

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

Doctorat

Physique de la matière condensée

Adrien Allard

**Étude *ab-initio* des phonons du graphène sur substrats
métalliques**

Thèse dirigée par **Ludger Wirtz**

Soutenue le 8 Décembre 2011

Jury :

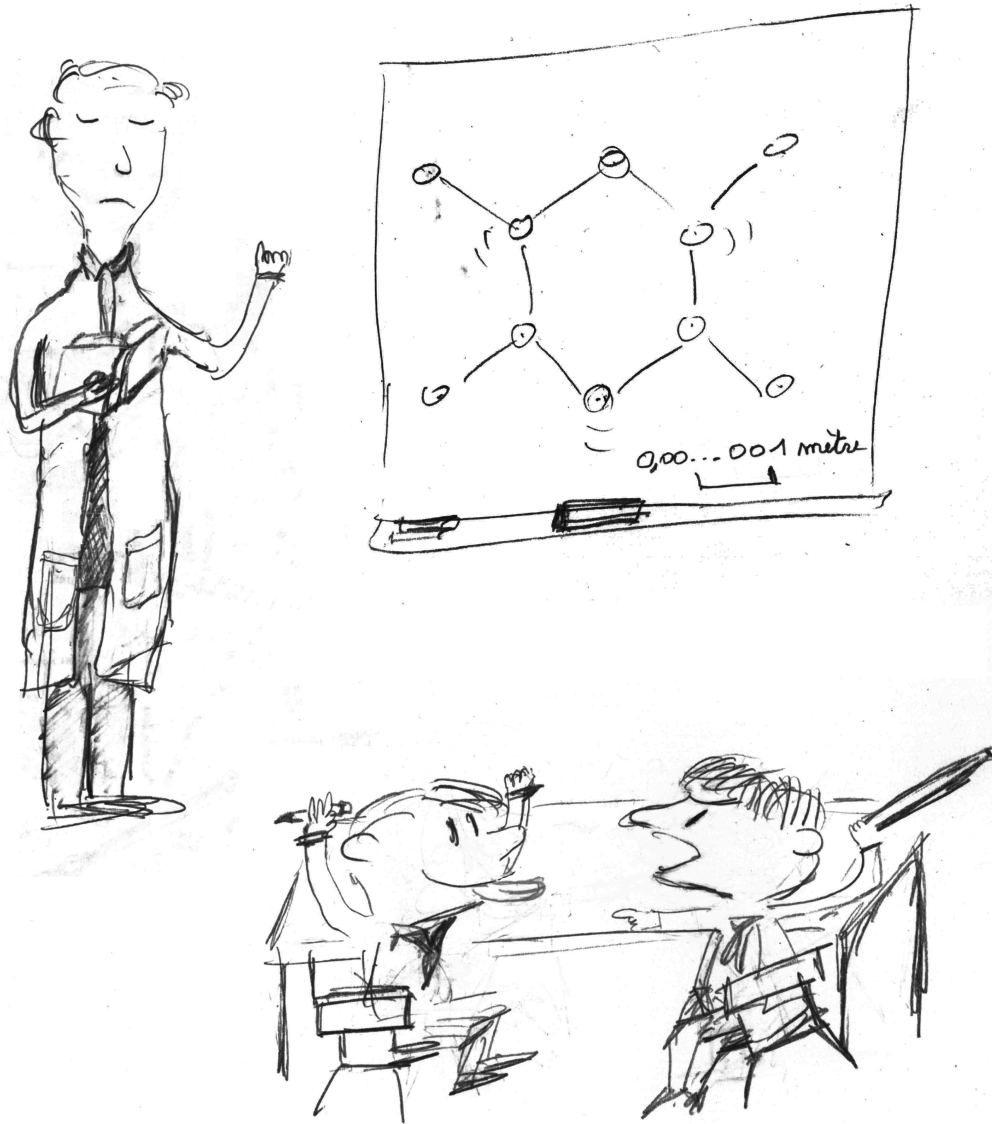
Philippe Lambin, Professeur à l'université de Namur (FUNDP)

Laurence Magaud, Directeur de Recherche CNRS, Néel, Grenoble

Matteo Calandra, Directeur de Recherche CNRS, IMPMC, Paris

Evelyne Lampin, Chargée de Recherche CNRS, IEMN, Lille

Étude *Ab-initio* des phonons du graphène sur substrats métalliques



Adrien Allard

Étude *ab-initio* des phonons du graphène sur substrats métalliques

Un mémoire soumis pour l'obtention
du grade de *Docteur*
à l'université de Lille 1



Adrien Allard

Sous la direction de
Ludger Wirtz

Décembre 2011

Résumé de la thèse

Les films de graphène sur substrat isolant ont beaucoup de potentiel pour la réalisation de composants électroniques tels que les transistors très hautes fréquences, les électrodes pliables ou les écrans tactiles. La synthèse du graphène reste une étape problématique mais une poussée récente a été réalisée au niveau du dépôt de vapeur chimique sur les métaux depuis que l'on sait qu'il est possible de retirer sans le dénaturer le graphène de son support métallique. Cette étape de transfert appelle à l'étude de la force d'interaction qui a lieu entre graphène et métal ; plus précisément, on aimerait savoir si une chimisorption apparaît. L'influence de cette liaison graphène-métal sur la structure électronique a déjà été largement étudiée et nous proposons plutôt ici de nous pencher sur la dispersion des phonons. Celle du graphène isolé est d'ailleurs remarquable pour les deux grandes anomalies de Kohn (KA) qu'elle présente sur sa branche de plus haute fréquence aux points de haute symétrie Γ et K . La pente de la dispersion autour de ces KA est une mesure directe¹ du couplage électron-phonon (EPC) entre ces modes de phonons et les électrons des points de Dirac². Nous avons montré que cet EPC, qui a par exemple beaucoup d'influence sur la mobilité électronique ou sur le processus de résonance Raman, est fortement altéré suite à l'interaction avec certains substrats métalliques. Lors de notre étude *ab-initio* du graphène sur nickel(111), nous avons en effet observé une disparition complète des anomalies de Kohn. Ceci est dû à la forte hybridation entre les bandes π du graphène et les bandes d du nickel qui supprime le croisement linéaire des bandes π et vient donc modifier largement la surface de Fermi. En plus de la levée des KA, nous avons montré que 3 autres effets apparaissent suite à la chimisorption du graphène sur un substrat métallique : (i) un abaissement des modes LO et LA autour de Γ d'environ 100 cm^{-1} causé par une extension de la maille (environ 1.48 %, pour s'accorder à la maille du substrat) (ii) un abaissement de toute la branche ZO d'environ 160 cm^{-1} (iii) une levée de la dégénérescence entre les modes ZO et ZA en K . La spectroscopie Raman et la diffraction électronique à basse énergie sont des moyens efficaces et courants pour caractériser le graphène sur les substrats métalliques. Nos résultats montrent comment tirer de ces mesures davantage d'informations concernant le caractère physisorbé ou chimisorbé du graphène sur le métal.

1. (Piscanec *et al.*, 2004)

2. bandes π , points K ou K'

Abstract of the dissertation

Graphene films on insulating substrates have great potential for realization of high-speed electronic devices, transparent electrodes or low-cost flexible touch screens. The fabrication of high quality large-area graphene films is one of the biggest problem. Recently, the synthesis by chemical vapor deposition of hydrocarbons on a metallic substrate has shown promising results. Espacially because one is now able to remove the graphene layer from it's initial substrate then to transfer it without major flaws, to an insulating substrate. To manage as well as possible this transfer process which can be done via chemical or mechanical methods, it is important to know the interaction strength between the graphene layer and the metallic substrate, that is, one has to distinguish between physisorption and possible chemisorption of graphene. The influence of the graphene-metal interaction on the electronic structure of graphene has already been studied a lot. We propose in this thesis to calculate *the phonon dispersion of an adsorbed graphene*. The phonon dispersion of graphene is known to display two strong Kohn Anomalies (kinks) in the highest optical branch (HOB) at the high-symmetry points Γ and \mathbf{K}^3 . The phonon slope around the Kohn anomalies is related to the electron-phonon-coupling (EPC) with the graphene π bands. We show that this EPC, which has strong impact, for example, on Raman scattering and electron transport, can be strongly modified due to interaction with a metallic substrate. For graphene grown on a Ni(111) surface, our *ab initio* calculations show a total suppression of the Kohn anomaly; the HOB around Γ and \mathbf{K} becomes completely flat. This is due to the strong hybridization of the graphene π -bands with the nickel d -bands that lifts the linear crossing of the π bands at \mathbf{K} . Moreover, our calculations demonstrate that three other important effects occur : (i) a softening of the in-plane optical modes (LO and LA) around Γ by about 100 cm^{-1} due to the lattice expansion by 1.48%, (ii) a softening of the out-of-plane optical (ZO) branch by about 160 cm^{-1} , and (iii) a lifting of the degeneracy between the out-of-plane optic and acoustic (ZO and ZA) modes at \mathbf{K} . Raman spectroscopy and low-energy electron diffraction are quick and reliable methods to characterize graphene on metallic substrates. Our results show how to obtain additional information, by means of vibrational and photoemission spectroscopy, on the chemisorption or physisorption of graphene layers on metal surfaces.

3. (Piscanec *et al.*, 2004)

Remerciements

Mon choix pour une thèse en Physique à l'issu de mes études d'ingénieur à l'ISEN⁴ tient certainement de la façon dont les enseignants physiciens de cette école ont su me parler de science avec passion. Parmi eux, Ludger était sans doute l'un des plus pédagogues et des plus accueillants. Je fus honoré qu'il m'acceptât en temps que stagiaire de Master, il y a maintenant 4 ans, et mon admiration s'est régulièrement renouvelée depuis. Mon mentor m'a fait confiance, m'a confié un sujet très porteur, et m'a offert une introduction de grande qualité au monde de la recherche, que cela soit par les nombreux enseignements particuliers qu'il m'a dispensé avec patience, les physiciens de renom auxquels il m'a présenté, ou encore tous les moyens qu'il a mis à ma disposition pour me permettre la meilleure réalisation de mes travaux de théoricien (machines de calcul, séminaires à l'étranger etc.) Le profond respect que j'ai acquis pour lui m'a poussé à faire mon travail avec le plus grand sérieux. J'ai aussi eu la chance d'être son premier doctorant. Ce jeune chercheur a en effet grimpé de nombreux échelons durant ces quatre années. Il est aujourd'hui reconnu, et nettement plus occupé (même s'il a sû garder sa modestie et son accessibilité). Je doute qu'il serait encore prêt à prendre en thèse un ingénieur ISEN fraîchement diplômé, c'est-à-dire ne possédant que quelques bases de Physique des Solides.

Avec notamment l'obtention de son HDR⁵ en 2008, Ludger a pu encadrer davantage de doctorants et de post-doctorants. Ce fut une heureuse chose pour moi car il n'y avait pour ainsi dire aucun autre jeune⁶ qui travaillait sur les mêmes problématiques que moi au laboratoire jusqu'alors. Je tiens surtout à remercier l'un de ces post-doctorants, Alejandro, qui m'a forcé à réviser mon opinions des espagnols (ou en tout cas de quelques-uns !). Il est remarquable pour son humour omniprésent et sa grande culture, qui font qu'il est finalement fort difficile de s'ennuyer avec lui. Ses points de vue culturels, politiques et religieux m'ont amené à de nombreuses discussions passionnantes avec lui. Il m'a lui aussi beaucoup appris. Je le remercie enfin pour ses nombreux conseils, toujours avisés⁷.

J'ai beaucoup apprécié aussi la sympathie de Pawel Koblinski, Professeur⁸ visiteur à l'IEMN lors de mon stage de Master. J'ai écouté, et parfois même noté, avec beaucoup d'attention ses récits sur le monde de la recherche aux États-Unis.

J'en profite ici pour remercier les thésards viennois⁹ Julio Chacón et Paul Tiwald, avec qui j'ai eu le plaisir de discuter d'égal à égal sur des sujets de Physique théorique. Ils m'ont donné une belle image, de portée mondiale, du doctorat et de l'université.

J'ai apprécié écouter et discuter avec les chercheurs permanents du groupe Physique au laboratoire, Christophe Delerue, Didier Stievenart et Renaud Leturcq, sur la Physique ou la Politique. Ils m'ont offert leurs points de vue sur les carrières professionnelles au CNRS¹⁰.

Lors de cette thèse j'ai profité de la compagnie d'Augustin Paty et de Justin Habinshuti

4. Institut Supérieur de l'Électronique et du Numérique

5. Habilitation à Diriger la Recherche

6. âge < (30 ans)

7. La série TV *The Wire*, par exemple.

8. Rensselaer Polytechnic Institute, États-Unis

9. Vienne, Autriche, Technische Universität Wien

10. Centre National de la Recherche Scientifique

dans mon bureau. Ils ont apporté une contribution indéniable à la bonne ambiance et leur départ s'est fait sentir. Je remercie Yannick Douvry pour sa connaissance fractale des mathématiques et son expertise en programmation (tous les langages, toutes les plate-formes, trucs utiles et (surtout) inutiles). Ainsi que Charles Sion pour sa culture générale légendaire (on en parle parfois dans son dos) et sa connaissance approfondie des démarches administratives. J'ai apprécié les conseils de geek de Yannick Lambert sur toutes les nouvelles technologies du moment. Je suis reconnaissant envers Thomas Sciarino pour son soutien spirituel sur la fin de ma thèse. Je voudrais aussi dire un grand merci à Raphaël et Delphine Deroubaix pour m'avoir hébergé plus de 2 mois et sans conditions lorsque je n'étais plus financé par mon contrat. J'ai enfin beaucoup aimé le restaurant du CNRS, qui m'a permis de manger du saumon et de l'agneau pour un tarif moins élevé que le restaurant universitaire, ainsi que mes baskets, qui en ont pris plein la figure pour que, moi, je puisse me vider la tête.

En dernier lieu, je remercie beaucoup Laurence Magaud et Philippe Lambin, qui me font l'honneur d'être mes rapporteurs. Cela signifie que ces chercheurs expérimentés, dont l'emploi du temps est donc forcément chargé, ont pris de leurs temps pour corriger ce mémoire de thèse et pour venir à ma soutenance.

À tous, je leur dit merci pour avoir contribué à aussi faire de cette thèse une expérience humaine.

Table des matières

Résumé de la thèse	v
Abstract of the dissertation	vii
Remerciements	ix
Introduction	xiii
1 Le graphène	1
1.1 Découverte	2
1.2 Géométrie	4
1.3 Caractérisation	6
1.4 Propriétés	6
1.4.1 Électroniques	6
1.4.2 Optiques	9
1.4.3 Mécaniques	9
1.5 Applications	11
1.6 Techniques de synthèse	13
1.6.1 Exfoliation mécanique	14
1.6.2 Méthodes chimiques en solution	15
1.6.3 Graphitisation sur SiC	15
1.6.4 Catalyse de surface sur les métaux	16
1.6.4.1 Procédé	17
1.6.4.2 Problème de la force d'interaction	20
2 Phonons du graphène isolé	25
2.1 Introduction aux phonons	26
2.1.1 Dynamique des atomes	26
2.1.2 Chaîne linéaire monoatomique	26
2.1.3 Chaîne linéaire diatomique	29
2.1.4 Matrice dynamique dans un cristal à 3 dimensions	31
2.2 La dispersion des phonons du graphène isolé	33
2.2.1 Présentation	33
2.2.2 Méthodes de calcul	35
2.2.3 Méthodes expérimentales	35
2.3 Anomalies de Kohn	36
2.3.1 Phonons dans les métaux	36
2.3.2 Modèle d'écrantage de Lindhard	39
2.3.2.1 Formulation	39
2.3.2.2 Écrantage statique	41
2.3.2.3 Singularités dans l'écrantage	42
2.3.3 Dispersion des phonons du graphène isolé	43

2.3.4	Couplage électron-phonon	44
2.4	Anomalies de Kohn et spectroscopie Raman	45
2.4.1	Principes de la spectroscopie Raman	45
2.4.2	Diffusion de premier et de second ordre dans le graphène	47
2.4.3	Mesures sur le graphène	48
3	Méthodes de calcul	51
3.1	Modèle de constantes de forces	52
3.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	56
3.2.1	Introduction à la fonctionnelle de la densité	56
3.2.2	Théorèmes d'Hohenberg-Kohn	58
3.2.3	Interactions électron-électron	59
3.2.3.1	Échange et corrélation	59
3.2.3.2	Équations de Kohn-Sham	60
3.2.3.3	Approximation de la densité locale	62
3.2.4	Périodicité	63
3.2.4.1	Théorème de Bloch	63
3.2.4.2	Échantillonnage des points k	64
3.2.4.3	Base d'ondes planes	65
3.2.4.4	Équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes	66
3.2.4.5	Systèmes non-périodiques	66
3.2.5	Interactions électron-ion	68
3.3	<i>Frozen-Phonons</i> et supermailles	69
3.4	Théorie des perturbations en DFT	70
4	Résultats	73
4.1	Choix du potentiel d'échange-corrélation	73
4.2	Paramètres du calcul DFT-LDA	75
4.3	Géométrie du système graphène@nickel	75
4.4	Géométrie des autres systèmes	77
4.5	Phonons du graphène@nickel(111)	79
4.5.1	Effets mécaniques	79
4.5.2	Disparition des anomalies de Kohn	83
4.5.3	Lien entre l'hybridation $\pi-d$ et les anomalies de Kohn	84
4.6	Autres systèmes graphène@métal	86
4.6.1	Dispersion des phonons	86
4.6.2	Hybridation contrainte dans le graphène@cuivre	89
4.7	Interprétation des expériences	92
	Conclusions	97

Introduction

En 2010, le graphène fit l'objet du prix Nobel de Physique. Cette feuille unique de graphite, relativement simple sur le plan conceptuel, fit déjà l'objet d'études théoriques dès 1947 (Wallace, 1947). Les calculs lui prédirent par la suite un transport électronique remarquable, dû au croisement linéaire des bandes électroniques π et π^* de ce matériau (DiVincenzo et Mele, 1984). Le graphène restait cependant un objet théorique. On le jugeait instable à l'état isolé, en croyant par exemple qu'il s'enroulerait spontanément sous forme de nanotubes ou de fullerènes. Et ce ne fut qu'en 2004 qu'Andre Geim et Konstantin Novoselov publièrent une méthode pour la synthèse du graphène, ainsi qu'un transistor, à base de ce dernier, démontrant les propriétés électroniques exceptionnelles qu'on avait prédit de ce matériau planaire (notamment le transport quasi-balistique des électrons dans le graphène à température ambiante (Novoselov *et al.*, 2004)). Ils ont montré qu'il était possible d'obtenir simplement du graphène à l'aide d'un morceau de graphite et d'un ruban adhésif. C'est avec l'impulsion de cette découverte qu'un effort de recherche d'envergure mondiale s'est mis en place pour imaginer et mettre au point des applications électroniques ou mécaniques possibles basées sur ce matériau, et pour parvenir à synthétiser du graphène de bonne qualité en grande quantité. En terme d'applications électroniques, de nombreux efforts ont été réalisés pour mettre au point des transistors à effet de champ basés sur du graphène (Li *et al.*, 2009a). On espère trouver là un successeur au silicium, matériau indétrôné depuis les débuts de la microélectronique il y a une cinquantaine d'années, et qui montre aujourd'hui des limites que la science ne parvient plus à repousser. Mais malgré les excellentes performances de ces transistors au graphène fabriqués à l'unité en laboratoire, le chemin à parcourir est encore énorme pour rejoindre les processeurs actuels, qui sont bon marché et qui intègrent près d'un milliard de transistors... Une autre application plus accessible est de s'en servir pour réaliser une électrode transparente de grande souplesse pour la réalisation d'écrans tactiles flexibles (Bae *et al.*, 2010). Toutes ces applications ramènent bien sûr à la problématique de la synthèse du graphène. D'autres méthodes de fabrication ont été investies depuis la découverte de 2004, car la méthode initiale par *exfoliation* était condamnée à rester une méthode de laboratoire difficilement reproductible. Cependant, les équipes de recherche se sont régulièrement heurtées aux problèmes d'obtenir des couches uniques de graphène sans défaut excessif. La voie la plus investiguée fut d'abord de faire croître le graphène sur carbure de silicium (SiC). La technique consistait à faire chauffer le substrat et à laisser le silicium s'évaporer. Du graphène se formait alors en surface. Mais tout récemment s'est démarquée une voie alternative. Il s'agit de la synthèse sur substrats métalliques à partir d'hydrocarbures (Bae *et al.*, 2010). Dans cette technique, la vapeur d'hydrocarbures se dépose à la surface et les atomes d'hydrogène se désagrègent, ne laissant que les atomes carbone sur le métal. Cette technique était déjà connue depuis deux décennies, mais son intérêt fut vivement relancé lorsqu'on apprit que l'on pouvait retirer le graphène de son substrat sans le dénaturer. Ainsi, il peut être transféré sur un substrat isolant et servir pour la mise au point de dispositifs, en se rappelant qu'il n'est pas possible de créer un dispositif si le graphène reste sur le métal, et ce pour la simple raison que tous les électrons transitent alors à travers le métal plutôt que par le graphène. On note ici que la technique de croissance sur SiC avait ceci de pratique que le graphène était

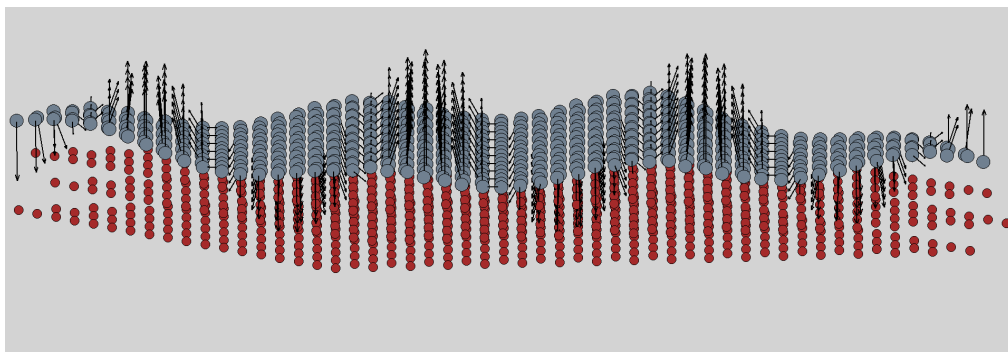


FIGURE 1 – Illustration d'un mode de phonons hors-plan (les atomes de carbone vibrent dans une direction orthogonale à la surface). Le graphène est représenté en bleu, et le substrat métallique, ici constitué de 3 couches de nickel(111), est en rouge. Les flèches indiquent la direction et la vitesse de déplacement à un instant donné (on peut voir que l'onde de vibration se propage vers la droite). L'interaction qu'il y a entre le graphène et le substrat affecte sensiblement la fréquence de cette onde de vibration. Un peu comme le serait la fréquence d'oscillation d'une masse au bout d'un ressort si la constante de raideur de ce dernier était modifiée.

directement sur un substrat isolant.

En tout cas, le transfert pose la problématique de mieux comprendre et de mieux mesurer la force de l'interaction qu'il y a entre graphène et substrat métallique. S'il ne s'agit que d'une physisorption et qu'une grande distance sépare le graphène du métal, comme dans le cas du cuivre, alors il sera peut-être possible de décoller le graphène par des procédés mécaniques, un peu à la manière de la méthode par exfoliation. On distingue par contre d'autres métaux comme le cobalt ou le nickel où les expériences montrent une forte hybridation entre les bandes π du graphène et les bandes d du métal, ce qui provoque la chimisorption du graphène sur la surface. Dans ce cas de forte interaction, il deviendra indispensable d'utiliser une gravure chimique pour séparer le graphène du substrat. Jusqu'à aujourd'hui, seule cette voie chimique est réalisée avec succès. Mais l'étude de l'interaction a aussi d'autres enjeux, notamment parce qu'elle influence la qualité de la synthèse du graphène. Si le graphène est fortement adsorbé il sera en effet contraint de suivre toutes les aspérités de la surface métallique. Un autre enjeu serait enfin d'étudier la qualité du contact entre graphène et métal dans le cadre d'électrodes appliquées sur un dispositif au graphène. Le graphène a déjà été synthétisé et étudié sur de nombreux substrats, tels que le platine, l'iridium, le ruthénium, le palladium, le nickel, le cobalt et le cuivre. Deux groupes d'interaction se distinguent. Le platine, l'iridium et le cuivre présentent une physisorption du graphène et de grandes distances métal-graphène. Le nickel, le cobalt, le palladium et le ruthénium présentent de leur côté une chimisorption du graphène. L'étude de la structure électronique de ces systèmes, qui a déjà été réalisée autant de manière expérimentale que théorique, confirme la nette séparation entre ces deux groupes, et remarque que la structure est nettement perturbée lorsqu'il y a chimisorption et qu'elle conserve ses propriétés lorsqu'il y a physisorption. La présentation des propriétés du graphène et les problématiques de la synthèse, du transfert et de l'interaction graphène-métal, sont abordées dans le **chapitre premier**.

