charge proviennent est présentée en Annexe 1. Nous allons nous intéresser dans cette introduction aux propriétés du graphène pour l'électronique de spin.

I. Diffusion en spin dans le graphène

En ce qui concerne l'utilisation du graphène pour l'électronique de spin, la technique d'exfoliation mécanique découverte par l'équipe de Manchester a orienté la recherche vers le développement de dispositifs latéraux. Le graphène y joue le rôle de canal portant l'information de spin d'une électrode magnétique vers une autre (Figure 1).

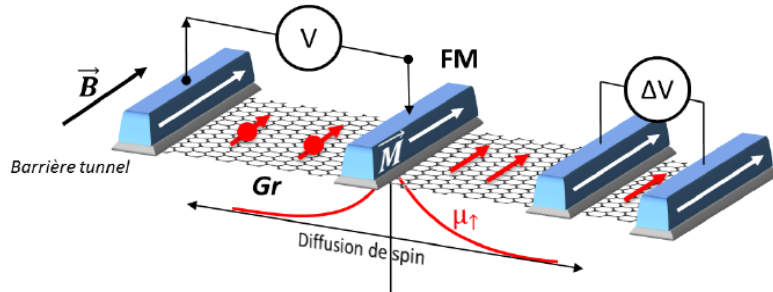


Figure 1 – Schéma classique d'un dispositif d'électronique de spin en configuration latérale à base de graphène. B représente le champ magnétique et M l'aimantation de la couche ferromagnétique. En rouge les électrons avec leurs spins associés (flèches).

L'étude de la diffusion d'un courant polarisé en spin dans le graphène est rapportée pour la première fois par le groupe de Manchester à travers les travaux de Hills *et al.* en 2006 [Hill 2006]. Ils ont mesuré des magnétorésistances positives de l'ordre de 10% à 300K dans des jonctions dites transparentes, *i.e.* sans barrière tunnel, Permalloy/graphène/Permalloy. Par la suite Ohishi *et al.* [Ohishi 2007] ont mesuré une polarisation en spin à l'interface cobalt/graphène de l'ordre de 8%. Les travaux de Silsbee et Jonhson sur l'injection d'un courant polarisé en spin dans un métal [Johnson 1985] et ceux de Fert et Jaffrès sur les conditions nécessaires pour injecter un courant polarisé en spin dans un semiconducteur [Fert 2001; Fert 2007], ont pointé la nécessité d'intercaler une barrière entre l'électrode ferromagnétique et le graphène afin de résoudre le problème de dépolarisation en spin du courant lors de son injection dans le graphène [Rashba 2000; Schmidt 2000].

Le groupe de Van Wees de l'institut des matériaux avancés de Groningen aux Pays-Bas a mesuré des polarisations en spin de l'ordre de 20 % à température ambiante dans des dispositifs latéraux à base de Co/Alumine/graphène exfolié sur SiO_2 [Tombros 2007] (Figure 2). Les auteurs ont pu observer des signaux de magnétorésistance de l'ordre de la centaine d'Ohm en configuration non-locale, *i.e.* en configuration permettant la détection d'un courant de spin pur.

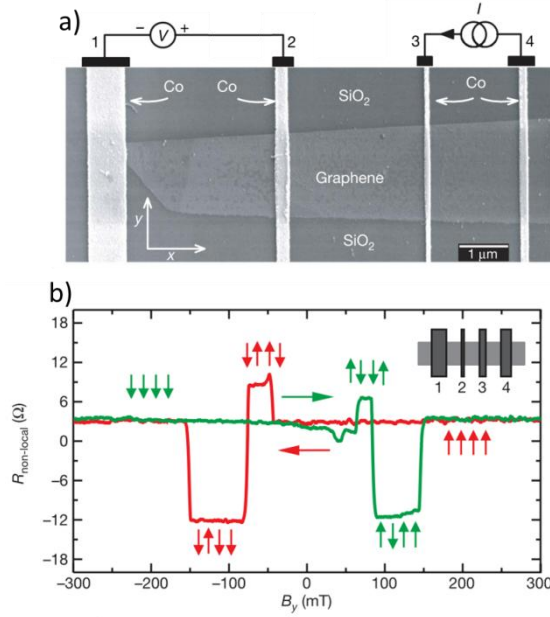


Figure 2 – Image adaptée de la référence [Tombros 2007]. a) Image SEM du dispositif latéral à base de graphène exfolié où sont déposées des électrodes de Co/AlOx. Le courant est injecté entre les contacts 3 et 4 et la diffusion de spin dans le graphène est détectée entre les contacts 1 et 2 via une différence de potentiel.

Les travaux de Dlubak *et al.* de l'équipe de l'institut mixte de Physique CNRS/Thales de Paris ont démontré expérimentalement à partir de l'extrapolation de leurs données que le spin une fois injecté dans le graphène pouvait se conserver sur des distances de l'ordre de la centaine de micromètres [Dlubak 2012a]. Pour cela, les auteurs ont déposé des pistes composées d'1 nm d'alumine surmontées d'une électrode de cobalt (Figure 3 a) sur du graphène épitaxié sur face C [de Heer 2011]. À partir des mesures de magnétorésistance (Figure 3 b), et en faisant varier la distance entre les électrodes, ils ont calculé des longueurs de diffusion de spin comprises entre 95 et 285 μm (cette dernière valeur étant obtenue théoriquement).

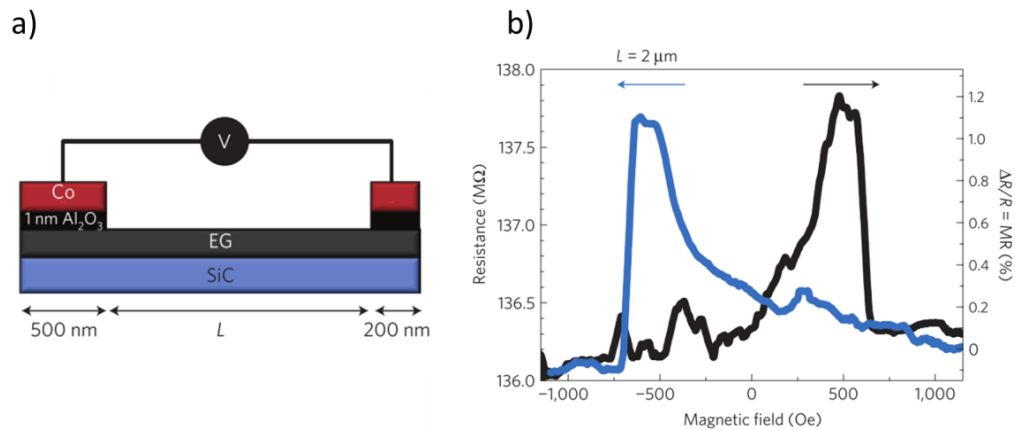


Figure 3 – Image adaptée de la référence [Dlubak 2012b]. a) Schéma de principe de la mesure en configuration locale étudiée par Dlubak *et al.* dans des jonctions de Co/AlOx/graphène épitaxié sur face C. b) Mesure de magnétorésistance pour une distance inter-électrode de 2 μm où un signal de 1,2 % a été mesuré.

D'autres barrières tunnel ont fait l'objet d'études pour l'injection d'un courant polarisé en spin dans le graphène, comme le MgO. À l'aide de dispositif à base de graphène exfolié où une barrière de MgO est intercalée entre le graphène et l'électrode de cobalt, le groupe de Roland Kawakami de l'Université de Californie a mesuré des signaux de magnétorésistance de l'ordre de 200 Ohms en configuration non locale. Ils ont pu déduire de ces mesures que les polarisations en spin correspondantes sont de l'ordre de 20% [Han 2012; Han 2010]. Les auteurs ont montré également que la détection/injection d'un courant polarisé en spin dans le graphène est améliorée de 30% avec l'intercalation d'une barrière tunnel. D'autre part, les auteurs ont étudié l'influence de la valeur prise par le produit résistance-aire de l'électrode Co/MgO sur la conservation du spin injecté dans le graphène. Il ont démontré qu'au-dessus d'une valeur de $1 \text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$, le temps de vie du spin est d'un ordre de grandeur supérieur que dans le cas où cette valeur est inférieure à $1 \text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ [Volmer 2013].

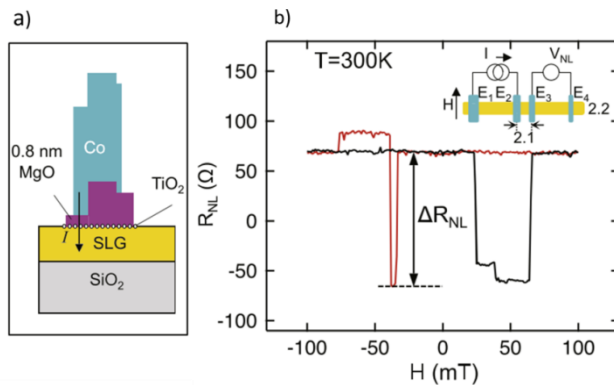


Figure 4 – Image adaptée de la référence [Han 2012]. a) Schéma d'une électrode du dispositif à base de graphène exfolié utilisé par le groupe de Kawakami pour l'injection et la détection d'un courant polarisé en spin via des électrodes de Co/MgO.

Ces travaux ont permis de mettre en relief les processus de dépolarisation du spin lorsqu'il traverse du graphène. La perte de l'information du spin dans le graphène peut être due à la diffusion inélastique à travers un défaut via un phonon [Elliott 1954] ou bien au couplage spin-orbite ressenti par l'électron lors de son parcours, faible dans le cas du carbone ($Z=12$). Tous ces travaux ont mis en relief les propriétés de diffusion d'un courant polarisé en spin dans le graphène [Dery 2012]. Toutefois l'intérêt pour les dispositifs à base de graphène a été relancé ces dernières années en direction des dispositifs verticaux où le graphène pourrait jouer le rôle de barrière mais également de filtre de spin quasi-parfait.

	ΔR mesurée	Longueur de diffusion de spin
Co/AlOx/graphène exfolié [Tombros 2007]	100 Ohms en non-local	2 μm
Co/MgO/graphène exfolié [Han 2012]	200 Ohms en non-local	4 μm
Co/AlOx/graphène épitaxié [Dlubak 2012]	Quelques MOhms local	$\sim 200\mu\text{m}$

Tableau 1 – Tableau récapitulatif des longueurs de diffusions du spin dans le graphène

II. Le graphène comme isolant : une barrière tunnel

Une alternative intéressante au transport latéral dépendant en spin dans le graphène s'est ouverte avec la démonstration expérimentale que le graphène, au lieu d'être un excellent conducteur en latéral, est, en vertical, considéré comme un isolant. En effet, dans le graphite, les électrons montrent une conduction réduite suivant l'axe perpendiculaire au plan du graphène, ceci étant directement relié au faible couplage inter-couche (liaisons van der Waals) [Wallace 1947] ainsi qu'au recouvrement des fonctions d'onde des électrons suivant cet axe [Krishnan 1939]. Le caractère isolant du graphène, en configuration verticale, a été démontré expérimentalement par le groupe de Jonker du *Naval research laboratory*. Le graphène est intercalé entre deux électrodes ferromagnétiques et joue le rôle de barrière tunnel [van't Erve 2012]. Les auteurs ont fabriqué un dispositif vertical en configuration courant perpendiculaire au plan (CPP) à l'aide de graphène cru par *CVD* sur cuivre et transféré sur un substrat de permalloy (Py). Ils ont ensuite déposé une couche de cobalt sur le graphène/Py, finalisant leur vanne de spin (Figure 5 a).

Jonker *et al.* ont observé un comportement non linéaire à basse tension dans les courbes $I(V)$ qu'ils ont mesuré à travers la jonction Co/Gr/Py. Ils ont suivi l'évolution de cette non linéarité en température jusqu'à 300K (Figure 5 b). La faible variation de l'évolution de la résistance mesurée à basse tension et normalisée par celle mesurée à 300 K en fonction de la température (Figure 5 c), a permis aux auteurs de conclure que le transport à travers cette jonction de Co/Gr/Py se fait par effet tunnel [Jonsson-Kerman 2000]. Le graphène impose donc la collimation des électrons à travers la jonction qui se traduit par un vecteur d'onde parallèle à la jonction porté par les électrons quasi nul,

?

Au-delà des propriétés d'injection en spin, les auteurs ont démontré que la monocouche de graphène pouvait servir de barrière tunnel lorsque celui-ci est intercalé entre deux couches ferromagnétiques. C'est-à-dire que les électrons voient le graphène comme un isolant. Si la barrière tunnel est désormais matérialisée par un empilement de plusieurs couches de graphène ou simplement du graphène surmonté d'une barrière tunnel inorganique, le graphène conserve-t-il ce caractère de barrière tunnel verticale ?

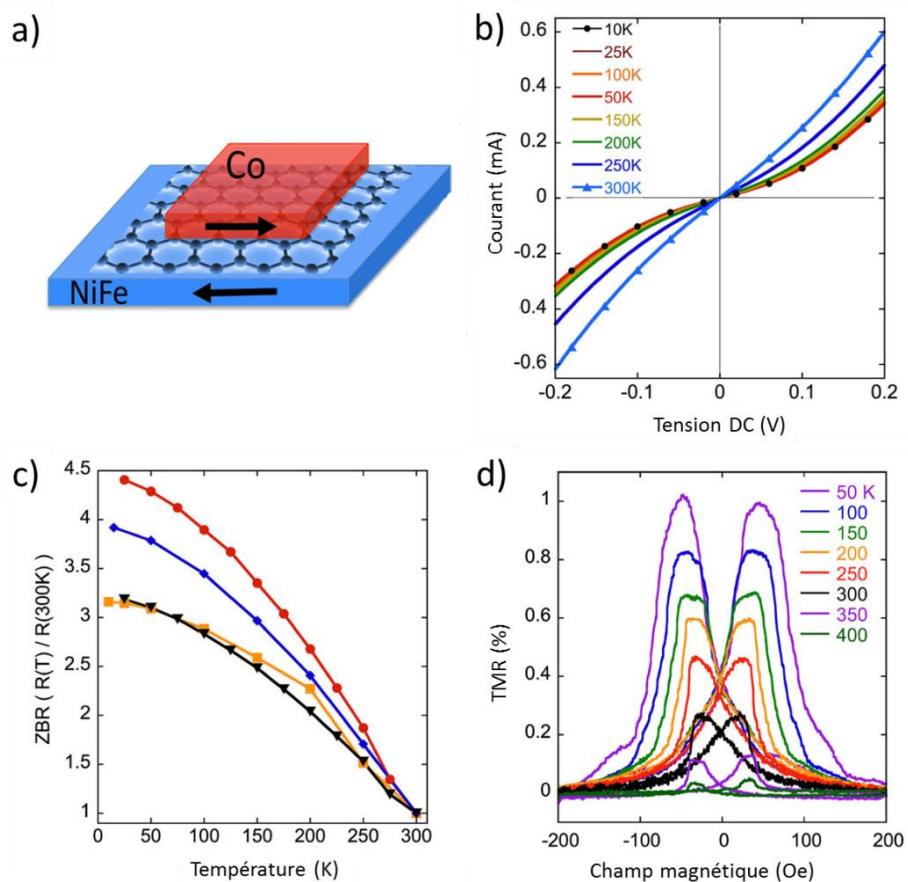


Figure 5 – Images adaptée de la référence [Cobas 2012]. A) Schéma de principe du dispositif utilisé par l'équipe de Jonker. b) courbe $I(V)$ mesurées à travers la jonction de Co/Gr/Py en température. c) évolution de la résistance à basse tension normalisée par la résistance mesurée à 300K en fonction de la température pour quatre jonctions identiques (chaque couleur correspondant à une jonction différente). d) mesure de magnétorésistance en fonction de la température.

La réponse à cette question a été résolue par les travaux expérimentaux du groupe de Crommie du laboratoire Berkley [Zhang 2008]. Sur du graphène obtenu par exfoliation mécanique à partir d'un cristal de graphite naturel et déposé ensuite à la surface d'un substrat de SiO_2/Si dopé n, les auteurs ont fabriqué un transistor où le canal de conduction Source-Drain est matérialisé par le graphène et la grille par l'oxyde de SiO_2 [Zhang 2008] (Figure 6 a). Les auteurs ont ensuite mesuré la dépendance en tension (V_b) de la conductance (dI/dV) entre une pointe *STM* (*Scanning Tunneling Microscopy*) et le graphène. La Figure 6-b montre la mesure de conductance obtenue en faisant varier la tension de -150 mV à +150 mV. Un gap dans la conductance est nettement visible entre -60 mV et +60 mV. Les auteurs ont répété cette mesure sur 8 échantillons de graphène différents pour s'assurer que le gap observé dans la conductance n'était pas d'origine instrumentale et ne dépendait ni de l'échantillon ni de la zone observée.

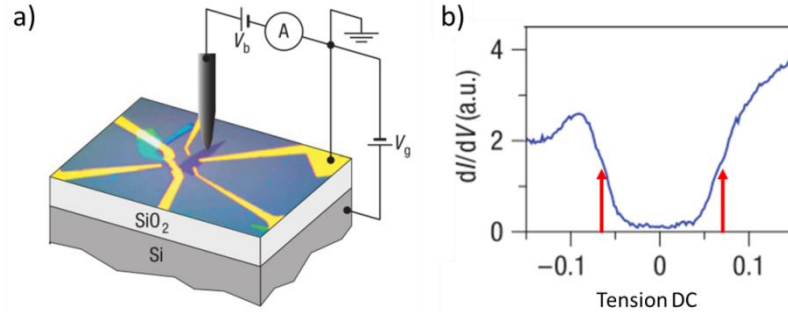


Figure 6 – Image adaptée de la référence [Zhang 2008]. a) Schéma de principe de l'expérience d'injection par STM d'un courant d'électron dans le graphène. b) Mesure de la conductance entre la pointe STM et le graphène.

L'origine de ce gap dans la conductance (Figure 6-b) est directement liée à l'activation d'un canal de conduction assisté par phonons du point Γ au point K de la première zone de Brillouin (PZB) du graphène. En effet, la barrière tunnel matérialisée par le vide entre la pointe et le graphène impose la collimation des électrons vers le centre de la PZB du graphène, ce qui se traduit par un vecteur d'onde parallèle porté par les électrons quasi nul, $\vec{k}_{\parallel} \approx 0$. Or à cet endroit précis, dans le graphène sur SiO₂, aucun état n'est accessible pour l'électron tunnelant (état trop haut en énergie, Figure 7-b). Un processus rend alors possible la conduction dans le graphène via la barrière tunnel : le transport assisté par phonon. À partir de la relation de dispersion des phonons dans le graphène, il est possible d'extraire l'énergie de création d'un phonon du point Γ au point K. Cette énergie est de l'ordre de 62 meV [Pisana 2007]. L'électron tunnelle à travers la barrière vers un état virtuel au point Γ de plus haute énergie que le niveau de Fermi.

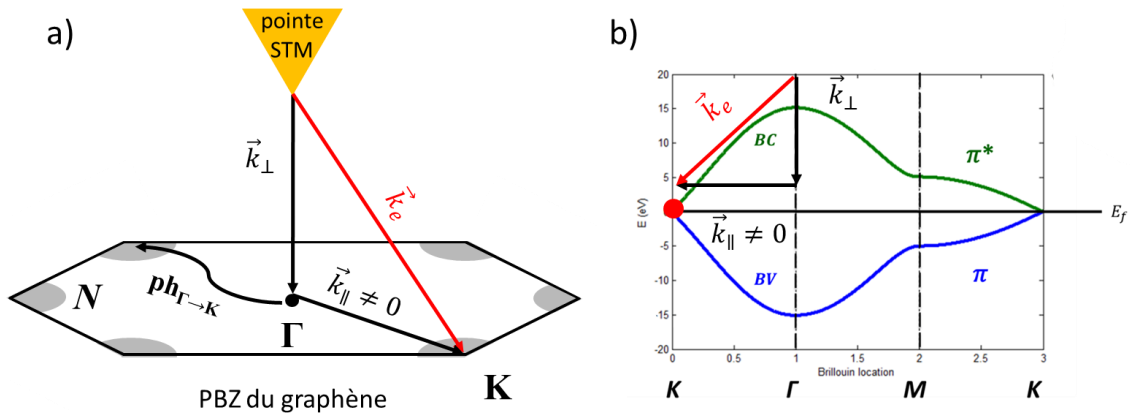


Figure 7 – a) Schéma de principe de l'injection par effet tunnel dans le graphène où $\vec{k}_e$ représente le vecteur d'onde de l'électron, $\vec{k}_{\perp}$ la composante perpendiculaire du vecteur d'onde de l'électron, $\vec{k}_{\parallel}$ sa composante parallèle et $\vec{p}_{\Gamma \rightarrow K}$ le phonon d'énergie 62 meV du point Γ au point K. b) Relation de dispersion électronique du graphène suivant le chemin K- Γ -M-K centrée au niveau de Fermi E_f où la bande de conduction BC apparaît en vert et la bande de valence BV apparaît en bleu.

Lorsque l'énergie définie par la différence de potentiel appliquée entre le graphène et la pointe du *STM* atteint les 62 mV, l'électron transite vers le point K au niveau de Fermi par relaxation inélastique en émettant un phonon de moment opposé. Par conservation de la quantité de mouvement, le phonon ainsi créé va permettre à l'électron d'acquérir une composante vectorielle parallèle, $\vec{k}_{\parallel} \neq 0$, et ainsi atteindre le point K où des états électroniques sont accessibles (Figure 7). À partir des mesures expérimentales, Zhang *et al.* ont pu extrapoler la valeur du vecteur d'onde parallèle $\vec{k}_{\parallel}$ (c'est-à-dire suivant l'axe Γ -K), qui est égale à 1,7 Å. Cela correspond à la distance théorique Γ -K dans la PZB du graphène $|\vec{k}_{\parallel}| = 4\pi/3a = 1.7023 \text{ Å}$ où a est le paramètre de maille du graphène.

À partir de $\pm 62 \text{ mV}$, un courant de charges peut s'établir dans le graphène via le canal de conduction assisté par phonons. Cela se traduit par une augmentation de la conduction comme observé par Zhang *et al.* (Figure 6 b). Nous avons vu que le graphène peut se comporter comme une barrière tunnel mais également que l'injection verticale d'un courant d'électrons à travers une barrière tunnel nécessite l'activation de canaux de conduction par phonons assisté. Nous nous intéressons à présent au spin des électrons injectés verticalement à travers ou dans le graphène. De récents travaux théoriques ont démontré l'intérêt du graphène pour le transport dépendant en spin dans des jonctions magnétiques verticales, où il a été montré que le graphène pouvait jouer le rôle de filtre de spin.

III. Le graphène comme filtre de spin

En 2007, les travaux théoriques du groupe de Kelly de l'université de Twente aux Pays-Bas, ont démontré que le graphène, utilisé comme isolant dans un dispositif vertical de type vanne de spin (Ferro/isolant/Ferro), pourrait jouer le rôle de filtre spin quasi parfait [Karpan 2007]. D'autres semiconducteurs bidimensionnels peuvent également jouer ce rôle de filtre de spin à l'image du nitrure de bore *BN* [Yazyev 2009]. Dans le cas du graphène neutre, sans dopage et non hybridé, les porteurs de charge sont localisés au niveau des cônes de Dirac, aux points de symétrie K et K' de la PZB comme décrit dans la partie précédente. Or, Karpan *et al.* ont démontré par des calculs théoriques que l'hybridation du graphène avec une interface de Ni (111) entraîne une répartition asymétrique des porteurs de charge dans la PZB où seuls les électrons minoritaires sont localisés au niveau des points de symétrie K et Γ , au niveau de Fermi (Figure 8 a).

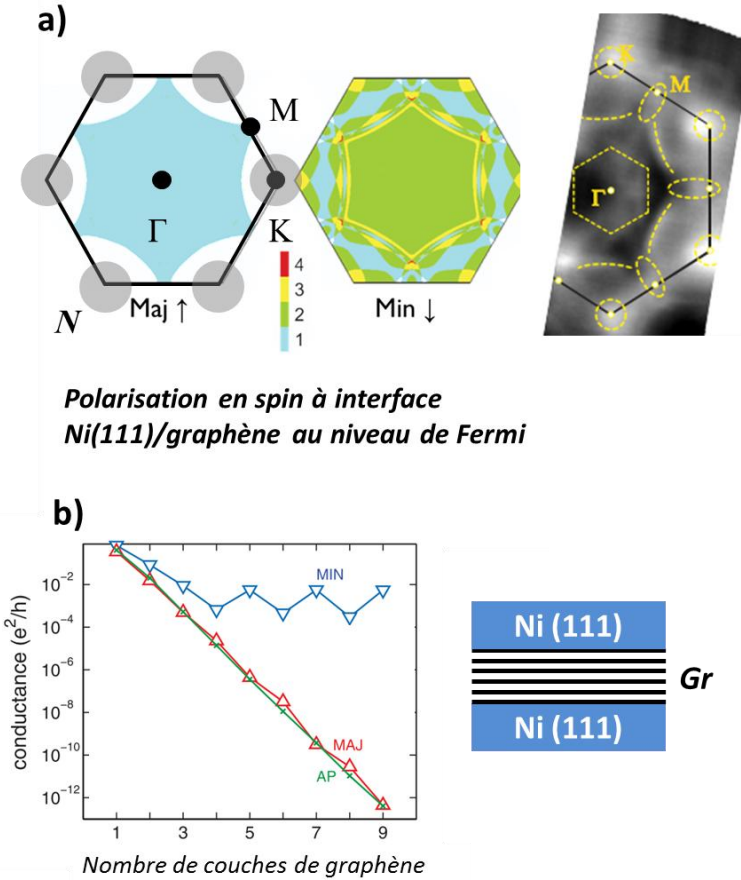


Figure 8 – Images adaptées des références [Karpan 2007; Dedkov 2010].

a) Projection des surfaces de Fermi pour les porteurs majoritaires et minoritaires dans le plan perpendiculaire à la direction [111] de la PZB du nickel. Cette structure de bande a été observée expérimentalement au niveau de Fermi par Fonin et al. en utilisant l'ARPES. Les pointillés jaunes servent de guide pour les yeux.

b) Evolution théorique de la conduction des porteurs majoritaires et minoritaires à travers une jonction Ni(111)/graphène/Ni(111) en fonction du nombre de couches de graphène. On voit qu'au-delà de 4 couches, les porteurs minoritaires gouvernent la conduction dans la jonction et donc le courant de spin.

Cet effet de filtrage en spin provient du recouvrement des structures de bandes du graphène avec celle du nickel *fcc* projeté dans le plan (111). Cet effet pourrait également être observé à l'interface graphène/cobalt *hcp* (0001). Par ailleurs, les auteurs ont démontré théoriquement que ce filtrage en spin s'amplifiait avec le nombre de couches de graphène (typiquement à partir de 4 couches) qui séparent les deux électrodes ferromagnétiques [Karpan 2007]. La Figure 8 b) présente l'évolution théorique de la conductivité des porteurs de charge en fonction de leur polarisation en spin et du nombre de couches de graphène dans la jonction. On remarque qu'à partir de 4 couches de graphène, la conductance des porteurs minoritaires (de spin bas ↓) reste constante par rapport au nombre de couches de graphène.

Au contraire, celle des porteurs majoritaires (de spin haut ↑) décroît linéairement pour atteindre, à 9 couches de graphène, un ordre de grandeur 8 fois inférieur à celle des porteurs minoritaires. La conformation cristallographique nécessaire à l'établissement du recouvrement des structures électroniques à l'interface graphène/ferromagnétique est l'un des point clés du filtrage en spin [Fuentes-Cabrera 2008], [Rosei 1983; Bertoni 2005].

En se focalisant plus précisément sur l'interface Ni(111)/graphène, Dekov *et al.* [Dedkov 2010] ont montré expérimentalement par absorption de rayons X sur un échantillon de graphène cru par décomposition thermique de propène sur nickel(111) qu'il existe une forte hybridation des orbitales p_z du graphène avec les orbitales 3d du nickel. Une telle hybridation a également été observée expérimentalement à l'interface graphène/Co(0001) [Eom 2009].

Les conséquences d'une telle hybridation sur le magnétisme du nickel (111) ont été observées par des mesures de dichroïsme circulaire magnétique de rayons X (*XMCD*) réalisées par Bertoni *et al.*, qui ont démontré qu'elle entraîne un transfert de charges des électrons polarisés en spin du nickel vers la bande de valence du graphène [Bertoni 2005]. Ce transfert a comme conséquence l'apparition d'un moment magnétique effectif pour chaque atome de carbone en contact avec le nickel. Ceci entraîne une réduction de 16% du moment magnétique porté par les atomes de nickel à l'interface. La structure de bande de l'interface Ni(111)/graphène a été résolue spatialement par Fonin *et al.* par photoémission résolue en angle (*ARPES*) (Figure 8 a) au niveau de Fermi. On remarque que les électrons se localisent principalement aux points K de la PZB de l'interface Ni(111)/graphène. Toutefois, les auteurs ne peuvent attribuer cette structure de bande à l'une ou l'autre des deux populations de spin. Dans tous les cas, cette structure est proche de celle prédite par Karpan *et al.* confirmant qu'un filtrage en spin par cette interface est possible.

IV. Filtrage en spin par le graphène :

Démonstrations expérimentales

La mise en pratique de ces prédictions théoriques passe par la fabrication de dispositifs de type jonction tunnel magnétique (JTM). Dans les JTM, le signal de la magnétorésistance tunnel (*TMR*) est directement donné par le modèle de Jullière [Julliere 1975]:

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1)$$

où P_1 est la polarisation en spin de la première interface et P_2 est la polarisation en spin de la seconde interface.

La polarisation en spin à l'interface est donnée en fonction des densités d'états au niveau de Fermi des porteurs majoritaires ($\uparrow$) et minoritaires ($\downarrow$) par la formule suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (2)$$

Dans ce type de dispositifs, le signe de la polarisation en spin est directement relié aux interfaces mises en jeu. En effet, comme le montre la Figure 9, le signe de la *TMR* change en fonction des interfaces présentes dans la jonction. De Teresa *et al.* ont montré expérimentalement que le signe de la *TMR* est directement relié au signe de la polarisation en spin à l'interface ferromagnétique/semiconducteur [De Teresa 1999]. Par exemple, l'interface Co/ AlO_x présente une polarisation en spin positive au niveau de Fermi. L'origine de ces changements est directement reliée aux phénomènes d'hybridation des structures de bandes à l'interface ferromagnétique/semiconducteur.

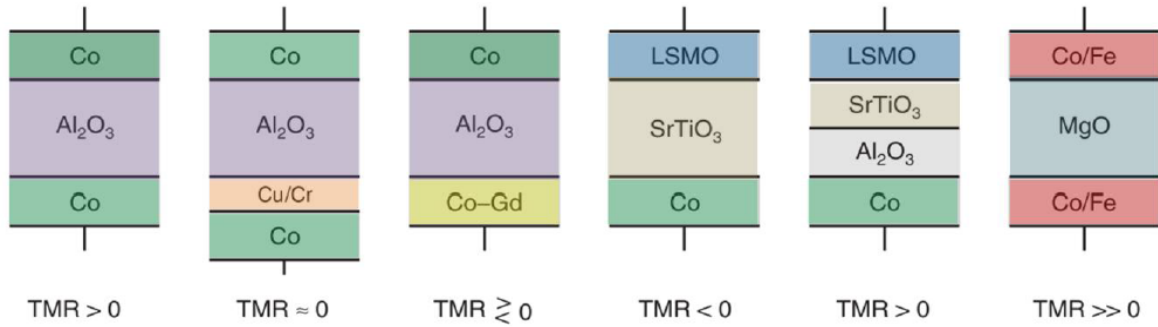


Figure 9 – Image adaptée de la référence [Swagten 1999]. Signe de la *TMR* pour différents types de jonctions tunnel magnétiques.

D'autre part, l'amplitude de la *TMR* a tendance à diminuer drastiquement avec l'augmentation de la tension, à cause de l'activation de canaux de transports inélastiques matérialisés soit par des défauts dans la barrière, soit par l'activation de processus de type magnons ou phonons [Schleicher 2014]. Ce dernier point est d'importance car, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le transport tunnel à travers le graphène dépend fortement des processus inélastiques liés aux phonons. Tout l'enjeu concernant la compréhension du transport tunnel et du filtrage en spin via le graphène réside dans ces interactions électrons-phonons. Nous verrons dans le chapitre 5, tout l'intérêt de réaliser des études en tension de la *TMR* afin de mettre en rapport la polarisation en spin aux interfaces et l'évolution de la *TMR*.

La première étude expérimentale d'un dispositif à base de graphène en interaction avec des couches ferromagnétiques a été menée par le groupe de Jonker [Cobas 2012] présentée en Figure 5. Les auteurs ont détecté un signal de magnétorésistance tunnel de 5 à 300 K. Toutefois, dans leur cas, il est difficile de statuer sur la présence ou non de l'effet de filtrage en spin dû au graphène hybridé. En effet, on peut distinguer deux points d'interrogations :

1. Dans le cas où les électrodes ferromagnétiques de Co et Py sont polycristallines, la polarisation en spin aux deux interfaces Co/graphène et Py/graphène est positive [Kim 2004]. Le signe de la *TMR* étant directement relié à celui du produit des polarisations en spin aux interfaces, il sera dans ce cas positif. Or c'est exactement ce que les auteurs ont observés.
2. Dans le cas où les électrodes ferromagnétiques de Co et Py seraient texturées (les auteurs affirment qu'elles ne le sont pas) alors selon la direction (0001) pour le cobalt et (111) pour le Py la possible hybridation aux interfaces Co(0001)/graphène et Py(111)/graphène entraînerait, selon les prédictions de Karpan *et al.*, une polarisation en spin négative car provenant des seuls porteurs minoritaires localisés aux points K. On observerait une *TMR* positive.

Il est donc impossible de dire si l'effet du filtrage en spin par le graphène est observé dans leur cas.

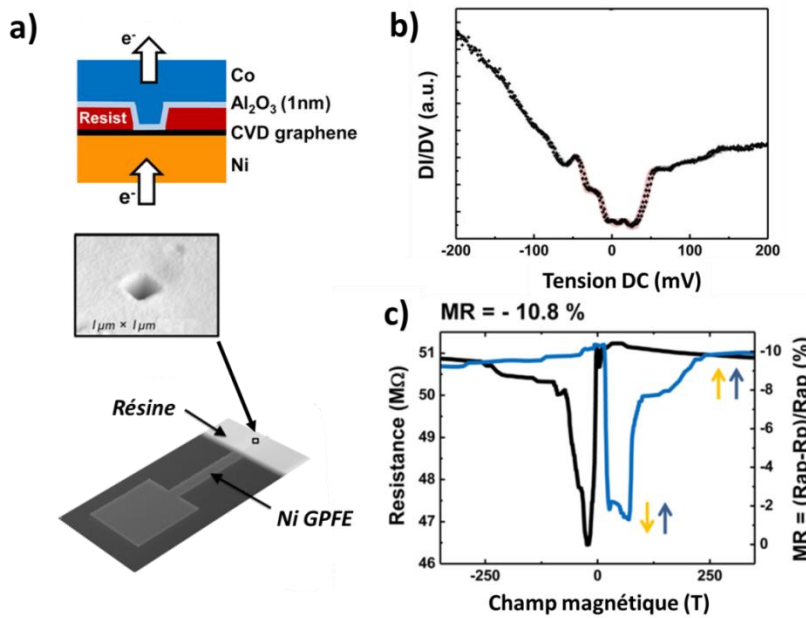


Figure 10 – Image adaptée de la référence [Dlubak 2012]. a) Réponse dI/dV en tension de la jonction de $1\mu m^2$ mesurée à 1,5K et réalisée par l'équipe de l'UMP/Thales b) Vue schématique du dispositif montrant l'empilement des couches (b). c) Courbe de magnétorésistance mesurée à 1,5K à travers la jonction de $1\mu m^2$ de Co/AlOx/GPFE. Les auteurs ont pu déduire de cette mesure une polarisation en spin de l'interface Ni/Gr de l'ordre de -42%.

Une solution a été proposée par le groupe de Pierre Seneor de l'UMR CNRS/Thales, consistant à découpler l'une ou l'autre des électrodes ferromagnétiques du graphène par l'intercalation d'une barrière tunnel [Dlubak 2012]. Les auteurs ont fait croître sur un substrat de nickel du graphène multicouche par *CVD* [R. S. Weatherup 2012]. Une propriété très intéressante de passivation du nickel par le graphène a été mise en évidence.

En effet les auteurs ont confirmé par analyse par spectrométrie de photoélectrons X que le graphène crû directement sur le nickel par *CVD* offre une barrière protectrice contre l'oxydation pour la couche ferromagnétique de nickel [Dlubak 2012; Martin 2015]. Cela permet son utilisation comme polariseur ou analyseur de spin dans une jonction Ferro/graphène/Ferro. Cette électrode de nickel-graphène sera appelée par la suite *GPFE* pour *Graphène Passivated Ferromagnetic Electrode*. D'autre part, cette méthode permet d'obtenir du graphène directement crû sur une électrode ferromagnétique sans procéder à des étapes de transfert par voie sèche ou humide, réduisant de ce fait tous types de contamination.

À partir d'électrodes de nickel recouvertes de graphène *CVD*, les auteurs ont procédé par lithographie électronique à la fabrication de leurs jonctions verticales (Figure 10 a). Ils ont ouvert dans la résine des fenêtres de $1\mu\text{m}^2$ définissant la taille de leur jonction. Ils ont ensuite déposé par pulvérisation cathodique une barrière amorphe d'alumine suivie d'une couche de cobalt. La résine électronique sert ici d'isolant électrique entre l'électrode de cobalt et celle de nickel. Ils ont observé à basse température (1,5 K), un comportement non linéaire de la conductance (Figure 10 b) ainsi qu'une magnétorésistance négative de l'ordre de 10 à 30 % pour des tensions de +100 mV et -100 mV (Figure 10 c).

Les auteurs relient le signe négatif de la magnétoresistance observée dans leur dispositif à l'effet du filtrage en spin par le graphène hybridé sur nickel. On considère comme précédemment que le signe de la *TMR* est directement relié au signe du produit des polarisations en spin des interfaces et on sait que la polarisation en spin à l'interface entre le cobalt polycristallin et une barrière d'alumine $P_{\text{Co}/\text{AlOx}}$ demeure toujours positive [De Teresa 1999; Meservey 1994; Nguyen-Manh 2011; Tsymbal 2003]. On en déduit alors que le signe de la polarisation en spin à l'interface Ni/graphène est négatif. Ce signe est en accord avec les prédictions de localisation au niveau de Fermi des porteurs minoritaires aux points K, calculées par Karpan *et al.* [Karpan 2008].

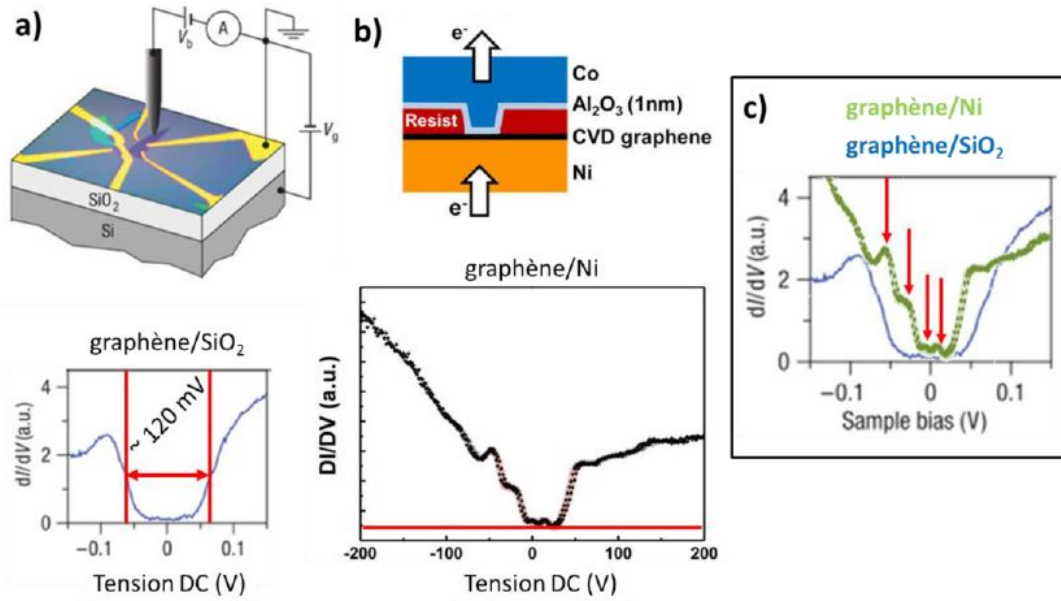


Figure 11 – Images adaptées de [Dlubak 2012; Zhang 2008] a) Schéma du dispositif de mesure où V_b représente la tension appliquée entre la pointe STM et le graphène exfolié et V_g la tension de grille appliquée entre le graphène et le substrat de Si dopé n (haut). En dessous, courbe de conduction mesurée à basse température dans ce système où un gap de conduction est visible entre -60 et +60 mV (délimité par des traits rouges) b) Schéma du dispositif employé par Dlubak *et al.* avec en dessous la courbe de conductance associée à basse température. Le trait rouge symbolise la conduction à tension nulle. c) Superposition des gaps observés dans la conductance tunnel pour le graphène/SiO₂ (courbe bleue) et pour le graphène/nickel (courbe verte). Les flèches rouges pointent des sauts de conduction.

Toutefois, on remarque que la conductance tunnel observée par Dlubak *et al.* (Figure 11 b), n'a pas la même structure que celle observée par Zhang *et al.* dans le cas d'un graphène sur SiO₂. En effet, plusieurs points sont différents entre la conductance observée dans le Gr/nickel et celle observée dans le Gr/SiO₂ :

1. On remarque qu'une conduction non nulle à basse tension est observable dans le cas de la conductance tunnel observée par Dlubak *et al.* (Figure 11 b) sur Gr/nickel, ce qui ne l'est pas dans le cas du Gr/SiO₂ (Figure 11 a).
2. On remarque que le gap à basse tension dans la conductance du Gr/ nickel est moins prononcé et réduit en énergie par rapport à celui du Gr/SiO₂ (Figure 11 c). Cette réduction d'énergie est probablement liée à l'hybridation du graphène avec le nickel qui entraîne des changements dans la relation de dispersion des phonons [Allard 2010]. L'énergie du gap phonique Γ -K est réduite de 62 meV à environ une trentaine de meV.
3. On remarque d'autre part que des fluctuations sont observables dans la conductance du graphène/nickel à l'intérieur du gap phonique (flèches rouges, Figure 11 c) et peuvent être reliées à d'autres mécanismes de conduction assistée par phonons qui n'auraient pas été étudiés jusqu'à lors.

Toutes ces caractéristiques différentes entre ces deux conductances tunnel tendent à prouver qu'une physique plus riche est présente à basse tension dans le cas du graphène sur nickel. Ces différences semblent indiquer l'hybridation possible du graphène avec le nickel. D'autre part, le fait qu'une conduction à basse tension est observable dans le cas du graphène/nickel, permet d'envisager qu'un signal de magnétorésistance puisse être détecté. En effet, Dlubak *et al.* ont mesuré leurs signaux de magnétorésistances hors du gap phononique à -100 et +100 mV, permettant de ce fait une interprétation sans ambiguïté à l'aide des prédictions théoriques de filtrage en spin calculées par Karpan *et al.* Or, du point de vue fondamental, une véritable étude systématique de la magnétorésistance en tension doit être réalisée pour confirmer et comprendre d'avantage les mécanismes qui rentrent en jeu dans le transport en spin vertical dans le graphène hybridé.

V. Problématique de la thèse et organisation du manuscrit

	[Cobas 2012]	[Dlubak 2012]	[Iqbal 2013]	[Singh 2014]	[Martin 2014]	Notre étude
Barrière tunnel	Ø	Alumine 1nm	Ø	Alumine 1 nm	Alumine 1 nm	MgO 3 nm
Graphène	<i>CVD</i> Cu transféré	<i>CVD</i> Ni	<i>CVD</i> Cu transféré	Exfolié	<i>CVD</i> Ni	<i>CVD</i> Ni
Elec. supérieure	Co	Co	Py	Co	Co	Co
Elec. inférieure	Ni	Ni	Py	Ni	Ni	Ni
% <i>TMR</i>	+2%		+0,14%			
(température)	(4K)	10% (1,5K)	(10K)	-0,4%(300K)	-30% (1,5K)	2,5% (1,5K)
	+0,2% (300K)		+0,09% (300K)			
<i>TMR</i> (V)	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	

Tableau 2 – Tableau récapitulatif des *TMR* observées dans des jonctions verticales à base de graphène.

La problématique de l'injection et de la détection d'un courant polarisé en spin dans ce type de dispositif passe par la compréhension des phénomènes de transport assisté par phonon. Comme nous l'avons vu dans la partie introductive, ces phénomènes sont à l'origine du filtrage en spin du graphène hybridé sur nickel. Par ailleurs, ils dépendent fortement de l'énergie (*i.e.* de la tension appliquée) et comme le montre le récapitulatif des démonstrations expérimentales présenté dans le tableau 2 (p25), aucune étude en tension de la *TMR* n'a été rapportée dans la littérature. C'est ce point clé que nous allons détailler au cours de ce manuscrit afin d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes liés au transport tunnel des électrons polarisés en spin dans le graphène hybridé.

Le manuscrit se divise en 6 chapitres :

Chapitre 1 Le premier chapitre expose les différentes techniques actuelles de production du graphène et la présentation de la spectroscopie Raman qui permet de sonder l'état structural du graphène.

Chapitre 2 Ce second chapitre porte sur les croissances par épitaxie par jets moléculaire (EJM) de barrière de MgO sur les différents types de graphène utilisés au cours de ma thèse et leurs cratérisations structurales.

Chapitre 3 Ce chapitre nous verrons l'influence du dépôt de MgO sur graphène, aussi bien du point vue des contraintes que du niveau de dopage.

Chapitre 4 Ce chapitre concerne les croissances par EJM d'électrodes ferromagnétiques de fer, cobalt et Permalloy (NiFe) sur le dépôt de MgO sur graphène et leur caractérisation structurales et magnétiques.

Chapitre 5 Ce chapitre concerne la fabrication de nos jonctions tunnel magnétiques épitaxiées à base de graphène ainsi que les *TMR* en tension obtenues dans ces dispositifs et l'analyse de leur évolution à l'aide d'un modèle de transport assisté par phonons.

Chapitre 6 Ce dernier chapitre concerne nos récents résultats sur le transport de charge unique dans des amas d'aluminium mono disperses et auto assemblés suite à l'oxydation de la barrière d'aluminium déposée par canons à électrons sur graphène.

Bibliographie Introduction

- Van 't Erve, O.M.J., Friedman, A.L., Cobas, E., Li, C.H., Robinson, J.T. and Jonker, B.T., *Low-resistance spin injection into silicon using graphene tunnel barriers*. Nature nanotechnology, **7** (September), pp.737–742. 2012.[van 't Erve 2012]
- Albaugh, K.B., *Electrode Phenomena during Anodic Bonding of Silicon to Sodium Borosilicate Glass*. Journal of The Electrochemical Society, **138** (10), p.3089. 1991.[Albaugh 1991]
- Allard, A. and Wirtz, L., *Graphene on metallic substrates: suppression of the Kohn Anomalies in the phonon dispersion*. Nano letters, **10** (11), pp.4335–40. 2010.[Allard 2010]
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y. Il, Kim, Y.-J., Kim, K.S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H. and Iijima, S., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature nanotechnology, **5** (8), pp.574–8. 2010.[Bae 2010]
- Baskin, Y. and Meyer, L., *Lattice constants of graphite at low temperatures*. Physical Review, **253** (1951), p.1953. 1955.[Baskin 1955]
- Basko, D.M., *Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (12). 2008.[Basko 2008]
- Beams, R., Gustavo Cançado, L. and Novotny, L., *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, **27** (8), p.083002. 2015.[Beams 2015]
- Berciaud, S., Li, X., Htoon, H., Brus, L.E., Doorn, S.K. and Heinz, T.F., *Intrinsic Line Shape of the Raman 2D-Mode in Freestanding Graphene Monolayers*. Nano letters, **13** (8), pp.3517–23. 2013.[Berciaud 2013]
- Berger, C., Song, Z., Li, T. and Li, X., *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. The Journal of ..., pp.19912–19916. 2004.[Berger 2004]
- Bernal, J., *The structure of graphite*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1924.[Bernal 1924]
- Bertoni, G., Calmels, L., Altibelli, A. and Serin, V., *First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface*. Physical Review B, **71** (7), p.075402. 2005.[Bertoni 2005]
- Boehm, H.P., Clauss, A., Fischer, G. and Hofmann, U., *Dünnste kohlenstoff-folien*. Zeitschrift Für Naturforschung ..., pp.1–6. 1962.[Boehm 1962]
- Van Bommel, A.J., Crombeen, J.E. and Van Tooren, A., *LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface*. Surface Science, **48** (2), pp.463–472. 1975.[Van Bommel 1975]

- Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L. and Ferrari, A.C., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today, **15** (12), pp.564–589. 2012.[Bonaccorso 2012]
- Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Muoth, M., Seitsonen, A.P., Saleh, M., Feng, X., Müllen, K. and Fasel, R., *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*. Nature, **466** (7305), pp.470–473. 2010.[Cai 2010]
- Cambaz, Z.G., Yushin, G.N., Gogotsi, Y., Vyshnyakova, K.L. and Pereselenitseva, L.N., *Formation of Carbide-Derived Carbon on beta-Silicon Carbide Whiskers*. Journal of the American Ceramic Society, **89** (2), pp.509–514. 2006.[Cambaz 2006]
- Cançado, L., Jorio, A. and Ferreira, E., *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano ..., pp.3190–3196. 2011.[Cançado 2011]
- Cançado, L.G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. a., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L.N., Magalhães-Paniago, R. and Pimenta, M. a., *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, **88** (16), p.163106. 2006.[Cançado 2006]
- Chen, Y.C., De Oteyza, D.G., Pedramrazi, Z., Chen, C., Fischer, F.R. and Crommie, M.F., *Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors*. ACS Nano, **7** (7), pp.6123–6128. 2013.[Chen 2013]
- Cheng, Z., Zhou, Q., Wang, C., Li, Q. and Fang, Y., *Toward intrinsic graphene surfaces: a systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO₂-supported graphene devices*. Nano letters, pp.767–771. 2011.[Cheng 2011]
- Cobas, E., Friedman, A.L., Van't Erve, O.M.J., Robinson, J.T. and Jonker, B.T., *Graphene as a tunnel barrier: graphene-based magnetic tunnel junctions*. Nano letters, **12** (6), pp.3000–4. 2012.[Cobas 2012]
- Dedkov, Y.S. and Fonin, M., *Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface*. New Journal of Physics, **12** (12), p.125004. 2010.[Dedkov 2010]
- Dery, H., *Spin injection: Graphene wins the match*. Nature nanotechnology, **7** (11), pp.692–693. 2012.[Dery 2012]
- Dhar, S., Barman, a. R., Ni, G.X., Wang, X., Xu, X.F., Zheng, Y., Tripathy, S., Ariando, Rusydi, a., Loh, K.P., Rubhausen, M., Neto, a. H.C., Zyilmaz, B. and Venkatesan, T., *A new route to graphene layers by selective laser ablation*. AIP Advances, **1** (2), pp.1–8. 2011.[Dhar 2011]
- Dlubak, B., Martin, M., Weatherup, R.S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S. and Seneor, P., *Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics*. , (12), pp.10930–10934. 2012.[Dlubak 2012]
- Dlubak, B., Martin, M.-B., Deranlot, C., Servet, B., Xavier, S., Mattana, R., Sprinkle, M., Berger, C., De Heer, W. a., Petroff, F., Anane, A., Seneor, P. and Fert, A., *Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC*. Nature Physics, **8** (7), pp.557–561. 2012a.[Dlubak 2012]

- Dlubak, B., Martin, M.-B., Deranlot, C., Servet, B., Xavier, S., Mattana, R., Sprinkle, M., Berger, C., De Heer, W. a., Petroff, F., Anane, A., Seneor, P. and Fert, A., *Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC*. Nature Physics, **8** (7), pp.557–561. 2012b.[Dlubak 2012]
- Dlubak, B., Martin, M.-B., Weatherup, R.S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S., Seneor, P. and Robertson, J., *Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics*. ACS nano, **6** (12), pp.10930–4. 2012.[Dlubak 2012]
- Elliott, R.J., *Theory of the effect of spin-Orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors*. Physical Review, **96** (1953), p.266. 1954.[Elliott 1954]
- Emtsev, K. V, Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S. a, Röhl, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B. and Seyller, T., *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nature materials, **8** (3), pp.203–7. 2009.[Emtsev 2009]
- Eom, D., Prezzi, D., Rim, K.T., Zhou, H., Lefenfeld, M., Xiao, S., Nuckolls, C., Hybertsen, M.S., Heinz, T.F. and Flynn, G.W., *Structure and electronic properties of graphene nanoislands on CO(0001)*. Nano Letters, **9** (8), pp.2844–2848. 2009.[Eom 2009]
- Ferrari, A.C. and Basko, D.M., *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature nanotechnology, **8** (4), pp.235–46. 2013.[Ferrari 2013]
- Fert, a. and Jaffrès, H., *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*. Physical Review B, **64** (18), p.184420. 2001.[Fert 2001]
- Fert, A., George, J.M., Jaffrès, H. and Mattana, R., *Semiconductors between spin-polarized sources and drains*. IEEE Transactions on Electron Devices, **54** (5), pp.921–932. 2007.[Fert 2007]
- Forbeaux, I., Themlin, J. and Debever, J., *Heteroepitaxial graphite on 6 H– SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure*. Physical Review B, **58** (24), pp.396–406. 1998.[Forbeaux 1998]
- Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering*. Physical Review B, **91** (20), p.205413. 2015.[Froehlicher 2015]
- Fuentes-Cabrera, M., Baskes, M.I., Melechko, A. V. and Simpson, M.L., *Bridge structure for the graphene/Ni(111) system: A first principles study*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **77** (3), pp.1–5. 2008.[Fuentes-Cabrera 2008]
- Garcia, J.M., He, R., Jiang, M.P., Yan, J., Pinczuk, A., Zuev, Y.M., Kim, K.S., Kim, P., Baldwin, K., West, K.W. and Pfeiffer, L.N., *Multilayer graphene films grown by molecular beam deposition*. Solid State Communications, **150** (17-18), pp.809–811. 2010.[Garcia 2010]
- Geim, A. and Novoselov, K., *The rise of graphene*. Nature materials, pp.183–191. 2007.[Geim 2007]

- Han, W., McCreary, K.M., Pi, K., Wang, W.H., Li, Y., Wen, H., Chen, J.R. and Kawakami, R.K., *Spin transport and relaxation in graphene*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **324** (4), pp.369–381. 2012.[Han 2012]
- Han, W., Pi, K., McCreary, K.M., Li, Y., Wong, J.J.I., Swartz, a. G. and Kawakami, R.K., *Tunneling Spin Injection into Single Layer Graphene*. Physical Review Letters, **105** (16), p.167202. 2010.[Han 2010]
- Harris, G., *Properties of silicon carbide*, 1995.[Harris 1995]
- Hass, J., Varchon, F., Millán-Otoya, J.E., Sprinkle, M., Sharma, N., de Heer, W. a., Berger, C., First, P.N., Magaud, L. and Conrad, E.H., *Why Multilayer Graphene on 4 H – SiC (000 1 ⁻) Behaves Like a Single Sheet of Graphene*. Physical Review Letters, **100** (12), p.125504. 2008.[Hass 2008]
- De Heer, W. a, Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X., Hu, Y., Zhang, B., Hankinson, J. and Conrad, E., *Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **108** (41), pp.16900–5. 2011.[de Heer 2011]
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J.N., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature nanotechnology, **3** (9), pp.563–568. 2008.[Hernandez 2008]
- Hill, E.W., Geim, a. K., Novoselov, K., Schedin, F. and Blake, P., *Graphene Spin Valve Devices*. IEEE Transactions on Magnetics, **42** (10), pp.4–6. 2006.[Hill 2006]
- Ink, V.
- Iqbal, M.Z., Iqbal, M.W., Lee, J.H., Kim, Y.S., Chun, S.-H. and Eom, J., *Spin valve effect of NiFe/graphene/NiFe junctions*. Nano Research, **6** (5), pp.373–380. 2013.[Iqbal 2013]
- Ishigami, M., Chen, J.H., Cullen, W.G. and Fuhrer, M.S., *Atomic Structure of Graphene on SiO₂*. 2007.[Ishigami 2007]
- Jedema, F.J., Filip, a T. and van Wees, B.J., *Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve*. Nature, **410** (6826), pp.345–8. 2001.[Jedema 2001]
- Jerng, S., Lee, J., Yu, D. and Kim, Y., *Graphitic Carbon Growth on MgO (100) by Molecular Beam Epitaxy*. The Journal of ..., (100), pp.6–11. 2012.[Jerng 2012]
- Johansson, L.I., Armiento, R., Avila, J., Xia, C., Lorcy, S., Abrikosov, I. a, Asensio, M.C. and Virojanadara, C., *Multiple π -bands and Bernal stacking of multilayer graphene on C-face SiC, revealed by nano-Angle Resolved Photoemission*. Scientific reports, **4**, p.4157. 2014.[Johansson 2014]

- Johnson, M. and Silsbee, R.H., *Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals*. Physical Review Letters, **55** (17), pp.1790–1793. 1985.[Johnson 1985]
- Jönsson-Åkerman, B.J., Escudero, R., Leighton, C., Kim, S., Schuller, I.K. and Rabson, D. a., *Reliability of normal-state current–voltage characteristics as an indicator of tunnel-junction barrier quality*. Applied Physics Letters, **77** (12), p.1870. 2000.[Jönsson-Åkerman 2000]
- Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics letters A, **54** (3), pp.225–226. 1975.[Julliere 1975]
- Karpan, V., Giovannetti, G., Khomyakov, P., Talanana, M., Starikov, a., Zwierzycki, M., van den Brink, J., Brocks, G. and Kelly, P., *Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters*. Physical Review Letters, **99** (17), p.176602. 2007.[Karpan 2007]
- Karpan, V.M., Khomyakov, P. a., Starikov, a. a., Giovannetti, G., Zwierzycki, M., Talanana, M., Brocks, G., van den Brink, J. and Kelly, P.J., *Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene*. Physical Review B, **78** (19), p.195419. 2008.[Karpan 2008]
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B.H., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, **457** (7230), pp.706–10. 2009.[Kim 2009]
- Kim, T. and Moodera, J., *Large spin polarization in epitaxial and polycrystalline Ni films*. Physical Review B, **69** (2), pp.1–4. 2004.[Kim 2004]
- Krishnan, K.S. and Ganguli, N., *Large Anisotropy of the Electrical Conductivity of Graphite*. Nature, **144** (3650), pp.667–667. 1939.[Krishnan 1939]
- Lazzeri, M. and Mauri, F., *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*. Physical Review Letters, **97** (26), p.266407. 2006.[Lazzeri 2006]
- Lee, J.E., Ahn, G., Shim, J., Lee, Y.S. and Ryu, S., *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nature communications, **3** (May), p.1024. 2012.[Lee 2012]
- Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., Zhu, S.-E., Sim, S.H., Song, Y. Il, Hong, B.H. and Ahn, J.-H., *Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films*. Nano letters, **10** (2), pp.490–3. 2010.[Lee 2010]
- Levendorf, M.P., Ruiz-vargas, C.S., Garg, S. and Park, J., *Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors*. , (1), pp.1–5. 2009.[Levendorf 2009]
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science (New York, N.Y.), **324** (5932), pp.1312–4. 2009.[Li 2009]
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M. and Han, B., *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*. Nano 2009.[Li 2009]

- Lucchese, M.M., Stavale, F., Ferreira, E.H.M., Vilani, C., Moutinho, M.V.O., Capaz, R.B., Achete, C. a. and Jorio, a., *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, **48** (5), pp.1592–1597. 2010.[Lucchese 2010]
- Mahmood, A., Yang, C.-S., Dayen, J.-F., Park, S., Kamalakar, M.V., Metten, D., Berciaud, S., Lee, J.-O. and Doudin, B., *Room temperature dry processing of patterned CVD graphene devices*. Carbon, **86** , pp.256–263. 2015.[Mahmood 2015]
- Malard, L.M., Pimenta, M. a., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, **473** (5-6), pp.51–87. 2009.[Malard 2009]
- Martin, M., Dlubak, B. and Weatherup, R., *Sub-nanometer atomic layer deposition for spintronics in magnetic tunnel junctions based on graphene spin-filtering membranes*. ACS ..., (8), pp.7890–7895. 2014.[Martin 2014]
- Martin, M.-B., Dlubak, B., Weatherup, R.S., Piquemal-Banci, M., Yang, H., Blume, R., Schloegl, R., Collin, S., Petroff, F., Hofmann, S., Robertson, J., Anane, a., Fert, a. and Seneor, P., *Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: A single layer is enough*. Applied Physics Letters, **107** (1), p.012408. 2015.[Martin 2015]
- Mattevi, C., Kim, H. and Chhowalla, M., *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, **21** (10), p.3324. 2011.[Mattevi 2011]
- Maultzsch, J., Reich, S. and Thomsen, C., *Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion*. Physical Review B, **70** (15), p.155403. 2004.[Maultzsch 2004]
- McClure, J., *Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect*. Physical Review. 1957.[McClure 1957]
- Meservey, R. and Tedrow, P., *Spin-polarized electron tunneling*. Physics reports, **4** (4). 1994.[Meservey 1994]
- Metten, D., Federspiel, F., Romeo, M. and Berciaud, S., *All-Optical Blister Test of Suspended Graphene Using Micro-Raman Spectroscopy*. Physical Review Applied, **2** (5), p.054008. 2014.[Metten 2014]
- Miller, D., Kubista, K., Rutter, G. and Ruan, M., *Observing the quantization of zero mass carriers in graphene*. Science. 2009.[Miller 2009]
- Mohr, M., Maultzsch, J., Dobardžić, E., Reich, S., Milošević, I., Damnjanović, M., Bosak, a., Krisch, M. and Thomsen, C., *Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering*. Physical Review B, **76** (3), p.035439. 2007.[Mohr 2007]
- Moreau, E., Godey, S., Ferrer, F.J., Vignaud, D., Wallart, X., Avila, J., Asensio, M.C., Bournel, F. and Gallet, J.-J., *Graphene growth by molecular beam epitaxy on the carbon-face of SiC*. Applied Physics Letters, **97** (24), p.241907. 2010.[Moreau 2010]

- Nguyen-Manh, D., Tsymbal, E.Y., Pettifor, D.G., Arcangeli, C., Tank, R., Andersen, O.K. and Pasturel, A., *Spin-Polarized Density of States and Electron Tunnelling from the CO/Al₂O₃ Interface*. MRS Proceedings, **492**, p.319. 2011.[Nguyen-Manh 2011]
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M., *Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001)*. Chemical Physics Letters, **468** (1-3), pp.52–56. 2009.[Norimatsu 2009]
- Novoselov, K.S., Geim, a K., Morozov, S. V, Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I. V, Dubonos, S. V and Firsov, a a, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, **438** (7065), pp.197–200. 2005.[Novoselov 2005]
- Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V. V, Morozov, S. V and Geim, A.K., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the ..., **102** (30), pp.10451–3. 2005.[Novoselov 2005]
- Ohishi, M., Shiraishi, M., Nouchi, R., Nozaki, T., Shinjo, T. and Suzuki, Y., *Spin injection into a graphene thin film at room temperature*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, **46** (25-28). 2007.[Ohishi 2007]
- Ohta, T., Bostwick, A., McChesney, J.L., Seyller, T., Horn, K. and Rotenberg, E., *Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*. Physical Review Letters, **98** (20), p.206802. 2007.[Ohta 2007]
- Orlita, M., Faugeras, C., Plochocka, P., Neugebauer, P., Martinez, G., Maude, D.K., Barra, a.-L., Sprinkle, M., Berger, C., de Heer, W. a. and Potemski, M., *Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene*. Physical Review Letters, **101** (26), p.267601. 2008.[Orlita 2008]
- Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C., Novoselov, K.S., Geim, a K., Ferrari, A.C. and Mauri, F., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*. Nature materials, **6** (3), pp.198–201. 2007.[Pisana 2007]
- Rashba, E.I., *Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **62** (24), pp.267–270. 2000.[Rashba 2000]
- Riedl, C., Coletti, C. and Starke, U., *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*. Journal of Physics D: Applied ..., (0001). 2010.[Riedl 2010]
- Rosei, R., Crescenzi, M. De and Sette, F., *Structure of graphitic carbon on Ni (111): A surface extended-energy-loss fine-structure study*. Physical Review B, **28** (2), pp.1161–1164. 1983.[Rosei 1983]
- Rougemaille, N., N'Diaye, a. T., Coraux, J., Vo-Van, C., Fruchart, O. and Schmid, a. K., *Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene*. Applied Physics Letters, **101** (14), p.142403. 2012.[Rougemaille 2012]
- Saito, R. and Fujita, M., *Electronic structure of chiral graphene tubules*. Applied physics ..., pp.2204–2206. 1992.[Saito 1992]

- Schleicher, F., Halisdemir, U., Lacour, D., Gallart, M., Boukari, S., Schmerber, G., Davesne, V., Panissod, P., Halley, D., Majjad, H., Henry, Y., Leconte, B., Boulard, a, Spor, D., Beyer, N., Kieber, C., Sternitzky, E., Cregut, O., Ziegler, M., et al., *Localized states in advanced dielectrics from the vantage of spin- and symmetry-polarized tunnelling across MgO*. Nature communications, **5** , p.4547. 2014.[Schleicher 2014]
- Schmidt, G., Ferrand, D. and Molenkamp, L., *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor*. Physical Review B. 2000.[Schmidt 2000]
- Shelton, J.C., Patil, H.R. and Blakely, J.M., *Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition*. Surface Science, **43** (2), pp.493–520. 1974.[Shelton 1974]
- Shen, T., Wu, W., Yu, Q., Richter, C. a., Elmquist, R., Newell, D. and Chen, Y.P., *Quantum Hall effect on centimeter scale chemical vapor deposited graphene films*. Applied Physics Letters, **99** (23), p.232110. 2011.[Shen 2011]
- Shukla, A., Kumar, R., Mazher, J. and Balan, A., *Graphene made easy: High quality, large-area samples*. Solid State Communications, **149** (17-18), pp.718–721. 2009.[Shukla 2009]
- Singh, A. and Eom, J., *Negative Magnetoresistance in a Vertical Single-Layer Graphene Spin Valve at Room Temperature*. ACS applied materials & interfaces, **6** (4), pp.2493–6. 2014.[Singh 2014]
- Song, Y.J., Otte, A.F., Kuk, Y., Hu, Y., Torrance, D.B., First, P.N., de Heer, W. a, Min, H., Adam, S., Stiles, M.D., MacDonald, A.H. and Stroscio, J. a, *High-resolution tunnelling spectroscopy of a graphene quartet*. Nature, **467** (7312), pp.185–9. 2010.[Song 2010]
- Sprinkle, M., Siegel, D., Hu, Y., Hicks, J., Tejeda, a., Taleb-Ibrahimi, a., Le Fèvre, P., Bertran, F., Vizzini, S., Enriquez, H., Chiang, S., Soukiassian, P., Berger, C., de Heer, W. a., Lanzara, a. and Conrad, E.H., *First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure*. Physical Review Letters, **103** (22), p.226803. 2009.[Sprinkle 2009]
- Swagten, H.J.M. and Paluskar, P. V., *Magnetic Tunnel Junctions*. , pp.1–7. 1999.[Swagten 1999]
- Tejeda, a, Taleb-Ibrahimi, a, de Heer, W., Berger, C. and Conrad, E.H., *Electronic structure of epitaxial graphene grown on the C-face of SiC and its relation to the structure*. New Journal of Physics, **14** (12), p.125007. 2012.[Tejeda 2012]
- De Teresa, J.M., *Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions*. Science, **286** (5439), pp.507–509. 1999.[De Teresa 1999]
- Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H.T. and van Wees, B.J., *Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature*. Nature, **448** (7153), pp.571–4. 2007.[Tombros 2007]
- Tsymbal, E., *Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions*. Journal of Physics: ..., **109** . 2003.[Tsymbal 2003]

- Unarunotai, S., Murata, Y., Chialvo, C.E., Kim, H., MacLaren, S., Mason, N., Petrov, I. and Rogers, J. a., *Transfer of graphene layers grown on SiC wafers to other substrates and their integration into field effect transistors*. Applied Physics Letters, **95** (20), p.202101. 2009.[Unarunotai 2009]
- Volmer, F., Drögeler, M., Maynicke, E., von den Driesch, N., Boschen, M.L., Güntherodt, G. and Beschoten, B., *Role of MgO barriers for spin and charge transport in Co/MgO/graphene nonlocal spin-valve devices*. Physical Review B, **88** (16), p.161405. 2013.[Volmer 2013]
- Wallace, P., *The band theory of graphite*. Physical Review, **329** . 1947.[Wallace 1947]
- Weatherup, R., Bayer, B. and Blume, R., *On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition*. ..., **13** (10), pp.2544–9. 2012.[Weatherup 2012]
- Weatherup, R.S., Bayer, B.C., Blume, R., Baehitz, C., Kidambi, P.R., Fouquet, M., Wirth, C.T., Schlögl, R. and Hofmann, S., *On the mechanisms of Ni-catalysed graphene chemical vapour deposition*. Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry, **13** (10), pp.2544–9. 2012.[Weatherup 2012]
- Wright, N. and Horsfall, A., *Silicon carbide: The return of an old friend*. Material Matters, **4** , pp.1–5. 2009.[Wright 2009]
- Wu, X., Hu, Y., Ruan, M., Madiomanana, N.K., Hankinson, J., Sprinkle, M., Berger, C. and de Heer, W. a., *Half integer quantum Hall effect in high mobility single layer epitaxial graphene*. Applied Physics Letters, **95** (22), p.223108. 2009.[Wu 2009]
- Xu, L., Wang, L., Huang, W., Li, X. and Xiao, W., *Spin and band-gap engineering in zigzag graphene nanoribbons with methylene group*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **63** , pp.259–263. 2014.[Xu 2014]
- Yan, J., *Raman Spectroscopy of Graphene*. PhD thesis, COLUMBIA UNIVERSITY. 2009.[Yan 2009]
- Yazyev, O. and Pasquarello, A., *Magnetoresistive junctions based on epitaxial graphene and hexagonal boron nitride*. Physical Review B, **80** (3), p.035408. 2009.[Yazyev 2009]
- Yoon, D., Moon, H., Son, Y.-W., Choi, J.S., Park, B.H., Cha, Y.H., Kim, Y.D. and Cheong, H., *Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂ / Si*. Physical Review B, **80** (12), p.125422. 2009.[Yoon 2009]
- Zacharia, R., Ulbricht, H. and Hertel, T., *Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons*. Physical Review B, **69** (15), p.155406. 2004.[Zacharia 2004]
- Zhang, Y., Brar, V.W., Wang, F., Girit, C., Yayon, Y., Panlasigui, M., Zettl, A. and Crommie, M.F., *Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene*. Nature Physics, **4** (8), pp.627–630. 2008.[Zhang 2008]

Chapitre 1 : Production du graphène et caractérisation Raman

Nous détaillerons au travers de ce premier chapitre les moyens actuels de production du graphène ainsi qu'une technique non destructive pour le caractériser; la spectroscopie Raman, largement utilisée au cours de ma thèse.