Un *phonon* est une onde de vibration dans le réseau cristallin telle que représentée sur la figure 1. Dans cette Thèse, nous proposons de nous pencher sur la dispersion des phonons du graphène sur substrat métallique. Il s'avère en effet que cette dernière contient de nombreuses informations sur l'interaction graphène-métal et qu'elle est pourtant assez peu étudiée théoriquement. Il existe néanmoins de nombreuses mesures disponibles. [Shikin](#)

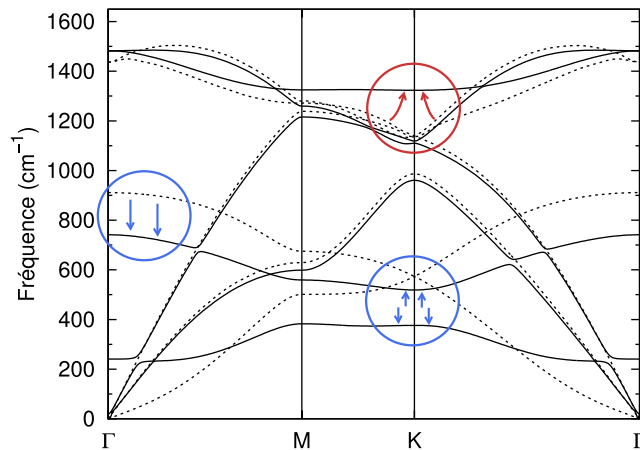


FIGURE 2 – Pour observer l’influence de la liaison graphène-métal, la dispersion des phonons du graphène isolé (lignes pointillées) est ici superposée à celle du graphène chimisorbé sur nickel (lignes continues). Nous interprétons les désaccords entourés en bleu comme étant d’origine mécanique. La disparition de l’anomalie de Kohn, encerclée en rouge, est quant à elle d’origine électronique. Ces calculs sont réalisés avec la DFT-LDA grâce au code ABINIT.

et al. (1999) avaient par exemple très tôt remarqué que la dispersion du graphène sur substrat de nickel différait sensiblement de celle du graphène isolé (*i.e.* du graphite). Nous verrons qu’il est tout à fait possible avec la théorie, en rajoutant un substrat de nickel dans le modèle, de reproduire l’intégralité de ces changements ; ce qui confirme du même coup que ces modifications sont bien imputables à l’interaction graphène-métal et non pas à de quelconques défauts de structure ou effets parasites. L’approche théorique nous permet, par ailleurs et surtout, de comprendre *l’origine* de ces modifications. Certaines, telle que la disparition des anomalies de Kohn, s’avèrent particulièrement intéressantes à approfondir étant donné leur lien avec le *couplage électron-phonon*. Nous donnerons, au cours du **second chapitre**, une introduction aux phonons puis une description de la dispersion des phonons du graphène. Les anomalies de Kohn y seront aussi détaillées.

En ce qui concerne nos méthodes de calcul, présentées **chapitre 3**, elles sont basées sur des théories dites *Ab initio*, ainsi nommées car elles partent des premiers principes et n’intègrent aucun paramètre. Plus précisément, nous avons employé la DFT pour calculer les structures électroniques et la DFPT pour la dispersion des phonons (Density Functional (Perturbation) Theory).

Les dispersions de phonons que nous avons obtenues avec ces méthodes ressemblent à celles présentées figure 2. Pour le graphène sur nickel, nous observons la disparition des anomalies de Kohn suite à l’altération du croisement linéaire des bandes π du graphène. Les modes de vibrations hors-plan sont aussi fortement modifiés, en accord avec les expérience. Pour nos calculs sur le cuivre, ces effets sont nettement atténués. La discussion de ces résultats et leurs interprétations sont données **chapitre 4**.

Chapitre 1

Le graphène

Suite au nanotube de carbone qui avait fait grand bruit il y a 10 ans, le graphène est la nouvelle lubie¹ de la communauté scientifique. Cette dernière lui voue de nombreux superlatifs. « Matériau le plus fin de l'univers et le plus résistant jamais mesuré », « Supporte des densités de courant un million de fois supérieures au cuivre » (Geim, 2009). La firme Samsung voit même déjà le graphène comme le matériau du futur². Pourtant il ne s'agit pas d'un matériau étrange caché à des kilomètres de profondeur. Ce n'est qu'une simple feuille d'atomes de carbone... Il est vrai que certains journalistes en font peut être un peu beaucoup dans la valorisation du graphène. Néanmoins, nous allons voir que sa géométrie planaire lui confère des propriétés vraiment étonnantes.

La fabrication du graphène demeure encore aujourd'hui une étape difficile et il est nécessaire de disposer d'un maximum d'outils³ pour vérifier la qualité du graphène réalisé. Cette thèse apporte des résultats théoriques permettant de mieux interpréter les résultats de ces outils (grâce notamment aux phonons que nous verrons dans le chapitre suivant). Ce premier chapitre introduira le graphène en général et sa fabrication.

Cheminement du chapitre Nous commencerons par présenter la géométrie du graphène et son réseau réciproque, **puis** nous ferons un rapide point sur les techniques de caractérisation. Il est en effet nécessaire de sensibiliser le lecteur sur la portée des moyens expérimentaux disponibles et sur la façon dont ils ont permis l'essor du graphène. **Nous passerons** alors en revue les propriétés remarquables du graphène, quantiques, électroniques, mécaniques et optiques. **Nous donnerons** un panorama des applications envisagées grâce à ces propriétés très particulières, en commençant par les idées les plus improbables pour terminer sur celles les plus réalistes. **La dernière** et la plus importante des parties traitera de la synthèse du graphène. Les différentes techniques seront abordées, **notamment** la synthèse sur substrats métalliques. **Cette synthèse** demande ensuite le transfert du graphène sur un substrat isolant et pose donc entre autres la problématique de la force d'interaction graphène-métal. Même si de récents résultats parviennent à isoler le graphène grâce à une gravure chimique en faisant fi de cette force d'interaction, l'idée de décoller le graphène de manière mécanique n'est pas complètement écartée et suscite encore beaucoup d'efforts de recherche sur la compréhension de l'interaction graphène-métal. Nous exposerons aussi les autres enjeux de cette interaction. **Nous verrons** enfin des éléments de réponse à cette problématique comme par exemple les observations faites sur la structure électronique. Nous donnerons aussi des informations sur la force d'interaction graphène-métal pour les principaux métaux (cuivre, nickel, cobalt, ruthénium etc.)

1. Idée extravagante, déraisonnable ou capricieuse, généralement soudaine et passagère (Dictionnaire TLFi-CNRS).

2. <http://samsungsoftware.videobottle.com/future-applications-of-graphene>

3. Par exemple la spectroscopie Raman.

1.1 Découverte

Le mot carbone vient du latin *carbo*, qui désigne le charbon de bois. L'utilisation de ce charbon remonte aux temps de la préhistoire. Cet élément fut aussi utilisé dans l'Antiquité dans le processus de *cémentation* qui consiste à incorporer du carbone dans le fer pour le transformer en acier et donc augmenter sa dureté⁴. Le carbone se présente sous différentes formes dans la nature. Le diamant, le graphite et le carbone amorphe se retrouvent dans de nombreux textes de l'Histoire. Cependant, le fait qu'ils soient différentes formes d'un seul et même élément ne fut remarqué qu'à la toute fin du XVIII^{ème} siècle. Sans doute que si les alchimistes s'étaient concentrés sur la conversion du graphite en diamant plutôt que d'essayer futilement celle du plomb en or, les débuts de l'histoire de la chimie auraient été bien différents...

Antoine Lavoisier, chimiste français, montra en 1772 que les diamants sont une forme du carbone. Il pesa avec minutie du diamant et du charbon puis brûla les échantillons. Il observa que les deux éléments ne rejetaient aucune vapeur d'eau et produisaient la même quantité de dioxyde de carbone. Les expériences du chimiste britannique Smithson Tennant viendront confirmer cette hypothèse en 1797. Ainsi, ces chercheurs avaient déjà pu remarquer la grande polyvalence de cet élément... D'autres *allotropes* du carbone ont été découverts depuis, et une vaste communauté scientifique s'est passionnée à déchiffrer les propriétés de cet atome pouvant adopter tant de formes différentes, allant du diamant et du graphite (3D), au graphène (2D), au nanotube (1D) ou encore au fullerène (0D) comme cela est illustré Fig. 1.1. Les trois dernières formes, celles s'exprimant sur un nombre réduit de dimensions, ne furent découvertes qu'au cours des vingt dernières années (Novoselov *et al.*, 2004; Iijima, 1991; Kroto *et al.*, 1985). À l'exception du diamant, il est possible de se représenter visuellement le graphite, le nanotube et le fullerène comme des éléments construits à partir de la même matrice hexagonale d'atomes de carbone de liaison chimique sp^2 (c'est à dire du graphène). En effet, le nanotube et le fullerène sont respectivement un enroulement cylindrique et sphérique du graphène⁵, et le graphite est quant à lui un empilement en quinconce de couches de graphène.

Le graphène fut longtemps un concept utilisé pour donner une approche descriptive aux formes assez complexes de carbones aromatiques rencontrées très couramment en biologie et en chimie. Les physiciens de la matière condensée l'ont aussi très tôt étudié de manière théorique. À cause de la simplicité du graphène, Wallace propose dès le milieu du XX^{ème} siècle (1947) de le prendre pour "cas d'école". Il fournit un calcul analytique de sa structure de bandes (Wallace, 1947). En 1956, McClure propose un modèle pour la fonction d'onde des électrons dans ce matériau (McClure, 1956). Dans le début des années 80, les chercheurs observent dans leurs équations que les électrons du graphène obéissent à l'équation de Dirac (DiVincenzo et Mele, 1984)⁶. On voit donc que, finalement, même sans existence réelle, le graphène était déjà bien étudié. Les expériences sont aussi souvent passées par lui à partir des années 70, mais bien peu considéraient la compréhension de la synthèse du graphène comme un but en soi⁷. L'observation directe d'une couche isolée de graphène et la fabrication d'un transistor en 2004 par Novoselov et Geim fit prendre conscience aux scientifiques du potentiel que cette forme recelait (Novoselov *et al.*, 2004). L'intérêt porté fut exponentiel. Il aura suffi de quelques années seulement pour que plusieurs communautés assez différentes de scientifiques travaillent à percer les secrets de ce matériau à deux dimensions nouveau-mais-en-fait-ancien.⁸ Le graphène attira en premier lieu l'attention des

4. La tâche consistait simplement à laisser le fer dans des gaz de combustion.

5. il y a des « défauts » dans le fullerène (pentagones)

6. Une synthèse plus complète de cet historique sur l'étude des propriétés électroniques du graphène est disponible dans l'article de Castro-Neto *et al.* (Castro Neto *et al.*, 2009).

7. même si certaines expériences allaient dans ce sens, comme par exemple l'étude d'Eizenberg et Blakely (Eizenberg et Blakely, 1979), où on étudie la croissance d'une très fine couche de graphite sur un substrat de nickel et les mécanismes qui contrôlent cette épaisseur jusqu'à la taille monoatomique

8. Cette découverte fut aussi remarquable par le fait que le graphène était le premier matériau cristallin réelle-

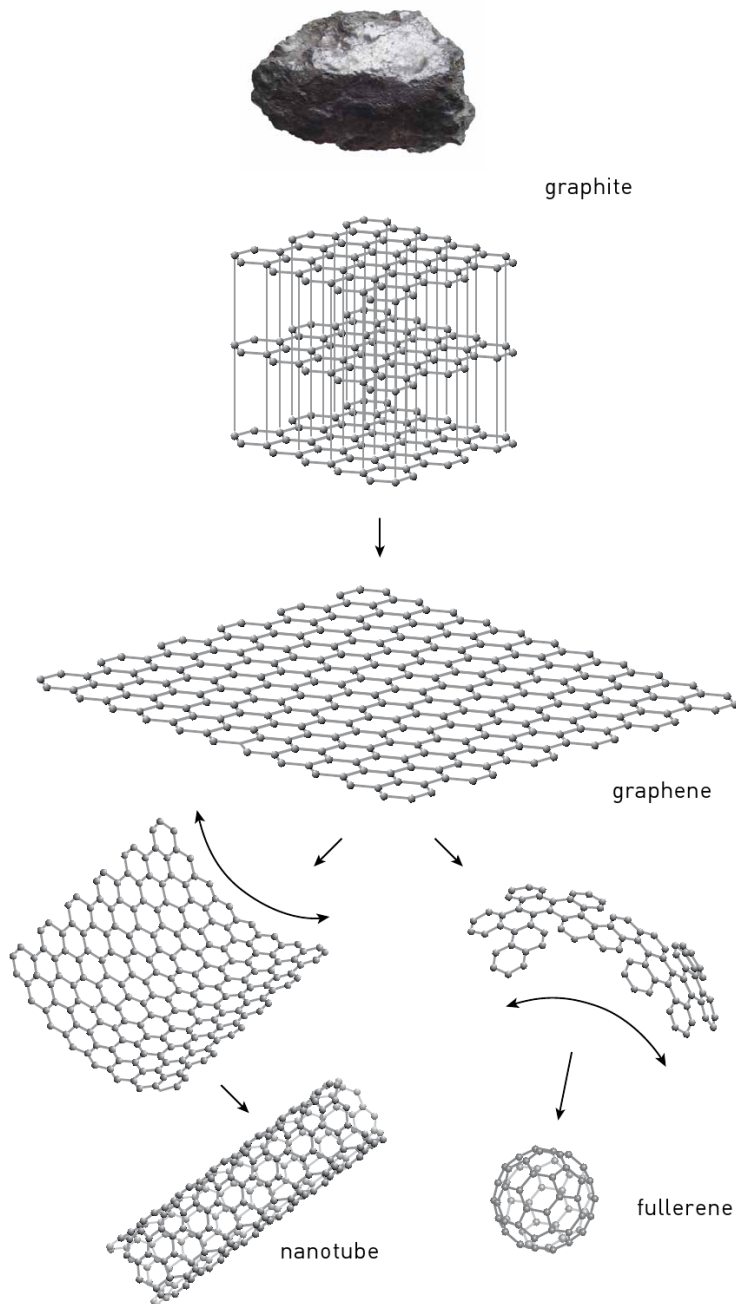


FIGURE 1.1 – Le graphite, forme très courante du carbone dans la nature, est un empilement de feuilles de graphène. De même, les nanotubes de carbone et les molécules de fullerène C₆₀ sont des enroulements de ces feuillets. Ce jeu de construction n'est qu'une représentation conceptuelle. En effet, de telles manipulations à cette échelle de l'atome restent bien entendu tout à fait impossibles. Par ailleurs, les nanotubes et les fullerènes ont été observés par les chercheurs avant même que ces derniers ne sachent qu'une feuille unique de graphite pouvait exister à l'état isolé. Crédit illustration : (Nobelprize.org, 2010).

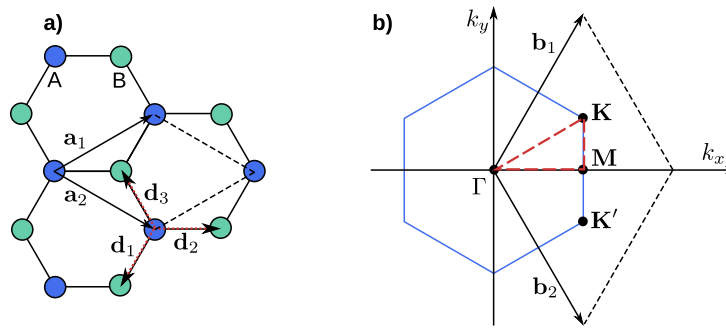


FIGURE 1.2 – Réseaux direct et réciproque dans le graphène, respectivement libellés (a) et (b). (a) Le cristal de graphène est de type planaire hexagonal. La maille est composée de deux atomes de carbone différenciés par des cercles bleus soit pleins (B) ou soit vides (A). Les vecteurs unitaires du réseau sont indiqués par \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . Les vecteurs \mathbf{d}_i relient les atomes à leurs 3 premiers voisins. La distance intercarbones est $|\mathbf{d}| = 1.42 \text{ \AA}$. (b) L'hexagone en bleu correspond à la première zone de Brillouin. Cet hexagone est pivoté de 30 modulo 60 degrés par rapport aux hexagones du réseau direct. Les vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 sont les vecteurs unitaires du réseau réciproque. Les points de haute symétrie du graphène sont Γ , \mathbf{K} , \mathbf{M} et \mathbf{K}' . Le chemin de haute symétrie classique $\Gamma - \mathbf{K} - \mathbf{M} - \Gamma$ est indiqué en rouge.

physiciens du monde mésoscopique étant donné les propriétés électroniques particulières de ce matériau lorsqu'il est soumis à un champ magnétique à basse température. Les investigations et la formalisation de ses propriétés de transport électronique ont ensuite nécessité de s'intéresser aux niveaux microscopique et atomique et constituent aujourd'hui une grande partie de l'effort de recherche. Ensuite, les chercheurs spécialisés dans la fabrication technologique et la science des matériaux ont rapidement perçu les atouts du graphène et explorent déjà des pistes pour l'incorporer à des dispositifs électroniques ou des matériaux composites. Enfin, les chimistes et les physiciens des surfaces se rappellent de leurs anciennes recettes, qui pourraient peut-être permettre de produire en masse ce graphène encore assez insaisissable, soit par des techniques de décomposition du graphite en solution, soit par croissance à partir de substrats. Près de 4000 articles de recherche ont déjà été publiés ces 5 dernières années à propos du graphène. Le prix Nobel de Physique 2010 fut décerné à Andre Geim et Konstantin Novoselov, pour remercier ces deux chercheurs "pionniers à l'origine de cet immense mouvement".

1.2 Géométrie

Le graphène est un réseau hexagonal planaire d'atomes de carbone reliés entre eux par une forte liaison covalente entre les orbitales⁹ sp^2 . Ce réseau peut aussi tout simplement être vu comme des nids d'abeille¹⁰. La cellule unitaire contient deux atomes de carbone, A et B, chacun formant un réseau 2D triangulaire, éloignés l'un de l'autre d'une distance carbone-carbone $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$, comme cela est montré sur la Fig. 1.2(a).

Nous parlerons aussi au cours de la thèse du graphite massif (3D). Il correspond à un empilement de graphène (2D) possédant une période de 2 couches. La cellule contient donc cette fois-ci 4 atomes par maille au lieu de 2. L'atome A de la couche supérieure se retrouve au-dessus de l'atome B de la couche inférieure. Et l'atome B tombe au centre d'un hexagone

ment 2D observé à l'état isolé. Il est le père de toute une classe d'autres matériaux 2D dont la mise au point fut ultérieure à 2004, comme le nitrure de bore (BN) ou le disulfure de molybdène (MoS_2) (Novoselov *et al.*, 2005a).

9. Sec. 1.4.1 (pour une explication succincte sur ces orbitales)

10. ou bien encore du grillage pour les poulets (!)

de la couche inférieure. La constante de maille dans le plan est $\|\mathbf{a}_1\| = \|\mathbf{a}_2\| = 2.46 \text{ \AA}$ et celle hors-plan vaut $c = 6.70 \text{ \AA}$ (non représenté). La distance carbone-carbone dans cette troisième dimension est largement supérieure à a_{c-c} puisqu'elle est de l'ordre de 3.40 \AA ¹¹. Cette distance élevée empêche toute liaison covalente dans la direction z et les feuillets sont à peine maintenus entre eux par l'interaction de Van der Waals. Il est intéressant de remarquer que quiconque a déjà utilisé un crayon gris a probablement produit des feuillets de quelques monocouches de graphène sans en être conscient. Les mines de crayon sont faites de graphite, et lorsqu'elles sont glissées le long du papier elles se clivent en lamelles extra fines de graphite.

Il y a plusieurs "types" de graphite. Le *graphite turbostratique*, dénommé aussi "graphite 2D", ne possède pas d'empilement ordonné en quinconce¹² et, surtout, les couches successives présentent de fortes différences d'orientation. La distance intercouche est donc supérieure à celle du graphite cristallin (3.42 \AA contre 3.35 \AA). L'absence d'empilement et la diminution de l'interaction inter-couches induit des modifications sur les propriétés physiques. Une autre forme commune du graphite cristallin est l'HOPG (pour *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), qui se caractérise au contraire par sa très grande qualité et des écarts d'orientation entre les plans de graphène inférieurs à 1 %. La synthèse du premier échantillon de monocouche de graphène isolé fut réalisée à l'aide d'un ruban adhésif et d'HOPG (Novoselov *et al.*, 2004).

L'espace réciproque du graphène est lui aussi planaire. Sa base est définie comme illustré Fig. 1.2(b). Les vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 constituent la base du réseau direct et $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2)$ celle du réseau réciproque. On rappelle que, pour construire cette base, la direction des vecteurs est prise telle que \mathbf{b}_1 est normal à \mathbf{a}_2 , et \mathbf{b}_2 est normal à \mathbf{a}_1 . Les normes $\|\mathbf{b}_1\|$ et $\|\mathbf{b}_2\|$ s'obtiennent quant à elles avec l'expression $e^{i\mathbf{b}\cdot\mathbf{a}} = 1$, avec \mathbf{a} une combinaison linéaire des vecteurs $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ (et respectivement pour \mathbf{b}). Cette forme est celle d'une onde plane, que l'on écrit en général $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, avec \mathbf{k} le vecteur d'onde, dans le réseau réciproque, et \mathbf{r} le vecteur position, dans le réseau direct. Ainsi, *les points du réseau réciproques sont tous les vecteurs d'ondes pour lesquels une fonction d'onde est cellule-unitaire-périodique*.

La première zone de Brillouin (ou FBZ, pour *First Brillouin Zone*) se définit comme le volume d'espace réciproque entourant l'origine et qui est limité par les plans "bisecteurs" des droites reliant l'origine et les points du réseau réciproque les plus proches¹³. Dans le cas du graphène, avec \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 , cette FBZ est hexagonale.

En plus des vecteurs de base du réseau et de la FBZ, la Fig. 1.2(b) présente aussi quelques points de haute symétrie : le point Γ au centre (vecteur d'onde nul), les points M au milieu des arêtes de l'hexagone, et les points K et K' aux coins de celui-ci. Il faut remarquer que K et K' ne sont pas équivalents puisqu'ils ne peuvent pas être connectés par un vecteur de base du réseau réciproque.

À présent, donnons un court résumé de ces différentes grandeurs pour le graphène. Dans le réseau orthonormal,

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \sqrt{3} a_{c-c} (\sqrt{3}/2, 1/2) & \mathbf{a}_2 &= \sqrt{3} a_{c-c} (\sqrt{3}/2, -1/2) \\ \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3} a_{c-c}} (1/\sqrt{3}, 1) & \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\sqrt{3} a_{c-c}} (1/\sqrt{3}, -1) \end{aligned}$$

Dans la base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$, les coordonnées des atomes sont

$$\begin{aligned} A &= (0, 0) \\ B &= (1/3, 1/3) \end{aligned}$$

11. attention : 'c' est la distance entre chaque période ; la période contenant 2 couches

12. par exemple, A restera au-dessus de A

13. Des informations supplémentaires sur la question de la périodicité dans le réseau réciproque et sur la FBZ sont apportées à la section 3.2.4.2.

Dans la base $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2)$, les coordonnées des points de haute symétrie sont :

$$\Gamma = (0, 0)$$

$$M = (1/2, 1/2)$$

$$\mathbf{K} = (2/3, 1/3)$$

$$\mathbf{K}' = (1/3, 2/3)$$

1.3 Caractérisation

Alors que ses propriétés électroniques et quelques unes de ses particularités étaient déjà connues dès les années 40 grâce à la théorie, l'investigation expérimentale du graphène n'a démarré que très récemment. Notamment à cause de la difficulté à identifier et à caractériser cette feuille monoatomique. Quelques techniques récentes et importantes de caractérisation du graphène sont données Fig. 1.3.

La microscopie optique permet d'observer la transparence du graphène. Dans le cas où ce dernier est posé sur un substrat adéquat, il est possible de déterminer le nombre de couches présentes. C'est de cette manière que l'on recherche les échantillons de graphène mono-couche à la suite d'une synthèse par exfoliation (graphite et ruban adhésif). La microscopie électronique, comme par exemple *la microscopie à effet tunnel* ou *la microscopie électronique en transmission*, permet d'atteindre la résolution atomique et donc d'observer le réseau cristallin du graphène ! Cependant ces puissantes techniques de microscopies restent lourdes à mettre en oeuvre. On peut préférer la spectroscopie Raman, plus rapide, pour déterminer le nombre de couches et la qualité cristalline (plus de détails sur cette technique Sec. 2.4). Enfin, la spectroscopie par photo-émission orientée (ou ARPES, pour *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) est la seule technique qui permet de mesurer aussi directement la structure électronique d'un matériau. On distingue justement sur la Fig. 1.3(d) le croisement linéaire des bandes π et π^* très caractéristique du graphène (Cf. Sec. 1.4.1).

1.4 Propriétés

Même si le rapide engouement pour le graphène de ces dernières années s'explique par les moyens de caractérisation et de fabrication que nous possédons désormais, l'intérêt vient aussi surtout du fait que le graphène démontre des propriétés inhabituelles. Le bon point est que ces propriétés viennent répondre à un certain nombre de défauts présents dans les autres matériaux, comme les nanotubes, le graphite, les hétérostructures de gaz d'électrons 2D ou encore l'oxyde d'indium-étain (ITO, pour *Indium Tin Oxide*). À partir de ce constat, plusieurs communautés essaient d'exploiter les propriétés du graphène pour repousser les limites actuelles. Les recherches sont donc guidées à la fois par des espoirs et par de la curiosité.

1.4.1 Propriétés électroniques

Même si nous ne rentrerons pas dans le détail de cette approche traitée très couramment dans les ouvrages de base, les *orbitales moléculaires* permettent de comprendre un certain nombre de notations et de concepts que nous utiliserons durant cette thèse, et nous nous devons donc d'en parler un minimum. Notamment, il est souvent cité que le graphène présente des orbitales hybrides dites " sp^2 ". Ces *orbitales hybrides* sont en fait le fruit de la combinaison d'orbitales suivante : $(2s+2p_x+2p_y \Rightarrow sp^2)$. Ces orbitales hybrides positionnées sur chaque atome de carbone se recoupent et forment les *liaisons covalentes* du réseau. Les orbitales p_z restent cependant vacantes et forment des liaisons covalentes dites π . Elles

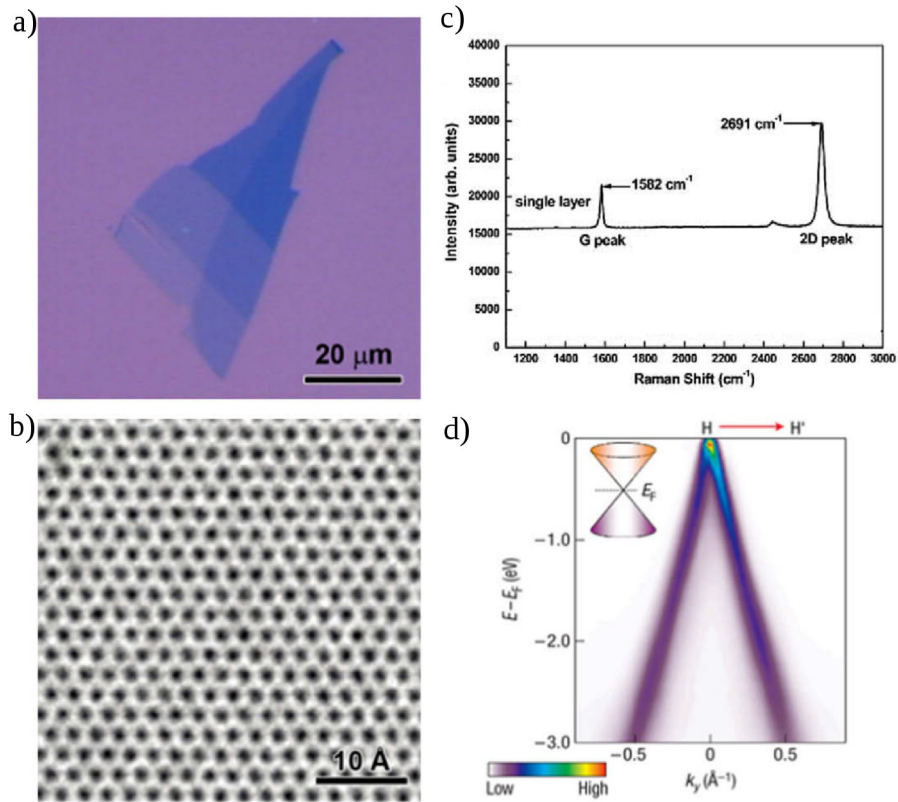


FIGURE 1.3 – Illustration des techniques principalement utilisées pour la caractérisation du graphène. (a) Microscopie optique de graphène exfolié (Soldano *et al.*, 2010). (b) Microscopie électronique en transmission (TEM) (Meyer *et al.*, 2008). (c) Spectroscopie Raman (Li *et al.*, 2009a). (d) Spectroscopie par photoémission orientée (ARPES) (Zhou *et al.*, 2006).

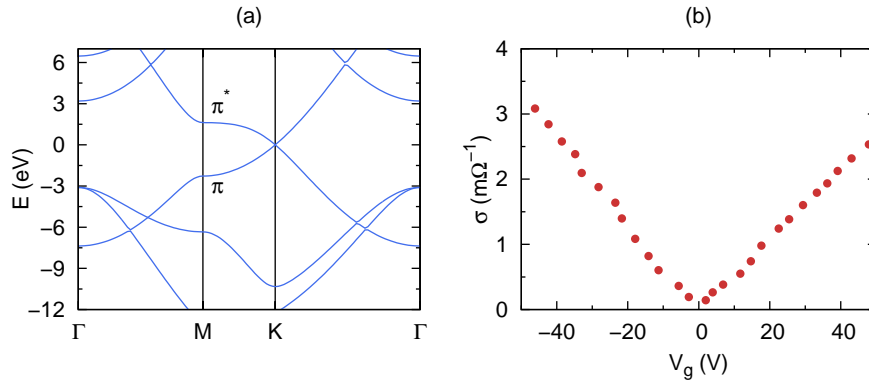


FIGURE 1.4 – **(a)** Structure électronique du graphène non dopé calculée avec la DFT-LDA (voir chapitre 3). Le niveau de Fermi (E_F) est placé à 0 eV. Le graphène est un semi-métal et son gap est donc nul. Les bandes de conduction et de valence se croisent de manière linéaire et se touchent de façon ponctuelle au niveau des *points de Dirac* (ici le point **K**). **(b)** Par ailleurs, il est possible de décaler le niveau de Fermi en construisant un transistor à canal de graphène. En décalant E_F , la surface de Fermi n'est plus ponctuelle et le graphène prend alors un comportement métallique (conducteur). La courbe (b) donne la conductivité du canal en fonction de la tension de grille appliquée (Résultats tirés de (Novoselov *et al.*, 2004)).

permettent à tout électron supplémentaire injecté dans le réseau de transiter librement dans le graphène¹⁴.

Même si la fabrication du graphène en laboratoire demeure actuellement laborieuse, cela ne l'empêche pas de présenter en général une structure cristalline quasiment parfaite¹⁵. Cette régularité s'explique notamment par la force des liaisons covalentes entre les orbitales hybridées sp^2 qui lient les atomes de carbone. C'est cette régularité qui permet d'obtenir un transport électronique quasiment balistique dans le graphène, avec des distances de libre parcours moyen pouvant excéder le micro-mètre à température ambiante¹⁶ ! Étant donné cette absence de perturbation dans le transport électronique, la mobilité électronique peut parfois atteindre les $\mu = 200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ si le graphène est "suspendu" entre ses deux électrodes¹⁷. Dans la pratique courante, les mobilités sont bien moins grandes, de l'ordre de $\mu = 4000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (Li *et al.*, 2009a; Bae *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2009).

La structure électronique du graphène est assez différente des matériaux 3D usuels. Elle est représentée Fig. 1.4(a). La dispersion de la (première) zone de Brillouin est composée de 6 doubles cônes formés par les bandes relatives aux orbitales π et π^* , positionnés aux angles de l'hexagone, c'est à dire aux points **K** et **K'**. Uniquement un seul de ces points est visible sur le chemin de haute symétrie que nous avons choisi pour la figure (le point **K**). Pour du graphène intrinsèque non dopé, le niveau de Fermi est situé au point de connexion entre ces cônes, c'est à dire en 0 sur la figure. Étant donné que la densité d'états de ce matériau vaut zéro en ce point (Ando, 2009)¹⁸, la conductivité électrique intrinsèque du graphène est très basse (mais non nulle, Cf. Fig. 1.4(b)). Cependant, le niveau de Fermi

14. Au contraire, dans le cas du diamant les atomes sont aussi liés sur la dimension z et les orbitales sont dites " sp^3 ". Le diamant est donc extrêmement dur et son comportement électronique est tout à fait isolant (gap supérieur à 5 eV).

15. Surtout dans le cas des synthèses par exfoliation de graphite de haute qualité (HOPG).

16. Le libre parcours moyen dans le silicium massif n'excède pas quelques dizaines de nanomètres (www.siliconfareast.com, 2004) !

17. Une étude sur la mobilité du graphène sur SiO_2 , substrat typique pour la réalisation de dispositifs électroniques, est par exemple proposée par Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2008).

18. Il est possible de retrouver simplement ce résultat avec la méthode classique de calcul des densités d'états : il faut poser que le graphène est un matériau 2D et que $E = \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}$ autour de ces points

peut être modifié par l'application d'un champ électrique, de sorte à ce que le matériau devienne soit dopé n, soit dopé p suivant la polarité appliquée. Il a été démontré que la mobilité électronique du graphène variait peu en fonction du dopage (Chen *et al.*, 2008). La conductivité électronique du graphène dopé peut donc devenir très élevée. À température ambiante, elle peut même dépasser celle du cuivre.

À proximité du niveau de Fermi la relation de dispersion des électrons et des trous est linéaire. Elle peut s'écrire $E = |\hbar\mathbf{k}|v_F$, où v_F est la vitesse de Fermi. La masse effective électronique m_e^* étant proportionnelle à la convexité de E en fonction de \mathbf{k} , cette relation linéaire implique $m_e^* \rightarrow 0$. Le comportement des électrons dans le graphène est donc plus proche de celui de photons que de celui de particules massives conventionnelles, pour lesquelles la relation de dispersion est parabolique. En effet, il s'avère que ces électrons obéissent à l'équation de Dirac pour les *fermions de masse nulle* plutôt qu'à celle de Schrodinger (Novoselov *et al.*, 2005b; Geim, 2009), qui est habituellement si fondamentale pour comprendre le comportement électronique dans les matériaux usuels. Les points de connexion entre les cônes sont donc appelés *points de Dirac*. Dans cette équation de Dirac, les particules se déplacent à une vitesse constante v_F .

La masse nulle et le long libre-parcours-moyen des électrons permet l'observation de phénomènes quantiques pour des températures remarquablement élevées. Par ailleurs, ce comportement relativiste des électrons implique des phénomènes quantiques inédits. La mesure de l'effet Hall quantique entier en est un (Castro Neto *et al.*, 2009). Contrairement à l'effet Hall dans des systèmes électroniques plus conventionnels (comme les hétérostructures semi-conductrices), celui-ci se distingue par une série de plateaux bien particulière. Les chercheurs ont souvent recours à la mesure de cet Effet Hall "spécial" pour prouver la bonne qualité de leur graphène (Bae *et al.*, 2010). Des phénomènes plus exotiques sont aussi prévus par la théorie, bien que seul l'*effet tunnel de Klein* ait pour le moment pu être confirmé expérimentalement (Young et Kim, 2009; Geim, 2009). De surcroît, certains aspects comme le transport et la mobilité électronique sont encore loin d'être suffisamment maîtrisés dans la théorie pour représenter correctement l'expérience. Par exemple, il n'y a toujours pas de consensus à propos du mécanisme de diffusion qui limite actuellement la mobilité μ dans les expériences sur substrat.

1.4.2 Propriétés optiques

Le graphite de la suie noire des cheminées ou le graphite argenté deviennent en fait quasiment transparents lorsqu'ils sont affinés à l'échelle d'une monocouche de graphène (le lecteur peut entre autres observer cela sur l'*inset* de la Fig. 1.5). Cette propriété optique associée à l'excellente conductivité du graphène donne beaucoup de potentiel pour le remplacement de l'onéreux standard actuel, l'oxyde d'indium-étain (ITO). En effet, dans la gamme du visible, les films fins de graphite ont une transparence qui décroît linéairement avec la finesse du film. Pour des films de 2 nm d'épaisseur, la transmittance est supérieure à 95% et reste au-dessus de 70% pour 10 nm.

1.4.3 Propriétés mécaniques

Il est habituel en ce moment de discuter des propriétés électroniques pour aborder les articles à propos du graphène. Ceci est peut être un peu réducteur, car ses propriétés mécaniques pourraient aussi permettre le développement d'applications intéressantes.

En 2008, les premières mesures sur les propriétés thermiques et mécaniques ont été publiées (Lee *et al.*, 2008). Ces valeurs font record. Elles parlent d'une force de rupture de l'ordre de 40 N/m et d'une conductivité thermique¹⁹ plusieurs fois supérieure à celle du diamant alors que ce dernier était le plus performant jusqu'alors. Notons que ces valeurs

19. environ 5000 W m⁻¹ K⁻¹

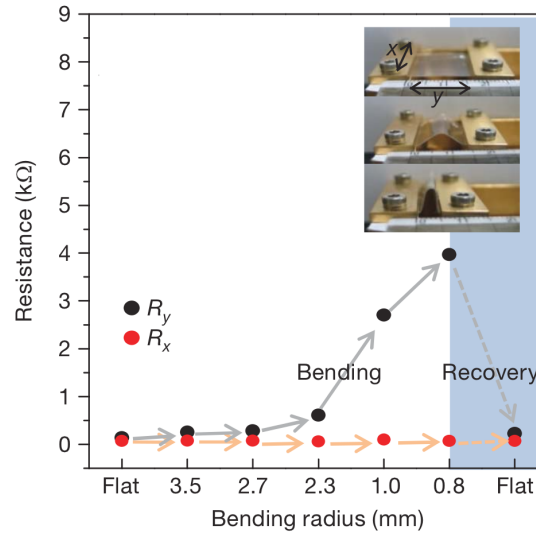


FIGURE 1.5 – Le graphène est un matériau transparent très souple qui peut supporter de fortes courbures sans que cela vienne altérer définitivement ses propriétés. Le diagramme montre la variation de résistance d'un film de graphène transféré sur un substrat de PDMS en fonction de différents rayons de courbures exercés (Cf. inset). Figure tirée de l'article de Kim et al. (Kim *et al.*, 2009).

sont surtout exceptionnelles grâce à la finesse atomique du graphène. Enfin, la maille du graphène peut s'étirer de 20% sans subir de séquelle, c'est à dire plus qu'aucun autre cristal, et il peut aussi se plier remarquablement. La Fig. 1.5 présente des mesures de résistivité sur du graphène plié puis déplié (Kim *et al.*, 2009). On peut constater que le graphène conserve toutes ses propriétés après avoir subi des angles de courbure extrêmes.

Illustrons un peu ces propriétés atypiques. La cellule unitaire hexagonale du graphène possède 2 atomes de carbone et a une aire de 0.052 nm^2 . La densité du graphène peut donc être calculée. elle fait 0.77 mg/m^2 . Un hamac imaginaire d'un mètre carré de graphène ne pèserait donc que 0.77 mg !

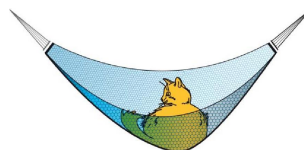


FIGURE 1.6 – La robustesse mécanique du graphène est énorme. Un hamac théorique d'un mètre carré pourrait supporter le poids d'un chat de 4 kg et ne pèserait que 0.77 mg (Nobelprize.org, 2010).

La force de rupture de l'acier est environ de $1.2 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$. Pour un film d'acier hypothétique de l'épaisseur du graphène (3.35 \AA), cela donnerait une force de rupture 2D de seulement 0.40 N/m , c'est à dire 100 fois inférieure à celle du graphène ! Notre hamac imaginaire d'un mètre carré de graphène serait par contre capable de porter jusqu'à 4 kg. Ce hamac quasiment invisible pourrait supporter le poids d'un chat et pèserait moins qu'un unique poil de la moustache de ce dernier (Nobelprize.org, 2010) !

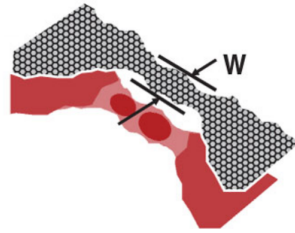


FIGURE 1.7 – Illustration schématique d’un nanoruban de graphène. Le graphène est obtenu par exfoliation puis il est modelé par gravure électronique (ou *e-beam*). Ce nanoruban, de par son confinement de largeur W , permet d’obtenir un gap électronique non nul dans le graphène. Le gap nul du graphène est l’un des principaux obstacles pour son utilisation dans les transistors car cela implique des fuites de courant pour de très faibles tensions de grille. Image tirée de l’article de Stampfer et al. (Stampfer *et al.*, 2009)

1.5 Applications

Les propriétés exceptionnelles du graphène font rivaliser d’imagination les chercheurs pour le développement de nouvelles applications.

L’idée la moins inventive mais cependant la plus démesurée concerne le milieu des microprocesseurs. Elle est de voir dans le graphène le futur matériau de base de l’électronique “post-Silicium”. Ce projet trouve très peu d’écho dans la communauté des chercheurs sur le graphène. En effet, bien qu’il ne puisse pas non plus être mis hors-jeu, l’ambition est tellement au delà des perspectives actuellement envisageables qu’elle ne peut pas être prise au sérieux. À tout le moins, les circuits intégrés à base de graphène demandent à ce que le canal des transistors soit complètement fermé à l’état *off*, ce qui nécessite un gap non nul. Quelques résultats intéressants ont été réalisés sur des transistors à nanorubans (Fig. 1.7), mais la perspective d’un *graphenium inside* demeure aussi loin que jamais²⁰. Ce n’est pas tant à cause des propriétés du graphène que des limites que présentent les moyens expérimentaux. Nous manquons de technologies pour définir avec précision et facilité des structures à l’échelle atomique. L’avancement de ce projet dépend donc actuellement de progrès réalisés dans des domaines extérieurs au graphène.

Une autre idée assez ambitieuse et éloignée est de recourir à la chimie et de considérer le graphène comme une molécule plate géante. Comme toute autre molécule, le graphène peut prendre part à des réactions chimiques. Le point intéressant est de considérer que, grâce aux proportions dites stœchiométriques, les molécules adsorbées viendront *s’auto-organiser* de manière régulière sur le graphène, c’est à dire de façon périodique plutôt qu’aléatoire. Le résultat est un nouveau cristal 2D avec des propriétés électroniques, optiques et chimiques distinctes de celles du graphène (par exemple ce que l’on appelle le “graphane”). En poussant le modèle plus loin (Geim, 2009), on pourrait imaginer un circuit électronique basé sur une seule feuille de graphène et dont les propriétés électroniques seraient modifiées localement grâce à des adsorbants pour créer un matériau semi-conducteur propice aux transistors. Les pistes d’interconnexion seraient par contre laissées à l’état de graphène pur.

La première proposition pour créer un gap dans le graphène semi-métallique et ainsi de pouvoir en faire un transistor fut de créer un confinement latéral. C’est à dire de créer des nanorubans de graphène. Pour des largeurs W inférieures à 100 nm, un gap sensible est observable sur les caractéristiques $I - V$. En effet, la taille du gap varie avec l’inverse de W . Certains groupes de recherche proposent aussi de jouer sur le confinement pour créer des dispositifs complets de taille réellement nanométrique et jouant sur des courants de

20. Un compte-rendu récent à propos des transistors au graphène est donné dans un papier de Shwierz (Schwierz, 2010).

l'ordre de l'électron (création de boîtes quantiques, de canaux ultra-fins etc., où les effets quantiques sont très marqués)(Cf. Fig. 1.7, (Stampfer *et al.*, 2009)). Les motifs sont pour le moment réalisés "à la main" par lithographie par faisceau d'électrons. L'obtention d'un gap permet l'utilisation du graphène en tant que canal dans un transistor. Pour améliorer la conductivité, il est possible de rajouter de nombreux rubans en parallèle(Meng *et al.*, 2010, 2011). Lorsque les rubans sont assez larges (par exemple > 50 nm), il est possible d'avoir recours à des techniques de lithographie standard par masque/insolation.

Des transistors ont aussi été expérimentés par des techniques de lithographie classique en réalisant le canal à l'aide de nombreux rubans de graphène en parallèle.

Même si la création de processeurs au graphène est encore inenvisageable, le domaine des transistors analogiques uniques à ultra-haute fréquence possède une bonne chance de pouvoir atteindre un jour le marché. Ce aire est actuellement dominée par les transistors appelés HEMT's (pour *High-Electron-Mobility Transistors*) et basés sur le GaAs. Ils sont beaucoup utilisés dans le domaine des communications. Le graphène offre la possibilité d'étendre les possibilités fréquentielles des HEMT's au terahertz. Les propriétés physiques permettant cette prouesse sont maintenant connues du lecteur : le graphène présente un transport électronique quasi-ballistique à température ambiante, de telle sorte qu'un transport de charge entre la source et le drain du transistor ne dure que 0.1 ps pour une taille de canal typique de 100 nm. En réduisant la taille du canal, des fréquences encore plus élevées sont possibles. Bien que la structure de gap nul du graphène implique des *ratios on-off* particulièrement faibles, cet inconvénient majeur pour l'électronique binaire des processeurs semble supportable pour l'électronique analogique. Les premiers tests de fréquence pour ces transistors ont été proposés en 2009(Lin *et al.*, 2009). Bien qu'ils ne montrent des résultats qu'à 30 GHz, l'extrapolation de ces résultats permet raisonnablement de prédire l'atteinte du terahertz.

Il est aussi très envisageable d'utiliser de la poudre de graphène pour renforcer des matériaux ou les rendre légèrement conducteurs tout en conservant beaucoup de légèreté (Stankovich *et al.*, 2006). La création de cet amas de feuillets est facilement réalisé à grande échelle avec la méthode du clivage ultrasonique de graphite en solution (Cf. Sec. 1.6.2). Cette idée n'est pas nouvelle en soi puisque les matériaux renforcés aux nanotubes de carbone existent déjà depuis une dizaine d'années. Cependant, les propriétés du graphène sont légèrement différentes, la méthode est facile à mettre en oeuvre, et les domaines de l'aviation et du satellite restent particulièrement intéressés par ce type de matériaux composites.

L'intérêt va aussi croissant pour l'utilisation du graphène dans les dispositifs électromécaniques de tailles nanométriques (NEMS)(Bunch *et al.*, 2007) étant donné que légèreté et raideur sont les caractéristiques essentielles demandées pour un capteur NEMS (capteurs de pression ou résonateurs). Les résonateurs à base de graphène montrent de faibles masses inertielles, des fréquences très hautes et, relativement aux nanotubes, des résistances de contact particulièrement basses. Ces résistances sont primordiales pour l'accommodation d'impédance avec le reste du circuit. Les résultats sont très encourageants à propos de résonateurs réalisés à base d'oxyde de graphite réduit (Cf. Sec. 1.6.2). Le facteur de qualité peut atteindre 4000 à température ambiante(Robinson *et al.*, 2008) et la technique de fabrication n'est pas trop contraignante. L'espoir est de pouvoir améliorer encore les résultats et de peut être permettre aux NEMS de détecter des molécules/atomes uniques.

Toujours dans le domaine des capteurs, mais cette fois-ci grâce aux propriétés chimiques, il y a la possibilité de détecter des molécules adsorbées sur le graphène grâce à une modification locale de la concentration des porteurs de charge (un peu comme le ferait le dopage sur la conductivité, Cf. Fig. 1.4) . Ce changement peut être mesuré électriquement en utilisant une configuration analogue à celle d'un transistor. En comparaison aux autres matériaux, la grande mobilité, le bon contact ohmique et la conductivité métallique observés dans le graphène contribuent à réduire le bruit de fond lors des expériences. Ceci confère au dispositif la possibilité de détecter jusqu'à une molécule unique(Schedin *et al.*, 2007). Il est possible de fonctionnaliser le graphène pour améliorer l'affinité chimique et pour opérer une sélectivité sur les molécules captées. Une application directe serait la réal-

isation d'un capteur de pollution de très haute sensibilité.

Étant donné les propriétés de conductivité, de transparence et de souplesse du graphène (Cf. Sec. 1.4.2), ce dernier peut être utilisé dans les écrans tactiles, les panneaux solaires et les écrans flexibles²¹. Le graphène pourrait remplacer avantageusement l'ITO (oxyde d'indium étain, $40 \Omega \square^{-1}$, transmission de la lumière $> 80\%$), le standard actuel pour les électrodes transparentes, assez fragile, non flexible et onéreux. Même si la résistivité des couches actuelles de graphène reste supérieure à celle de l'ITO, il est toujours possible de superposer plusieurs couches pour obtenir des résistivité de l'ordre de $30 \Omega \square^{-1}$ tout en conservant une transparence au-dessus de 90% (Bae *et al.*, 2010). Certains processus de fabrication du graphène permettent déjà d'obtenir de grandes surfaces (Cf. Sec. 1.6.4) et des prototypes d'écrans tactiles ont pu être réalisés (Bae *et al.*, 2010).

1.6 Techniques de synthèse

Le graphène est un plan atomique de graphite suffisamment isolé de son environnement pour être considéré comme autonome (Geim, 2009). Les plans atomiques sont certes familiers aux scientifiques en tant que constituants de cristaux massifs, mais jamais, jusqu'à récemment, ils ne l'étaient en tant qu'entités indépendantes. La raison à cela est que la nature semble interdire toute croissance de cristaux "sous-dimensionnés", simplement car la croissance implique une grande température (T). Les fluctuations thermiques engendrées empêchent de ce fait toute formation d'objet 1D ou 2D. Il est bien-sûr possible de synthétiser des molécules plates et des cristaux nanométriques. Cependant, lorsque l'expansion se poursuit trop longtemps, les formes se restabilisent sur 3 dimensions.