I. Production du graphène

1. Graphène exfolié

Le graphène et les systèmes graphitiques avaient déjà suscité d'intenses recherches théoriques [McClure 1957; Saito 1992], et c'est en 1962 qu'est rapportée dans la littérature la première synthèse de multicouche de graphène, par Boehm *et al.* [Boehm 1962]. La découverte par Novoselov et Geim de la technique d'exfoliation mécanique du graphène à l'aide de ruban adhésif à partir d'un cristal de graphite, puis son transfert sur un substrat d'oxyde de silicium a ouvert la voie à l'exploration des diverses propriétés du graphène [Geim 2007; K S Novoselov 2005].

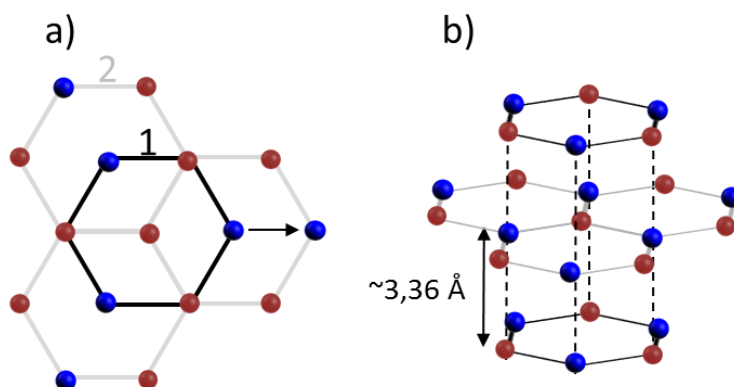


Figure 12 – Schéma de la structure cristallographique du graphite suivant un empilement Bernal AB: a) vue du dessus, b) vue de côté. Chaque couche au sein du graphite est une couche de graphène dont les atomes de carbone forment un sous réseau A (boules rouges) et un sous réseau B (boules bleues).

Le graphite est un empilement Bernal [Bernal 1924] AB (quasiment 100%) de couches de graphène séparées par une distance inter-couche de $3.36 \text{ \AA}$ [Baskin 1955] et maintenues les unes avec les autres par des interactions de type Van der Waals dont l'énergie de liaison est 52 meV [Zacharia 2004]. La structure du graphite est présentée en Figure 12. L'empilement Bernal se traduit par la superposition des atomes du sous réseau A de la couche 1 avec ceux du sous réseau B de la couche 2 comme le montre la Figure 12 b). Le principe de la technique de l'exfoliation mécanique est très simple et ne nécessite que très peu de moyens. On dépose un cristal naturel de graphite (NGS) sur un morceau de ruban adhésif, dans notre cas de la marque scotch 3M, (Figure 13-1), puis on le plie en deux et on le déplie délicatement (Figure 13-2). L'étape suivante consiste à coller de nouveau du ruban adhésif sur celui contenant le NGS (Figure 13-3).

Cette étape est répétée le nombre de fois nécessaire pour obtenir un film transparent de carbone sur le ruban adhésif (Figure 13-4). A partir de là, on transfère les feuillets de carbone du scotch sur un substrat de silicium de 1 cm par 1 cm surmonté d'une couche d'oxyde de silicium de 280 nm. Pour cela on applique le scotch contenant les feuillets de graphène sur la surface de l'oxyde qui a été préalablement nettoyée à l'aide de trois bains successifs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol sous agitations ultrasoniques et séché sous un flux d'azote.

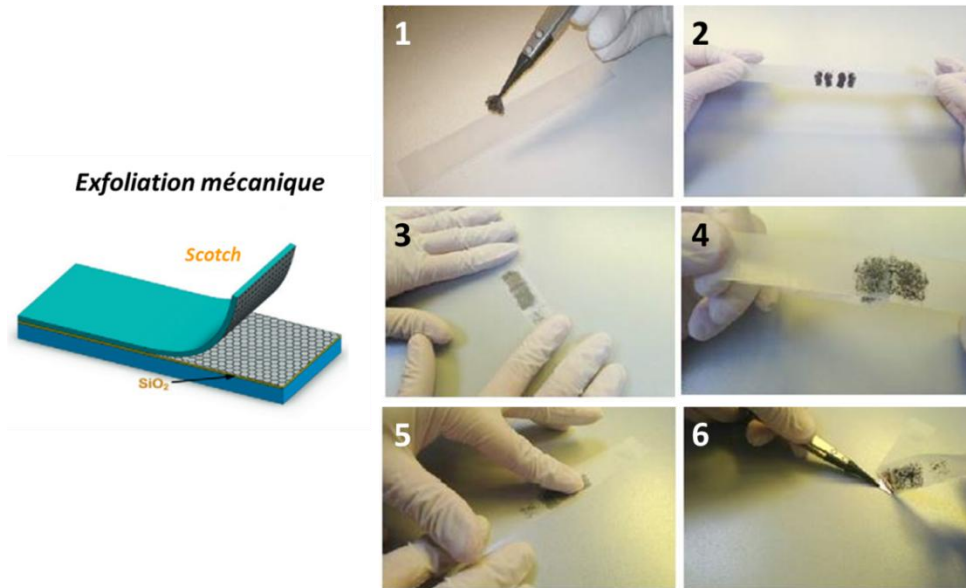


Figure 13 – Cinématique de l'exfoliation de graphène à partir de NGS - Photos prises par Guillaume Froehlicher, démonstration par François Federspiel. Schéma adapté de la référence [Bonaccorso 2012].

On appuie fortement sur le ruban adhésif qui est en contact avec l'oxyde pendant une trentaine de seconde, puis on masse délicatement l'échantillon et ceci dans une seule direction (Figure 13-5). On retire ensuite d'un coup rapide le ruban adhésif de manière verticale par rapport à l'échantillon en maintenant le substrat avec une pince (Figure 13-6). Malgré le fait que le ruban adhésif laisse des résidus de colle à la surface de l'échantillon, cette technique permet de synthétiser des feuillets de graphène micrométriques de très bonne qualité dont les propriétés de transport et particulièrement de transport dépendant en spin ont d'ores et déjà été démontrées [K S Novoselov 2005; Jedema 2001].

D'autre part, ces résidus de colle ne se retrouvent pas sur le graphène, celui-ci étant issu d'une multicouche qui s'est séparée lors du retrait du ruban adhésif du substrat et donc n'ayant pas vu le ruban adhésif comme l'illustre le schéma de gauche de la Figure 13. A l'aide d'un microscope optique on recherche ensuite les mono feuillets de graphène présents à la surface de l'oxyde de silicium.

Le microscope étant asservi en position, il est possible de définir un repère orthogonal dont l'origine est un coin de l'échantillon et dont les axes des abscisses et des ordonnées sont les bords du substrat proches du zéro. On peut ainsi assigner à chaque feuillet des coordonnées (x,y). Cette méthode permet ensuite de repérer facilement les feuillets pour permettre leur caractérisation et la fabrication des dispositifs d'étude.

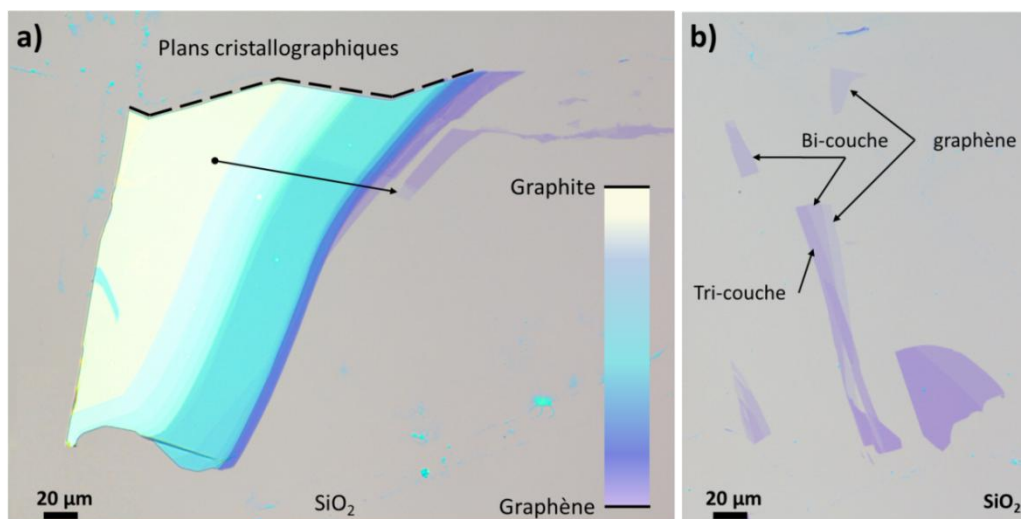


Figure 14 – a) Image optique grossissement 50 d'un « escalier » de graphène: la barre de couleur en insert donne une idée de l'évolution du nombre de couches en fonction de la couleur observée pour une épaisseur d'oxyde de silicium de 280 nm. b) Image optique grossissement 50 de mono-, bi- et tri- couches de graphène isolées.

La Figure 14 a) montre l'image optique d'un escalier de graphène obtenu suite à l'exfoliation mécanique. Le contraste change drastiquement avec le nombre de couches de graphène en présence. Il est possible de trouver sur un échantillon des feuillets de graphène isolés comme l'illustre la Figure 14 b). Toutefois, il est étonnant de pouvoir observer si facilement sous un microscope optique une monocouche atomique de carbone déposée sur SiO_2 (Figure 14), sachant que le graphène présente une opacité optique de l'ordre de 2% dans le domaine des longueurs d'ondes visibles.

Ceci est dû au fait que des interférences apparaissent dans le Fabry-Perot formé par l'oxyde de SiO_2 entre le graphène et le silicium lorsque la lumière émise par la lampe du microscope arrive sur l'échantillon. Ce phénomène a été démontré et analysé par Yoon *et al.* [Yoon 2009] qui ont observé une forte dépendance entre la position et l'intensité des pics Raman caractéristiques du graphène (G et 2D) en fonction de l'épaisseur de l'oxyde de SiO_2 et de la longueur d'onde d'émission du faisceau laser. Dans notre cas, l'épaisseur de 280 nm d'oxyde a été choisie car elle correspond au maximum d'exaltation des pic G et 2D pour un laser de longueur d'onde 532 nm.

2. Graphène sur carbure de silicium

Grâce à la collaboration avec le groupe de Dominique Vignaud et d'Emmanuelle Pichonat de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille, nous avons également travaillé avec du graphène épitaxié (GE) sur carbure de silicium (SiC). Le carbure de silicium ou SiC est un semi-conducteur à gap indirect qui cristallise suivant plus de 250 formes différentes. Cependant, nous ne nous intéresserons ici qu'aux deux principales formes cristallines, qui sont les hexagonales 4H et 6H. La configuration hexagonale 4H (Figure 15 b) présente une maille élémentaire composée de 4 bicouches de Si-C en empilement ABCBA de paramètre de maille $c = 10.053 \text{ \AA}$ (suivant l'axe z [001]) et $a = 3.073 \text{ \AA}$ (dans le plan (001)). La 6H possède quant à elle une maille élémentaire composée de 6 bicouches de Si-C en empilement ABCACBA (Figure 15 b) dont les paramètres de maille sont $c = 15.117 \text{ \AA}$ et $a = 3.086 \text{ \AA}$ [Harris 1995].

Le graphène épitaxié est obtenu par sublimation des atomes de silicium depuis un substrat de SiC [Moreau 2010; Berger 2004; Van Bommel 1975; Forbeaux 1998; Cambaz 2006] à haute température (1280°C) et sous ultravide (10^{-10} mbar). D'autres méthodes permettent d'obtenir du graphène épitaxié sur SiC. On peut citer celle développée par Emtsev *et al.* où le graphène est crû à haute température mais à pression quasi atmosphérique et environnement saturé en argon [Emtsev 2009]. Le groupe de Walt de Heer propose un autre procédé où le graphène est crû par sublimation contrôlée des atomes de silicium qui restent confinés sous forme gazeuse dans l'enceinte de croissance (*confinement controlled sublimation CCS* en anglais). Ce confinement des atomes de silicium sous forme gazeuse permet de maintenir l'équilibre des pressions et donc de contrôler la croissance du graphène [de Heer 2011]. Dans tous les modes de croissance, les atomes de silicium présents à la surface sont dégazés, laissant ainsi la place aux atomes de carbone pour se réorganiser en multicouches de graphène [Norimatsu 2009; Riedl 2010].

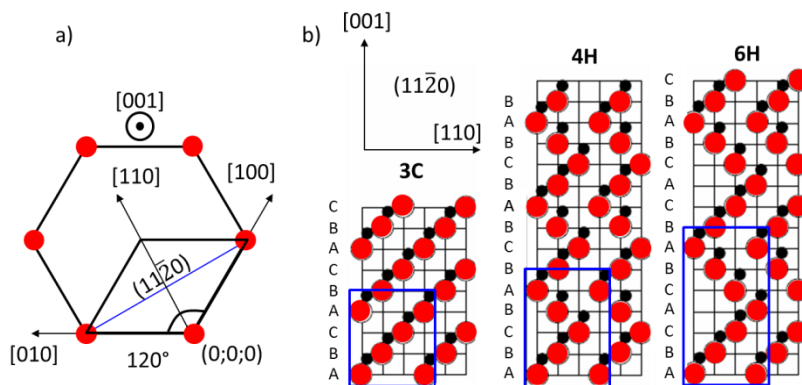


Figure 15 – a) Plan hexagonal définissant la zone d'intérêt, ici le plan (11-20). b) Représentation schématique de l'arrangement des atomes de silicium en rouges (●) et des atomes de carbone en noir (●) dans le plan (11-20) du SiC pour les configurations 3C, 4H et 6H avec la maille élémentaire entourée en bleu. Image adaptée de la référence [Wright 2009].

Cette sublimation a lieu au niveau des deux faces du SiC, la face dite silicium (0001) et la face dite carbone (000 $\bar{1}$) (Figure 15). Cette appellation est liée à la terminaison de la maille élémentaire de configuration 4H et 6H. On remarque (Figure 15b) que la surface (0001) est composée d'atomes de silicium alors que la (000 $\bar{1}$) n'est composée que d'atomes de carbone. Cette distinction est d'importance puisque les deux surfaces graphitisées ne présentent pas les mêmes propriétés du point de vue de la structure et du transport. Les couches de graphène issues de la face Si présentent un empilement Bernal caractéristique du graphite et de ce fait une structure de bande quasi équivalente [Ohta 2007]. Le graphène crû sur la face Si montre des mobilités électroniques très intéressantes, de l'ordre de $1000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [Emtsev 2009]. La face C montre quant à elle un empilement plus erratique qui, à l'origine, avait été écarté à cause de ce désordre suivant l'axe de croissance [Van Bommel 1975].

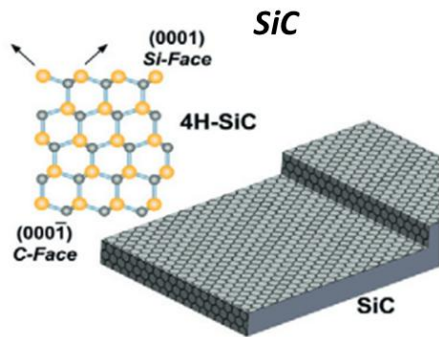


Figure 16 – Schéma adapté de la référence [Bonaccorso 2012]. Schéma de la croissance de graphène par sublimation des atomes de silicium du SiC.

Cependant, de récentes études ont démontré que le graphène crû suivant cette face montre, à cause de cet empilement très particulier, une structure de bandes identique à celle du graphène isolé, même s'il s'agit de la dernière couche de graphène d'un échantillon de 10 couches [Hass 2008; Tejeda 2012; Sprinkle 2009]. Cette propriété plus qu'intéressante pour l'électronique a été récemment nuancée par Leif *et al.* qui ont montré par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES en anglais) que la structure de bande d'un empilement d'au plus cinq couches de graphène épitaxié sur face C est équivalente à celle d'un empilement du même nombre de couches sur la face Si [Johansson 2014]. Dans tous les cas, le graphène épitaxié sur SiC a l'avantage de couvrir l'intégralité de l'échantillon et de présenter des propriétés de transport démontrant sa grande qualité (effet Hall quantique [Miller 2009], effet Hall quantique fractionnaire [Song 2010; Wu 2009] et mobilité supérieure à $250\,000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [Orlita 2008]). D'autre part, il est possible de transférer le graphène SiC sur un substrat de SiO_2 facilitant son intégration dans un dispositif de type transistor [Unarunotai 2009].

3. Graphène obtenu par voie chimique en phase vapeur

a. Principe de la croissance CVD

Le graphène obtenu par voie chimique en phase vapeur ou *CVD* en anglais est cru à l'aide d'un catalyseur métallique (Cu, Ni, Co) [Mattevi 2011; Rougemaille 2012; R. Weatherup 2012]. Ce type de graphène est facilement transférable sur un substrat non conducteur du type SiO_2 , qui permet ensuite sa caractérisation électrique et son utilisation au sein d'un transistor [Li 2009; Kim 2009].

La croissance du graphène par *CVD* (Figure 17) s'opère dans un four à haute température ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) à l'aide d'un gaz précurseur de méthane (CH_4) mélangé à du dihydrogène. Dans notre cas, le graphène a été obtenu sur deux substrats métalliques différents, le nickel et le Cuivre. Dans les deux cas, la croissance *CVD* n'est pas identique. Dans le cas du Cu, les atomes de carbone issus de la décomposition du méthane précipitent à la surface et forment des îlots de graphène qui croissent jusqu'à ce rejoindre. Le facteur limitant dans ce cas est la surface de cuivre. A l'aide de ce métal il est donc possible d'obtenir de larges mono-feuillets de graphène. Bae *et al.* ont fait croître du graphène *CVD* de 44 cm par 88 cm montrant des propriétés reflétant sa bonne qualité comme une mobilité des porteurs de charge de l'ordre $5100\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à température ambiante ainsi qu'une transparence de l'ordre de 90% [Bae 2010].

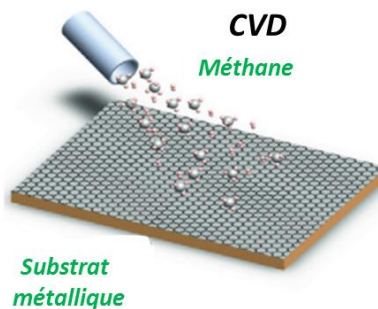


Figure 17 – Schématisation du dépôt de graphène sur un substrat métallique adapté de la référence [Bonaccorso 2012].

Dans le cas de la croissance *CVD* sur nickel, les atomes de carbone sont absorbés par la couche de nickel en phase semi-liquide et s'agrègent pour remonter à la surface du nickel en feuillet de carbone. Cette fois le facteur limitant est la concentration de carbone dans le nickel. A l'inverse du Cuivre, il est difficile d'obtenir un seul mono feuillet de graphène homogène sur la totalité de la surface. On obtient généralement des multifeuillets [R. Weatherup 2012].

Le graphène obtenu sur nickel, une fois transféré sur SiO_2 , montre une transparence de 80% et une mobilité des porteurs de charge de l'ordre de $3700 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Kim 2009]. Dans tous les cas, l'effet hall quantique demi entier a été observé avec l'apparition claire d'états de Landau à basse température, ce qui est un autre marqueur de la bonne qualité du graphène obtenu par CVD [Mahmood 2015; Kim 2009; Bae 2010; Shen 2011].

b. Transfert du graphène vers un oxyde

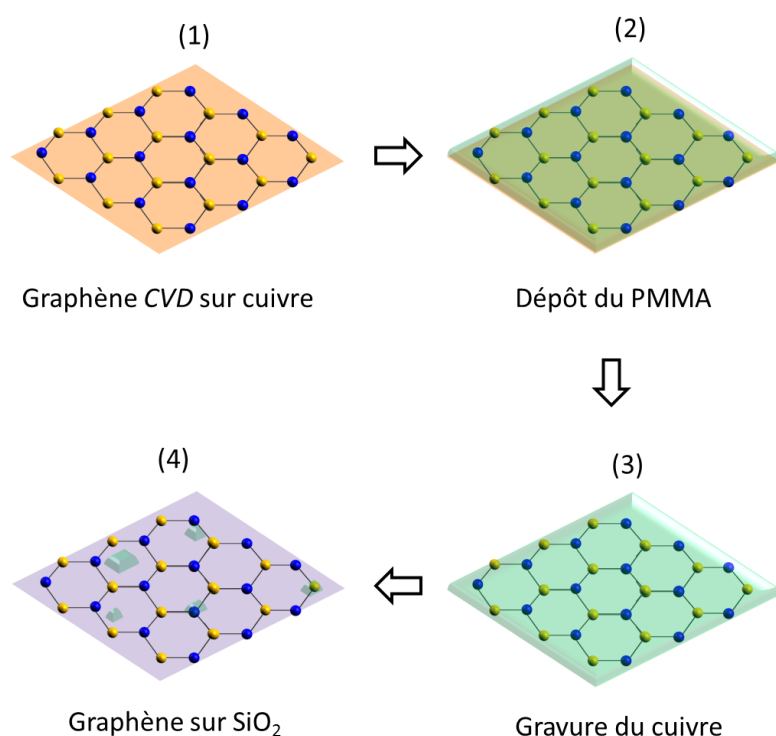


Figure 18 – Schéma du principe de transfert du graphène sur un substrat de SiO_2 à l'aide de PMMA.

Au sein du laboratoire nous avons développé une technique de transfert de graphène obtenu sur Cu sur un substrat de SiO_2 . Pour cela, on dépose à la surface d'un échantillon de graphène sur cuivre (Figure 18 étape 1) une couche continue de PMMA de 200 nm par centrifugation, à 2000 tr/min pendant 30 s [Lee 2010; Levendorf 2009] (Figure 18 étape 2). La structure PMMA/graphène/Cu est ensuite chauffée à l'aide d'une plaque chauffante à 30°C pendant 12h. Cette faible température de recuit permet de limiter les interactions néfastes entre le PMMA et le graphène à l'origine de pollutions résiduelles. La structure PMMA/graphène/Cu est ensuite placée dans un bain qui permet de graver le cuivre sous le graphène. Une fois gravé, le graphène attaché au PMMA flotte à la surface du bain (Figure 18 étape 3).

À l'aide d'une lame optique, le *PMMA*/graphène est transféré dans un bain d'eau déionisée pour y être rincé. Le graphène attaché au *PMMA* est extrait de l'eau en utilisant un substrat de SiO_2 (300 nm)/Si. Le *PMMA* est alors dissout à l'aide d'un bain d'acétone. Le graphène transféré sur SiO_2 est finalement recuit à 300°C sous atmosphère saturée en diazote (N_2) afin d'éliminer les derniers résidus de *PMMA* restant à la surface du graphène [Cheng 2011]. Cependant malgré les étapes de rinçage et de recuit, le graphène présente toujours des résidus de *PMMA* [Ishigami 2007] (Figure 18 étape 4).

4. Autres modes de production du graphène

Au cours de ma thèse, nous nous sommes restreint au graphène exfolié, SiC et CVD. Cependant, d'autres modes de production du graphène ont été développés à ce jour. La Figure 19 présente une liste non exhaustive de ces autres modes de production du graphène.

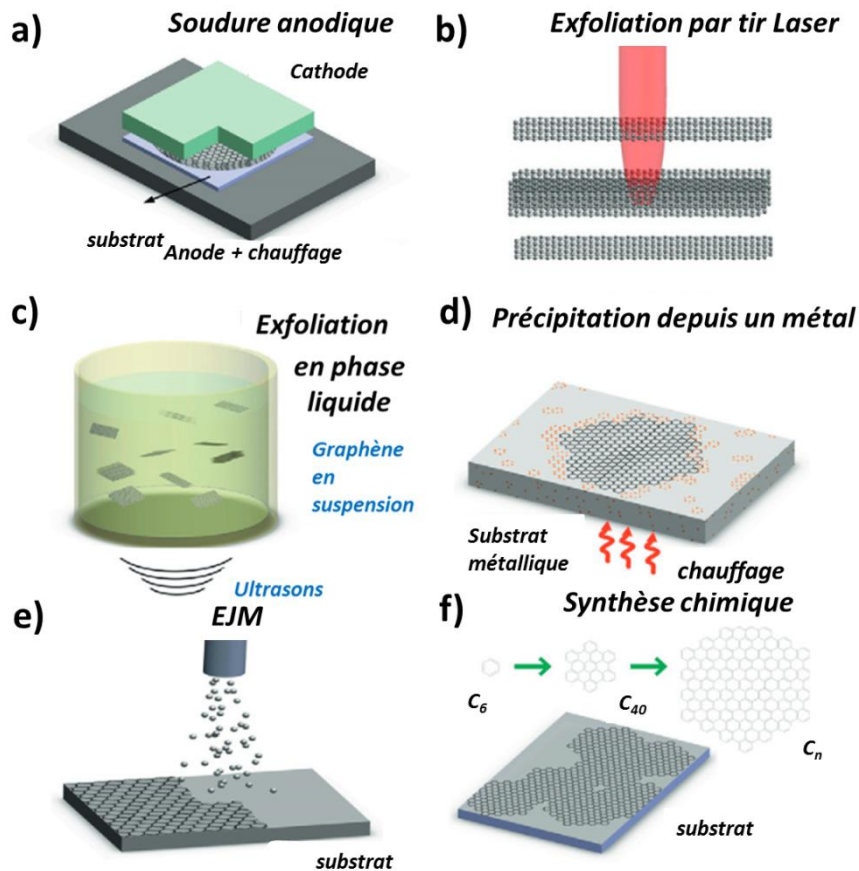


Figure 19 – Schémas de la production du graphène par soudure anodique a), par exfoliation laser b), par exfoliation en phase liquide c), par précipitation depuis un métal d), par épitaxie par jets moléculaire e) et par synthèse chimique f). Tous ces schémas sont adaptés de la référence [Bonaccorso 2012].

Une première méthode consiste à synthétiser du graphène à partir de graphite naturel non pas en l'exfoliant mais en le comprimant entre deux électrodes conductrices où un champ électrique de forte amplitude est appliqué [Shukla 2009] (Figure 19 a). Cette technique nommée soudure anodique (*anodic bonding* en anglais) est une technique largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs à base de silicium pour souder du verre sur le dispositif afin de le protéger de l'humidité et de l'oxydation [Albaugh 1991]. Cette technique a permis d'obtenir des mono-feuillets de graphène de taille millimétrique.

La deuxième technique, présentée en Figure 19 b), concerne l'exfoliation par tir Laser. Elle consiste à tirer à l'aide d'un Laser sur une cible de graphite afin d'éliminer une ou plusieurs couches de graphène [Dhar 2011]. Cette technique permet de contrôler le nombre couches souhaitées en modulant la puissance du Laser.

La technique de l'exfoliation liquide (Figure 19 c) revêt un intérêt non négligeable pour les technologies de fabrication de microcircuit. Le procédé est à nouveau basé sur l'utilisation de graphite naturel. Celui-ci est placé dans un solvant et agité à l'aide de pulses ultrasoniques [Hernandez 2008]. Cette technique permet d'obtenir un solvant plus ou moins concentré en graphène/graphène multicouches qui peut être utilisé comme encre conductrice. Ce type de produit est d'ores et déjà commercialisé par exemple par l'entreprise Vorbek [Ink n.d.]. Le graphène peut ensuite être filtré du solvant en utilisant une centrifugeuse.

Il est également possible d'obtenir des îlots de graphène (Figure 19 d) à partir d'un métal chauffé à haute température. Cette technique proche de la CVD se base sur le fait que certains métaux sont de bons réservoirs de carbone [Shelton 1974], comme par exemple le nickel [Li 2009; R. S. Weatherup 2012]. Dès lors sous l'effet de la chaleur, les atomes de carbone vont migrer du métal soluble vers la surface et s'arranger en graphène.

Cette technique est moins efficace qu'une croissance supportée par un gaz précurseur de type méthane (cas d'une croissance CVD) mais elle permet de créer des îlots carbonés à la surface du métal servant de sites de nucléation au graphène.

Il est également possible d'utiliser l'épitaxie par jets moléculaires pour faire croître du graphène à partir d'une source carbonée (Figure 19 e). Jusqu'à présent cette technique était utilisée pour faire croître des films de graphite sur des métaux comme le nickel [Garcia 2010] ou sur des oxydes comme du MgO [Jerng 2012]. Les points négatifs de cette méthode sont l'impossibilité de contrôler le nombre de couches de graphène produites ainsi que la faible qualité de celui-ci [Garcia 2010].

De plus, les mobilités observées sont 4 ordres de grandeur plus faibles que celles mesurées aujourd'hui dans du graphène CVD.

Enfin, la croissance du graphène peut se faire en combinant différentes molécules via des réactions chimiques sur un substrat donné [Cai 2010]. Cette technique permet de contrôler l'assemblage du graphène à l'échelle de l'atome de carbone et ainsi de moduler la taille et la forme du morceau de graphène souhaitée. Ce procédé est largement utilisé pour créer des rubans nanométriques de graphène possédant un gap dans la structure de bande dont l'énergie est modulée par l'arrangement atomique aux bords des rubans ainsi que par la largeur de celui-ci [Chen 2013; Xu 2014].

II. Spectroscopie Raman

Une manière simple et non destructive de caractériser notre graphène est d'utiliser la technique désormais bien connue de la spectroscopie Raman qui permet d'étudier les modes de vibrations d'un matériau et ainsi de remonter à ses propriétés intrinsèques [Ferrari 2013; Malard 2009; Yan 2009]. Cette technique met en œuvre des processus de relaxation non élastiques au sein du matériau en activant ses propriétés vibrationnelles : une émission laser calibrée à une certaine longueur d'onde (*i.e.* à une certaine énergie selon la relation de Planck $E = \hbar\omega$) est focalisée sur le graphène. Grâce à l'énergie incidente, une paire électron-trou se crée puis se désexcite en une lumière réémise qui est collectée par un spectromètre. Au cours du processus Raman, une partie de l'énergie incidente est perdue au profit de la création d'une onde vibrationnelle, un phonon. En collectant la lumière réémise on peut alors en déduire le décalage énergétique dit décalage Raman, ou *Raman shift* en anglais, qui s'écrit comme suit : $\Delta = E_i - E_c = \hbar\omega_{ph}$, où ω_{ph} représente la fréquence du phonon créé, E_i l'énergie du faisceau incident et E_c l'énergie du faisceau réémis. Couramment, ce décalage Raman est exprimé en cm^{-1} . La conservation du moment impose que la somme des impulsions mise jeu dans le processus Raman est nulle. Cette règle de sélection est la règle de base pour les processus Raman dans le graphène.

Comme vu précédemment dans la description cristallographique du graphène, celui-ci possède deux atomes par maille, comme schématisé Figure 20 a). L'atome de carbone présente six modes de vibration : trois acoustiques notés A et trois optiques notés O. Parmi ces modes de vibration on distingue : deux longitudinaux dans le plan noté LA et LO, deux transverses dans le plan TA et TO et deux transverses perpendiculaires au plan ZA et ZO (Figure 20 a).

De nombreuses études théoriques, à la fois analytiques et numériques, ont été menées pour reproduire la relation de dispersion des phonons dans le graphène.

Le modèle le plus simple consiste à traiter les interactions interatomiques du réseau cristallin comme des ressorts de raideur constante $\sim 50 \text{ e.V.}\text{\AA}^{-2}$ [KS S Novoselov 2005]. La validité de ce modèle dépend beaucoup du nombre de plus proches voisins considérés. M. Mohr *et al.* [Mohr 2007] ont montré qu'en allant jusqu'au cinquième plus proches voisins, l'accord avec les résultats expérimentaux est excellent, hormis autour du point K et dans une moindre mesure du point Γ , où l'on observe des anomalies dites de Kohn [Lazzeri 2006]. Ce désaccord est prévisible puisque ce modèle ne prend pas en considération les électrons et donc l'interaction due au couplage électron-phonon au point K. Or cette interaction ne peut être négligée. En tenant compte de ce couplage, Lazzeri *et al.* [Lazzeri 2006] ont obtenu un meilleur accord avec les mesures expérimentales en utilisant des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT* en anglais). La relation de dispersion des phonons obtenue par *DFT* suivant le chemin Γ -M-K- Γ de la PZB du graphène est présentée Figure 20 b).

À l'aide d'un laser d'émission 532 nm (*i.e.* 2.33e.V), de puissance calibrée à 1 mW et de taille de spot de l'ordre de 0.6 μm (celui-ci étant limité par la diffraction), nous avons recueilli, en utilisant un spectromètre, la réponse Raman d'un morceau de graphène obtenu par exfoliation mécanique. Le spectre Raman du graphène se compose de plusieurs pics aisément identifiables.

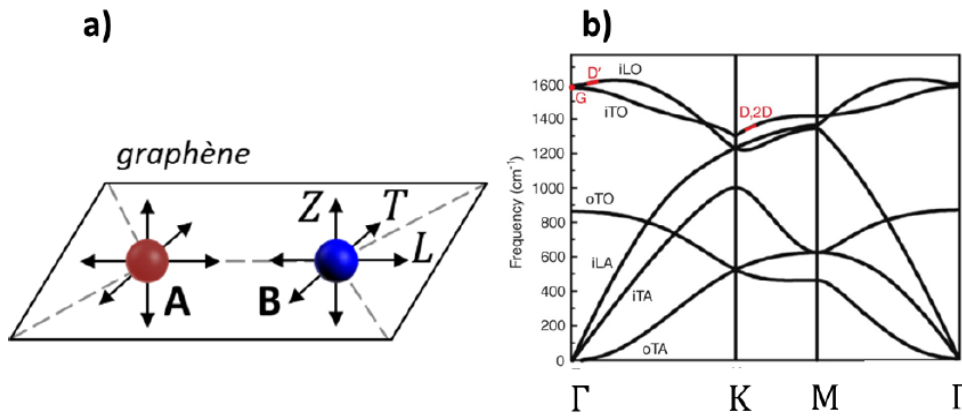


Figure 20 – a) Déplacement atomique des atomes du sous réseau A et B des atomes de carbone selon l'axe Z hors du plan, T transverse et L longitudinal b) Relation de dispersion des phonons selon le chemin Γ -M-K- Γ . Image tirée de [Beams 2015].

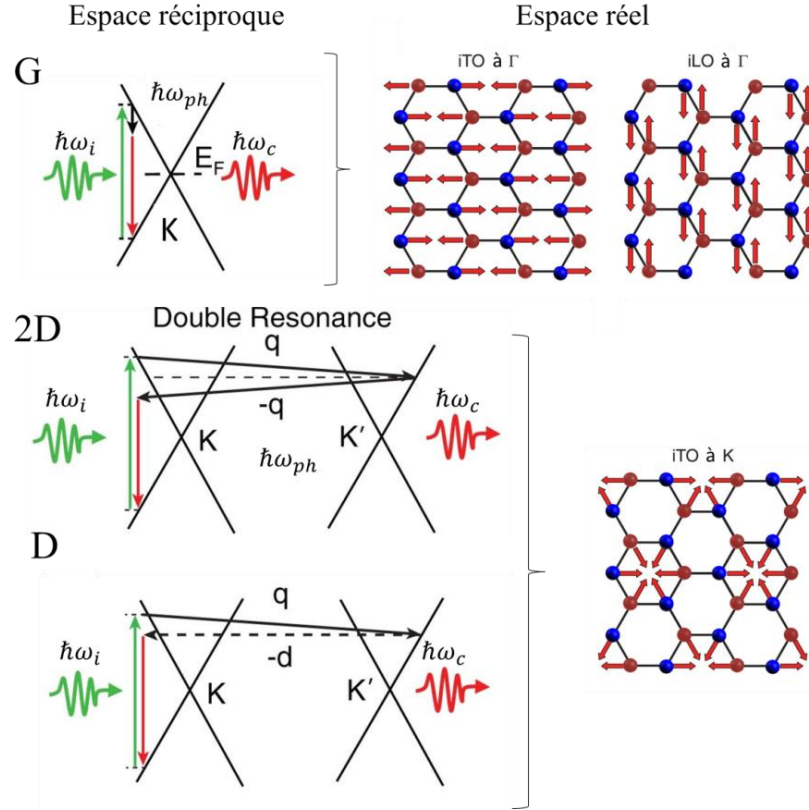
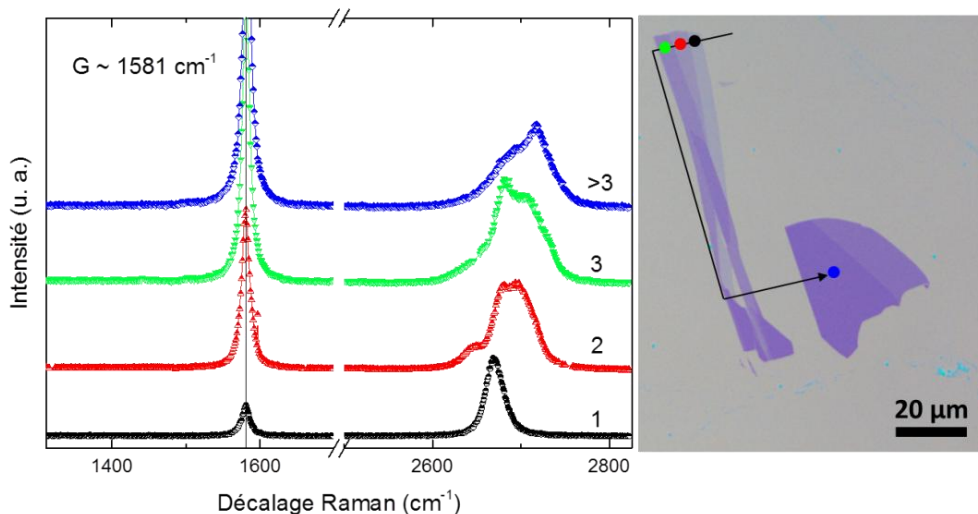


Figure 21 – Schémas des processus Raman actifs dans le graphène à l'origine des pics observables G, 2D et D sur un spectre Raman. Gauche : dans l'espace réciproque, Droite : dans l'espace réel. Image tirée de [Beams 2015].

Commençons par le pic dénommé G, localisé autour de 1581 cm^{-1} [Malard 2009]. Il est associé aux phonons optiques dégénérés, iLO et iTO au point Γ de la PZB du graphène, Figure 21 b). Un autre phonon optique vers 880 cm^{-1} , oTO, est présent au point Γ , mais n'est pas actif du point de vue de l'émission Raman [Malard 2009]. Les modes de vibration entraînés par la création des phonons iLO ou iTO génèrent dans l'espace réel le mouvement des atomes du réseau A en opposition de phase par rapport à ceux du réseau B (Figure 21), modes de vibration pour le pic G). Ce phonon est non résonant, passant par un état virtuel au point K de la PZB du graphène où se localisent les électrons au niveau de Fermi. Cet état virtuel est symbolisé par les pointillés au niveau de la structure de bande du graphène au point K présenté dans la Figure 21 gauche, pic G.

Un autre pic très intense et caractéristique du graphène apparaît à plus haute énergie, nommé pic 2D, vers 2680 cm^{-1} . Il correspond au processus impliquant la création de deux phonons de la branche iTO, de vecteurs d'onde opposés (conservation de l'impulsion totale). Ils sont issus de la désexcitation des deux états réels au point K et K' de la PZB du graphène.

Ce processus est double résonant [Maultzsch 2004]. Un photon incident excite un premier électron en paire électron-trou. Intervient alors un processus bien connu dans le graphène [Zhang 2008], l'ouverture d'un canal de transport électron-phonon au point K: l'électron excité est diffusé de manière inélastique par un phonon au point K' portant alors un vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{k}_{ph}$. L'électron est rétrodiffusé inélastiquement via un autre phonon de même énergie mais de vecteur d'onde opposé $-\vec{k}_{ph}$ vers un état virtuel au point K. Là, l'électron se désexcite en recombinant la paire électron-trou et en ayant perdu au cours du processus deux fois l'énergie d'un phonon. Ce phénomène est identique et fonctionne de la même manière pour les trous. Il est schématisé en Figure 21. Ce processus étant sensible à la structure de bande, il est de ce fait sensible au nombre de couches de graphène stimulées lors de l'émission laser.



La structure du pic 2D varie donc en fonction du nombre de couche de graphène. Il est facile de déterminer le nombre de couches de graphène à partir du spectre Raman, et ce jusqu'à 3 couches [Malard 2009]. Au-delà, la structure de bande devient similaire jusqu'à atteindre l'état graphitique. La Figure 22 montre l'évolution de la structure du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène stimulées. On remarque que la position du pic G n'évolue pas avec le nombre de couches de graphène et se maintient à 1581 cm^{-1} alors que celle du pic 2D a tendance à se déplacer vers les plus hautes énergies quand le nombre de couches de graphène augmente.

Il est par ailleurs possible de quantifier avec plus de précision le nombre de couches de graphène dans un échantillon en observant l'évolution des pics N (autour du pic G) attribués au mode de vibration entre les couches de graphène [Ferrari 2013].

Enfin, un dernier pic d'intérêt est observable sur le spectre Raman du graphène vers 1350 cm^{-1} . Il s'agit du pic D. Comme pour le pic 2D, il provient de la création d'une paire électron-trou au niveau du point K de la PZB du graphène suite à l'excitation lumineuse et à la diffusion de l'électron (ou du trou) à l'aide d'un phonon de la branche iTO vers le point K'. Cependant, la présence d'un défaut en K' impose la rétrodiffusion élastique de l'électron vers le point K. On constate que pour l'échantillon observé en Figure 22, le pic caractéristique des défauts est inexistant, validant de ce fait la bonne qualité de notre échantillon. Il est également possible de déterminer de manière précise la distance inter-défauts L_D qui le caractérise à partir du spectre Raman du graphène [Cançado 2011; Lucchese 2010], et en utilisant la relation :

$$\frac{I_D}{I_G}(L_D) = L_a E_L^{-4} \frac{r_a - r_s}{r_a - 2r_s} \left(\exp\left(\frac{-\pi r_s^2}{L_D^2}\right) - \exp\left(\frac{-\pi(r_a^2 - r_s^2)}{L_D^2}\right) \right)$$

avec $L_a = 160 \pm 48 \text{ nm}$, la taille de la cristallite de graphène (domaine où le graphène possède la même structure monocristalline) [Cançado 2006], I_D l'intensité du pic D, I_G l'intensité du pic G, E_L l'énergie du laser utilisée pour la spectroscopie Raman, ici égale à 2.33 e.V (532 nm), r_s le rayon définit par le défaut structurel dans le graphène, ici égal à 1 nm [Lucchese 2010] et r_a le rayon d'influence autour du défaut où les phénomènes de diffusion des phonons liés au pic D apparaissent, ici égal à 3.1 nm [Lucchese 2010]. La Figure 23 montre la courbe simulée à partir de la fonction $I_D/I_G(L_D)$. Elle présente un pic prononcé pour les faibles distances inter-défauts, directement relié aux hauts degrés de défauts au sein du graphène, et décroît exponentiellement avec la distance inter-défauts.

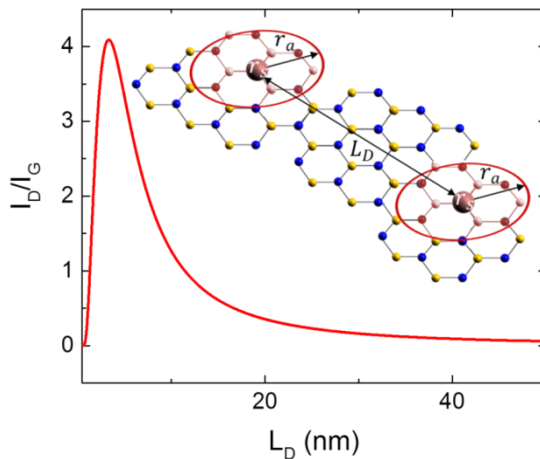


Figure 23 – Rapport de l'intensité du pic D avec celle du pic G du graphène en fonction de la distance inter-défauts L_D . En insert, le schéma d'une partie de graphène présentant deux défauts distants de L_D , de rayons d'influence r_a et localisé en r_s .

À l'aide de la position et de l'intensité du pic G et du pic 2D, il est possible de connaître l'état de contrainte et de dopage dans le graphène. D'autre part, les travaux menés à l'Institut par Guillaume Froehlicher [Froehlicher 2015] ont pu vérifier la corrélation existante entre la position du pic G, l'intensité du pic 2D, celle du pic G et le niveau de dopage dans le graphène prédit par les calculs théoriques de Lazzeri *et al.* [Lazzeri 2006]. De plus, les travaux expérimentaux réalisés par Lee *et al.* [Lee 2012] ont montré expérimentalement la relation entre le niveau de dopage et la contrainte dans le graphène exfolié sur SiO₂. En réalisant une carte Raman d'un feuillet de graphène, *i.e.* en prenant un spectre Raman à une position donnée, en se déplaçant vers une seconde position pour prendre un second spectre et en répétant cette opération jusqu'à ce que l'intégralité du feuillet ait été cartographiée, on peut extraire des paramètres d'intérêt pour chaque spectre. Ces paramètres peuvent être la position, la largeur à mi-hauteur des pic G et 2D. On obtient ainsi une cartographie précise de l'état de dopage dans le graphène mais également de la répartition des contraintes.

En traçant sur un graphique la dépendance de la position du pic 2D (ordonnée) avec celle du pic G (abscisse), on obtient pour l'ensemble des spectres mesurés, un nuage de points plus ou moins ordonné. Dès lors il est possible de définir un nouveau repère au sein du graphène prenant comme origine le point de coordonnées ($\omega_G \sim 1581 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{2D} \sim 2676 \text{ cm}^{-1}$) correspondant au graphène non dopé, non contraint [Lee 2012]. On choisit le dopage comme axe des abscisses et la contrainte comme axe des ordonnées. Le calcul du repère contrainte –dopage est détaillé en Annexe 2.

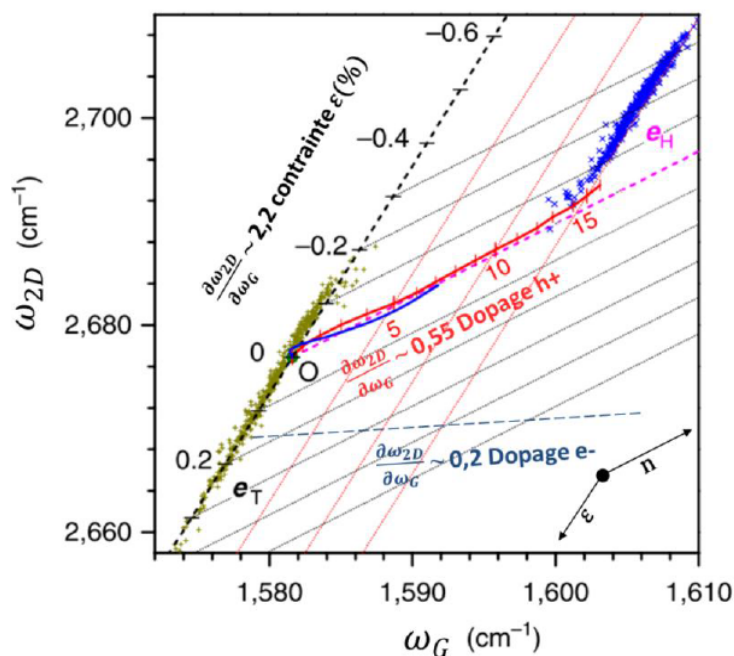


Figure 24 – Image adaptée de la référence [Lee 2012]. Evolution de la position du pic 2D, ω_{2D} en fonction de la position du pic G, ω_G . Chaque point correspond à un spectre Raman collecté à une position donnée du graphène d'où sont extraites les positions des pic 2D et G. Chaque spectre Raman a été mesuré à l'aide d'un laser 514.5 nm de taille de spot 0.5 μm et de puissance 1.5 mW. Les points verts correspondent aux spectres Raman collectés sur un échantillon de graphène exfolié sur SiO₂. L'échantillon est ensuite dopé en utilisant un polymère électrolytique et les spectres Raman sont à nouveau collectés (point bleus).

Il a été montré que le coefficient directeur correspondant à l'axe des contraintes uniaxiales est égal à 2,2 [Lee 2012; Metten 2014], celui du dopage par des trous à 0,55 et 0,2 pour les électrons [Froehlicher 2015]. La Figure 24 montre le tracé des points expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman sur un échantillon de graphène exfolié.

Pour illustrer la description de la spectroscopie Raman, nous avons collecté un spectre au bord du feuillet de graphène sur un échantillon préparé par exfoliation mécanique à partir d'une source de graphite naturel. On remarque trois pics prononcés, ceux décrits précédemment, les pics D, G et 2D. À l'aide d'une fonction de Lorentz, nous avons pu extraire les paramètres des pics G et D. Le pic 2D est extrait à l'aide d'une courbe de Lorentz à la puissance 3/2 [Basko 2008; Berciaud 2013]. Le pic G se situe à $1582 \pm 0,08 \text{ cm}^{-1}$, de largeur à mi-hauteur de $13 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ et le pic 2D se situe à $2676 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $27 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$. Ils correspondent à un graphène quasiment non dopé [Froehlicher 2015]. Faire la mesure au bord de l'échantillon provoque l'apparition du pic D. À cet endroit, la maille de graphène n'est pas complète, ce qui introduit des défauts d'ordre cristallographiques et donc ce pic. Le rapport I_D/I_G est de 0,7, ce qui correspond à une distance inter-défauts de l'ordre de 14 nm caractéristique des défauts au bord du graphène [Beams 2015].

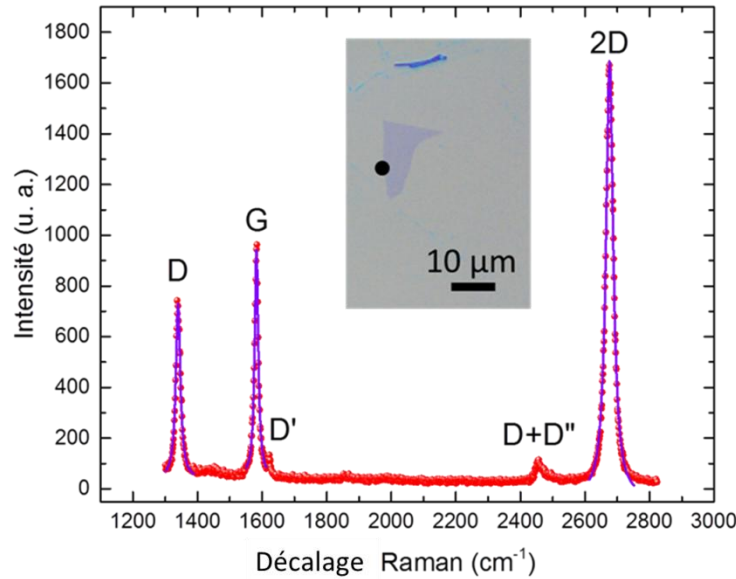


Figure 25 – Spectre Raman collecté sur un échantillon de graphène exfolié (au niveau du point noir (●) sur l'image optique du feuillet en insert) à l'aide d'un laser de 532 nm, de puissance 1mW et de taille de spot $\sim 0.6 \mu\text{m}$. Les points rouges représentent les données expérimentales et les courbes violettes représentent l'ajustement à l'aide d'une fonction de Lorentz des pics D, G et d'une Lorentzienne à la puissance 3/2 pour le pic 2D.

III. Conclusions

Dans cette partie nous nous sommes attachés à présenter les propriétés électroniques du graphène et ses modes de production. Le graphène en tant que gaz bidimensionnel d'électrons relativistes a déjà montré des propriétés intéressantes pour l'électronique. Les mobilités de conduction observées et son caractère transparent à la lumière en font un candidat tout désigné pour les dispositifs d'optoélectronique. Toutefois, le caractère singulier des électrons de pouvoir conserver sur de longues distances une information telle que leur spin et le fait qu'il puisse jouer le rôle de filtre de spin lorsqu'il est intercalé entre deux électrodes ferromagnétiques permet d'entrevoir de nouvelles possibilités pour l'électronique de spin.

Nous avons mis en évidence que le graphène représentait une alternative au transport latéral lorsqu'il est utilisé dans des dispositifs verticaux. Il peut jouer le double rôle de barrière tunnel ainsi que filtre de spin. À travers les travaux théoriques et expérimentaux déjà réalisés, nous avons vu que l'interaction du graphène avec son environnement proche, dans le cas étudié une électrode ferromagnétique de nickel, semble influencer de manière significative le transport des électrons à travers un tel système. Grâce à nos dispositifs, nous verrons que l'hybridation des interfaces pour le transport dépendant en spin représente l'une des clés pour comprendre les phénomènes de filtrage en spin qui peuvent apparaître aux interfaces graphène/ferro. Ces résultats seront développés dans le chapitre 5.

Étant donné que le contrôle des interfaces est primordial dans cette étude, nous verrons dans le chapitre suivant de quelle manière croît notre barrière de MgO sur graphène et quels impacts un tel dépôt a sur le graphène lui-même.

Bibliographie chapitre 1

- Albaugh, K.B., *Electrode Phenomena during Anodic Bonding of Silicon to Sodium Borosilicate Glass*. Journal of The Electrochemical Society, **138** (10), p.3089. 1991.[Albaugh 1991]
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H.R., Song, Y. Il, Kim, Y.-J., Kim, K.S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H. and Iijima, S., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature nanotechnology, **5** (8), pp.574–8. 2010.[Bae 2010]
- Baskin, Y. and Meyer, L., *Lattice constants of graphite at low temperatures*. Physical Review, **253** (1951), p.1953. 1955.[Baskin 1955]
- Basko, D.M., *Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (12). 2008.[Basko 2008]
- Beams, R., Gustavo Cançado, L. and Novotny, L., *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, **27** (8), p.083002. 2015.[Beams 2015]
- Berciaud, S., Li, X., Htoon, H., Brus, L.E., Doorn, S.K. and Heinz, T.F., *Intrinsic Line Shape of the Raman 2D-Mode in Freestanding Graphene Monolayers*. Nano letters, **13** (8), pp.3517–23. 2013.[Berciaud 2013]
- Berger, C., Song, Z., Li, T. and Li, X., *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*. The Journal of ..., pp.19912–19916. 2004.[Berger 2004]
- Bernal, J., *The structure of graphite*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1924.[Bernal 1924]
- Boehm, H.P., Clauss, A., Fischer, G. and Hofmann, U., *Dünnste kohlenstoff-folien*. Zeitschrift Für Naturforschung ..., pp.1–6. 1962.[Boehm 1962]
- Van Bommel, A.J., Crombeen, J.E. and Van Tooren, A., *LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface*. Surface Science, **48** (2), pp.463–472. 1975.[Van Bommel 1975]
- Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L. and Ferrari, A.C., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials Today, **15** (12), pp.564–589. 2012.[Bonaccorso 2012]
- Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Muoth, M., Seitsonen, A.P., Saleh, M., Feng, X., Müllen, K. and Fasel, R., *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*. Nature, **466** (7305), pp.470–473. 2010.[Cai 2010]

- Cambaz, Z.G., Yushin, G.N., Gogotsi, Y., Vyshnyakova, K.L. and Pereselenstseva, L.N., *Formation of Carbide-Derived Carbon on beta-Silicon Carbide Whiskers*. Journal of the American Ceramic Society, **89** (2), pp.509–514. 2006.[Cambaz 2006]
- Cançado, L., Jorio, A. and Ferreira, E., *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano ..., pp.3190–3196. 2011.[Cançado 2011]
- Cançado, L.G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. a., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L.N., Magalhães-Paniago, R. and Pimenta, M. a., *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters, **88** (16), p.163106. 2006.[Cançado 2006]
- Chen, Y.C., De Oteyza, D.G., Pedramrazi, Z., Chen, C., Fischer, F.R. and Crommie, M.F., *Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors*. ACS Nano, **7** (7), pp.6123–6128. 2013.[Chen 2013]
- Cheng, Z., Zhou, Q., Wang, C., Li, Q. and Fang, Y., *Toward intrinsic graphene surfaces: a systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO₂-supported graphene devices*. Nano letters, pp.767–771. 2011.[Cheng 2011]
- Dhar, S., Barman, a. R., Ni, G.X., Wang, X., Xu, X.F., Zheng, Y., Tripathy, S., Ariando, Rusydi, a., Loh, K.P., Rubhausen, M., Neto, a. H.C., Zyilmaz, B. and Venkatesan, T., *A new route to graphene layers by selective laser ablation*. AIP Advances, **1** (2), pp.1–8. 2011.[Dhar 2011]
- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S. a, Röhr, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B. and Seyller, T., *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nature materials, **8** (3), pp.203–7. 2009.[Emtsev 2009]
- Ferrari, A.C. and Basko, D.M., *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature nanotechnology, **8** (4), pp.235–46. 2013.[Ferrari 2013]
- Forbeaux, I., Themlin, J. and Debever, J., *Heteroepitaxial graphite on 6 H– SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure*. Physical Review B, **58** (24), pp.396–406. 1998.[Forbeaux 1998]
- Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering*. Physical Review B, **91** (20), p.205413. 2015.[Froehlicher 2015]
- Garcia, J.M., He, R., Jiang, M.P., Yan, J., Pinczuk, A., Zuev, Y.M., Kim, K.S., Kim, P., Baldwin, K., West, K.W. and Pfeiffer, L.N., *Multilayer graphene films grown by molecular beam deposition*. Solid State Communications, **150** (17-18), pp.809–811. 2010.[Garcia 2010]
- Geim, A. and Novoselov, K., *The rise of graphene*. Nature materials, pp.183–191. 2007.[Geim 2007]
- Harris, G., *Properties of silicon carbide*, 1995.[Harris 1995]

- Hass, J., Varchon, F., Millán-Otoya, J.E., Sprinkle, M., Sharma, N., de Heer, W. a., Berger, C., First, P.N., Magaud, L. and Conrad, E.H., *Why Multilayer Graphene on 4H – SiC (0001⁻) Behaves Like a Single Sheet of Graphene*. Physical Review Letters, **100** (12), p.125504. 2008.[Hass 2008]
- De Heer, W. a, Berger, C., Ruan, M., Sprinkle, M., Li, X., Hu, Y., Zhang, B., Hankinson, J. and Conrad, E., *Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **108** (41), pp.16900–5. 2011.[de Heer 2011]
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J.N., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature nanotechnology, **3** (9), pp.563–568. 2008.[Hernandez 2008]
- Ink, V., *No Title*. [Ink]
- Ishigami, M., Chen, J.H., Cullen, W.G. and Fuhrer, M.S., *Atomic Structure of Graphene on SiO₂*. 2007.[Ishigami 2007]
- Jedema, F.J., Filip, a T. and van Wees, B.J., *Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve*. Nature, **410** (6826), pp.345–8. 2001.[Jedema 2001]
- Jerng, S., Lee, J., Yu, D. and Kim, Y., *Graphitic Carbon Growth on MgO (100) by Molecular Beam Epitaxy*. The Journal of ..., (100), pp.6–11. 2012.[Jerng 2012]
- Johansson, L.I., Armiento, R., Avila, J., Xia, C., Lorcy, S., Abrikosov, I. a, Asensio, M.C. and Virojanadara, C., *Multiple π -bands and Bernal stacking of multilayer graphene on C-face SiC, revealed by nano-Angle Resolved Photoemission*. Scientific reports, **4**, p.4157. 2014.[Johansson 2014]
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B.H., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, **457** (7230), pp.706–10. 2009.[Kim 2009]
- Lazzeri, M. and Mauri, F., *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*. Physical Review Letters, **97** (26), p.266407. 2006.[Lazzeri 2006]
- Lee, J.E., Ahn, G., Shim, J., Lee, Y.S. and Ryu, S., *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nature communications, **3** (May), p.1024. 2012.[Lee 2012]
- Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., Zhu, S.-E., Sim, S.H., Song, Y. Il, Hong, B.H. and Ahn, J.-H., *Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films*. Nano letters, **10** (2), pp.490–3. 2010.[Lee 2010]
- Levendorf, M.P., Ruiz-vargas, C.S., Garg, S. and Park, J., *Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors*. , (1), pp.1–5. 2009.[Levendorf 2009]

- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science (New York, N.Y.), **324** (5932), pp.1312–4. 2009.[Li 2009]
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M. and Han, B., *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*. Nano 2009.[Li 2009]
- Lucchese, M.M., Stavale, F., Ferreira, E.H.M., Vilani, C., Moutinho, M.V.O., Capaz, R.B., Achete, C. a. and Jorio, a., *Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene*. Carbon, **48** (5), pp.1592–1597. 2010.[Lucchese 2010]
- Mahmood, A., Yang, C.-S., Dayen, J.-F., Park, S., Kamalakar, M.V., Metten, D., Berciaud, S., Lee, J.-O. and Doudin, B., *Room temperature dry processing of patterned CVD graphene devices*. Carbon, **86** , pp.256–263. 2015.[Mahmood 2015]
- Malard, L.M., Pimenta, M. a., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, **473** (5-6), pp.51–87. 2009.[Malard 2009]
- Mattevi, C., Kim, H. and Chhowalla, M., *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, **21** (10), p.3324. 2011.[Mattevi 2011]
- Maultzsch, J., Reich, S. and Thomsen, C., *Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion*. Physical Review B, **70** (15), p.155403. 2004.[Maultzsch 2004]
- McClure, J., *Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect*. Physical Review. 1957.[McClure 1957]
- Metten, D., Federspiel, F., Romeo, M. and Berciaud, S., *All-Optical Blister Test of Suspended Graphene Using Micro-Raman Spectroscopy*. Physical Review Applied, **2** (5), p.054008. 2014.[Metten 2014]
- Miller, D., Kubista, K., Rutter, G. and Ruan, M., *Observing the quantization of zero mass carriers in graphene*. Science. 2009.[Miller 2009]
- Mohr, M., Maultzsch, J., Dobardžić, E., Reich, S., Milošević, I., Damnjanović, M., Bosak, a., Krisch, M. and Thomsen, C., *Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering*. Physical Review B, **76** (3), p.035439. 2007.[Mohr 2007]
- Moreau, E., Godey, S., Ferrer, F.J., Vignaud, D., Wallart, X., Avila, J., Asensio, M.C., Bournel, F. and Gallet, J.-J., *Graphene growth by molecular beam epitaxy on the carbon-face of SiC*. Applied Physics Letters, **97** (24), p.241907. 2010.[Moreau 2010]
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M., *Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001)*. Chemical Physics Letters, **468** (1-3), pp.52–56. 2009.[Norimatsu 2009]
- Novoselov, K.S., Geim, a K., Morozov, S. V, Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I. V, Dubonos, S. V and Firsov, a a, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, **438** (7065), pp.197–200. 2005.[Novoselov 2005]

- Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V. V, Morozov, S. V and Geim, A.K., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the ..., **102** (30), pp.10451–3. 2005.[Novoselov 2005]
- Ohta, T., Bostwick, A., McChesney, J.L., Seyller, T., Horn, K. and Rotenberg, E., *Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*. Physical Review Letters, **98** (20), p.206802. 2007.[Ohta 2007]
- Orlita, M., Faugeras, C., Plochocka, P., Neugebauer, P., Martinez, G., Maude, D.K., Barra, a.-L., Sprinkle, M., Berger, C., de Heer, W. a. and Potemski, M., *Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene*. Physical Review Letters, **101** (26), p.267601. 2008.[Orlita 2008]
- Riedl, C., Coletti, C. and Starke, U., *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC (0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*. Journal of Physics D: Applied ..., (0001). 2010.[Riedl 2010]
- Rougemaille, N., N'Diaye, a. T., Coraux, J., Vo-Van, C., Fruchart, O. and Schmid, a. K., *Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene*. Applied Physics Letters, **101** (14), p.142403. 2012.[Rougemaille 2012]
- Saito, R. and Fujita, M., *Electronic structure of chiral graphene tubules*. Applied physics ..., pp.2204–2206. 1992.[Saito 1992]
- Shelton, J.C., Patil, H.R. and Blakely, J.M., *Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition*. Surface Science, **43** (2), pp.493–520. 1974.[Shelton 1974]
- Shen, T., Wu, W., Yu, Q., Richter, C. a., Elmquist, R., Newell, D. and Chen, Y.P., *Quantum Hall effect on centimeter scale chemical vapor deposited graphene films*. Applied Physics Letters, **99** (23), p.232110. 2011.[Shen 2011]
- Shukla, A., Kumar, R., Mazher, J. and Balan, A., *Graphene made easy: High quality, large-area samples*. Solid State Communications, **149** (17-18), pp.718–721. 2009.[Shukla 2009]
- Song, Y.J., Otte, A.F., Kuk, Y., Hu, Y., Torrance, D.B., First, P.N., de Heer, W. a, Min, H., Adam, S., Stiles, M.D., MacDonald, A.H. and Stroscio, J. a, *High-resolution tunnelling spectroscopy of a graphene quartet*. Nature, **467** (7312), pp.185–9. 2010.[Song 2010]
- Sprinkle, M., Siegel, D., Hu, Y., Hicks, J., Tejeda, a., Taleb-Ibrahimi, a., Le Fèvre, P., Bertran, F., Vizzini, S., Enriquez, H., Chiang, S., Soukiassian, P., Berger, C., de Heer, W. a., Lanzara, a. and Conrad, E.H., *First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure*. Physical Review Letters, **103** (22), p.226803. 2009.[Sprinkle 2009]
- Tejeda, a, Taleb-Ibrahimi, a, de Heer, W., Berger, C. and Conrad, E.H., *Electronic structure of epitaxial graphene grown on the C-face of SiC and its relation to the structure*. New Journal of Physics, **14** (12), p.125007. 2012.[Tejeda 2012]
- Unarunotai, S., Murata, Y., Chialvo, C.E., Kim, H., MacLaren, S., Mason, N., Petrov, I. and Rogers, J. a., *Transfer of graphene layers grown on SiC wafers to other substrates and their integration into field effect transistors*. Applied Physics Letters, **95** (20), p.202101. 2009.[Unarunotai 2009]

- Weatherup, R., Bayer, B. and Blume, R., *On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition*. ..., **13** (10), pp.2544–9. 2012.[Weatherup 2012]
- Weatherup, R.S., Bayer, B.C., Blume, R., Baehtz, C., Kidambi, P.R., Fouquet, M., Wirth, C.T., Schlögl, R. and Hofmann, S., *On the mechanisms of Ni-catalysed graphene chemical vapour deposition*. Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry, **13** (10), pp.2544–9. 2012.[Weatherup 2012]
- Wright, N. and Horsfall, A., *Silicon carbide: The return of an old friend*. Material Matters, **4** , pp.1–5. 2009.[Wright 2009]
- Wu, X., Hu, Y., Ruan, M., Madiomanana, N.K., Hankinson, J., Sprinkle, M., Berger, C. and de Heer, W. a., *Half integer quantum Hall effect in high mobility single layer epitaxial graphene*. Applied Physics Letters, **95** (22), p.223108. 2009.[Wu 2009]
- Xu, L., Wang, L., Huang, W., Li, X. and Xiao, W., *Spin and band-gap engineering in zigzag graphene nanoribbons with methylene group*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, **63** , pp.259–263. 2014.[Xu 2014]
- Yan, J., *Raman Spectroscopy of Graphene*. PhD thesis, COLUMBIA UNIVERSITY. 2009.[Yan 2009]
- Yoon, D., Moon, H., Son, Y.-W., Choi, J.S., Park, B.H., Cha, Y.H., Kim, Y.D. and Cheong, H., *Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO₂ / Si*. Physical Review B, **80** (12), p.125422. 2009.[Yoon 2009]
- Zacharia, R., Ulbricht, H. and Hertel, T., *Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons*. Physical Review B, **69** (15), p.155406. 2004.[Zacharia 2004]
- Zhang, Y., Brar, V.W., Wang, F., Girit, C., Yayon, Y., Panlasigui, M., Zettl, A. and Crommie, M.F., *Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene*. Nature Physics, **4** (8), pp.627–630. 2008.[Zhang 2008]

Chapitre 2:

Croissance épitaxiée

de barrière tunnel de

MgO sur graphène

Dans ce chapitre, nous détaillerons les caractérisations structurales des différents types de graphène utilisés pour l'étude, *i.e.* exfolié, SiC, *CVD* cuivre transféré et *CVD* sur nickel, avant dépôt par épitaxie par jets moléculaires de la barrière de MgO. Nous verrons également comment croît le MgO sur graphène à travers différentes techniques de caractérisation telles que le *RHEED* et la diffraction par rayons X.