L'impossibilité de faire croître des matériaux 2D ne signifie pas pour autant qu'il est impossible de les obtenir de manière artificielle. En effet, par exemple, il est possible de faire croître une monocouche à la surface d'un cristal massif puis ensuite de retirer le matériau massif (ou *bulk*) à une température T suffisamment basse pour que les fluctuations thermiques ne puissent pas détruire la forme de la monocouche.

Cette remarque permet de distinguer deux chemins principaux pour la synthèse de cristaux 2D. Le premier est de détacher mécaniquement une monocouche du matériau massif (Cf. Sec. 1.6.1 et 1.6.2). Le second est de partir de couches de graphite synthétisées par croissance épitaxiale au-dessus d'un autre cristal (Cf. Sec. 1.6.3). Après cette phase, il est possible d'ôter le graphène du substrat à l'aide d'une gravure chimique (Cf. Sec. 1.6.4).

L'idée n'est pas sortie de nulle part lorsqu'en 2004 Novoselov publia son article sur la synthèse d'une monocouche de graphène (Novoselov *et al.*, 2004) (Soldano *et al.*, 2010). Déjà, en 1960, des efforts étaient faits pour amincir le graphite jusqu'à son ultime constituant. Les chercheurs en microscopie électronique étaient en effet à la recherche d'une membrane robuste et transparente au faisceau électronique. Ils ont extrait des pétales de graphène de l'ordre de 5 nm (environ 15 couches) grâce à une exfoliation mécanique d'un cristal de graphite (Fernandez-Moran, 1960). Même si ce résultat devint un standard pour la préparation des échantillons en microscopie électronique, les physiciens de la matière condensée ne se rendirent pas compte que la couche unique de graphène avait presque été isolée. Ils avaient pourtant déjà prévu dans leurs théories nombres des propriétés du graphène (Cf. début du chapitre, Sec. 1.1). En 1962, des couches uniques d'oxyde de graphène partiellement réduites (Cf. Sec. 1.6.2) furent observées au microscope électronique pour la première fois (Boehm *et al.*, 1962). Les recherches s'intensifièrent à propos des matériaux contenant des couches uniques intercalées, comme par exemple le MoS_2 . Lors de la décennie suivante (1979), on observait la "condensation" de graphite sur des substrats cristallins tels que le nickel (Eizenberg et Blakely, 1979) et on remarquait que le nombre de

21. L'électronique sur substrats souples est aussi un sujet en plein développement (Kim *et al.*, 2008) ; le graphène pourrait y participer.

couches pouvait être modulé avec la température, et ce, jusqu'à la monocouche. Ce processus de synthèse d'une couche unique au-dessus de métaux était déjà bien développé dans les années 90 (Aizawa *et al.*, 1990a,b; Shikin *et al.*, 1999; Oshima *et al.*, 2000), de sorte que le principe de base est resté le même jusqu'à aujourd'hui (Cf. Sec. 1.6.4). On commençait déjà à mesurer les phonons de ces systèmes. Cette thèse a justement eu pour but d'étudier les phonons de ces systèmes 'graphène sur métaux' (Aizawa *et al.*, 1990a; Shikin *et al.*, 1999). Dans les mêmes années, la découverte des fullerènes et des nanotubes renouvela l'intérêt de l'étude des structures au carbone (telles que le graphène) à l'aide des techniques de microscopie de champ proche (AFM, STM, TEM²² etc.). En 1999, on essaya d'obtenir une couche unique de graphène en clivant du graphite à l'aide d'un cantilever d'AFM (c'est à dire la pointe qui sonde habituellement la surface) (Lu *et al.*, 1999). Le résultat était tout proche de la couche unique et l'idée de transférer ce graphène multi-couche sur un autre substrat était déjà abordée ! Il fallu néanmoins attendre 2004 et l'idée d'une technique aussi simple qu'efficace pour enfin parvenir au but. Cette année, le groupe de Novoselov détacha des feuillets d'épaisseur mono-atomique par exfoliation mécanique à l'aide d'un ruban adhésif.

1.6.1 Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique consiste à séparer mécaniquement une couche unique du graphite massif. Ceci est réalisable car l'interaction de van der Waals inter-couches est faible dans le graphène²³.

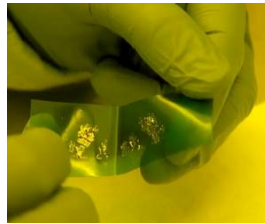


FIGURE 1.8 – Exfoliation mécanique du graphite (Ferrari et Lombardo, 2010).

La méthode remarquablement simple et efficace développée par Novoselov et Geim consiste à utiliser un ruban adhésif²⁴. Une fois le ruban retiré du graphite, le processus de collage-décollage est répété une douzaine de fois à vide. Ceci permet, statistiquement, de passer des feuillets initiaux d'environ un micromètre d'épaisseur à des feuillets monocouches. Le graphène est alors transféré sur un substrat propre simplement à l'aide d'une légère pression du ruban sur le substrat. Ici vient la partie la plus critique, celle de différencier les feuillets monocouches des autres feuillets. Étant donné que le graphène est quasiment transparent, il est même impossible à discerner avec la microscopie optique. Par ailleurs, la microscopie électronique a une vitesse de balayage trop faible pour chercher convenablement le graphène. La solution est de venir placer les feuillets du ruban sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde SiO₂ d'épaisseur bien définie (environ 300 nm). Grâce à un phénomène d'interférence fort bienvenu (Soldano *et al.*, 2010), le contraste entre zéro, une et plusieurs couches de graphène est maximisé et il est possible de se mettre en quête de graphène à l'aide d'un microscope optique. Un inconvénient de cette technique du ruban adhésif est que cela laisse des résidus de colle sur l'échantillon. Ces résidus ont tendance à diminuer la mobilité des électrons. Un *recuit* sous *atmosphère réductrice* permet de palier à ce problème.

C'est de cette façon que le graphène fut isolé et étudié pour la première fois. Bien que délicate et laborieuse, cette méthode manuelle permet d'obtenir des cristaux d'une grande

22. Microscope à Force Atomique, Microscope à Effet Tunnel, Microscopie Électronique en Transmission

23. On rappelle que la distance inter-couches est élevée, comme cela est expliqué à la section 1.2.

24. Certaines thèses décrivent avec beaucoup de détails cette méthode, comme par exemple Gorbachev (2009).

qualité structurale et électronique sur des tailles approchant le millimètre. Pour cette raison, cela reste encore une technique de choix pour la démonstration en laboratoire des propriétés uniques de cette feuille de carbone d'épaisseur mono-atomique. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est son manque total de reproductibilité. Chaque échantillon nécessite un travail manuel intense littéralement impossible à automatiser. Aucun produit commercial n'est possible avec cette technique.

1.6.2 Oxyde de Graphène et méthodes chimiques en solution

La méthode d'exfoliation chimique consiste à affaiblir les liaisons de van der Waals en intercalant des réactants dans les espaces inter-couches (le graphène devient *oxydé*). En effet, les éléments intercalés se décomposent et produisent des gaz à hautes pressions. La maille sp^2 est alors partiellement dégradée en une feuille $sp^2 sp^3$ dont le "potentiel" d'empilement dû aux liaisons π est amoindri. Ensuite, les couches peuvent par exemple être séparées à l'aide d'ultrasons. L'exfoliation chimique peut être réalisée en solution, ce qui ouvre la route à la production d'oxyde de graphène à l'échelle industrielle.



FIGURE 1.9 – Solution de micro-cristaux de graphène en suspension (Geim, 2009).

L'oxyde de graphène a un potentiel important dans certaines applications²⁵ mais cette approche chimique modifie grandement la structure du graphène. Elle transforme notamment de nombreuses liaisons sp^2 en liaisons sp^3 . L'oxyde de graphène possède des propriétés électroniques fondamentalement différentes de celles du graphène semi-métallique obtenu par exfoliation mécanique (Cf. Sec. 1.6.1) ou par croissance sur substrats (Cf. Sec. 1.6.4). Une réduction chimique est donc nécessaire pour essayer de recouvrir certaines propriétés spécifiques du graphène (Soldano *et al.*, 2010; Rao *et al.*, 2009).

Malgré de récents efforts de 2007 à aujourd'hui pour parvenir au graphène "pur" par la voie chimique, l'étape de réduction demeure incomplète (Hernandez *et al.*, 2008; Eda *et al.*, 2008). Le matériau final est un intermédiaire entre le graphène et l'oxyde de graphène. Quoi qu'il en soit, la production et la manipulation de l'oxyde de graphène est une tâche aisée et, même pour des liaisons sp^2 partiellement recouvertes, la résistance du feuillet est tout de même diminuée de 4 ou 5 ordres de grandeur en comparaison à l'oxyde de graphène "brut". La conductivité acceptable et l'excellente transparence de cet oxyde de graphène réduit ultra-fin font de lui un candidat sérieux pour les électrodes souples et transparentes (Cf. Sec. 1.5) (Eda *et al.*, 2008).

1.6.3 Graphitisation sur SiC

La croissance du graphène sur des substrats de carbure de silicium (SiC) fut considéré au départ comme la méthode royale pour son utilisation dans l'électronique. Principalement parce que le graphène était alors déjà positionné sur un substrat isolant²⁶, et aussi car la

25. Par exemple dans les matériaux composites ou dans la fonctionnalisation chimique (capteurs chimiques). Sec. 1.5.

26. En effet, le graphène sur un substrat conducteur n'apporte pas d'intérêt car les électrons circuleraient dans le conducteur plutôt que dans le graphène. Par ailleurs, l'effet de champ utilisé dans les transistors nécessite que le canal soit déposé sur un isolant.

taille obtenue pouvait atteindre celle du *wafer*.

Ce processus de synthèse consiste à chauffer sous vide le substrat de SiC jusqu'à la température de sublimation du silicium ; en augmentant encore la température, les atomes de carbone restant à la surface se réorganisent sous forme graphitique. Ce processus était connu avant l'engouement pour le graphène et il était d'ailleurs préférable de l'éviter car le SiC est un substrat onéreux. Mais dès 2004, l'étape de sublimation fut re-explorée avec minutie. Les chercheurs sont parvenus à obtenir des couches ultra-minces de graphite, et localement du graphène monocouche (Berger *et al.*, 2004, 2006).

Il y a en réalité deux possibilités pour faire croître du graphène sur du carbure de silicium. La première est la croissance de une ou deux couches sur un substrat de terminaison silicium²⁷. La seconde est la croissance épitaxiale rapide de nombreuses couches sur un substrat de terminaison carbone.

La première possibilité permet de descendre à la monocouche de graphène. Un fort couplage avec le substrat et une qualité imparfaite de ce dernier empêchent la mobilité du graphène d'atteindre les valeurs du graphène exfolié (Cf. Sec. 1.6.1). Néanmoins, des progrès récents importants ont été réalisés (Emtsev *et al.*, 2009) en opérant entre autres l'étape de sublimation sous atmosphère d'argon. Ceci permet une élévation de la température de sublimation du silicium et apporte une meilleure qualité finale au graphène. La mobilité des électrons dans ce graphène est améliorée mais le dopage dû au transfert de charges avec le substrat reste élevé.

La seconde possibilité débouche sur un grand nombre de couches de *graphène turbostratique*²⁸. Ces couches bien isolées sont d'une bonne qualité structurale et sont bien découplées du substrat (Moreau *et al.*, 2010). De ce fait, elles peuvent présenter de grandes mobilités électroniques (jusqu'à $250,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$! (Orlita *et al.*, 2008)). Malheureusement, justement pour les mêmes raisons, tout potentiel électrique externe induit à travers le substrat isolant est fortement écranté par les multiples couches de graphène et empêche donc toute réalisation de composants.

Malgré la bonne compétitivité de ces techniques il y a encore 2 ou 3 ans, elles accusent actuellement une perte de notoriété significative due aux résultats récents apportés par les méthodes d'exfoliation chimique et de croissance sur substrat métallique.

1.6.4 Catalyse de surface sur les métaux

La technique de fabrication du graphène par catalyse de surface était connue dès la fin des années 70. En 1979, Eizenberg *et al.* (Eizenberg *et Blakely*, 1979) proposèrent par exemple un article dans lequel ils observaient la *ségrégation* d'atomes de carbone implantés dans un substrat de nickel orienté (111). Ils notaient que, en chauffant le substrat, le carbone remontait à la surface, et que l'épaisseur de la couche de graphite ainsi formée variait en fonction de la température. Il était aussi possible de déposer du carbone à la surface par dépôt de vapeur chimique²⁹. Grâce à la bonne qualité cristalline du substrat, le carbone s'arrangeait de manière graphitique en surface. Les meilleurs catalyseurs pour cette synthèse étaient les métaux de transition, et notamment le Ni(111), sur lequel le graphène peut croître de manière parfaitement *épitaxiale*³⁰.

Même si ces films ultra-minces de graphite approchèrent vite ce qui était à l'époque nommé "monocouche de graphite", on ne concevait pas qu'il soit possible d'isoler ces films. L'objectif, dans les années 1990 (Aizawa *et al.*, 1990b; Oshima *et al.*, 2000), était plutôt de créer des matériaux avec des films de graphite intercallés pour modifier les propriétés

27. c'est à dire que la surface du cristal est une surface de silicium.

28. Sec. 1.2

29. ou CVD, pour *Chemical Vapor Deposition*

30. C'est à dire que la cellule unitaire du graphène s'ajuste à la cellule unitaire du Ni(111). C'est une structure 1x1, il n'y a pas de motif moiré.

du matériau massif (densité de porteurs, fréquence de vibration etc.). Ces méthodes furent largement développées ces 7 dernières années avec les découvertes entourant le graphène.

1.6.4.1 Procédé

Substrats monocristallins Il y a deux manières d'obtenir des couches de graphène à la surface de ces métaux : par *ségrégation* d'atomes de carbone implantés au préalable dans le matériau massif (Yu *et al.*, 2008) ou par *décomposition de surface* de molécules contenant du carbone (technique CVD, (Reina *et al.*, 2009)).

La ségrégation consiste à incorporer du carbone dans l'échantillon au sein d'une chambre à haute température puis à effectuer un refroidissement contrôlé. Comme la solubilité du carbone dans le métal est dépendante de la température, ce refroidissement fera migrer les atomes de carbone à la surface. Le nombre de couches de graphène en surface est contrôlé par l'intensité et la vitesse du refroidissement (Yu *et al.*, 2008).

Mais le plus souvent, le processus de croissance du graphène se fait en exposant le substrat métallique à des gaz d'hydrocarbures³¹ dans une chambre à basse pression. Les molécules s'adsorbent en surface. Le substrat est alors chauffé pour les décomposer et libérer les hydrogènes.

Les métaux présentant une solubilité élevée au carbone peuvent mettre en jeu les deux processus. C'est le cas du nickel. Même en utilisant un dépôt CVD, une partie des atomes de carbone décomposés en surface vont pénétrer dans le nickel. Lors du refroidissement à température ambiante de l'échantillon, ces atomes de carbone vont subir une ségrégation. Ils vont remonter et se rajouter aux autres atomes déjà en place à la surface.

Les métaux de transition les plus couramment utilisés sont Ni(111) (Aizawa *et al.*, 1990a; Oshima *et al.*, 2000; Shikin *et al.*, 1999; Farias *et al.*, 2000; Varykhalov *et al.*, 2008; Grüneis et Vyalikh, 2008; Gao *et al.*, 2010b; Orofeo *et al.*, 2011), Ru(0001) (Wu *et al.*, 1994; Martoccia *et al.*, 2008; Sutter *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2010b), Co(0001) (Eom *et al.*, 2009; Orofeo *et al.*, 2011), Ir(111) (Coraux *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2011), Pt(111) (Aizawa *et al.*, 1992; Fujita *et al.*, 2005; Gao *et al.*, 2010b) et plus récemment Cu(111) (Zhao *et al.*, 2011; Gao *et al.*, 2010a). Winterlin et Bocquet ont proposé un article regroupant de nombreuses références pour tous ces métaux excepté le Cu(111) (Winterlin et Bocquet, 2009). Le Tab. 1.1 donne aussi des informations sur ces substrats.

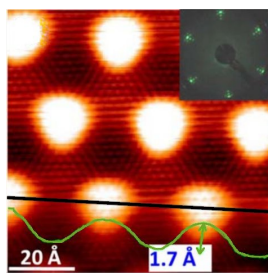


FIGURE 1.10 – Image de résolution atomique obtenue par microscopie à effet tunnel illustrant la structure moirée du graphène synthétisé sur Ru(0001) (Gao *et al.*, 2010b).

Si l'écart de constante de maille entre le graphène et le substrat est inférieur à 1%, le graphène s'étire ou se contracte pour adopter la maille du substrat. La superstructure est alors '1x1', ce qui est le cas pour Ni(111) et Co(0001). Au contraire, pour les autres métaux, la différence de maille est trop importante et le graphène ne reste pas planaire. Des motifs moirés, illustrés Fig. 1.10, apparaissent alors. Dans le cas du ruthénium, qui a une constante de maille 11% plus grande que celle du graphène, une superstructure de graphène de 25x25 surplombe une superstructure de 23x23 de Ru(0001) (Martoccia *et al.*, 2008).

31. formule chimique C_nH_m , par exemple le méthane : CH_4

À ce jour, le résultat le plus intéressant de synthèse sur substrat monocristallin consiste à faire croître une mince couche de nickel sur du saphir. Du carbone amorphe (non gazeux, différent de la technique CVD) est alors envoyé en quantité bien contrôlée sur la surface nouvellement créée de Ni(111). L'échantillon est chauffé, le carbone est dissous dans le substrat. Puis l'échantillon est refroidi et le graphène se forme à sa surface. Il y a deux points particuliers dans cette technique. Tout d'abord le saphir aide à obtenir une excellente qualité cristalline pour le substrat de nickel. Et ensuite la quantité contrôlée de carbone amorphe permet de n'obtenir qu'une seule et unique couche (Orofeo *et al.*, 2011).

Substrats polycristallins Des synthèses sur substrats *polycristallins*, moins onéreuses, se sont développées ces 3 dernières années (Yu *et al.*, 2008; Reina *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009) et (Li *et al.*, 2009a; Bae *et al.*, 2010; Guermoune *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2011; Ismach *et al.*, 2010). Les métaux utilisés dans ces références pour la catalyse sont respectivement le nickel et le cuivre. L'enjeu est d'éviter qu'au-dessus des joints de grains³² la qualité du graphène ne soit trop détériorée. Les résultats récents montrent que le graphène parvient à franchir ces joints sans être interrompu (Reina *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009). Ceci est facilité lorsque la distance graphène-substrat est grande (ce qui est le cas du cuivre, mais pas du nickel, Cf. Tab. 1.1).

L'obtention d'une unique couche de graphène sur toute la surface reste difficile sur le nickel car cela demande *a priori* un très gros contrôle de la température de refroidissement (Yu *et al.*, 2008; Reina *et al.*, 2009). Une façon de répondre à ce problème est de limiter l'épaisseur de la couche de nickel pour limiter la diffusion du carbone à l'intérieur. Kim *et al.* (Kim *et al.*, 2009) proposent par exemple de ne déposer que 300 nm de nickel au-dessus d'un substrat de silicium. En opérant de surcroît un refroidissement rapide de l'échantillon après l'exposition aux gaz, le graphène obtenu est presque uniquement monocouche.

Mais les meilleurs résultats semblent venir des substrats de type *feuilles de cuivre*. La synthèse sur cuivre a beaucoup tardé à venir car son pouvoir catalyseur est sensiblement moins grand que celui des autres métaux de transition (Zhao *et al.*, 2011). Cependant, la taille des grains sur le cuivre est légèrement plus grande, ce qui permet d'obtenir un graphène avec un moins grand nombre d'irrégularités. Ensuite, et surtout, la solubilité du carbone dans le cuivre est très faible, ce qui évite toute diffusion dans le substrat durant la période de recuit. Comme nous l'avons expliqué un peu plus tôt dans cette partie, une solubilité élevée favorise l'apparition de multi-couches de graphène (exemple du nickel). Les résultats apportés par CVD sur cuivre polycristallin semblent montrer un processus "auto-limité" de croissance du graphène. Moins de 5% de la surface est recouverte par plus d'une seule couche de graphène (Li *et al.*, 2009a). Cela permet par ailleurs plus de flexibilité sur le temps et l'intensité de la phase de refroidissement, ainsi que sur l'épaisseur de la feuille de cuivre utilisée. Un autre article du même auteur donne un peu plus de détails sur les mécanismes de croissance sur cuivre par rapport au nickel (Li *et al.*, 2009b).

Transfert L'étape de transfert du graphène sur un substrat isolant est essentielle pour la réalisation de dispositifs électronique mais elle n'est réalisée avec succès que depuis très récemment [2008, (Yu *et al.*, 2008)]. Le problème est d'éviter tout stress mécanique intense au graphène qui pourrait lui faire perdre ses qualités cristallines et électroniques. La manière la plus simple de procéder en laboratoire est à ce jour de graver en solution le film métallique ayant servi pour la catalyse. Le graphène doit au préalable être fixé sur un tampon, par exemple du PDMS³³. Ce tampon facilement maniable permet de placer le graphène sur un substrat arbitraire, le plus souvent du SiO₂, pour effectuer des mesures de transport électronique. Le graphène adhère à son nouveau substrat grâce à l'interaction de van der Waals. Le tampon peut alors être dissous à l'acétone ou être retiré mécaniquement.

32. Un joint de grain est l'interface entre deux cristaux dans une structure polycristalline.

33. polydiméthylsiloxane, matériau flexible et transparent

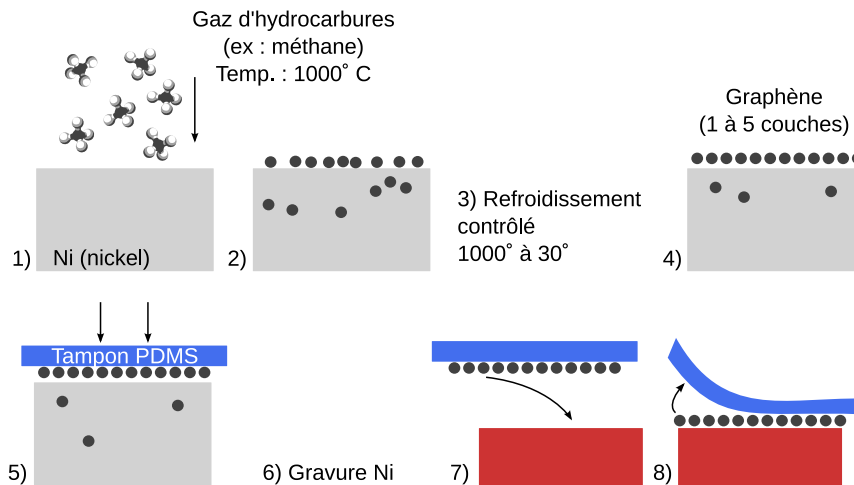


FIGURE 1.11 – Processus de synthèse du graphène sur Ni(111) puis transfert sur un substrat quelconque. La phase de transfert sur un isolant est essentielle pour pouvoir utiliser le graphène dans des applications électroniques. 1) : Un fin substrat de nickel est placé dans la chambre CVD à haute température. Le gaz d'hydrocarbures se décompose à la surface du nickel et certains atomes de carbone diffusent dans le nickel (2). 3) et 4) : Grâce à un refroidissement bien contrôlé, il est possible d'obtenir une mono-couche de graphène à la surface. 5) : Pour transférer le graphène, on a recours à un tampon PDMS (matière plastique souple et transparente). Une fois le PDMS bien en contact avec le graphène, le nickel est gravé au HNO_3 (6). 7) et 8) : Le tampon PDMS sur lequel est collé le graphène peut ensuite être appliqué sur un substrat isolant. Sources : (Kim *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2008).

Ces manipulations sont illustrées Fig. 1.5. Il est aisé d'appliquer des motifs au graphène, par exemple en gravant par lithographie standard la couche de métal au préalable. Ceci permet de dessiner facilement des dispositifs. Toutes ces étapes ont été réalisées dans les articles (Reina *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009a) et permettent de bons espoirs quant à la production du graphène à plus grande échelle.

Les performances des dispositifs et des applications réalisés à l'aide de cette synthèse sur métaux se sont révélées plutôt compétitives. Les multi-couches de graphène obtenues sur nickel gardent tout de même une utilité de part leur meilleure résistance mécanique et leur transparence qui reste assez élevée (Kim *et al.*, 2009) ; ce qui ouvre des applications potentielles d'électrodes transparentes (Cf. Sec. 1.5). Les mobilités électroniques mesurées sur les monocouches sont en général de l'ordre de $4000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kim *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009a; Bae *et al.*, 2010), ce qui est du même ordre de grandeur que celles mesurées lors de synthèses par exfoliation mécanique, réputées pour leur qualité. L'apparition d'un effet hall quantique entier sous fort champ magnétique prouve aussi la très bonne qualité du graphène monocouche obtenu, et ce, même sur substrat polycristallin.

Un dernier résultat spectaculaire est celui réalisé par Bae et al. pour la synthèse de graphène sur cuivre en utilisant des rouleaux d'une largeur de 30 pouces ($>70 \text{ cm}$), comme illustré Fig. 1.12. Ces gigantesques feuilles de graphène réalisées sur feuilles de cuivre montrent des résultats similaires à ceux du paragraphe précédent. Les feuilles sont assez fragiles et l'article propose d'en superposer jusqu'à 4 (l'arrangement est de type *turbostratique*). Pour ces 4 couches, la transparence (90%) reste supérieure à celle de l'oxyde d'indium étain³⁴, la résistivité ($30 \Omega \cdot \square^{-1}$) est équivalente et la résistance mécanique est bien supérieure. Ce graphène a permis la conception d'un écran tactile (Bae *et al.*, 2010).

Ces résultats récents prouvent d'ores et déjà qu'il est possible de réaliser des applications

34. ou ITO, qui est la référence actuelle pour la conception des écrans tactils

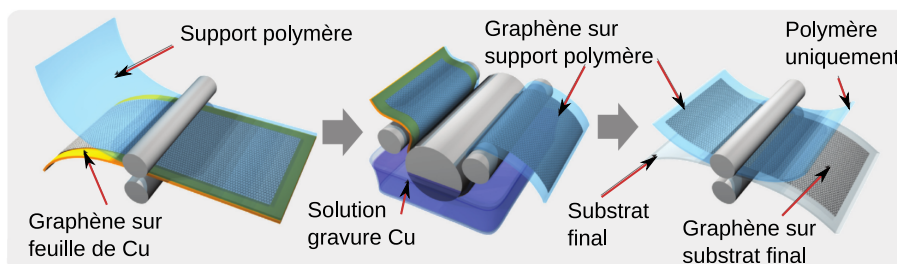


FIGURE 1.12 – Illustration de la fabrication de graphène par croissance sur feuille de cuivre puis de son transfert vers un substrat quelconque. Le mécanisme des rouleaux permet d’obtenir des feuilles de graphène de longueur arbitrairement grande. En première étape, le graphène croît sur le cuivre par catalyse de surface à l’aide d’un dépôt de vapeur chimique d’hydrocarbures. Puis le graphène est mis en contact avec un support polymère. Le “sandwich” passe dans une solution de gravure sélective pour cuivre (Cu). Enfin, le graphène sur polymère est plaqué contre le substrat cible. Le système final peut faire l’objet d’une caractérisation par spectroscopie Raman et démontre un graphène de bonne qualité principalement monocouche (Bae *et al.*, 2010).

basses performances à l’aide du graphène, telles que des écrans tactiles. Cependant ces techniques de fabrication “sur substrats” sont intrinsèquement associées à des coûts de production élevés, ce qui les cantonne à des secteurs d’applications hautes performances. Des progrès sont donc encore à réaliser dans cette direction pour atteindre le marché. Quoi qu’il en soit, il s’agit actuellement de la méthode de fabrication la plus avancée pour obtenir un graphène de bonne qualité sur de grandes surfaces.

1.6.4.2 Problème de la force d’interaction

Enjeux On pensait à l’origine que l’interaction entre le graphène et son substrat métallique serait faible, de type van der Waals³⁵, c’est-à-dire du même ordre que celle présente entre chaque couche dans le graphite. Mais il n’en est rien, et certaines interfaces présentent de fortes chimisorptions et des distances graphène-substrat très courtes. Étudier l’interaction s’avère important si l’on souhaite se pencher sur le *retrait mécanique* du graphène de son substrat. La structure électronique du graphène est sensiblement modifiée à cause de cette interaction. Il semblerait de plus que la force de cette interaction varie grandement suivant le métal employé pour la synthèse. La réponse à ces questions est importante pour mieux comprendre la façon dont le graphène sera sensible aux impuretés du substrat lors de sa croissance, pour savoir si des électrodes métalliques appliquées sur le graphène auront tendance à doper ce dernier et si elles seront bien accrochées (Giovannetti *et al.*, 2008), ou bien plus généralement pour mieux comprendre les interactions physiques/chimiques que le graphène peut avoir avec les autres surfaces.

Une forte interaction graphène-métal (MGI, pour *metal-graphene interaction*) a tendance à limiter la taille des cristaux parfaits de graphène aux moindres défauts cristallins du substrat. Ce cas est typique du nickel (Kim *et al.*, 2009) et du ruthénium (Sutter *et al.*, 2008). Cela altère les performances électroniques du graphène (Soldano *et al.*, 2010). Sur le ruthénium (Sutter *et al.*, 2008), notamment, il a été observé que le graphène ne parvient pas à monter les “marches” du substrat, et qu’il ne parvient qu’à les descendre. Cependant, la bonne chimisorption du graphène assure la croissance parfaitement épitaxiale et justifie que le Ni(111) est un excellent catalyseur, qui fut “découvert” dès 1970, alors que les résultats sur Cu(111) ne datent que de fin 2010 (Zhao *et al.*, 2011) !

D’un autre côté, les résultats récents pour des métaux à faible MGI et donc à grande

35. Ce qui correspondrait à une physisorption. Il n’y aurait pas de liaisons covalentes (« liaisons chimiques »).

distance graphène-substrat comme l'iridium et le cuivre montrent une excellente qualité et une bonne homogénéité du graphène sur toute la surface (Coraux *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2009a).

Le motif de moiré du graphène présent à la surface de nombreux métaux est aussi très sensible à la nature de la MGI. Le ruthénium présente un moiré extrêmement fort et le graphène se rapproche périodiquement à des distances très courtes du substrat. Au contraire, le graphène sur platine n'oscille que faiblement et à grande distance malgré là aussi un grand désaccord de maille (voir le Tab. 1.1). De nombreuses recherches sont faites pour étudier ces moirés et la nature de la MGI. De toute évidence, le graphène est par exemple en liaison covalente avec le ruthénium (Martoccia *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008) mais ne l'est pas avec le platine ou l'iridium.

La structure électronique du graphène est fortement modifiée lorsqu'il y a chimisorption avec le métal (Winterlin et Bocquet, 2009; Grüneis et Vyalikh, 2008). Dans ce cas, la distance graphène-substrat est de l'ordre de 2 Å et il y a recoupement d'orbitales. Lors d'une simple physisorption (van der Waals, > 3 Å) la structure n'est pas modifiée mais le niveau de Fermi est décalé et n'est plus positionné exactement aux points de Dirac. Ceci implique un transfert de charges. Si le niveau de Fermi grimpe cela signifie que le métal cède des électrons au graphène. La direction de ce transfert est régie par les travaux de sortie (*work functions*) du graphène et du métal. L'article de Giovannetti *et al.* a étudié à ce propos le dopage exercé par l'application d'électrodes métalliques sur le graphène (Giovannetti *et al.*, 2008; Khomyakov *et al.*, 2009).

Interprétations Les chercheurs ont d'abord tenté d'expliquer pourquoi la distance entre le graphène et le substrat métallique variait autant. Comme le montre le Tab. 1.1, cette distance d varie en effet de 2 Å à presque 4 Å suivant le métal servant de substrat à la synthèse. La première hypothèse (Winterlin et Bocquet, 2009) fut de relier $d > 3$ Å au très grand motif de moiré dû au désaccord de maille. En effet, pour certains métaux comme le platine, la différence de constante de maille est tellement importante que le graphène est incapable de se "coller" à lui comme il le fait avec le nickel, où la différence de constante de maille est nettement inférieure. Cependant, cette hypothèse ne permettait pas de rendre compte de MG@Ru(0001)³⁶ car pour ce dernier système la distance d peut atteindre les 2 Å malgré un fort désaccord de maille³⁷. Nous verrons que pour mieux comprendre tout ceci, il est nécessaire de regarder du côté de la structure électronique.

La mesure de la distance entre graphène et métal n'est pas facile à réaliser expérimentalement et les chercheurs ont souvent recours aux méthodes théoriques *ab initio* (méthodes développées chapitre 3). La plus courante est la DFT, la *théorie de la fonctionnelle de la densité*. Les distances étoilées dans le Tab. 1.1 ont été obtenues de cette manière. Certains articles théoriques ont réussi à couvrir un grand nombre de métaux et permettent donc une comparaison pertinente de ces distances (Giovannetti *et al.*, 2008). Malgré tout, le gros bémol dans l'utilisation de la DFT classique est qu'elle ne tient pas compte de l'interaction de van der Waals alors que cette dernière est certainement la seule à maintenir le graphène collé au substrat pour l'iridium et tous les métaux nobles (cuivre, argent, or, platine). Ce manque est certes compensé par le fait que la DFT surestime les liaisons covalentes. Mais, finalement, l'interaction simulée n'a plus rien de Physique... Des variantes à la DFT permettent d'inclure les interactions de van der Waals, mais au détriment de la liaison covalente, qui n'est alors pas toujours correctement représentée (Vanin *et al.*, 2010; Hamada et Otani, 2010)... Notre hypothèse est finalement que ces résultats théoriques sont pertinents :

- pour la DFT classique dans le cas de systèmes où la distance graphène-substrat est connue comme étant faible. Cela signifie donc que l'interaction métal-graphène est

36. lire "Monolayer of Graphene at Ruthenium oriented (0001)"

37. Nous nous devons de noter ici que les mesures de distances graphène-métal sont assez rares, comme le témoigne le nombre d'étoiles dans le tableau 1.1 (seuls le cobalt, le nickel et le platine bénéficient de valeurs expérimentales), et que nos bases s'établissent donc souvent à partir de calcul théoriques.

Élément	a	d_{avg} (Å)	Δd (Å)	Références
Graphene	2.46	–	–	(Wintterlin et Bocquet, 2009)
Ni(111)	2.49	2.1	–	(Wintterlin et Bocquet, 2009)
Co(0001)	2.50	2.0 ± 0.3	–	(Eom <i>et al.</i> , 2009)
Ru(0001)	2.72	$3.0 \pm 0.1^*$	1.7 ± 0.1	(Wintterlin et Bocquet, 2009; Gao <i>et al.</i> , 2010b)
Pd(111)	2.75	$2.3 \pm 0.1^*$	0.2	(Kwon <i>et al.</i> , 2009)
Ir(111)	2.72	$3.6 \pm 0.1^*$	0.35 ± 0.1	(Wintterlin et Bocquet, 2009; Sun <i>et al.</i> , 2011)
Pt(111)	2.77	3.70	0.4	(Wintterlin et Bocquet, 2009; Gao <i>et al.</i> , 2010b)
Cu(111)	2.56	3.58*	0.35 ± 0.1	(Zhao <i>et al.</i> , 2011; Vanin <i>et al.</i> , 2010)
Ag	–	> 3	?	(Farias <i>et al.</i> , 2000)
Au	–	> 3	?	(Varykhalov <i>et al.</i> , 2008)

TABLE 1.1 – Comparaison des métaux de transition pour la synthèse du graphène. (a) : constante de maille, (d_{avg}) : distance moyenne par rapport au graphène [étoilé si résultat théorique (DFT-LDA)], (Δd) : amplitude du moiré. Ni, Co, Ru et Pd sont en liaison covalente avec le graphène. Ir, Pt et Cu ne présentent qu’une interaction de van der Waals (vdW) ; (la DFT-vdW est dans ce cas utilisée pour les résultats étoilés). Enfin, Ag et Au ont seulement été utilisés en tant qu’atomes intercalés (cela a permis d’écranter sensiblement la liaison entre le graphène et le Ni(111))

Fe [Ar] $3d^6 4s^2$	Co [Ar] $3d^7 4s^2$	Ni [Ar] $3d^8 4s^2$	Cu [Ar] $3d^{10} 4s^1$
Ru [Kr] $4d^7 5s^1$	Rh [Kr] $4d^8 5s^1$	Pd [Kr] $4d^{10} 5s^0$	Ag [Kr] $4d^{10} 5s^1$
Os [Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$	Ir [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$	Pt [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^0$	Au [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

TABLE 1.2 – Extrait du tableau périodique présentant quelques métaux de transition ainsi que leur configuration électronique à l’état isolé. Selon le *modèle des bandes d*, les atomes ayant leurs bandes d non pleines se lient de manière covalente avec le graphène à travers ses bandes π . Cependant, les structures électroniques de Ir et Pd données dans le tableau périodique contredisent le Tab. 1.1. Les éléments en rouge, d’après le Tab. 1.1, sont ceux dont la liaison graphène-substrat est de nature chimisorption (en bleu, physisorption).

essentiellement de nature covalente et que l'interaction de van der Waals (vdW) est faible en comparaison, et peut donc être négligée. C'est le cas de MG@Ni(111), MG@Co(0001). C'est aussi le cas de MG@Pd(111) et de MG@Ru(0001) dans les vallons du motif moiré ;

- pour la DFT-vdW pour les systèmes où cette distance est connue comme étant supérieure à 3 Å. À cette distance la liaison covalente n'est pas possible et la seule interaction est certainement celle de van der Waals. C'est le cas de MG@Cu(111), MG@Ir(111) et MG@Pt(111).

Une étude expérimentale a relié directement le degré d'hybridation des orbitales à l'amplitude du moiré du graphène (Preobrajenski *et al.*, 2008), mettant de ce fait à l'écart l'influence du désaccord de maille. Il est expliqué que le degré d'hybridation des orbitales à l'interface va en augmentant pour la série Pt(111), Ir(111), Rh(111) et Ru(0001). Et que ceci est accompagné par l'observation d'une morphologie du graphène de 'quasiment plate' à 'fortement ondulée'. Dans le cas du Ru, les oscillations sont si fortes qu'elles font passer l'interaction graphène-métal de la chimisorption à la physisorption (Wang *et al.*, 2008).

Pour identifier les changements sur la structure électronique induits par l'adsorption, Giovanetti *et al.* (Giovanetti *et al.*, 2008) ont calculé par DFT classique les structures de bandes pour quelques métaux typiques d'orientation (111) (Al, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt et Au). Le résultat confirme que ces métaux forment deux groupes bien distincts. Le graphène est chimisorbé sur Co, Ni et Pd, avec des distances $d < 2.3$ Å. Mais il n'est que physisorbé sur Al, Cu, Ag, Au et Pt avec des distances $d \sim 3.3$ Å. Lorsque le graphène est chimisorbé (Co, Ni et Pd), les bandes du graphène sont largement perturbées et acquièrent un caractère graphène-métal. En particulier, les bandes d de ces métaux et les bandes π du graphène s'hybrident. Ces bandes sont dans la même zone d'énergie, celle proche du niveau de Fermi. Concrètement, cette hybridation fait disparaître les *points de Dirac* (les croisements linéaires en \mathbf{K} très spécifiques au graphène). Lorsque l'interaction est plus faible, ce qui est le cas pour Al, Cu, Ag, Au et Pt, les croisements linéaires en \mathbf{K} sont toujours clairement identifiables³⁸.

Une autre étude, de Grueneis *et al.* (Grüneis *et Vyalikh*, 2008), a proposé des résultats expérimentaux ARPES³⁹ pour pouvoir observer directement cette hybridation des bandes. Ils ont intercalé des atomes de potassium (K) entre le graphène et le substrat pour écranter l'interaction et ont mesuré systématiquement l'influence sur les points de Dirac. Ils ont notamment observé que les bandes $3d$ du nickel repoussaient vers le bas les bandes π du graphène mais que cet effet diminuait proportionnellement à la concentration de potassium implantée.

Le diagramme Fig. 1.13 permet de mieux visualiser ce processus d'hybridation. On voit que le croisement linéaire du graphène est littéralement "ouvert" par les bandes d du nickel. Certains résultats expérimentaux sur le palladium (Pd) donnent même un comportement semiconducteur au graphène chimisorbé, avec un gap d'environ 0.3 eV (Kwon *et al.*, 2009)

La meilleure explication nous semble actuellement être celle du *modèle de bande d* (ou, en anglais, *d band model*) (Winterlin *et Bocquet*, 2009). Selon le processus d'hybridation décrit ci-dessus, ce "modèle" prédit une interaction se renforçant avec la diminution de l'occupation des bandes d ⁴⁰, et une interaction se renforçant pour les métaux $5d$ vers $3d$. D'une manière générale, cela signifie que si le métal a encore de la place sur ses bandes d il y aura chimisorption, et donc faible distance graphène-métal, forte interaction, et forte modification de la structure électronique. S'il n'y a plus de place alors aucune liaison covalente n'est possible, le graphène n'est que physisorbé au substrat et il est repoussé à des distances graphène-métal bien supérieures. Cependant, après observation du Tab. 1.2, ce modèle ne peut pas nous expliquer pourquoi Pd, qui a sa couche d pleine, interagit fortement avec le

38. Cette hybridation variable a aussi été calculée lors de cette thèse et est illustrée figure 4.7 (p. 85). Les différents degrés sont atteints en faisant varier la distance graphène-métal artificiellement.

39. Sec. 1.3

40. En effet, nos calculs DFT-LDA donnent une distance d optimale légèrement plus faible pour le cobalt que pour le nickel ; 1.98 Å contre 2.02 Å, (Fig. 4.3 et Fig. 4.2).

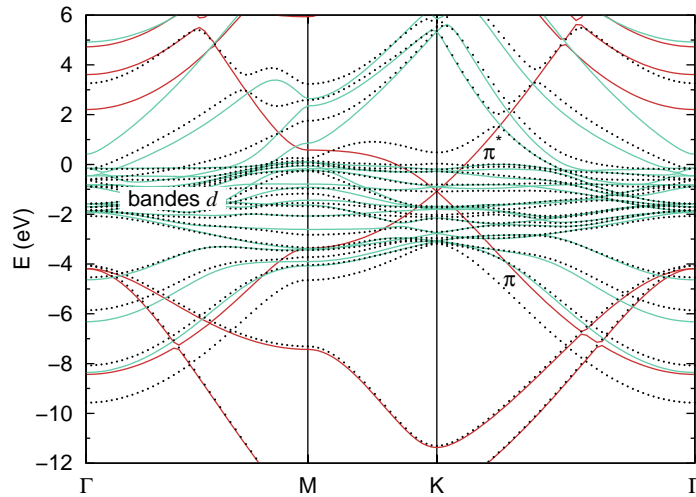


FIGURE 1.13 – Illustration des modifications sur la structure électronique induites par le substrat de nickel sur le graphène. Points noirs : graphène sur nickel ; lignes rouges : graphène seul ; lignes vertes : nickel massif. On voit que les bandes d du nickel (en vert) croisent les bandes π et π^* du graphène (en rouge). Il y a hybridation entre les deux ; le croisement linéaire typique du graphène n'est pas du tout visible sur la structure électronique de MG@Ni(111) (points noirs).

graphène, ni pourquoi Ir, dont la couche d n'est pas pleine, n'interagit que faiblement⁴¹. La question n'est pas encore tranchée actuellement, mais il y a de fortes raisons de penser que le modèle reste valide. En fait, il est possible que la configuration électronique donnée dans le tableau périodique, qui s'applique à des atomes isolés, ne soit pas celle adoptée par des atomes arrangés en surface. Ce réarrangement électronique pourrait justifier que Pd et Pt n'appartiennent pas à la même classe d'interaction avec le graphène.

Pour terminer sur ce chapitre, abordons un autre enjeu soulevé par l'interaction graphène-métal. Il s'agit de la dispersion des phonons du graphène qui est très sensiblement modifiée sur certains substrats métalliques (Aizawa *et al.*, 1990a; Shikin *et al.*, 1999; Farias *et al.*, 2000). Ce sujet sera largement abordé au cours de cette thèse. Nous verrons comment la modification de la structure électronique et du couplage électron-phonon induit par la présence d'un substrat modifie les fréquences des vibrations dans le graphène, et comment ces résultats permettent une interprétation plus fine des résultats expérimentaux. Le prochain chapitre porte sur les phonons en général et sur les phonons dans le graphène.

41. Une hypothèse pour Ir est qu'il a un numéro atomique particulièrement élevé et qu'il est de type $5d$. Ses bandes d ne sont pas pleines et Busse *et al.* (Busse *et al.*, 2011) montrent qu'il y a hybridation ; mais cette dernière est très limitée.

Chapitre 2

Introduction à la dispersion des phonons du graphène isolé

Nous avons découvert au chapitre précédent que le graphène possède un grand potentiel de développement de part ses caractéristiques électroniques et mécaniques exceptionnelles. On imagine par exemple pouvoir concevoir de nouvelles générations de transistors nettement plus performantes que les technologies silicium actuelles. Le premier problème soulevé par cet enjeu est de réussir à fabriquer du graphène de qualité en grandes quantités. Parmi diverses techniques existantes, la synthèse du graphène sur substrat métallique par dépôt de vapeur chimique offre les meilleures perspectives.

Une fois le graphène obtenu il est encore nécessaire d'avoir un maximum d'informations sur le nombre de couches, la conductivité, etc. Un des moyens de procéder est de mesurer les *phonons* du système à l'aide de différentes techniques de mesure. L'idée de compléter ces mesures de dispersions de phonons par une étude théorique constitue déjà l'un de nos intérêts à travailler sur les phonons.

Par ailleurs, pour pouvoir concevoir des dispositifs électroniques à base de graphène, une étape importante après la synthèse du graphène sur métal est de le reporter sur un substrat *isolant*. Se pose alors la question de la force d'adhésion du graphène sur son substrat initial métallique, qui varie nettement selon le métal utilisé. Parfois, on constate une chimisorption, parfois une faible physisorption. Nous allons notamment voir dans ce chapitre que les propriétés vibrationnelles du graphène sont sensiblement affectées par cette force d'adhésion, et que l'étude de ces *phonons* pourrait donc apporter de précieuses informations sur la nature de la liaison entre le graphène et le substrat métallique. Cette étude trouve d'autant plus sa place étant donné que, contrairement au cas de la structure électronique, l'étude théorique de l'influence du substrat *sur la dispersion des phonons* du graphène n'a été que très peu développée.

Cheminement du chapitre Les ondes de vibration du réseau atomique, autrement appelées phonons, peuvent recouvrir de nombreuses géométries différentes. Pour aborder ces dernières, nous commencerons par l'étude de la chaîne linéaire d'atomes. Ceci permettra au lecteur de s'imager facilement ce qu'est un phonon et introduira la relation de dispersion, c'est à dire la relation qui existe entre la fréquence et le vecteur d'onde \mathbf{q} de la vibration. **Ensuite**, avec l'examen de la chaîne diatomique, où pour une même longueur d'onde de phonon il existe plusieurs fréquences possibles, nous pourrons introduire les notions de *mode acoustique* et de *mode optique*. **Enfin**, le problème général d'un solide cristallin en 3 dimensions sera traité. On montrera que la résolution de la relation de dispersion passe par la détermination des vecteurs et valeurs propres des *matrices dynamiques* en chaque vecteur \mathbf{q} .

La dispersion des phonons du graphène sera ensuite exposée à travers ses différents *modes* de phonons et nous présenterons les deux *anomalies de Kohn* visibles sur le mode de plus haute énergie. **Les techniques** expérimentales et théoriques permettant d'obtenir cette dispersion seront rapidement décrites. **Des observations** montrent par ailleurs que certains modes de phonons sont fortement influencés par la présence de substrats métalliques comme par exemple le nickel orienté (111). C'est en partant de ce constat que s'établit la problématique de cette thèse.

Nous nous attarderons ensuite sur les *anomalies de Kohn*. L'étude de ces dernières constitue en effet une part conséquente du travail de cette thèse. Nous donnons au lecteur une explication de l'origine Physique de ces anomalies. Nous commencerons par expliquer ce qu'est l'écrantage électronique dans les métaux. **Nous continuerons** avec le développement du *modèle d'écrantage de Lindhard* et nous démontrerons la présence de singularités dans cet écrantage. **Les anomalies** de Kohn du graphène seront alors décrites à la lumière des explications précédentes. **Nous aborderons** enfin le couplage électron-phonon, qui est très lié à la présence de ces anomalies.

Enfin, toutes ces remarques et implications sur les anomalies de Kohn seraient superflues si ces dernières n'étaient pas facilement mesurables. En dernière partie, nous parlerons de spectroscopie Raman pour mesurer ces anomalies. Les mécanismes de base de cette technique **ainsi que** les différents pics du graphène seront abordés.

2.1 Introduction aux phonons

2.1.1 Dynamique des atomes

Un phonon (du grec ancien $\phi\omega\nu\eta$, "la voix") désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin. Cette onde de vibration, où les noyaux vibrent collectivement, possède une énergie $h\nu$ qui peut être échangée avec les électrons ou les photons.

De nombreux phénomènes en Physique des solides peuvent être traités dans le modèle de maille statique. Dans ce modèle, les atomes du solide sont considérés comme étant fixes et formant un réseau périodique immobile. Dans ce cadre, il est déjà possible d'obtenir des résultats intéressants sur les propriétés d'équilibre dans les métaux dans lesquels le comportement est dominé par les électrons de conduction.

Le modèle de maille statique est bien sûr une approximation de la configuration ionique réelle, simplement parce que les atomes ne sont pas situés à leur position d'équilibre. Ils oscillent autour d'elle avec une énergie liée à la température dans le solide. La raison de ces oscillations est que les ions ne sont pas infiniment massifs et qu'ils ne sont pas non plus maintenus en place par des forces infiniment fortes. Dans la théorie classique, le modèle de maille statique ne peut donc être vrai qu'à température nulle. Pour des températures supérieures, chaque ion possède une certaine énergie thermique et donc une certaine quantité de mouvement autour de sa position d'équilibre. Notons que dans la théorie quantique, même à $T = 0 \text{ K}$, le modèle de maille statique est incorrect car selon le principe d'incertitude $\Delta x \Delta p \leq h$, les ions localisés possèdent un moment non nul.