I. L'oxyde de Magnésium - MgO

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le graphène peut jouer le rôle de filtre de spin lorsqu'il est utilisé dans un dispositif vertical. Toutefois, afin de s'assurer de la détection d'un tel filtrage, il est nécessaire de découpler au moins l'une des deux électrodes ferromagnétiques du graphène par le biais d'une barrière tunnel [Dlubak 2012; Karpan 2007]. En se basant sur le savoir-faire du laboratoire sur la croissance de barrière tunnel de MgO, nous avons choisi ce matériau comme barrière tunnel dans nos jonctions à base de graphène [Halley 2008; Halley 2015].

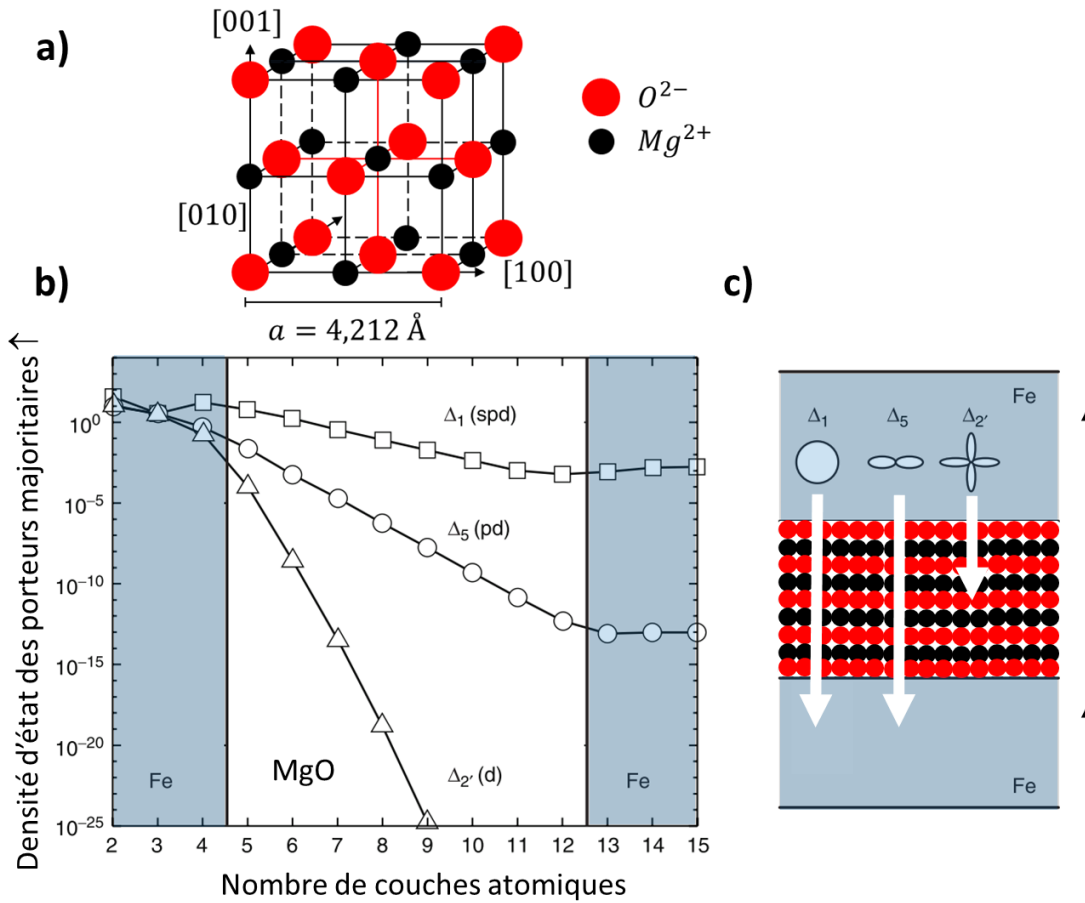


Figure 26 – Image adaptée de [Butler 2001]. a) Structure cristallographique du MgO fcc où les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les atomes de magnésium en noir. b) Évolution de la densité d'état au niveau de Fermi des porteurs majoritaires à travers une jonction tunnel magnétique (001) de Fe/MgO/Fe en fonction du nombre de couches atomiques de MgO séparant les deux électrodes de fer et de leur symétrie. c) Schéma du transport tunnel des porteurs majoritaires à travers la jonction en fonction de leur symétrie.

L'oxyde de magnésium, ou MgO, cristallise en structure cubique face centrée de paramètre de maille à égal à 4,212 Å (Figure 26 a) et dont la croissance a été étudiée pour la première fois par Vassent *et al.* [Vassent 1996]. Les auteurs ont réalisés des jonctions tunnel magnétiques du type Ferro/MgO/Ferro. Ils ont pu montrer qu'en utilisant la technique de l'évaporation par jets moléculaires (EJM), il est possible de faire croître de manière épitaxiée des barrières monocristallines de MgO (001) sur du Fe (001). Ces barrières monocristallines de MgO ont permis d'augmenter de manière significative les pourcentages de magnétorésistance observés jusqu'à lors dans les jonctions tunnel magnétiques [Swagten 1999; Yuasa 2004; Halley 2008].

Fe/MgO/Fe (001) [Faure-Vincent 2003]	(0,8 nm MgO) TMR ~ 17% (293 K) (2,5 nm MgO) TMR ~ 67% (293 K) 100% (80 K)
Fe/MgO/Fe (001) [Yuasa 2004]	($t > 2$ nm MgO) TMR ~ 250% (20K) (1,2 nm MgO) TMR ~ 50% (20K) ($t > 2$ nm MgO) TMR ~ 180% (293K) (1,2 nm MgO) TMR ~ 25% (293K)
Fe/MgO/FeCo (001) [Mitani 2003]	(2,6 nm MgO) TMR ~ 23% (4,2 K) 20% (77 K)
Fe/MgO/FeCo (001)/GaAs (001) [Bowen 2001]	(2 nm MgO) TMR ~ 60% (30 K) 27% (300 K)
Ta/CoFeB/MgO/CoFeB [Ikeda 2008]	(2,1 nm MgO) TMR ~ 1144% (5 K) 604% (300 K)
Fe/Al ₂ O ₃ amorphe/FeCo (001) [Yuasa 2000]	(2 nm Al ₂ O ₃) TMR ~ 13% (2 K) 8% (300 K)
Fe/Al ₂ O ₃ amorphe/FeCo (211) [Yuasa 2000]	(2 nm Al ₂ O ₃) TMR ~ 42% (5 K) 26% (300 K)

Tableau 2 – Tableau récapitulatif des principales mesures de TMR observées dans différentes jonctions monocristallines à base de MgO. Les deux dernières TMR mesurées dans des jonctions à base d'alumine amorphe sont rapportées à titre d'exemple.

La collimation imposée par la barrière tunnel induit la sélection des électrons de vecteur d'onde parallèle nul. Or dans le cas d'une barrière monocristalline de MgO (001), cette sélection est affinée par un filtrage par symétrie des fonctions d'onde de Bloch des électrons. Ce phénomène a été étudié théoriquement par Butler et ses collaborateurs [Butler 2001] pour une jonction épitaxiée de Fe/MgO/Fe suivant l'axe de croissance (001). Les auteurs ont montré que parmi l'ensemble des électrons pouvant traverser par effet tunnel la barrière de MgO, seuls ceux possédant une symétrie Δ (*i.e* vecteur d'onde orienté selon 100 donc perpendiculaire à la barrière) la franchissent. Comme le montre la Figure 26 b), la conduction des électrons de symétrie de Fe- Δ_1 (s) n'est quasiment pas affectée lors du passage de la barrière alors que celle des électrons Fe- Δ_5 (p) est drastiquement diminuée. En ce qui concerne les Fe- Δ_2 (d), leur conduction est totalement bloquée au-delà de 4,5 couches atomiques de MgO (001) soit 1,9 nm d'épaisseur. D'autre part, concernant le filtrage en spin, les électrons Fe- Δ_1 (s) sont 100% polarisé en spin au niveau de Fermi à l'interface Fe/MgO (001).

Ces prédictions théoriques ont été en partie vérifiées expérimentalement : des valeurs de magnétorésistance tunnel de l'ordre de 180% à température ambiante dans des jonctions Fe/MgO/Fe (001) ont été mesurées [Yuasa 2004] (Tableau 2). À titre de comparaison, Yuasa *et al.* ont comparé expérimentalement les signaux de magnétorésistance observés dans des jonctions tunnel magnétiques de Fe/MgO/Fe (001) avec ceux observés dans des jonctions tunnel à base d'alumine amorphe. Ils ont remarqué que le pourcentage de magnétorésistance est de 250 % à basse température pour les jonctions à base de MgO monocristallin (001) alors que, dans le cas le plus favorable pour l'alumine amorphe, cette valeur n'atteint que 42%. La polarisation en spin à l'interface Fe/Alumine a été estimée expérimentalement à 45% [Monsma 2000], ce qui correspond à la moitié de celle observée sur Fe/MgO (001). En changeant l'interface Fe/MgO par du Fer-cobalt-Bore (FeCoB), Ikead *et al.* ont montré une amélioration significative des valeurs de magnétorésistance observées expérimentalement, atteignant 604% à 300K et 1144% à 5K [Ikeda 2008].

II. Caractérisation du graphène avant dépôt par spectroscopie Raman

Dans le but de sonder l'influence du MgO sur le graphène nous avons entrepris de réaliser une étude par spectroscopie Raman sur du graphène exfolié, avant et après le dépôt de notre barrière. Comme présenté dans le chapitre 1, la réalisation d'une carte Raman permet l'accès au niveau de dopage et de contraintes au sein de l'échantillon de graphène [Lee 2012]. D'autre part, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques structurales des trois autres types de graphène que nous avons utilisé, le graphène sur SiC, obtenu par *CVD* transféré sur SiO₂ et *CVD* sur nickel.

1. Le graphène exfolié

a. Graphène exfolié peu dopé – Échantillon 1

Sur du graphène exfolié sur un substrat de SiO₂ (280 nm)/Si, nous avons employé la technique développée par Lee *et al.* afin de pouvoir quantifier le niveau de dopage et de contrainte au sein du mono feuillet de graphène. Cette technique consiste à balayer notre échantillon de graphène spatialement à l'aide d'un manipulateur piézoélectrique, et de collecter pour chaque pas de mesure un spectre Raman. On obtient au final une carte spatiale des contraintes et du dopage au sein du graphène. Sur un échantillon de graphène exfolié d'environ 80 μm de long par 20 μm de large (Figure 27 a) nous avons effectué une carte Raman à l'aide d'un laser 532 nm, de puissance 1 mW et de taille de spot 0,6 μm , en nous déplaçant à la surface de l'échantillon avec un pas de 1 μm en x et en y et à azimuth fixe. La réponse spectrale du substrat une fois éliminée des données, nous avons procédé à l'ajustement des spectres Raman. Pour chaque pic nous avons pu extraire l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur. Dès lors il est possible de tracer en 2D une carte spatiale pour chacune des caractéristiques des pics Raman et ainsi reconstruire le feuillet de graphène pour obtenir la répartition spatiale du dopage ainsi que celle de la contrainte. Si l'on regarde la répartition des positions du pic G sur l'échantillon, on remarque que deux zones semblent être corrélées avec celles observées pour la contrainte, où la position du pic G est comprise entre 1575 et 1581 cm^{-1} pour la première zone et entre 1581 et 1590 cm^{-1} pour l'autre (Figure 27 b).

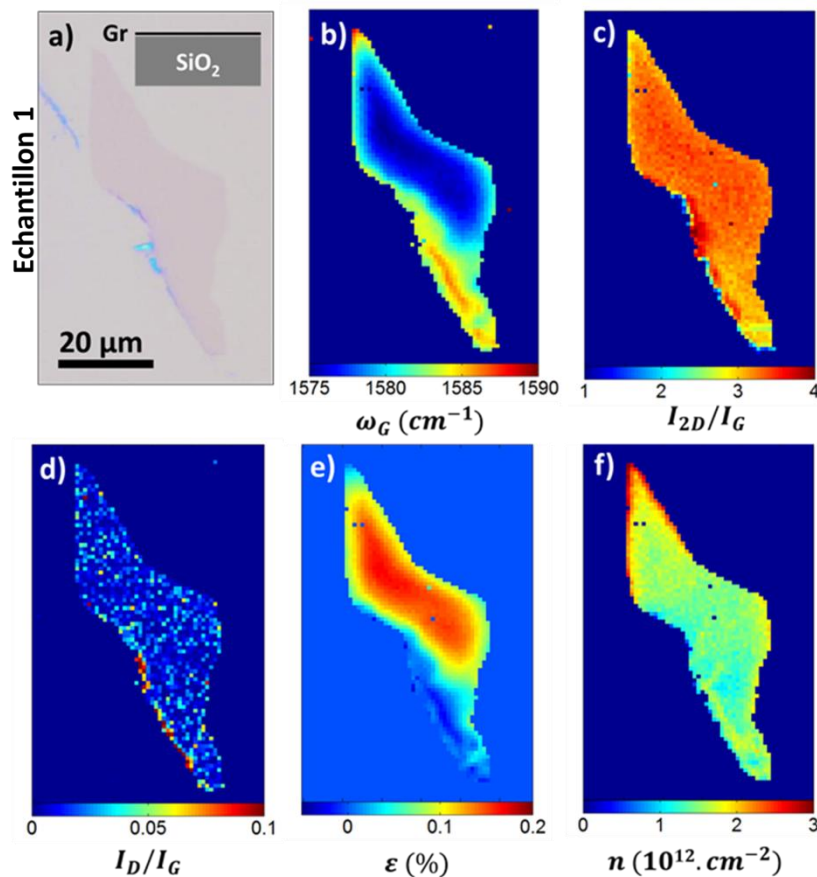


Figure 27 – a) Image optique grossissement 50 d'un feuillet de graphène exfolié sur un substrat de SiO₂ (280nm) /Si. Cartes Raman du feuillet de graphène prise avec un pas spatial de 1μm dans les directions x et y (chaque pixel correspond à un spectre Raman collecté à l'aide d'un laser 532 nm de puissance 1 mW et de taille de spot 0.6μm et dont les pics D et G sont ajustés à l'aide d'une Lorentzienne et les 2D à l'aide d'une Lorentzienne à la puissance 3/2), et montrant la variation spatiale de la position du pic G b), du rapport I_{2D}/I_G c), du rapport I_D/I_G d), de la contrainte e) et du dopage f) .

Cette corrélation nous renseigne sur le fait que le mono-feuillet est ici majoritairement dominé par des effets de contrainte de faible amplitude [Froehlicher 2015]. Cette extension majoritaire est induite par le SiO₂ sous-jacent.

Concernant le dopage, la carte f) nous donne l'évolution du niveau de dopage par des trous dans le graphène. En effet, le niveau de dopage mesuré dans le graphène provient d'un dopage par des trous induit par le substrat. La majorité des études par spectroscopie Raman ont montré que le SiO₂ induisait un tel dopage dans le graphène [Casiraghi 2007; Lee 2012; Novoselov 2004]. Le niveau de dopage apparaît homogène sur l'ensemble de l'échantillon, en moyenne de $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, l'amplitude n'étant que de $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Cette homogénéité est confirmée par la carte du rapport I_{2D}/I_G qui est en moyenne de 3,5 [Metten 2015].

L'énergie du niveau de dopage est donnée en e.V par la formule suivante, $E_d = \hbar v_F \sqrt{\pi n}$, où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, v_F la vitesse de Fermi des électrons (trous) et n le niveau de dopage [Martin 2007]. En prenant comme valeur 1.10^8 cm.s^{-1} pour la vitesse de Fermi des porteurs de charge dans le graphène exfolié [Xue 2011] et $n = 1,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$, on trouve alors une valeur de dopage de l'ordre de 143 me.V. Cette valeur de dopage est cohérente avec l'évolution des positions des pics G observée entre 1575 et 1583 cm^{-1} [Froehlicher 2015].

Une meilleure lecture de l'état de contrainte-dopage dans l'échantillon est donnée par le tracé de la dépendance de la position des pics 2D en fonction de celle des pics G (Figure 28). En choisissant comme origine le couple de coordonnées (1581 cm^{-1} , 2676 cm^{-1}) correspondant aux positions des pics Raman du graphène non contraint et non dopé sur SiO_2 [Lee 2012], on trace le repère contrainte-dopage. On retrouve les deux zones de contraintes observées sur la carte (e), associées à l'extension et à la compression du graphène. L'ensemble des points semble s'aligner suivant une droite, parallèle à l'axe des contraintes dont le coefficient directeur est 2,2. L'ajustement des données par une régression linéaire donne un coefficient directeur de $2,20 \pm 0,02$.

Cette valeur, très proche de celle de 2,2 rapportée par Lee *et al.*, conforte le fait que la majorité des effets présents au sein de notre échantillon de graphène provient des contraintes biaxiales induites par le SiO_2 . D'autre part, la dépendance de la largeur à mi-hauteur du pic G en fonction de sa position en fréquence (Figure 28 insert) renseigne également sur l'état de contrainte dans le graphène [Metten 2015]. Dominik Metten, doctorant au sein de notre département, a pu mettre en relief cette dépendance. La valeur de la largeur à mi-hauteur du pic G correspondant à un état purement contraint est de l'ordre de 14 cm^{-1} . Cette valeur reste constante en fonction de la position du pic G jusqu'à ce que le dopage au sein du graphène devienne assez important pour faire chuter de manière exponentielle cette valeur autour de 5 cm^{-1} . Or dans notre cas, cette valeur est quasiment constante autour des $14 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (ligne rouge) confirmant que notre graphène est bien soumis aux seules contraintes du substrat sous-jacent.

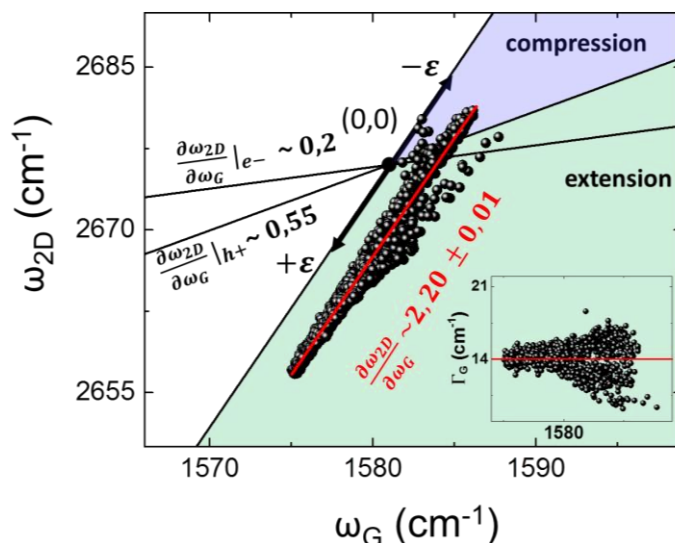


Figure 28 - Evolution de la position du pic G en fonction de celle du pic 2D, chaque point correspond à un couple de coordonnées (ω_G, ω_{2D}) issu d'un spectre Raman pris à une position (x,y) . En insert, l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic G (Γ_G), en fonction de sa position. La courbe rouge montre l'ajustement des données par une régression linéaire dont le coefficient directeur est de 2.20 ± 0.01 , ce qui est en accord avec la valeur obtenue par Lee et al. [Lee 2012]. On a choisi comme origine du repère dopage-contrainte le couple de coordonnées $(1581 \text{ cm}^{-1}, 2676 \text{ cm}^{-1})$ correspondant au graphène neutre sur SiO_2 [Lee 2012; Froehlicher 2015].

b. Graphène exfolié dopé – Échantillon 2

Un autre échantillon a fait l'objet du même type de caractérisation. Du graphène obtenu par exfoliation mécanique est déposé sur un substrat de SiO_2 . Cependant cette fois, le SiO_2 a subi un traitement de surface suite au nettoyage dans les trois bains successifs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol. Dans une chambre sous vide, à quelques mbar de pression et pendant une dizaine de minutes, la surface du substrat de SiO_2 est nettoyée à l'aide d'un plasma d'oxygène généré par une bobine radiofréquencée. Ce traitement entraîne une faible gravure de la surface du SiO_2 mettant à jour des défauts de structure à l'origine de liaisons pendantes Si- ou O- qui ont pour but d'améliorer l'accrochage des feuillets de graphène sur le substrat [Weinert 2001; Liang 2007]. Cependant, cette ionisation de surface induit un faible dopage dans le graphène. En effet, dans le cas de liaisons pendantes O-, un fort couplage carbone-oxygène est observé [Kang 2008], changeant localement les propriétés électroniques du graphène en introduisant un dopage par des trous. Dans le cas des liaisons pendantes Si-, ce dopage est réalisé par des électrons [Nistor 2012]. Ce traitement de surface a été choisi ici pour induire du dopage dans le graphène et ainsi avoir un second point de référence dans le repère contrainte-dopage [Lee 2012].

Nous avons réalisé la même opération de mesure sur cet échantillon. À l'aide du même laser et suivant les mêmes paramètres que précédemment, nous avons recueilli les spectres Raman pour chaque point de mesure et extrait les caractéristiques d'intérêt. La Figure 29 montre l'évolution spatiale de la position du pic G (b), du rapport I_{2D}/I_G (c), du rapport I_D/I_G (d), de la contrainte ε (e) et du niveau de dopage par des trous (f) sur cet échantillon. On remarque tout d'abord que, similairement au précédent échantillon, la variation de la position du pic G semble être directement reliée à la carte des contraintes (Figure 29 e). En effet, on retrouve le même type de contraintes biaxiales en extension. L'amplitude de l'extension induite par le substrat dans les feuillets de graphène varie de 0,1% au centre à 0,02% aux bords. Concernant le niveau de dopage au sein de l'échantillon (Figure 29 f), celui-ci est relativement homogène, à l'image du rapport $I_{2D}/I_G \sim 3,5$ (Figure 29 c) et plus élevé que dans le cas précédent, de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ en moyenne. Cette valeur de dopage correspond environ à une énergie de 260 me.V ($E = \hbar v_F \sqrt{\pi n}$), valeur en accord avec la répartition spatiale des positions des pic G qui varient autour de la position 1587 cm^{-1} (Figure 29 b) [Froehlicher 2015].

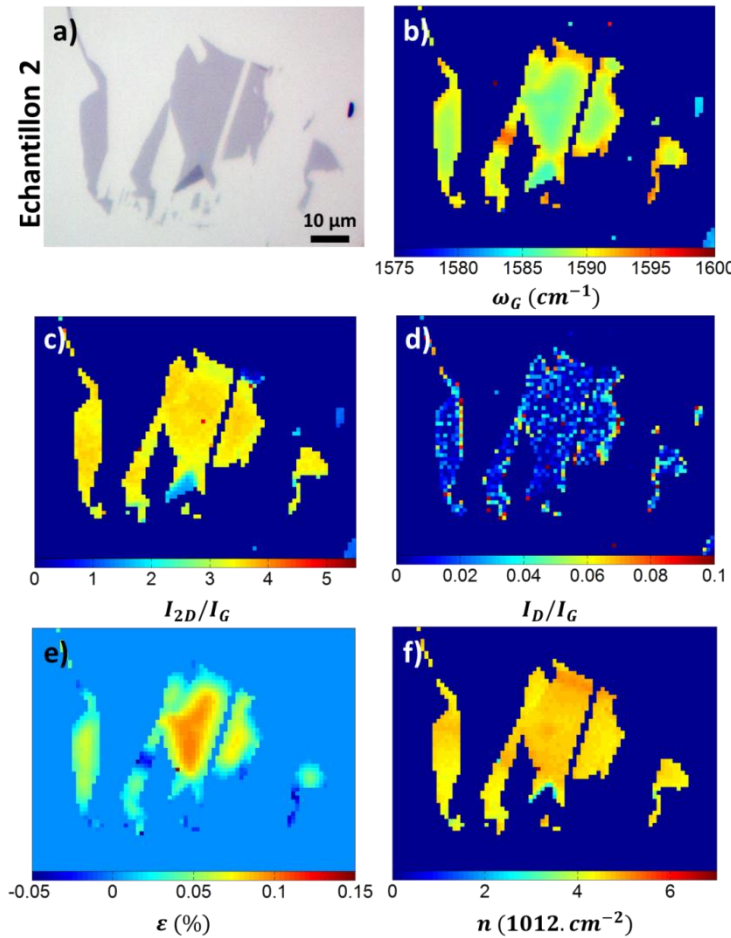


Figure 29 – a) Image optique grossissement 50 de plusieurs feuillets de graphène exfolié sur un substrat de SiO_2 (280nm) /Si. Cartes Raman du feuillet de graphène prises avec un pas spatial de $1 \mu\text{m}$ dans les directions x et y (chaque pixel correspond à un spectre Raman collectés à l'aide d'un laser 532 nm de puissance 1 mW et de taille de spot $0.6 \mu\text{m}$ les pics D, G sont ajustés à l'aide d'une Lorentzienne et les 2D à l'aide d'une Lorentzienne à la puissance 3/2), et montrant la variation spatiale de la position du pic G b), du rapport I_{2D}/I_G c), du rapport I_D/I_G d), de la contrainte e) et du dopage f).

En traçant la dépendance des positions des pics G en fonction de celles des pics 2D pour chaque spectre Raman, on remarque que tous les points sont alignés suivant une droite parallèle à l'axe des contraintes (Figure 30) dont l'ajustement par une régression linéaire donne un coefficient directeur de $2,20 \pm 0,01$. On remarque également que la majorité des points se situe dans le plan des contraintes positives ($\epsilon > 0$) traduisant l'extension observée sur la carte (e). La valeur de la largeur à mi-hauteur du pic G (Figure 30 insert) est de l'ordre de 5 cm^{-1} correspondant à un état contraint et dopé.

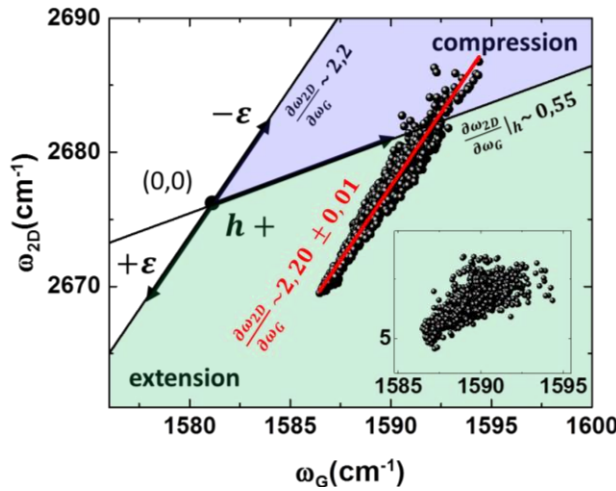


Figure 30 – Évolution de la position du pic G en fonction de celle du pic 2D, chaque point correspondant à un couple de coordonnées (ω_G, ω_{2D}) issu d'un spectre Raman pris à une position (x,y) . La courbe rouge montre l'ajustement par une régression linéaire des couples (ω_G, ω_{2D}) dont le coefficient directeur est de 2.20 ± 0.01 , en très bon accord avec de Lee et al. [Lee 2012] pour les contraintes. On a choisi comme origine du repère dopage $(\partial\omega_{2D}/\partial\omega_G = 0.55)$ – contrainte $(\partial\omega_{2D}/\partial\omega_G = 0.2)$, le couple de coordonnée $(1581 \text{ cm}^{-1}, 2676 \text{ cm}^{-1})$.

En conclusion, La Tableau 3 récapitule l'amplitude des contraintes et le niveau de dopage par des trous induits par le SiO_2 . D'autre part, dans les deux cas, les cartes (d) des défauts dans nos échantillons montrent une valeur du rapport I_D/I_G proche de 0, indiquant une très bonne qualité cristallographique de nos mono-feuillets.

	Contrainte biaxiale	Niveau de dopage moyen	I_D/I_G (valeur moyenne)
Echantillon 1	+ 0, 2% à -0,05%	$1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (143 me.V)	0,01
Echantillon 2	+ 0,1 % à -0,05%	$4,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (260 me.V)	0,03

Tableau 3 –Tableau récapitulatif de l'amplitude des contraintes et du dopage observés dans les deux échantillons de graphène exfolié présentés précédemment ainsi que la valeur du rapport I_D/I_G .

2. Le graphène 6H-SiC face Si

Nous avons employé la spectroscopie Raman afin de déterminer la qualité de notre échantillon de graphène crû sur un substrat de 6H-SiC face Si et ainsi estimer le nombre de couches de graphène dans nos échantillons. En effet il est possible à partir de la position ainsi que de la largeur à mi-hauteur des pics G et 2D du graphène SiC de connaître de manière approximative le nombre de couches de graphène présentes dans l'échantillon [Lee 2008 Röhl 2008; Ni 2008]. Pour cela nous avons mesuré une série de spectres Raman sur notre échantillon de graphène SiC en balayant la position du microscope suivant l'axe z . En effet, en se rapprochant de l'échantillon (*i.e.* en diminuant z par pas de 1 μm) on observe sur la Figure 31 a) la naissance des pics G et 2D puis leur progressive disparition indiquant que l'on « rentre » dans le substrat de SiC. Dès lors, à partir de la Figure 31 b), il est possible d'identifier le spectre Raman du graphène sur SiC (courbe bleue) et également celui du SiC sous-jacent (courbe rouge).

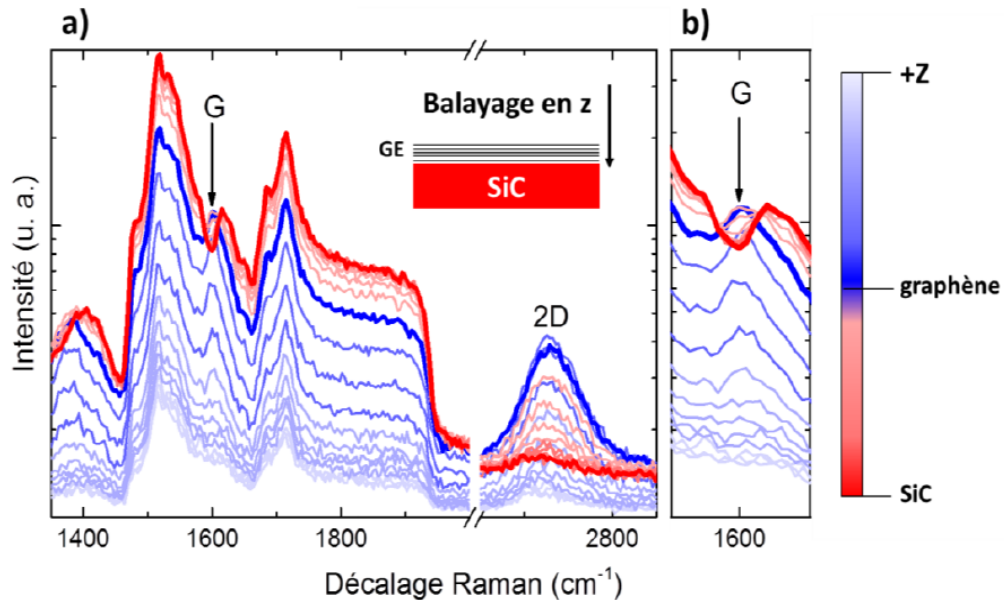


Figure 31 – a) Balayage azimutal des spectres Raman obtenus sur un échantillon de graphène SiC face Si à l'aide d'un laser 532 nm de puissance 0.87 mW et de taille de spot 0.6 μm . À l'aide d'un manipulateur piézoélectrique, on change la position de l'échantillon suivant l'axe Z du microscope ; pour chaque position en Z on recueille le spectre Raman de la zone d'étude qui reste fixe quel que soit Z . b) Évolution du pic G du graphène en fonction de l'azimut à laquelle le spectre Raman est pris. La barre de couleur indique l'évolution de l'azimut. On remarque que le pic G augmente en intensité au fur et à mesure que l'azimut diminue, *i.e.* que le microscope se rapproche de l'échantillon, de sorte que l'on distingue exactement l'azimut où se situe le graphène (courbe bleue) et celui du substrat de SiC (courbe rouge).

De ces deux spectres, il est possible d'extraire celui du graphène sans la composante du SiC en soustrayant au signal Raman du graphène/SiC celui du SiC [Röhl 2008]. On obtient ainsi le spectre

Raman du graphène épitaxié de notre échantillon (Figure 32). L'ajustement à l'aide d'une fonction de Lorentz donne une position du pic G à $1596 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $27 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$. Pareillement, l'ajustement à l'aide d'une fonction de Lorentz à la puissance 3/2 [Basko 2008] donne la position du pic 2D à $2741 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ de largeur à mi-hauteur de $68 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Selon les travaux de Röhrli *et al.*, et à l'aide des positions du pic G et du pic 2D, on peut estimer le nombre de couches de graphène en présence entre une et deux couches [Röhrli 2008].

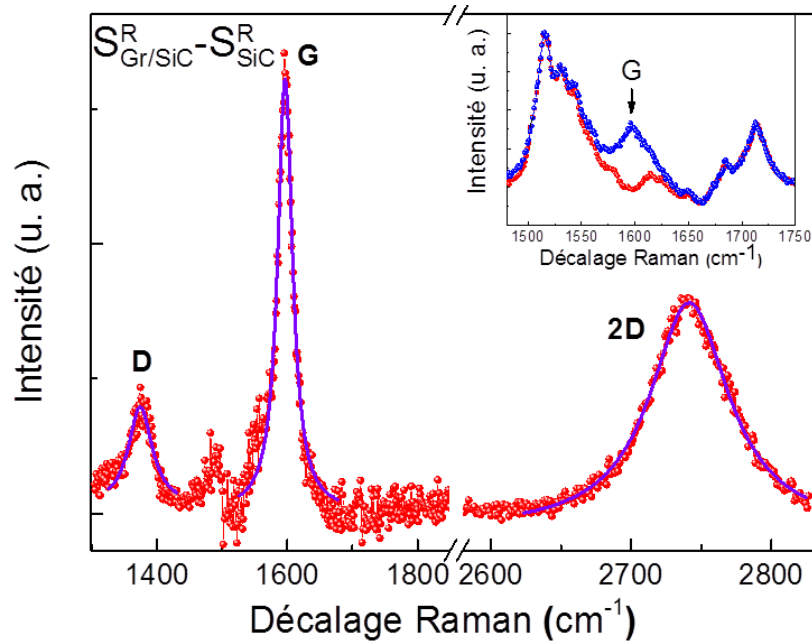


Figure 32 – Différence des spectres Raman du graphène sur SiC ($S_{Gr/SiC}^R - S_{SiC}^R$) et du spectre Raman du SiC (S_{SiC}^R). En insert les spectres Raman du graphène sur SiC en bleu et du SiC en rouge. Les pics D, G sont ajustés à l'aide d'une Lorentzienne et les 2D à l'aide d'une Lorentzienne à la puissance 3/2. On extrait pour le pic D une position de $1374 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ et une largeur à mi-hauteur de $44 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, pour le pic G une position de $1596 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $27 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ et pour le pic 2D une position de $2741 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $68 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport des intensités I_D/I_G est de 0.2 ± 0.01 .

Cette estimation est confirmée par les travaux de Lee *et al.*, à l'aide la largeur à mi-hauteur du pic 2D [Lee 2008]. D'autre part le rapport de l'intensité du pic D avec celle du pic G, I_D/I_G est de 0.2 ± 0.01 , correspondant à une distance inter-défaut moyenne de 26 nm. Cette valeur de la distance inter-défaut est néanmoins plus faible que dans le cas d'un graphène exfolié. Ce qui est à relier avec le fait que le substrat de SiC utilisé était fortement dopé n par des atomes d'azote [Wang 2013]. En effet si on regarde la réponse Raman à basse énergie, on remarque une multitude de pics correspondant aux branches optiques et acoustiques des phonons Raman activés.

La position de ces pics (particulièrement celle du pic relatif au phonon optique longitudinal LO) permet d'estimer la nature du dopage mais également la concentration de dopants dans le SiC : dans

notre cas le dopant majoritaire n est l'azote [Lin 2012] dont la concentration est de l'ordre de 10^{18} atomes.cm⁻³, (entre 5,1 [Li 2010a] et 3.10^{18} atomes.cm⁻³ [Burton 1998]).

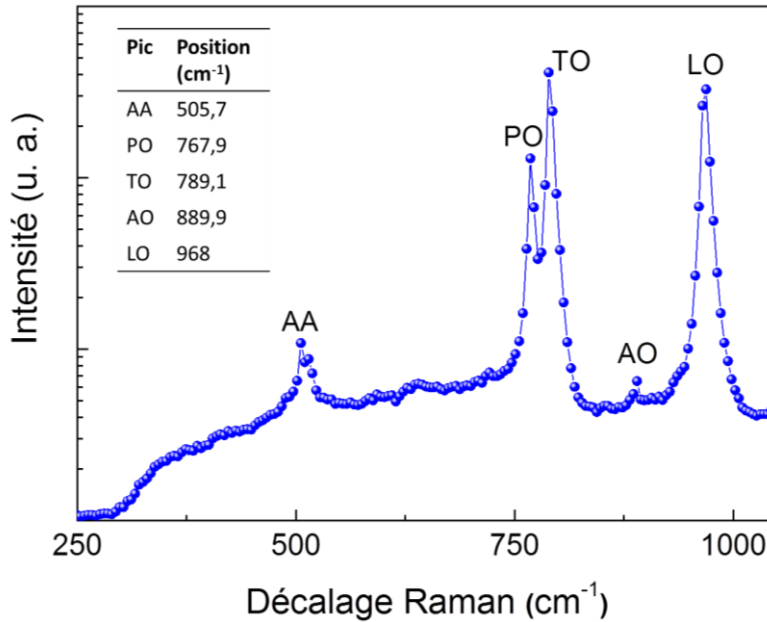


Figure 33 – Spectre Raman collecté à l'aide d'un laser 532 nm de puissance 0.87 mW et de taille de spot 0.6 μ m et ce à basse énergie (250 – 1000 cm⁻¹) sur notre graphène SiC face Si. Les pics relatifs aux phonons longitudinaux et transverses apparaissent clairement, acoustiques et optiques du SiC dont la position est relevée dans le tableau en insert. La position du pic LO permet d'estimer la concentration de dopants dans le SiC [Li 2010].

En conclusion, le graphène SiC obtenu par sublimation des atomes de silicium sur face Si présente deux couches environ de graphène à la surface du SiC de bonne qualité cristallographique (I_D/I_G est de $0,2 \pm 0,01$) avec un niveau de dopage du SiC l'ordre de 10^{18} atomes.cm⁻³

3. Le graphène obtenu par CVD et transféré sur SiO₂

À partir du graphène obtenu par CVD sur cuivre et suite à son transfert du substrat métallique vers un substrat de SiO₂ (300 nm)/Si selon la technique développée au laboratoire par Ather Mahmood, nous avons procédé à une caractérisation par spectroscopie Raman. La Figure 34 montre le spectre Raman du graphène transféré (insert). On remarque que le pic G est centré à $1596 \pm 0,1$ cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur de $19 \pm 0,4$ cm⁻¹ et le pic 2D à $2694 \pm 0,1$ cm⁻¹ avec une largeur à mi-hauteur de $38 \pm 0,2$ cm⁻¹, ce qui est cohérent avec du graphène transféré sur SiO₂ [Mahmood 2015; Kim 2009]. Le ratio des intensités du pic D avec celle du pic G, I_D/I_G est de $0,1 \pm 0,02$, correspondant à une distance inter-défaut dans notre graphène de l'ordre 40 nm, et comparable au cas du graphène exfolié [Ferrari 2013].

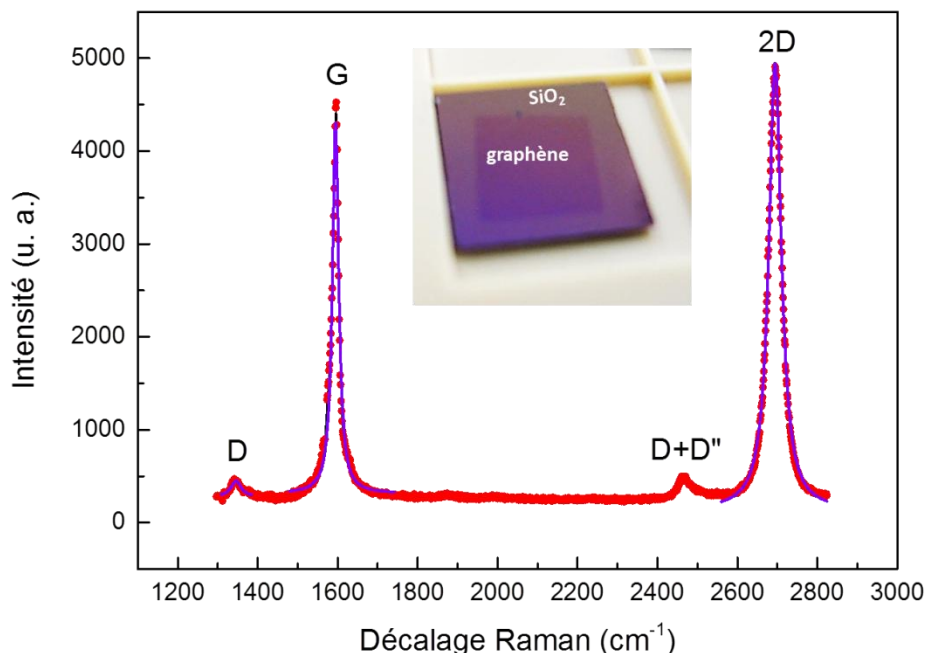


Figure 34 – Spectre Raman du graphène CVD transféré sur SiO_2 mesuré avec un laser de longueur d'onde 532 nm (2.33 e.V), de spot d'environ $1\mu\text{m}$, avec une puissance de 1 mW et intégré durant 30s. Les courbes violettes correspondent à l'ajustement du pic G par une Lorentzienne, le pic 2D est ajusté à l'aide d'une Lorentzienne à la puissance 3/2.

En conclusion, le graphène CVD obtenu sur cuivre conserve sa qualité cristallographique après transfert sur SiO_2 avec un ratio moyen I_D/I_G de $0,1 \pm 0,02$

4. Le graphène obtenu par CVD sur nickel

Le graphène crû sur un film de 200 nm de nickel par CVD présente une inhomogénéité de croissance où plusieurs zones sont facilement identifiables au microscope optique. La Figure 35 a) présente l'image optique obtenue sur un échantillon de graphène multicouche sur nickel. À l'aide de la spectroscopie Raman il nous a été possible d'identifier en fonction du contraste le nombre de couches de graphène en présence. Le pouvoir d'absorption optique augmente avec le nombre de couches de graphène [Nair 2008; Zhu 2014]. La Figure 35 b) donne les spectres Raman caractéristiques du pic 2D pour chaque zone de l'échantillon étudiée.

La forme du pic 2D évoluant de manière significative en fonction de l'échantillon, il est possible d'identifier le nombre de couches de graphène en présence, dans la limite de 5 couches [Ferrari 2006; Ferrari 2013]. On peut dès lors associer un contraste optique à un nombre de couches moyen. La Figure 35 c) montre l'histogramme des pixels de l'image en niveaux de gris en insert, correspondant à la zone définie par le rectangle rouge de la Figure 35 a). En majorité, nos échantillons de graphène CVD sur nickel présentent un nombre moyen de couches de graphène de l'ordre de 4 à 5 couches.

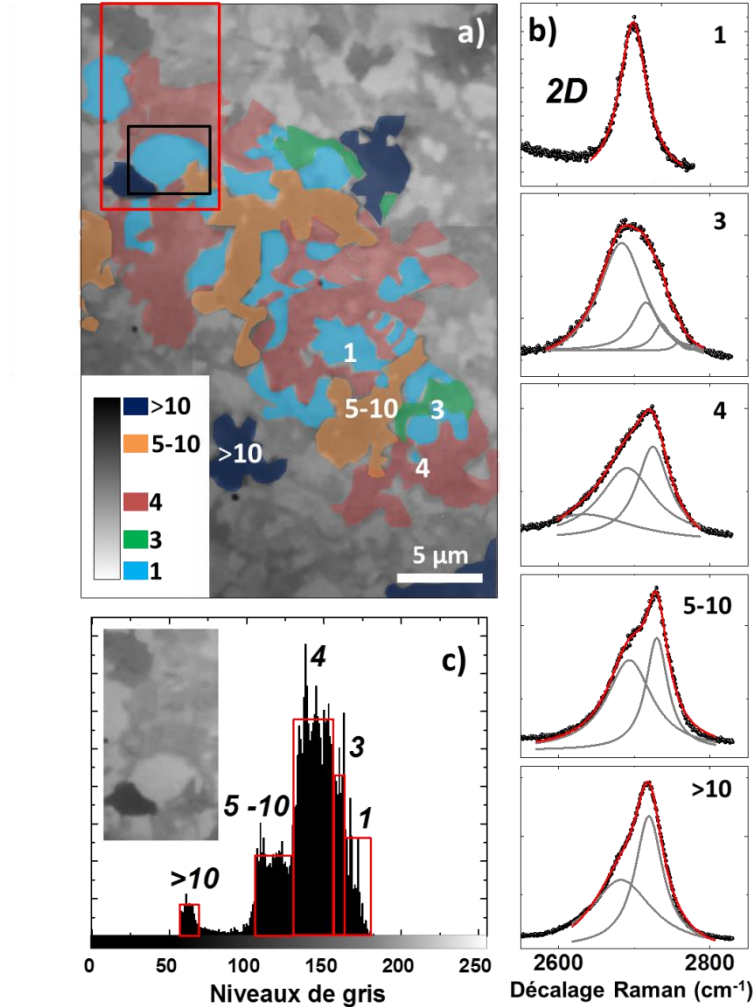


Figure 35 – a) Image optique du graphène sur nickel corrélée avec les mesures par spectroscopie Raman : les zones colorées sont celles où les spectres Raman ont été collectés. Les zones bleues correspondent à une mono-couche de graphène, les vertes à 3 couches, les rouges à 4 couches, les oranges à 5 à 10 couches et les bleues foncées à des nombres de couches supérieurs à 5. La barre de contraste donne une idée du nombre de couches en présence sur l'échantillon. b) Spectres Raman typiques du pic 2D collectés à l'aide d'un laser de 532 nm (2.33 eV), de puissance 1mW, de taille de spot 0.6µm et intégré durant 300 s. c) Histogramme des niveaux de gris de la zone rectangulaire rouge de l'image a) ici en insert. Grâce aux spectres Raman on peut désormais relier chaque famille de contraste, labélisée par des rectangles rouges, au nombre de couches de graphène correspondant.

En poussant plus loin notre étude Raman sur nos échantillons de graphène crûs sur nickel, nous avons observé sur plusieurs zones de graphène un pic récurrent dans les spectres Raman, situé aux alentours de 1500 cm⁻¹. La Figure 36 montre l'évolution de ce pic en fonction de la position du spot sur l'image en insert. Un pic à 1510 cm⁻¹ apparaît clairement dans le spectre Raman collecté au centre de la zone de la monocouche.

En s'éloignant du centre, ce pic s'estompe pour disparaître complètement une fois sur les bords. On constate que l'évolution de l'intensité de ce pic va de pair avec celle du pic D caractéristique du graphène situé à 1350 cm^{-1} et dont l'intensité normalisée par rapport au pic G est $I_D/I_G \sim 0,5$. Cette évolution du pic D montre que le graphène au centre est plus défectueux que celui aux bords indiquant que la croissance n'est probablement pas terminée au centre. Cependant, le pic à 1510 cm^{-1} n'est pas lié à ces défauts de croissance comme on peut l'observer dans le cas de graphène amorphe [Ferrari 2000; Schwan 1996]. Ce pic pourrait correspondre à la réponse spectrale de l'oxyde de nickel [Mironova-Ulmane 2007].

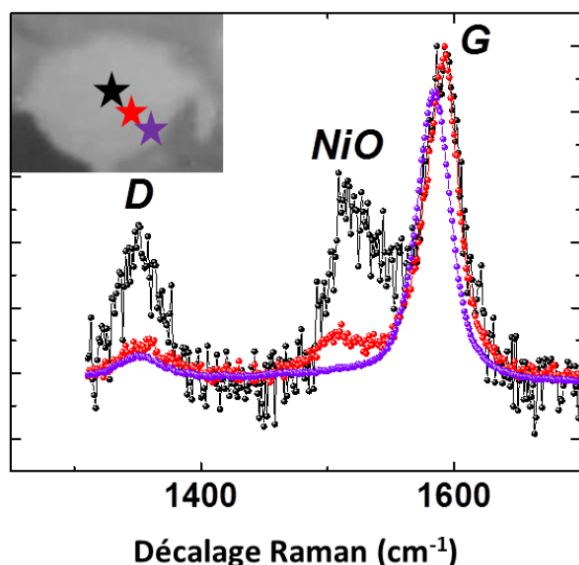


Figure 36 – Spectres Raman collectés sur la zone définie par le rectangle noir de l'image optique de la Figure 35 a) à l'aide d'un laser 532 nm (2,33 eV) de puissance 1mW, de taille de spot $0,6\mu\text{m}$ et intégré durant 300 s. Les spectres Raman sont collectés sur zone de mono couche de graphène. L'insert montre à quel endroit les spectres sont collectés.

En effet, Mironova *et al.* ont observé à température ambiante la réponse spectrale en Raman de particules de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre d'oxyde de nickel. La position du pic observée dans nos spectres correspond étonnamment à celle observée à 300 K dans l'oxyde de nickel. Ce pic est relié à la diffusion de deux magnons dans l'oxyde de nickel [Dietz 1971]. Il est possible que dans le cas d'un graphène défectueux, les molécules d'oxygène puissent franchir cette barrière et venir oxyder le nickel. En effet, Mehmood *et al.* [Mehmood 2013] ont montré qu'une simple vacance d'un carbone au sein de la maille de graphène avait d'importantes répercussions sur la reconstruction du graphène pouvant donner lieu à des défauts laissant un passage local aux molécules d'oxygène. Cet effet est exacerbé avec la densité et la taille des défauts [Mehmood 2013]. Cependant, Martin *et al.* ont démontré par analyse XPS que dans le cas d'un graphène uniforme et présentant une faible densité de défauts, une seule couche de graphène est suffisante pour protéger le nickel de toute oxydation [Martin *et al.* 2015].

En conclusion, ces résultats, montrent que le graphène sur nickel est multicouches, en moyenne composé de 4 couches de graphène ; que localement dans le cas d'une monocouche défectueuse ($I_D/I_G \sim 0,5$) ou inachevée, le passage de l'oxygène est rendu possible, oxydant localement le nickel et créant ainsi des microparticules d'oxyde dont la taille peut aller jusqu'à 1,5 μm . Le Tableau 3 ci-dessous résume le nombre de couches dans les différents types de graphène présentés précédemment ainsi que le rapport de l'intensité du pic D sur le pic G pour chaque type de graphène.

Type de graphène	Nombre de couches	I_D/I_G
exfolié	1	0,01
SiC-(0001)	2-3	0,04
CVD transféré	1	0,02
CVD sur nickel	1 à >10	0,06

Tableau 4 – Tableau récapitulatif du nombre de couches dans nos différents échantillons de graphène et du niveau de défauts observé pour chacun.

III. Caractérisation du graphène/Ni par XPS

Avec l'aide de Thierry Dintzer de L'ICPEES nous avons effectué sur ce même échantillon une série de mesure par *XPS* afin de s'assurer que l'effet de l'oxydation du nickel est local et qu'en moyenne le nickel est protégé par le graphène multicouche. Pour cela nous avons utilisé une anode d'aluminium comme source de rayons X de longueur d'onde 8.3 Å (1,5 KeV). La taille du faisceau est de l'ordre du millimètre. Nous avons effectué une trentaine de balayage sur plusieurs zones différentes de l'échantillon avec un pas de 0,1 eV et un temps de 200 ms d'acquisition pour chaque pas. La Figure 12 a) montre le spectre centré sur les énergies de liaisons de la couche $2p_{3/2}$ du nickel. L'ajustement des spectres *XPS* a été réalisé à l'aide du logiciel libre d'utilisation *XPSpectra* 4.1. Après avoir extrait le fond à l'aide de la méthode de Shirley, nous avons pu ajuster les pics. Le premier pic d'intérêt, le plus intense, à 852,74 eV est attribué aux liaisons du nickel massif. Deux autres contributions de plus faible amplitude sont détectables, une à +3,7 eV et une à +6 eV du pic du nickel $2p_{3/2}$. Ces deux contributions sont bien connues dans le nickel massif, elles correspondent aux plasmons de surfaces et aux plasmons du massif respectivement [Grosvenor 2006].

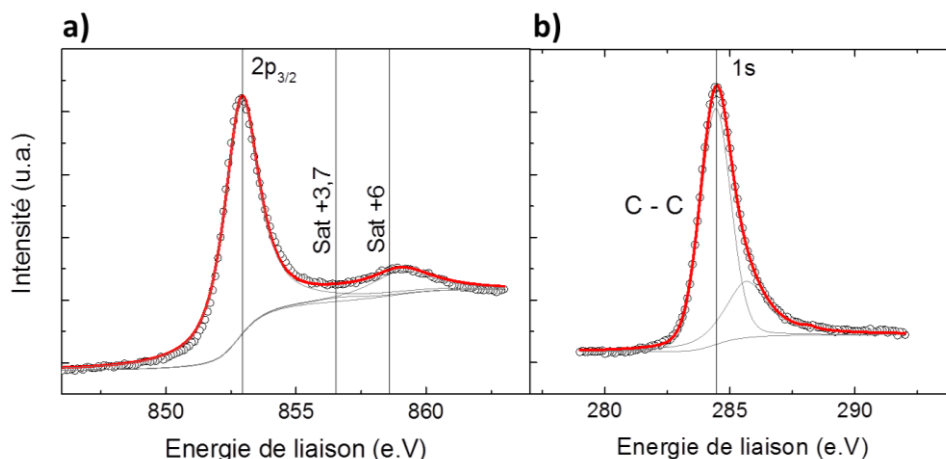


Figure 37 – Mesures XPS réalisées sur un échantillon de graphène multicouches sur nickel à l'aide d'une anode d'aluminium comme source de rayon X de longueur d'onde 8.3 Å (1,5 KeV) et taille de spot de l'ordre du millimètre pour le nickel a) et pour le carbone b).

Dans le cas où le nickel serait oxydé (NiO), hydroxydé (Ni(OH)₂), ou oxyhydroxydé (c-NiOOH), des signatures claires devraient apparaître dans le spectre du nickel aux énergies sondées à 854,7 e.V, 855,3 e.V et 855,8 e.V, respectivement. D'autre part, l'énergie qui sépare le pic principal du nickel de son plus lointain satellite est de 6 e.V. En présence de NiO ou de (Ni(OH)₂), cette différence d'énergie serait réduite à 5,8 e.V et 5,3 e.V, respectivement [Biesinger 2012; Biesinger 2009]. De plus, la contamination du nickel par le carbone nécessaire au procédé de croissance par CVD est ici négligeable. Le caractère non-oxydé du nickel se traduit également dans le spectre XPS du carbone collecté suivant les mêmes paramètres que pour le nickel et à l'aide de la même source de rayons X. Le spectre XPS du carbone (Figure 37 b) nous renseigne également sur la qualité du graphène. Le pic caractéristique du graphène, sp² (C-C) est localisé à 284,6 e.V. Un second pic de moindre intensité relatif aux hybridations sp³ (C=C) est observable à 285,4 e.V [Ferrah 2013; Mérel 1998]. Dans le cas de liaisons C-O, un pic intense devrait être visible à 286,9 e.V ce qui n'est pas le cas. D'autre part, dans le cas où le graphène serait amorphe, plusieurs pics relatifs aux liaisons seraient présents à plus hautes énergies vers 286 e.V. Finalement, le pic correspondant aux liaisons Ni-C qui apparaît autour des 283 e.V est ici inexistant [Wiltner 2004].

En conclusion, le graphène lorsqu'il est multicouche protège le nickel de l'oxydation et ce plusieurs mois durant (les mesures ayant été faite plusieurs mois après la réception des échantillons). Cependant, localement, le graphène monocouche peut, s'il est défectueux ou si sa croissance est inachevée, ne plus jouer son rôle protecteur et alors laisser l'oxygène passer. Cela permet alors la formation d'amas d'oxyde de nickel.

IV. Caractérisations AFM des graphènes

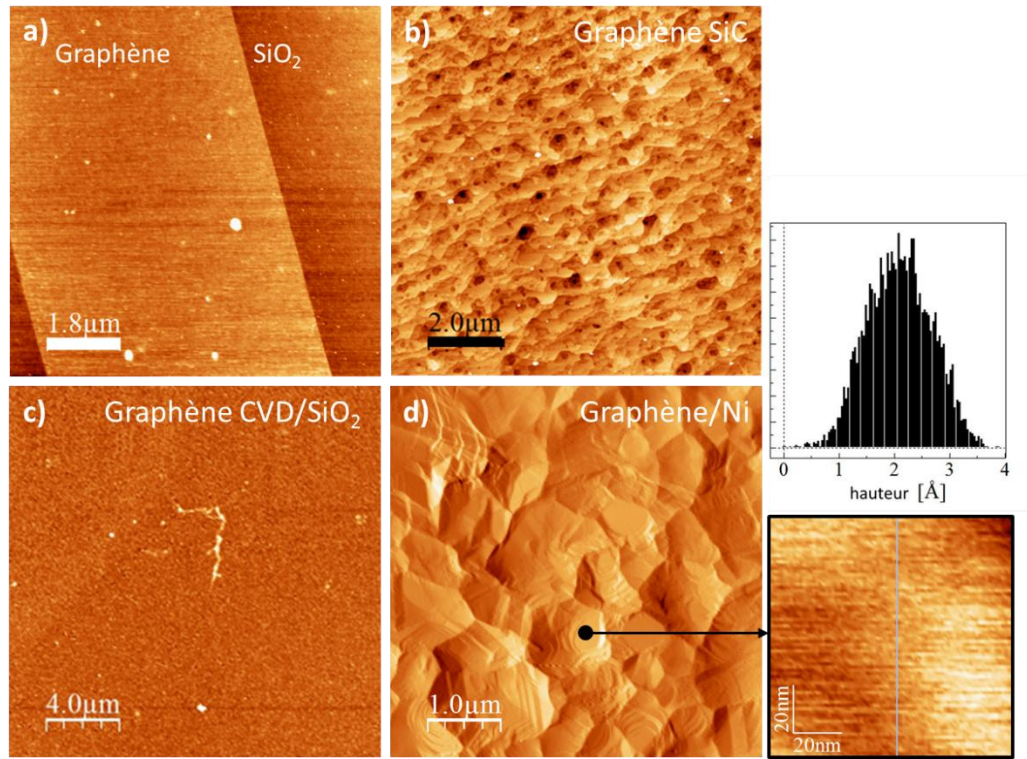


Figure 38 – Images AFM du graphène sur SiO_2 a), du graphène sur SiC face Si b), du graphène CVD crû sur cuivre et transféré sur SiO_2 c) et du graphène CVD sur nickel d). À droite, l'image AFM réalisée sur un cristal de nickel.

Avant d'effectuer le dépôt de MgO, nous avons caractérisé à l'aide d'un microscope à force atomique Bruker (AFM en anglais), les surfaces de nos différents types de graphène. En ce qui concerne le graphène exfolié (Figure 38 a), on remarque que la rugosité à la surface du feuillet est homogène. La rugosité moyenne de surface est très faible, de l'ordre de 4 Å. Ces valeurs sont proches de celles observées dans la littérature pour du graphène exfolié puis transféré sur un substrats de SiO_2 [Ishigami 2007]. En ce qui concerne le graphène SiC fourni par nos collaborateurs de Lille, on remarque sur l'image AFM (Figure 38 b), que des plateaux sont observables. Ils sont directement reliés aux phénomènes de graphitisation observés à haute température ($>1000^\circ\text{C}$) durant la croissance sur SiC [Ferrer 2009]. La rugosité moyenne des plateaux oscille entre 7 et 12 Å.

Le graphène obtenu sur cuivre par CVD et transféré sur un substrat de SiO₂ est relativement plat. La rugosité moyenne de l'échantillon est de l'ordre 9 Å [Li 2009]. Toutefois, on remarque certaines zones plus claires qui semblent être structurées. Ces amas plus intenses sont des résidus de résine, issus du transfert, que nous n'avons pas réussi à faire disparaître en totalité. Ces amas résiduels font plusieurs dizaines de nanomètres de haut pour les plus grands. Sur l'image, ils font entre 5 et 10 nm de haut. Nous avons estimé la densité de ces amas à 10⁸ amas.cm⁻². Ils mesurent 200 nm de large et 50 nm de haut en moyenne. Ces résidus posent un véritable problème dans l'utilisation de ce type de graphène dans un dispositif d'électronique, car ils peuvent causer des courts-circuits.

Enfin, nous avons mesuré par cette technique la rugosité sous-jacente du nickel. Celle-ci est de l'ordre de 100 nm en moyenne. Elle est due aux cristaux de nickel qui se forment durant le refroidissement suivant la croissance à haute température (>1000°C) du graphène CVD [Weatherup 2012]. Toutefois, les cristaux de nickel présentent des flancs bien définis dont la rugosité moyenne est de l'ordre de 2 Å.

En conclusion, le Tableau 4 récapitule les *rms* mesurées par AFM sur les différents types de graphènes étudiés :

	rms (Å)
Graphène exfolié	~ 4
Graphène SiC face Si	~ 6-12
Graphène CVD Cu transféré sur SiO ₂	~ 9
Graphène CVD Ni	~ 28 en moyenne – ~ 2 sur les flancs

Tableau 5 – Récapitulatif des rugosités observées sur nos différents types de graphène avant dépôt.

V. Croissance par EJM du MgO

La couche de MgO de 3 nm est déposée sur le graphène par épitaxie par jets moléculaires (EJM) sous ultravide à 10⁻⁹ mbar. Au préalable, l'échantillon de graphène est dégazé à 160°C sous ultravide (5.10⁻¹⁰ torr). Ensuite, une couche de titane (Ti) de 0.12 nm est déposée afin d'assurer l'accroche de la couche de MgO [Wang 2008; Han 2010]: le groupe de Roland Kawakami a mis en évidence toute l'importance de ce dépôt d'une couche de Ti sur le graphène avant d'entamer le dépôt du MgO.