La dynamique des atomes dans les solides est responsable de nombreux phénomènes qui ne peuvent s'expliquer dans le cadre du modèle de la maille statique. Citons par exemple la capacité thermique, les conductivités thermiques et électriques, la piezo-électricité, la propagation du son, et enfin certains aspects de l'interaction avec des radiations de type rayons X ou neutrons avec le cristal.

2.1.2 Chaîne linéaire monoatomique

Pour étudier les propriétés physiques des ondes du réseau cristallin, il est préférable d'étudier quelques cas simples. Parmi eux, le plus clair est celui de la *chaîne linéaire*

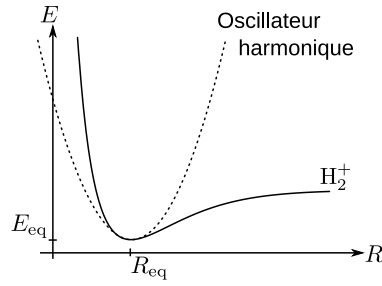


FIGURE 2.1 – Énergie de l'état liant du système H_2^+ en fonction de la distance interatomique R . Courbe obtenue analytiquement par la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Le minimum de cette courbe correspond à l'état d'équilibre. On distingue que la forme de la courbe en ce minimum peut s'approximer à une parabole, c'est-à-dire à l'énergie potentielle d'un ressort parfait.

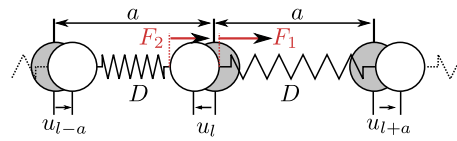


FIGURE 2.2 – Représentation d'une chaîne linéaire d'atomes identiques dont les interactions sont modélisées par des ressorts de constante D entre chaque atome (modèle de constantes de forces aux premiers voisins). Les forces F_1 et F_2 sont utilisées pour l'équation (2.1)

monoatomique. Cet exemple est par ailleurs idéal pour introduire ce qu'est la *dispersion des phonons*. Ce système est une chaîne constituée d'atomes identiques et régulièrement espacés.

Nous approximations l'interaction de ces atomes comme étant de type harmonique, c'est-à-dire reliés entre eux par de simples ressorts dont la force de rappel est proportionnelle au déplacement, c'est-à-dire $F = -D\Delta x$, où Δx est le déplacement par rapport à la position d'équilibre. Dans ce cas, le potentiel est une parabole : $E_{pot} = -\int F dx = D\Delta x^2/2$. Ceci n'est pertinent que pour de petites oscillations autour du point d'équilibre (Cf. Fig. 2.1). On appelle cette approximation *l'approximation harmonique*. D'autres détails sur ce modèle *empirique* sont donnés Sec. 3.1.

La question à se poser est maintenant : quelles sont les fréquences possibles pour ce système et à quels vecteurs d'onde sont elles associées ? Posons u_l le déplacement par rapport à son point d'équilibre de l'atome de la cellule unitaire de vecteur l . Le vecteur a permet de passer de la maille l à la maille voisine $l+a$. Comme le système ne s'étale que sur une seule dimension, l'écriture vectorielle a par la suite été retirée. On appelle D la constante de raideur des ressorts, et M la masse d'un atome. En appliquant la loi de Newton sur l'atome positionné en l , on obtient :

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_l &= -D\overbrace{(u_l - u_{l+a})}^{F_1} - D\overbrace{(u_l - u_{l-a})}^{F_2} \\ &= -D(2u_l - u_{l+a} - u_{l-a}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Les forces F_1 et F_2 sont représentées Fig. 2.2.

La vibration u_l doit satisfaire au *théorème de Bloch* (Cf. Sec. 3.2.4.1). On peut donc poser que $u_l = u_0 e^{iql}$ pour signifier que les atomes vibrent avec un vecteur d'onde q . Par ailleurs, on pose $U_q = u_0$ pour montrer que l'origine est arbitraire et que notre solution est associée

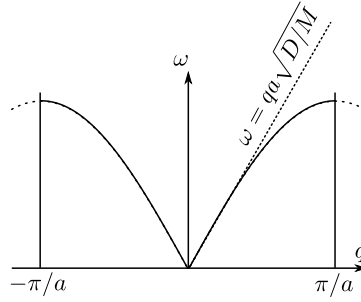


FIGURE 2.3 – Dispersion des phonons de la chaîne monoatomique. Pour de faibles vecteurs d'onde, la fréquence ω est proportionnelle à q . Le système devient cependant dispersif sur les bords de la zone de Brillouin.

à un vecteur d'onde q . L'équation devient :

$$\begin{aligned} M\ddot{U}_q e^{iql} &= -D(2 - e^{iqa} - e^{-iqa})U_q e^{iql} \\ &= -2D(1 - \cos(qa))U_q \\ &= -4D \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) U_q \end{aligned} \quad (2.2)$$

Cette équation est de la forme $\ddot{x} + \omega^2 x = 0$, ce qui correspond donc à l'équation différentiel d'un oscillateur de fréquence $\omega = \sqrt{\frac{D}{M}} 2 \sin\left(\frac{qa}{2}\right)$. La fréquence de la vibration ω , donnée en fonction du vecteur d'onde q , est appelée la *relation de dispersion des phonons*. Elle est tracée Fig. 2.3. Ce résultat permet d'illustrer 2 points importants :

En premier lieu, toutes les formes de vibrations possibles peuvent être obtenues pour les valeurs de q contenues dans l'intervalle

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a},$$

ce qui correspond exactement à la zone de Brillouin. Les valeurs de q en dehors de cette zone répètent précisément le même motif :

$$u_l = U e^{i(q+g)l} = U e^{iql}$$

pour g appartenant au réseau réciproque.

En second lieu, pour de petites valeurs de q (c'est-à-dire $qa \ll 1$),

$$\omega_q \sim \sqrt{\frac{D}{M}} a q \quad (2.3)$$

Le fait que la fréquence soit directement proportionnelle au vecteur d'onde q est une propriété bien connue des ondes élastiques normales dans un milieu continu. Si la longueur d'onde de la perturbation dans notre chaîne linéaire d'atomes est nettement plus grande que la constante de maille, alors cette chaîne se comporte comme un fil élastique en mécanique classique. Typiquement, ces faibles vecteurs d'ondes correspondent aux ondes sonores. Prenons par exemple la tonalité du téléphone, qui correspond au 'La' de fréquence $f = 440$ Hz. La longueur d'onde associée est $\lambda = v_{air}/f = 0,75$ m, ce qui correspond donc à $q \ll \frac{\pi}{a}$. Dans cette zone, la vitesse de groupe $v = \frac{\partial \omega}{\partial q}$ est constante et correspond à l'équation (2.3) quelque soit le vecteur q . Ainsi, la vitesse du son ne dépend pas de sa fréquence mais de la raideur des ressorts, de la distance inter atomique et de la masse de ces atomes. Cependant pour des valeurs de q plus grandes, la vitesse de groupe $v = \Omega/q$ n'est pas constante, et à $q = \pi/a$, notamment, lorsque la longueur d'onde est égale à $2a$, la fonction $\omega(q)$ tend vers une tangente horizontale. Cela démontre la propriété de *dispersion*.

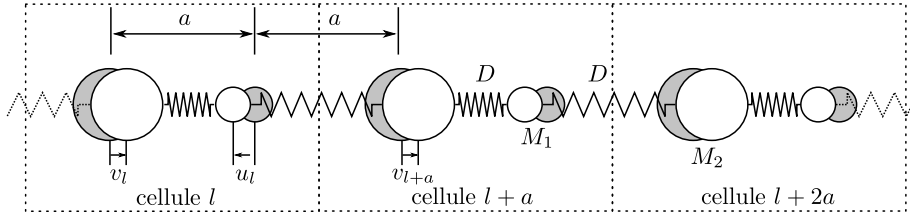


FIGURE 2.4 – Représentation d’une chaîne linéaire d’atomes dont la cellule unitaire contient cette fois-ci deux atomes distincts. La taille de la cellule unitaire est deux fois plus grande que pour la Fig. 2.2. Le mouvement représenté ici correspond au mode optique en $q=0$

2.1.3 Chaîne linéaire diatomique

Considérons à présent un cas plus compliqué : une chaîne d’atomes avec le même espacement et la même constante de force que précédemment, mais avec deux masses différentes, M_1 et M_2 , placées alternativement. La cellule unitaire de ce réseau cristallin contient maintenant 2 atomes au lieu d’un seul. Cf. Fig. 2.4. L’équation différentielle Eq. 2.2 devient cette fois :

$$\begin{cases} M_1 \ddot{U}_q e^{iql} = -D(2U_q - V_q e^{iqa} - V_q e^{-iqa}) e^{iql} \\ M_2 \ddot{V}_q e^{iql} = -D(2V_q - U_q e^{iqa} - U_q e^{-iqa}) e^{iql} \end{cases} \quad (2.4)$$

En simplifiant par e^{iql} et en considérant que la vibration U_q contient une pulsation de la forme $e^{i\omega t}$, ce système couplé devient :

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 U_q = -2D(U_q - \cos(qa)V_q) \\ -\omega^2 M_2 V_q = -2D(V_q - \cos(qa)U_q) \end{cases} \quad (2.5)$$

Pour que ce système admette des solutions pour U_q et V_q , il faut que la pulsation ω satisfasse le déterminant suivant :

$$\begin{vmatrix} 2D - M_1 \omega^2 & -2D \cos(qa) \\ -2D \cos(qa) & 2D - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.6)$$

qui possède 2 racines, pour $M_1 < M_2$, qui sont tracées en fonction de q sur la Fig. 2.5.

$$\omega_{\pm}^2 = D \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm D \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa)}{M_1 M_2}} \quad (2.7)$$

Comme dans le cas de la chaîne monoatomique, il y a une racine, ω_- , qui tend à être proportionnelle à q lorsque q est proche de 0. On l’appelle le *mode acoustique*, car, comme remarqué ci-dessus pour (2.3), c’est ce mode qui entre en jeu pour la transmission des ondes sonores.

Mais il existe une autre branche, ω_+ , telle que

$$\omega_+^2 \sim 2D \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{lorsque } q \rightarrow 0. \quad (2.8)$$

Cette branche est considérablement éloignée en fréquence par rapport au mode acoustique, cependant, la différence tend à se réduire lorsque q augmente. Ce mode est appelé le *mode optique*. Le gap de fréquence situé en $q = \pi/2a$ augmente avec la différence relative entre M_1 et M_2 :

$$\omega_+^2 = \frac{2D}{M_1} \quad \omega_-^2 = \frac{2D}{M_2} \quad \text{lorsque } q = \pi/2a. \quad (2.9)$$

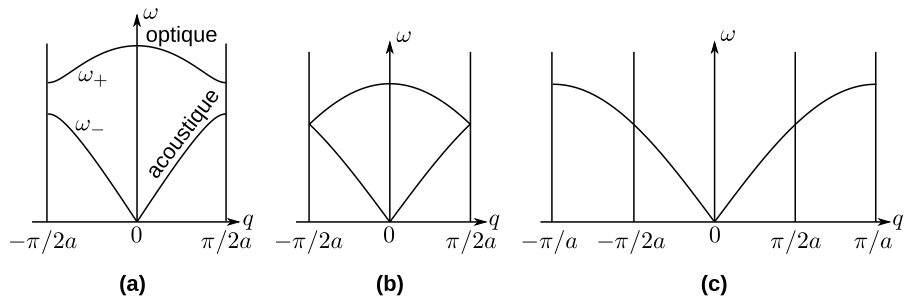


FIGURE 2.5 – (a) : Dispersion des phonons de la chaîne diatomique, qui contient une branche optique et une branche acoustique. (b) : Lorsque $M_1 = M_2$, le système est analogue à la chaîne monoatomique. Les deux branches se touchent mais la zone de Brillouin reste deux fois plus petite car il y a 2 atomes par maille (c) : En dépliant les branches du graphique précédent, on retrouve la même zone de Brillouin et la même dispersion des phonons que dans le cas monoatomique.

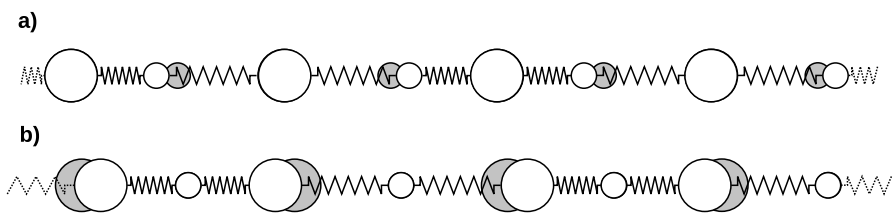


FIGURE 2.6 – Illustration des vibrations en $q = \pi/2a$, c'est-à-dire au bord de la zone de Brillouin, pour les modes acoustiques et optiques. La différence de masse entre les deux atomes de la maille justifie la différence de fréquence entre ces deux modes de vibration.

Les modes de vibration en ce point sont représentés Fig. 2.6.

Dans le cas $q = 0$, les deux sous-mailles d'atomes légers et lourds vibrent toutes deux en opposition de phase (Cf. Fig. 2.4). Si, comme dans le cas des cristaux ioniques, les deux types d'atomes sont de charges électriques opposées, on obtient un moment dipolaire en oscillation, qui est actif optiquement.

Il est intéressant d'étudier la transition entre la dispersion des phonons de la chaîne monoatomique (Fig. 2.3) et celle la chaîne diatomique [Fig. 2.5(a)]. Supposons que nous ayons commencé avec une cellule unitaire contenant 2 atomes, et que nous ayons ignoré le fait qu'ils étaient de masse identique. Il est facile de montrer que les modes acoustiques et optiques vont se rejoindre pour $q = \pi/2a$, comme dans la Fig. 2.5(b). Si nous comparons à la dispersion de la chaîne monoatomique, cela nous donne l'impression que le nombre de mode a été doublé. Mais il faut se rappeler qu'en doublant la taille de la maille unitaire, nous avons aussi divisé par deux la taille de la zone de Brillouin. Dans la Fig. 2.5(b), les branches peuvent être dépliées par rapport à π/a . Les branches acoustiques et optiques sont alors jointes de façon continue et ne forment plus qu'une seule et même branche.

2.1.4 Matrice dynamique dans un cristal à 3 dimensions

Dans cette partie, nous généraliserons le résultat de la chaîne linéaire mono et diatomique pour un cristal infini s'étendant dans les 3 dimensions et qui contient n atomes dans chaque cellule primitive (Bruesch, 1982a; Ziman, 1969a). Nous utiliserons toujours l'approximation harmonique pour déterminer les modes de vibration, dans laquelle les forces agissant sur un atome lorsque les autres sont déplacés de leurs position d'équilibre sont proportionnelles aux déplacements de ces derniers. On rappelle que cette approximation n'est justifiée que pour des oscillations de faibles amplitudes par rapport à la distance interatomique.

Appelons \mathbf{r}_l la position de de la cellule primitive l et \mathbf{r}_s la position de l'atome d'indice s par rapport à l'origine de la cellule primitive. La position d'un atome (s, l) s'écrit donc $\mathbf{r}_{s,l} = \mathbf{r}_l + \mathbf{r}_s$. Soit $\mathbf{u}_{s,l}$ le déplacement de cet atome par rapport à sa position d'équilibre. La position réelle de l'atome est donc $\mathbf{r}_{s,l} + \mathbf{u}_{s,l}$. Enfin, on pose $u_{s,l}^j$ comme étant le déplacement de l'atome (s, l) dans la direction j , ($j = x, y, z$). On peut alors écrire ainsi l'énergie cinétique du cristal en oscillation, avec m_s la masse de l'atome s :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{s,l,j} m_s (u_{s,l}^j)^2 \quad (2.10)$$

On suppose qu'il existe une fonction $\mathcal{V}(\mathbf{u}_{s,l})$ qui exprime l'énergie potentielle du cristal complet en fonction de la position de tous les atomes. On admet par là même que cette fonction atteint un minimum lorsque tous les $\mathbf{u}_{s,l}$ valent 0, c'est à dire lorsque tous les atomes sont à leur position d'équilibre. Pour de petites variations, il est possible de développer \mathcal{V} en utilisant la décomposition de Taylor sur 3 dimensions :

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0 + \sum_{s,l,j} u_{s,l}^j \left[\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial u_{s,l}^j} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{s,l,j,s',l',j'} u_{s,l}^j u_{s',l'}^{j'} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial u_{s,l}^j \partial u_{s',l'}^{j'}} \right]_0 + \dots, \quad (2.11)$$

où le 0 en indice des crochets de dérivation signifie que la dérivée est à évaluer à la configuration d'équilibre. Dans l'approximation harmonique, tous les termes du troisième ordre et plus sont négligés. Sachant que \mathcal{V}_0 est simplement un potentiel statique indépendant du déplacement des atomes, nous l'ignorerons dans notre étude. Enfin, étant donné que \mathcal{V} atteint un minimum à la configuration d'équilibre, sa dérivée première est nulle en ce point 0. L'expression de la force agissant sur l'atome (s, l) dans la direction j à cause des

déplacements de tous les autres atomes (s', l') est donc :

$$F_{s,l}^j = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial u_{s,l}^j} = -\sum_{s',l',j'} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial u_{s,l}^j \partial u_{s',l'}^{j'}} \right]_0 u_{s',l'}^{j'} \quad (2.12)$$

Nous avons désormais les éléments qu'il nous faut pour écrire l'équation du principe fondamental de la dynamique :

$$m_s \ddot{u}_{s,l}^j = -\sum_{s',l',j'} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial u_{s,l}^j \partial u_{s',l'}^{j'}} \right]_0 u_{s',l'}^{j'} \quad (2.13)$$

Pour alléger les écritures, nous posons :

$$\mathcal{V}_{s,s',l,l'}^{j,j'} = \left[\frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial u_{s,l}^j \partial u_{s',l'}^{j'}} \right]_0 \quad (2.14)$$

Les coefficients $\mathcal{V}_{s,s',l,l'}^{j,j'}$ sont appelés constantes de force atomique. Dans l'approximation harmonique, ces constantes de force ont une explication physique assez directe. Supposons par exemple que tous les atomes sont à l'équilibre, excepté l'atome (s', l') qui est déplacé de $d^{j'}$ dans la direction j' . Dans ce cas, on a :

$$F_{s,l}^j = -\mathcal{V}_{s,s',l,l'}^{j,j'} d^{j'} \quad (2.15)$$

De ceci, on déduit que le coefficient $\mathcal{V}_{s,s',l,l'}^{j,j'}$ est l'opposé de la force exercée dans la direction j sur l'atome (s, l) lorsque l'atome (s', l') est déplacé d'une unité de distance dans la direction j' , alors que tous les autres atomes conservent leur position d'équilibre. À partir de cette remarque, on comprend que la constante de force atomique dépend de l et l' uniquement à travers la différence qu'il y a entre les deux (ce qui compte est la distance qui sépare les deux cellules unitaires l et l'). On peut donc écrire directement :

$$\mathcal{V}_{s,s',l,l'}^{j,j'} = \mathcal{V}_{s,s',L}^{j,j'} \quad (2.16)$$

où $\mathbf{r}_L = \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l$.

À présent, considérons un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} dans le cristal. De même que pour la chaîne monoatomique, $\mathbf{u}_{s,l}$ doit satisfaire au théorème de Bloch. Il est donc possible d'écrire $\mathbf{u}_{s,l} = e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_l} \mathbf{u}_{s,0}$. On peut aussi poser que $\mathbf{u}_{s,0} = \mathbf{U}_{s,\mathbf{q}}$ pour spécifier que cette perturbation est fonction de \mathbf{q} mais que le point d'origine est arbitraire. Enfin, en extrayant le terme de pulsation temporelle, on parvient finalement à l'expression suivante :

$$u_{s,l}^j = e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_l} e^{i\omega(\mathbf{q})t} U_{s,\mathbf{q}}^j \quad (2.17)$$

La composante $U_{s,\mathbf{q}}^j$ est donc une amplitude de perturbation, celle de l'atome s de la maille, dans la direction j , dans le cas de notre phonon \mathbf{q} . En insérant cette expression dans l'équation (2.13), on obtient

$$\begin{aligned} m_s (-\omega^2) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_l} e^{i\omega t} U_{s,\mathbf{q}}^j &= -\sum_{s',l',j'} \mathcal{V}_{s,s',l,l'}^{j,j'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{l'}} e^{i\omega t} U_{s',\mathbf{q}}^{j'} \\ \Leftrightarrow \omega^2 m_s U_{s,\mathbf{q}}^j &= \sum_{s',L,j'} \mathcal{V}_{s,s',L}^{j,j'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_L} U_{s',\mathbf{q}}^{j'} \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\Leftrightarrow \omega^2 m_s U_{s,\mathbf{q}}^j = \sum_{s',j'} \mathcal{D}_{s,s'}^{j,j'}(\mathbf{q}) U_{s',\mathbf{q}}^{j'} \quad (2.19)$$

avec $\mathbf{r}_L = \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l$, et en posant \mathcal{D} la transformée de fourier de \mathcal{V} . Cette matrice est de dimension $3n \times 3n$. Ce nouveau set d'équations est assez simple à résoudre du fait du nombre restreint d'éléments. Supposons qu'il y ait n atomes par cellules unitaires et qu'il y ait N cellules dans le réseau. Le set original (2.13) contiendrait alors $3nN$ équations. Le nouveau set (2.19) n'en contient que $3n$, c'est à dire 3 équations (x,y,z) pour chacun des n atomes de la maille élémentaire. C'est un très bon exemple de périodicité. Le fait que chaque cellule unitaire soit strictement identique implique que nous n'avons besoin des informations que d'une seule cellule pour calculer la dynamique de tout l'ensemble. Néanmoins, il est vrai que le calcul doit être répété pour chaque valeur de \mathbf{q} , mais en pratique nous ne sommes intéressés que par un ensemble fini de valeurs, par exemple le chemin de haute symétrie, et le reste des points \mathbf{q} peut être interpolé.

Si nous poursuivons, nous arrivons finalement à une équation de la forme $AX = 0$:

$$\sum_{s',j'} \left(\mathcal{D}_{s,s'}^{j,j'}(\mathbf{q}) - \omega^2 m_s \delta_{s,s'} \delta_{j,j'} \right) U_{s',\mathbf{q}}^{j'} = 0. \quad (2.20)$$

La résolution du polynôme caractéristique de (2.20) permettra de déterminer de ce système les $3n$ valeurs propres $\omega(\mathbf{q})$ et vecteurs propres $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$. À chaque vecteur propre correspond ce qui est appelé un *mode de phonon*, c'est à dire un certain mouvement collectif des atomes de la cellule unitaire, par exemple une onde de type transversal ou bien longitudinal. Et à ce mode est associé la valeur propre, c'est à dire la fréquence de vibration. Cette fréquence doit être purement réelle car dans le cas contraire cela implique que le réseau atomique est instable et que les oscillations divergent exponentiellement. La relation exprimée par $\omega = \omega_i(\mathbf{q})$ pour $i = 1 \dots 3n$ s'appelle la *relation de dispersion des phonons*. Dans le cas du graphène, qui contient 2 atomes de carbone par cellule unitaire, cette dispersion contient donc 6 branches, qui correspondent aux 6 modes de phonons du graphène.

2.2 La dispersion des phonons du graphène isolé

2.2.1 Présentation

La mesure des phonons du graphène seul est une opération impossible à réaliser en pratique. En effet, comme le graphène est un matériau 2D, il est nécessaire d'utiliser un support pour ce dernier, et ce support viendra forcément perturber les vibrations du matériau (comme par exemple sur la Fig. 2.9). Cependant, en faisant des mesures sur une surface de graphite, il a pu être établi que la dispersion obtenue était très proche de celle du graphène seul (Mounet et Marzari, 2005). En effet, dans le graphite, les couches de graphène sont très espacées les unes des autres, et elles ont donc un comportement quasi isolé (distance C-C inter couches : 3.41 Å ; distance C-C graphène : 1.42 Å).

La Fig. 2.7 présente la dispersion des phonons du graphite. Les fréquences sont données pour des vecteurs d'onde \mathbf{q} parcourant le chemin de haute symétrie $\Gamma\text{-K-M-}\Gamma$ ¹. La fréquence des phonons est souvent donnée en cm^{-1} (en anglais, *inverse wave-length*) ; $1/\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une fréquence $\nu = c_{\text{vide}}/\lambda = 2,9979.10^8 \text{ m.s}^{-1}/1.10^{-2} \text{ m} = 2,9979.10^{10} \text{ Hz}$ et donc à une énergie $E = h\nu = 1,240.10^{-4} \text{ eV} = 4,557.10^{-7} \text{ Ha}$. Cette unité est couramment utilisée dans les expériences de spectroscopie car les instruments y sont en général calibrés en terme de longueurs d'ondes. Ainsi, 10 cm^{-1} signifie que le photon parcourt 10 longueurs d'onde en seulement un centimètre.

Observons à présent la relation de dispersion présentée Fig. 2.7. Ce matériau possédant 2 atomes par maille, cette dispersion est composée de 6 branches de phonons (Cf. fin de Sec. 2.1.4). La Fig. 2.8 a été ajoutée pour permettre au lecteur de s'imaginer dans les grandes lignes ces différents modes. Il y a 3 branches acoustiques (A) et 3 branches optiques (O).