La Figure 39 montre clairement que sans dépôt préalable de titane, la rugosité moyenne du MgO est grande ($rms \sim 1.8$ nm) comparée à celle avec un dépôt sous-nanométrique de Ti ($rms \sim 0.2$ pour 0.5 mono-couche de Ti). Le dépôt de MgO se fait ensuite par EJM à partir d'une cible de magnésium sous pression saturante d'oxygène (1.10^{-8} mbar) avec une vitesse de dépôt de 0.8 nm.s^{-1} . Les atomes de Mg, une fois expulsés du creuset, se recombinaient au niveau de la surface de l'échantillon avec les atomes d'oxygène formant ainsi la barrière de MgO [Vassent 1996].

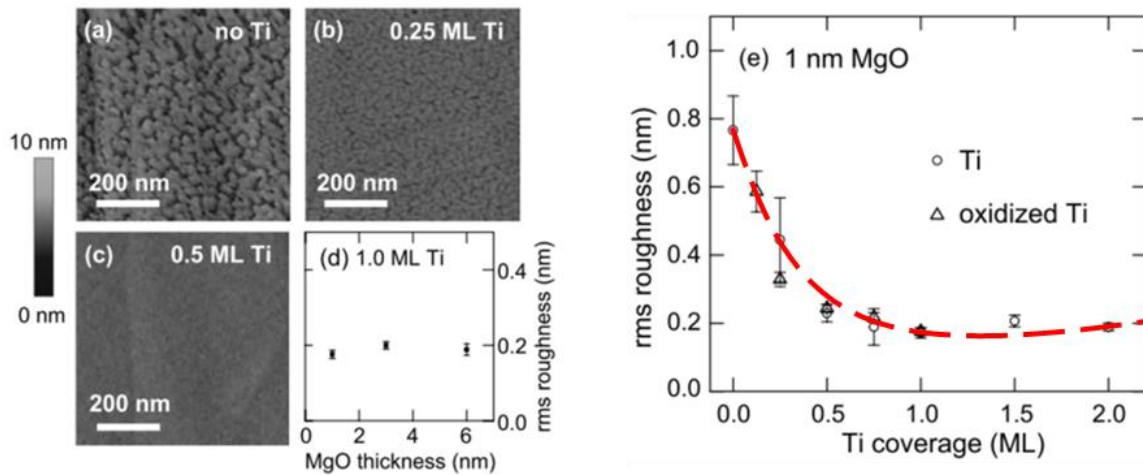


Figure 39 – Image tirée de [Wang 2008]. Gauche : Image AFM du dépôt de MgO sur HOPG après dégazage à 160°C : sans dépôt de Ti (a), avec 0.25 mono couche de Ti 5(b), avec 0.5 monocouche de Ti (c), évolution de la rugosité moyenne du MgO en fonction de l'épaisseur de son dépôt avec une pré-monocouche de Ti (d). Droite : Évolution de la rugosité d'1 nm de MgO en fonction du nombre de monocouche de Ti déposées au préalable. Le tracé rouge sert de guide pour les yeux.

Le mouillage de la couche de Ti à cette épaisseur n'est pas assuré, ce qui entraîne la formation d'amas de Ti qui serviront de site de nucléation au MgO. Nous avons entamé sur ce sujet une collaboration avec le groupe de Laurent Simon de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) reconnu pour son savoir-faire en matière d'étude STM sur la fonctionnalisation graphène [Nair 2012]. Il a confirmé que la couche de 0,12 nm de Ti déposée par EJM ne mouille pas à la surface du graphène/Ni et forme des petits îlots de taille nanométrique potentiellement facettés qui s'oxydent instantanément, même sous ultravide (10^{-10} mbar). Ils ont également vérifié que les îlots de TiO_2 servent bien de sites de nucléation au MgO. D'autre part, ils ont également observé que le dépôt du Ti ainsi que celui du MgO n'entraînent pas de modifications du graphène sous-jacent. Durant la croissance, il nous a été possible de vérifier l'état de croissance de la couche de MgO par diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (ou *RHEED* en anglais).

Le diagramme *RHEED* obtenu *in situ* (Figure 40 a) montre clairement l'apparition d'un ordre cristallographique dans le MgO. Cette structure en tiges est compatible avec une croissance se faisant suivant l'axe $[111]$, et dont l'axe de zone est $[1\bar{1}2]$. Finalement, la présence de points sur le diagramme *RHEED* dénote que le MgO est rugueux.

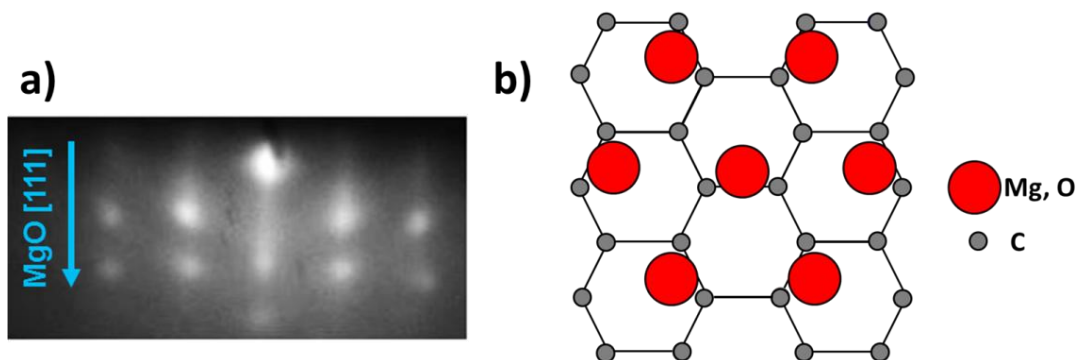


Figure 40 – a) Diagramme *RHEED* *in situ* de la croissance de 0,12 nm de Ti suivi de 3nm de MgO sur graphène SiC. Le diagramme montre clairement un ordre cristallographique du MgO que l'on peut assigner à la direction de croissance (111). b) Hypothèse concernant l'arrangement des atomes de magnésium ou d'oxygène terminant la face (111) du MgO sur graphène.

Dans le plan (111), le MgO se présente sous forme d'hexagone, reflétant la symétrie d'ordre 3 du graphène sous-jacent. L'arrangement des atomes de magnésium ou d'oxygène dépend grandement de la terminaison de la face (111) du MgO [Min 2013; Cho 2013] (Figure 40 b). Dans tous les cas, la distance interatomique dans le plan (111) des atomes de Mg (ou O) est égale à $a\sqrt{2}/2$ soit 2,98 Å. Celle du graphène est égale à 1,42 Å soit environ la moitié de celle du MgO. Le décalage en distance est donc de l'ordre de 0,14 Å soit une compression du MgO de l'ordre de 4,7%.

Afin d'améliorer la cristallinité de notre MgO nous avons effectué sous vide dans l'enceinte de l'EJM un recuit à 700 K. Suite à ce recuit, nous avons confirmé par Analyse Raman (Figure 41) que le titane ne rentrait pas en réaction avec le graphène pour former du carbure de titane, ce qui aurait annihilé les propriétés de transport dans le graphène. Étant donné que le recuit est réalisé à 700 K et comme le carbure de titane est un matériau réfractaire se formant à plus de 1400 K [Holt 1986], il est peu probable qu'un tel matériau se soit formé suite au recuit. Le spectre Raman collecté à basse énergie après le dépôt de Ti de 0.12 nm et recuit à 450°C (Figure 41) ne montre aucun pic significatif du TiC [Zhang 1998].

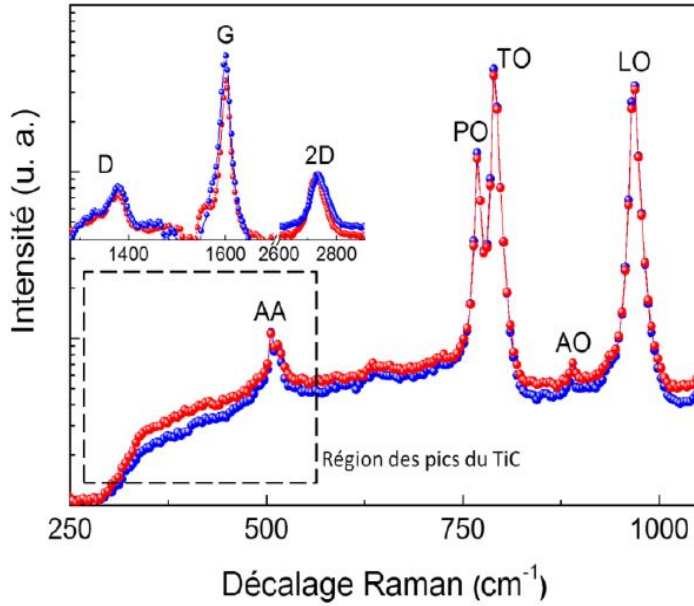


Figure 41 – Spectres Raman collectés à l'aide d'un laser 532 nm de puissance 0.87 mW et de taille de spot 0.6 μm et ce à basse énergie (250 – 1000 cm^{-1}) de notre graphène SiC face Si avant et après le dépôt par EJM de la couche d'accroche de 0.12 nm de Ti recuit sous ultravide 10^{-9} mbar. On remarque que les pics relatifs aux phonons de basse énergie du SiC sont présents dans les deux cas et que leurs caractéristiques (position et largeur à mi-hauteur) n'évoluent pas. En insert, les différences de spectres Raman entre le graphène/SiC et le SiC avant et après le dépôt et recuit du Ti collectés selon les mêmes conditions laser. On voit que les pics D, G et 2D semblent présenter les mêmes caractéristiques avant et après le dépôt suivi du recuit, indiquant que le dépôt et recuit n'altèrent pas le graphène.

La mesure par diffraction aux rayons X en configuration 2 θ de la croissance de MgO sur graphène (Figure 42) a été réalisée à l'aide d'un banc de diffraction X Rigaku ayant pour source de photons une anode de cuivre dont la raie principale $K\alpha$ émet à 1,5406 Å. On remarque que pour chaque type de graphène, un pic commun centré autour de 36° apparaît. Toutefois, l'intensité mesurée est faible comparée aux autres pics, ce qui est dû à l'épaisseur déposée qui est de 3nm. Mis à part les pics émanant des substrats, SiC (0006) à 35,6° et réplique SiC (00012) à 75,4° pour le SiC (Figure 42 a), Si (200) à 32,9°, Si (400) à 69,1° et Si (600) à 116,6° pour le silicium (Figure 42 b) et Ni (111) à 44,5°, Si (400) à 69,1° et Ni (222) à 98,4°, le pic de MgO (111) est centré autour des 36°. Le tableau suivant récapitule les positions du pic de MgO (111) et (222) pour chaque type de graphène. La formule de Bragg [Bragg 1913], $2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$, où d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre deux plans définis par les indices de Miller [Ashcroft 1976] suivant la normale à l'échantillon, θ l'angle de Bragg du pic, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde de la source X, nous permet de déterminer la distance inter-réticulaire dans le MgO(111).

	SiC – face Si	CVD transféré	CVD sur nickel
Positons des pics du MgO (111) et (222) (°)	(111) 36,39 ± 0,01 (222) 77,38 ± 0,03	36,60 ± 0,04 –	36,63 ± 0,03 78,21 ± 0,04
Largeurs des pics du MgO (111) et (222) (deg.)	(111) 0,42 ± 0,05 (222) 0,98 ± 0,06	0,92 ± 0,01 –	0,51 ± 0,07 0,81 ± 0,09
d_{111} (Å)	2,47 ± 0,03	2,45 ± 0,06	2,45 ± 0,05
Paramètre de maille hors du plan (111) (Å)	4,27 ± 0,03	4,24 ± 0,05	4,24 ± 0,03
Déformation hors du plan (111) Δz (Å)	0,06 ± 0,03	0,03 ± 0,05	0,03 ± 0,03
Déformation dans le plan (111) Δx (Å)	–0,32 ± 0,05	–0,19 ± 0,01	–0,18 ± 0,05
contrainte associée	–7,7 ± 2%	–4,7 ± 1%	–4,3 ± 1%

Table 6 –Récapitulatif de la position et de la largeur extraits à l'aide d'un ajustement par une gaussienne, ainsi que de la distance interréticulaire, des déformations dans et hors du plan, et du pourcentage de compression associé pour la croissance de 0,12nm de Ti suivi de 3 nm de MgO (111) sur graphène.

Le MgO cristallise en cubique face centrée, *fcc*, sa distance interréticulaire est directement reliée au paramètre de maille a du MgO égal à 4,212 Å comme suit : $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Dans le cas du plan (111), $d_{111} = a / \sqrt{3}$. En faisant l'hypothèse que le MgO entraîne dans le graphène des contraintes biaxiales, la déformation spatiale induite dans le plan suivant x ou y est la même, soit $\Delta x = \Delta y$. Les déformations dans le plan sont reliées à la déformation hors du plan par le coefficient de Poisson du MgO qui est égal à $\nu = 0,187$ [O 1999] : $\Delta x = \Delta y = \Delta z / \nu$. On peut donc estimer la déformation dans le plan (111) du MgO comme une compression, le MgO devant réduire sa distance interatomique dans le plan (111) pour l'ajuster sur celle du graphène.

D'autre part nous avons mis en évidence que le substrat de nickel est texturé suivant la direction (111). En effet, seuls les pics du Ni (111) sont présents sur le spectre de diffraction par Rayons X. Ceci indique que suite à la croissance du graphène, le nickel sous-jacent s'est recristallisé suivant sa

phase cristallographique de plus faible énergie soit *fcc* (111). En effet, nous avons vu précédemment que le nickel forme suite à la croissance *CVD* du graphène, des cristaux plus ou moins facettés. Localement, chaque cristal est texturé suivant la direction (111). Par ailleurs, les mesures par diffraction aux rayons X donnent une contrainte compressive du MgO de l'ordre de 5% en moyenne, ce qui est relativement proche du décalage attendu entre les distances interatomiques entre MgO(111) et graphène qui est de 4,7% environ.

En conclusion, nous avons mis en évidence qu'il est possible en utilisant le technique d'épitaxie par jets moléculaires et à l'aide de canons électrons de faire croître sur du graphène une barrière épitaxiée de 3 nm de MgO (111) sur du graphène *CVD* sur nickel, transféré sur SiO₂ et SiC face Si.

Ce dernier résultat permet d'entrevoir la possibilité de créer des jonctions verticales à base de graphène où le caractère particulier de filtrage en spin à l'interface Ni(111)/Gr prédit par Karpan *et al.* pourrait alors être exploité [Karpan 2007].

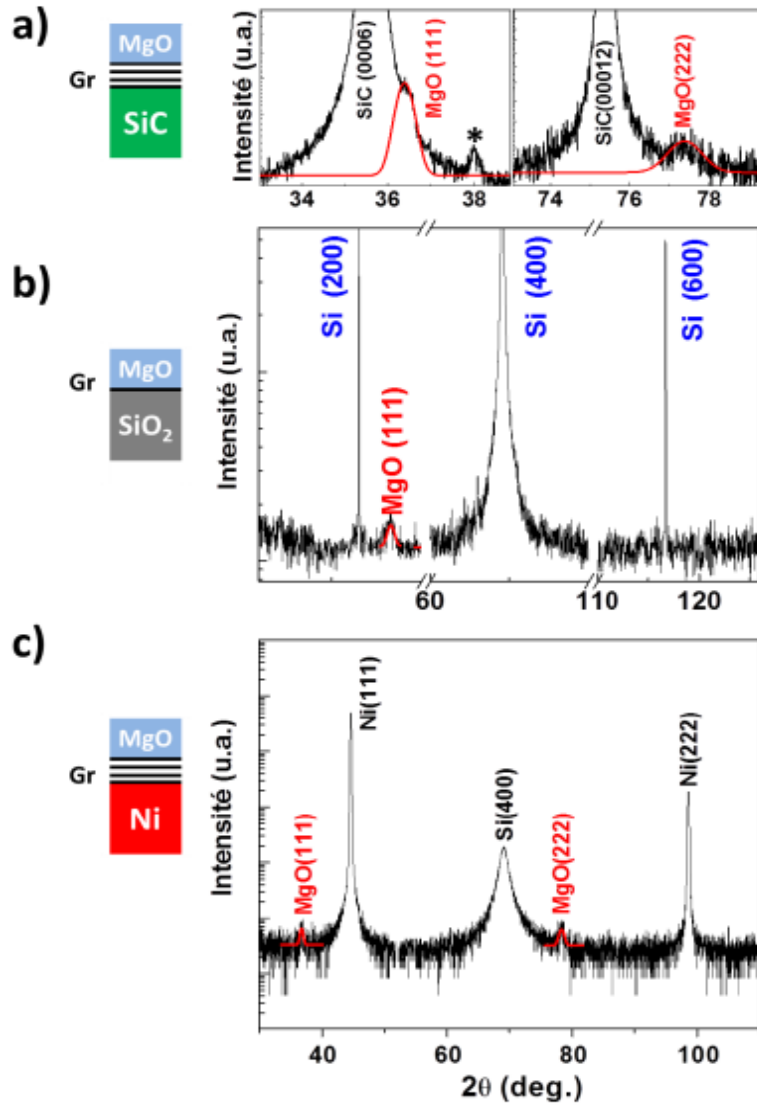


Figure 42 – Mesures par diffraction de rayons X en configuration 2θ du dépôt de 0,12 nm de Ti suivi de 3nm de MgO par EJM sur le graphène SiC face Si a), le graphène CVD cuivre transféré sur SiO₂ b) et sur le graphène CVD nickel c). La source X utilisée dans notre cas est une anode de cuivre dont la raie principale $K\alpha$ émet à une longueur d'onde de 1,5406 Å.

VI. Conclusions

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au dépôt d'une barrière de MgO sur plusieurs types de graphène, SiC, *CVD* transféré et *CVD* sur nickel. Après avoir caractérisé en détail chaque type de graphène, nous avons pu démontrer qu'il est possible d'épitaxier une couche de 3 nm de MgO sur graphène [Godel 2013] à l'aide de la technique de l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) utilisant des canons à électrons.

A partir des analyses *RHEED* et par diffraction aux rayons X, nous avons mis en évidence que le MgO s'épitaxie suivant la direction cristallographique (111) sur l'ensemble des graphènes étudiés. Une couche de 0,12 nm de Ti est déposée au préalable par EJM et permet de limiter la rugosité de surface du MgO de plus d'un ordre de grandeur [Wang 2008]. Le titane forme à la surface du graphène des amas servant à la nucléation du MgO qui s'oxydent lors du dépôt de MgO.

Une contrainte compressive dans le plan a été mise à jour pour le MgO (111) sur graphène d'une valeur de 6 % en moyenne sur l'ensemble des dépôts réalisés. Cette compression correspond au décalage des distances interatomiques entre le graphène et le MgO (111).

Bibliographie chapitre 2

- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., *Solid State Physics*, 1976.[Ashcroft 1976]
- Basko, D.M., *Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (12). 2008.[Basko 2008]
- Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C., *The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides*. Physical chemistry chemical physics : PCCP, **14** (7), pp.2434–42. 2012.[Biesinger 2012]
- Biesinger, M.C., Payne, B.P., Lau, L.W.M., Gerson, A. and Smart, R.S.C., *X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems*. Surface and Interface Analysis, **41** (4), pp.324–332. 2009.[Biesinger 2009]
- Bowen, M., Cros, V., Petroff, F., Fert, a., Martínez Boubeta, C., Costa-Krämer, J.L., Anguita, J. V., Cebollada, a., Briones, F., de Teresa, J.M., Morellón, L., Ibarra, M.R., Güell, F., Peiró, F. and Cornet, a., *Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001)*. Applied Physics Letters, **79** (11), p.1655. 2001.[Bowen 2001]
- Bragg, W.H., *The Reflection of X-rays by Crystals. (I)*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **88** (605), pp.428–438. 1913.[Bragg 1913]
- Burton, J.C., Sun, L., Pophristic, M., Lukacs, S.J., Long, F.H., Feng, Z.C. and Ferguson, I.T., *Spatial characterization of doped SiC wafers by Raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, **84** (11), p.6268. 1998.[Burton 1998]
- Butler, W., Zhang, X.-G., Schulthess, T. and MacLaren, J., *Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches*. Physical Review B, **63** (5), pp.1–12. 2001.[Butler 2001]
- Casiraghi, C., Pisana, S., Novoselov, K.S., Geim, a. K. and Ferrari, a. C., *Raman fingerprint of charged impurities in graphene*. Applied Physics Letters, **91** (23), pp.2007–2009. 2007.[Casiraghi 2007]
- Cho, S.B. and Chung, Y.C., *Bandgap engineering of graphene by corrugation on lattice-mismatched MgO (111)*. Journal of Materials Chemistry C, **1** (8), pp.1595–1600. 2013.[Cho 2013]
- Dietz, R., Brinkman, W., Meixner, a. and Guggenheim, H., *Raman Scattering by Four Magnons in NiO and KNiF₃*. Physical Review Letters, **27** (12), pp.814–817. 1971.[Dietz 1971]
- Dlubak, B., Martin, M.-B., Weatherup, R.S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S., Seneor, P. and Robertson, J., *Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics*. ACS nano, **6** (12), pp.10930–4. 2012.[Dlubak 2012]

- Faure-Vincent, J., Tiusan, C., Jouguelet, E., Canet, F., Sajieddine, M., Bellouard, C., Popova, E., Hehn, M., Montaigne, F. and Schuhl, a., *High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions*. Applied Physics Letters, **82** (25), p.4507. 2003.[Faure-Vincent 2003]
- Ferrah, D., Penuelas, J., Bottela, C., Grenet, G. and Ouerghi, a., *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffraction (XPD) study of a few layers of graphene on 6H-SiC(0001)*. Surface Science, **615**, pp.47–56. 2013.[Ferrah 2013]
- Ferrari, a. C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. and Geim, a. K., *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters, **97** (18), pp.1–4. 2006.[Ferrari 2006]
- Ferrari, a. and Robertson, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, **61** (20), pp.14095–14107. 2000.[Ferrari 2000]
- Ferrari, A.C. and Basko, D.M., *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature nanotechnology, **8** (4), pp.235–46. 2013.[Ferrari 2013]
- Ferrer, F.J., Moreau, E., Vignaud, D., Godey, S. and Wallart, X., *Atomic scale flattening, step formation and graphitization blocking on 6H- and 4H-SiC{0 0 0 1} surfaces under Si flux*. Semiconductor Science and Technology, **24** (12), p.125014. 2009.[Ferrer 2009]
- Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering*. Physical Review B, **91** (20), p.205413. 2015.[Froehlicher 2015]
- Godel, F., Pichonat, E., Vignaud, D., Majjad, H., Metten, D., Henry, Y., Berciaud, S., Dayen, J.-F. and Halley, D., *Epitaxy of MgO magnetic tunnel barriers on epitaxial graphene*. Nanotechnology, **24** (47), p.475708. 2013.[Godel 2013]
- Grosvenor, A.P., Biesinger, M.C., Smart, R.S.C. and McIntyre, N.S., *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides*. Surface Science, **600** (9), pp.1771–1779. 2006.[Grosvenor 2006]
- Halley, D., Majjad, H., Bowen, M., Najjari, N., Henry, Y., Ulhaq-Bouillet, C., Weber, W., Bertoni, G., Verbeeck, J. and Van Tendeloo, G., *Electrical switching in Fe/CrMgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Applied Physics Letters, **92** (21), p.212115. 2008a.[Halley 2008]
- Halley, D., Majjad, H., Bowen, M., Najjari, N., Henry, Y., Ulhaq-Bouillet, C., Weber, W., Bertoni, G., Verbeeck, J. and Van Tendeloo, G., *Electrical switching in Fe/CrMgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Applied Physics Letters, **92** (21), p.212115. 2008b.[Halley 2008]
- Halley, D., Najjari, N., Godel, F., Hamieh, M., Doudin, B. and Henry, Y., *Controlling the magnetic anisotropy in epitaxial Cr 2 O 3 clusters by an electric field*. Physical Review B, **91** (21), p.214408. 2015.[Halley 2015]
- Han, W., Pi, K., McCreary, K.M., Li, Y., Wong, J.J.I., Swartz, a. G. and Kawakami, R.K., *Tunneling Spin Injection into Single Layer Graphene*. Physical Review Letters, **105** (16), p.167202. 2010.[Han 2010]

- Holt, J.B. and Munir, Z.A., *Combustion synthesis of titanium carbide : theory and experiment*. journal of materials science, **21** , pp.251–259. 1986.[Holt 1986]
- Ikeda, S., Hayakawa, J., Ashizawa, Y., Lee, Y.M., Miura, K., Hasegawa, H., Tsunoda, M., Matsukura, F. and Ohno, H., *Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature*. Applied Physics Letters, **93** (8), p.082508. 2008.[Ikeda 2008]
- Ishigami, M., Chen, J.H., Cullen, W.G. and Fuhrer, M.S., *Atomic Structure of Graphene on SiO₂*. 2007.[Ishigami 2007]
- Kang, Y.J., Kang, J. and Chang, K.J., *Electronic structure of graphene and doping effect on SiO₂*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (11), pp.1–5. 2008.[Kang 2008]
- Karpan, V., Giovannetti, G., Khomyakov, P., Talanana, M., Starikov, a., Zwierzycki, M., van den Brink, J., Brocks, G. and Kelly, P., *Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters*. Physical Review Letters, **99** (17), p.176602. 2007.[Karpan 2007]
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B.H., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, **457** (7230), pp.706–10. 2009.[Kim 2009]
- Lee, D., Riedl, C., Krauss, B. and Klitzing, K. Von, *Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂*. Nano 2008.[Lee 2008]
- Lee, J.E., Ahn, G., Shim, J., Lee, Y.S. and Ryu, S., *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nature communications, **3** (May), p.1024. 2012.[Lee 2012]
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M. and Han, B., *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*. Nano 2009.[Li 2009]
- Li, X.-B., Chen, Z.-Z. and Shi, E.-W., *Effect of doping on the Raman scattering of 6H-SiC crystals*. Physica B: Condensed Matter, **405** (10), pp.2423–2426. 2010a.[Li 2010]
- Li, X.-B., Chen, Z.-Z. and Shi, E.-W., *Effect of doping on the Raman scattering of 6H-SiC crystals*. Physica B: Condensed Matter, **405** (10), pp.2423–2426. 2010b.[Li 2010]
- Liang, X., Fu, Z. and Chou, S.Y., *Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer*. Nano Letters, **7** (12), pp.3840–3844. 2007.[Liang 2007]
- Lin, S., Chen, Z., Li, L. and Yang, C., *Effect of impurities on the Raman scattering of 6H-SiC crystals*. Materials Research, **15** (6), pp.833–836. 2012.[Lin 2012]
- Mahmood, A., Yang, C.-S., Dayen, J.-F., Park, S., Kamalakar, M.V., Metten, D., Berciaud, S., Lee, J.-O. and Doudin, B., *Room temperature dry processing of patterned CVD graphene devices*. Carbon, **86** , pp.256–263. 2015.[Mahmood 2015]

- Martin, J., Akerman, N., Ulbricht, G., Lohmann, T., Smet, J.H., von Klitzing, K. and Yacoby, a., *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*. Nature Physics, **4** (2), pp.144–148. 2007.[Martin 2007]
- Mehmood, F., Pachter, R., Lu, W. and Boeckl, J.J., *Adsorption and Diffusion of Oxygen on Single-Layer Graphene with Topological Defects*. 2013.[Mehmood 2013]
- Mérel, P., Tabbal, M., Chaker, M., Moisa, S. and Margot, J., *Direct evaluation of the sp^3 content in diamond-like-carbon films by XPS*. Applied Surface Science, **136** (1-2), pp.105–110. 1998.[Mérel 1998]
- Metten, D., Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Doping- and interference-free measurement of I_{2D}/I_G in suspended monolayer graphene blisters*. physica status solidi (b), p.n/a–n/a. 2015.[Metten 2015]
- Min, K.-A., Park, J., Ryou, J., Hong, S. and Soon, A., *Polar oxide substrates for graphene growth: A first-principles investigation of graphene on $MgO(111)$* . Current Applied Physics, **13** (5), pp.803–807. 2013.[Min 2013]
- Mironova-Ulmane, N., Kuzmin, a, Steins, I., Grabis, J., Sildos, I. and Pärs, M., *Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO* . Journal of Physics: Conference Series, **93** , p.012039. 2007.[Mironova-Ulmane 2007]
- Mitani, S., Moriyama, T. and Takanashi, K., *$Fe/MgO/FeCo(100)$ epitaxial magnetic tunnel junctions prepared by using in situ plasma oxidation*. Journal of Applied Physics, **93** (10), p.8041. 2003.[Mitani 2003]
- Monsma, D.J. and Parkin, S.S.P., *Spin polarization of tunneling current from ferromagnet/ Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films*. Applied Physics Letters, **77** (5), p.720. 2000.[Monsma 2000]
- Nair, M.N., Cranney, M., Vonau, F., Aubel, D., Le Fèvre, P., Tejeda, a., Bertran, F., Taleb-Ibrahimi, a. and Simon, L., *High van Hove singularity extension and Fermi velocity increase in epitaxial graphene functionalized by intercalated gold clusters*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **85** (24), pp.1–6. 2012.[Nair 2012]
- Nair, R., Blake, P. and Grigorenko, A., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science, **320** (June), p.2008. 2008.[Nair 2008]
- Ni, Z.H., Chen, W., Fan, X.F., Kuo, J.L., Yu, T., Wee, a. T.S. and Shen, Z.X., *Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate*. Physical Review B, **77** (11), p.115416. 2008.[Ni 2008]
- Nistor, R. a., Kuroda, M. a., Maarouf, A. a. and Martyna, G.J., *Doping of adsorbed graphene from defects and impurities in SiO_2 substrates*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **86** (4), pp.1–5. 2012.[Nistor 2012]
- Novoselov, K.S., Geim, a K., Morozov, S. V, Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V, Grigorieva, I. V and Firsov, a a, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science (New York, N.Y.), **306** (5696), pp.666–9. 2004.[Novoselov 2004]

- O, M., U, R. and M, S., *Magnesium oxide (MgO) Young's, shear and bulk moduli, Poisson's ratio II–VI and I–VII Compounds* O. Madelung, U. Rössler, & M. Schulz, eds., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. 1999.[O 1999]
- Röhr, J., Hundhausen, M., Emtsev, K. V., Seyller, T., Graupner, R. and Ley, L., *Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001)*. Applied Physics Letters, **92** (20), p.201918. 2008.[Röhr 2008]
- Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H. and Silva, S., *Raman spectroscopy on amorphous carbon films.*, **80** (1). 1996.[Schwan 1996]
- Swagten, H.J.M. and Paluskar, P. V., *Magnetic Tunnel Junctions.*, pp.1–7. 1999.[Swagten 1999]
- Vassent, J.L., Dynna, M., Marty, a., Gilles, B. and Patrat, G., *A study of growth and the relaxation of elastic strain in MgO on Fe(001)*. Journal of Applied Physics, **80** (10), p.5727. 1996.[Vassent 1996]
- Wang, W.H., Han, W., Pi, K., McCreary, K.M., Miao, F., Bao, W., Lau, C.N. and Kawakami, R.K., *Growth of atomically smooth MgO films on graphene by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, **93** (18), p.183107. 2008.[Wang 2008]
- Wang, Z., Wei, M., Jin, L., Ning, Y., Yu, L., Fu, Q. and Bao, X., *Simultaneous N-intercalation and N-doping of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) through thermal reactions with ammonia*. Nano Research, **6** (6), pp.399–408. 2013.[Wang 2013]
- Weatherup, R., Bayer, B. and Blume, R., *On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition.* ..., **13** (10), pp.2544–9. 2012.[Weatherup 2012]
- Weinert, a., Amirfeiz, P. and Bengtsson, S., *Plasma assisted room temperature bonding for MST*. Sensors and Actuators, A: Physical, **92** (1-3), pp.214–222. 2001.[Weinert 2001]
- Wiltner, a. and Linsmeier, C., *Formation of endothermic carbides on iron and nickel*. Physica Status Solidi (A) Applied Research, **201** (5), pp.881–887. 2004.[Wiltner 2004]
- Xue, J., Sanchez-Yamagishi, J., Bulmash, D., Jacquod, P., Deshpande, A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Jarillo-Herrero, P. and LeRoy, B.J., *Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride*. Nature materials, **10** (4), pp.282–5. 2011.[Xue 2011]
- Yuasa, S., Nagahama, T., Fukushima, A., Suzuki, Y. and Ando, K., *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Nature materials, **3** (12), pp.868–71. 2004.[Yuasa 2004]
- Yuasa, S., Sato, T., Tamura, E., Suzuki, Y., Yamamori, H., Ando, K. and Katayama, T., *Magnetic tunnel junctions with single-crystal electrodes: A crystal anisotropy of tunnel magnetoresistance*. Europhysics Letters (EPL), **52** (3), pp.344–350. 2000.[Yuasa 2000]

Zhang, L. and Koka, R. V, *A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina titanium-carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy*. Materials chemistry and Physics, **57** , pp.23–32. 1998.[Zhang 1998]

Zhu, S., Yuan, S. and Janssen, G.C. a. M., *Optical transmittance of multilayer graphene*. EPL (Europhysics Letters), **108** (1), p.17007. 2014.[Zhu 2014]

Chapitre 3:

Influence du MgO sur

le graphène

À travers ce chapitre, nous sonderons les influences du dépôt de Ti/MgO sur le graphène par des analyses Raman et la fabrication d'un dispositif d'électronique vertical. Nous verrons quels degrés de contraintes, de dopage et de défauts un tel dépôt peut générer au sein du graphène.

I. Effets théoriques du MgO sur graphène

Plusieurs techniques permettent de doper le graphène de manière efficace afin de moduler son niveau de Fermi. Ceci peut être réalisé par le dépôt d'un métal [Giovannetti 2008] ou l'adjonction à sa surface de molécules [Z. Wang 2013], ou simplement par l'application d'une tension de grille à travers un oxyde. Dans le cas du MgO, et plus précisément dans le cas de l'interface polaire MgO (111)/graphène, plusieurs travaux théoriques ont montré que le MgO déposé sur graphène pouvait induire un faible dopage. [Subramanian 2004].

On distingue deux types de dopage pouvant être induits par le MgO (111), soit par des trous, soit par des électrons. Dans le cas où le graphène est en contact avec une face oxygène du MgO, un dopage de type p de faible amplitude est induit par transfert de charge des anions O^{2-} [Min 2015; Cho 2013]. D'autre part, si le graphène est en contact avec la face Magnésium du MgO (111), un léger dopage de type n, dû à la faible interaction des cations Mg^{2+} , peut apparaître [Min 2013]. Dans tous les cas, le dopage induit par la couche de MgO (111) dans le graphène devrait être faible. D'autre part, la face polaire (111) du MgO peut entraîner l'ouverture d'un gap dans le graphène de l'ordre de 0,3 e.V [Cho 2014] et ainsi changer les propriétés d'injection du courant à l'interface MgO(111)/graphène.

Dans le cas où le graphène est en contact avec une face O du MgO (111), un gap électronique peut s'ouvrir dans le graphène, ceci étant dû à la brisure de symétrie introduite par l'interaction entre les atomes de carbone et les atomes d'Oxygène de la surface (111) du MgO. Ceci n'est pas le cas pour le Magnésium car l'interaction entre les atomes de Magnésium et ceux de carbone est trop faible pour entraîner une déformation dans le graphène. Nous verrons dans cette partie que le MgO n'introduit qu'un léger dopage et une faible compression dans le graphène.

II. Caractérisation par spectroscopie Raman après dépôt

Suite au dépôt de 0,12 nm de Ti suivi de 3 nm de MgO par EJM sur nos échantillon de graphène exfolié (1 et 2), nous avons procédé de la même manière que précédemment à une cartographie Raman de nos échantillons de graphène.

1. Pas de défauts structuraux induits par le dépôt

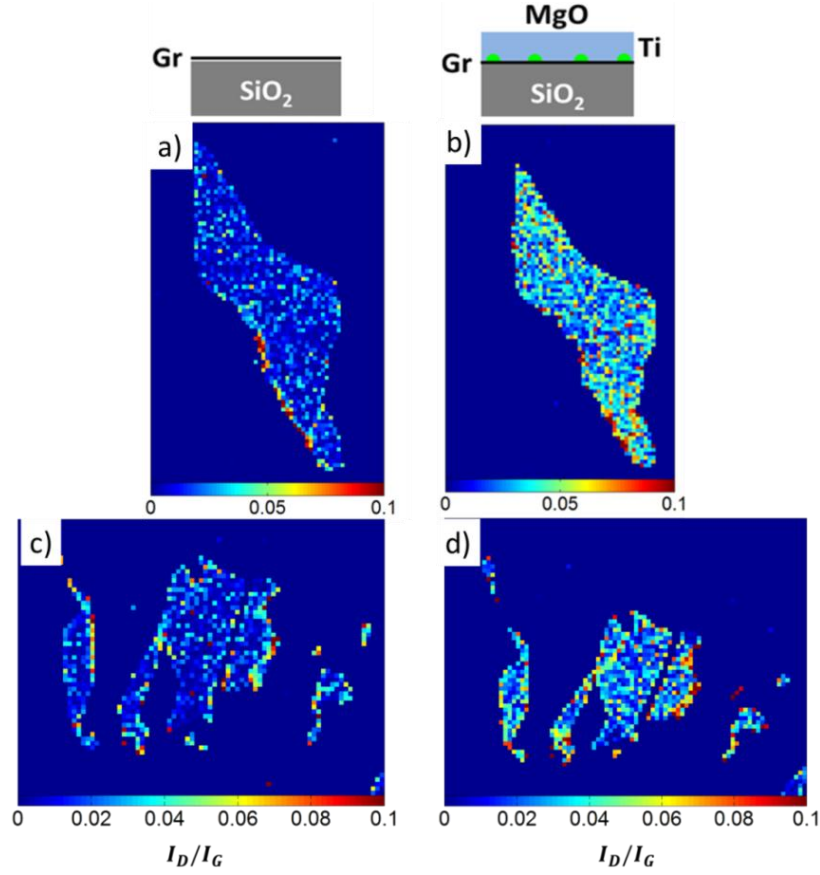


Figure 43 – Variation spatiale du rapport I_D/I_G pour l'échantillon 1 avant a) et après b) et pour l'échantillon 2 avant c) et après d) le dépôt de 0,12 nm de Ti et 3 nm de MgO.

La Figure 43 présente la cartographie Raman de l'intensité du pic D, relatif aux défauts d'ordre structural au sein du graphène, normalisée par l'intensité du pic G, pour notre échantillon de graphène exfolié avant et après dépôt. On remarque qu'avant le dépôt, le graphène ne présentait que très peu de défauts, mis à part aux bords, avec un rapport d'intensité I_D/I_G moyen proche de 0,01 soit une distance inter-défauts de l'ordre de 90 nm (Cançado, Jorio, and Ferreira 2011). Après dépôt, le rapport des intensités I_D/I_G moyen passe à 0,04 pour les deux échantillons. Cette valeur, 4 fois plus élevée qu'avant le dépôt, reste néanmoins très faible. Elle correspond à une distance moyenne inter-défauts de 70 nm. Ceci confirme que le dépôt de 0,12 nm de Ti, ensuite oxydé, suivi de 3 nm de MgO n'endommage pas la qualité structurale du graphène sous-jacent. Une étude comparative sur l'influence du dépôt d'une barrière tunnel sur graphène exfolié a été menée par Dlubak *et al.* en 2010 entre deux candidats, le MgO et l'alumine.

Les auteurs ont mis en évidence que le dépôt de 1 nm de MgO par pulvérisation cathodique sur du graphène exfolié, sans dépôt préalable de Ti, entraînait une augmentation significative de l'intensité du pic D (Dlubak *et al.* 2010). En effet, le rapport des intensités I_D/I_G est en moyenne dans leur cas de 0,8, soit 20 fois supérieur à celui observé avec notre MgO déposé par EJM. Dans le cas d'une barrière d'alumine déposée par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'aluminium et oxydée par la suite sous plasma d'oxygène, les auteurs ont démontré que le nombre de couches de graphène pouvait réduire de manière significative le rapport I_D/I_G , passant de 2,31 pour une monocouche à 0,14 pour 4 couches de graphène.

En conclusion, le dépôt de 0,12 nm de Ti suivi de 3 nm de MgO n'entraîne pas d'augmentation significative de la densité de défauts structuraux dans le graphène. D'autre part, il s'avère que la technique du dépôt par épitaxie par jets moléculaires semble être plus indiquée que la pulvérisation cathodique.

[Dlubak 2010] pulvérisation cathodique	(1nm) MgO	(1nm) Alumine
	monocouche $I_D/I_G \sim 0,8$ 4 couches $I_D/I_G \sim 0,6$	monocouche $I_D/I_G \sim 2,31$ 4 couches $I_D/I_G \sim 0,14$
Nous	(0,12 nm) Ti / (3nm) MgO	(1,6 nm) Aluminium
EJM	monocouche $I_D/I_G \sim 0,04$	monocouche $I_D/I_G \sim 0,01$

Tableau 7 – Tableau récapitulatif des intensités I_D/I_G obtenues par spectroscopie Raman sur du graphène ayant subi un dépôt de MgO ou d'alumine.

2. Une faible compression induite dans le graphène par le dépôt de Ti/MgO

En ce qui concerne la contrainte dans le graphène après dépôt, on remarque que les deux zones de contraintes existant avant le dépôt sont toujours présentes (Figure 44 b). La zone en extension a légèrement perdu en intensité, passant de 0,15% à 0,1% pour l'échantillon 1 et de 0,1% à 0,05% pour l'échantillon 2. Cette diminution de l'extension au centre du graphène traduit un phénomène de compression biaxiale induit par le MgO, comme nous l'avons observé dans les mesures de diffraction X. On constate une compression isotrope vers le centre de l'échantillon. Toutefois, cette compression est faible, de l'ordre de 0,03 % pour l'échantillon 1 et 0,07% pour l'échantillon 2, comparée à celle déduite de nos mesures par diffraction X, de l'ordre de 5%.

Cette différence peut s'expliquer par le fait que les échantillons mesurés par diffraction X sont recouverts totalement de graphène alors qu'ici la surface d'échange se limite à celle du feuillet de graphène exfolié.

En conclusion, le MgO induit une faible compression du graphène qui peut être expliquée par l'alignement des distances interréticulaires entre le MgO (111) et le graphène.

	Contrainte moyenne avant dépôt	Contrainte moyenne après dépôt	Différence
Echantillon 1	0,12 %	0,09 %	-0,03%
Echantillon 2	0,09%	0,02%	-0.07%

Tableau 8 – Tableau récapitulatif de la contrainte pour les deux échantillons avant et après le dépôt de MgO.

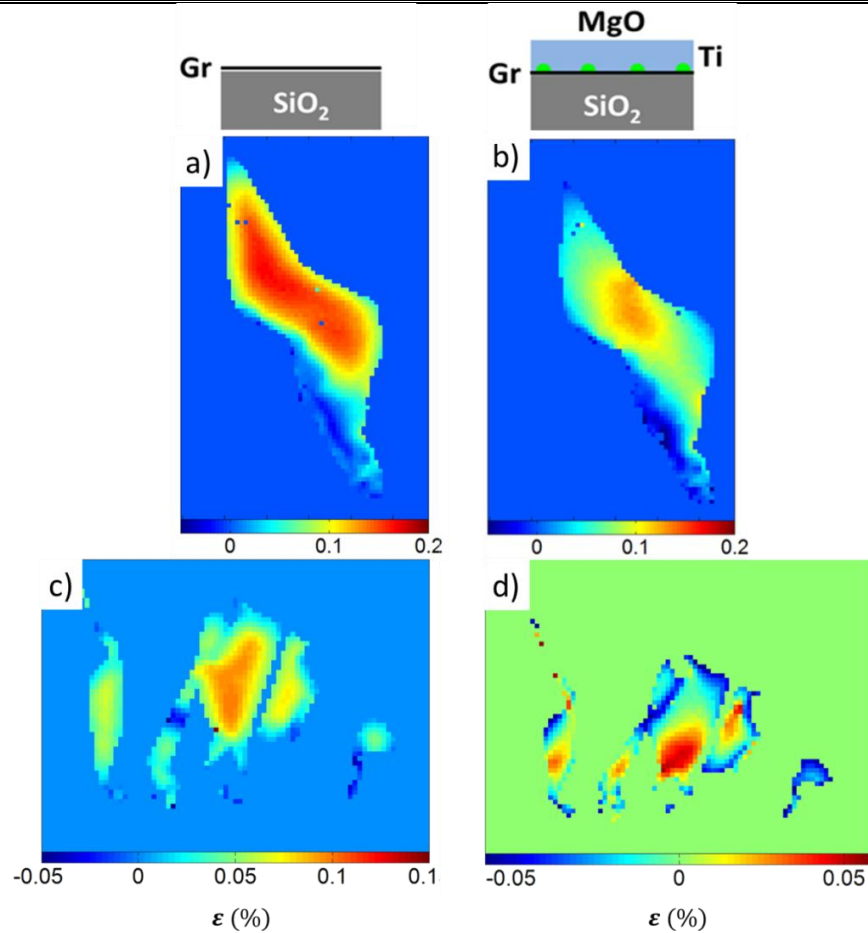


Figure 44 – Variation spatiale de la contrainte pour l'échantillon 1 avant a) et après b) et l'échantillon 2 avant c) et après d) le dépôt de 0,12 nm de Ti et 3 nm de MgO.

3. Pas de dopage induit dans le graphène par le dépôt de Ti/MgO

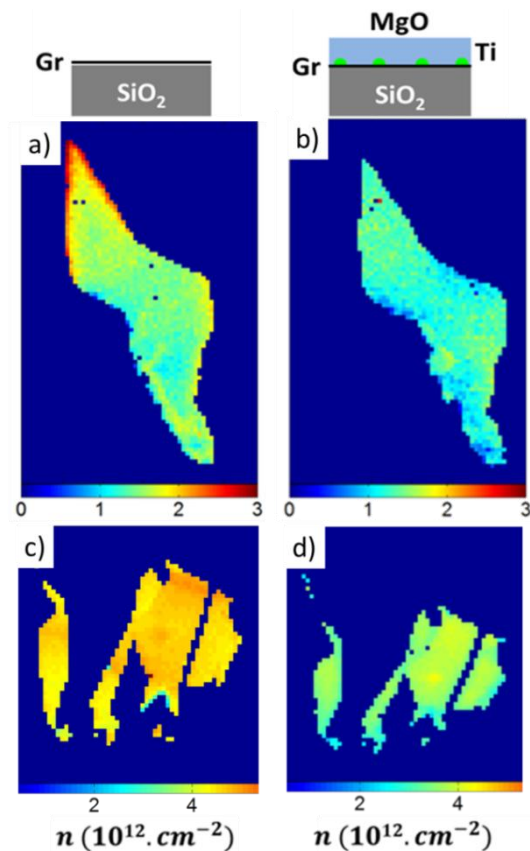


Figure 45 – Variation spatiale du niveau de dopage pour l'échantillon 1 avant a) et après b) et l'échantillon 2 avant c) et après d) le dépôt de 0,12 nm de Ti et 3 nm de MgO.

Concernant le niveau de dopage, la Figure 45 montre qu'il reste relativement homogène sur l'ensemble de l'échantillon après le dépôt de MgO. D'autre part, on peut constater que le dépôt entraîne une diminution du dopage par les trous sur les deux échantillons de graphène. La variation entre avant le dépôt et après est très faible, d'environ $-6.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour les deux échantillons étudiés (Figure 45 a) vs. b) et Figure 45 c) vs. d). Cette déplétion de trous semble indiquer que le dépôt de MgO sur le graphène exfolié entraîne un faible dopage par des électrons.

Dans notre cas il est possible que le graphène soit en moyenne en contact avec la face oxygène du MgO [Min 2013]. Toutefois, les faibles variations de dopage observées dans nos échantillons et récapitulées dans le Tableau suivant ne sont pas significatives d'un dopage induit par le dépôt de Ti/MgO par EJM.

	Niveau de dopage moyen avant dépôt	Niveau de dopage moyen après dépôt	Différence
Echantillon 1	$1,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (142 me.V)	$1.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (110 me.V)	$-5.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (82 me.V)
Echantillon 2	$4,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (247 me.V)	$3,8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (227 me.V)	$-7.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (97 me.V)

Table 9 - Tableau récapitulatif de l'évolution du niveau de dopage pour les deux échantillons avant et parés le dépôt de MgO.

4. Conclusions

Afin de faciliter la lecture des résultats, la Figure 46 a) et b) montre l'évolution des données avant (points bleus) et après dépôt (points noirs) pour les deux échantillons précédemment étudiés. Avant et après dépôt, l'ajustement des couples (ω_G, ω_{2D}) par une régression linéaire donne le même résultat. Dans les deux cas, les points s'alignent suivant une droite de coefficient $2,20 \pm 0,01$. Ce fait traduit que l'échantillon de graphène est soumis principalement aux effets de contraintes induites par le SiO_2 sous-jacent et par le MgO déposé à sa surface. L'ensemble des points noirs sont décalés par rapport aux points bleus dans la zone de compression. D'autre part, la valeur prise en moyenne par les largeurs à mi-hauteur du pic G (insert Figure 46 a et b), passe de 14 à 16 pour l'échantillon 1 et de 7 à 9 pour l'échantillon 2, confirmant l'état de contrainte ainsi que le faible dopage des données après dépôt. [Metten 2015]. En conclusion, l'étude Raman présentée indique que le dépôt par EJM de 0,12 nm de Ti suivi de 3 nm de MgO n'affecte quasiment pas le graphène sous-jacent mise à part une faible compression de 0,05% et un dopage par les électrons de l'ordre de $6.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (90 me.V).

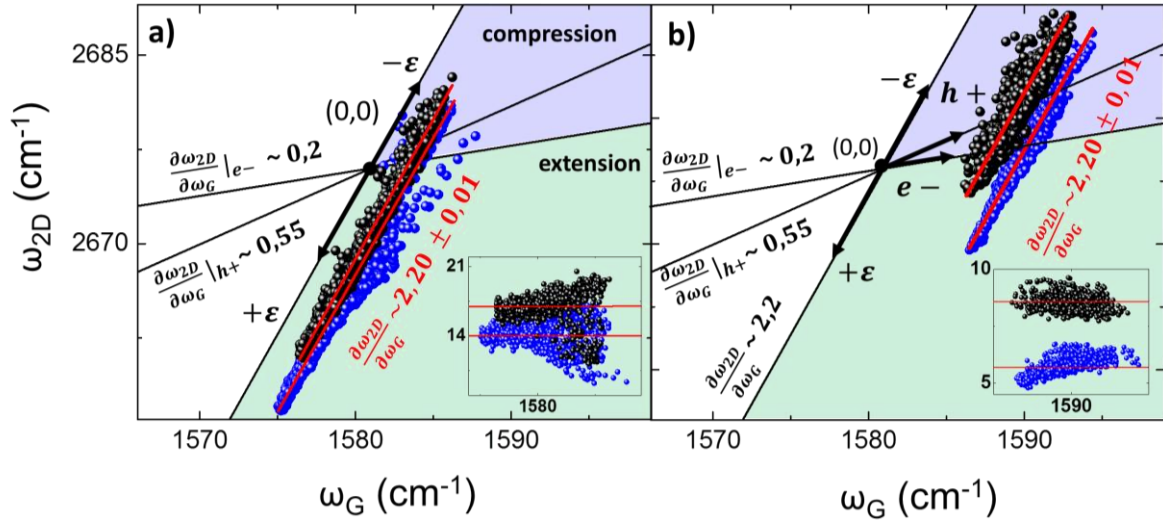


Figure 46 - Évolution de la position du pic G en fonction de celle du pic 2D avant le dépôt (points bleus) et après le dépôt (points noirs) pour l'échantillon 1 a) et 2 b). Chaque point correspond à un couple de coordonnées (ω_G, ω_{2D}) issu d'un spectre Raman pris à une position (x, y) . En insert, l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic G, Γ_G en fonction de sa position. On a choisi comme origine du repère dopage-contrainte le couple de coordonnée $(1582 \text{ cm}^{-1}, 2676 \text{ cm}^{-1})$.

III. Mesure de la capacité du MgO/graphène

1. Description du dispositif

Afin de s'assurer que le MgO déposé sur le graphène conserve ses propriétés diélectriques et qu'il n'influence pas les propriétés électroniques du graphène, nous avons cherché à déterminer la constante diélectrique du MgO sur graphène. Nous sommes pour cela partis d'un échantillon de graphène exfolié sur un substrat de SiO_2 (280 nm). En nous servant d'une grille TEM comme masque, nous avons déposé sur l'échantillon une électrode conductrice de 30 nm d'épaisseur afin de contacter le graphène (ici en or) (Figure 47 a).

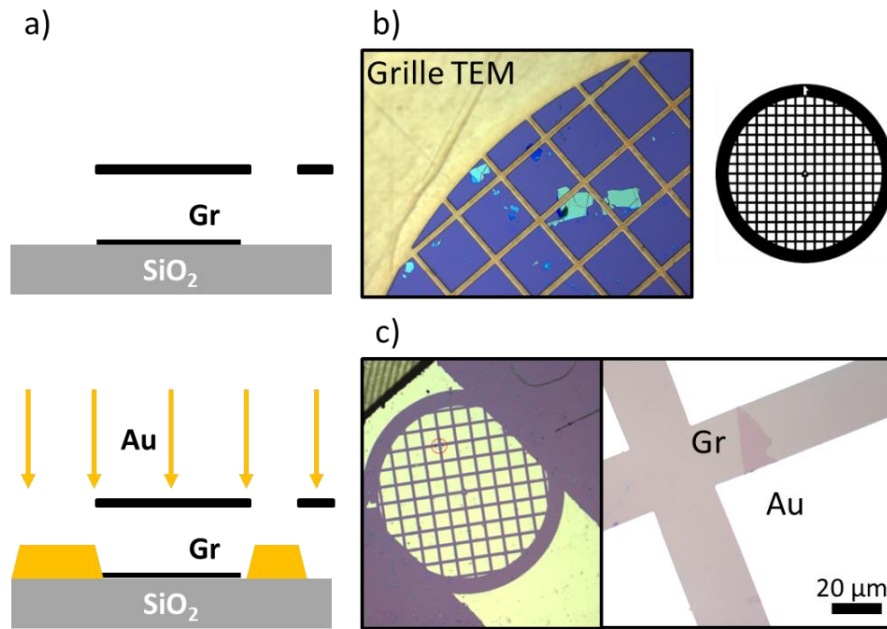


Figure 47 – a) Schéma de principe du dépôt d'électrode conductrice sur graphène exfolié à l'aide d'un masque physique, ici une grille TEM. b) Image optique de l'échantillon une fois la grille TEM alignée c) Image optique (grossissement x2,5) du dépôt de 30 nm d'or par canons à électrons à travers la grille TEM et image optique (grossissement 50) du graphène contacté.

Cette méthode a l'avantage de ne produire aucun résidu à la surface du graphène suite au dépôt, ce qui n'est pas le cas en lithographie optique ou électronique où l'on emploie des résines. En effet, la résine une fois développée laisse des résidus micrométriques à la surface du graphène qui peuvent être à l'origine de courts-circuits dans un dispositif de ce type [Ishigami 2007].

La Figure 47 a) schématise le procédé de dépôt par masquage des électrodes : on aligne la grille *TEM* sous le microscope à l'aide d'une pince. La grille est ensuite maintenue sur l'échantillon à l'aide d'un bras mécanique. L'échantillon est ensuite placé dans une enceinte sous vide à 1.10^{-6} mbar où une couche de 5 nm de Ti suivie d'une couche de 30 nm d'or sont déposées par canons à électrons. Les Figure 47 b) et c) montrent le résultat du dépôt une fois la grille retirée. Le graphène est désormais contacté. L'échantillon est ensuite transféré dans le bâti EJM où le dépôt du MgO est réalisé. Sous un vide de 10^{-8} mbar, une couche de 0,12 nm de Ti est déposée à la surface de l'échantillon suivie d'une couche de 20 nm de MgO déposé à la vitesse de 0.8 nm/s. Une deuxième électrode en or est déposée à la surface du MgO/graphène à l'aide de la grille *TEM* afin d'assurer le second contact. Les électrodes sont ensuite reliées au dispositif de mesure à l'aide de gouttes de colle conductrice à base d'argent.

2. Mesures C(V)

On utilise un RLC mètre pour mesurer la capacité du MgO sur graphène. La Figure 48 a) décrit le schéma de principe de la mesure C(V). Nous avons mesuré la réponse en tension alternative de la capacité du dispositif à différentes fréquences. La capacité reste quasi constante en tension quelle que soit la valeur de fréquence choisie, ce qui indique qu'aucune autre capacité en série ne perturbe le système. À l'aide de régressions linéaires (Figure 48 b), nous avons extrait la valeur moyenne prise par la capacité pour chaque fréquence. En utilisant le modèle du condensateur plan et à partir de la valeur moyenne prise pas la capacité en fonction de la tension AC, il est possible de déduire la constante diélectrique du MgO sur graphène à l'aide de la formule suivante : $\epsilon_{MgO} = Ct/\epsilon_0 S$ où C est la capacité mesurée en Farad, t l'épaisseur de MgO, ϵ_0 la permittivité du vide égale à $8,85.10^{-12}$ F.m⁻¹ [Mohr 2012] et S la surface commune aux deux électrodes égale dans notre cas à 369 ± 10 μm^2 .

La Figure 48 c) montre pour chaque fréquence la valeur moyenne de la constante diélectrique du MgO sur graphène. Cette valeur oscille entre 8,6 et 9, ce qui est très proche de celle du MgO massif [Subramanian 1989]. On peut également voir ici le MgO comme un oxyde de grille. Dès lors il est possible de moduler le niveau de Fermi dans le graphène. Xia *et al.* ont montré qu'il est possible d'observer la capacité quantique intrinsèque au graphène en mesurant celle-ci dans un échantillon de graphène exfolié sur SiO₂ [Xia 2009]. En augmentant significativement la tension aux bornes de notre dispositif, nous avons constaté un effet similaire à celui observé par Xia *et al.* La Figure 49 a) montre la mesure C(V) de notre dispositif réalisée entre +6 et -6 V à 200kHz.

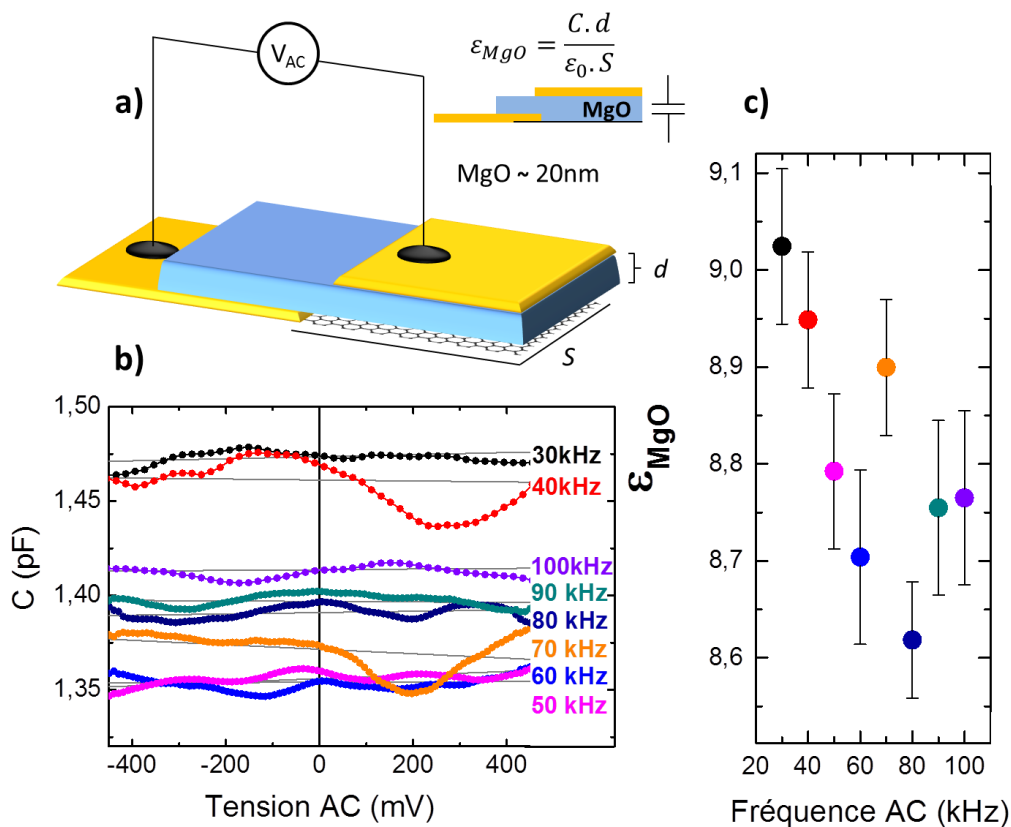


Figure 48 – a) Schéma du dispositif de mesure de la capacité du MgO sur graphène. b) Mesure de la capacité du MgO en tension à différentes fréquences et ajustement à l'aide d'une régression linéaire (lignes grises). c) Constante diélectrique du MgO extraite des mesures $C(V)$ en fonction de la fréquence de la tension. La barre d'erreur provient de l'incertitude dans la détermination de la surface en jeu ainsi que de la variation de la capacité en fonction de la tension.

En faisant l'hypothèse du modèle de condensateur plan, on peut alors écrire que le niveau de Fermi E_f dans le graphène soumis à une tension de grille est défini comme suit [Froehlicher 2015] :

$$\frac{E_f}{e} + \text{sgn}(E_f) \frac{e E_f^2}{\pi (\hbar v_f)^2 C_G} = V - V_0 \quad (1)$$

où e représente la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C [Mohr 2012]), v_f la vitesse de Fermi des porteurs de charge dans le graphène sur SiO_2 égale à $1,1 \cdot 10^6$ m.s⁻¹ [Knox 2008], C_G la capacité surfacique de la grille en F.m⁻², V la tension de grille en V et V_0 la tension résiduelle initiale due au travail d'extraction entre le graphène et l'électrode d'or [Giovannetti 2008].

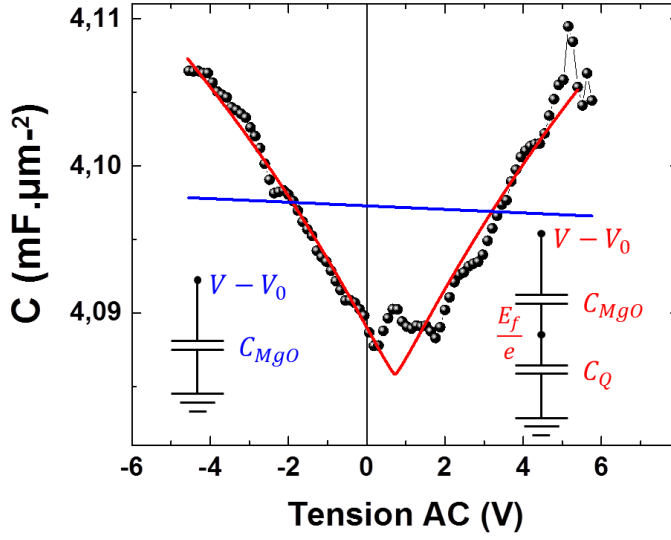


Figure 49- a) Mesure de la capacité surfacique à 200kHz de l'échantillon précédent où les données mesurées apparaissent en points noirs, l'ajustement à l'aide du modèle simple sans capacité quantique en bleu et avec en rouge. En insert le schéma électrique de notre système où apparaissent la différence de tension appliquée $V - V_0$, la capacité de la couche de MgO C_{MgO} , la capacité quantique du graphène C_Q , et le niveau de Fermi dans le graphène E_f .

De cette équation du second ordre il est possible d'extraire les racines qui sont directement reliées au niveau de dopage n_G dans le graphène à l'aide de la relation $n_G = (E_f / \hbar v_f \sqrt{\pi})^2$ [Xia 2009] et s'écrivant comme suit à l'aide de l'équation (1):

$$n_G(V) = \left(-\frac{\frac{\pi \hbar v_F}{e} + \sqrt{\frac{\pi \hbar v_F}{e} + \frac{4e(V - V_0)}{C_G}}}{\frac{2e}{C_G}} \right)^2 \quad (2)$$

On peut alors écrire la capacité quantique du graphène à partir du niveau de dopage dépendant en tension grâce à l'équation suivante :

$$C_Q(V) = \frac{2e^2}{\hbar v_F \sqrt{\pi}} \sqrt{n_G(V) + n^*} \quad (3)$$

où n^* représente le niveau de charges induit par la grille dans le graphène [Adam 2009]. À l'aide des schémas électriques des systèmes proposés en insert de la Figure 49, on peut ajuster nos données selon deux modèles différents :

Modèle 1	et	Modèle 2
$C(V) = C_{MgO}$		$C(V) = \frac{C_{MgO}}{1 + \frac{C_{MgO}}{C_Q(V)}}$

(4)

où C_{MgO} représente la capacité de la couche de MgO et $C_Q(V)$ la capacité quantique du graphène dépendante en tension. Pour commencer, on fait l'hypothèse que la contribution du graphène n'intervient pas dans nos mesures. Les données mesurées en Figure 49 sont alors ajustées à l'aide du modèle 1 présenté en équation 4, où, comme observé à basse tension, la capacité mesurée ne dépend pas de la tension et est constante. Dans ce cas, l'ajustement (ligne bleue) donne une valeur moyenne de $4,1 \text{ pF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ soit une constante diélectrique du MgO de 9,1, en très bon accord avec celle du massif. Toutefois, la Figure 49 montre que la capacité mesurée est dépendante de la tension. En utilisant le modèle 2, on arrive alors à l'ajustement par la courbe rouge. L'ajustement se fait sur trois paramètres, la capacité du MgO C_{MgO} , le niveau d'impureté dans le graphène n^* et la tension résiduelle V_0 .

Le RLC mètre mesure la capacité totale du système en Farad. Nous avons dû au préalable convertir la mesure $C(V)$ en capacité par unité de surface simplement en divisant les données par la surface en jeu soit $369 \mu\text{m}^2$. On remarque que l'ajustement par ce modèle est en bon accord avec nos données. On extrait de l'ajustement les paramètres suivants :

Capacité du MgO ($\text{mF} \cdot \mu\text{m}^{-2}$)	Tension initiale (V)	Niveau de charges induites par la grille (cm^{-2})
$C_{MgO} = 4,21$	$V_0 = 740 \pm 20 \text{ mV}$	$n^* = 1,35 \cdot 10^{13}$

Table 10 – Tableau récapitulatif des paramètres liés à l'ajustement de la $C(V)$ présenté en Figure 49

La constante diélectrique du MgO extraite de l'ajustement de la courbe $C(V)$ vaut 9,51, ce qui est relativement proche de la valeur du MgO massif et des précédentes mesures $C(V)$ à basse tensions. Concernant la tension résiduelle V_0 obtenue à l'aide de l'ajustement et en tenant compte du travail de sortie de l'or et du graphène, il est possible de déterminer le dopage initial de notre échantillon. On peut écrire que $V_0 = E_{F_0}/e + \Delta W$ où E_{F_0} est le niveau de Fermi, e la charge élémentaire de l'électron et ΔW la différence de travail de sortie, avec $\Delta W = W_{or} - W_{graphène}$ [Giovannetti 2008]. En prenant 5,1 e.V [Tipler, Paul A and Llewellyn 2003] comme valeur de travail de sortie de l'or et 4,5 e.V pour le graphène, on trouve un ΔW égal à 0,6 e.V. À partir de la valeur de V_0 égale à $0,740 \pm 0,020 \text{ e.V}$, on obtient un dopage initial dans le graphène de $0,14 \pm 0,040 \text{ e.V}$. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur de dopage obtenue sur MgO/graphène par analyse par spectroscopie Raman qui est de 0,11 e.V.

Toutefois, le niveau de charge induit par la grille est autour des 10^{13} cm^{-2} , ce qui dans notre cas et au vu des tensions appliquées (de -6V à +6 V) est relativement élevé. En se basant sur le fait que le niveau de charge induit par la grille représente le niveau d'impureté induit n_{imp} dans le graphène, pour du graphène « sale » sur SiO_2 , *i.e.* graphène possédant une grande densité de défauts, la valeur de ce niveau d'impureté n_{imp} oscille entre $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [Adam 2007].

Ces impuretés peuvent provenir du substrat lui-même ou de la grille [Adam 2009]. Ces impuretés sont néfastes au transport dans le graphène car elles génèrent un écrantage des électrons réduisant la conductivité. Dans notre cas, nous pouvons estimer à partir des travaux de Xia *et al.* basés sur la théorie du champ moyen que la densité d'impureté dans notre graphène est de l'ordre de 10^{14} cm^{-2} [Xia 2009]. Cela correspond à une valeur de conductivité proche de la valeur de conductivité minimale au point de Dirac [Fradkin 1986]. Dans notre cas, des mesures Raman ont été réalisées avant le dépôt de la couche de MgO. Elles montrent un niveau de défaut très faible avec un rapport I_D/I_G proche de 0,08. L'origine des impuretés est donc à relier au dépôt de MgO. Nous avons précédemment montré qu'un dépôt de 3 nm de MgO par EJM n'introduit ni dopage ni contraintes (du moins très faible) ni défauts. Est-ce le cas pour une épaisseur de 20 nm de MgO ?

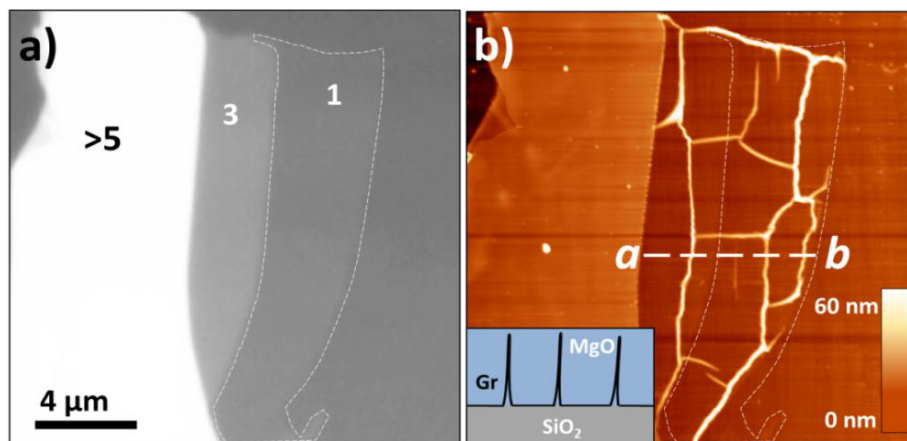


Figure 50 – a) Images optiques d'un escalier de monocouche, bi-tri couches et multicouches de graphène exfolié sur quartz. b) Carte AFM de l'échantillon après dépôt de 20 nm de MgO. En insert un schéma de la coupe de l'échantillon où l'on distingue les plis du graphène.

Des mesures *AFM* sur des échantillons de graphène exfolié sur quartz ont été réalisées (Figure 50). On remarque qu'après le dépôt de 0.12 nm de Ti suivi de 20 nm de MgO, les feuillets mono- et tri-couches montrent des plis marqués pouvant atteindre 60 nm alors que les multicouches (> 10 couches de graphène) ne semblent pas modifiées. De tels plis ont déjà été observés sur du graphène crû sur Cuivre sur nickel par *CVD* [Liu 2011; Zhu 2012] et sur du graphène transféré sur un polymère [Li 2015].

Ces plis peuvent être induits dans le graphène soit par l'adjonction de polymères ou de molécules [Zheng 2010], soit par l'application d'une contrainte [Min 2011; C. Wang 2013]. L'élongation est donnée par la formule suivante $\varepsilon = ((l - l_0)/l_0)$. Qui peut être réécrite comme suit : $\varepsilon = -n \cdot h/l_0$ où n représente le nombre de plis et h la hauteur des plis, en les considérant tous de même amplitude. Dans notre cas, suivant l'axe a-b défini sur la Figure 50 b), on compte 3 plis d'amplitude équivalente. On en déduit une élongation négative, *i.e.* une compression, de l'ordre de -4.5% qui est en accord avec la valeur extraite des mesures de diffraction par rayon X.

IV. Conclusions

Dans ce cas, malgré l'apparition des telles déformations au sein du graphène il nous a été possible de mesurer la capacité du MgO en utilisant le graphène plié comme électrode du dessous. Une étude plus approfondie du comportement du graphène soumis à une épaisseur de MgO différente est envisageable afin de connaître l'épaisseur nominale de MgO suffisante pour créer de tels plis. Toutefois, dans le cas où le MgO est déposé comme barrière tunnel sur le graphène, soit quelques nm, idéalement 3, il entraîne une faible variation du dopage par des trous de l'ordre de 80 me.V et une compression de l'ordre de 0,06% du graphène. D'autre part, les niveaux de défauts après dépôt restent très faibles, de l'ordre de 0,04%. Dans la suite, nous allons étudier la croissance de matériaux ferromagnétiques au-dessus du MgO (111) crû sur graphène par EJM.

Bibliographie chapitre 3

- [Adam 2007] Hwang, E.H., Galitski, V.M. and Das Sarma, S., *A self-consistent theory for graphene transport*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **104** (47), pp.18392–18397. 2007.
- [Adam 2009] Hwang, E.H., Rossi, E. and Das Sarma, S., *Theory of charged impurity scattering in two-dimensional graphene*. Solid State Communications, **149** (27-28), pp.1072–1079. 2009.
- [Cho 2013] Chung, Y.C., *Bandgap engineering of graphene by corrugation on lattice-mismatched MgO (111)*. Journal of Materials Chemistry C, **1** (8), pp.1595–1600. 2013.
- [Cho 2014] Chung, Y.C., *Spin-polarized bandgap of graphene induced by alternative chemisorption with MgO (111) substrate*. Carbon, **77**, pp.208–214. 2014.
- [Dlubak 2010] Seneor, P., Anane, A., Barraud, C., Deranlot, C., Deneuve, D., Servet, B., Mattana, R., Petroff, F. and Fert, A., *Are Al₂O₃ and MgO tunnel barriers suitable for spin injection in graphene?* Applied Physics Letters, **97** (9), p.092502. 2010.
- [Fradkin 1986] *Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. I. Models, symmetries, and formalism*. Physical Review B, **33** (5), pp.3257–3262. 1986.
- [Froehlicher 2015] Berciaud, S., *Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering*. Physical Review B, **91** (20), p.205413. 2015.
- [Giovannetti 2008] Khomyakov, P. a., Brocks, G., Karpan, V.M., Van Den Brink, J. and Kelly, P.J., *Doping graphene with metal contacts*. Physical Review Letters, **101** (2), pp.4–7. 2008.
- [Ishigami 2007] Chen, J. and Cullen, W., *Atomic structure of graphene on SiO₂*. Nano 2007.
- [Knox 2008] Wang, S., Morgante, A., Cvetko, D., Locatelli, A., Menten, T.O., Niño, M.A., Kim, P. and Osgood, R.M., *Spectromicroscopy of single and multilayer graphene supported by a weakly interacting substrate*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (20), pp.2–5. 2008.
- [Li 2015] Kinloch, I.A., Young, R.J., Novoselov, K.S., Anagnostopoulos, G., Parthenios, J., Galiotis, C., Papagelis, K., Lu, C. and Britnell, L., *Deformation of Wrinkled Graphene*. ACS Nano, **9** (4), pp.3917–3925. 2015.
- [Liu 2011] Pan, Z., Fu, L., Zhang, C., Dai, B. and Liu, Z., *The origin of wrinkles on transferred graphene*. Nano Research, **4** (10), pp.996–1004. 2011.
- [Metten 2015] Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Doping- and interference-free measurement of I_{2D}/I_G in suspended monolayer graphene blisters*. physica status solidi (b), p.n/a–n/a. 2015.

- [Min 2011] Aluru, N.R., *Mechanical properties of graphene under shear deformation*. Applied Physics Letters, **98** (1). 2011.
- [Min 2015] Hong, S., *Doping effect in graphene on oxide substrates: MgO(111) and SiO₂(0001)*. Current Applied Physics, **2**, pp.1–5. 2015.
- [Min 2013] Park, J., Ryou, J., Hong, S. and Soon, A., *Polar oxide substrates for graphene growth: A first-principles investigation of graphene on MgO(111)*. Current Applied Physics, **13** (5), pp.803–807. 2013.
- [Mohr 2012] Taylor, B. and Newell, D., *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010a*. ... Physical and Chemical Reference 2012.
- [Subramanian 2004] Marks, L.D., Warschkow, O. and Ellis, D.E., *Direct observation of charge transfer at a MgO(111) surface*. Physical review letters, **92** (2), p.026101. 2004.
- [Subramanian 1989] Shannon, R.D., Chai, B.H.T., Abraham, M.M. and Wintersgill, M.C., *Dielectric constants of BeO, MgO, and CaO using the two-terminal method*. Physics and Chemistry of Minerals, **16** (8), pp.741–746. 1989.
- [Tipler, Paul A and Llewellyn 2003] *Modern physics*, 2003.
- [C. Wang 2013] Liu, Y., Lan, L. and Tan, H., *Graphene wrinkling: formation, evolution and collapse*. Nanoscale, **5** (10), pp.4454–61. 2013.
- [Z. Wang 2013] Wei, M., Jin, L., Ning, Y., Yu, L., Fu, Q. and Bao, X., *Simultaneous N-intercalation and N-doping of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) through thermal reactions with ammonia*. Nano Research, **6** (6), pp.399–408. 2013.
- [Xia 2009] Chen, F., Li, J. and Tao, N., *Measurement of the quantum capacitance of graphene*. Nature nanotechnology, **4** (8), pp.505–509. 2009.
- [Zheng 2010] Geng, Y., Wang, S., Li, Z. and Kim, J.K., *Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets*. Carbon, **48** (15), pp.4315–4322. 2010.
- [Zhu 2012] Low, T., Perebeinos, V., Bol, A. a., Zhu, Y., Yan, H., Tersoff, J. and Avouris, P., *Structure and electronic transport in graphene wrinkles*. Nano Letters, **12** (7), pp.3431–3436. 2012.

Chapitre 4 : Croissance de matériaux ferromagnétiques sur MgO (111)/graphène

Nous verrons dans ce chapitre qu'il est possible de faire croître de manière épitaxiée des couches ferromagnétiques déposées par EJM sur un substrat de MgO(111)/graphène. Nous verrons également qu'un recuit réalisé à 450°C permet d'améliorer la cristallinité des électrodes ferromagnétiques et donne lieu dans certains cas, à des réseaux d'amas hexagonaux.

I. L'épitaxie par jets moléculaires des matériaux ferromagnétiques

La conception de dispositifs d'électronique de spin de type jonctions tunnel magnétiques à base de graphène requiert la croissance sur la barrière de MgO d'un matériau ferromagnétique pouvant servir de polariseur ou d'analyseur de courant de spin. Dans notre cas nous avons utilisé la technique de l'épitaxie par jets moléculaires afin de créer une électrode ferromagnétique au-dessus de la barrière de MgO(111)/graphène. Nous nous sommes intéressés aux principaux candidats ferromagnétiques utilisés dans des jonctions tunnel magnétiques [Zhu 2006], c'est-à-dire le fer (Fe), le cobalt (Co) ainsi que le permalloy qui est un alliage composé à 20% de fer et à 80% de nickel.

Sur trois échantillons de MgO(111)/graphène, nous avons déposé une couche de 10 nm de fer sur le premier, 10 nm de cobalt sur le suivant et 10 nm de permalloy sur le dernier en procédant par EJM sous un vide de 10^{-8} mbar et à 0.1 nm.s^{-1} . La Figure 51 a) montre le diagramme *in situ* de la croissance du fer et du permalloy sur le MgO(111). Les spots présents sur les deux diagrammes révèlent que les couches présentent une grande rugosité de surface et une certaine mosaïcité. À l'aide des diagrammes, nous pouvons attribuer une direction de croissance à chaque configuration : [110] pour le fer (au vue de la structure hexagonale hors du plan) et [111] pour le permalloy. Les travaux de Hauch *et al.* sur les jonctions tunnel magnétiques Fe/MgO/Fe [Hauch 2008] avaient déjà montré que le fer s'épitaxie sur le MgO (111) suivant la relation suivante Fe(110) [111] // MgO (111) [212]. Cette interface Fe(110)/MgO(111) présente une polarisation en spin de l'ordre de 80% [Turner 1982]. Cette interface revêt un certain intérêt dans notre cas car elle peut jouer le rôle d'injecteur de spin efficace pour un dispositif à base de graphène. D'autre part les travaux d'Ohtake *et al.* sur la croissance de films fins de permalloy sur du MgO mono cristallin montrent que le permalloy croît de manière épitaxiée suivant l'axe [111] suivant le plan (111) du MgO [Ohtake 2011].

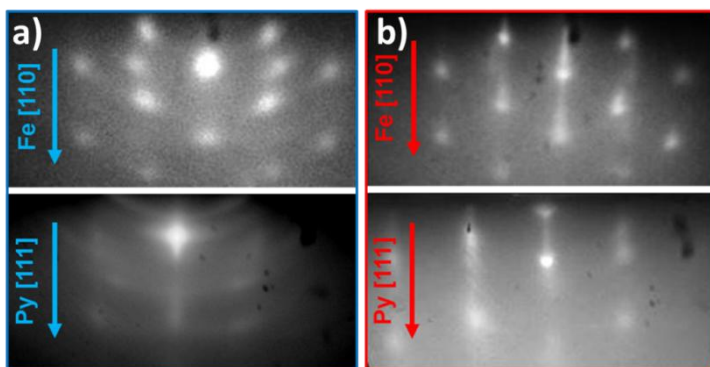


Figure 51 –a) Diagrammes RHEED *in situ* de la croissance de 10 nm de fer (haut) et 10 nm de permalloy (bas) par EJM sur une barrière de MgO(111) sur graphène SiC face Si. b) Diagrammes RHEED des mêmes dépôts après un recuit à 450°C sous ultravide pendant 1h. On remarque clairement qu'après recuit, la cristallinité des électrodes ferromagnétiques s'est améliorée.

La relation d'épitaxie pour cette croissance est la suivante, $\text{Py}(111)[110]/\text{MgO}(111)[110]$, ce qui est en accord avec nos observations. Afin d'améliorer la cristallinité de nos croissances, nous avons effectué un recuit à 450°C pendant une heure sous ultravide. La Figure 51 b) montre les diagrammes *RHEED* du fer et du permalloy après recuit. On remarque clairement que les spots de Bragg se sont affinés et que des tiges bien définies sont apparues dans les deux cas. Ces deux critères montrent que la mosaïcité de notre échantillon s'est réduite. Cependant la présence des spots après recuit suggèrent que les couches ferromagnétiques conservent une forte rugosité. Afin de confirmer ces directions de croissance, nous avons effectué des mesures par diffraction aux rayons X en configuration 2 θ après le recuit à 450 °C.

En conclusion, nous avons montré par analyse *RHEED* que le Fer (110) et le Py (111) s'épitaxient sur un substrat de MgO(111)/graphène SiC face Si. D'autre part, un recuit à 450 °C sous ultravide permet d'améliorer la cristallinité des électrodes ferromagnétiques.

II. Diffraction par rayons X

	a) SiC – face Si	b) transféré	c) CVD Ni
Position du pic du Co <i>hcp</i> (0002)	44,43 $\pm$ 0,01 (0,1%) [Nishizawa 1983]	—	—
Largeur du pic (°)	0,261 $\pm$ 0,03	—	—
Position du pic du Co <i>fcc</i> (111)	—	44,28 $\pm$ 0,02 (0,005%) [Cerde 1999]	97,72 $\pm$ 0,02
Largeur du pic (°)	—	0,51 $\pm$ 0,02	0,61 $\pm$ 0,02
Position du pic du Co <i>fcc</i> (222)	—	44,3 $\pm$ 0,02 (0,04%) [Cerde 1999]	98,2 $\pm$ 0,03
Largeur du pic (°)	—	0,42 $\pm$ 0,01	0,73 $\pm$ 0,02
Position du pic du Fe <i>bcc</i> (111)	44,61 $\pm$ 0,02 (0,1%) [Mao 1967]	—	—
Largeur du pic (°)	0,35 $\pm$ 0,01	—	—
Position du pic du Py <i>fcc</i> (111)	44,10 $\pm$ 0,01 (0,1%) [Yu 2008]	—	—
Largeur du pic (°)	0,51 $\pm$ 0,03	—	—

Tableau 11 –Récapitulatif de la position et de la largeur des différents pics de la croissance de 10 nm de Fe, Co et Py sur différent type de graphène, extraites à l'aide d'un ajustement par une gaussienne. Entre parenthèse, la différence entre la position du pic pour les indices de Miller mentionnés et celle du pic du matériau massif.

La Figure 52 montre les mesures de diffraction par rayons X (XRD) effectuées sur trois croissances différentes réalisées par EJM : a) croissance de 10 nm de Fe, Co et Py sur 3 nm de MgO sur graphène SiC, b) croissance de 10 nm de Co sur 3 nm de MgO sur graphène CVD transféré sur SiO₂ et c) croissance de 10 nm de Co sur 3 nm de MgO sur graphène CVD sur Ni. On remarque que les angles de Bragg correspondant aux différents matériaux ferromagnétiques, Fe, Co et Py sont proches de ceux du massif indiquant que les dépôts ferromagnétiques ne subissent pas de contraintes. Ceci est probablement dû au recuit qui a permis de les relaxer.

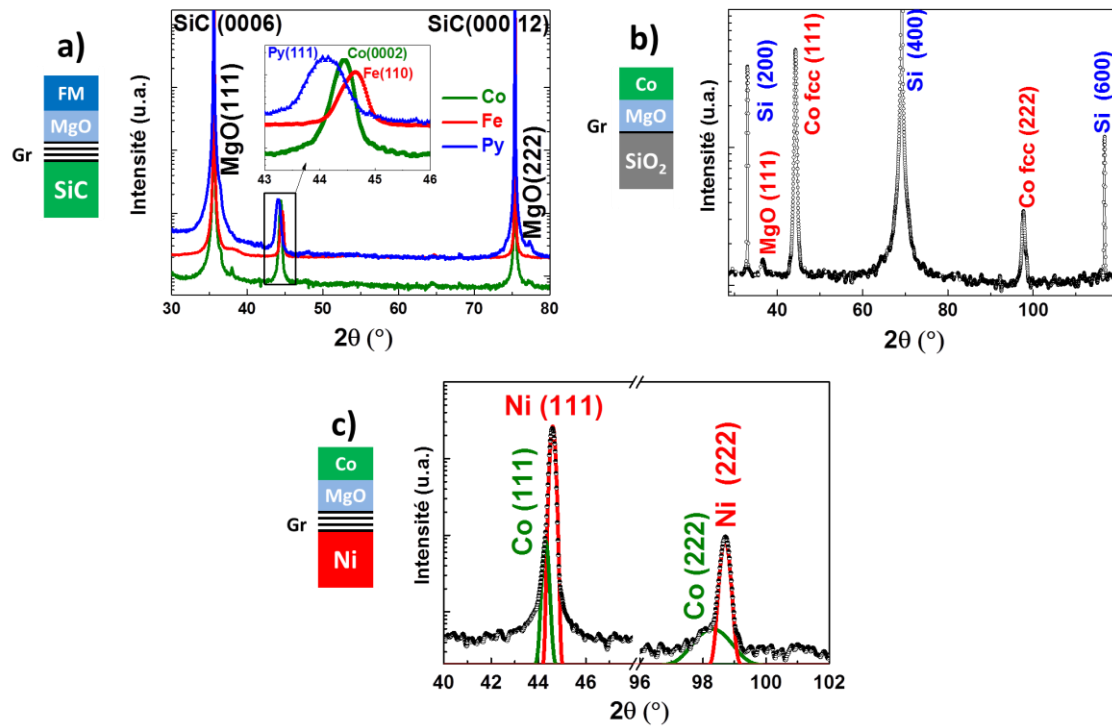


Figure 52 - Mesures par diffraction de rayons X en configuration 2θ du dépôt de 10 nm de Fe, Co, Py par EJM sur le graphène SiC face Si a), de 10 nm de Co sur le graphène CVD cuivre transféré sur SiO₂ b) et sur le graphène CVD nickel c). La source X utilisée dans notre cas est une anode de cuivre dont la raie principale $K\alpha$ émet à une longueur d'onde λ de 1,5406 Å.

En conclusion, nous avons montré par diffraction par rayon X que le Co *hcp* (0001) et *fcc* (111), le Fe *bcc* (110) et le Py *fcc* (111) s'épitaxient par EJM sur du MgO(111)/graphène (SiC face Si, CVD cuivre transféré sur SiO₂ et CVD nickel).

III. Mesures RMN

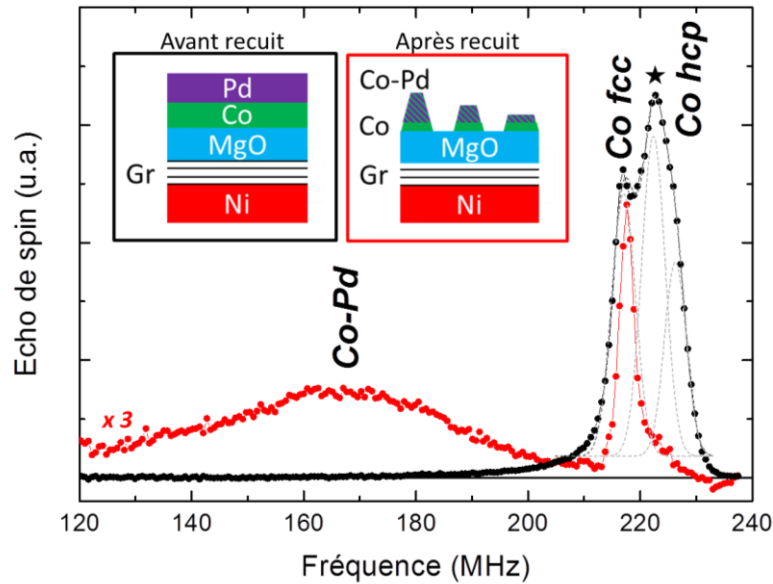


Figure 53 – Mesures RMN réalisées à 4 K sur un échantillon de Co (50 nm)/MgO (3nm)/Gr/Ni (200 nm) collectées avant et après le recuit à 450 °C. Chaque pic a été indexé en fonction de la configuration cristallographique du Co. Le spectre avant recuit a été ajusté à l'aide de gaussiennes qui apparaissent en pointillés gris. En insert, le schéma de la structure de l'empilement avant et après le recuit à 450 °C.

Avec l'aide Christian Meny, directeur de recherche à l'institut, nous avons de plus mené une mesure par résonance magnétique nucléaire (RMN) de notre échantillon de Pd (3 nm)/ Co (10 nm)/MgO (3nm)/Ti (0,12 nm)/Gr/Ni (200 nm), avant et après le recuit à 450 °C. Le palladium sert ici de couche de protection contre l'oxydation du Co. Cette technique permet de sonder le spin nucléaire de certains matériaux tel que le Co par l'application d'un champ magnétique radiofréquence. On a ainsi accès à ses propriétés magnétiques et structurales telle que son orientation cristallographique, la présence ou non de défauts d'empilement ou l'interaction aux interfaces. La Figure 53 montre les spectres RMN collectés sur notre échantillon à 4K avant et après le recuit à 450°C. Avant le recuit, deux phases du Co sont présentes, une à 217 MHz correspondant au Co *fcc*, l'autre à 225 MHz correspondant au Co *hcp* dont l'aimantation est perpendiculaire au plan.

Par ailleurs, un pic (marqué par une étoile) apparaît à 222 MHz. L'origine de ce pic est liée à du Co *hcp* dont l'aimantation est parallèle au plan ou à des fautes d'empilement du Co *fcc*. Suite au recuit, le spectre RMN change drastiquement. En effet, les pics relatifs au Co *hcp* ont quasiment disparu ne laissant apparaître qu'un seul pic bien défini et très étroit à 217 MHz. Ce pic est significatif d'un empilement de Co *fcc* sans fautes d'empilement.

Ceci confirme nos mesures par diffraction aux rayons X où nous avons observé la croissance selon la direction [111] du cobalt *fcc*. Un autre pic très large est observable à 169 MHz sur le spectre RMN après recuit. Il provient d'un alliage ferromagnétique [Oh 2001], formé par la dilution des atomes de Pd dans la couche de Co lors du recuit. On peut estimer le pourcentage de dilution du Pd dans le Co à partir de la fréquence de résonance observée. L'alliage formé est composé à 70 % de Co et à 30 % de Pd [Tramm 2002].

Sachant que la mesure RMN ne permet de sonder que le cobalt [Panissod 2000], sachant que l'aire des pics observés est directement reliée au volume du Co sondé et par intégration sous la courbe, on trouve que 77 % des 10 nm de Co déposés et recuits participent à l'alliage Co-Pd et que les 23 % restants forment la phase *fcc* observée. Le pourcentage en proportion de Co dans l'alliage est cohérent avec les épaisseurs déposées. En effet, en considérant que 7,7 nm de Co sur les 10 déposés participent à l'alliage et sachant que la proportion de Pd dans cet alliage est de 30%, on trouve une épaisseur théorique de Pd de l'ordre de 3,3 nm, soit environ l'épaisseur réellement déposée. Dès lors, nous pouvons faire l'hypothèse que le recuit a entraîné la formation d'un alliage de $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{30}$ et qu'il demeure à la surface du MgO une couche de 2,3 nm de Co *fcc* sans défauts restés en contact avec le MgO, comme le schématise l'insert en rouge de la Figure 53. L'hypothèse d'amas de Co *fcc* intercalés dans une matrice de Co-Pd est peu probable car les alliages Co-Pd sont des alliages homogènes [Ishida 1991].

En conclusion, l'analyse RMN montre que suite au recuit sous ultravide à 450 °C, le palladium déposé à la surface du cobalt pour le protéger de l'oxydation s'enterre et forme un alliage homogène avec le cobalt. Cet alliage est constitué à 30% de Pd. À partir des spectres RMN nous avons confirmé qu'une couche d'environ 2 nm de Co *fcc* sans défauts d'empilements est présente après le recuit et probablement localisée à l'interface du MgO.

IV. Analyses *AFM* et *MFM*

Afin de confirmer l'état de surface des électrodes ferromagnétiques après recuit nous avons utilisé un microscope à force atomique (*AFM*). La Figure 54 montre les mesures *AFM* réalisées sur les dépôts EJM recuits de Co (0001), Fe (110) et Py (111) sur MgO(111)/graphène SiC face Si. On remarque sur chaque carte *AFM* que les électrodes ferromagnétiques ont démouillé à la surface du MgO suite au recuit, formant des amas facettés de 50 nm de large environ et 200 nm de haut, avec des flans bien définis que nous nommerons mesas. Ces mesas présentent des rugosités de surface de l'ordre de 5 Å. Le MgO sous-jacent est lui aussi faiblement rugueux avec une *rms* de l'ordre de 7 Å. À l'aide d'un programme de traitement d'image permettant de détecter les contours des zones de contraste différent basé sur une technique de seuillage, nous avons transformé les topographies *AFM* en images binaires où les amas sont en blanc et le MgO en noir. Nous avons ensuite calculé la transformée de Fourier (*FFT*) de ces images. La Figure 54 montre les topographies *AFM* traitées et leur transformées de Fourier respectives. Sur les *FFT* on remarque que trois lignes apparaissent clairement en plus de la croix centrale blanche qui correspond aux bords de l'image. Ces lignes sont liées à la géométrie des motifs de l'image. Elles sont séparées par un angle de 120° soulignant la symétrie sous-jacente du MgO(111)/graphène.

Concernant les propriétés magnétiques des électrodes en mesas, on remarque que chaque amas de fer porte un moment magnétique. Les mesures par microscopie à force magnétique (*MFM*) présentées en Figure 54 montrent que la polarisation des extrémités de chaque amas de fer est opposée, créant un moment magnétique. Dans ce cas, on peut utiliser chaque amas comme injecteur local de courant polarisé en spin dans le graphène et détecter l'information de spin à l'aide d'un autre amas. Toutefois ce phénomène ne se retrouve ni dans les amas de Co ni dans ceux de Py. Une explication possible est liée à la forme des amas. Les amas de fer présentent un rapport longueur sur largeur de 5 (alors que ceux du Co n'est que de 2 et ceux du Py de 3) qui favorise l'apparition d'un moment magnétique suivant la longueur de l'amas. Ceci est dû au champ démagnétisant dans l'amas qui réduit de ce fait l'apparition de domaines magnétiques.

Par ailleurs, l'anisotropie magnéto-cristalline est plus importante dans le Fe [110] que dans le Py [111] ou le Co *hcp* [Yu 1999] car l'axe facile d'aimantation du Fe est suivant la direction [110]. Elle se retrouve donc dans le plan à cause de la relation d'épitaxie Fe/MgO, ce qui favorise également l'apparition du dipôle magnétique observé.

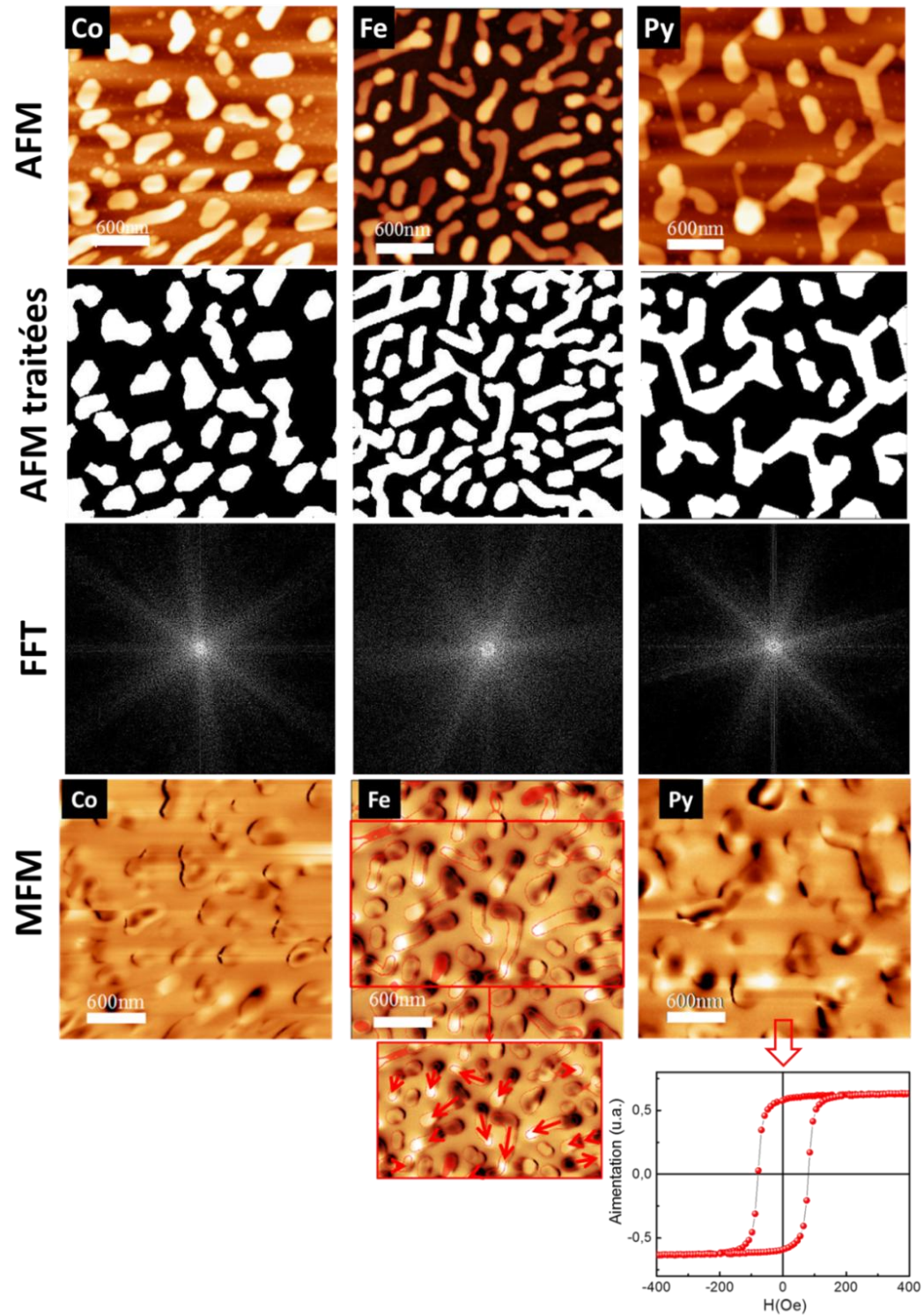


Figure 54 - Mesures AFM et MFM sur 10 nm de Co(0001), Fe(110) et Py (111) (avec courbe d'aimantation) déposés par EJM sur MgO(111)/graphène SiC face Si et recuit à 450 °C sous ultravide. Chaque topographie AFM a ensuite été transformée en niveaux de gris et analysée à l'aide d'un programme de traitement d'images permettant la détection des contours des amas ferromagnétiques et le calcul dans l'espace réciproque de sa transformée de Fourier.

D'autre part, bien que les couches aient démouillé, elles conservent des propriétés magnétiques proches de celles du massif, à l'image du cycle d'hystérèse obtenu par effet Kerr sur les amas de Py (Figure 55) où un champ coercitif de 100 Oe a été mesuré. Des résultats similaires ont été observés sur graphène sur nickel. Nous avons vu précédemment que le MgO (111) s'épitaixie sur du graphène multicouche directement crû sur nickel (111). En utilisant un substrat de MgO(111)/Gr CVD Ni(111) nous avons donc procédé au dépôt de 20 nm de Py par EJM à 0,8 nm/s et sous un vide 10^{-9} mbar.

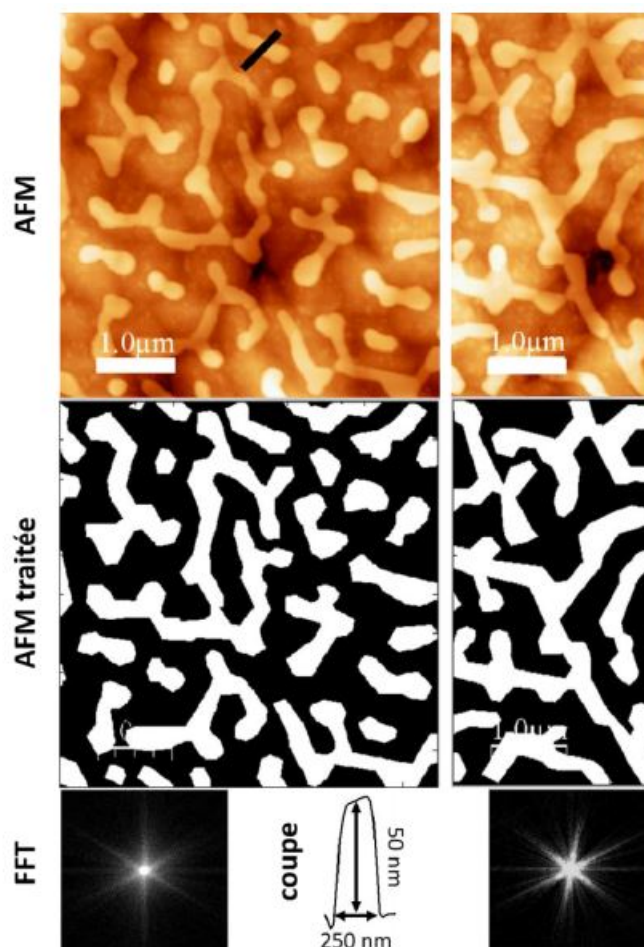


Figure 55 – Mesures AFM sur un échantillon de 20 nm de Py déposés sur du MgO(111)/graphène CVD sur nickel après un recuit sous ultravide à 450°C. En dessous, les images AFM traitées puis transformées dans l'espace réciproque. Une coupe de profile a été réalisée pour montrer la taille de mesas de Py qui font en moyenne 50 nm de haut sur 200 nm.

Afin d'améliorer la cristallinité du Permalloy nous avons à nouveau procédé à un recuit à 450°C durant 1h dans l'enceinte sous vide. Nous avons ensuite réalisé des mesures AFM afin d'étudier l'état de surface du dépôt suite au recuit. La Figure 55 montre clairement que la couche Py a démouillé suite au recuit à l'instar du dépôt sur MgO(111)/Gr SiC.

Le rapport longueur largeur reste équivalent au précédent dépôt, autour de 3. Les mesas sont facettées et présentent des rugosités inférieures à 5 Å. Nous avons également sondé la rugosité du nickel sous-jacent. Le nickel est principalement formé de cristaux de nickel d'une centaine de nanomètres de large. La variation sommet-vallée dans le nickel est de l'ordre de 150 nm. Toutefois, la rugosité sur les flancs des cristaux de nickel est faible, de l'ordre de 7 Å. Cette rugosité provient de la reconstruction du nickel en cristaux lors du refroidissement suite à la croissance du graphène par *CVD* où la couche de nickel est chauffée aux alentours de 1000°C [Shelton 1974; Weatherup 2012]. On obtient les transformées de Fourier des images *AFM* qui confirment la symétrie d'ordre 3 du MgO (111) sous-jacent, *i.e.* du graphène.

Enfin comme dans les exemples précédents, nous avons effectué un dépôt de Ti (0,12 nm) / MgO (3nm)/ Py (30 nm) sur un échantillon de trois couches de graphène exfolié (Figure 56 a) en procédant par *EJM* et en faisant un recuit à 450 °C.

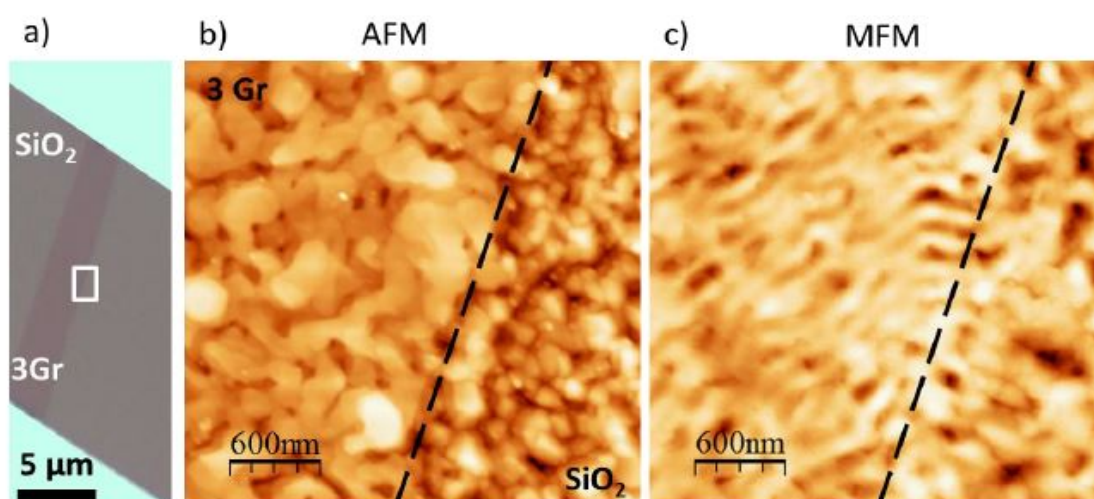


Figure 56 – a) Image optique d'un morceau de trois couches de graphène exfolié sur SiO₂ et contacté par des électrodes en or. Le carré blanc correspond à la zone où nous avons effectué la mesure AFM et MFM, suite au dépôt de Ti (0,12 nm) / MgO (3nm)/ Py (30 nm).

La mesure AFM (Figure 56 b) montre une différence de croissance entre l'empilement crû sur graphène tricouche et sur SiO₂. On remarque que des structures hexagonales en « Y » apparaissent sur le graphène, probablement la manifestation de la symétrie d'ordre 3 du MgO/graphène. Étant donné qu'une mesure par diffraction n'est pas réalisable sur ce type d'échantillon car la surface à sonder est de l'ordre de la dizaine de μm² et nécessiterait un appareillage du type synchrotron, cette mesure AFM tend à souligner que le MgO et le Py suivent le même comportement de croissance sur graphène exfolié que sur les autres types de graphène présentés précédemment.

Cet arrangement de croissance en « hexagone » ne se retrouve pas sur le SiO₂ où le dépôt forme des amas orientés dans toutes les directions, sans ordre de croissance préférentiel. Le fait que la croissance sur graphène exfolié soit tout de même différente que dans le cas précédent pourrait être relié au fait que la surface permettant au permalloy de se réarranger est limitée au feuillet de graphène seul, ne permettant pas à la couche de démouiller en amas distincts. Le magnétisme du dépôt, quant à lui, diffère entre graphène et SiO₂. La Figure 56 c) montre que la structure prise par le Py sur le MgO/graphène entraîne l'apparition de domaines magnétiques mieux définis que sur SiO₂.

En conclusion, nous avons montré par *AFM* que les électrodes ferromagnétiques de Co, Fe et Py déposées sur MgO/graphène (exfolié, SiC, *CVD* nickel) démouillent et forment des amas ordonnés à la surface du MgO suite au recuit. Ces amas reflètent la symétrie d'ordre 3 du graphène en formant des réseaux hexagonaux (Py). D'autre part, les mesures MFM ont mis en évidence que les amas conservent leurs propriétés magnétiques et que dans le cas des amas de Fe, ceux-ci possèdent quasiment tous un moment magnétique individuel.

V. Conclusions

À travers ce chapitre nous avons montré par *XRD*, *RHEED*, *RMN* et *AFM* que l'épitaxie par jets moléculaires d'électrodes ferromagnétiques de Co, Fe et Py sur un substrat de MgO(111)/graphène (exfolié, SiC face Si, *CVD* cuivre transféré sur SiO₂ et *CVD* nickel) est possible. Afin d'améliorer la cristallinité de ces électrodes nous avons réalisé un recuit à 450 °C. Ce recuit entraîne le démouillage des couches ferromagnétique en amas plus ou moins ordonnés. Dans le cas du Py, des réseaux hexagonaux d'amas nanométriques interconnectés reflétant la symétrie d'ordre 3 du graphène ont été mis en évidence par AFM. Le recuit ne change pas les propriétés magnétiques du Py. Dans le cas du Fe, la couche démouillée forme des amas individuels possédant quasiment tous un moment magnétique orienté selon leur longueur. Ces amas pourraient servir d'injecteurs/détecteurs locaux de courant polarisé en spin injecté dans le graphène.

Bibliographie chapitre 4

- Cerda, J.R., Andres, P.L. De, Cebollada, a, Miranda, R., Navas, E., Schuster, P., Schneider, C.M. and Kirschner, J., *Epitaxial growth of cobalt films on Cu(100): a crystallographic LEED determination*. Journal of Physics: Condensed Matter, **5** (14), pp.2055–2062. 1999.[Cerda 1999]
- Hauch, J.O., Fonin, M., Fraune, M., Turban, P., Guerrero, R., Aliev, F.G., Mayer, J., Rüdiger, U. and Güntherodt, G., *Fully epitaxial Fe(110)/MgO(111)/Fe(110) magnetic tunnel junctions: Growth, transport, and spin filtering properties*. Applied Physics Letters, **93** (8), p.083512. 2008.[Hauch 2008]
- Ishida, K. and Nishizawa, T., *The Co-Pd (Cobalt-Palladium) System*. Journal of Phase Equilibria, **12** (1), pp.83–87. 1991.[Ishida 1991]
- Mao, H.K., Bassett, W. a. and Takahashi, T., *Effect of pressure on crystal structure and lattice parameters of iron up to 300 kbar*. Journal of Applied Physics, **38** (1), pp.272–276. 1967.[Mao 1967]
- Nishizawa, T. and Ishida, K., *The Co (Cobalt) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **4** (4), pp.387–390. 1983.[Nishizawa 1983]
- Oh, S.-J., Kim, W., Kim, W., Choi, B.-H., Kim, J.-Y., Koh, H., Kim, H.-J. and Park, J.-H., *Geometric and magnetic properties of Co/Pd system*. Applied Surface Science, **169-170** , pp.127–133. 2001.[Oh 2001]
- Ohtake, M., Tanaka, T., Matsubara, K., Kirino, F. and Futamoto, M., *Epitaxial Growth of Permalloy Thin Films on MgO Single-Crystal Substrates*. Journal of Physics: Conference Series, **303** , p.012015. 2011.[Ohtake 2011]
- Panissod, P. and Mény, C., *Nuclear magnetic resonance investigations of the structure and magnetic properties of metallic multilayers and nanocomposites*. Applied Magnetic Resonance, **19** , pp.447–460. 2000.[Panissod 2000]
- Shelton, J.C., Patil, H.R. and Blakely, J.M., *Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition*. Surface Science, **43** (2), pp.493–520. 1974.[Shelton 1974]
- Tramm, C., Babik, W., Sevenich, P. and Herzog, P., *Hyperfine Field in Ferromagnetic CoPd Alloys*. , pp.421–426. 2002.[Tramm 2002]
- Turner, A.M. and Erskine, J.L., *Exchange splitting and critical-point binding energies for iron (110)*. Physical Review B, **25** (3), pp.1983–1986. 1982.[Turner 1982]
- Weatherup, R., Bayer, B. and Blume, R., *On the Mechanisms of Ni- Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition*. ..., **13** (10), pp.2544–9. 2012.[Weatherup 2012]

- Yu, J., Rüdiger, U., Kent, a., Thomas, L. and Parkin, S., *Micromagnetism and magnetization reversal of micron-scale (110) Fe thin-film magnetic elements*. Physical Review B, **60** (10), pp.7352–7358. 1999.[Yu 1999]
- Yu, P., Jin, X.F., Kudrnovský, J., Wang, D.S. and Bruno, P., *Curie temperatures of fcc and bcc nickel and permalloy: Supercell and Green's function methods*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **77** (5), pp.1–8. 2008.[Yu 2008]
- Zhu, J. and Park, C., *Magnetic tunnel junctions*. Materials Today, **9** (11), pp.36–45. 2006.[Zhu 2006]

Chapitre 5 :

Jonctions verticales

magnétiques à base de

graphène

Dans ce chapitre, nous verrons comment nous avons fabriqué nos jonctions verticales à base de graphène et comment nous avons procédé à leur caractérisation électrique et magnétique. Nous analyserons l'évolution de la magnétorésistance tunnel (*TMR*) à travers nos jonctions en fonction de la tension et proposerons un modèle combinant les prédictions de filtrage en spin à l'interface hybridée graphène/nickel, avec les phénomènes de conduction assistés par phonon dans le graphène.

I. Fabrication des dispositifs

1. Impasse de la lithographie optique

Basé sur le savoir-faire développé au sein de la plateforme ST-Nano en micro- et nano-fabrication, nous avons envisagé au début de ma thèse d'utiliser la technique de la lithographie optique pour fabriquer les dispositifs verticaux. Cette technique permet de fabriquer rapidement une multitude de jonctions sur un même échantillon. La résine est insolée à l'aide d'une source UV ($P=0,15\text{ W}$) à travers un masque chromé. À partir d'un substrat de graphène CVD sur Ni nous avons donc créé une centaine de jonctions. Afin de protéger le graphène des résidus que peut laisser la résine utilisée en lithographie [Lin 2012], nous avons au préalable déposé sur la totalité de la surface de l'échantillon une couche de 3 nm de MgO par EJM.

La première étape de la lithographie consiste à former des piliers de cobalt de 50 nm de haut qui serviront d'injecteur et de détecteur dans notre dispositif vertical, le rôle de la seconde électrode ferromagnétique étant joué par l'électrode commune de nickel. Le diamètre des piliers varie de 50 μm à 3 μm , ce qui permet une étude en fonction de la taille de la jonction. La deuxième étape consiste à isoler électriquement les flancs du pilier de cobalt à l'aide d'un dépôt par pulvérisation cathodique de 40 nm de SiO_2 . Ce qui permet de créer un isolant entre les électrodes de cobalt et de nickel. Enfin, on dépose les électrodes d'or pour contacter le plot de cobalt et l'électrode inférieure. La Figure 57 a) montre l'empilement des couches constituant notre dispositif. Une fois finalisées, les électrodes d'or mesurent environ 100 μm de large par 300 μm de long. De telles tailles ne permettent pas le contactage à la main à l'aide d'un fil et d'une colle conductrice. Nous avons donc utilisé la technique du *wire bonding* en anglais [Chauhan 2014] pour réaliser les connections entre nos dispositifs et le porte échantillon. Cela consiste à souder un fil d'environ 20 μm de diamètre sur l'électrode à l'aide d'ultrasons. Les Figure 57 b) et c) montrent le résultat du contactage des électrodes à l'aide cette technique.

Le contrôle des paramètres de soudure est crucial pour qu'un contactage réussisse. Trop faible ($< 100\text{mW}$), la puissance des ultrasons ne permet pas de coller la boule sur l'électrode. Trop forte ($> 300\text{ mW}$), le contactage traverse l'électrode entraînant le court-circuitage de l'échantillon et souvent la rupture du fil [Chauhan 2014]. Lors de nos manipulations, nous avons constaté que le contactage entre le fil et l'électrode en or entraîne l'arrachage des couches sous-jacentes (Figure 57 c – zone A) lors de la remontée de la pointe. Nous avons donc testé des conditions de contactage plus fortes.

Et dans ce cas, nous avons arraché l'ensemble des couches jusqu'au nickel, laissant apparaître les 300 nm de SiO₂ sous-jacents (Figure 57 c – zone B).

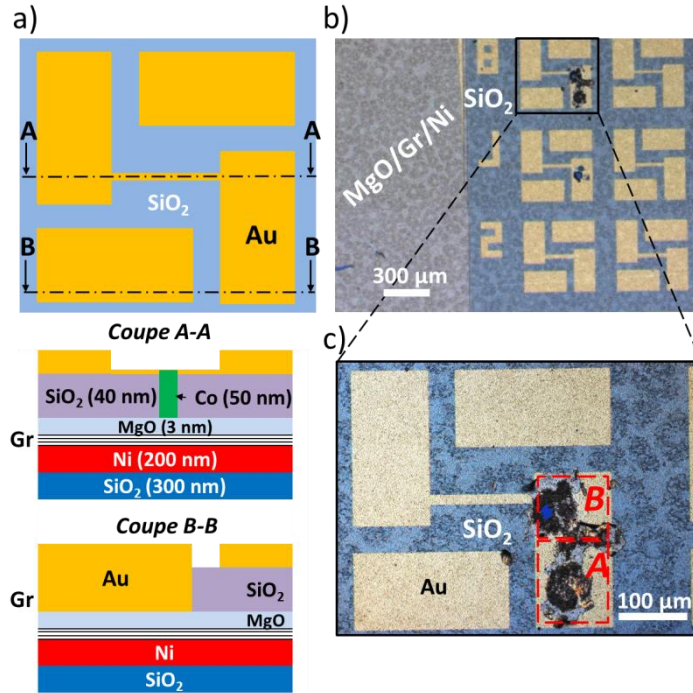


Figure 57 – a) Schéma du dispositif des jonctions verticales à base de graphène réalisé à l'aide de la lithographie optique. La coupe transversale A-A montre l'empilement au niveau du pilier de cobalt, la coupe B-B montre l'empilement au niveau de l'électrode de recontactage du nickel. b) Image optique de certains dispositifs ayant subi une microsoudure à l'aide de la bondeuse c) Image optique zoomée sur un dispositif avec deux zones endommagées par le contactage par wire bonding, la zone A avec les paramètres de contactage $P=0,05N$ et $P_{ultrasons}=0,1 W$ et la zone B avec $P=0,2N$ et $P_{ultrasons}=0,25 W$.

En conclusion, nous avons mis en évidence que le graphène sous-jacent empêche la réalisation des contactages en utilisant la technique du *wire bonding*. Suite à cela nous avons opté pour une autre stratégie, en prenant comme exemple le travail réalisé par Bruno Dlubak et ses collaborateurs, où la résine sert d'isolant électrique entre le cobalt et le nickel et où le contactage se fait par des fils collés à la main à l'aide d'une colle conductrice [Dlubak 2012]. Dans notre cas, à l'inverse de leurs travaux, nous aurons une électrode de nickel commune à toutes les jonctions et une électrode de cobalt propre à chaque jonction définie dans la résine.

2. Étapes de fabrication de nos dispositifs verticaux

a. Dépôt de la barrière de MgO

Afin d'étudier la polarisation en spin à l'interface nickel(111)/graphène nous avons fabriqué une vanne de spin verticale nickel(111)/graphène/MgO/Co, où les couches magnétiques jouent le rôle de polariseur et d'analyseur de spin, ceci dépendant de la polarité de la tension appliquée à travers la jonction.

La couche d'oxyde de magnésium assure la collimation des électrons ainsi que le transport cohérent en spin à travers la jonction et empêche la formation de points chauds à l'origine de court-circuit. En utilisant la recette de croissance précédente pour le MgO, nous déposons par EJM 0,12 nm de Ti suivi de 3 nm de MgO sur l'intégralité des échantillons de 1 cm² de graphène CVD multicouches (4 à 7 couches) sur nickel (200 nm) [Graphene supermarket n.d.]. Cette étape protège le graphène des pollutions induites par la résine utilisée pour la lithographie [Lin 2012].

b. Création des jonctions verticales par lithographie électronique

Cette étape a pour but de définir la taille de nos jonctions de cobalt. Pour cela nous déposons à la surface du MgO de la résine PMMA 950K dont l'épaisseur finale est de l'ordre de 150 nm. L'échantillon est recuit à 180°C pendant 1 min 30. Les paramètres utilisés pour la lithographie électronique sont donnés dans le tableau suivant.

Tension d'accélération des électrons	20 Ke.V
Distance de travail azimutale	8 mm
Diaphragme d'ouverture du faisceau	10 µm
Dose par unité de surface	220 µAs.cm ⁻²
Courant du faisceau d'électrons	25 pA
Pas d'écriture (en x et en y)	7 nm
Temps d'exposition par aire d'écriture	4,3µs
Vitesse de balayage du faisceau	1,7 mm/s

Tableau 12 – Tableau récapitulatif des paramètres de lithographie électronique utilisés pour définir la taille de nos jonctions de cobalt.

Une fois la lithographie terminée, l'échantillon est plongé dans un bain de développement composé d'un mélange 1:3 de MIBK et 2:3 IPA pendant 30 s. L'échantillon est ensuite plongé dans un bain « stoppeur » qui permet d'arrêter le développement. Le résultat de la lithographie est présenté en Figure 58. La résine non irradiée reste à la surface du MgO suite au développement et permet de mettre à jour les motifs. Chaque échantillon est composé de 8 jonctions identiques dont les tailles sont soit 1000 µm², soit 100 µm², soit 1 µm².

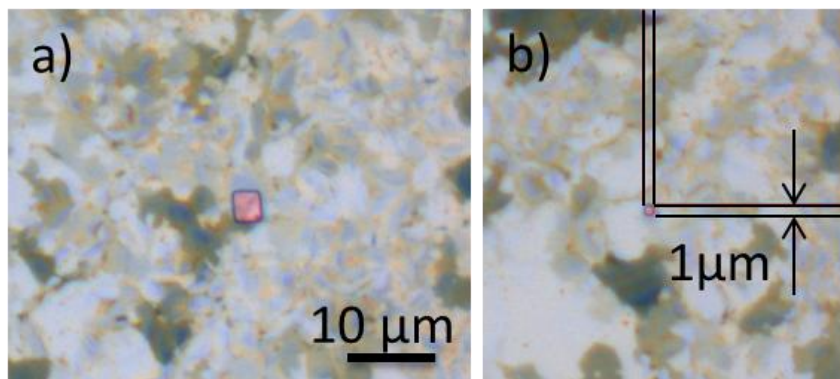


Figure 58 – Image optique d'une jonction (zone rose) de a) $10\ \mu\text{m}^2$ et b) $1\ \mu\text{m}^2$ ouverte dans la résine (zone grise).

La distance entre les jonctions est de 2 mm. Cette distance nous est nécessaire pour pouvoir aligner par la suite un masque rigide dit « stencil » qui servira à définir la taille de l'électrode supérieure. Comme dans le travail réalisé par Dlubak *et al.*, nous utilisons la résine comme isolant électrique entre la couche de cobalt et la couche de nickel et également comme matrice définissant nos jonctions [Dlubak 2012]. Dans le cas classique, comme présenté figure 1, la résine est dissoute dans un bain d'acétone (étape du « lift off ») suite à un dépôt, laissant apparaître les motifs dessinés par la résine. Dans notre cas, la résine ne subit pas de lift off après dépôt de l'électrode supérieure.

c. Création des jonctions verticales par lithographie électronique

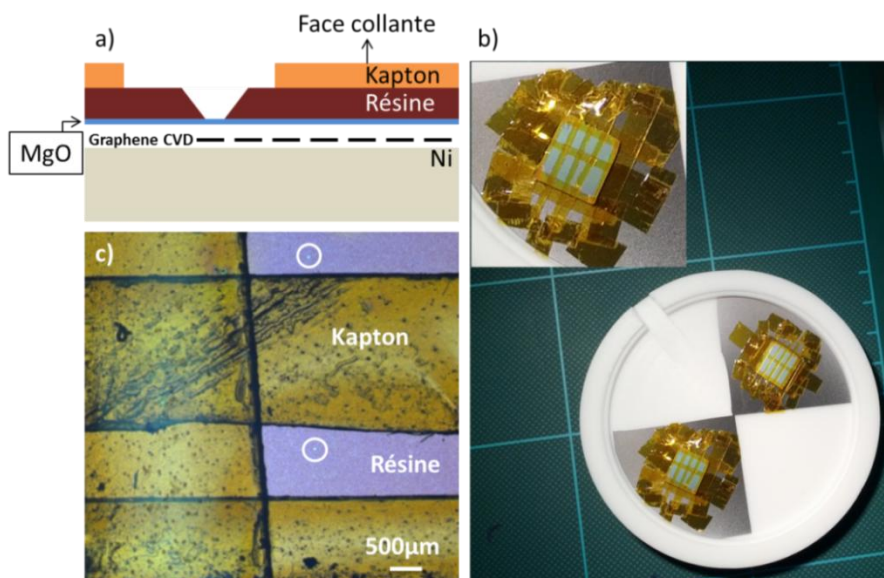


Figure 59 – a) Schéma de l'empilement des couches sur notre échantillon suite à la lithographie électronique. b) Image optique du masque réalisé en Kapton sur deux échantillons. c) positionnement du masque réalisé à partir de scotch Kapton dont la face collante est vers le haut a).

Afin de définir la taille de l'électrode supérieure, nous utilisons un masque stencil constitué de bandes de scotch Kapton dont la face collante est orientée vers le haut afin de ne pas endommager la résine lors du retrait du masque après dépôt (Figure 59 a). À l'aide du microscope, on aligne les bandes de scotch pour définir nos électrodes supérieures (Figure 59 b et c). L'échantillon est ensuite transféré dans la chambre sous vide du bâti EJM où le dépôt de 50 nm cobalt est réalisé à $8\text{\AA}/\text{s}$ et à 10^{-8} mbar de pression. La couche de cobalt est ensuite encapsulée avec une fine couche de 3 nm de palladium (Pd). Au cours cette opération de dépôt, l'échantillon ne subit pas de recuit. L'échantillon est par la suite transféré dans un bâti de dépôt par canons à électrons où un empilement de Ti (10nm)/Au (60nm) est déposé à 5.10^{-7} mbar, pour finaliser l'électrode supérieure (Figure 60 a). Le masque en Kapton est ôté de l'échantillon.

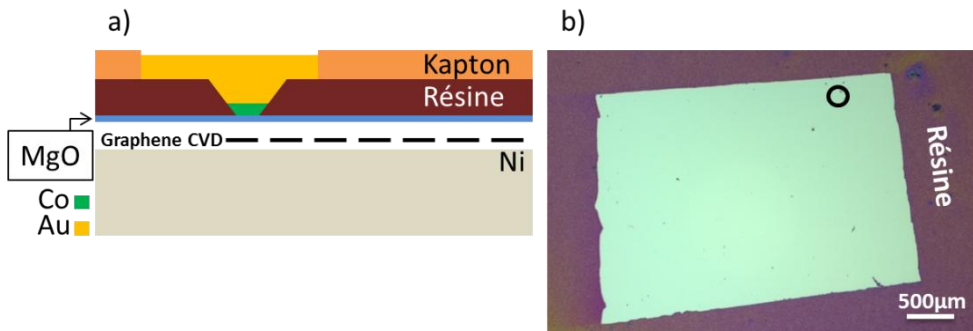


Figure 60 – Schéma de l'empilement des couches après dépôt par EJM du cobalt (50 nm) et de l'électrode d'or Ti (10 nm)/Au (60nm) a). Image optique de l'électrode supérieure de notre jonction après enlèvement du masque de Kapton : le cercle noir indique l'emplacement de la jonction.

d. Contactage de l'échantillon pour mesure

L'échantillon est ensuite collé dans un porte échantillon et contacté à l'aide de fils d'or en utilisant de la colle conductrice. En ce qui concerne le nickel, on vient prendre contact dessus en grattant un coin de l'échantillon recouvert de résine. L'échantillon est ensuite inséré sur la canne de mesure du cryostat.

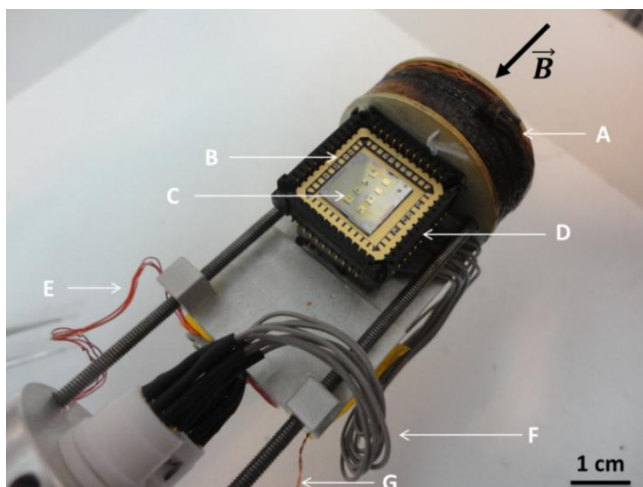


Figure 61 – Image optique de la tête de canne où est fixé l'échantillon une fois connecté à son support : **A.** Bobine de chauffage permettant des mesures en fonction de la température **B.** Support en or sur lequel l'échantillon est collé et contacté à l'aide de fils d'or **C.** Échantillon avec vanne de spin (il y a 8 jonctions par échantillon) **D.** Connecteur recevant le support où est fixé l'échantillon, permettant le branchement avec l'appareil de mesure **E.** Câble de la sonde de température Pt 100 **F.** Câbles connectant le connecteur **D** à l'appareil de mesure relié à l'extrémité opposée de la canne **G.** Câbles servant à l'alimentation du bloc de chauffe **A.**

La Figure 61 présente la tête de la canne du cryostat où nos échantillons sont installés. La tête de la canne comporte une bobine de chauffage (A) alimentée en courant par les fils (G) permettant de chauffer l'échantillon et ainsi de réaliser des mesures en température. Le contrôle de la température se fait via une sonde platine située à proximité de la bobine et est asservi en tension via les câbles rouges (E). L'échantillon au centre (C) est relié au porte échantillon (B) suivant la technique décrite précédemment. L'ensemble est ensuite monté dans un connecteur (D) qui est lui-même connecté au sorties *bnc* par l'intermédiaire des câbles gris (F). La canne est ensuite insérée au centre d'un cryostat comportant une première enceinte de 120 L d'azote liquide (70 K) au centre de laquelle se trouve une deuxième enceinte de 70 L d'hélium liquide (4 K). Cette deuxième enceinte permet de maintenir la bobine en cuivre génératrice du champ magnétique perpendiculaire à l'axe de la canne dans un état supraconducteur. Elle est située au fond du cryostat. Ce système nous a permis d'effectuer les caractérisations électriques et magnétiques de nos jonctions verticales à basse température (~2 K). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un source-mètre Keithley 2634B, permettant la mesure stable de courant très faible, d'une dizaine de pA.

II. Résultats de transport

1. Caractérisations électriques

a. Comportement en température

Dans un premier temps, nous avons procédé aux mesures courant-tension, à 1,5 K, d'une jonction verticale de $1\mu\text{m}^2$ de Co/MgO/Gr/Ni en température pour sonder l'état de notre barrière tunnel. La Figure 62 a) montre les réponses courant-tension en température ainsi que leurs dérivées (Figure 62 b) et leur dérivées secondes (Figure 62 c) pour différentes températures (2 à 70 K). On remarque tout d'abord qu'une non-linéarité est observable à basse tension. Cette non-linéarité peut être reliée à un transport par effet tunnel s'effectuant à travers notre jonction car son comportement en température varie très peu. En effet, l'insert de la Figure 62 a) montre l'évolution de la résistance en température mesurée à +100 mV et normalisée par celle mesurée à 300 K. On remarque que cette valeur reste du même ordre de grandeur entre 300 et 2K.

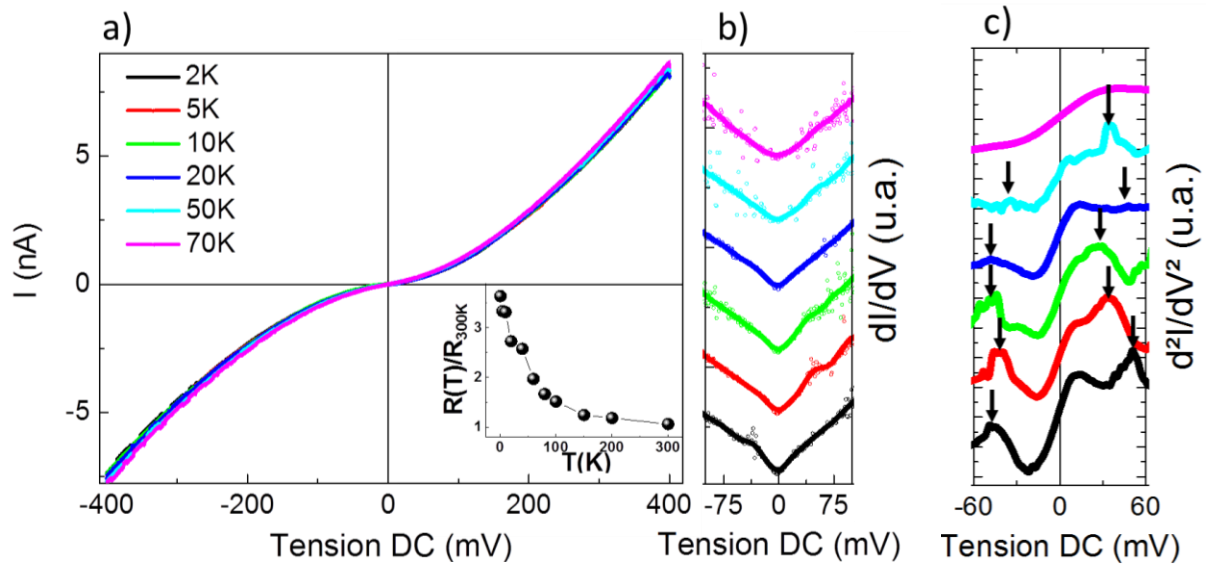


Figure 62 – a) Réponse courant-tension en température d'une jonction verticale de $1\mu\text{m}^2$ de Co/MgO/Gr/Ni avec en insert l'évolution de la résistance normalisée du dispositif en fonction de la température. b) dI/dV (V) et c) d^2I/dV^2 correspondantes à basse tension en température.