1. p. 5 et Fig. 1.2

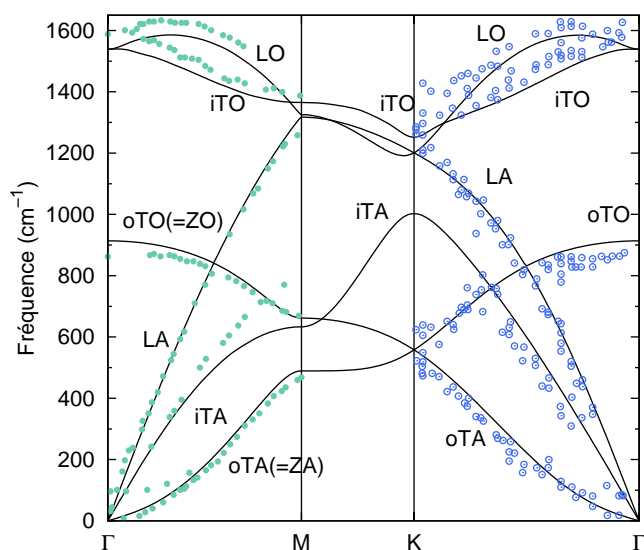


FIGURE 2.7 – Dispersion des phonons du graphène isolé, avec annotation de chaque mode phononique. Ligne continue : Calcul DFT-LDA. Points verts : (Oshima *et al.*, 1988) Points bleus : (Siebentritt *et al.*, 1997)

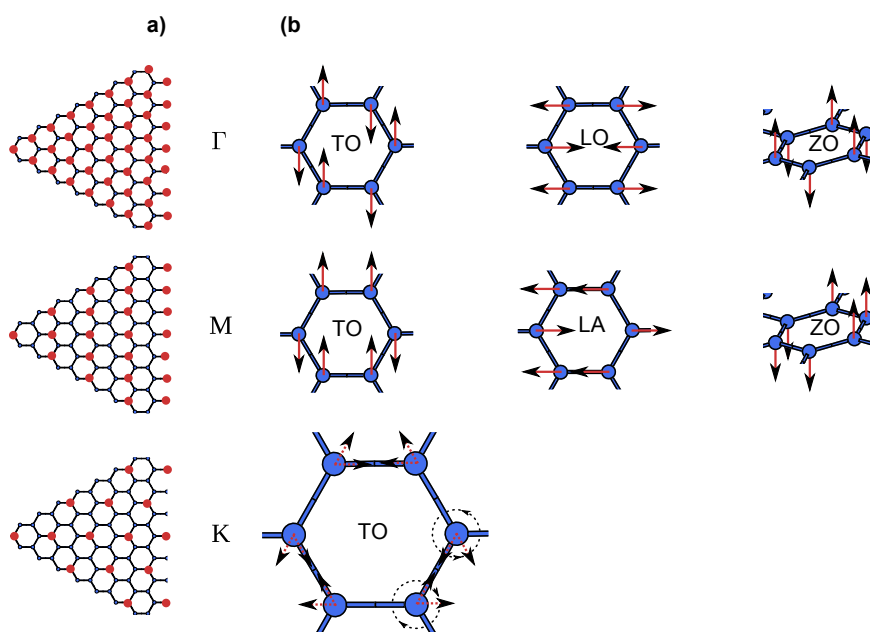


FIGURE 2.8 – Illustration des quelques modes de phonons du graphène pour les points Γ , K et M (b) ; les atomes de carbone vibrant en phase sont indiqués en rouge (a)

Parmi elles, pour une branche (A) et une branche (O), les vibrations atomiques se font perpendiculairement au plan de graphène ; elles correspondent aux phonons *hors-plan* (o, pour *out-of-plane*). Pour deux branches (O) et deux branches (A), les vibrations sont *planaires* (i, pour *in-plane*). Par ailleurs, les modes de phonons sont classifiés de *longitudinaux* (L) ou de *transversaux* (T) suivant qu'ils sont parallèles ou normaux au vecteur d'onde du phonon \mathbf{q} . Notons que ceci est surtout discernable pour les points Γ et \mathbf{M} ; les choses sont moins claires au point \mathbf{K} , par exemple pour le mode TO (Cf. Fig 2.8). Notons que les vibrations longitudinales sont toujours dans le plan. Ainsi, les six branches sont dénotées LO, iTO, oTO, LA, iTA, oTA. On peut aussi utiliser le (Z) pour désigner la direction hors-plan. La dénomination est dans ce cas : LO, TO, ZO, LA, TA, ZA. Une des particularités de cette dispersion de phonons sont les *anomalies de Kohn* (KA, pour *Kohn Anomaly*), ces minimums abrupts de fréquence, en Γ sur le mode de phonons dégénéré LO-TO (aussi appelé E_{2g} dans la théorie des groupes, Cf. sec. 2.4), et en \mathbf{K} sur TO. Il est courant de dire que ces KA sont situées en Γ et \mathbf{K} sur la HOB (pour *Highest Optical Branch*). Le croisement linéaire des modes ZA et ZO en \mathbf{K} constitue par ailleurs un autre point intéressant de cette dispersion. Il est analogue à la dégénérescence des modes acoustiques et optiques dans la chaîne linéaire diatomique lorsque les deux atomes ont la même masse [Cf. Fig. 2.5(b)]. Dans le cas du graphène, les deux atomes de carbone de la maille sont en effet équivalents.

2.2.2 Méthodes de calcul

Nous avons obtenu la dispersion proposée Fig. 2.7 avec des méthodes de calcul *ab initio* de type *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT). Ces méthodes de simulation, qui partent des premiers principes et n'intègrent aucun paramètre, sont présentées chapitre 3. Pour ce calcul de phonons, nous avons simplement utilisé une fonctionnelle LDA². Le modèle DFT produit globalement des résultats de dispersions de phonons du graphène en très bon accord avec les expériences sur le graphite (Maultzsch *et al.*, 2004b; Mohr *et al.*, 2007; Wirtz et Rubio, 2004). Il est, certes, discutable sur certains points, notamment car il n'est pas capable de représenter les effets d'échange-corrélation non locaux. Des résultats plus proches de l'expérience ont été obtenus récemment avec l'approximation GW (Lazzeri *et al.*, 2008). Il est cependant meilleur que les modèles de constantes de forces, qui peinent à reproduire le caractère longue portée de la matrice dynamique du graphène (Wirtz et Rubio, 2004)(Cf. Sec. 2.3.1). En général, la difficulté du calcul de la dispersion des phonons du graphène se situe au niveau des modes de phonons LO et TO, et tout particulièrement au niveau des *anomalies de Kohn* en Γ et \mathbf{K} , qui nécessitent une grande précision du calcul.

2.2.3 Méthodes expérimentales

Les mesures de dispersion de phonons sont réalisables à l'aide de techniques de spectroscopie. On appelle *spectroscopie* l'étude de l'interaction entre la matière et une radiation électromagnétique. Les différentes techniques de spectroscopie développées utilisent un vaste domaine de longueurs d'onde pour irradier les échantillons, allant de la micro onde ($\lambda \approx 1$ cm) au rayon gamma ($\lambda \approx 0.1$ Å). En ce qui nous concerne, les principaux résultats de dispersion de phonons du graphite (dispersion identique au graphène seul, Cf. début Sec. 2.2.1) sont obtenus par diffusion inélastique par rayons X (Maultzsch *et al.*, 2004b; Mohr *et al.*, 2007) (IXS, pour *Inelastic X-ray Scattering*), ainsi que par spectroscopie par perte d'énergie électronique (HREELS, pour *High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy* (Oshima *et al.*, 1988; Siebentritt *et al.*, 1997), mesures utilisées pour la Fig. 2.7). Il est aussi possible d'obtenir des informations importantes autour de l'*anomalie de Kohn* en \mathbf{K} grâce à la spectroscopie Raman, qui a, quant à elle, recours à des radiations dans la gamme du visible, de l'ordre de 500 nm. Plus de détails sur cette technique sont donnés Sec.

2. Les paramètres du calcul sont disponibles à la section 4.2

2.4. Les mesures qui nous serviront le plus pour discuter de nos résultats³ sont issues de la technique HREELS, principalement car cette technique permet de mesurer la dispersion des phonons sur la plupart de la zone de Brillouin et sur la plupart des modes de phonons. Pourtant, ce n'est pas la technique la plus courante et les mesures sont peu nombreuses. La spectroscopie Raman est *nettement* plus répandue dans l'analyse du graphène.

Phonons du graphène sur substrats métalliques Il existe aussi, depuis déjà une vingtaine d'années, des mesures sur la dispersion des phonons de monocouches de graphite sur substrats métalliques (Aizawa *et al.*, 1990a; Shikin *et al.*, 1999; Farias *et al.*, 2000). Un exemple de mesure est donné Fig. 2.9. Il nous est intéressant d'observer qu'il y a de nettes différences entre ces dispersions et celles du graphène seul (=celles du graphite). Ces disparités donnent de précieuses pistes pour la problématique de cette thèse, à savoir celle de mieux connaître la nature de l'interaction entre le graphène et le substrat métallique, utilisé comme catalyseur pour la synthèse du graphène (Cf. Sec. 1.6.4.1). Comme principale différence entre les deux dispersions de phonons, on observe surtout un abaissement des bandes ZO et ZA, et de la bande LO autour de Γ . Si on se réfère à l'illustration du mode ZO du graphène seul en \mathbf{M} sur la Fig. 2.8, on comprend que ce mode fait osciller principalement la liaison entre le carbone et le substrat métallique, et on admet donc facilement que ce mode puisse être modifié si l'interaction avec le substrat est grande. Même si ce constat est clair, les résultats théoriques présentés au paragraphe précédent ne se sont jamais attachés à reproduire les dispersions de phonons du graphène sur substrats métalliques. Pourtant, la modélisation de ce système "graphène + substrat" et l'interprétation des différences que présentent la dispersion des phonons pourrait fournir de bonnes informations concernant la force de liaison qui nous intéresse. Le calcul des phonons de tels systèmes et leur interprétation au regard de l'interaction avec le substrat est l'objet de cette thèse. Les méthodes de calcul que nous utiliserons sont présentées chapitre 3. Notamment, nous avons obtenu des résultats intéressants autour de l'anomalie de Kohn, ce qui explique pourquoi les paragraphes suivants de ce chapitre porteront sur ce point et sur la spectroscopie Raman, technique de caractérisation couramment employée et offrant une méthode simple pour mesurer les anomalies de Kohn du graphène.

2.3 Anomalies de Kohn dans le graphène : origine et conséquences

2.3.1 Phonons dans les métaux

Dans la théorie des phonons dans les métaux, il est nécessaire de prendre en compte l'interaction entre les ions et les électrons de conduction. En effet, dans ce type de matériau, les électrons de conduction *écrantent* les charges positives. C'est-à-dire qu'ils viennent former des nuages électroniques autour de ces ions et qu'ils diminuent donc leur charge apparente. Ils stabilisent ainsi le réseau cristallin en réduisant la portée de l'interaction coulombienne qu'il y a entre ces ions positifs.

Considérons les phonons, c'est à dire les vibrations des ions à une certaine fréquence. Dans les métaux, les électrons vont constamment se déplacer pour venir annihiler les forces de longue portée entre les ions. Cependant, si la fréquence du phonon est très haute, les électrons ne se redistribuent plus assez vite et le pouvoir d'écrantage chute. Ce dernier est symbolisé par la constante diélectrique ϵ . Cette constante se trouve au dénominateur dans la définition de la force coulombienne, ce qui signifie que si ϵ tend vers l'infini, alors la force de coulomb est complètement écrantée. Nous verrons aussi par la suite que ϵ peut aussi subir de fortes modifications avec le vecteur d'onde \mathbf{q} du phonon. Si on admet que

3. Voir le chapitre 4, surtout la figure. 4.5.

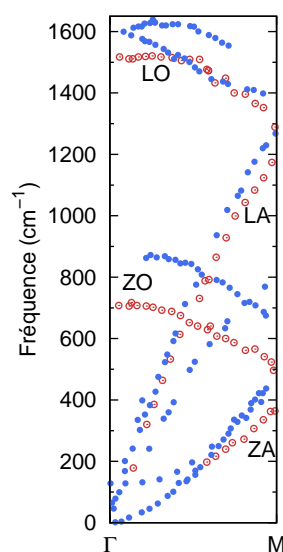


FIGURE 2.9 – Mesures HREELS de la dispersion des phonons pour une monocouche de graphite sur substrat de nickel orienté (111) (points noirs). Comparaison avec la dispersion du graphite (points vide). Source (Aizawa *et al.*, 1990a). La présence du substrat de nickel semble influencer certains modes, notamment le ZO.

l'interaction coulombienne inter-ions est la principale cause de la fréquence phononique, en témoigne par exemple le cas de la chaîne linéaire monoatomique traité à l'aide du modèle de constante de force (Cf. Sec. 2.1.2), alors on admet aussi qu'un changement sur ϵ provoquera un changement de la fréquence. Ceci est l'idée sous jacente à l'existence des anomalies de Kohn, que nous détaillerons plus dans les paragraphes suivants.

Revenons à présent à la déclaration que l'interaction coulombienne écrantée est de courte portée. Cela permettrait, en théorie, de modéliser la dispersion des phonons dans les métaux avec un modèle de constantes de forces s'arrêtant au 3^{ème} voisin. Pourtant, par exemple dans la dispersion du Nb, Pb (Bruesch, 1982b) ou du Pt(111) (Harten *et al.*, 1985), on distingue de petites variations très brutales de la fréquence en certains points. Dans un modèle de constantes de forces, ces brusques changements nécessitent de recourir à davantage de constantes de forces, parfois jusqu'au 10^{ème} voisin. Ceci démontre finalement la nécessité de prendre en compte des interactions de longues, voir très longues portées, pour interpréter fidèlement la dispersion des phonons dans ces métaux.

Walter Kohn⁴, avança l'idée que, dans un métal, selon le modèle de Lindhard (Lindhard, 1954; Ziman, 1969b), un changement brutal du pouvoir d'écrantage des électrons peut survenir lorsque $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$, c'est à dire lorsque \mathbf{q} relie deux extrémités de la surface de Fermi (Kohn, 1959). En ce point \mathbf{q} , la fréquence ω posséderait alors une dérivée qui divergerait de façon logarithmique. Plus de détails à ce propos sont donnés Sec. 2.3.2.3. Ces points sont appelés *anomalies de Kohn* (KA). La position observée des variations brutales ci-dessus, pour Pt(111), Nb, et notamment pour Pb (figure 2.11) s'avère très bien correspondre à l'hypothèse de Kohn. Ces variations demeurent malgré tout de faible amplitude.

Les anomalies de Kohn sont nettement plus prononcées dans le cas de métaux 2D (planaires), catégorie à laquelle appartient le graphène. Cette différence est produite par le couplage électron phonon très fort pour certaines transitions dans ces matériaux (Piscanec

4. Walter Kohn fut aussi prix Nobel de Chimie en 1998 pour ses travaux sur la DFT. Cette technique de calcul sera utilisée pour cette thèse et est présentée chapitre 3.

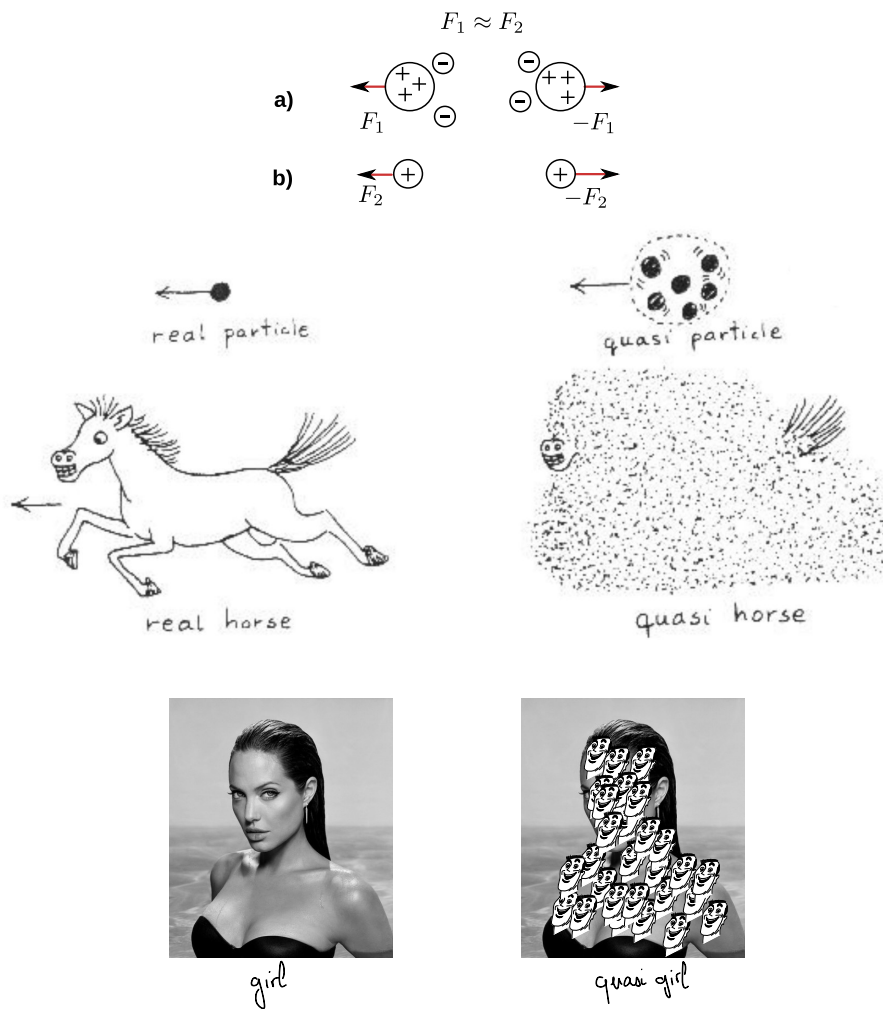


FIGURE 2.10 – **Panneau Supérieur** Illustration de l'effet d'écrantage électronique. Bien que la charge $Z_{(a)}$ soit supérieure à la charge $Z_{(b)}$, les électrons tendent dans cet exemple à annuler cette différence et à rendre les interactions coulombiennes F_1 et F_2 inter-ions égales. **Panneau central** Plus généralement, le concept de *quasi-particule* est d'assimiler un objet et son cortège de charges à un unique objet, qui est différent de l'objet initial. Dans cette illustration, la vue du cheval est tellement « écrantée » par les particules qu'on ne le perçoit plus vraiment comme un cheval. C'est un « quasi-cheval », ou un *quasi-horse*. Diagramme tiré du livre de Richard D. Mattuck *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*.

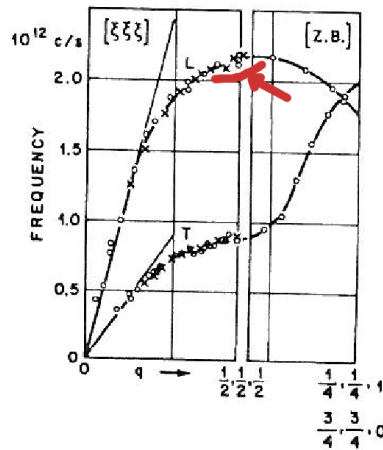


FIGURE 2.11 – Source du diagramme : (Bruesch, 1982b). Dispersion des phonons dans le plomb. On distingue des anomalies, petites mais brutales, notamment sur le mode longitudinal, pour \mathbf{q} proche de $(1/2, 1/2, 1/2)$, c'est à dire au niveau du trait rajouté en rouge. La position de cette anomalie correspond parfaitement à l'emplacement théorique d'une KA dans le matériau.

et al., 2004; Milošević *et al.*, 2010). Des anomalies “géantes” sont par exemple observables dans le $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Renker *et al.*, 1973), dans le KCP (Bruesch, 1982b), et plus récemment dans le ZrTe3 (Hoesch *et al.*, 2009).

2.3.2 Modèle d'écrantage de Lindhard

2.3.2.1 Formulation

Revenons maintenant sur la théorie d'écrantage électronique de Lindhard sur laquelle s'est basé Kohn pour prévoir ces singularités que sont les KA.

L'interaction électron-électron est la composante la plus compliquée à gérer lors du calcul de la structure électronique d'un système. En effet, chaque électron interagit avec chaque autre électron par le biais de la force coulombienne, et toutes ces particules sont parfaitement mobiles, au contraire des ions, qui eux sont bien plus lourds. C'est pour cela que les méthodes de calcul numérique s'investissent tant à approximer cette interaction⁵. Il est cependant possible d'obtenir certains résultats à l'aide d'un formalisme simple, ce qui est le cas de l'écrantage expliqué ici (Ziman, 1969b).

Soit un gaz d'électrons libres subissant une perturbation dépendant du temps. Supposons que le potentiel vu par un électron placé en \mathbf{r} et à un instant donné t est donné par :

$$\delta \mathcal{U}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{U} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\omega t} \quad (2.21)$$

Nous avons donc imposé une oscillation de fréquence ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} . Cette perturbation, en agissant sur $|k\rangle = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\varepsilon(\mathbf{k})t/\hbar)$, crée une fonction d'onde perturbée de la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = |k\rangle + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle. \quad (2.22)$$

On applique la théorie des perturbations dépendante du temps pour déterminer $b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)$.

5. Pour illustration, nous expliquons par exemple une des manières de procéder à la page 59.

L'équation du premier ordre est :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\delta\rangle = \hat{H}^0 |\delta\rangle + \mathcal{U} |k\rangle \quad (2.23)$$

$$\text{avec : } |\delta\rangle = b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle \quad (2.24)$$

Pour continuer, nous extrayons les termes temporels de $|\mathbf{k}\rangle$ et de $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$, et les substituons dans l'Eq. (2.23) (autrement dit, $|\mathbf{k}\rangle$ devient $\mathbf{k} e^{i\varepsilon(\mathbf{k})t/\hbar}$ etc.) :

$$\begin{aligned} & -i\hbar \left(\dot{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle e^{i\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})t/\hbar} + \right. \\ & \quad b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle \cdot i/\hbar \cdot \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) e^{i\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})t/\hbar} \left. \right) \\ & = \mathcal{U} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\omega t} e^{i\varepsilon(\mathbf{k})t/\hbar} |\mathbf{k}\rangle + \\ & \quad b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle e^{i\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})t/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

On projette cette équation sur $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} |$. Les termes avec $b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)$ s'annulent, et il est alors possible d'obtenir l'expression de $\dot{b}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)$, que l'on intègre ensuite pour trouver :

$$b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) = \frac{\mathcal{U} e^{i\omega t}}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega} e^{i(\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}))t/\hbar} \quad (2.26)$$

À présent, on souhaite déterminer la différence en densité de charges induite par cette modification de la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} \delta\rho & = \rho - \rho_0 = e \sum_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(r, t)|^2 - e \sum_{\mathbf{k}} \overbrace{\langle k | k \rangle}^{=1} \\ & = e \sum_{\mathbf{k}} \left((e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^*(t) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}}) (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}}) - 1 \right) \\ & \approx e \sum_{\mathbf{k}} (b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^*(t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

si on néglige le terme en $|b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)|^2$. La somme se fait sur les états $|k\rangle$ occupés. Étant donné que $\delta\rho$ est une valeur réelle par définition, il est nécessaire de rajouter à $\delta\mathcal{U}$ sa partie conjuguée : $\delta\mathcal{U}^* = \mathcal{U} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i\omega t}$. On a alors $\psi_{\mathbf{k}}(r, t) = |\mathbf{k}\rangle + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle + b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) |\mathbf{k} - \mathbf{q}\rangle$, et $H = H^0 + \delta\mathcal{U} + \delta\mathcal{U}^*$. En refaisant les calculs, on parvient cette fois-ci à

$$\begin{aligned} \delta\rho & = e \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{\mathcal{U}}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\mathcal{U}}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \hbar\omega} \right\} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\omega t} + \text{complexe conjugué}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Pour donner à ce résultat une forme plus générale, introduisons $f^0(\mathbf{k})$, la probabilité que $|\mathbf{k}\rangle$ soit occupé dans le matériau. Cela peut par exemple représenter la statistique de Fermi-Dirac :

$$f^0(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{((\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_F)/k_B T) + 1}}, \quad (2.29)$$

où ε_F représente l'énergie de Fermi. Écrivons aussi \mathbf{k} à la place de $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ en tant qu'indices dans le second terme de (2.28). Nous pouvons alors récrire ainsi la somme :

$$\delta\rho = e\mathcal{U} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega} \right\} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\omega t} + \text{complexe conjugué}, \quad (2.30)$$

où la somme se fait cette fois-ci sur tous les états $|\mathbf{k}\rangle$, occupés et inoccupés.