Concernant la dérivée du courant par rapport à la tension (dI/dV) (Figure 62 b), on remarque la présence d'un gap à basse tension qui se maintient en température. À l'instar de Dlubak *et al.*, le gap que nous observons n'est pas clairement défini à basse énergie comme c'est le cas dans l'expérience *STM* de Zhang *et al.*, présentée dans le chapitre 1, où un gap à basse tension de 120 mV est observé. Dans notre cas, l'hybridation possible du graphène avec le nickel réduit ce gap phononique comme Allard *et al.* l'ont démontré. En effet, le calcul de la relation de dispersion des phonons dans le graphène hybridé sur nickel montre que l'énergie du gap phononique passe de 124 me.V (cas du graphène exfolié sur SiO_2 [Zhang 2008]) à 94 me.V environ. Ici le gap déterminé à l'aide des dérivées secondes des $d^2I/dV^2(V)$ est en moyenne de 86 ± 20 mV (Figure 62 c), proche de la valeur théorique calculée dans le cas du graphène hybridé [Allard 2010].

D'autre part, la valeur du produit Résistance Aire (R.A) mesurée pour une tension de +350 mV est de l'ordre de $70 \text{ M}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$. Les travaux de Yuasa *et al.* sur les jonctions tunnel magnétique de Fe/MgO/Fe ont montré que le produit R.A attendu pour une épaisseur de 3 nm de MgO est de l'ordre de $2 \text{ M}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ [Yuasa 2004]. La valeur que nous trouvons est d'1 ordre de grandeur supérieur. Cette différence provient du fait qu'en plus de la barrière de MgO, il y a un nombre indéterminé de couches de graphène (entre 1 et ~ 10), ce qui ajoute une résistance en série au système. Dans tous les cas, la barrière est de bonne qualité et sans courts-circuits apparents.

b. Comportement en taille

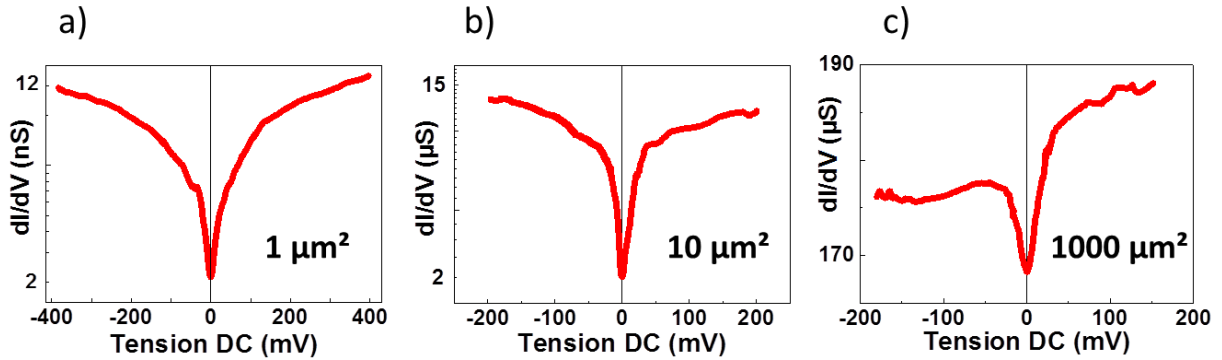


Figure 63 – Dérivées des réponses courant-tension mesurées à 1,5 K pour des jonctions verticales de Co/MgO/Gr/Ni de $1 \mu\text{m}^2$ a), $100 \mu\text{m}^2$ b) et $1000 \mu\text{m}^2$.

Nous avons réalisé les mêmes jonctions de Co/MgO/Gr/nickel en faisant varier la taille de la jonction de Co ouverte dans la résine. La Figure 63 présente les conductances mesurées pour des jonctions de taille $1 \mu\text{m}^2$, $100 \mu\text{m}^2$ et $1000 \mu\text{m}^2$. Les valeurs des gaps observés sont similaires dans chaque cas, 86 mV pour $1 \mu\text{m}^2$, 76 mV pour $100 \mu\text{m}^2$ et 80 mV pour $1000 \mu\text{m}^2$. La non-linéarité est marquée à basse tension.

Sur l'ensemble des échantillons, nous n'avons pas observé de courts-circuits dans la gamme des tensions balayées, signe de la bonne qualité de nos barrières de MgO et de leurs propriétés électriques reproductibles d'un échantillon à l'autre. Par ailleurs, les produits R.A sont élevés, entre 10 et 100 $M\Omega.\mu m^2$, comme attendu. Toutefois, on remarque une asymétrie dans la conductance pour la jonction de 1000 μm^2 pouvant être due au fait que l'interface sondée est différente en fonction de la polarité du courant injecté. En effet, en tension négative, on sonde l'interface Co/MgO qui est homogène. Dans le cas où la tension est positive et à ces échelles, on sonde une interface Gr/Ni composée de plusieurs zones d'une dizaine de μm^2 chacune, formées de 1 couche à ~10 couches de graphène, comme nous l'avons vu dans la description Raman du graphène/Ni.

Surface de la jonction	1 μm^2	100 μm^2	1000 μm^2
Produit R.A $M\Omega.\mu m^2$	120 (+100 mV)	13 (+100 mV)	15 (+100 mV)
	131 (-100 mV)	12 (+100 mV)	16 (+100 mV)
Taille du gap (mV)	-45 à +41	-37 à +39	-41 à +39

Tableau 13 – Tableau récapitulatif des produits R.A et des gaps observés.

2. Caractérisations magnétiques

Pour l'ensemble des jonctions, nous avons procédé aux mesures sous champ magnétique à 1,5 K. Nous avons choisi une vitesse de balayage de 1mT/s. La Figure 64 présente les $TMR(V)$ mesurées pour chaque taille de jonction et les $TMR(B)$, à tension fixe (en insert). Nous avons appliqué une tension fixe aux bornes de la jonction et mesuré la résistance. En balayant en champs, étant donné que les deux électrodes n'ont pas le même champ coercitif, nous avons pu observer le phénomène de magnétorésistance tunnel [Julliere 1975] : dans le cas où l'aimantation des électrodes est parallèle, on observe un état de faible résistance et dans l'état antiparallèle un état de haute résistance si la TMR est positive.

On définit la TMR comme suit :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_{Co/MgO}P_{Gr/Ni}}{1 - P_{Co/MgO}P_{Gr/Ni}} \quad (1)$$

où $R_{AP}(R_P)$ représente la résistance mesurée en configuration antiparallèle (parallèle) et $P_{Co/MgO(Gr/Ni)}$ la polarisation en spin de l'interface Co/MgO (respectivement Ni/Gr). Le tableau ci-dessous récapitule les pourcentages de TMR observés à différentes tensions et pour les différentes taille de jonction.

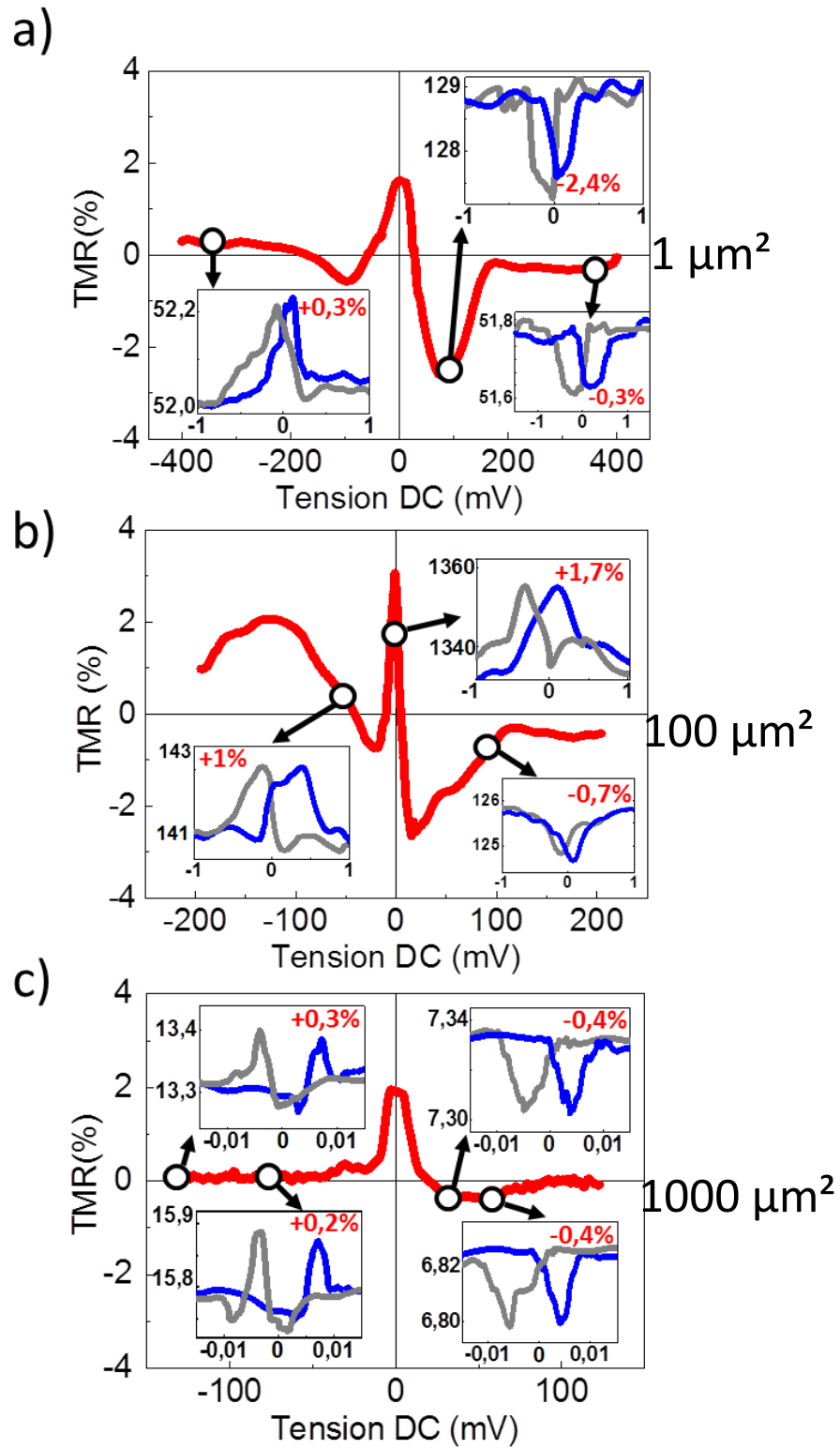


Figure 64 – TMR(V) à 1,5 K calculées pour chaque taille de jonction verticale, a) $1 \mu\text{m}^2$, b) $100 \mu\text{m}^2$ et c) $1000 \mu\text{m}^2$ à partir des $I(V)$ collectées dans l'état parallèle et antiparallèle de chaque jonction. En insert, les TMR(B) mesurées à tension fixe définie par les cercles noirs et sont exprimées en $M\Omega$ pour a) et $k\Omega$ pour b) et c).

Taille de la jonction	Tension appliquée et pourcentage de <i>TMR</i> mesuré			
1 μm^2	-350 mV	+ 50 mV	+350 mV	-
	+0,3 %	-2,4 %	-0,3 %	
100 μm^2	-50 mV	+ 30 mV	+ 100 mV	-
	+0,3 %	+1,7 %	-0,7 %	
1000 μm^2	-130 mV	-70 mV	+ 30 mV	+ 60 mV
	+0,3 %	+0,2 %	-0,4 %	-0,4 %

Tableau 14 – Tableau récapitulatif des pourcentages de *TMR* observés à différentes tension et pour différentes tailles de jonctions.

Le premier constat que nous pouvons faire concernant les *TMR* observées est que dans notre cas, contrairement aux *TMR* toujours négatives observées par Dlubak *et al.*, nous avons observé des inversions de signes dans la *TMR(V)*. D'autre part, il est intéressant de remarquer que pour une jonction de taille équivalente, de 1 μm^2 (Figure 64 a), nous observons à -100 mV et +100 mV, le même signe de *TMR* que celui observée par Dlubak *et al.*. Or, nous avons vu dans le chapitre 1 que le signe de la *TMR* est donné, via le modèle de Jullière, par le produit des signes des polarisations en spin aux interfaces Co/MgO et Gr/Ni (équation 2). Dans notre cas la polarisation en spin de l'interface Co(0001)/MgO demeure négative [Getzlaff 1996]. L'évolution de la *TMR(V)* est donc directement relié à l'opposé de celle de la polarisation en spin à l'interface Gr/Ni. Si le filtrage en spin par le graphène est opérant, alors le transport est dominé, hors du gap phononique, par les porteurs minoritaires [Karpan 2007] et donc la polarisation en spin à l'interface Gr/Ni est négative, impliquant dans notre cas une *TMR(V)* positive, or ce n'est pas ce que nous observons.

Concernant les pourcentages de magnétorésistance tunnel obtenus à travers l'ensemble des jonctions étudiées, on remarque que ceux-ci ne dépassent pas les 3% au maximum. Getzlaff *et al.* ont montré que la polarisation en spin du Co *hcp* suivant la direction (0001) est d'environ 40% [Getzlaff 1996]. En utilisant le modèle de Jullière, on peut déduire la polarisation en spin de l'interface Ni/Gr comme suit :

$$P_{Gr/Ni} = \frac{TMR}{2P_{Co/MgO} + TMR \cdot P_{Co/MgO}} \quad (2)$$

On trouve donc $P_{Gr/Ni}$ égal à -2%. Cette faible valeur, comparée aux prédictions de Karpan *et al.* peut être expliquée, soit par le fait que l'on transite à travers une interface de Gr/Ni inhomogène en nombre de couches de graphène, soit parce que la surface de cette interface est trop rugueuse. Afin d'établir l'évolution de la TMR en fonction de la tension, nous avons procédé à la mesure des courbes $I(V)$ dans les deux états de résistance (tracés rouge Figure 64). Connaissant les états parallèles et antiparallèles de nos jonctions, donné par les $TMR(B)$ nous avons mesuré la réponse courant-tension dans chaque état magnétique, parallèle et anti parallèle, et ainsi tracé le signal de magnétorésistance tunnel en fonction de la tension pour chaque taille de jonction. L'équation (2) établit la relation entre la magnétorésistance tunnel dépendante en tension et les courants mesurés dans les états parallèles et antiparallèles:

$$TMR(V) = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} \cdot 100 \quad (3)$$

Pour chaque état magnétique sondé, nous avons mesuré au moins deux courbes $I(V)$ pour s'assurer leur reproductibilité et pouvoir ainsi évaluer le niveau de bruit. Ce niveau a été estimé à partir de la variation d'une $I(V)$ à l'autre, en la moyennant, donnant un bruit moyen d'environ 0,3%.

En conclusion, ce qui est remarquable dans nos jonctions est que les signes, tout comme les pourcentages des $TMR(B)$ mesurés à tension fixe pour chaque taille de jonction, corroborent l'évolution en tension de la $TMR(V)$. Cette adéquation entre les $TMR(B)$ et le tracé de la $TMR(V)$ confirme le caractère reproductible de nos mesures. D'autre part, l'évolution de la $TMR(V)$ est comparable dans chacune des jonctions. La $TMR(V)$ est positive à faible tension, puis elle décroît et change de signe quand la tension augmente, quelle que soit la polarité du courant. Elle croît ensuite à nouveau, vers 40 mV en moyenne, pour se stabiliser autour de zéro ou/et changer de signe. Des différences sont toutefois observables. Nous verrons par la suite différentes hypothèses pouvant expliquer une telle évolution de la $TMR(V)$.

3. Variabilités dans l'évolution des $TMR(V)$

Comme décrit précédemment, en tension positive (partie droite des $TMR(V)$), les électrons sont injectés depuis l'électrode de Gr/Ni. En tension négative au contraire, ils sont injectés depuis l'électrode de Co. Si on regarde de plus près, le comportement de la $TMR(V)$, à des tensions supérieures à ± 100 mV est différent dans les jonctions de $1 \mu\text{m}^2$ et $100 \mu\text{m}^2$ carré en fonction de la polarité du courant. Ces différences sont directement liées aux interfaces sondées lors du transport tunnel. Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la $TMR(V)$ en fonction de la polarité du courant.

Taille de la jonction	Tendance en tension de la TMR	
	Tensions négatives	Tensions positives
$1 \mu\text{m}^2$		
$100 \mu\text{m}^2$		
$1000 \mu\text{m}^2$		

Tableau 15 – Tableau récapitulatif de l'évolution de la $TMR(V)$ en fonction de la polarité du courant.

La rugosité de surface du Ni ainsi que l'inhomogénéité du graphène à sa surface comparée à celle de l'électrode de Co sont probablement à l'origine de cette variation dans la $TMR(V)$ étant donné que les interfaces de Gr/Ni sondées dans chaque cas ne sont pas les mêmes. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable si l'on regarde l'évolution des $TMR(V)$ avec la taille des jonctions. Le signal de $TMR(V)$ est marqué par des variations nettes et bien définies pour les jonctions de 1 et $100 \mu\text{m}^2$ (Figure 64 a et b) alors que l'évolution de la $TMR(V)$ pour la jonction de $1000 \mu\text{m}^2$ (Figure 64 c) correspond d'avantage à un signal de $TMR(V)$ « classique », qui décroît rapidement à mesure que la tension augmente. Sur de telles surfaces, l'effet du filtrage en spin par le graphène est réduit probablement à cause de l'état de surface du nickel. D'autre part, ce type d'évolution a été observé par Cobas *et al.* dans des jonctions latérales macroscopiques de graphite où la $TMR(V)$ positive décroît rapidement en tension, quelle que soit la polarité du courant injecté [Cobas 2013].

4. Variabilités des champs coercitifs

Une autre variation entre les jonctions est visible et concerne les champs coercitifs observés. En effet, le tableau ci-dessus récapitule les champs coercitifs moyens observés pour chaque taille de jonctions. On remarque que dans le cas de la jonction de $1000 \mu\text{m}^2$, les champs coercitifs sont quasiment équivalents entre 4 et 8 mT alors que dans le cas des jonctions de 1 et $100 \mu\text{m}^2$, les champs coercitifs sont de l'ordre de la dizaine de mT pour le Co et de la centaine de mT pour le nickel.

Taille de la jonction (μm^2)	Champs coercitifs (mT)		Pourcentage de <i>TMR</i> mesuré
	Co	Ni	
1 (Graphène supermarket)	15 ± 5	250 ± 100	- 2,4%
100	8 ± 5	230 ± 100	+1,7
1000 (Graphène coréen)	4 ± 2	8 ± 2	-0,4%

Tableau 16 – Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de champ coercitif observées pour chaque taille de jonction et pourcentage de *TMR* maximum observé.

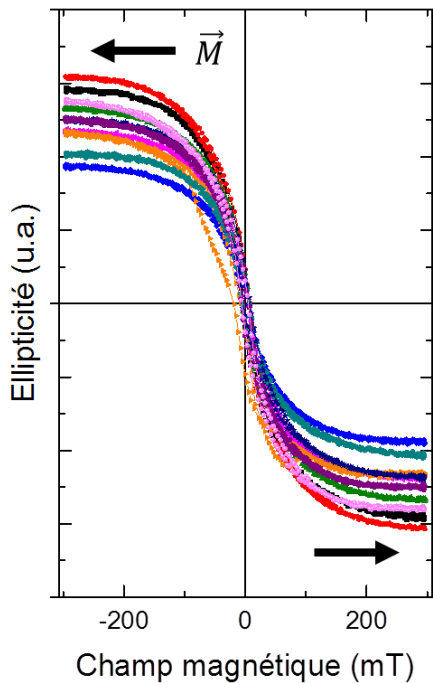


Figure 65 – Courbes d'aimantation obtenues à 4 K par effet Kerr sur 10 échantillons différents de Gr/Ni de graphène-supermarket

La variation observée concerne uniquement le nickel car si on compare les champs coercitifs observés pour le Co, ils sont du même ordre de grandeur. En effet, l'origine de la variation de champ coercitif observée dans le nickel (8 et 200 mT) est directement reliée à l'état de celui-ci. Les premières jonctions verticales, de $1000 \mu\text{m}^2$, ont été fabriquées à partir d'un substrat de graphène/Ni différent de celui utilisé pour les jonctions de 1 et $100 \mu\text{m}^2$. En effet, dans un cas le graphène provient d'un fournisseur coréen et dans l'autre cas de graphène-supermarket aux États-Unis.

Les propriétés magnétiques du nickel, comme l'aimantation à saturation, sont directement reliées à sa structure. Or nous avons constaté par AFM, qu'après la croissance CVD du graphène, le nickel est formé de cristaux plus ou moins facettés. La Figure 65 montre les courbes d'aimantation obtenues à 4 K par effet Kerr sur 10 échantillons différents de Gr/Ni source supermarket.

Les propriétés magnétiques du nickel, comme l'aimantation à saturation, sont directement reliées à sa structure. Or nous avons constaté par AFM, qu'après la croissance CVD du graphène, le nickel est formé de cristaux plus ou moins facettés. La Figure 65 montre les courbes d'aimantation obtenues à 4 K par effet Kerr sur 10 échantillons différents de Gr/Ni source supermarket. On remarque que globalement, l'aimantation à saturation est atteinte vers 200 mT (comme observé dans notre cas) alors que la valeur attendue pour du nickel massif est de l'ordre de 20 mT [Miller 1994]. Cette valeur est plus proche de celle observée dans le cas du Gr/Ni coréen que nous n'avons pas sondé par cette technique. La différence entre les deux substrats de nickel est directement liée aux recettes de croissance CVD qui diffèrent selon les deux fabricants. On peut faire l'hypothèse que l'implantation du carbone dans le nickel après croissance de graphène est plus importante dans le cas du nickel coréen que dans l'autre.

Hypothèse 1 : Effet tunnel résonant ?

Les variations de courant observées à basse tension (entre ± 30 mV, $\Delta I \sim 1$ pA) sont proches du pas de mesure. Nous faisons donc l'hypothèse que les points des $TMR(V)$ à basse tension sont des artefacts de mesure. Ce qui nous a amené à nous demander si cette anomalie à basse tension avait une signification physique. En retirant les données des $TMR(V)$ correspondant à cette anomalie en zéro pour l'ajustement, nous avons obtenu des courbes de $TMR(V)$ dont le comportement ressemble à un transport tunnel via un état résonant.

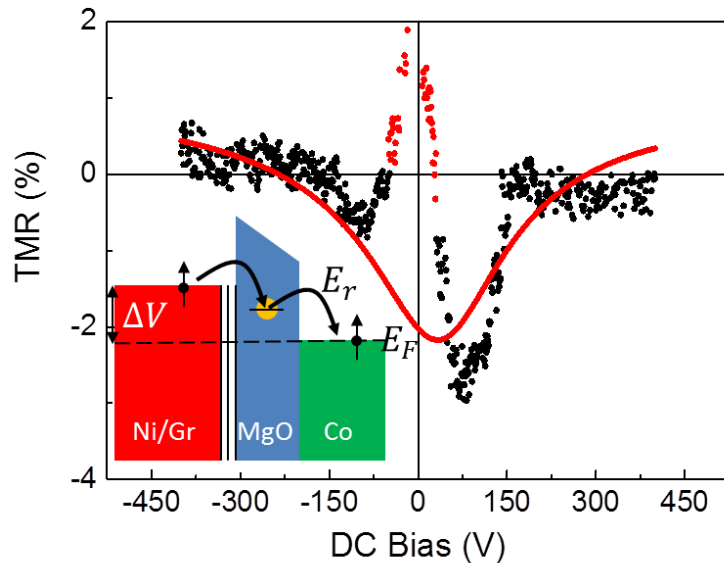


Figure 66 – $TMR(V)$ de la jonction de $1\mu m^2$ où les points proches du pas de mesure ont été masqués pour l'ajustement (points en rouge). Les points noirs représentent les données et la courbe rouge représente l'interpolation de ces points. En insert le schéma de principe de l'effet tunnel via un défaut dans la barrière de MgO où E_R représente l'énergie du défaut.

Il a déjà été observé des phénomènes de résonance dans la TMR (V) mesurée dans des jonctions tunnel magnétiques à base de MgO [Teixeira 2011]. Ces phénomènes proviennent de défauts ou d'impuretés dans la barrière tunnel qui agissent comme pièges de charge. Un électron y résidant peut perdre son information de spin, si son temps de résidence est supérieur au temps de relaxation du spin. Toutefois nous verrons que ce modèle de transport n'est pas adapté à nos mesures et ce pour plusieurs raisons. Le modèle développé par Tsymbal *et al.* concernant l'inversion du signe de la TMR dans des jonctions de Co/NiO/Ni [Tsymbal 2003], nous a permis de réaliser un ajustement des données obtenues sur la jonction de $1\mu\text{m}^2$ où la partie à basse tension entre -30 et + 30 mV a été négligée. Ce modèle donne l'évolution de la conductance à travers la jonction tunnel en fonction de l'énergie comme suit :

$$G(E) = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2} \quad (1)$$

où E_R est l'énergie du défaut, Γ_1 le taux de transfert d'un électron de l'électrode 1 vers le défaut et Γ_2 le taux de transfert de l'électrode 2 vers le défaut et vice versa. D'autre part comme le transport a lieu par effet tunnel entre deux électrodes ferromagnétiques, on peut décrire l'évolution de la TMR en fonction des conductances en configuration parallèle (P) et antiparallèle (AP) :

$$TMR(E) = \frac{G_{AP}(E) - G_P(E)}{G_{AP}(E) + G_P(E)} \quad (2)$$

La conductance en fonction de la tension V appliquée aux bornes de la jonction est donnée en intégrant l'équation (1) comme suit :

$$G(V) = \int_0^{eV} G(E) dE \quad (3)$$

En combinant l'équation (2) avec l'équation (3) on obtient la TMR en fonction de la tension :

$$TMR(V) = \int_0^{eV} \left(\frac{G_{AP}(E) - G_P(E)}{G_{AP}(E) + G_P(E)} \right) dE \quad (4)$$

où G_P et G_{AP} sont décrits comme suit :

$$G_{P,AP}(V) = \int_0^{eV} \frac{\Gamma_1^\uparrow \Gamma_2^{\uparrow,\downarrow}}{(E - E_R)^2 + (\Gamma_1^\uparrow + \Gamma_2^{\uparrow,\downarrow})^2} dE \quad (5)$$

$$= \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_1^\uparrow \Gamma_2^{\uparrow,\downarrow}}{\Gamma_1^\uparrow + \Gamma_2^{\uparrow,\downarrow}} \tan^{-1} \left(\frac{-eV(\Gamma_1^\uparrow + \Gamma_2^{\uparrow,\downarrow})}{E_R(E_R - eV) + (\Gamma_1^\uparrow + \Gamma_2^{\uparrow,\downarrow})^2} \right)$$

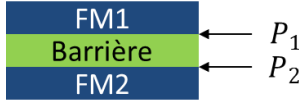
Dès lors, en développant pour chaque conductance son expression en fonction des différents Γ , nous avons pu ajuster la courbe tronquée à l'aide de ce modèle (Figure 66). L'ajustement donne les paramètres suivant, $E_R = 0,7 \text{ eV}$, $\Gamma_1^\uparrow = 2,93 \text{ eV}$, $\Gamma_2^\uparrow = 1,04 \text{ eV}$ et $\Gamma_2^\downarrow = 1,04 \text{ eV}$. On remarque que l'ajustement de la courbe ne s'aligne pas parfaitement sur les données, ce qui tendrait à dire que d'autres phénomènes sont mis en jeu dans ce type de transport.

En conclusion, le modèle de transport tunnel résonant peut être raisonnablement rejeté et ce pour plusieurs raisons :

- 1- Le modèle de transport tunnel résonant ne permet pas d'ajuster des changements multiples de signe dans la $TMR(V)$.
 - 2- La forte ressemblance des $TMR(V)$ ainsi que le caractère symétrique du pic à basse tension impliquent que les états liés au défaut sont de natures semblables et systématiquement présents au centre des barrières tunnel de MgO des trois jonctions, ce qui est fortement improbable. Cette statistique va à l'encontre du fait que l'on ait pu reproduire de manière identique ce défaut résonnant dans la barrière tunnel de MgO.
 - 3- Enfin, nous avons mesuré une $TMR(B)$ à $+36 \text{ mV}$ dans le cas de la jonction de $100 \mu\text{m}^2$, dont le pourcentage est en très bon accord avec la $TMR(V)$ calculée. Ce dernier point confirme que les données situées dans la gamme des basses tensions ne sont pas des artefacts de mesure.
-

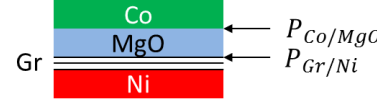
Hypothèse 2 : Transport par phonons ?

Afin d'expliquer l'évolution de la magnétorésistance en fonction de la tension, nous avons proposé une seconde hypothèse sur un modèle de transport assisté par phonons, qui se base sur les travaux théoriques de Karpan *et al.* [Karpan 2007] ainsi que sur ceux de Allard *et al.* sur l'hybridation du graphène sur nickel [Allard 2010]. Nous avons vu précédemment que l'évolution de la *TMR* en fonction de la tension est, pour différentes taille de jonctions verticales de Co/MgO/Gr/Ni, quasi similaire. Trois régimes de transport se dessinent : à basse tension, la *TMR* est positive (régime A) puis l'augmentation de la tension entraine une décroissance de la *TMR* qui change de signe pour devenir négative (régime B) puis elle remonte et dans certains cas redevient positive (régime C). Pour comprendre les phénomènes qui sont en jeu dans ce type de transport, il est nécessaire de définir quelques paramètres. D'après le modèle de Jullière, il est possible d'exprimer la *TMR* en fonction des polarisations en spin aux interfaces 1 et 2 de la vanne de spin [Julliere 1975] comme suit :



soit

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$



$$TMR = \frac{2P_{Co/MgO}P_{Gr/Ni}}{1 - P_{Co/MgO}P_{Gr/Ni}} \quad (1)$$

où P_i représente la polarisation en spin à l'interface i . Cette polarisation en spin à l'interface est directement reliée à la densité d'état au niveau de Fermi de l'interface considérée par :

$$P_i = \frac{N_{\uparrow,i} - N_{\downarrow,i}}{N_{\uparrow,i} + N_{\downarrow,i}} \quad (2)$$

où $N_{\uparrow,i}$ ($N_{\downarrow,i}$) représente la densité des porteur majoritaires (minoritaires) au niveau de Fermi.

D'autre part, Getzlaff *et al.* ont déterminé expérimentalement par photoémission résolue en spin que la polarisation en spin de l'interface cobalt(0001)/MgO est toujours négative [Getzlaff 1996]. Etant donné que, dans notre cas, l'électrode Co/MgO est texturée suivant l'axe (0001), elle présente donc une polarisation en spin négative. Le signe de la *TMR* sera donc directement relié au signe inverse de la polarisation en spin à l'interface graphène/nickel, tel que :

$$\text{sign}(TMR) = -\text{sign}(P_{Gr/Ni}) \quad (3)$$

1. Régime A : collimation au point Γ

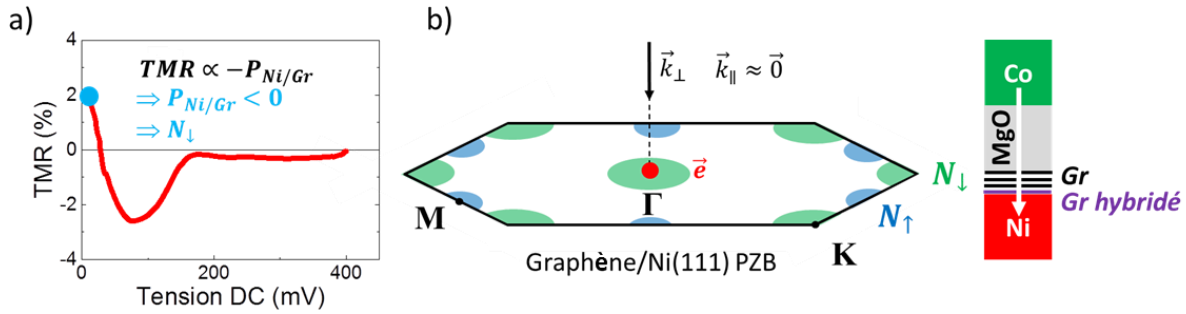


Figure 67 – a) Partie positive en tension de la TMR (V) obtenue sur la jonction de $1\mu\text{m}^2$. b) adaptation de la PZB de l'interface Ni(111)/graphène calculée par Karpan et al. et schéma de transport à travers la barrière.

À basse tension, la TMR est positive, impliquant $P_{Gr/Ni}$ négative. Pour que cela soit le cas, le transport doit se faire à l'aide des porteurs minoritaires. Or, à basse tension, le graphène se comporte comme un isolant [Cobas 2012]. À cause de la collimation des électrons imposée par la barrière, le transport se fait de manière élastique du Co vers le Ni (tension négative) ou du Ni vers le Co (tension positive) vers les centres de leurs PZB respectives. En effet, seuls les électrons possédant un vecteur d'onde parallèle quasi nul franchissent la barrière. Dans ce cas, Karpan *et al.* ont démontré théoriquement qu'au point Γ du Ni(111), seul les électrons minoritaires sont présents, d'où une polarisation de l'interface nickel(111)/graphène négative et donc une magnétorésistance tunnel positive à basse tension.

2. Régime B : ouverture d'un canal assisté par phonon au point M

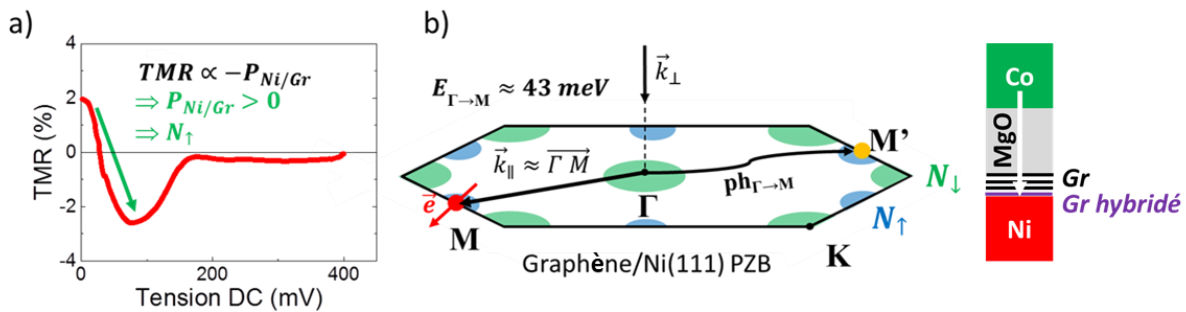


Figure 68 – a) Partie positive en tension de la TMR (V) obtenue sur la jonction de $1\mu\text{m}^2$. b) Adaptation de la PZB de l'interface Ni(111)/graphène calculée par Karpan et al. et schéma de transport à travers la barrière.

En augmentant la tension, on remarque que la TMR décroît rapidement et change de signe. Étant donné que le signe de la TMR est opposé à celui de la polarisation en spin à l'interface graphène/nickel (équation 3), la TMR négative implique que $P_{Gr/Ni}$ soit positive. Pour satisfaire cette condition, le transport doit se faire à l'aide d'électrons majoritaires. Or le transport tunnel se fait toujours au point Γ de la PZB, imposé par la barrière, mais cette fois dans le graphène hybridé. Les électrons majoritaires sont localisés au niveau du point M de la PZB du Gr/Ni. Pour pouvoir sonder ces porteurs majoritaires au point M, les électrons doivent acquérir un vecteur d'onde parallèle non nul, égal à la distance séparant le point Γ du point M, soit $\vec{k}_{\parallel} \approx \vec{\Gamma M}$. L'étude par STM du transport par effet tunnel dans le graphène [Zhang 2008], présentée dans le chapitre 1, a montré que les électrons peuvent créer des phonons acoustiques (ZA) lorsqu'ils acquièrent assez d'énergie. Cela leur permet de transiter du point Γ vers le point K de la PZB par conservation du moment. Dans notre cas, Allard *et al.* ont calculé la relation de dispersion des phonons dans le graphène hybridé sur nickel (111) (confirmée par spectroscopie à haute résolution des pertes d'énergies [Aizawa 1990]) et ont montré que l'énergie nécessaire pour créer un phonon du point Γ au point M est de l'ordre de 43 me.V. Dans notre cas, les énergies de gap mesurées sont du même ordre de grandeur, en moyenne de 36 me.V.

L'électron participant au transport transite au point Γ vers un état virtuel de plus haute énergie que le niveau de Fermi jusqu'à atteindre les 43 me.V où, par création d'un phonon de moment opposé, il acquiert la composante vectorielle parallèle nécessaire pour l'emmener au point M. Dès lors, les porteurs majoritaires peuvent participer au transport et expliquer cette inversion de la TMR observée dans nos mesures.

3. Régime C : ouverture du canal assisté par phonon au point K

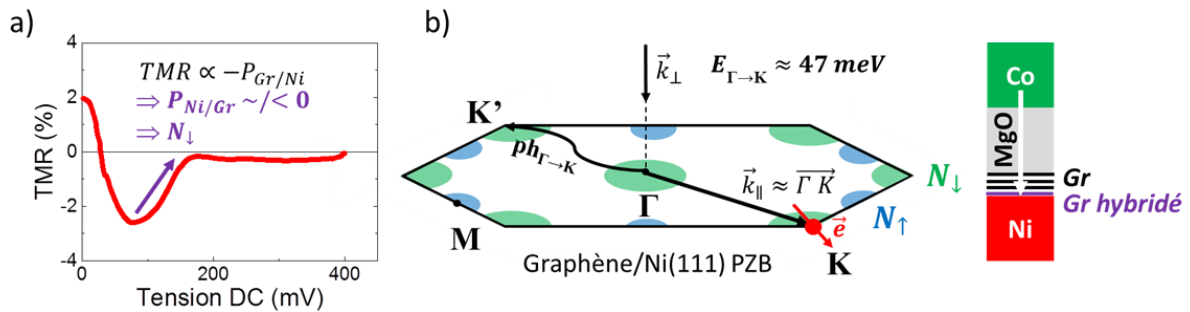


Figure 69 – a) Partie positive en tension de la TMR (V) obtenue sur la jonction de $1\mu m^2$. b) Adaptation de la PZB de l'interface Ni(111)/graphène calculée par Karpan *et al.* et schéma de transport à travers la barrière.

En augmentant la tension, la *TMR* croît de nouveau et dans certains cas redevient positive. Ceci implique que la compétition pour le transport entre les porteurs majoritaires et minoritaires est désormais dominée par ces derniers. Il est donc nécessaire qu'un nouveau canal de conduction des porteurs minoritaires plus important entre en jeu. Les électrons qui tunnellent toujours vers le point Γ ont désormais assez d'énergie pour ouvrir le canal de conduction assisté par phonons au point K, observé dans le graphène exfolié par Zhang *et al.* L'énergie nécessaire à l'ouverture de ce canal de conduction au point K est proche de celle du canal de conduction au point M sur graphène hybridé sur nickel (111), de l'ordre de 47 me.V [Allard 2010]. Ce faible écart en énergie entre l'ouverture des deux canaux de conduction (~ 4 me.V) explique le fait qu'aucun plateau dans la *TMR* ne soit observable à partir de 43 mV. De la même manière que dans le cas précédent, les électrons créent des phonons de moment opposé leur permettant d'acquérir un vecteur d'onde parallèle égal à la distance séparant le point Γ du point K, soit $\vec{k}_{\parallel} \approx \vec{\Gamma K}$.

En conclusion, A travers ce modèle de transport assisté par phonon nous avons démontré qu'il est possible de solliciter les électrons majoritaires localisés au point M de la PZB pour le transport tunnel via l'activation d'un canal de conduction assisté par phonon au point M. Son énergie d'activation correspond à celle observée dans nos *TMR(V)*, soit environ 43 mV. D'autre part, la faible polarisation en spin à l'interface Ni/Gr calculée précédemment, d'environ -2%, est ici cohérente. Elle participe au transport tunnel à travers nos jonctions de manière quasi égale avec le canal de conduction supporté par les électrons majoritaires au point M de la PZB.

III. Conclusions

À travers ce chapitre nous avons validé le procédé de fabrication de nos jonctions verticales à travers les mesures de transport de charge. Nous avons observé un comportement similaire dans des jonctions allant de 1 à 1000 μm^2 dans les $I(V)$ à basse température, avec une nette non-linéarité à basse tension significative du transport par effet tunnel à travers nos jonctions. Le produit Résistance.Aire ($R.A$) de nos jonctions reste du même ordre de grandeur, entre 10-100 $\text{M}\Omega.\mu\text{m}^2$ ce qui confirme la robustesse de nos jonctions.

Grâce au transport de charge et aux courbes $dI/dV(V)$, nous avons mis en évidence l'hybridation du graphène avec le nickel. Un gap est observable à basse tension dans l'ensemble des conductances différentielles mesurées dont les énergies d'activation, $\sim 90 \text{ me.V}$, sont en accord avec les prédictions théoriques réalisées par Allard *et al.*

Nous avons également sondé l'hybridation du graphène avec le nickel à travers les mesures de transport dépendantes en champ magnétique. L'évolution de la TMR en tension a pu être expliquée à l'aide d'un modèle de transport impliquant l'activation de deux canaux de conduction, assistés par phonons au point M et au point K. En effet, les énergies mesurées pour les inversions de tendance dans nos $TMR(V)$ sont en accord avec les énergies d'activation des phonons à ces points de symétrie. Ces mesures, en accord avec les prédictions théoriques de Karpan *et al.* et Allard *et al.*, confirment et complètent les études expérimentales réalisées à travers les travaux du groupe de Pierre Seneor. Elles pointent le caractère nécessaire de réaliser pour ce type de dispositifs des mesures de TMR en fonction de la tension afin d'aider à la compréhension des processus d'injection et de détection du spin à travers l'interface hybridée nickel/graphène.

Au cours de ces expériences sur les jonctions verticales nous avons pu mesurer sur une seule jonction parmi l'ensemble des jonctions fabriquées, un phénomène de résonance à basse énergie que nous avons attribué à de l'effet Kondo. Les pics à basse tension, proches de zéro, montrent une évolution en température que nous avons ajusté à l'aide du modèle d'effet Kondo et qui s'est révélé être en très bon accord avec nos données. Cette étude est présentée en Annexe 4.

Bibliographie chapitre 5

- Aizawa, T., Souda, R., Ishizawa, Y., Hirano, H., Yamada, T., Tanaka, K. and Oshima, C., *Phonon dispersion in monolayer graphite formed on Ni(111) and Ni(001)*. Surface Science, **237** (1-3), pp.194–202. 1990.[Aizawa 1990]
- Allard, A. and Wirtz, L., *Graphene on metallic substrates: suppression of the Kohn Anomalies in the phonon dispersion*. Nano letters, **10** (11), pp.4335–40. 2010.[Allard 2010]
- Chauhan, P.S., Choubey, A., Zhong, Z. and Pecht, M.G., *Copper Wire Bonding*. 2014.[Chauhan 2014]
- Cobas, E. and Friedman, A., *Graphene-based magnetic tunnel junctions*. Magnetism, IEEE ..., pp.2–5. 2013.[Cobas 2013]
- Cobas, E., Friedman, A.L., Van't Erve, O.M.J., Robinson, J.T. and Jonker, B.T., *Graphene as a tunnel barrier: graphene-based magnetic tunnel junctions*. Nano letters, **12** (6), pp.3000–4. 2012.[Cobas 2012]
- Dlubak, B., Martin, M., Weatherup, R.S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S. and Seneor, P., *Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics*. , (12), pp.10930–10934. 2012.[Dlubak 2012]
- Dlubak, B., Martin, M.-B., Weatherup, R.S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S., Seneor, P. and Robertson, J., *Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics*. ACS nano, **6** (12), pp.10930–4. 2012.[Dlubak 2012]
- Getzlaff, M. and Bansmann, J., *Spin resolved photoemission study of Co (0001) films*. Journal of magnetism and ..., **3** . 1996.[Getzlaff 1996]
- Graphene supermarket, https://graphene-supermarket.com/Trial_pack_Twenty. [Graphene supermarket]
- Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics letters A, **54** (3), pp.225–226. 1975.[Julliere 1975]
- Karpan, V., Giovannetti, G., Khomyakov, P., Talanana, M., Starikov, a., Zwierzycki, M., van den Brink, J., Brocks, G. and Kelly, P., *Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters*. Physical Review Letters, **99** (17), p.176602. 2007.[Karpan 2007]
- Lin, Y.-C., Lu, C.-C., Yeh, C.-H., Jin, C., Suenaga, K. and Chiu, P.-W., *Graphene annealing: how clean can it be?* Nano letters, **12** (1), pp.414–9. 2012.[Lin 2012]
- Miller, M.S., Stageberg, F.E., Chow, Y.M., Rook, K. and Heuer, L. a., *Influence of rf magnetron sputtering conditions on the magnetic, crystalline, and electrical properties of thin nickel films*. Journal of Applied Physics, **75** (10), p.5779. 1994.[Miller 1994]

- Teixeira, J.M., Ventura, J., Araujo, J.P., Sousa, J.B., Wisniowski, P., Cardoso, S. and Freitas, P.P., *Resonant Tunneling through Electronic Trapping States in Thin MgO Magnetic Junctions*. Physical Review Letters, **106** (19), p.196601. 2011.[Teixeira 2011]
- Tsymbal, E.Y., Sokolov, a., Sabirianov, I.F. and Doudin, B., *Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance*. Physical Review Letters, **90** (18), p.186602. 2003.[Tsymbal 2003]
- Yuasa, S., Nagahama, T., Fukushima, A., Suzuki, Y. and Ando, K., *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Nature materials, **3** (12), pp.868–71. 2004.[Yuasa 2004]
- Zhang, Y., Brar, V.W., Wang, F., Girit, C., Yayon, Y., Panlasigui, M., Zettl, A. and Crommie, M.F., *Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene*. Nature Physics, **4** (8), pp.627–630. 2008.[Zhang 2008]

Chapitre 6 : Dispositifs d'électronique à électron unique à base de graphène

Dans ce chapitre, nous validerons nos mesures de transport dépendant en spin obtenues avec une barrière de MgO en remplaçant la barrière tunnel par une couche mince d'alumine. La polarisation en spin à l'interface Co/ Al_2O_3 étant cette fois positive, la mesure d'une $TMR(V)$ nous donnerait la lecture directe du signe de la polarisation en spin à l'interface Ni/Gr. Ce changement de barrière tunnel a permis de mettre à jour des phénomènes de blocage de Coulomb dans nos dispositifs verticaux et latéraux. La reproductibilité et la robustesse de ces signatures de blocage de Coulomb nous ont permis de mettre en évidence la formation d'îlots métalliques d'aluminium au contact du graphène, et leur caractère mono-disperse.

I. Motivations

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence qu'un transport assisté par l'activation de canaux de conduction phononiques au point M et au point K constitue l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer l'évolution de la *TMR* en fonction de la tension et les énergies auxquelles les inversions de signe apparaissent.

Dans les jonctions tunnel magnétiques, les polarisations en spin dépendent fortement des interfaces mises en jeu [De Teresa 1999]. Dans le cas du Co *hcp* (0001) sur MgO, la polarisation en spin est négative [Getzlaff 1996]. Plusieurs études expérimentales ont montré que dans le cas où le Co est en contact avec une barrière d'alumine, l'hybridation d'interface entraîne une polarisation en spin positive [Nguyen-Manh 2011; Tsymbal 2003; Meservey 1994]. Désormais, à l'instar du dispositif vertical réalisé par le groupe de Pierre Seneor à base d'alumine fin (~1 nm) [Dlubak 2012], l'évolution de la TMR (*V*) que nous devrions mesurer sera directement reliée au signe de la polarisation en spin à l'interface Ni/Gr, comme le montre l'équation (1) à partir du modèle de Jullière [Julliere 1975] :

$$TMR = \frac{2P_{Co/X}P_{Ni/Gr}}{1 - P_{Co/X}P_{Ni/Gr}} \Rightarrow \begin{cases} P_{Co/MgO} < 0 \Rightarrow \text{sign}(TMR) = -\text{sign}(P_{Ni/Gr}) \\ P_{Co/Al_2O_3} > 0 \Rightarrow \text{sign}(TMR) = \text{sign}(P_{Ni/Gr}) \end{cases} \quad (1)$$

Les motivations premières de nous diriger vers un autre type de barrière que le MgO épais, sont donc d'explorer la robustesse et l'universalité des mécanismes de transport phonon activés (détaillés dans le chapitre précédent), d'approfondir les connaissances relatives au transport vertical et, plus particulièrement dans ce chapitre, aux systèmes impliquant une barrière d'alumine épaisse (> 2 nm).

II. Dépôt et caractérisation

Afin de créer nos barrières d'alumine, nous avons utilisé un dépôt par canons à électrons à partir d'une source d'aluminium métallique. Nous avons procédé au dépôt de 2,2 nm d'aluminium à une pression de 1.10^{-6} mbar et avec une vitesse de dépôt de 5Å/s sur mono-, bi- et tri-couches de graphène exfolié. Nous avons ensuite laissé s'oxyder la couche d'aluminium durant une heure sous pression atmosphérique et à température ambiante.

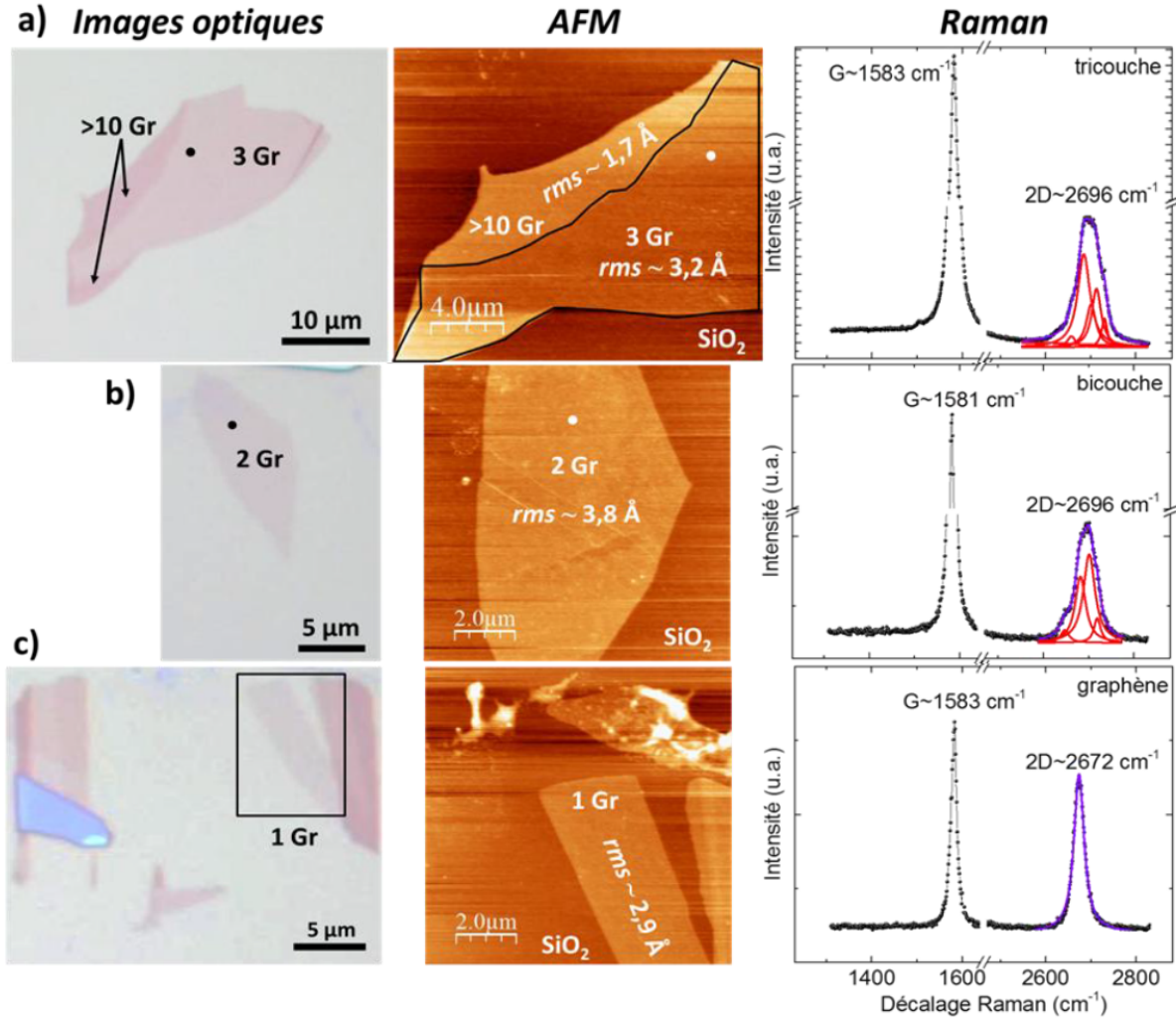


Figure 70 – Images optiques des feuillets de graphène avant le dépôt de 2 nm d'Al par canons à électrons, mesures AFM et spectres Raman collectés au niveau des points noirs sur les image optiques (blancs sur les images AFM) avec un laser 532nm, de 1mW et de taille de spot 0,6 μm , après le dépôt d'Al pour un morceau de tri- a), de bi- b) et de mono-couche c) de graphène.

La Figure 70 montre l'état du graphène tri- a), bi- b) et mono- c) du graphène après le dépôt de l'aluminium et son oxydation à l'air libre sous conditions ambiantes. Les images AFM confirment que le dépôt d'aluminium est peu rugueux, sous les 4 $\text{\AA}$ de rugosité moyenne pour l'ensemble des échantillons observés, traduisant le fait que l'épaisseur d'aluminium est suffisante pour former une couche continue. D'autre part, les spectres Raman après dépôt montrent que l'aluminium oxydé n'entraîne pas de défauts dans le graphène à l'image du rapport de l'intensité du pic D avec celle du pic G qui demeure inférieure à 1% pour les trois échantillons de graphène (tri-, bi- et mono couche). Le tableau suivant récapitule les rugosités moyennes observées par AFM sur nos échantillons de graphène exfolié après le dépôt de 2,2 nm d'aluminium par canons à électrons.

Nombre de couches de graphène	Rugosité du dépôt d'aluminium <i>rms</i>
1	2.9 Å
2	3.8 Å
3	3.2 Å
>10	1.7 Å

Tableau 17 – Tableau Récapitulatif des *rms* mesurées sur différents feuillets de graphène après le dépôt de 2,2 nm d'Al remis à l'air et oxydé.

On peut également remarquer que la rugosité de surface du dépôt diminue avec le nombre couches de graphène, traduisant le fait que l'on s'affranchit de la rugosité sous-jacente du substrat de SiO₂. Suite à ces travaux, nous avons réalisé des croissances systématiques de barrière d'alumine par évaporation par jets moléculaires (EJM), sous ultravide (10⁻⁸ mbar) sur des échantillons de graphène crû sur nickel. Avant le dépôt, les substrats de Ni/Gr sont dégazés à 500°C pendant une heure sous un vide de 10⁻⁸ mbar et laissés ensuite à refroidir sous vide le temps nécessaire pour atteindre les 30°C. L'aluminium est ensuite évaporé à l'aide d'un canon à électrons à une vitesse de 4 Å/s. L'épaisseur déposée est de 1,6 nm, contrôlée par lecture de la balance à quartz.

Par analyse *in situ* par diffraction d'électrons de haute énergie en réflexion (*RHEED*) (Figure 71 a), nous avons sondé la structure du dépôt d'aluminium. Les tiges assez bien définies dans le diagramme *RHEED* suggèrent que l'aluminium croît de manière texturée à l'échelle d'un grain de Ni (1-2 µm). En changeant l'endroit où arrive le faisceau à la surface du dépôt nous n'avons pas systématiquement observé ces tiges typiques d'une texturation dans le digramme *RHEED*. Dans certain cas, les grains de nickel sont assez larges comparés à la taille du faisceau d'électrons incident (~10 µm) pour que l'on puisse observer la texturation de l'aluminium. Nous faisons l'hypothèse que la croissance de l'aluminium se fait de manière texturée sur le graphène/Ni, suivant la direction cristallographique [111]. Cette direction de croissance est consistante avec le fait que le décalage de réseau entre la distance interatomique dans le plan (111) de l'aluminium *fcc* de 2.86 Å ($d = a\sqrt{2}/2$) avec deux fois celle du graphène ($a=1.42$ Å) n'est que de 0,7%.

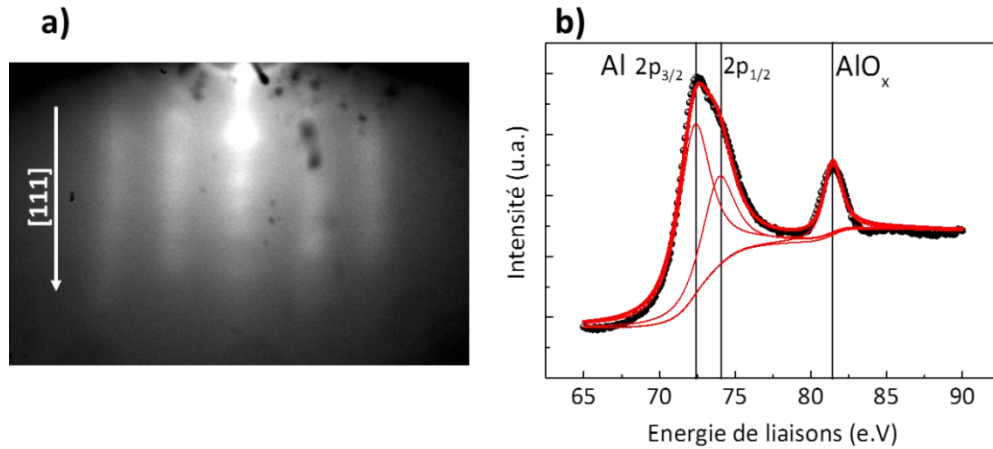


Figure 71 – a) Digramme RHEED de la croissance in situ de l'aluminium sur un substrat de graphène/Ni. b) Analyse XPS du dépôt d'aluminium oxydé sur graphène sur nickel.

Le digramme *RHEED* n'est toutefois pas assez précis pour confirmer de manière certaine la direction de croissance de l'aluminium sur graphène. Une analyse par diffraction aux rayons X est envisageable pour conforter notre hypothèse. Une fois déposée sur nos échantillons, nous avons laissé la couche d'aluminium s'oxyder à l'air libre. Avec l'aide de Thierry Dintzer de l'ICPEES, nous avons réalisé une analyse *XPS* d'un dépôt de 1,2 nm d'aluminium déposé par EJM sur Gr/Ni. L'analyse *XPS* a été calibrée sur le pic de carbone à 284,5 e.V et montre la présence de deux pics bien distincts.

Les pics relatifs à l'aluminium métallique sont présent, Al $2p_{3/2}$ à 72,3 e.V et Al $2p_{1/2}$ à 73,9 e.V. Un autre pic est aussi observable à 81,4 e.V. Cette énergie correspond à la liaison aluminium oxygène, ce qui est significatif de la présence d'une phase oxydée de l'aluminium. À partir des intensités intégrées des pics on trouve que la couche d'aluminium est seulement partiellement oxydée et qu'une grande partie est restée métallique, plus de 70% [Alexander 2002]. L'origine de cette non-oxydation est probablement liée au caractère texturé de la couche d'aluminium qui ralentit les processus d'oxydation. Nous pouvons en déduire que l'épaisseur d'aluminium qui s'est oxydé est de l'ordre de 0,4 nm [Alexander 2002].

En conclusion, la barrière d'alumine déposée par EJM par canons à électrons n'est pas totalement oxydée ce qui suppose qu'un système composé de graphène surmonté d'une couche d'aluminium métallique recouverte d'alumine est présent. Un tel système peut être vu comme un puit métallique (Al) séparé par deux barrières tunnels (graphène et alumine). Nous avons procédé à la fabrication de nos dispositifs dans deux configurations, verticale et latérale. Les dispositifs verticaux sont à base de graphène sur nickel tels que Co/AlO_x/Al/Gr/Ni et les dispositifs latéraux sont à base de graphènes multicouches exfoliés sur SiO₂ tels que Co/AlO_x/Al/Gr.

III. Fabrication des échantillons

Afin de réaliser nos dispositifs latéraux, nous avons développé une série d'étapes de lithographie qui est présentée ci-dessous. Les dispositifs verticaux sont réalisés de la même manière que ceux en MgO.

1. Paramètres de la lithographie électronique

Afin de réaliser les 3 étapes de lithographie électronique qui sont présentées par la suite nous avons utilisé un empilement de deux résines électroniques différentes. Une première, AR-PMMA 669,04, est déposée à 4000 tr.min^{-1} pendant une minute. Elle est recuite à 180°C sur une plaque chauffante pendant 1 min 30 et son épaisseur finale est de 220 nm. Une deuxième résine, AR-PMMA 679,02, est ensuite déposée au-dessus de la précédente et recuite de la même manière. L'épaisseur finale de cette nouvelle couche est d'environ de 70 nm. La bicouche de résine fait donc environ 290 nm d'épaisseur. Cet empilement bicouche est utilisé pour faciliter l'étape du *lift-off*. Les différentes étapes de lithographie électronique sont réalisées suivant les paramètres récapitulés dans le tableau suivant.

	Etape 1 – 3	Etape 2
Tension d'accélération des électrons	20 Ke.V	20 Ke.V
Distance de travail azimutale	8 mm	8 mm
Diaphragme d'ouverture du faisceau	30 μm	10 μm
Dose par unité de surface	220 $\mu\text{As.cm}^{-2}$	220 $\mu\text{As.cm}^{-2}$
Courant du faisceau d'électrons	270 pA	25 pA
Pas d'écriture (en x et en y)	15 nm	7 nm
Temps d'explosion par aire d'écriture	1,8 μs	4,3 μs
Vitesse de balayage du faisceau	8,1 mm/s	1,7 mm/s

Tableau 18 – Tableau récapitulatif des paramètres de lithographie électronique utilisés au cours des différentes étapes pour créer nos dispositifs latéraux.

1. Définition de la zone de travail

La première étape de la fabrication d'un dispositif d'électronique de spin en configuration latérale à base de graphène exfolié consiste à entourer le feuillet sélectionné à l'aide de 4 croix métalliques (Figure 72). Cette première étape est nécessaire car une fois enrésiné, les feuillets de graphène et multicouche sont invisibles au microscope électronique, empêchant de ce fait un réaligement précis pour la seconde étape de lithographie.

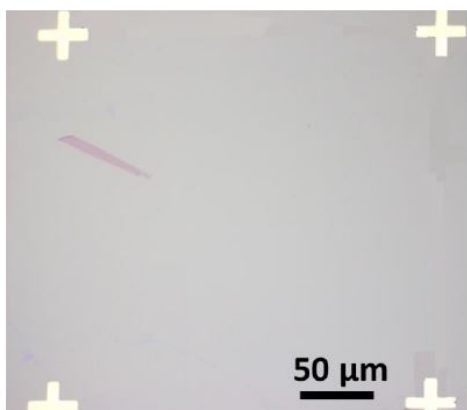


Figure 72 – Image optique d'un feuillet de tricouche de graphène après lithographie électronique des croix d'alignement.

Pour le cas du graphène et du graphène multicouche, qui sont des matériaux extrêmement fins et ayant un numéro atomique de 12, les conditions pour pouvoir observer un contraste net à travers une épaisseur de 300 nm de résine ne sont pas réunies. Pour créer avec précision des jonctions tunnels sur un morceau de graphène obtenu par exfoliation, il est nécessaire de pouvoir, une fois enrésiné, repérer facilement le feuillet pour procéder à la lithographie. En considérant un coin de l'échantillon de SiO_2 comme origine et les bords adjacents comme les axes x et y , on définit un repère orthonormal, et on peut affecter des coordonnées spatiales au feuillet de graphène. Dès lors, en reportant ce système de coordonnées dans le microscope électronique il est possible de réaliser une lithographie autour du feuillet.

Nous avons donc réalisé la lithographie électronique des croix d'alignement à ces coordonnées. La Figure 72 montre le résultat de la lithographie après dépôt de 5 nm de Ti suivis de 30 nm d'Au et *lift-off* de la résine. Le choix de l'or pour ce type de motif est motivé par son numéro atomique important, $Z=69$, qui permet d'obtenir le contraste nécessaire à travers 300 nm de résine pour se réaligner pour la seconde lithographie. On remarque également que le feuillet n'est pas exactement au centre des croix, ce qui est dû à l'imprécision de la prise d'origine dans le *SEM* ainsi qu'à l'erreur du moteur en position qui est de l'ordre de 0,3 μm .

2. Lithographie des pistes ferromagnétiques

Les croix en Au nous servent de nouveau repère pour la seconde lithographie. Connaissant la distance inter-croix d , mesurée à l'aide du microscope optique, nous pouvons affecter des coordonnées à chaque croix afin de définir comme origine le centre du carré de croix (Figure 73 a). On dessine le masque des pistes ferromagnétiques qui serviront à l'injection du courant directement sur l'image optique (Figure 73 b). On choisit deux largeurs d'électrodes, 130 et 300 nm, pour que les pistes magnétiques aient un champ coercitif différent. On procède à la lithographie à l'aide des paramètres de l'étape 2 (Tableau 18), après avoir aligné les croix sur les coordonnées définies dans le microscope électronique. Après développement de la résine on procède au dépôt de 2,2 nm d'Al métallique par canons à électrons à une pression de 10^{-6} mbar.

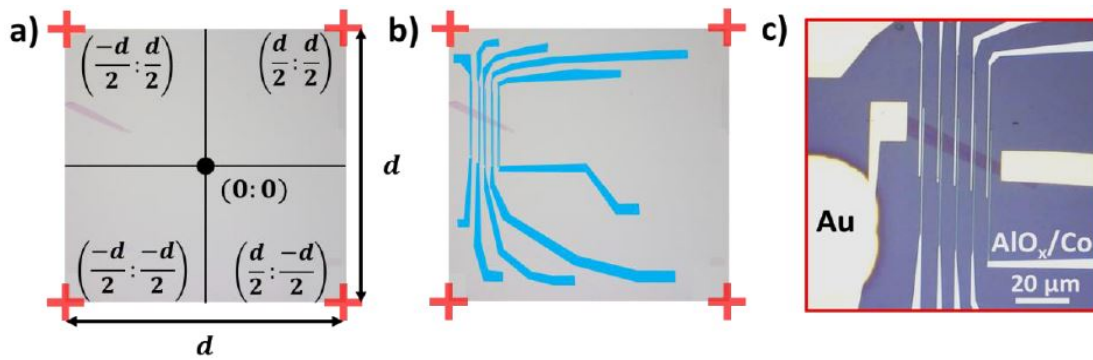


Figure 73 – a) Définition du nouveau repère pour la lithographie des pistes fines ferromagnétiques. b) Dessin du masque sur l'image optique. c) Image optique du feuillet de tricouche après toutes les étapes de lithographie et dépôt, contacté par 5 couples de piste fines d'AlO_x/Co (130 et 300 nm) et par deux électrodes source-drain en Au.

On laisse s'oxyder la couche d'Al durant une heure sous conditions ambiantes ($T=30^{\circ}\text{C}$, $P=1$ atm). On place à nouveau l'échantillon dans le bâti de dépôt et on procède au dépôt, à une pression de 5.10^{-7} mbar, de 40 nm de Co suivi de 10 nm d'Au, pour protéger le Co de l'oxydation. La Figure 73 c) montre le résultat final de la lithographie électronique des pistes après dépôt. L'image SEM (Figure 74) permet de vérifier avec plus de précision la taille exacte des pistes. Les électrodes sont espacées de 600 nm, font 300 et 135 nm de large et sont longues de plusieurs microns. Deux électrodes d'or sont placées aux extrémités du graphène tricouche afin d'assurer un contact ohmique représentant la masse électrique du système et permettant de caractériser chaque électrode de l'échantillon indépendamment les unes des autres.

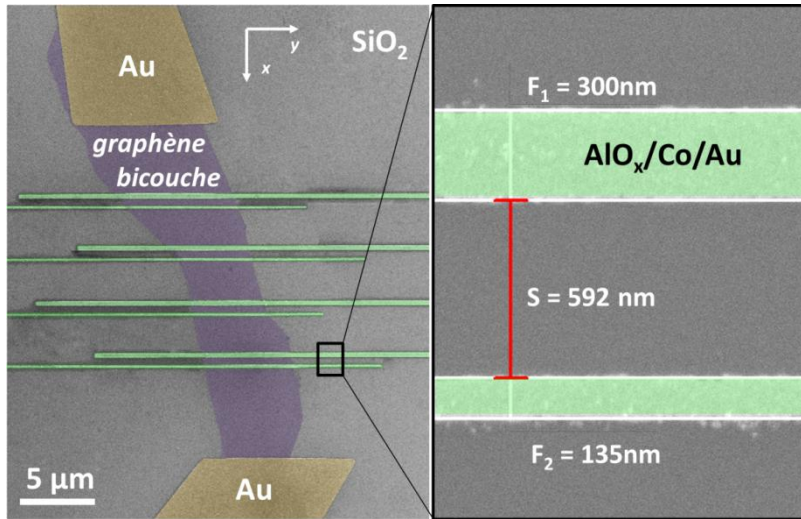


Figure 74 – Images SEM prise à 20ke.V de l'échantillon de graphène bicouche connecté par les pistes d'AlOx/Co et les électrodes d'or.

3. Recontactage des pistes et création des contacts macroscopiques

Les pistes magnétiques sont ensuite recontactées à l'aide d'électrodes d'Au obtenues par lithographie électronique (étape 3). On s'aligne de nouveau sur les croix d'alignement et on procède à la lithographie des contacts selon les paramètres décrits dans le Tableau 18. On procède au dépôt par canons à électrons de 5 nm de Ti suivi de 30 nm d'Or (Figure 75 a).

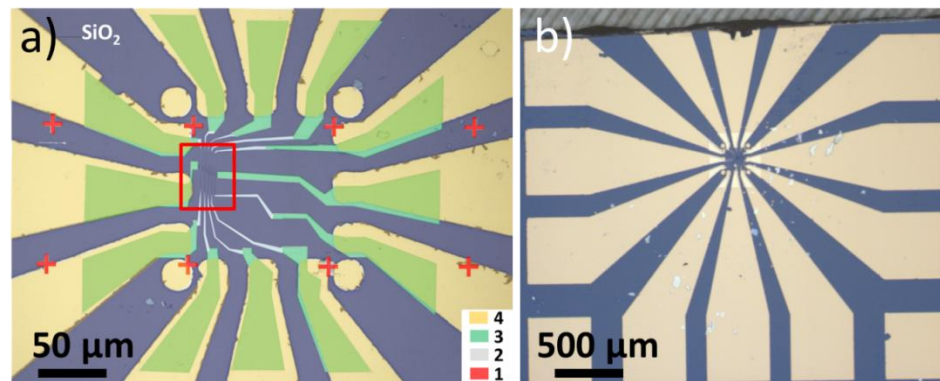


Figure 75 – a) Images colorisées dans l'ordre des différentes étapes : 1, en rouge, définition d'un repère proche du feuillet à l'aide de croix en Au, 2, en gris, lithographie des pistes fines d'AlOx/Co pour l'injection en spin, 3, en vert, recontactage des pistes ferromagnétiques à l'aide de contacts en Au et 4, en jaune, création des contacts Au à l'aide d'un masque stencil. Le carré rouge correspond à la Figure 73 c). b) Image optique de l'échantillon final en vue large où l'on peut apercevoir au centre les électrodes de l'étape 3.

Le *lift-off* terminé nous utilisons un masque physique dit stencil qui va servir à cacher les zones d'intérêts, *i.e.* le graphène connecté par les pistes magnétiques, et créer les larges amenées de courant qui seront recontactées à la main par la suite (Figure 75 b). L'alignement du masque stencil se fait sous microscope. Une fois aligné le masque est maintenu à l'aide de scotch Kapton. Cette technique de masquage permet de fabriquer de larges électrodes rapidement et sans utilisation de résine.

IV. Mesures de magnétorésistance en non local

À l'aide de ce type de dispositif en configuration latérale, nous avons exploré la diffusion en spin dans le graphène par la mesure en configuration non locale de signaux de magnétorésistance. En utilisant le dispositif final présenté en Figure 74, nous avons mesuré un signal de magnétorésistance (Figure 76 a) en configuration non-locale, dans lequel seulement deux des quatre électrodes ont montré une résistance non-linéaire dans les $I(V)$, la 1 et la 3 (Figure 76 b). Les deux électrodes d'Alumine/Co comme montré sur la Figure 74, sont éloignées de 3 micromètres et ont des largeurs différentes (300 nm et 135 nm). Ces différences de taille impliquent des champs coercitifs différents qui nous ont permis de moduler le système d'un état de magnétisation parallèle pour les deux électrodes, à un état antiparallèle, en balayant le champ magnétique appliqué. Les champs coercitifs mesurés sont 20 ± 10 mT pour l'électrode de 300 nm et 40 ± 10 mT pour celle de 135 nm.

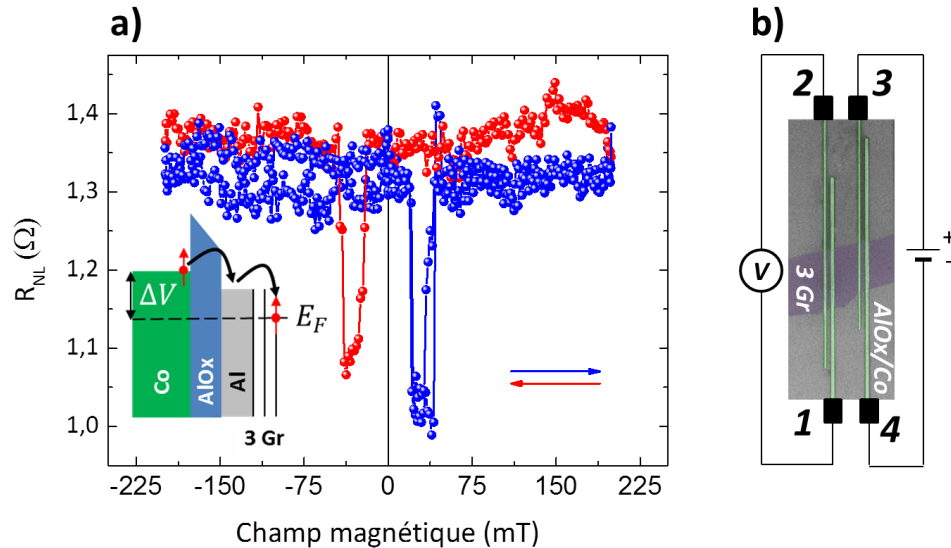


Figure 76 – a) Mesure de magnétorésistance en configuration non locale à 60K et à 30 mV dans des jonctions magnétiques de Co/AlOx/Al sur bicouche de graphène. En insert, le schéma hypothétique de l'injection à travers cette barrière d'AlOx/Al. b) Schéma des contacts.

La valeur de la magnétorésistance non-locale est définie par $R_{NL} = (R_{AP} - R_P)/R_P$ où R_P et R_{AP} sont respectivement les résistances dans l'état parallèle et antiparallèle définies par $R = V_{34}/I_{12}$. Nous observons un signal de magnétorésistance clair, à 60K et à tension fixe de 30 mV (Figure 76) dont la résistance non-locale est estimée à environ 22 %. Le signal de magnétorésistance obtenu implique que la distance entre les électrodes est inférieure à la longueur de diffusion des spin dans le graphène. Ce qui est en accord avec des mesures semblables effectuées sur le graphène exfolié sur oxyde de silicium, dans lequel la longueur de diffusion de spin a été évaluée à 2 μm [Tombros 2007]. Nous avons montré précédemment à travers la caractérisation par XPS de nos barrières tunnel d'alumine qu'une bonne partie de l'aluminium demeure métallique suite à l'oxydation. Ceci impose que les électrons polarisés en spin traversant la barrière tunnel d'alumine ($\sim 0,7$ nm) se retrouvent piégés dans l'aluminium.

En conclusion, la mesure d'un signal de magnétorésistance implique que les électrons injectés dans le graphène via l'aluminium conservent leur polarisation spin. Ceci traduit le fait que leur temps de résidence est inférieur à la durée de vie du spin dans l'aluminium. Cette dernière valeur a été mesurée par Jedema *et al.* en configuration locale dans des vannes de spin de Co/Alumine où le courant polarisé en spin est injecté via ces électrodes dans une piste d'aluminium [Jedema 2002]. En modulant l'espacement entre les deux contacts ferromagnétiques, les auteurs ont déduit un temps de vie du spin à 4 K dans l'aluminium de l'ordre de 100 ps. En considérant que l'aluminium a formé des amas (nous verrons par la suite cette hypothèse est vérifiée), il est possible d'estimer le temps de résidence d'un d'électron dans un amas d'aluminium à partir du calcul du taux de transfert d'un électron vers l'amas par un modèle de blocage de Coulomb (voir Annexe 1). Ce temps de résidence moyen varie entre 30 ps à 40 mV et 4 ps à 300 mV pour les électrons dans l'aluminium, ce qui est en effet inférieur à la durée de vie du spin dans l'aluminium donnée par la littérature.

V. Blocage de Coulomb dans des amas d'aluminium

La fabrication d'assemblées d'amas nanométriques mono-disperses en taille revêt un grand intérêt pour beaucoup de domaines dans les nanosciences [Benson 2011]. Les phénomènes physiques observés à l'échelle de la particule unique pourraient en effet produire des signaux de plus grande intensité si il était possible de créer des assemblées de particules mono-disperses à l'échelle du micromètre, facilement observable à l'aide d'outils tels que les jonctions tunnel. Les phénomènes de blocage de Coulomb observés dans la littérature à l'échelle de l'amas unique ou d'une molécule [Bhadrachalam 2014; Hong 2013; Bernand-Mantel 2009; Kano 2015], où des escaliers bien définis dans la conductance tunnel sont observables, s'évanouissent dès que la mesure se fait sur des milliers d'amas de taille variable. L'amplification d'un tel effet via la fabrication d'une jonction tunnel de larges surfaces actives passe nécessairement par le contrôle de la taille des amas. Or, il a été récemment montré que le graphène pouvait être un candidat potentiel à la croissance d'assemblée d'amas mono-disperses de nickel [Sicot 2010], d'Iridium [N'Diaye 2006] et de Ruthénium [Sutter 2011].

1. Blocage de Coulomb dans des jonctions verticales

Ayant confirmé que notre barrière d'alumine est efficace pour injecter et détecter un courant polarisé en spin, nous avons ensuite procédé à la fabrication d'échantillons verticaux. Sur un échantillon de Gr/Ni nous avons déposé une couche de 1,6 nm d'aluminium (lue à la balance à quartz) par EJM suivant la même recette que pour nos dispositifs latéraux. Nous l'avons laissé s'oxyder à l'air libre pendant 1h. Nous avons ensuite procédé à la lithographie électronique. Après le dépôt de 40 nm de Co aussi par EJM suivis de 5 nm de Pd encapsulé par une couche d'Au, nous avons obtenu nos jonctions verticales de 100 μm^2 de Co/AlOx/Al/Gr/Ni.

Nous avons ensuite réalisé les mesures des courbes $I(V)$ à 1,5 K. La Figure 77 a) montre les conductances associées aux courbes $I(V)$ des quatre jonctions dénommées S1 à S4, collectées à 1,5 K (points noirs). Des oscillations claires et bien définies apparaissent dans les conductances différentielles des quatre jonctions et ce aux mêmes positions (périodicité de 50 mV environ) et avec une amplitude relative comparable (Figure 77 b).

Nous avons affecté l'origine de ces variations reproductibles d'une jonction à une autre sur ce même échantillon à un phénomène de blocage de Coulomb qui interviendrait lors du transport tunnel des électrons du cobalt ou du nickel vers des amas d'aluminium localisés à l'interface du graphène et entourés d'alumine [Grabert 1992]. En effet, les conditions nécessaires à l'apparition d'un phénomène de blocage de Coulomb sont réunies dans notre cas. Si on fait l'hypothèse que 0,5 nm d'Al s'est oxydé au contact de l'air, alors il ne reste qu'environ 1 nm d'aluminium métallique. Cette couche nanométrique a probablement formé des amas qui se trouvent désormais intercalés entre deux barrières tunnel, l'alumine et le graphène ou intercalés dans l'alumine.

Le blocage de coulomb apparaît dans un amas métallique lorsque deux conditions nécessaires sont respectées [Grabert 1992]. La première impose que la résistance de la barrière tunnel qui sépare l'amas de l'électrode soit supérieure à la résistance quantique $h/e^2 \approx 26k\Omega$. La valeur de la résistance tunnel observée dans nos jonctions (Figure 77 a), est de l'ordre de 500 M Ω soit très grand devant 26 k Ω . Une seconde condition concerne l'énergie à apporter pour charger un électron dans l'amas, appelée énergie de blocage de Coulomb et notée E_c . Cette énergie doit être supérieure aux fluctuations thermiques du système soit, $E_c > k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann (2). À partir des conductances différentielles, (Figure 77 b), on obtient E_c égale à 50 me.V ce qui correspond à une température de 580 K $\gg$ 1,5 K.

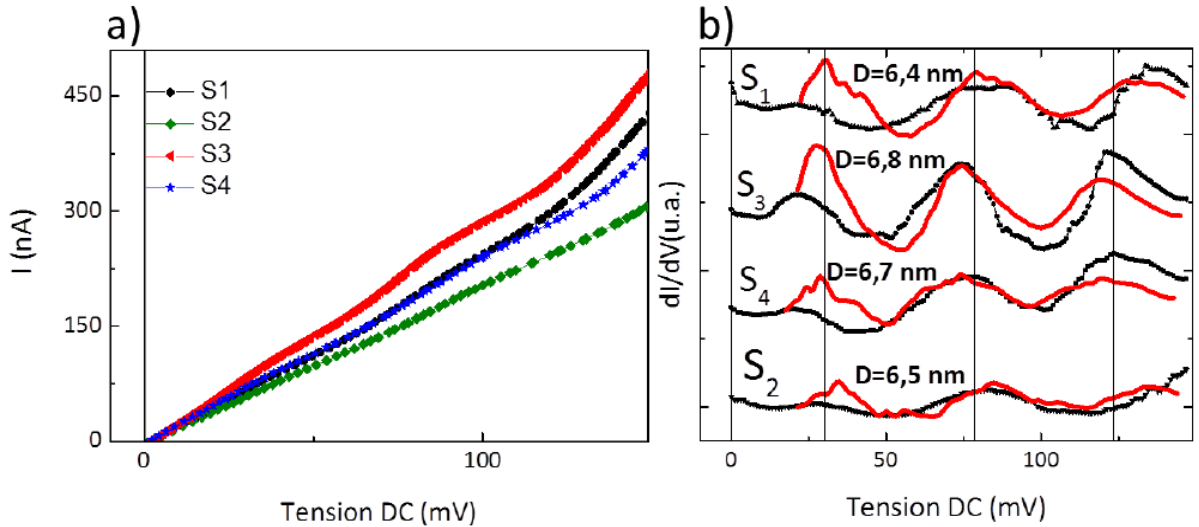
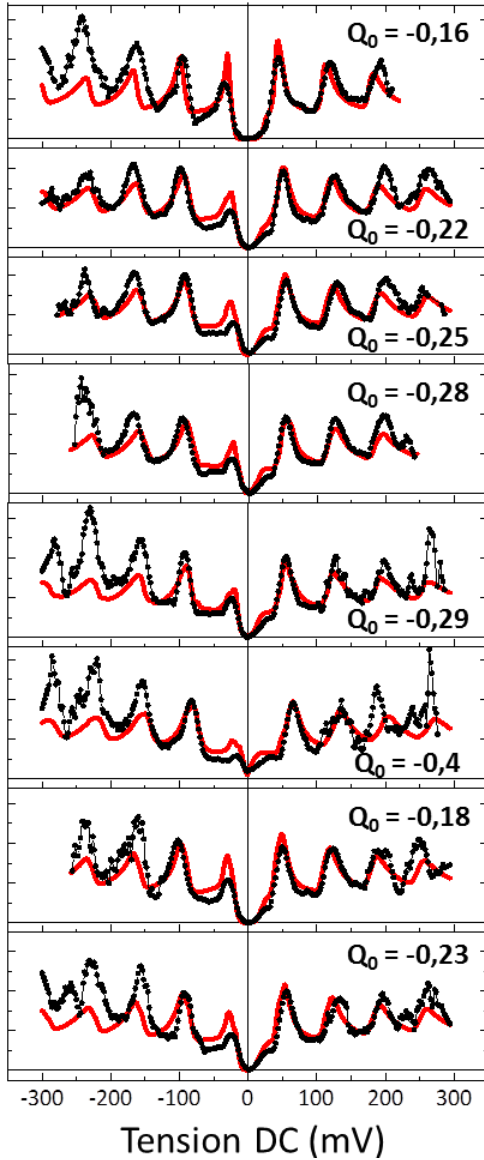


Figure 77 – a) $I(V)$ mesurées sur un même échantillon entre 0 et +150mV à 1,5K sur quatre jonctions de Co/AlOx/Al/Gr/Ni, S1, S2, S3 et S4 de 100 μm^2 et dont le dépôt d'Al est de 1,6 nm. b) Dérivées premières du courant en fonction de la tension pour les quatre jonctions (noires) et ajustées à l'aide d'un modèle de Blocage selon la méthode orthodoxe de 100 amas avec une distribution gaussienne de diamètre centré sur D le diamètre de l'amas et de déviation standard de 0,06 nm et une distribution gaussienne de la charge d'environnement Q_0 centrée à -0,1 e.V avec une déviation standard de 0,1 e.V pour S3, 0,2 e.V pour S2 et S4 et 0,28 e.V pour S1.

Les conductances ont pu être ajustées à l'aide d'un modèle de blocage de Coulomb développé sous Matlab. L'amas métallique est placé dans un système à double barrière où chaque barrière est schématisée par une résistance R et une capacité C en parallèle. Le système est caractérisé par les probabilités de transfert d'électrons et ou de trous de l'une ou l'autre des électrodes vers l'amas et vice-versa. Ces taux de transfert sont directement reliés aux énergies de blocage, elles même dépendantes des paramètres C et R . Un autre paramètre est essentiel dans le modèle et concerne l'amas métallique. L'énergie au sein de l'amas est donnée par le nombre d'électron (ou de trous) pondéré par la charge élémentaire de l'électron. Une charge d'environnement Q_0 correspondant aux effets électrostatiques induit par la charge de l'amas apparaît à la surface de celui-ci. Cette charge est comprise entre -0.5 e.V et $+0.5 \text{ e.V}$ [Grabert 1992]. Le modèle ainsi que la procédure de calcul des $I(V)$ et $dI/dV(V)$ est disponible en Annexe 3.

Les oscillations observées sont en bon accord avec un ajustement par une assemblée gaussienne de 100 amas d'aluminium de diamètre environ 7 nm et de déviation standard de 1%. Nous avons fait le choix de faire le calcul sur plusieurs amas car nous faisons l'hypothèse que les oscillations dans les conductances résultent de la contribution de plusieurs amas et non d'un seul. En effet, dans l'hypothèse où un seul amas d'aluminium contribuerait au blocage de Coulomb pour chaque jonction, représentant ainsi un point chaud dans la barrière tunnel, il n'y a aucune raison pour que les quatre amas soient identiques en taille (i.e. que la périodicité des fluctuations soit identique d'une jonction à l'autre). Un tel évènement rare ne devrait donc pas être reproductible d'une jonction à l'autre.

D'autre part, le courant mesuré, de l'ordre de 250 nA à 100 mV est trop important pour un seul amas. Typiquement, Bernand-Mantel *et al.* ont mesuré dans un système à double barrière d'alumine contenant une nanoparticule d'or unique un courant de l'ordre de 5 nA à 100 mV [Bernand-Mantel 2009]. Ce courant est 2 ordres de grandeur plus faible que celui mesuré dans nos jonctions. Ceci tend à confirmer que plusieurs particules participent au transport. Nous verrons par la suite à quelles conditions de taille et de charge d'environnement les amas doivent répondre pour que de telles oscillations soient observables.



Nous avons réalisé par la suite une série de jonctions verticales de $1 \mu\text{m}^2$. Le dépôt d'alumine est cette fois de 2,2 nm et est réalisé par canons à électrons à 10^{-6} mbar à 5Å/s. La Figure 78 montre une série de $dI/dV(V)$ consécutives (en noires) obtenues à partir des $I(V)$ à 1,5 K et ajustées à l'aide du modèle de Blocage de Coulomb. On remarque tout d'abord que des pics bien définis apparaissent dans les conductances différentielles et peuvent aller jusqu'au nombre de 9. Ces pics reproductibles sont espacés d'une période d'environ $70 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$. D'autre part, dans tous les cas, les conductances différentielles chutent à zéro et dans certaines $dI/dV(V)$, un gap bien marqué à basse tension est observable. L'ajustement avec le modèle de blocage Coulomb (courbes rouges) est en bon accord nos mesures et le gap à basse tension peut être reproduit en faisant varier Q_0 .

Figure 78 – Série consécutive de $dI/dV(V)$ mesurées sur une jonction d' $1 \mu\text{m}^2$ de Co/AlOx/Al/Gr/Ni à 1,5K (noir) et ajustée à l'aide du modèle de blocage de Coulomb (rouge) avec une distribution gaussienne de 100 amas de diamètre moyen de 6 nm et de déviation standard 1% et de Q_0 de déviation standard 30 %.

Les mesures ayant été réalisées de manière consécutive (Figure 78 de haut en bas), on remarque que Q_0 a tendance à augmenter avec le temps jusqu'à une certaine valeur d'environ -0,4 e.V. À partir de là, la valeur de Q_0 revient à son point de départ pour augmenter de nouveau. Ce phénomène pourrait être dû à des effets de charge/décharge des capacités parasites autour des amas métalliques ou à des piégeages d'électrons (ou trous) dans des défauts autour de l'amas.

Nous avons observé des pics similaires dans les $dI/dV(V)$ sur d'autres échantillons verticaux dont l'épaisseur d'aluminium a été modifiée. Le Tableau 19 ci-dessous récapitule la périodicité des pics observés en fonction de l'épaisseur d'aluminium déposé. L'espacement entre les pics dans les $dI/dV(V)$ semble augmenter très légèrement en fonction de l'épaisseur d'aluminium.

À l'aide du modèle du condensateur plan et en faisant l'hypothèse que l'amas est cylindrique, *i.e.* $d = \sqrt{(4te^2)/(2\pi\epsilon_0\epsilon_{AlOx}E_c)}$ où t représente la barrière l'épaisseur de la barrière d'alumine, e la charge élémentaire de l'électron, E_c l'énergie de Blocage de Coulomb, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ϵ_{AlOx} la constante diélectrique de l'alumine égale à 9,1 et d le diamètre de l'amas, on peut déterminer le diamètre moyen des amas. On remarque que la taille des amas a tendance à légèrement diminuer avec l'épaisseur d'alumine.

Epaisseur du dépôt d'aluminium (nm)	Energie de blocage	Diamètre des amas (nm)
1,2	50 mV	7
2,2	70 mV	6
2,2	70 mV	6
2,2	80mV	5,6
3,0	80mV	5,6

Tableau 19 – Tableau Récapitulatif des énergies de blocage de Coulomb mesurées dans nos dI/dV à $\pm 5mV$ et des diamètres d'amas associés en fonction de l'épaisseur d'aluminium.

2. Evolution en température

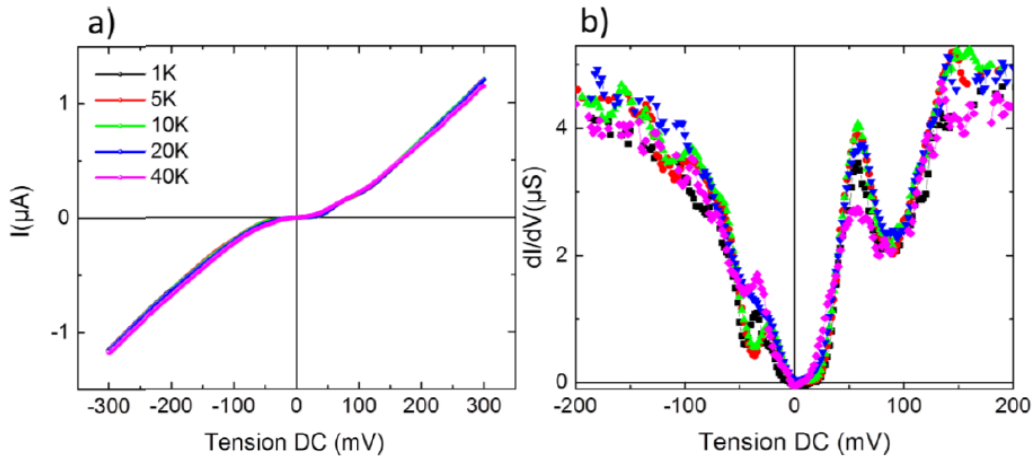


Figure 79 – $I(V)$ a) et $dI/dV(V)$ correspondantes b) mesurées en température à travers une jonction verticale de $100 \mu m^2$ de $Co/AlOx/Al/Gr/Ni$ avec une épaisseur déposée de 2,2 nm d'aluminium

La Figure 79 a) montre les $I(V)$ mesurées dans une jonction de $100 \mu m^2$ verticale où l'épaisseur nominale d'aluminium est de 2,2 nm. Contrairement aux précédentes mesures, les paliers bien définis dans la conductance sont ici moins clairs. Ceci est probablement dû à la taille de la jonction. On a vu avec les exemples précédents que la taille de la jonction a tendance à moyenniser les effets de blocage de Coulomb et lisser de ce fait les courbes $I(V)$.

Toutefois, on retrouve les premiers pics dans les courbes $dI/dV(V)$ en température correspondants à des énergies de blocage de Coulomb comparables aux échantillons précédents de même épaisseur d'aluminium, autour de 70 ± 5 mV (Figure 79 b). On remarque également que quand la température augmente, l'amplitude des pics diminue légèrement. Toutefois la position relative ainsi que la périodicité inter-pics demeurent quasiment les mêmes. Ceci est compatible avec des effets de blocage de Coulomb où l'énergie de charge électrostatique $E_c = e^2/C$ d'un électron dans l'amas, dans notre cas entre 600 et 900 K (50 et 80 me.V), reste plus grande que l'énergie thermique $k_B T$ égale à 3 me.V à 40K. Cette faible fluctuation thermique explique la faible influence de température sur les caractéristiques des pics résonants.

3. Robustesse de l'Effet Coulomb en latéral

Nous avons montré qu'il est possible d'observer des pics reproductibles et robustes dans les conductances différentielles de plusieurs jonctions verticales à base d'aluminium/Gr/Ni. Dans le but de tester la robustesse de cet effet et des processus de croissance de l'aluminium sur graphène, nous avons réalisé un dépôt similaire sur un feuillet bicouche de graphène exfolié sur SiO_2 . Le graphène exfolié sur oxyde est plus plan et moins contraint que celui obtenu sur le nickel, comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2.

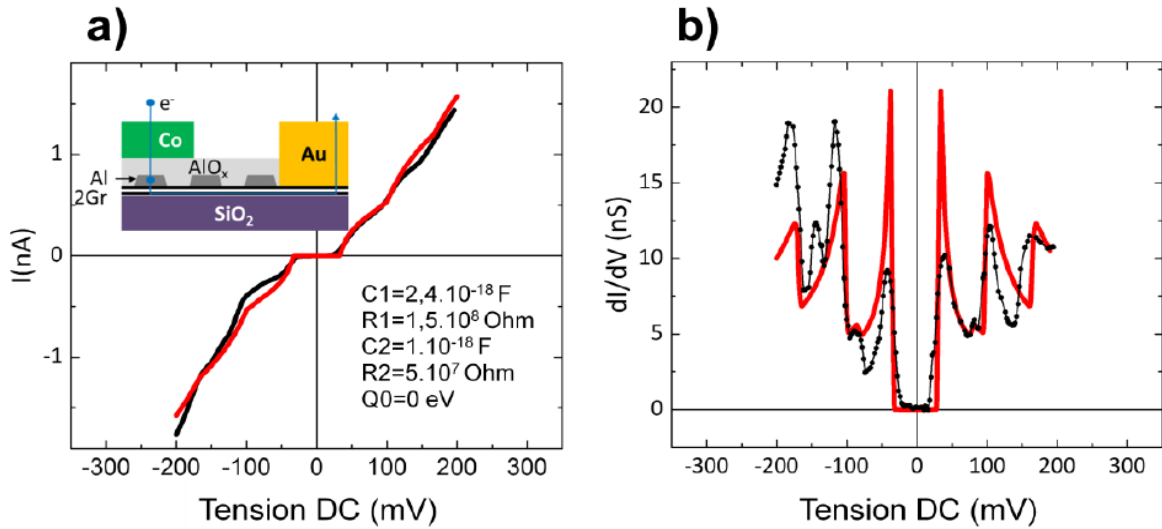


Figure 80 – Courbes $I(V)$ a) et $dI/dV(V)$ associée b) mesurées à 1,5K (courbes noires) et ajustées avec les paramètres en insert suivant le modèle de blocage de Coulomb (courbes rouges) pour un dispositif latéral avec un dépôt de 2,2 nm d'aluminium. En insert de l' $I(V)$ le schéma du dispositif étudié.

Nous avons donc reproduit le même dépôt par canons à électrons de 2,2 nm d'aluminium dans des pistes nanométriques lithographiées sur du graphène bicouche. Après oxydation, nous avons déposé 40 nm de Co protégés par 10 nm d'Au. Dans ce cas, il n'y a aucune électrode inférieure et le courant est injecté via l'alumine directement dans le graphène (insert Figure 80 a). La Figure 80 a) montre l' $I(V)$ mesurée à 1,5K dans un dispositif latéral, à travers une piste de 300 nm de large et de 5 μ m de long. Des paliers bien définis dans l' $I(V)$ sont observables (courbe noire) et ajustables à l'aide du modèle de blocage de Coulomb (courbe rouge). On retrouve de façon remarquable des pics périodiques bien définis espacés de 69 ± 5 mV et un gap bien défini à basse tension dans la conductance différentielle (Figure 80 b).

En conclusion, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans les dispositifs verticaux présentés dans la partie précédente pour une épaisseur équivalente d'aluminium. On retrouve la même périodicité en énergie dans les deux configurations indépendamment de la qualité du graphène (CVD sur Ni et exfolié), ce qui suggère que les états résonants ne sont pas localisés dans le graphène, mais dans des amas d'aluminium situés entre le graphène et l'alumine. Ceci indique également que ce sont bien des effets de blocage de Coulomb que nous observons dans les deux configurations. Toutefois, étant donné que les courbes $I(V)$ ne montrent pas d'asymétrie en tension dans les deux cas (latéral et vertical), ceci suggérerait que les barrières tunnel de chaque côté de l'amas sont équivalentes. Les paramètres d'ajustement (insert Figure 80 a) pour les deux barrières sont du même ordre de grandeur. De ce fait, en considérant que l'une des barrières est matérialisée par une couche d'alumine, la nature de la seconde est encore indéterminée. Elle pourrait par exemple être elle aussi constituée d'alumine, ce qui imposerait une barrière de même épaisseur. Des multicouches de graphène pourraient aussi jouer ce rôle.

Pour déterminer la nature de cette barrière, une étude d'imagerie *TEM* a été lancée en collaboration avec Raul Arenal de l'*Advanced Microscopy Laboratory* de l'université de Zaragoza en Espagne. L'imagerie par transmission pourra également nous renseigner sur la localisation spatiale de ces amas.

4. Influence de la variation du diamètre et de Q_0

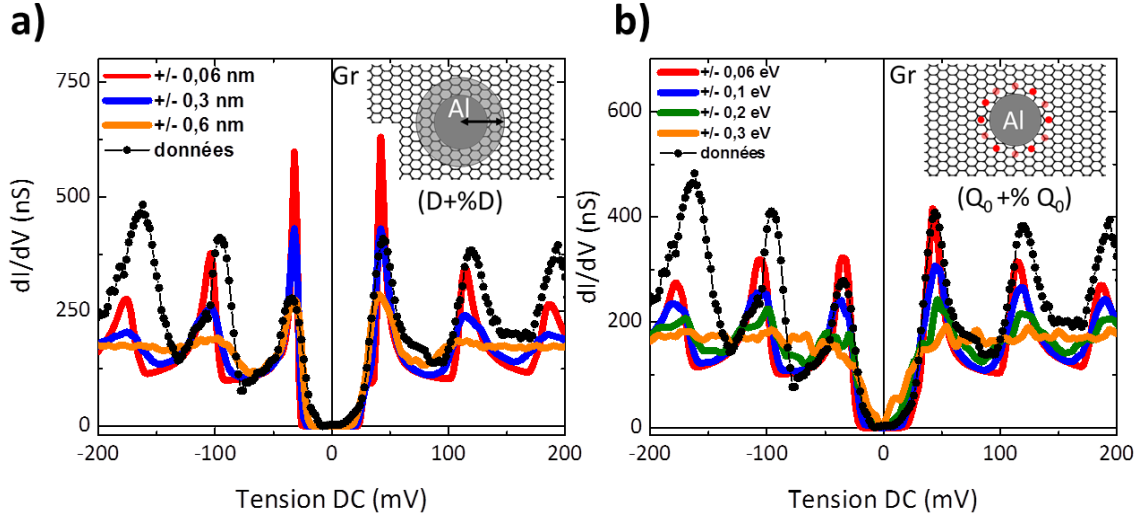


Figure 81 – a) Ajustement par le modèle de Blocage de Coulomb d'une courbe $dI/dV(V)$ mesurée sur la jonction verticale de $1\mu\text{m}^2$ avec une distribution gaussienne de 100 amas d'aluminium de diamètre moyen 6 nm et dont la déviation standard varie de 1% à 10% et à Q_0 fixée à -0,1 e.V. b) Ajustement de la même courbe à l'aide d'une distribution gaussienne de 100 amas de diamètre moyen 6 nm et déviation standard de 1% mais cette fois en faisant varier la charge d'environnement Q_0 de 50% à 300% et centrée en -0.1 e.V.

Nous nous sommes intéressés également au comportement du blocage de Coulomb en fonction de la variation du diamètre des amas mais également en fonction de celle de la charge d'environnement Q_0 . Nous avons établi que le transport à travers les jonctions se fait via une assemblée d'amas et non à travers un seul amas. Nous avons donc sondé l'influence de la variation du diamètre des amas dans les phénomènes de blocage de Coulomb. La Figure 81 a) montre l'ajustement de la conductance différentielle de la jonction verticale de $1\mu\text{m}^2$ par une distribution gaussienne de 100 amas dont le diamètre moyen est de 6 nm. On remarque qu'en augmentant la déviation standard du diamètre jusqu'à 1%, les pics de résonance ne sont plus reproduits, ce qui se traduit par la perte du blocage de Coulomb. Ceci pointe que les phénomènes de Blocage de Coulomb présent dans nos systèmes sont très sensibles ($>1\%$) à la variation du diamètre. Ceci pourrait être dû par une assemblée d'amas mono-disperse. D'autre part, nous avons regardé l'influence de la variation de la charge d'environnement dans la courbe $dI/dV(V)$. En prenant un diamètre des amas fixe à 6 nm et en ajoutant à la charge d'environnement (centrée en -0,1 e.V) une charge comprise entre - 0,3 e.V et +0,3 e.V, les pics de résonance ne sont plus reproduits (Figure 81 b).

L'influence de la variation de la charge d'environnement observée apporte des informations sur la nature de la seconde barrière.

La conservation du phénomène de blocage de Coulomb semble imposer que Q_0 ne puisse pas varier au-delà de 0,2 e.V. En faisant l'hypothèse que les charges d'environnement d'un amas à un autre puissent s'équilibrer, nous pouvons supposer que la première couche de graphène joue un rôle d'électrode équipotentielle. En effet, si les amas sont en contact avec le graphène il est possible que les charges d'environnement puissent s'écouler d'un amas à un autre afin d'équilibrer le potentiel global de la jonction. Ces hypothèses pourront être confirmées ou infirmées grâce à l'étude *TEM* qui nous permettra de voir l'empilement de nos jonctions verticales et ainsi de voir clairement où sont localisés les amas d'aluminium.

VI. Conclusions

À travers ce chapitre nous avons montré qu'un dépôt d'aluminium (1 à 3 nm) réalisé par canons à électrons ou par EJM sur deux types de graphène multicouche (exfolié et *CVD* sur nickel) présente une texturation, probablement suivant l'axe [111]. Suite à son oxydation sous conditions ambiantes ($P=1$ atm et $T=300$ K), nous avons confirmé par *XPS* qu'une partie non négligeable (~ 70 %) de l'aluminium reste métallique.

Après avoir démontré dans un dispositif latéral qu'un courant polarisé en spin peut être injecté et détecté à travers nos barrières d' AlOx/Al , nous avons montré dans les deux types de configuration, verticale et latérale, qu'un transport de charge par effet de blocage de Coulomb se manifeste. En nous basant sur la théorie, nous avons implémenté un modèle sous Matlab afin d'obtenir l'ajustement de nos conductances et conductances différentielles mesurées en vertical et latéral, dans le contexte de blocage de Coulomb. Le très bon accord entre l'ajustement par le modèle et nos courbes nous a permis de conforter l'hypothèse qu'un phénomène de blocage de Coulomb s'opère dans nos systèmes à travers une assemblée d'amas d'aluminium. Nous en avons également déduit le diamètre moyen des amas. Nous avons aussi regardé l'influence de la variation de ce diamètre sur les caractéristiques des pics de résonnance et avons montré que l'effet observé dans les conductances était fortement réduit pour une faible variation du diamètre ($>1\%$). Ceci conforte notre hypothèse concernant le caractère mono-disperse des amas d'aluminium. Par ailleurs nous avons remarqué, en la faisant varier, que la charge d'environnement doit s'équilibrer d'un amas à un autre pour permettre la conservation du blocage de Coulomb. Cette dernière observation nous permet de faire l'hypothèse que le graphène pourrait jouer le rôle d'électrode équipotentielle où les amas d'aluminium seraient en contact.

Des analyses TEM sont en cours pour appuyer ces hypothèses et le modèle développé.

Bibliographie chapitre 6

- Alexander, M.R., Thompson, G.E., Zhou, X., Beamson, G. and Fairley, N., *Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS*. Surface and Interface Analysis, **34** (1), pp.485–489. 2002.[Alexander 2002]
- Benson, O., *Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents*. Nature, **480** (7376), pp.193–199. 2011.[Benson 2011]
- Bernand-Mantel, A., Seneor, P., Bouzehouane, K., Fusil, S., Deranlot, C., Petroff, F. and Fert, A., *Anisotropic magneto-Coulomb effects and magnetic single-electron-transistor action in a single nanoparticle*. Nature Physics, **5** (12), pp.920–924. 2009.[Bernand-Mantel 2009]
- Bhadrachalam, P., Subramanian, R., Ray, V., Ma, L.-C., Wang, W., Kim, J., Cho, K. and Koh, S.J., *Energy-filtered cold electron transport at room temperature*. Nature Communications, **5** , p.4745. 2014.[Bhadrachalam 2014]
- Dlubak, B., Martin, M.-B., Weatherup, R.S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S., Seneor, P. and Robertson, J., *Graphene-passivated nickel as an oxidation-resistant electrode for spintronics*. ACS nano, **6** (12), pp.10930–4. 2012.[Dlubak 2012]
- Getzlaff, M. and Bansmann, J., *Spin resolved photoemission study of Co (0001) films*. Journal of magnetism and ..., **3** . 1996.[Getzlaff 1996]
- Grabert, H. and Devoret, M.H., *Single Charge Tunneling*. NATO ASI Series, **294** , p.21. 1992.[Grabert 1992]
- Hong, I.-P., Brun, C., Pivetta, M., Patthey, F. and Schneider, W.-D., *Coulomb blockade phenomena observed in supported metallic nanoislands*. Frontiers in Physics, **1** (September), pp.1–8. 2013.[Hong 2013]
- Jedema, F., Heersche, H., Filip, A. and van Wees, B.J., *Electrical detection of spin precession in a metallic mesoscopic spin valve*. Nature, **416** (April), pp.713–716. 2002.[Jedema 2002]
- Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics letters A, **54** (3), pp.225–226. 1975.[Julliere 1975]
- Kano, S., Tada, T. and Majima, Y., *Nanoparticle characterization based on STM and STS*. Chem. Soc. Rev., **44** (4), pp.970–987. 2015.[Kano 2015]
- Meservey, R. and Tedrow, P., *Spin-polarized electron tunneling*. Physics reports, **4** (4). 1994.[Meservey 1994]
- N'Diaye, A.T., Bleikamp, S., Feibelman, P.J. and Michely, T., *Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111)*. Physical Review Letters, **97** (21), p.215501. 2006.[N'Diaye 2006]

- Nguyen-Manh, D., Tsymbal, E.Y., Pettifor, D.G., Arcangeli, C., Tank, R., Andersen, O.K. and Pasturel, A., *Spin-Polarized Density of States and Electron Tunnelling from the CO/Al₂O₃ Interface*. MRS Proceedings, **492**, p.319. 2011.[Nguyen-Manh 2011]
- Sicot, M., Bouvron, S., Zander, O., Rüdiger, U., Dedkov, Y.S. and Fonin, M., *Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)*. Applied Physics Letters, **96** (9), p.093115. 2010.[Sicot 2010]
- De Teresa, J.M., *Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions*. Science, **286** (5439), pp.507–509. 1999.[De Teresa 1999]
- Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H.T. and van Wees, B.J., *Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature*. Nature, **448** (7153), pp.571–4. 2007.[Tombros 2007]
- Tsymbal, E., *Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions*. Journal of Physics: ..., **109** . 2003.[Tsymbal 2003]

Conclusions et Perspectives

V. Conclusions générales

Au cours de mes travaux de thèse, nous avons mis en évidence que le graphène peut être utilisé comme substrat d'épitanie pour la croissance de différents matériaux dans lesquels sa symétrie d'ordre 3 peut se propager. Ce caractère si particulier du graphène a été mis évidence dans nos travaux à travers la croissance cristalline par épitanie par jets moléculaires de barrière tunnel de MgO suivant l'axe (111). Nous avons également démontré que des couches magnétiques (Co, Fe, NiFe) peuvent croître de manière épitanie sur cette barrière tunnel de MgO, elle-même déposée sur différents types de graphène (exfolié, SiC et *CVD*). Après recuit, nous avons observé que les couches ferromagnétiques forment des réseaux d'amas reflétant la symétrie du graphène à la surface du MgO.

Afin d'exploiter ces résultats, nous avons sondé la capacité du graphène à filtrer les spins majoritaires. À travers des jonctions tunnel magnétiques épitanies à base de MgO/graphène, nous avons mesuré à basse température le signal en tension de l'évolution de la magnétorésistance tunnel. Contrairement à ce qui avait été prédit et observé dans la littérature, nous avons démontré que le transport de spin à travers ces dispositifs verticaux est plus complexe que la simple activation de canaux de conduction assistés par phonons au point K. Nous avons émis l'hypothèse qu'un canal de conduction assisté par phonons au point M s'active pour permettre le transport des porteurs majoritaires et expliquer les inversions de signe observées dans la TMR(V). Ces résultats de transport dépendant en spin ont été reproduits pour plusieurs tailles de jonctions différentes et démontrent le caractère reproductible et robuste de ces phénomènes dans le graphène/Ni.

Enfin, nous avons mesuré des phénomènes reproductibles en taille et en température de transport à l'échelle de l'électron unique dans des jonctions verticales et latérales à base de barrière d'alumine sur graphène. Ces mesures ont été ajustées à l'aide d'un modèle de blocage de Coulomb et ont mis en évidence la formation d'une assemblée d'amas d'aluminium probablement mono-disperse qui semble se localiser à l'interface du graphène.

VI. Perspectives

1. Améliorer l'état de surface du nickel

Dans le chapitre 5, nous avons montré que les inversions de signe dans les $TMR(V)$ peuvent s'expliquer à l'aide de mécanismes mettant en relation l'hybridation du graphène avec le nickel (111) et des processus de transport assistés par phonons aux points K et M de la PZB du graphène. Toutefois, nous avons pu extraire une polarisation en spin de l'ordre de -2 % pour l'interface Gr/Ni. Cette faible polarisation en spin peut être reliée aux propriétés de surface de l'interface Gr/Ni. Dans notre cas, la couche de nickel après croissance *CVD* du graphène multicouche, forme des grains de taille micrométrique texturés suivant la direction (111) comme nous l'avons montré dans le chapitre 2. Or ce type d'interface, très rugueuse ($rms \sim 28$ nm) et inhomogène (nombre de couches de graphène variant à l'échelle du micromètre) n'est pas idéal pour un transport cohérent en spin (Figure 82A).

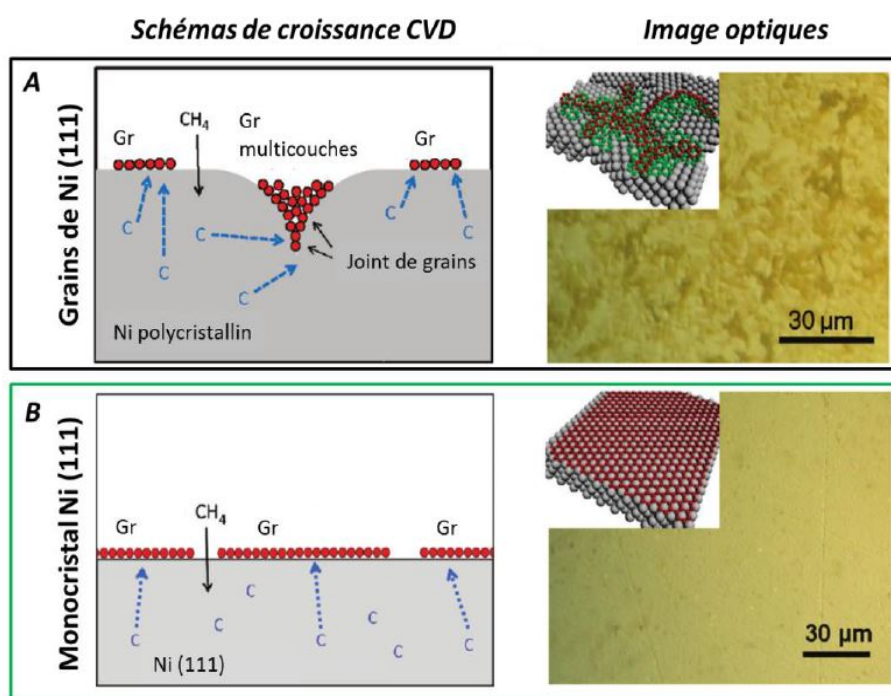


Figure 82 – Images adaptées de la référence [Zhang 2010]. Schémas de croissance *CVD* du graphène et images optiques sur un substrat polycristallin A) et monocristallin B) de Ni.

Une alternative intéressante proposée par Zhang *et al.* consiste à faire croître par *CVD* du graphène sur un substrat monocristallin de Ni (111) [Zhang 2010]. À l'inverse de la croissance sur nickel rugueux (Figure 82A) où le graphène nucléé à partir des joints de grains et donne lieu à du graphène multicouche, les auteurs ont montré que la croissance sur une surface plane,

monocristalline de nickel (111) favorise la formation de graphène à 91% monocouche à la surface du nickel. Le contrôle de l'état de surface de l'interface Gr/Ni permettrait d'améliorer significativement l'amplitude de nos signaux de TMR(V). L'institut s'est doté d'un bâti de croissance CVD de graphène qui pourrait servir à une étude de croissance systématique sur substrat de nickel monocristallin réalisé dans le bâti EJM sur substrat monocristallin de MgO.

2. Sonder l'interface Co/graphène

Dans le prolongement des dispositifs verticaux à base de graphène, il serait intéressant de remplacer l'interface de filtrage en spin nickel/graphène par une interface cobalt/graphène. Karpan *et al.* ont montré que l'interface Co(0001) *hcp* peut également jouer le rôle de filtre de spin quasi parfait grâce à la répartition asymétrique des porteurs majoritaires et minoritaires dans la PZB de l'interface Co/Gr (Figure 83). Expérimentalement, Coraux *et al.* ont montré qu'il est possible de faire diffuser du cobalt à travers du graphène obtenu par CVD sur un substrat monocristallin d'Ir(111) [Coraux 2012]. Le cobalt diffusé peut former jusqu'à 13 monocouches. Il est diffusé sous ultravide et à 600 K. À l'aide d'un substrat de graphène/Co/Ir fourni par l'équipe de Johann Coraux, il est prévu de réaliser une étude similaire à celle réalisée sur Gr/Ni.

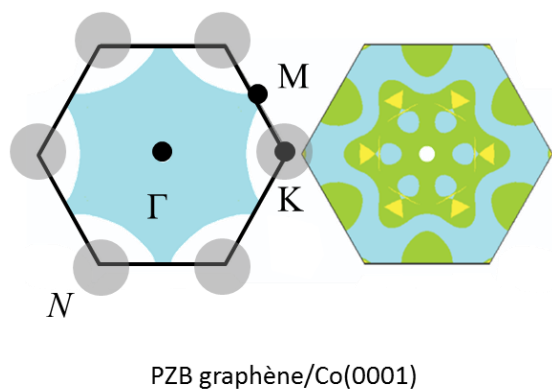


Figure 83 – Projection des surfaces de Fermi résolue en spin pour les porteurs majoritaires et minoritaires dans le plan la PZB du Co (0001)/graphène, où la PZB du graphène est schématisé en noir où les porteurs de charge sont localisés aux points K.

3. Localiser les amas d'aluminium

Afin de confirmer les résultats de transport de charge obtenus à travers les amas d'aluminium sur graphène, présentés au chapitre 6, et pour compléter l'étude TEM en cours de réalisation par Raul Arenal du LMA de Saragosse, il nous serait possible de réaliser une étude par sonde tomographique. A l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) on viendrait prélever une partie de l'empilement que l'on façonnerait en pointe (Figure 84).

La technique consiste à appliquer une importante différence de potentiel entre la pointe et le détecteur afin d'arracher couche atomique après couche atomique l'empilement de la pointe. La tomographie permet de reconstruire l'empilement des couches. Ainsi, Lardé *et al.* ont montré que dans leur croissance de ZnCoO, la majorité du Co se trouve à l'interface avec le Si et qu'il forme des amas nanométriques [Lardé 2011]. Dans notre cas, une telle technique pourrait nous dire où se localisent les amas d'aluminium, de quelle manière ils sont répartis dans l'espace et quel est leur diamètre.

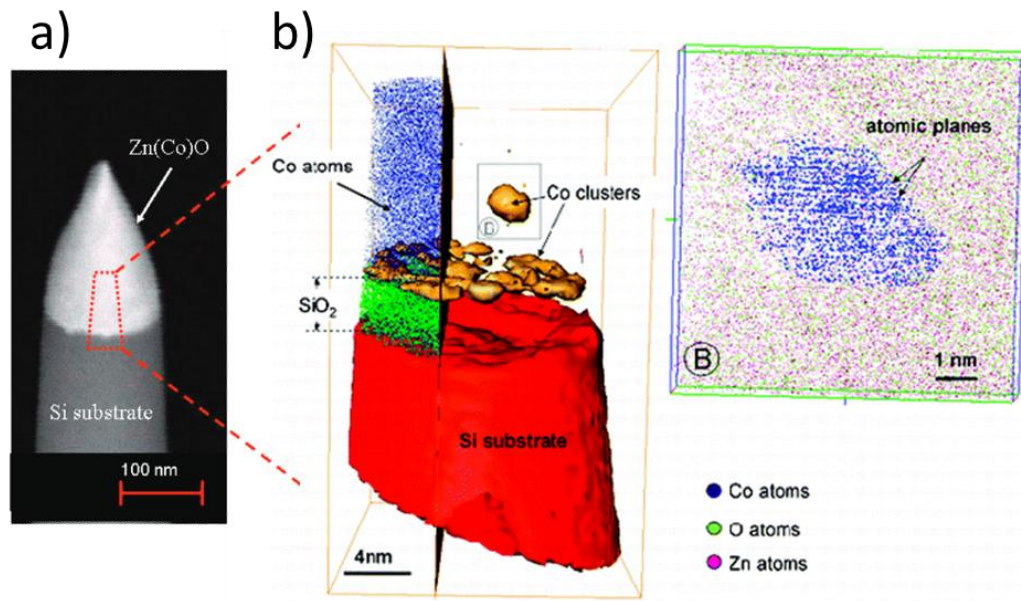


Figure 84 – Images adaptée de la référence [Lardé 2011]. A) Image SEM de la pointe réalisée par FIB d'un empilement de ZnCoO sur substrat de Si. b) Reconstruction par tomographie de l'empilement dans la pointe.

Bibliographie conclusions et perspectives

Coraux, J., N'Diaye, A.T., Rougemaille, N., Vo-Van, C., Kimouche, A., Yang, H.X., Chshiev, M., Bendiab, N., Fruchart, O. and Schmid, A.K., *Air-protected epitaxial graphene/ferromagnet hybrids prepared by chemical vapor deposition and intercalation*. Journal of Physical Chemistry Letters, **3** (15), pp.2059–2063. 2012.[Coraux 2012]

Lardé, R., Talbot, E., Pareige, P., Bieber, H., Schmerber, G., Colis, S., Pierron-Bohnes, V. and Dinia, A., *Evidence of superparamagnetic co clusters in pulsed laser deposition-grown Zn_{0.9}Co_{0.1}O thin films using atom probe tomography*. Journal of the American Chemical Society, **133** (5), pp.1451–8. 2011.[Lardé 2011]

Zhang, Y., Gomez, L., Ishikawa, F.N., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., Badmaev, A. and Zhou, C., *Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **1** (20), pp.3101–3107. 2010.[Zhang 2010]

ANNEXES

Annexe 1 - Description du graphène

Le graphène, monocouche d'atomes de carbone, est un cristal bidimensionnel hexagonal semblable à un nid d'abeille. En cristallographie, un tel cristal ne correspond pas à un réseau de Bravais car tous les atomes le composant ne sont pas équivalents. Le réseau cristallin du graphène peut être décomposé en deux sous réseaux d'atomes notés A et B. Un atome A est cerné par trois atomes B voisins situés à 0° , 120° et 240° , et un atome B a ses plus proches voisins A à 60° , 180° et 300° (Figure 85). La distance interatomique entre deux plus proches voisins A et B dans le graphène est $a = 1.42 \text{ \AA}$, ce qui correspond à la moyenne entre la longueur de la liaison simple carbone-carbone qui est de $1.47 \text{ \AA}$ et la liaison double de $1.35 \text{ \AA}$, comme dans le cas du benzène.

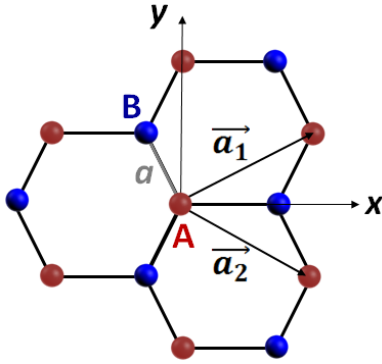


Figure 85 – Réseau en nid d'abeille du graphène avec la localisation des atomes de carbone du sous réseau A en rouge et ceux du sous réseau B en bleu. La distance interatomique entre un atome du sous réseau A avec celui du sous réseau B est de $1.42 \text{ \AA}$. La maille triangulaire élémentaire du graphène est définie dans l'espace réel par les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$.

La maille élémentaire du graphène est définie au sein de l'espace réel par les vecteurs de base suivants :

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3\vec{x} + \sqrt{3}\vec{y}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3\vec{x} - \sqrt{3}\vec{y}) \end{cases} \quad (1)$$

A partir des vecteurs de base de la maille élémentaire du graphène $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ on peut obtenir les vecteurs de la maille réciproque du graphène $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ en utilisant la formule suivante:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \text{ où } \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j \text{ et } 1 \text{ si } i = j \quad (2)$$

d'où

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\vec{k}_x}{\sqrt{3}} + \vec{k}_y \right) \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\vec{k}_x}{\sqrt{3}} - \vec{k}_y \right) \end{cases} \quad (3)$$

où $\vec{k}_x$ et $\vec{k}_y$ sont les vecteurs de base de la Première Zone de Brillouin du graphène (PZB). A partir des vecteurs de base de la maille réciproque ($\vec{b}_1, \vec{b}_2$), on peut alors tracer la PZB du graphène (Figure 86).

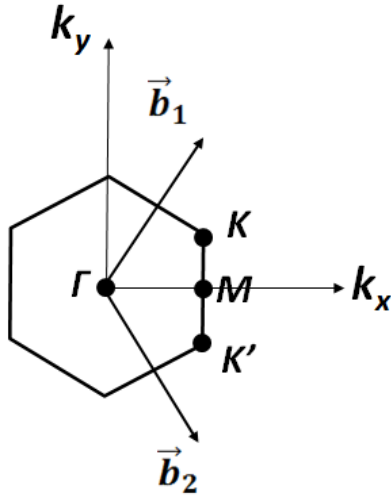


Figure 86 – Première zone de Brillouin du graphène centrée au point Γ .

Un point particulier apparaît dans cette zone réciproque (Figure 86) : le point K $(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}})$, dont nous détaillerons les propriétés par la suite. A partir de cette structure hexagonale du graphène nous pouvons déterminer désormais sa structure de bande. Pour cela, revenons aux origines du graphène: le carbone. Le carbone possède six électrons. Dans son état fondamental, sa structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$. Contrairement aux quatre électrons des orbitales 2s et 2p, les deux électrons 1s sont plus proches du noyau et n'interviennent donc pas dans les liaisons chimiques. Dans le cas du graphène, les états quantiques 2s, $2p_x$ et $2p_y$ des atomes de carbone se superposent pour former trois orbitales hybrides sp^2 , séparées de 120° dans le plan xy, comme cela est montré dans le schéma suivant (Figure 87).

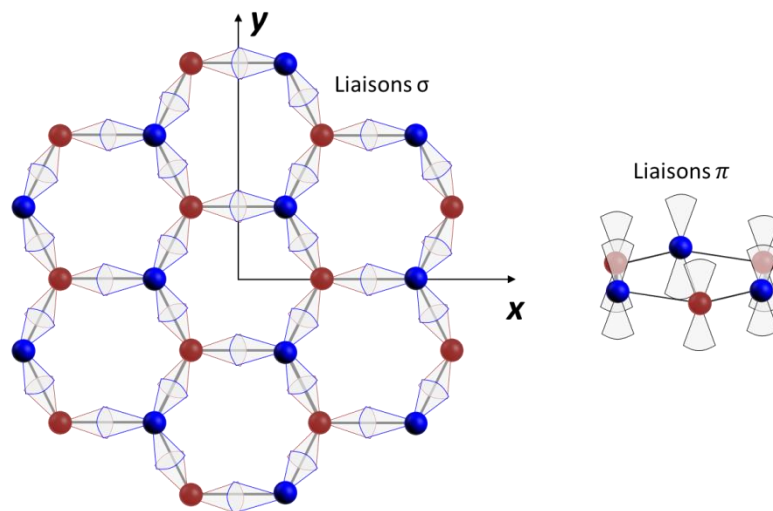


Figure 87 – Schéma des orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ (σ) et $2p_z$ (π) dans le graphène. Les points rouges correspondent aux carbones du réseau A et le bleus au réseau B.

L'orbitale non-hybridée $2p_z$ se trouve perpendiculaire au plan xy . La combinaison des orbitales hybrides sp^2 ($2s$, $2p_x$ et $2p_y$) des atomes de carbone adjacents donne naissance aux orbitales moléculaires liantes σ et anti-liante σ^* . De même pour les orbitales $2p_z$ qui forment les liaisons liantes π et anti-liante π^* . Au sein de la maille élémentaire du graphène, soit deux atomes de carbone, les huit électrons du motif occupent les trois états σ et l'état π , les liaisons anti-liantes étant vides. En sommant sur l'ensemble des motifs du graphène, ces états deviennent des bandes. On peut alors tracer ces bandes en fonction de la direction cristallographique souhaitée. Contrairement aux bandes σ et σ^* qui sont bien séparées en énergie, les bandes π et π^* se situent au voisinage du niveau de Fermi. Les propriétés électroniques d'un système étant reliées aux états d'énergie faible (quelques me.V) donc proches du niveau de Fermi, nous considérons uniquement les orbitales π et π^* pour le calcul de la structure de bande.

Le premier calcul de la structure de bande du graphène pour les orbitales π et π^* a été réalisé par Wallace en 1947 [Wallace 1947], en utilisant le modèle des liaisons fortes (*tigh-binding* en anglais). Dans ce modèle, les électrons peuvent « sauter » (*hopping* en anglais) d'un atome de carbone vers un autre atome de carbone parmi ses trois plus proches voisins. L'énergie nécessaire pour réaliser ce saut est de l'ordre de 3 e.V [Castro Neto 2009]. Afin de calculer ces bandes selon ce modèle, on utilise l'hamiltonien suivant au premier ordre :

$$H = -t \sum_{i,j,s} (a_{i,s}^\dagger b_{j,s}) \quad (4)$$

où $a_{i,s}^\dagger$ est l'opérateur qui annihile un électron de spin $s = \uparrow, \downarrow$ du site R_i du sous-réseau A et $b_{j,s}$ l'opérateur qui crée un électron sur le site R_j du sous-réseau B et t l'énergie de saut d'un électron du sous-réseau A vers le sous-réseau B. Cette définition est équivalente dans le cas opposé où un électron s'annihile et se crée du sous-réseau B vers le sous-réseau A.

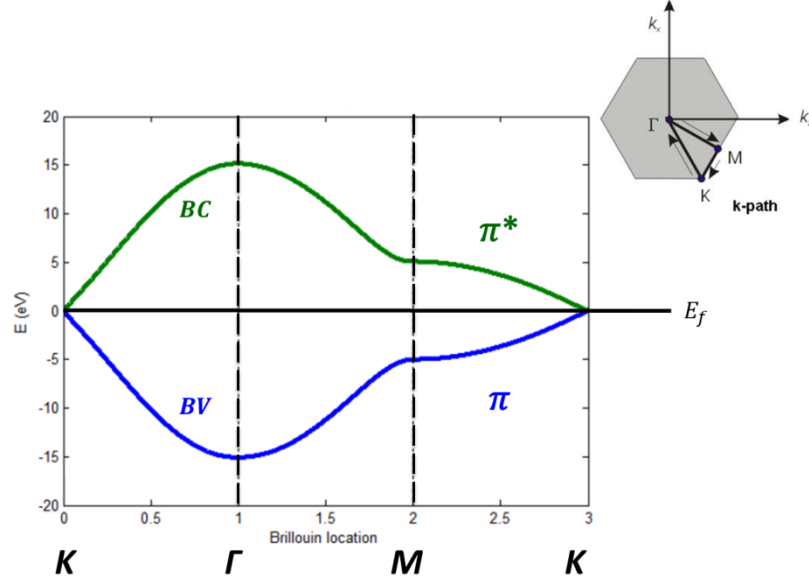


Figure 88 – Relation de dispersion électronique du graphène suivant le chemin K- Γ -M-K centrée au niveau de Fermi E_f où la bande de conduction BC apparaît en vert et la bande de valence BV apparaît en bleu. En haut à droite, le chemin suivant lequel est tracé la structure de bande dans la PZB du graphène.

En utilisant l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde plane et en sommant l'hamiltonien sur les trois plus proches voisins d'un carbone du sous-réseau A, on obtient la relation de dispersion suivante :

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}ak_x\right)} \quad (5)$$

où k (k_x, k_y, k_z sont les composantes du vecteur k dans l'espace réciproque) est le vecteur d'onde d'un électron et a la distance interatomique dans le graphène. On peut désormais représenter la structure de bande du graphène suivant une direction préférentielle, ici K- Γ -M-K (Figure 88). On peut d'ores et déjà noter que les bandes π (de valence) et π^* (de conduction) se rejoignent au niveau de Fermi au niveau du point K. A ce point précis de l'espace réciproque, appelé également point de Dirac, le graphène ne présente pas de gap d'énergie.

La bande de conduction étant inoccupée, en l'absence de dopage n (par des électrons) ou p (par des trous), le graphène est semi-conducteur dopé, il devient métal, d'où son appellation de semi-métal. La particularité du graphène entre métal et semi-conducteur réside au point K. En effet, au voisinage du niveau de Fermi, les électrons sont localisés au niveau de ces points de symétrie. La relation de dispersion du graphène peut alors être décrite pour des états électroniques de faible énergie par rapport à l'énergie de saut de 3 e.V, en considérant uniquement les électrons porteurs d'un vecteur proche du point K (où de K'), tel que celui-ci soit $k=K+q$ où q est très petit devant $1/a$ de telle manière que $qa \ll 1$ et $q=q_x+q_y$. Nous avons vu précédemment que le point K avait le couple $(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}})$, pour coordonnées dans la PZB du graphène. En remplaçant dans la relation de dispersion du graphène, k par $K+q$, on obtient par un développement limité d'ordre 1 en qa , la relation de dispersion suivante au voisinage du point K :

$$E(q) = \pm t \frac{3}{2} a q \quad (6)$$

On remarque dès lors que la relation de dispersion au voisinage du niveau de Fermi est proportionnelle au vecteur d'onde q d'un facteur $\pm t \frac{3}{2} a$. On peut alors réécrire la relation de dispersion au voisinage du point K suivante comme décrit dans l'équation (7).

$$E(q) = \pm \hbar v_f q + O\left(\frac{q}{k}\right)^2 \text{ où } v_f = \frac{3at}{2\hbar} \quad (7)$$

Ici v_f représente la vitesse de Fermi des électrons dont la valeur est d'environ 1.10^6 m.s^{-1} [Avouris 2007; Wallace 1947; Knox 2008]. E est positive pour la bande de conduction (bande π^*) et négative pour la bande de valence (bande π). On trouve donc au niveau de Fermi par cette relation de dispersion les points de Dirac du graphène, le cône de Dirac et la dépendance linéaire en énergie (Figure 89 a-b). Cette relation de dispersion reste valable tant que les vecteurs d'onde des électrons ne dépassent pas les 0.25 nm^{-1} correspondant à une énergie de $0.4t$ soit 1.2 e.V [Sarma 2010]. Au-delà, cette relation de proportionnalité n'est plus observable (Figure 89 c). On peut désormais calculer la densité d'état du graphène par unité de surface au voisinage des point de Dirac en tenant compte de la dégénérescence de spin des électrons ($\pm 1/2$) égale à 2 ainsi que de celle de symétrie dite de « vallée » au voisinage du niveau de Fermi ($K=K'$), aussi égale à 2. En considérant le graphène comme un gaz d'électron bidimensionnel, la densité surfacique d'états s'écrit :

$$g(E) = \frac{2E}{\pi(\hbar v_f)^2} \quad (8)$$

Ainsi décrit, le graphène a la particularité de présenter au point de Dirac, point K de la PZB, des électrons « relativistes » de masse nulle. En effet, dans le cas d'un gaz bidimensionnel d'électrons dans un métal ou un semi-conducteur, la dispersion en énergie est quadratique, $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, ce qui n'est pas le cas dans le graphène où celle-ci est linéaire avec k , $E(k) \propto k$. Cette relation de dispersion du graphène est analogue à celle des particules dites relativistes sans masse que sont par exemple les photons. En effet, dans le cas où une particule est en mouvement, son énergie peut être décrite de manière relativiste comme suit : $E = \sqrt{(m^* c^2)^2 + (c^* p)^2}$, or si sa masse effective m^* est nulle, alors la relation de dispersion de l'énergie s'écrit $E = c^* p$, où p est la quantité de mouvement de la particule et c^* , la vitesse relative de la lumière. Dans le cas du graphène, on peut écrire la quantité de mouvement comme $p = \hbar k$ et c^* la vitesse relative de la lumière égale à la vitesse de Fermi des électrons du graphène au voisinage du point K. Notons que la vitesse de Fermi dans le graphène est toutefois 300 fois moins élevée que celle de la lumière.

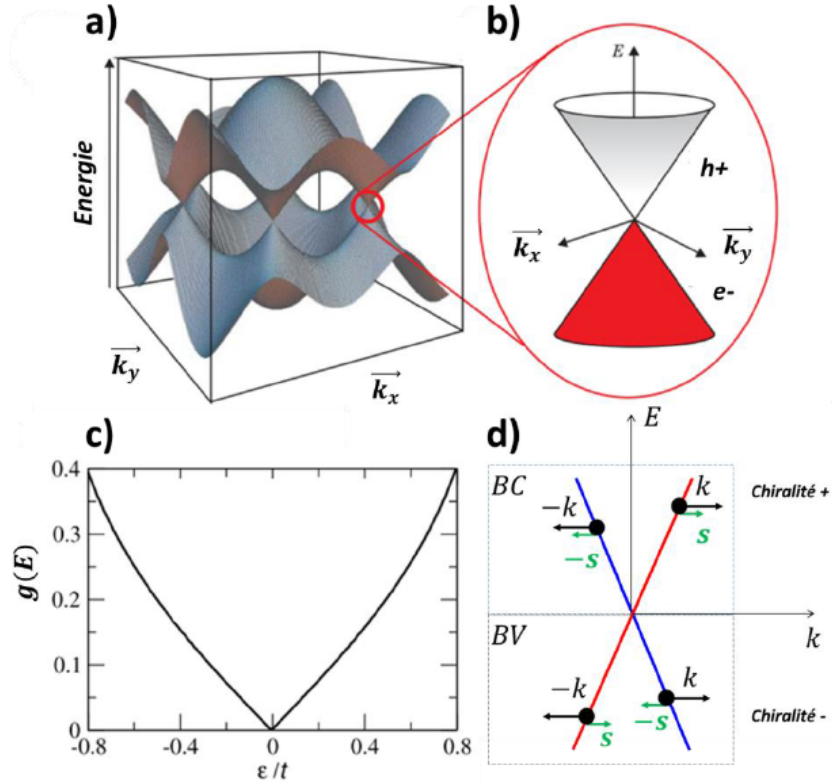


Figure 89 – a) Relation de dispersion en énergie du graphène selon les vecteurs d'onde k_x et k_y . b) zoom sur la relation de dispersion au niveau du point K : cône de Dirac du graphène. La partie rouge représente les états occupés. c) densité d'états dans le graphène proche du point K. Image tirée de [Sarma 2010] d) Structure du cône de Dirac selon un vecteur d'onde k laissant apparaître la chiralité des électrons dans le graphène dans la limite de la dispersion linéaire de l'énergie (i.e. $E < 1$ e.V). Le pseudo-spin S porté par l'électron (point noir) de masse effective nulle est parallèle à son vecteur d'onde dans la bande de conduction et est antiparallèle à celui-ci dans la bande de valence.

La particularité des électrons sans masse effective se déplaçant dans un espace bidimensionnel, au niveau de Fermi et aux points de Dirac, entraîne une description de ceux-ci à l'aide de l'équation de Dirac [Castro Neto 2009] :

$$-i\hbar v_f \sigma \cdot \nabla \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (9)$$

où σ représente la matrice de Pauli, $\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\Psi(r)$ représente la fonction d'onde de l'électron.

L'Hamiltonien s'écrit donc comme suit $= \pm i\hbar v_f \sigma \cdot \nabla$, dont le signe positif représente la vallée K (+) et négatif de vallée K' (-) (Figure 89 d). Les valeurs propres de cette équation sont $= \pm \hbar v_f q$, où le signe ici positif représente la bande conduction π^* et négatif celle de valence π . Cette description est analogue à celle d'une particule de spin demi-entier en interaction avec un champ magnétique représenté ici par q et un spin nommé pseudo-spin porté par les électrons. Dès lors, si le pseudo-spin des électrons de la vallée K (*i.e* hamiltonien positif) est parallèle à q alors la valeur propre de l'équation (9) sera $\hbar v_f |q|$, soit dans la bande de conduction et si celui-ci est antiparallèle avec q alors la valeur propre sera $-\hbar v_f |q|$, soit dans la bande de valence.

On parle alors de chiralité porté par les électrons, celle-ci étant positive dans la bande de conduction et négative dans la bande de valence. Ces propriétés relativistes de l'électron dans le graphène au niveau des points de Dirac ont permis de mesurer l'effet hall quantique entier et demi-entier dont les niveau de Landau sont décrits en énergie par $E_n = \pm v_f \sqrt{2e\hbar B n}$ où B est le champ magnétique appliqué et n les niveau de Landau quantifiés, ceci dans le graphène exfolié [Beneventano n.d.; Novoselov 2005; Faugeras 2015], dans le graphène épitaxié [Wu 2009; Shen 2009] et dans le graphène CVD [Shen 2011; Mahmood 2015].

Annexe 2 - Calcul des vecteurs de contraintes et de dopages à partir des données Raman

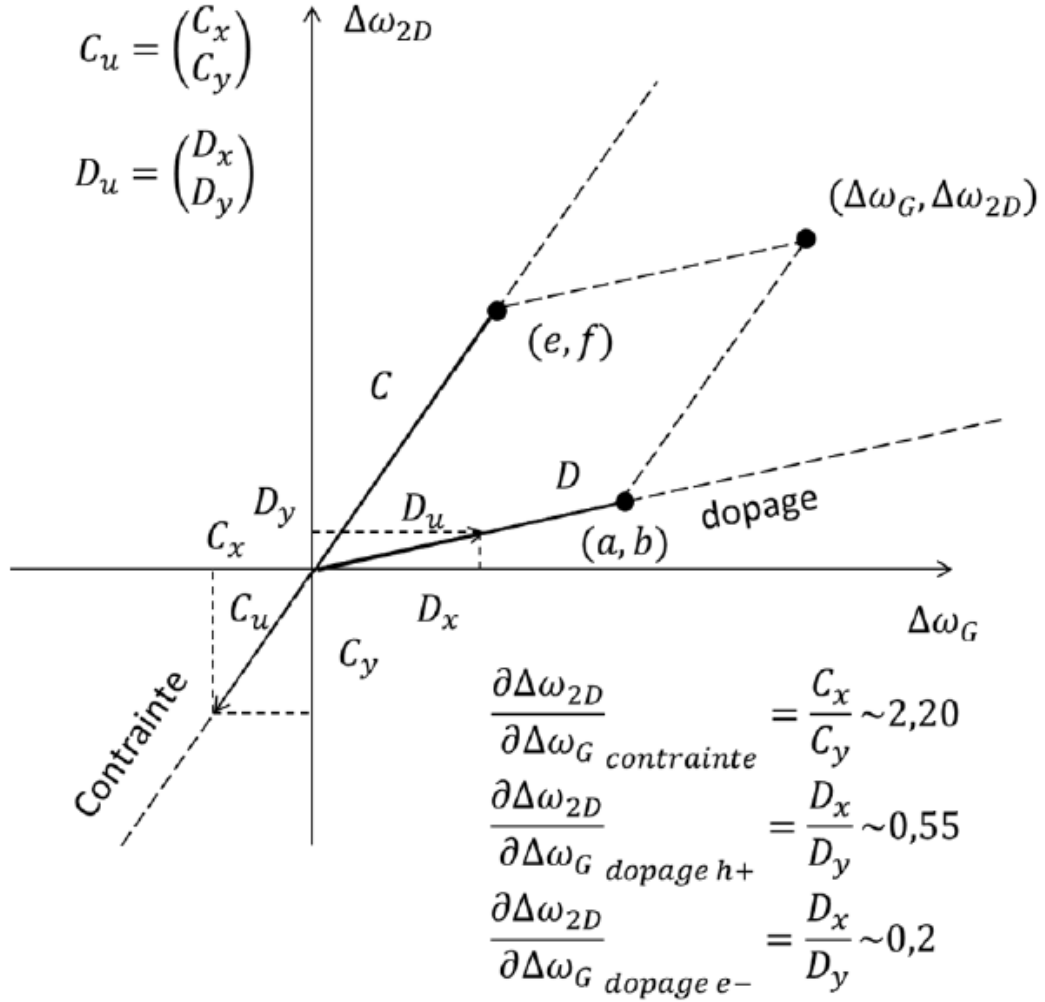


Figure 90 – Repère contraintes-dopage du graphène dans l'espace des pics Raman 2D vs. G. L'axe des contraintes est matérialisé par une droite de coefficient directeur 2,2, celui du dopage par une droite de coefficient 0,55 pour un dopage par des trous et 0,2 pour un dopage par des électrons.

L'espace des contraintes et dopage dans le graphène est délimité par deux vecteurs D_u et C_u définissant l'axe du dopage et l'axe de la contrainte. Dans le repère $(\Delta\omega_G, \Delta\omega_{2D})$, où $\Delta\omega_G = \omega_G - \omega_{G,0}$ avec ω_G la position du pic G et $\omega_{G,0}$ la position du pic pour le graphène non dopé et non

contraint sur SiO₂ prise à 1681 cm⁻¹ et $\Delta\omega_{2D} = \omega_{2D} - \omega_{2D,0}$ avec ω_{2D} représente la position du pic 2D and $\omega_{2D,0}$ celle du pic 2D du graphène non contraint et non dopé sur SiO₂ prise à 2676 cm⁻¹, on peut décrire les vecteur unitaires de la contrainte C_u et du dopage D_u comme suit:

$$D_u = \begin{pmatrix} D_x \\ D_y \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad C_u = \begin{pmatrix} C_x \\ C_y \end{pmatrix} \quad (1)$$

Où

$$\begin{cases} D_x = \cos(\tan^{-1}(S_d)) \\ D_y = \sin(\tan^{-1}(S_d)) \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} C_x = -\cos(\tan^{-1}(S_c)) \\ C_y = -\sin(\tan^{-1}(S_c)) \end{cases} \quad (2)$$

Le coefficient directeur de la pente de la contrainte S_c est 2,2, celui du dopage par les trous est 0,55 et celui du dopage par les électrons est 0,2. Ces valeurs ont été estimées par les travaux de Lee *et al.* [Lee 2012] et confirmées et affinées par les travaux de Froehlicher *et al.* [Froehlicher 2015] and Metten *et al.* [Metten 2015]. On les définit comme suit:

$$S_d = \frac{\partial\Delta\omega_{2D}}{\partial\Delta\omega_{G_{h+(e-)}}} = \frac{D_x}{D_y} = \frac{b}{a} \sim 0,55 \text{ (0,2)} \quad S_c = \frac{\partial\Delta\omega_{2D}}{\partial\Delta\omega_{G_{contrainte}}} = \frac{C_x}{C_y} = \frac{f}{e} \sim 2,20 \quad (3)$$

Le niveau de dopage ainsi que le pourcentage de contrainte pour un couple de coordonnées $(\Delta\omega_G, \Delta\omega_{2D})$ est défini par (D, C) respectivement qui sont les projections de ces coordonnées dans le repère (D_u, C_u) . D est défini par le couple de coordonnées (a, b) et C par (e, f) et sont définis comme suit :

$$D = M_d \sqrt{a^2 + b^2} = aM_c \sqrt{1 + S_d^2} \quad C = -M_c \sqrt{e^2 + f^2} = -eM_c \sqrt{1 + S_c^2} \quad (4)$$

où M_d représente la norme du vecteur de base pour le dopage égale à $-3,6 \cdot 10^{-11}$ cm⁻¹ pour les trous et à $4,4 \cdot 10^{-11}$ cm⁻¹ pour les électrons et M_c celle du vecteur de base pour la contrainte égale à $7,1 \cdot 10^{-3}$ strain%.cm⁻¹. On peut réécrire S_c et S_d à partir des coordonnées (a, b) et (e, f) et de l'équation (3) comme suit :

$$S_c = \frac{C_y}{C_x} = \frac{f}{e} = \frac{\Delta\omega_{2D} - b}{\Delta\omega_G - a} \Rightarrow a = \frac{\Delta\omega_G \cdot C_y - \Delta\omega_{2D} \cdot C_x}{C_y - S_d C_x} \quad (5)$$

$$S_d = \frac{D_y}{D_x} = \frac{b}{a} = \frac{\Delta\omega_{2D} - f}{\Delta\omega_G - e} \Rightarrow e = \frac{\Delta\omega_G \cdot D_y - \Delta\omega_{2D} \cdot D_x}{D_y - S_c D_x} \quad (6)$$

Il vient en utilisant les équations (5) et (6) dans l'équation (4):

$$D = aM_d \sqrt{1 + S_d^2} = M_d \frac{\Delta\omega_G \cdot C_y - \Delta\omega_{2D} \cdot C_x}{C_y - S_d C_x} \sqrt{1 + S_d^2} \quad (7)$$

$$C = eM_c \sqrt{1 + S_c^2} = M_d \frac{\Delta\omega_G \cdot D_y - \Delta\omega_{2D} \cdot D_x}{D_y - S_c D_x} \sqrt{1 + S_c^2} \quad (8)$$

En utilisant la formule trigonométrique reliant la tangente au cosinus $\sqrt{1 + \tan(x)^2} = 1/\cos(x)$ avec $x = \tan^{-1}(S_{c,d})$ et l'équation (2) on obtient $\sqrt{1 + S_d^2} = 1/D_x$ et $\sqrt{1 + S_c^2} = -1/C_x$.

On peut désormais exprimer pour chaque couple de coordonnées $(\Delta\omega_G, \Delta\omega_{2D})$ à partir des équations (2), (7) et (8), son niveau de dopage D et de contrainte C :

$$D = M_d \frac{\Delta\omega_G \cdot C_y - \Delta\omega_{2D} \cdot C_x}{D_x C_y - D_y C_x} \quad C = M_d \frac{\Delta\omega_G \cdot D_y - \Delta\omega_{2D} \cdot D_x}{C_x D_y - C_y D_x} \quad (9)$$

Annexe 3 - Blocage de Coulomb et théorie orthodoxe

1. Principe du blocage de coulomb

Un amas métallique de taille nanométrique est intercalé entre deux barrières tunnel. La faible taille de l'amas entraîne à l'instar des boîtes quantiques une quantification en énergie des niveaux de l'amas dû principalement aux effets de confinement. L'énergie qu'il faut fournir pour pouvoir peupler un niveau discret est E_c appelée énergie de Coulomb et est égale à e^2 / C_Σ , où e est la charge élémentaire de l'électron et C_Σ la capacité totale du système (Figure 91 a). L'augmentation de la tension (Figure 91 b) entraîne un alignement des niveaux de Fermi d'une ou l'autre des électrodes avec le premier niveau discret de l'amas permettant ainsi le passage par effet tunnel d'un électron vers l'amas puis vers la seconde électrode dont le niveau de Fermi est énergétiquement plus favorable (Figure 91 c). Le phénomène de blocage de Coulomb se traduit par des paliers bien définis dans les $I(V)$, où chaque palier correspond à la charge d'un électron dans l'amas.

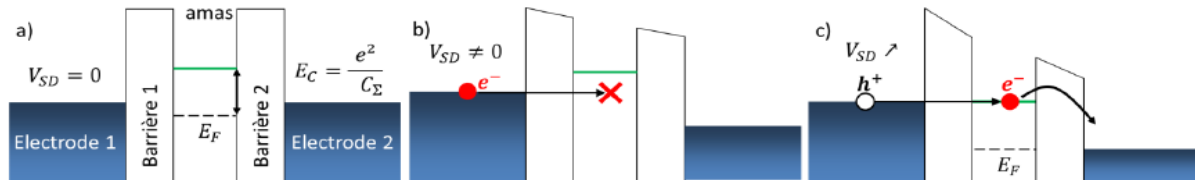


Figure 91 – Schéma de principe du transport de charge à travers un amas métallique intercalé entre deux barrière tunnel pour une tension nulle a), différente de 0 mais inférieure à l'énergie de charge de l'amas b) et égale à l'énergie de charge dans l'amas permettant la conduction c).

2. Mise en équation et modélisation

La mise en équation du blocage de Coulomb se fait à l'aide deux couples de capacité et résistance (R_1, C_1) et (R_2, C_2) indépendants de l'énergie du système qui matérialise chacun une barrière tunnel.

Le transport par effet tunnel d'un électron, d'une électrode (1 ou 2) vers l'amas ou l'inverse, est caractérisé par des taux et des énergies de transfert (Figure 92). Le transfert d'un électron à travers une des deux barrières tunnel vers l'amas et vice versa peut être vu du point de vue énergétique par la variation d'énergie libre d'Helmholtz définie par la différence entre le niveau de charge induit dans l'amas et le travail fourni par la source de tension.

$$\Delta F = \Delta E_C - \Delta W \quad (1)$$

où ΔF représente la variation d'énergie libre d'Helmholtz, ΔE_C l'énergie électrostatique stockée dans l'amas égale à $-n.e$ où n représente le nombre d'électrons (ou de trous) dans l'amas et ΔW par la source de tension.

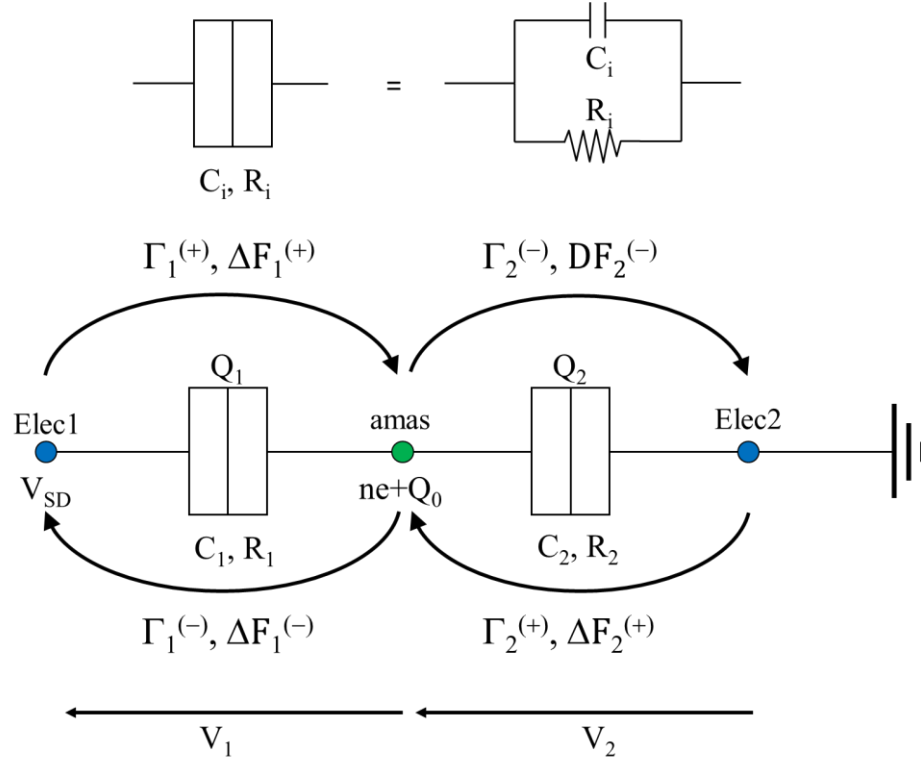


Figure 92 – Schéma électrique du système

On peut écrire également que la charge sur l'amas métallique est égale à :

$$Q = Q_2 - Q_1 = -n.e - Q_0 \quad (2)$$

où Q_1 et Q_2 représentent les charges sur les capacités 1 et 2 et Q_0 la charge d'environnement.

La charge d'environnement est une charge électrostatique qui peut être induite par des capacités parasites provenant de contraintes ou de défauts à la surface de l'amas. La charge d'environnement est comprise entre $-0,5$ et $+0,5$ e.V. A l'aide de l'équation (2) et du fait que la charge de chaque capacité est donnée par $Q_i = C_i V_i$, on peut relier chaque tension au nombre d'électron présent dans le système :

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= Q_2 + n.e - Q_0 \\
 \Rightarrow C_1 V_1 &= C_2 V_2 + n.e - Q_0 \\
 \Rightarrow C_1 V_1 &= C_2 (V_{SD} - V_1) + n.e - Q_0 \\
 \Rightarrow \begin{cases} V_1 = (C_2 V_{SD} + n.e - Q_0) / C_\Sigma \\ V_2 = (C_1 V_{SD} - n.e - Q_0) / C_\Sigma \end{cases}
 \end{aligned} \tag{3}$$

où $C_\Sigma = C_1 + C_2$

On peut donc écrire que la variation d'énergie libre (équations (1) et (3)) pour charger n électrons (trous) dans l'amas est:

$$\begin{aligned}
 \Delta F_1^+ &= \Delta E_{C_1}^+ - \Delta W_1^+ \\
 \Rightarrow \Delta F_1^+ &= \frac{e^2}{2C_\Sigma} + eV_1 \\
 \Rightarrow \Delta F_1^+ &= \frac{e^2}{2C_\Sigma} + \frac{C_2 V_{SD} + n.e - Q_0}{C_\Sigma} = \frac{e}{C_\Sigma} \left(\frac{e^2}{2} + C_2 V_{SD} + n.e - Q_0 \right)
 \end{aligned} \tag{4}$$

En généralisant aux autres transferts on obtient les variations d'énergie libre :

$$\begin{cases} \Delta F_1^\pm = \frac{e}{C_\Sigma} \left(\frac{e^2}{2} \pm (C_2 V_{SD} + n.e - Q_0) \right) \\ \Delta F_2^\pm = \frac{e}{C_\Sigma} \left(\frac{e^2}{2} \pm (C_2 V_{SD} - n.e - Q_0) \right) \end{cases} \tag{5}$$

On peut alors à l'aide d'une règle d'or de Fermi écrire les taux de transfert comme suit [Grabert 1992] :

$$\Gamma_{1,2}^\pm(n, V_{SD}) = \frac{1}{e^2 R_{1,2}} \left(\frac{-\Delta F_{1,2}^\pm(n, V_{SD})}{1 - \exp\left(\frac{\Delta F_{1,2}^\pm(n, V_{SD})}{k_B T}\right)} \right) \tag{6}$$

Il est également possible d'écrire le courant en fonction de la tension comme suit [Grabert 1992] :

$$I(V_{SD}) = e \sum_n (\Gamma_1^+(n, V_{SD}) - \Gamma_1^-(n, V_{SD})) \cdot P(n, V_{SD}) \quad (7)$$

où P représente la probabilité que n électrons (trous) soient chargés sur l'amas. Cette probabilité est donnée par l'équation maitresse à l'état stationnaire tel que :

$$\frac{dP(n, V_{SD})}{dt} = 0 \Rightarrow P(n+1, V_{SD}) = \frac{\Gamma_1^+(n, V_{SD}) + \Gamma_2^+(n, V_{SD})}{\Gamma_1^+(n+1, V_{SD}) + \Gamma_2^+(n+1, V_{SD})} P(n, V_{SD}) \quad (8)$$

Dès lors en modulant les paramètres C_1 , C_2 , R_1 , R_2 et Q_0 on peut calculer la courbe $I(V)$ du système ainsi que sa dérivée. Pour cela nous avons développé un code sous Matlab. La première étape consiste à fixer les paramètres C_1 , C_2 , R_1 , R_2 et Q_0 et à calculer en fonction de ces derniers la somme totale des taux de transfert en faisant varier le nombre n (entier relatif) d'électron (+) ou de trous (-) afin de déterminer quel n minimise la somme. Le système est énergétiquement stable quand on atteint l'état stationnaire ce qui se traduit par une minimisation de la somme des taux de transfert.

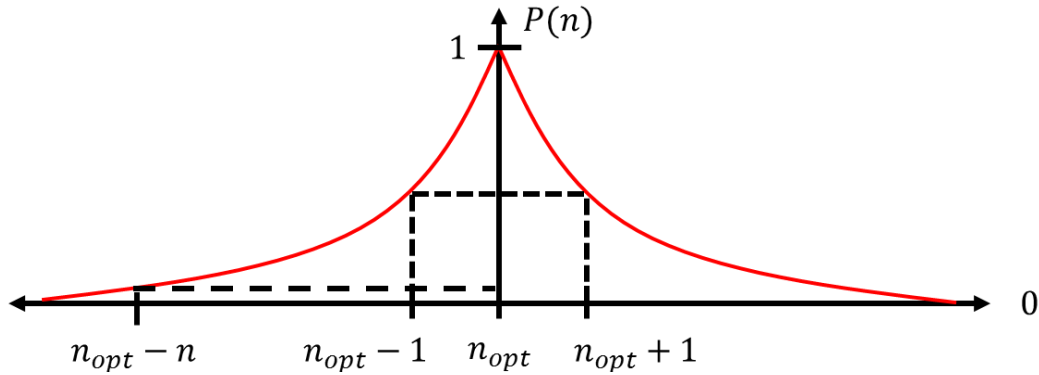


Figure 93 – Schéma de principe de la répartition des probabilités de résidence en fonction du nombre d'électron n .

Une fois le nombre optimum d'électrons (trous) résidant dans l'amas, n_{opt} , déterminé nous procédons au calcul de la probabilité d'occupation de l'amas par les électrons à l'aide de l'équation maitresse en affectant à n_{opt} la probabilité 1. Chaque probabilité est normalisée par la somme totale des probabilités (Figure 93). Dès lors chaque nombre d'électrons (trous) probable pouvant résider dans l'amas est pondéré par une probabilité de résidence. On procède au calcul du courant à l'aide de l'équation (7) en faisant varier V_{sd} (Figure 94 a). On peut également calculer la dérivée première de l' $I(V)$ en trois points par rapport à la tension V_{sd} (Figure 94 b).

Le programme permet également de réaliser le calcul de $I(V)$ sur plusieurs amas en implémentant une distribution gaussienne. D'autre part, il est possible d'estimer le temps de résidence d'un électron dans l'amas, égal à $\tau = 1/\Gamma_1^+$ [Kirihaara 1994] (Figure 94 c).

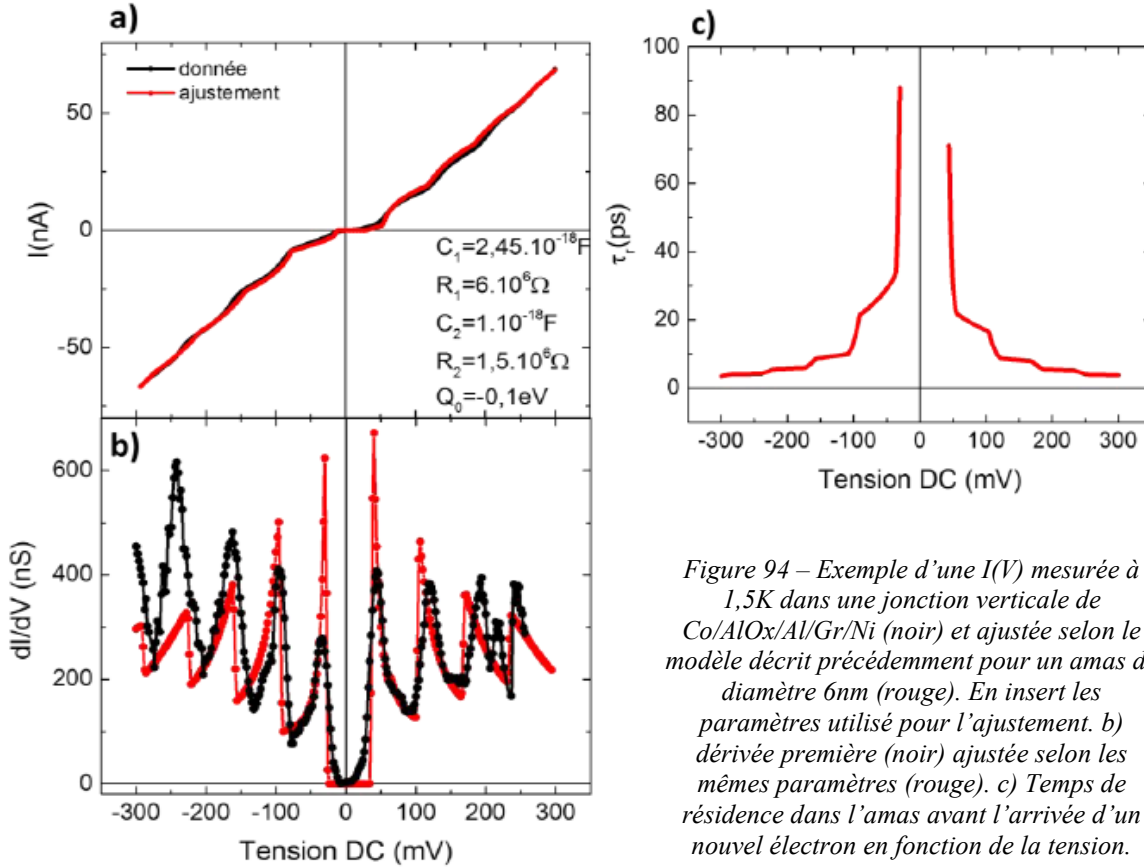


Figure 94 – Exemple d'une $I(V)$ mesurée à 1,5K dans une jonction verticale de Co/AlOx/Al/Gr/Ni (noir) et ajustée selon le modèle décrit précédemment pour un amas de diamètre 6nm (rouge). En insert les paramètres utilisé pour l'ajustement. b) dérivée première (noir) ajustée selon les mêmes paramètres (rouge). c) Temps de résidence dans l'amas avant l'arrivée d'un nouvel électron en fonction de la tension.

Annexe 4 - Effet Kondo dans les jonctions verticales

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur un effet mesuré dans les courbes courant-tension dans une jonction verticale de Co/MgO/Gr/Ni. En effet, nous avons observé dans la réponse courant-tension, sur une jonction unique, un pic de résonance bien défini au voisinage des faibles tensions. Nous avons pu suivre l'évolution de ce pic en température. Ces pics ont pu être ajustés grâce à une fonction de Fano. L'évolution de l'intensité ainsi que de la largeur des pics est en très bon accord avec celle d'un pic de résonance de Kondo. L'origine de l'effet Kondo dans ce système reste à être déterminée. Nous proposerons toutefois des hypothèses expliquant l'origine de ce phénomène. Ces résultats bien qu'intéressants pour ce type de structure reste à nuancer devant le fait que cette résonance n'a été observée qu'une seule fois parmi l'ensemble des jonctions verticales Co/MgO/Gr/Ni mesurées au cours de ma thèse.

1. L'effet Kondo

Lorsque l'on mesure la résistivité des métaux en fonction de la température, on s'aperçoit que celle-ci diminue avec l'abaissement de la température, ceci étant dû au « gel » des phénomènes de diffusion inélastiques (phonons). Dans les années 30, les travaux réalisés par W. Messner *et al.* [Meissner 1930] et W. J. de Hass *et al.* [Haas 1934] ont mis en relief que dans certains métaux non magnétiques du type or, cuivre ou plomb présentant des impuretés magnétiques, leur résistivité augmente à basse température. Il faudra attendre l'année 1964 avant que Jun Kondo explique, en se basant sur les travaux d'Anderson [Anderson 1970], l'origine de cet effet qui prendra son nom [Kondo 1964]. En effet, en utilisant la théorie des perturbations, Kondo a pu proposer un modèle dont l'Hamiltonien prenait en compte l'interaction spin-spin entre l'impureté et les électrons « métalliques ».

L'origine de l'augmentation de la résistivité à basse température provient de l'interaction entre le moment magnétique porté par l'impureté avec les spins des électrons de conduction présent au sein du métal. Cette interaction entraîne un écrantage des spins des électrons sous une certaine température, nommée température de Kondo T_K .

Les phénomènes de diffusion des électrons au sein de cette zone d'écrantage augmentent, à son voisinage, la résistivité mesurée. Cette interaction se traduit par un fort couplage anti-ferromagnétique ($H_{Kondo} = -J S \cdot \sigma$ où J représente le couplage d'échange, S le spin de l'impureté et σ le spin des électrons itinérants) entre les spins des électrons itinérants avec celui de l'impureté magnétique comme le schématise la Figure 95.

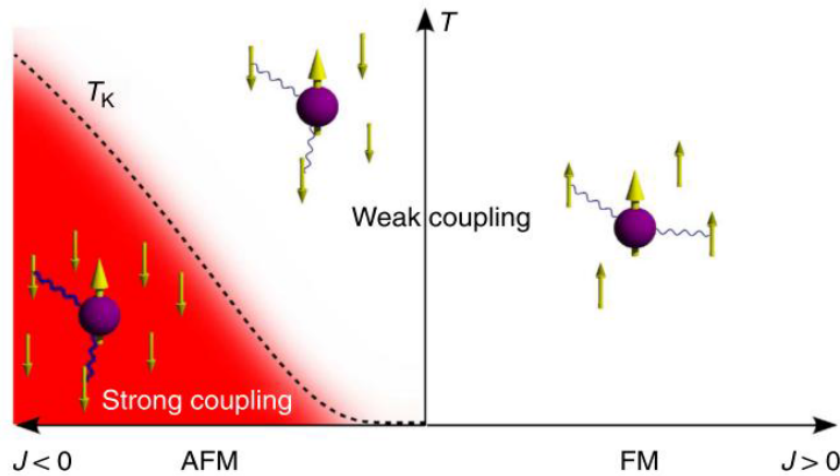


Figure 95 - Evolution du couplage d'échange entre les électrons du métal et l'impureté magnétique. Figure extraite de [Zhang 2013].

L'effet Kondo a été observé expérimentalement dans des boîtes quantiques [Goldhaber-Gordon 1998] mais également dans des mesures de transport par *STM* sur des atomes uniques magnétiques sur substrats métalliques [Ternes 2009; Choi 2012]. Désormais il est possible de contrôler cet effet en jouant sur la configuration électronique de molécules disposées sur un substrats métalliques [Miyamachi 2012; Zhang 2013; Liang 2002]. Ce phénomène a pu être observé dans des jonctions tunnel magnétiques de CoFe/AlOx/CoFe [Lee 2007] dont l'origine est à relier avec à la formation de complexes Fe-AlOx durant l'oxydation de la barrière.

De ces mesures et suivant le modèle prédit par Anderson [Anderson 1961], on observe au voisinage du niveau de Fermi (*i.e.* à faible tension) un pic de résonance dans la conductance, nommé résonance de Kondo. La largeur Γ du pic de résonance de Kondo dépend de la température T à laquelle la mesure est effectuée et s'écrit comme suit à partir du modèle du liquide de Fermi [Nagaoka 2002]:

$$\Gamma(T) = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + (2k_B T_{Kondo})^2} \quad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($8.617 \cdot 10^{-5}$ e.V.K⁻¹) [Mohr 2012], T_{Kondo} la température de Kondo associée au système et $\alpha = 2\pi$ [Nagaoka 2002]. D'autre part, il a été remarqué que l'intensité du pic de résonance de Kondo, I_{Kondo} dépendait de la température et décroît suivant [Lee 2015] :

$$I(T) = 1 - c \left(\frac{T}{T_{Kondo}} \right)^2 \quad (2)$$

où c est une constante.

Au-dessus de T_{Kondo} , l'intensité de la résonance de Kondo suit une décroissance logarithmique [Ternes 2009]. La résonance de Kondo s'ajuste en utilisant une fonction de Fano dont l'expression est la suivante [Fano 1961] :

$$G(E) = \frac{A}{\pi \cdot \Gamma \cdot (q^2 - 1)} \cdot \left(\frac{(q \cdot \Gamma + E - E_K)^2}{(E - E_K)^2 + \Gamma^2} - 1 \right) + G_0 \quad (3)$$

où A représenté l'aire normalisée sous la courbe, Γ la largeur du pic, E_K l'énergie d'occurrence de la résonance, G_0 la conductance minimale et q le facteur de Fano. Le facteur de Fano prend ici une signification physique : il est directement relié suivant le modèle d'Anderson à la probabilité pour un électron de tunneler au niveau de Fermi (dans le cas d'une jonction verticale mais également à partir d'une pointe *STM*) soit dans la résonance de Kondo (T_1), soit dans le métal sous-jacent (T_2) (Figure 96).

Un atome magnétique est déposé à la surface du métal. À basse température, sous la température de Kondo, l'interaction antiferromagnétique d'échange entre les électrons du métal et les états localisés de l'atome magnétique crée une résonance au voisinage du niveau de Fermi. La différence de potentiel entre la pointe et le substrat permet aux électrons issus de la pointe *STM* de tunneler dans l'échantillon. Ils peuvent tunneler directement dans des états inoccupés du métal au niveau de Fermi (flèche verte) ou dans la résonance Kondo qui se trouve au voisinage d' E_F (flèche bleue). Ces deux canaux différents conservent le spin des électrons lors du passage par effet tunnel. Les probabilités pour un électrons de de tunneler dans la résonance de Kondo est T_1 , celle dans le métal T_2 .

Expérimentalement il est possible de sonder ces probabilités tunnel à l'aide d'une fonction dite de Fano. En effet, Fano a montré que l'interférence entre les deux canaux entraîne une résonance à basse énergie qui peut être décrit par l'équation (3).

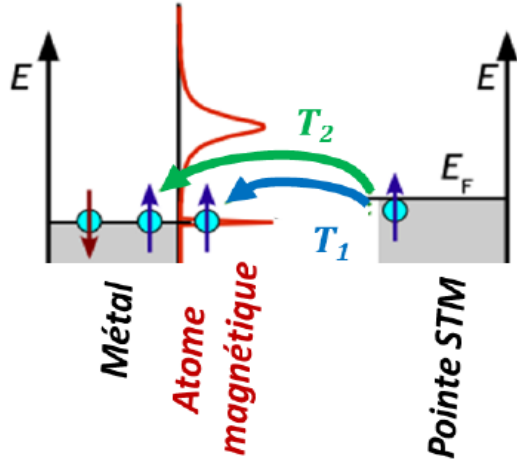


Figure 96 – Image adaptée de la référence [Ternes 2009]. Diagramme d'énergie de l'atome magnétique déposé sur le métal et celui de la pointe STM.

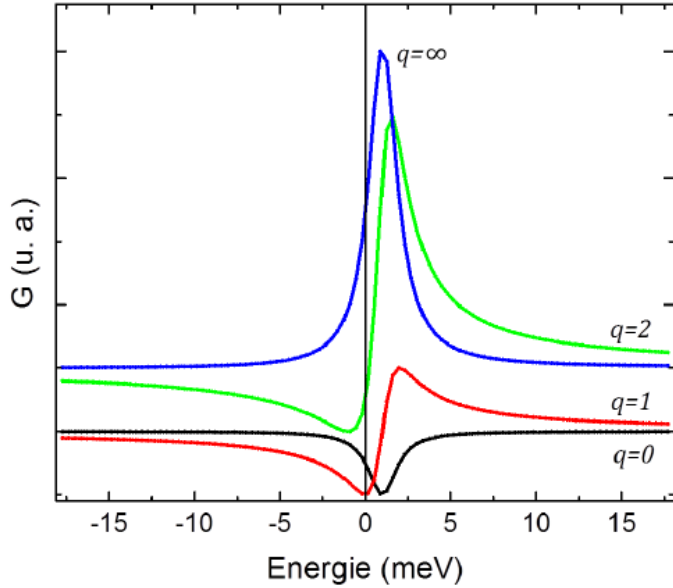


Figure 97 - Evolution de l'asymétrie de la courbe de Fano en fonction du paramètre q .

De ce fait $q \propto T_1/T_2$ [Plihal 2001]. Pour des valeurs de q proches de zéro, la courbe montre un creux marqué, signe que $T_1 \ll T_2$, alors que pour des valeurs très grandes de q (dans le cas idéal $q = \infty$), la courbe montre un pic de résonance prononcé à E_K , comme le montre la Figure 97.

2. Effet Kondo dans une jonction tunnel à base de graphène

Sur une jonction de $1\mu\text{m}^2$ d'un échantillon vertical de Co(55nm)/MgO(2.8nm)/Gr/Ni, nous avons observé à basse température (1,5K), l'apparition d'une anomalie à tension nulle dans la réponse conductance-tension. Afin d'écarter tout doute concernant la nature de cet événement, nous avons vérifié que ce pic était reproductible en effectuant une série d'I(V) consécutives selon les mêmes paramètres de mesure que la première, c'est à dire : source en tension avec un pas de 1 mV, balayage de -500 à +500 mV. Si une résonance apparaît à basse tension dans la conductance, et si ce pic résulte de l'interaction des électrons tunnelant avec une impureté magnétique, il est possible de décaler le pic de résonance en deux pics bien distincts par l'application d'un champ magnétique.

En effet, la résonance dans la conductance (*i.e.* dans la densité d'état) relié à l'impureté est dégénérée : il est possible de lever la dégénérescence par effet Zeeman *i.e.* par l'application d'un champ magnétique.

L'énergie de Zeeman définissant l'espacement en énergie entre les deux états de spin est donné par la relation suivante $\Delta_{zeeman} = g\mu_B B$, où g est le moment gyromagnétique de l'électron libre égal à 2, μ_B est le magnétron de Bohr égal à 57.9 e.V.T⁻¹ [Mohr 2012] et B le champ magnétique appliqué en Tesla T. Heinrich *et al.* ont mesuré par *STM* dans la conductance tunnel à travers un atome de manganèse déposé sur une couche d'alumine un pic de résonance de Kondo de 1mV de largeur.

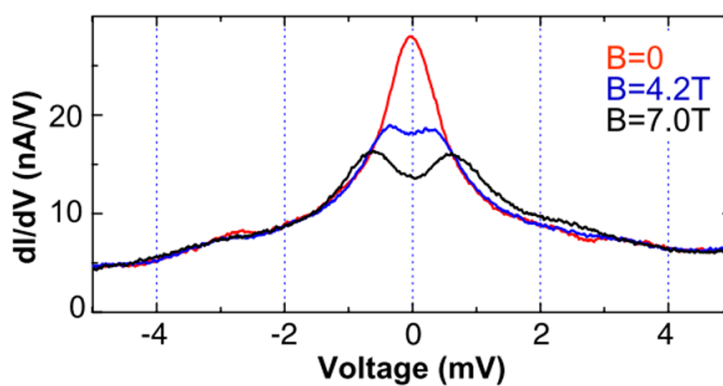


Figure 98 – Images adaptée de la référence [Heinrich 2004]. Conductances mesurées par *STM* à travers un atome de manganèse déposé sur Al_2O_3 pour différent champ magnétiques.

Afin lever la dégénérescence de spin par effet Zeeman et ainsi de dissocier le pic observé, ils ont appliqué un champ magnétique de 7 T, et ont observé deux pics distincts séparés d'environ 1 mV comme le montre la Figure 98. On note que l'intensité des pics à 7 T est diminuée de moitié. Dans notre cas, la largeur de l'anomalie à tension nulle observée à 1,5 K est de 12 mV. Notre équipement permet d'aller à 7 T au maximum ce qui correspond à une énergie de Zeeman équivalent à celle de Heinrich *et al.*, soit 1 mV. Dans notre cas, cette énergie n'est pas suffisante pour dissocier clairement le pic de résonance. Pour obtenir un résultat comparable il faudrait atteindre au moins une énergie de 6 mV soit 50 T. Comme la largeur ainsi que l'intensité de l'anomalie à tension nulle évoluent selon des lois prédites par le modèle comme précédemment présenté, nous avons choisi d'étudier ce phénomène en température.

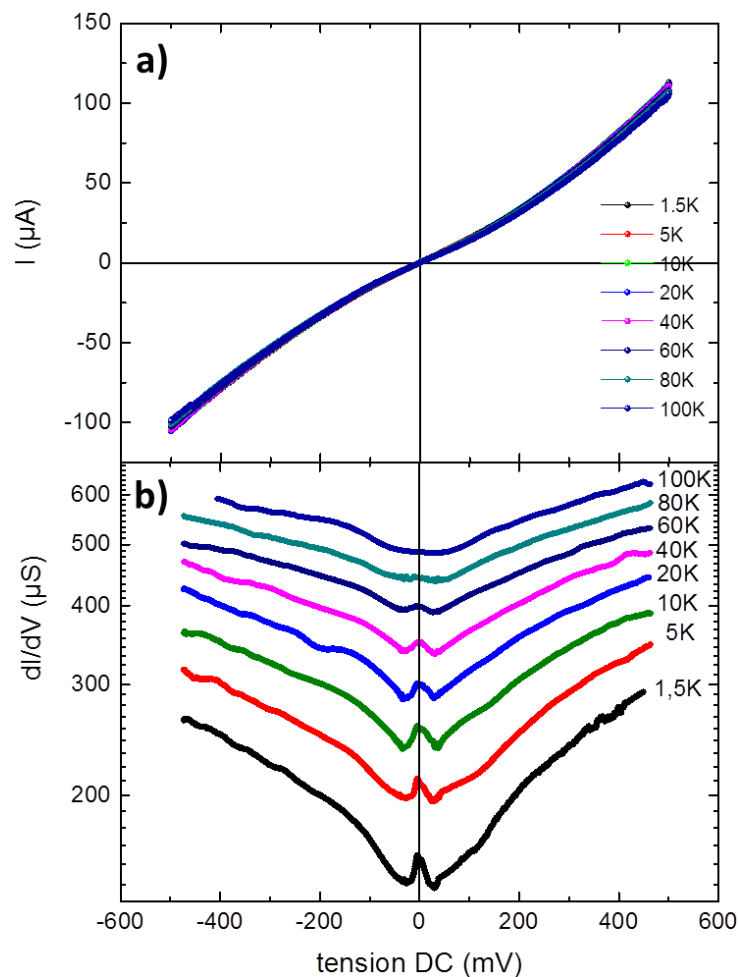


Figure 99 – a) courbes $I(V)$ en température pour une jonction verticale Co/MgO/Gr/Ni de $1\mu m^2$. Conductances associées b).

Nous avons effectué des paliers successifs de température en partant de 1,5K jusqu'à 100K. A chaque palier, nous avons mesuré plusieurs $I(V)$ et déterminé par dérivation les conductances de la jonction à température fixe. La Figure 99 récapitule les $I(V)$ mesurées sur la jonction de $1\mu m^2$ de Co (55 nm)/MgO (2,8 nm)/Gr/Ni. Le comportement en température des $I(V)$ demeure le même, présentant une non linéarité à basse tension et un produit $R.A$ qui demeure constant en température de $6,2\text{ k}\Omega.\mu m^2$, ce qui est deux ordres de grandeur inférieur au produit $R.A$ attendu pour une épaisseur de MgO de 2.8 nm (qui est de $400\text{ k}\Omega.\mu m^2$). Ceci peut s'expliquer par la forte rugosité sous-jacente du nickel qui selon l'endroit où la jonction est créée peut changer l'épaisseur de MgO traversée par les électrons lors du transport. Toutefois, le comportement constant de la résistance en température et la non-linéarité confirment le caractère tunnel du transport dans cette jonction.

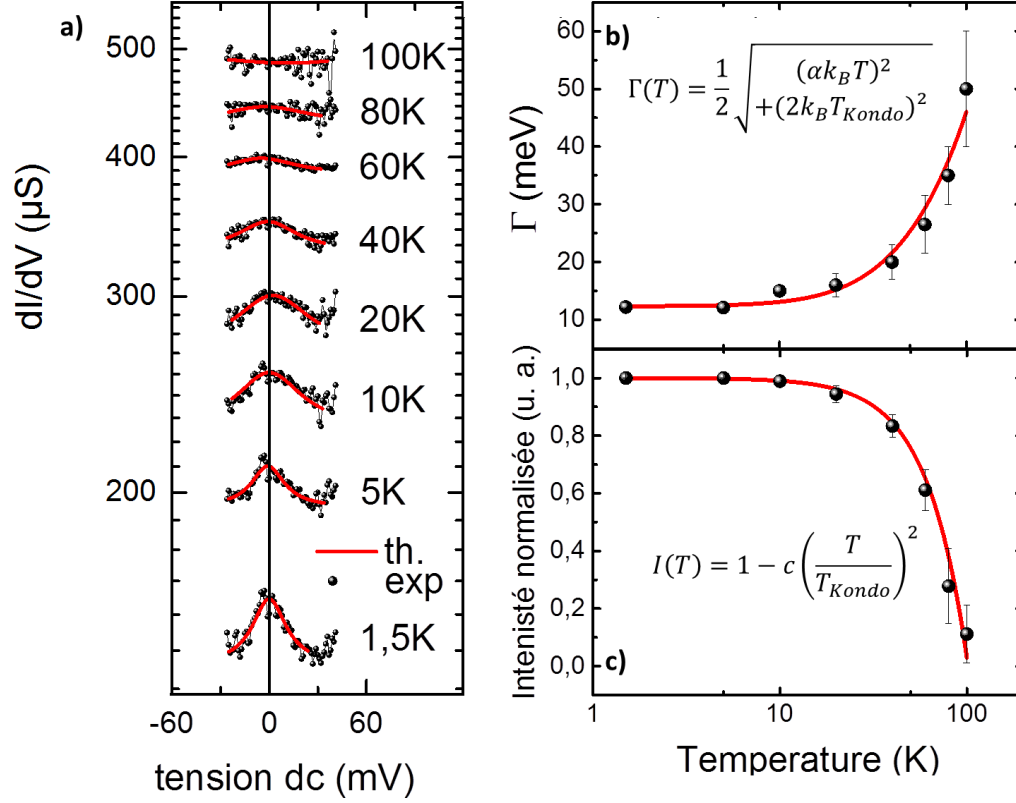


Figure 100 – a) Evolution du pic de résonance observé dans la réponse conductance-tension à différentes températures. Les points noirs représentent les données expérimentales et les courbes rouges, l'ajustement de celles-ci par une fonction de Fano. Evolution de la largeur b) et de l'intensité c) des pics en fonction de la température. Les points noirs représentent les données issues de l'ajustement des pics par la fonction de Fano et les courbes rouges, l'ajustement de $I(T)$ et $\Gamma(T)$ avec le modèle de Kondo avec α de 10,3.

A partir des $I(V)$ nous avons pu obtenir par dérivation les conductances différentielles associées comme présenté en Figure 99 b). Un pic bien défini proche de zéro, est toujours présent jusqu'à 80K. On remarque que le pic s'élargit et diminue d'intensité en température. Ce comportement est en accord avec celui d'une résonance de type Kondo. Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons ajusté le pic central de chaque conductance pour chaque température en utilisant la fonction de Fano définie précédemment. La Figure 100 a) présente l'ajustement par la fonction de Fano des anomalies à tension nulle mesurées pour l'ensemble des conductances mesurées à différentes températures (issues de la Figure 99). Les pics de résonance sont centrés autour de 0 mV pour la plus part de température sondées à l'exception des pics à 5 et 60 K qui sont centrés autour de $-0,2 \pm 0,1$ mV.

La Figure 100 b et c montre l'évolution de la largeur ainsi que de l'intensité des pics à tension nulle en fonction de la température. On remarque que l'évolution des deux caractéristiques de la résonance est en très bon accord avec le modèle de Kondo. En effet, l'ajustement de $\Gamma(T)$ permet d'obtenir une température de Kondo de 143 ± 15 K (avec un paramètre α de 10,3).

De plus les largeurs des pics obtenus sont comparables à celles observées par Lee *et al.* pour des jonctions tunnel magnétiques de taille microscopique [Lee 2007]. En fixant la température dans l'ajustement de $I(T)$ à 143 K (avec un paramètre c de 1.98), on remarque que la courbe ajustée est en bon accord avec les données issues de l'ajustement des pic par la fonction de Fano, confortant l'hypothèse qu'un phénomène lié à l'effet Kondo apparait dans cette jonction.

D'autre part, nous n'avons pas mesuré à travers cette jonction de signal de magnétorésistance. Lee *et al.* ont montré expérimentalement que le signal de *TMR* était supprimé sous la température de Kondo et rétabli pour des températures supérieures [Lee 2007]. Ceci peut expliquer pourquoi dans nous n'avons pas observé dans les mesures de signal de *TMR*.

3. Nature de l'impureté magnétique

L'effet Kondo apparait dans les jonctions tunnel lorsque qu'une impureté magnétique se forme, ou est déposée à l'interface du métal avec l'isolant. Dans notre cas, deux interfaces sont à prendre en compte, celle formée par le Co et le MgO (1) et celle formée par le graphène et le MgO (2). Dans le cas de l'interface (1), il est envisageable que le Co au contact du MgO ait formé un oxyde antiferro de CoO suite à une hydroxydation de surface du MgO [Morgan 1973]. Toutefois, ce phénomène n'a jamais été observé dans les jonctions classiques de Fe/MgO/Fe réalisées à l'Institut [Halley 2008].

Si on considère désormais l'interface (2), il est possible que le graphène présente avant le dépôt une contamination infime de nickel à l'interface Gr/MgO. Cette hypothèse est envisageable compte tenu des températures atteintes lors du procédé de croissance du graphène ($> 1000^{\circ}\text{C}$) qui auraient permis à des atomes de Ni de diffusé à travers le graphène. D'autre part, il a été récemment démontré que le graphène pouvait montrait une signature intense de ferromagnétisme local du à la présence de carbone 13 (représentant 1% du carbone terrestre) [Freitas 2014]. Enfin, il a été démontré l'apparition d'une vacance d'un atome de Magnésium au sein de la maille du MgO pouvait entrainé l'apparition locale d'un moment magnétique au niveau du défaut structurel [Martínez-Boubeta 2010; Droghetti 2010; Li 2013], ce qui dans notre cas est possible au niveau des deux interfaces.

En conclusion, l'origine exacte de cette série de pic peut être attribuée à un effet de Kondo mais dont l'origine reste encore à être clairement identifiée.

Bibliographie Annexes

- Anderson, P., *A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **2436** . 1970.[Anderson 1970]
- Anderson, P., *Localized Magnetic states in metal*. , **124** . 1961.[Anderson 1961]
- Avouris, P., Chen, Z. and Perebeinos, V., *Carbon-based electronics*. Nature nanotechnology, **2** (10), pp.605–615. 2007.[Avouris 2007]
- Beneventano, C.G. and Giacconi, P., *The quantum Hall effect in graphene samples*.[Beneventano]
- Castro Neto, a. H., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S. and Geim, a. K., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, **81** (1), pp.109–162. 2009.[Castro Neto 2009]
- Choi, D.-J., Rastei, M. V., Simon, P. and Limot, L., *Conductance-Driven Change of the Kondo Effect in a Single Cobalt Atom*. Physical Review Letters, **108** (26), p.266803. 2012.[Choi 2012]
- Droghetti, a., Pemmaraju, C.D. and Sanvito, S., *Polaronic distortion and vacancy-induced magnetism in MgO*. Physical Review B, **81** (9), p.092403. 2010.[Droghetti 2010]
- Fano, U., *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Physical Review, **124** (6). 1961.[Fano 1961]
- Faugeras, C., Berciaud, S., Leszczynski, P., Henni, Y., Nogajewski, K., Orlita, M., Taniguchi, T., Watanabe, K., Forsythe, C., Kim, P., Jalil, R., Geim, a K., Basko, D.M. and Potemski, M., *Landau Level Spectroscopy of Electron-Electron Interactions in Graphene*. , **126804** (March), pp.1–5. 2015.[Faugeras 2015]
- Freitas, J., Scopel, W. and Paz, W., *Hyperfine magnetic field in ferromagnetic graphite*. arXiv preprint arXiv: ..., pp.1–5. 2014.[Freitas 2014]
- Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering*. Physical Review B, **91** (20), p.205413. 2015.[Froehlicher 2015]
- Goldhaber-Gordon, D. and Shtrikman, H., *Kondo effect in a single-electron transistor*. Nature, **391** (January), pp.1996–1999. 1998.[Goldhaber-Gordon 1998]
- Grabert, H. and Devoret, M.H., *Single Charge Tunneling*. NATO ASI Series, **294** , p.21. 1992.[Grabert 1992]
- Haas, W. De, Boer, J. De and Berg, G. Van den, *The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures*. Physica, (233). 1934.[Haas 1934]

- Halley, D., Majjad, H., Bowen, M., Najjari, N., Henry, Y., Ulhaq-Bouillet, C., Weber, W., Bertoni, G., Verbeeck, J. and Van Tendeloo, G., *Electrical switching in Fe/Cr/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Applied Physics Letters, **92** (21), p.212115. 2008.[Halley 2008]
- Heinrich, A., Gupta, J., Lutz, C. and Eigler, D., *Single-atom spin-flip spectroscopy*. Science. 2004.[Heinrich 2004]
- Kirihara, M., Kuwamura, N., Taniguchi, K. and Hamaguchi, C., *Monte Carlo study of single - electronic devices*. Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices Mater, **328 – 330** . 1994.[Kirihara 1994]
- Knox, K.R., Wang, S., Morgante, A., Cvetko, D., Locatelli, A., Menten, T.O., Niño, M.A., Kim, P. and Osgood, R.M., *Spectromicroscopy of single and multilayer graphene supported by a weakly interacting substrate*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **78** (20), pp.2–5. 2008.[Knox 2008]
- Kondo, J., *Resistance minimum in dilute magnetic alloys*. Progress of theoretical physics, **32** (1), pp.37–49. 1964.[Kondo 1964]
- Lee, J.E., Ahn, G., Shim, J., Lee, Y.S. and Ryu, S., *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nature communications, **3** (May), p.1024. 2012.[Lee 2012]
- Lee, K.I., Joo, S.J., Lee, J.H., Rhie, K., Kim, T.-S., Lee, W.Y., Shin, K.H., Lee, B.C., LeClair, P., Lee, J.-S. and Park, J.-H., *Kondo Effect in Magnetic Tunnel Junctions*. Physical Review Letters, **98** (10), p.107202. 2007.[Lee 2007]
- Lee, S.-S.B., Park, J. and Sim, H.-S., *Macroscopic Quantum Entanglement of a Kondo Cloud at Finite Temperature*. Physical Review Letters, **114** (5), p.057203. 2015.[Lee 2015]
- Li, J., Jiang, Y., Li, Y., Yang, D., Xu, Y. and Yan, M., *Origin of room temperature ferromagnetism in MgO films*. Applied Physics Letters, **102** (7), p.072406. 2013.[Li 2013]
- Liang, W., Shores, M., Bockrath, M., Long, J. and Park, H., *Kondo resonance in a single-molecule transistor*. Nature, **417** (June), pp.725–729. 2002.[Liang 2002]
- Mahmood, A., Yang, C.-S., Dayen, J.-F., Park, S., Kamalakar, M.V., Metten, D., Berciaud, S., Lee, J.-O. and Doudin, B., *Room temperature dry processing of patterned CVD graphene devices*. Carbon, **86** , pp.256–263. 2015.[Mahmood 2015]
- Martínez-Boubeta, C., Beltrán, J.I., Balcells, L., Konstantinović, Z., Valencia, S., Schmitz, D., Arbiol, J., Estrade, S., Cornil, J. and Martínez, B., *Ferromagnetism in transparent thin films of MgO*. Physical Review B, **82** (2), p.024405. 2010.[Martínez-Boubeta 2010]
- Meissner, W. and Voigt, B., *Messungen mit hilfe von üssigem helium XI widerstand der reinen metalle in tiefen temperaturen*. Annalen der Physik, **7:761** . 1930.[Meissner 1930]
- Metten, D., Froehlicher, G. and Berciaud, S., *Doping- and interference-free measurement of I2D/IG in suspended monolayer graphene blisters*. physica status solidi (b), p.n/a–n/a. 2015.[Metten 2015]

- Miyamachi, T., Gruber, M., Davesne, V., Bowen, M., Boukari, S., Joly, L., Scheurer, F., Rogez, G., Yamada, T.K., Ohresser, P., Beaurepaire, E. and Wulfskel, W., *Robust spin crossover and memristance across a single molecule*. Nature communications, **3** (May), p.938. 2012.[Miyamachi 2012]
- Mohr, P., Taylor, B. and Newell, D., *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2010a*. ... Physical and Chemical Reference 2012.[Mohr 2012]
- Morgan, F.D. and JOSH, S.J., *Antiferromagnetic Properties of NiO and CoO*. Physica Status Solidi (B), **803** (I). 1973.[Morgan 1973]
- Nagaoka, K., Jamneala, T., Grobis, M. and Crommie, M., *Temperature dependence of a single Kondo impurity*. Physical review letters, **88** (7), p.077205. 2002.[Nagaoka 2002]
- Novoselov, K.S., Geim, a K., Morozov, S. V, Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I. V, Dubonos, S. V and Firsov, a a, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, **438** (7065), pp.197–200. 2005.[Novoselov 2005]
- Plihal, M. and Gadzuk, J., *Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances: Nonmagnetic and Kondo impurities*. Physical Review B. 2001.[Plihal 2001]
- Sarma, S. Das, Adam, S., Hwang, E.H. and Rossi, E., *Electronic transport in two dimensional graphene*. , p.69. 2010.[Sarma 2010]
- Shen, T., Gu, J., Xu, M. and Wu, Y., *Observation of quantum-Hall effect in gated epitaxial graphene grown on SiC (0001)*. Applied Physics ..., **95** (17), p.172105. 2009.[Shen 2009]
- Shen, T., Wu, W., Yu, Q., Richter, C. a., Elmquist, R., Newell, D. and Chen, Y.P., *Quantum Hall effect on centimeter scale chemical vapor deposited graphene films*. Applied Physics Letters, **99** (23), p.232110. 2011.[Shen 2011]
- Ternes, M., Heinrich, A.J. and Schneider, W.-D., *Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms*. Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal, **21** (5), p.053001. 2009.[Ternes 2009]
- Wallace, P., *The band theory of graphite*. Physical Review, **329** . 1947.[Wallace 1947]
- Wu, X., Hu, Y., Ruan, M., Madiomanana, N.K., Hankinson, J., Sprinkle, M., Berger, C. and De Heer, W.A., *Half integer quantum Hall effect in high mobility single layer epitaxial graphene*. Applied Physics Letters, **95** (22), p.223108. 2009.[Wu 2009]
- Zhang, Y., Kahle, S., Herden, T., Stroh, C., Mayor, M., Schlickum, U., Ternes, M., Wahl, P. and Kern, K., *Temperature and magnetic field dependence of a Kondo system in the weak coupling regime*. Nature communications, **4** , p.2110. 2013.[Zhang 2013]

Communications

Liste des interventions orales lors de conférences internationales et séminaires internes

Epitaxy of MgO magnetic tunnel barrier on epitaxial SiC graphene, [Florian Godel](#), Emmanuelle Pichonat, Dominique Vignaud, Bernard Doudin, Yves Henry, Jean-François Dayen et David Halley

- ❖ (20 min) présentation à mi-parcours, à l'IPCMS, le 1^{er} juillet 2014.

Voltage-controlled inversion of tunnel magnetoresistance in epitaxial spin valve based on graphene, [Florian Godel](#), Venkata Kamalakar, Bernard Doudin, Yves Henry, David Halley et Jean-François Dayen

- ❖ (15 min) à la International Conference on Magnetism à Barcelone, du 5 au 10 juillet 2015.
- ❖ (15 min) au congrès général de la SFP à Strasbourg, du 24 au 28 août 2015.

Liste des présentations posters lors de conférences internationales et séminaires internes

Epitaxy of MgO magnetic tunnel barrier on epitaxial SiC graphene, [Florian Godel](#), Emmanuelle Pichonat, Dominique Vignaud, Bernard Doudin, Yves Henry, Jean-François Dayen et David Halley

- ❖ colloque Louis Néel, XV^{ème} édition, du 19 au 22 mars 2013, organisé à Tours.
- ❖ conférence SUPERIOR du 26 au 28 juin 2013, organisée à Strasbourg.
- ❖ journée IPCMS/Institut Néel organisée à Strasbourg du 3 au 4 septembre 2013.

❖ école d'hiver organisée à l'IPCMS dans le cadre de la collaboration entre l'IPCMS et l'école coréenne d'EWHA, du 27 au 31 janvier 2014.

❖ école d'hiver organisée par l'Université Franco-Allemande, du 17 au 20 février 2014 à Baden-Baden.

Voltage-controlled inversion of tunnel magnetoresistance in epitaxial spin valve based on graphene,
Florian Godel, Venkata Kamalakar, Bernard Doudin, Yves Henry, David Halley et Jean-François Dayen

❖ école d'été du GDR-I sur le graphène et les nanotubes de carbone, à Cargèse, du 7 au 19 avril 2014.

❖ congrès annuel du GDR-I sur le graphène et les nanotubes de carbone, à Strasbourg, du 21 au 24 septembre 2014.

Liste des publications dans des journaux scientifiques

❖ publication dans le journal *ACS Photonic* des résultats d'avant la thèse concernant l'émission UV de puits quantique filaires d'InAlN/GaN.
M-Plane GaN/InAlN Multiple Quantum Wells in Core-Shell Wire Structure for UV Emission
C. Durand *et al.* ACS Photonics 1, 1 (2013)

❖ publication dans le journal *Nanotechnology* des résultats concernant la croissance cristalline du MgO sur du graphène épitaxié.
Epitaxy of MgO magnetic tunnel barrier on epitaxial SiC graphene
F. Godel *et al.* Nanotechnology 24, 475708 (2013)

❖ publication dans le journal *Applied Physics Letters* des résultats concernant le transport vertical dépendant en spin dans des jonctions tunnel magnétiques à base de graphène.
Voltage-controlled inversion of tunnel magnetoresistance in epitaxial spin valve based on graphene
F. Godel *et al.* APL 105, 152407 (2014)

❖ publication dans le journal *Physical Review B* des résultats concernant le control de l'anisotropie des amas d'oxyde de chrome magnétique par un champ électrique.
Controlling the magnetic anisotropy in epitaxial Cr2O3 clusters by an electric field
D. Halley *et al.* PRB 91, 214408 (2015)