Cette distribution de charges donne lieu à un champ de potentiel-énergie agissant sur les électrons par le biais de l'interaction coulombienne. Appelons le $\delta\phi$. En appliquant l'équation de Poisson, nous obtenons :

$$\nabla^2(\delta\phi) = -4\pi e\delta\rho \quad (2.31)$$

On admet que $\delta\phi$ subit les mêmes variations que $\delta\rho$ dans l'espace et le temps, c'est à dire que :

$$\delta\phi(\mathbf{r}, t) = \phi e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\omega t} + \text{complexe conjugué}. \quad (2.32)$$

En combinant les Eq. (2.30), (2.31), (2.32), nous obtenons :

$$\phi = \left\{ \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega} \right\} \mathcal{U} \quad (2.33)$$

car $\nabla^2(e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{i(q_x r_x + q_y r_y + q_z r_z)} = -q^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$

Ceci est le potentiel-énergie associé à la redistribution de charge créée par le potentiel initial \mathcal{U} . Mais ce nouveau potentiel, $\delta\phi$, doit être lui même pris en compte comme étant une perturbation pour la distribution d'électrons. Pour rendre notre calcul auto-cohérent, notre perturbation initiale \mathcal{U} doit déjà contenir $\delta\phi$. Autrement dit :

$$\delta\mathcal{U}(\mathbf{r}, t) = \delta\mathcal{V}(\mathbf{r}, t) + \delta\phi(\mathbf{r}, t), \quad (2.34)$$

où $\delta\mathcal{V}(\mathbf{r}, t)$ est le potentiel externe réellement appliqué "au début". Si l'on admet que $\delta\mathcal{V}$ est de la forme :

$$\delta\mathcal{V} = \mathcal{V} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\omega t} + \text{complexe conjugué}, \quad (2.35)$$

alors nous obtenons, en utilisant les Eq. (2.33) et (2.34),

$$\mathcal{U} = \mathcal{V} + \left\{ \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega} \right\} \mathcal{U} \quad (2.36)$$

$$\Leftrightarrow \mathcal{U} = \frac{\mathcal{V}}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \quad (2.37)$$

$$\text{avec } \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \hbar\omega} \quad (2.38)$$

En d'autres termes, le potentiel effectif \mathcal{U} agissant sur les électrons n'est pas le potentiel appliqué \mathcal{V} , mais la division de ce dernier par une *constante diélectrique* $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, qui elle même est fonction de la longueur d'onde et de la fréquence de la perturbation appliquée.

2.3.2.2 Écrantage statique

Considérons à présent les effets d'une perturbation statique où $\omega = 0$ et où \mathbf{q} tend lui aussi vers 0, c'est à dire lorsque la longueur d'onde de la perturbation est très grande. On peut dans ce cas approximer l'expression de ε en remarquant que

$$\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon(\mathbf{k}) \approx \mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \quad (2.39)$$

et en se rappelant que $f^0(\mathbf{k})$ est uniquement fonction de $\varepsilon(\mathbf{k})$:

$$f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \approx -\mathbf{q} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}). \quad (2.40)$$

Enfin, comme la somme dans l'expression (2.38) se fait sur tous les états, occupés et vides, on peut la remplacer par une intégrale. On obtient finalement :

$$\begin{aligned}\epsilon(\mathbf{q}, 0) &\rightarrow 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})}{\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) d\mathbf{k} \\ &= 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) \mathcal{N}(\epsilon) d\epsilon \\ &= 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}\end{aligned}\tag{2.41}$$

$$\text{avec} \quad \lambda^2 = 4\pi e^2 \mathcal{N}(\epsilon_F),\tag{2.42}$$

puisque $(-\partial f^0/\partial \epsilon)$ est uniquement fonction de l'énergie, et qu'elle forme pratiquement un pic de Dirac au niveau de Fermi. C'est l'approximation de *Thomas-Fermi* de la constante diélectrique (Ashcroft et Mermin, 1976a).

Ce résultat montre que ϵ tend vers l'infini lorsque $q \rightarrow 0$. En se référant à (2.37), cela signifie que $\mathcal{U} \rightarrow 0$ lorsque $q \rightarrow 0$, pour \mathcal{V} fixé. En d'autres termes, un champ externe de grande longueur d'onde est pratiquement complètement écranté par le flot d'électrons (toujours lorsque $\omega = 0$).

2.3.2.3 Singularités dans l'écrantage

Pendant, la formule (2.41) pour la constante diélectrique est une forte approximation. Si nous désirons étudier l'écrantage pour de petites distances, nous avons besoin d'évaluer la somme (2.38) pour des valeurs $\mathbf{q} \neq 0$. Mais cette évaluation dépend de la structure du volume contenant tous les états $\epsilon(\mathbf{k}) < \epsilon_F$.

Dans le cas d'un gaz d'électron libre et à température nulle, ce volume est une simple sphère alors appelée *sphère de Fermi*. Le numérateur de la somme (2.38),

$$\int f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) d\mathbf{k},\tag{2.43}$$

peut alors être calculé analytiquement, et nous pouvons finalement aboutir à :

$$\epsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{n}{\epsilon_F} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}\tag{2.44}$$

où n est une constante et où k_F est le rayon de la sphère de Fermi. Nous avons tracé l'évolution de λ [défini à l'équation (2.41)] sur la Fig. 2.12. Pour $q \rightarrow 0$, nous retrouvons la valeur de λ de l'expression (2.42). Par contre, on constate qu'il devient de plus en plus difficile pour les électrons d'écranter des perturbations de petites longueurs d'ondes, c'est à dire pour q s'éloignant de zéro. Pour q tendant vers l'infini, l'écrantage devient nul.

La formule est intéressante à la région de transition, au point $q = 2k_F$, là où le terme logarithmique possède une singularité. Cette singularité peut s'illustrer avec (2.43). Ce numérateur est nul lorsqu'il n'existe aucun état $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ tel que $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ est vide et $|\mathbf{k}\rangle$ est occupé. Ce cas est illustré Fig. 2.12(b), là où le volume grisé est nul. Au delà de $q = 2k_F$, le volume grisé devient par contre maximal, et la forme de la courbe en est modifiée. À ce point de singularité, la fonction diélectrique reste continue, mais $\partial \epsilon / \partial \mathbf{q}$ devient infini.

Comme expliqué en introduction de cette partie, Sec. 2.3.1, un changement brusque du pouvoir d'écrantage impliquera aussi un changement sur la fréquence des phonons. Cette singularité est à l'origine des anomalies de Kohn observées dans les dispersions de phonons de certains métaux.

On remarquera que dans le cas général des métaux à surface de Fermi quelconque, l'intégrale (2.43) n'aboutit plus à l'expression (2.44). Néanmoins, il est admis que la singularité

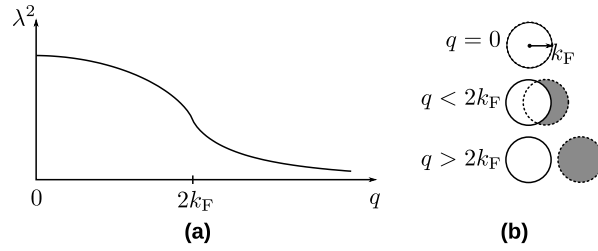


FIGURE 2.12 – (a) Variations du paramètre d'écrantage en fonction du vecteur d'onde q dans le cas d'un gaz d'électrons libres. Cette variation subit une singularité en $q = 2k_F$. (b) Représentation de la sphère de Fermi et de sa translation de vecteur \mathbf{q} . Le volume appartenant uniquement à la sphère traduite est grisé.

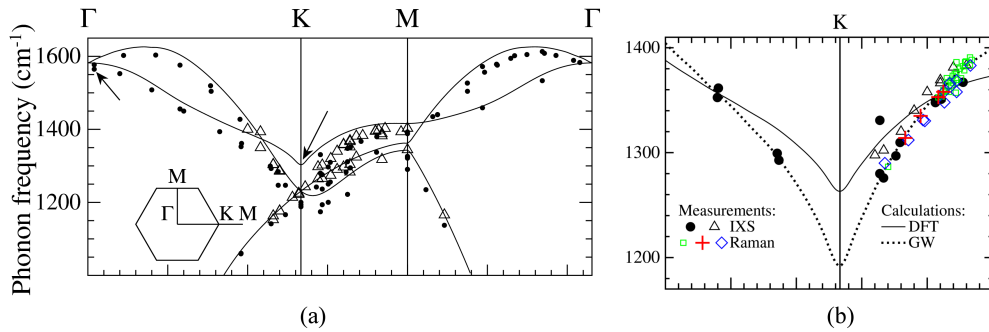


FIGURE 2.13 – Source des diagrammes : (Lazzeri *et al.*, 2008). (a) Dispersion des phonons du graphène obtenue par DFT. (b) la dispersion est corrigée localement autour de \mathbf{K} pour tenir compte du couplage électron-phonon en utilisant la méthode GW. Grâce à cette correction, la KA obtenue est encore plus prononcée. Ce résultat est en meilleur accord avec les mesures expérimentales.

apparaît pour tout vecteur \mathbf{q} reliant deux bords de la surface de Fermi à condition que les tangentes de ces deux bords soient parallèles (Ziman, 1969c; Kohn, 1959).

Dans le cas du graphène, la surface de Fermi est ponctuelle. Les seuls vecteurs \mathbf{q} possibles sont alors ceux qui relient ces points de la surface de Fermi, comme il est expliqué dans l'article de Piscanec *et al.* (2004) et dans la partie qui suit.

2.3.3 Anomalies de Kohn dans la dispersion des phonons du graphène

Dans la dispersion des phonons du graphène, deux KA très prononcées sont observables en Γ et en \mathbf{K} sur la HOB (Cf. Fig. 2.7). En ces "points", la dérivée de la fréquence $\partial\omega/\partial\mathbf{q}$ subit en effet une discontinuité.

Cette discontinuité n'est pas particulièrement nette dans le résultat de notre calcul car la précision et les méthodes nécessaires pour obtenir ces anomalies de Kohn sont très exigeantes, et impliquent de très longs temps de calcul. Par contre, les travaux de Lazzeri *et al.* (Lazzeri *et al.*, 2008), Fig. 2.13, montrent bien ces pics de fréquence.

Comme nous avons déjà eu l'occasion de l'expliquer, le graphène est un semi métal unidimensionnel, et sa "surface" de Fermi se limite aux points correspondant aux vecteurs \mathbf{K} et $\mathbf{K}' = 2\mathbf{K}$, nommés *points de Dirac*. La position des KA correspond exactement aux vecteurs d'ondes de phonons \mathbf{q} reliant les points de Dirac de la surface de Fermi du graphène (Piscanec *et al.*, 2004). On obtient donc ces anomalies aux points $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{K} = 0$ et $\mathbf{q} =$

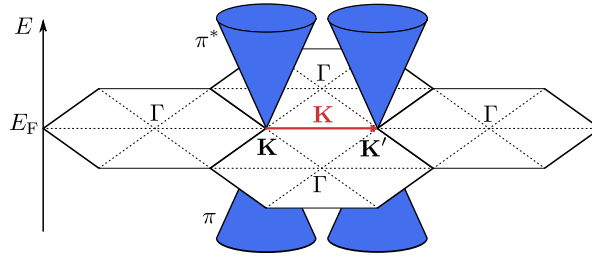


FIGURE 2.14 – Illustration de la structure électronique du graphène au voisinage du niveau de Fermi. Le vecteur $\mathbf{q} = \mathbf{K}$, en rouge, relie les deux points de Dirac \mathbf{K} et \mathbf{K}' ; une KA sera donc observable pour ce vecteur dans la dispersion des phonons.

$\mathbf{K}' - \mathbf{K} = \mathbf{K}$, comme cela est illustré sur la Fig. 2.14.

Nous allons à présent voir que les anomalies de Kohn du graphène nous permettent d'obtenir des informations sur le *couplage électron-phonon* (ou EPC, pour *Electron Phonon Coupling*), ce qui les rend particulièrement intéressantes étant donné les nombreuses conséquences de cet EPC. Par ailleurs, il apparaît que cet EPC renforce considérablement les anomalies de Kohn du graphène.

2.3.4 Couplage électron-phonon

Lorsque le courant électrique circule au travers du filament de tungstène d'une ampoule, certains électrons de conduction entrent en collision avec les noyaux de tungstène et transmettent une part de leur énergie au réseau d'atomes sous forme de vibrations, et donc la température du filament augmente. Par cet exemple, on comprend que l'échange d'énergie entre les électrons et les phonons a d'importantes conséquences sur la mobilité électronique, sur la vitesse de Fermi ou encore sur le libre parcours moyen électronique. On rappelle que ce transport électronique est d'une grande importance dans la réalisation de dispositifs électroniques.

L'origine physique des KA du graphène provient pour une petite partie de la singularité de la constante diélectrique, comme nous l'avons vu dans les sections précédentes (2.3.2.3), mais son ampleur dans le cas du graphène s'explique aussi en grande partie par le couplage entre les électrons et les phonons (ou EPC, pour *Electron-Phonon coupling*). Cet EPC s'illustre par le processus décrit sur la Fig. 2.15, dans lequel un électron de la bande de valence π est tout d'abord excité vers π^* en absorbant un phonon, créant de ce fait une paire électron-trou. Cette paire se recombine ensuite, en émettant un autre phonon. La fréquence et le temps de vie du phonon sont sensiblement modifiés à la suite de ce processus. À l'aide de la théorie des perturbations du second ordre dépendante du temps, on peut montrer que le processus Fig. 2.15 se traduit finalement par une réduction de la fréquence du phonon par rapport au phonon non perturbé. Cet effet est dénommé *phonon softening effect* (Dresselhaus *et al.*, 2010). C'est à cause de cette réduction que la fréquence descend aussi bas pour les KA en Γ et en \mathbf{K} du graphène sur la branche de phonons de plus haute énergie. Pour la KA en Γ , la paire électron-trou est couplée avec un phonon E_{2g} (mode dégénéré LO-TO en Γ , c'est ce cas qui est illustré dans les Figs. 2.15 et 2.16). Pour la KA au point \mathbf{K} , la paire électron-trou est couplée avec un phonon TO autour de \mathbf{K} . Un article récent utilise la *théorie des groupes* pour expliquer pourquoi les phonons sont couplés de manière privilégiée avec les états électroniques situés au niveau de Fermi (les *points de Dirac*) (Milošević *et al.*, 2010).

On sait par ailleurs aujourd'hui que que la pente descendante autour des anomalies de Kohn est proportionnelle à l'EPC (Piscanec *et al.*, 2004), ce qui offre la possibilité de déterminer l'EPC lorsque des mesures précises de phonons autour de \mathbf{K} sont disponibles (Lazzeri

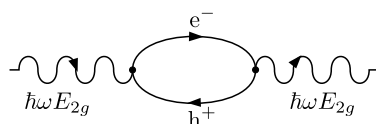


FIGURE 2.15 – Diagramme de Feynman du processus de second ordre qui réduit l'énergie du phonon. Le premier noeud montre le transfert d'énergie d'un phonon E_{2g} (mode dégénéré TO-LO en Γ) vers une paire électron-trou, et le second montre la recombinaison de cette paire, induisant l'émission d'un nouveau phonon E_{2g} .

et al., 2008). Ces mêmes travaux démontrent aussi que le couplage électron-phonon dans le graphène n'existe en Γ et K que pour la branche de plus haute énergie (HOB), autrement dit que l'EPC est quasiment nul pour les autres branches, ce qui justifie donc que les KA du graphènes ne soient observables que sur cette HOB (Piscanec *et al.*, 2004)

Le dopage par des électrons ou des trous, ainsi que tout ce qui se rapporte à la modification du niveau de Fermi, influence aussi sensiblement la réduction de la fréquence des phonons au niveau des KA du graphène. En fait, lorsque le niveau de Fermi est modifié suite au dopage, l'EPC décroît progressivement. Alors que cet EPC est très marqué pour $E_F = 0$ (lorsque le niveau de Fermi passe par les points de Dirac), il devient nul lorsque E_F dépasse la moitié de l'énergie du phonon (voir Fig. 2.16) (Malard *et al.*, 2009). En effet, dans ce cas, l'énergie du phonon n'est plus suffisante pour faire passer un électron de la bande π vers un état libre de la bande π^* . Notons que même en se basant sur le modèle de la constante diélectrique de Lindhard expliqué Sec. 2.3.2.3 pour expliquer les KA, le dopage a une forte influence : puisque la surface de Fermi est modifiée, la condition que \mathbf{q} relie deux extrémités de la surface de Fermi n'est plus respectée pour $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ ou $\mathbf{q} = \mathbf{\Gamma}$.

L'influence du niveau de Fermi sur l'ampleur des KA par le biais de l'EPC peut être utilisée pour déterminer par exemple la réponse du niveau de Fermi à l'application d'une tension de grille V_g (Dresselhaus *et al.*, 2010; Sasaki *et al.*, 2008). Cette préoccupation est importante dans le cas de dispositifs électroniques basés sur le graphène. Dans le cas de la spectroscopie Raman (voir Sec. suivante, 2.4.2), les branches de phonons où ont lieu les KA en Γ et K sont celles associées respectivement aux pics G et G' . Il est donc possible de vérifier sur ces pics la réduction de fréquence, induite par le processus de couplage électron-phonon (Fig. 2.15). Ainsi, lorsque la fréquence n'est plus réduite même en augmentant V_g , autrement dit que la KA a disparu, cela signifie que le niveau de Fermi est supérieur à deux fois l'énergie du phonon (Fig. 2.16).

Pour leur influence sur la mobilité électronique, pour leur lien avec le couplage électron-phonon et avec le dopage, les anomalies de Kohn apportent des informations pertinentes sur les propriétés du graphène. L'intérêt pour ces anomalies est d'autant plus important que des techniques, telles que la spectroscopie Raman, permettent des mesures précises de ces dernières.

2.4 Importance des anomalies de Kohn du graphène dans la spectroscopie Raman

2.4.1 Principes de la spectroscopie Raman

Les expériences de spectroscopie Raman ont joué un rôle de premier plan dans la caractérisation structurelle du graphite dès les années 1970 (Tuinstra et Koenig, 1970; Reich et Thomsen, 2004) et son utilisation intensive s'est poursuivie avec l'étude des nanotubes de carbone, puis enfin avec celle du graphène. La spectroscopie Raman fournit notamment des informations importantes sur le nombre de couches de graphène, la qualité de celui-ci (Ferrari *et al.*, 2006; Graf *et al.*, 2007), la dispersion des phonons (dont la KA (Maultzsch

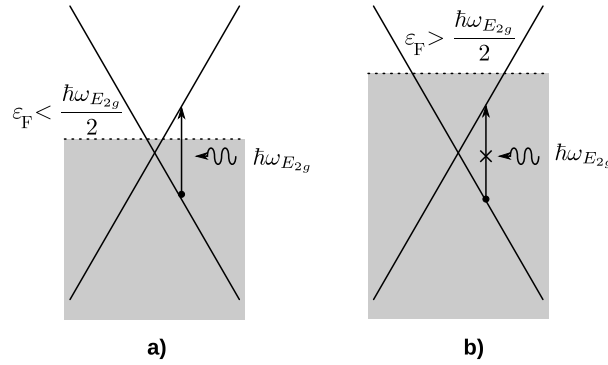


FIGURE 2.16 – La réduction de l'énergie du phonon, associée au mécanisme de la Fig. 2.15, est possible lorsque la modification du niveau de Fermi est inférieure à deux fois l'énergie du phonon, c'est à dire pour $E_F < \hbar\omega_{E_{2g}}/2$ (a). Elle est impossible pour $E_F > \hbar\omega_{E_{2g}}/2$ (b).

et al., 2004a)) et l'EPC (Malard *et al.*, 2009; Dresselhaus *et al.*, 2010). Ceci, associé à une relative commodité d'utilisation, suffit à expliquer comment cette technique a pu autant contribuer aux progrès rapides sur la synthèse/caractérisation du graphène.

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et une radiation électromagnétique. La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique, habituellement générée par un laser. Lors de cette diffusion inélastique avec l'échantillon, la fréquence de la lumière ré-émise est décalée en fréquence, soit vers le haut, soit vers le bas, ce qui est appelé *l'effet Raman*. C'est ce décalage qui fournit des informations sur l'échantillon. Dans la pratique, seule une infime partie de la lumière envoyée subit une diffusion inélastique ($< 1/10000$), et tout le reste du faisceau est renvoyé exactement à la même fréquence (*diffusion Rayleigh*).

On peut formuler ainsi l'effet Raman de premier ordre. Une radiation électromagnétique d'énergie $\hbar\omega_i$, de vecteur d'onde \mathbf{k}_i et de vecteur de polarisation \mathbf{e}_i ⁶ est dirigée vers un cristal et interagit avec lui à travers sa polarisabilité. Un photon est alors absorbé, et excite donc une transition depuis un état électronique de repos vers un état intermédiaire. Un second photon ($\hbar\omega_s$, \mathbf{k}_s , \mathbf{e}_s)⁷, c'est à dire est émis, accompagné d'une transition depuis l'état intermédiaire vers l'état de repos initial. Ces transitions s'accompagnent de changement dans les vibrations du réseau cristallin. Un ou plusieurs phonons ($\hbar\omega_p$, \mathbf{q} , \mathbf{e})⁸ sont créés (processus *Stokes*) ou détruits (processus *anti-Stokes*) (La-Combe, 1971). Le principe est illustré Fig. 2.17. Il faut savoir que tous les modes de vibrations ne peuvent pas être générés à partir d'une radiation électromagnétique. Seuls les modes dits *Raman-actifs* peuvent l'être. Les différents modes possibles se déduisent des symétries du cristal⁹.

Pour un phonon, les règles de conservation de l'énergie et du moment s'expriment :

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}, \quad (2.45)$$

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_p, \quad (2.46)$$

où le signe '+' signifie la création d'un phonon et le signe '-' l'absorption d'un phonon. Pour des lasers d'excitation de longueurs d'ondes de l'ordre de 500 nm, avec a la constante de maille du cristal, et sachant (2.45), on constate que

$$\mathbf{k}_i \approx \mathbf{k}_s \ll \frac{1}{a} \quad \text{et donc que} \quad |\mathbf{q}| \approx 0. \quad (2.47)$$

6. Le i signifie *incident*.

7. Le s signifie ici *diffusé*, ou bien *scattered* en anglais.

8. Le p signifie ici *phonon*.

9. Théorie des groupes, voir notamment Malard *et al.* (Malard *et al.*, 2009).

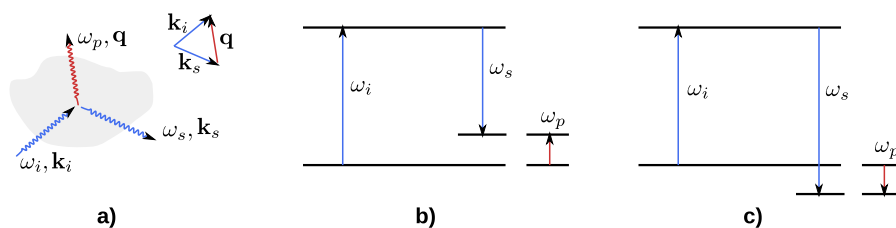


FIGURE 2.17 – (a) Illustration du phénomène de diffusion Raman et de la conservation du moment (b-c) Transition électroniques et vibroniques qui ont lieu lors des processus de diffusion Raman Stokes (b) ou anti-Stokes (c).

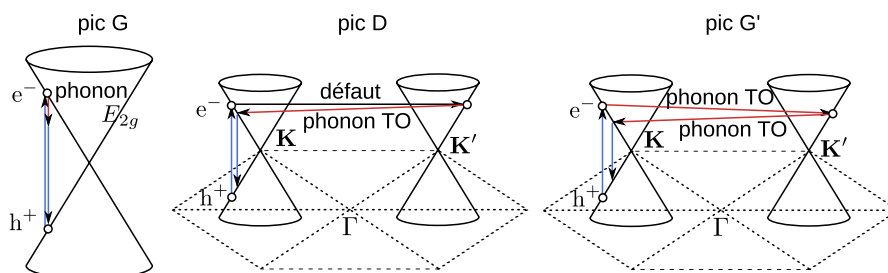


FIGURE 2.18 – Illustration des processus Raman de premier ordre (G) et de second ordre (G' et D) dans le graphène. Dans le cas D , l'interaction avec le défaut est une diffusion élastique, c'est à dire sans perte d'énergie.

Cette condition implique que le phonon créé ou détruit par le processus Raman de premier ordre doit avoir un vecteur d'onde correspondant à un point du centre de la zone de Brillouin.

Nous nous arrêtons ici pour la présentation générale de cette technique de spectroscopie Raman. D'autres transitions, d'ordre deux, sont abordées dans la partie suivante, relative au graphène.

2.4.2 Diffusion Raman de premier et de second ordre dans le graphène

Les caractéristiques principales du spectre Raman du graphène sont le pic G qui se situe à 1582 cm^{-1} , et le G' , qui lui se trouve environ à 2700 cm^{-1} en utilisant une excitation laser de 2.41 eV . Dans le cas d'échantillons polycristallins ou bien sur les bords d'un échantillon de graphène, il est enfin possible d'observer le pic D (D comme *defect-induced*), à environ la moitié de la fréquence du pic G' (environ 1350 cm^{-1} , toujours pour une excitation laser de 2.41 eV (Malard *et al.*, 2009)). Voir le spectre Fig. 2.20(a).

Le pic G est associé au mode de phonons deux fois dégénéré (TO et LO) au centre de la zone de Brillouin. Ce mode est aussi noté E_{2g} en référence à ses symétries selon la théorie des groupes. En fait, le pic G est le seul à être causé par une diffusion Raman du premier ordre dans le graphène (Cf. Sec. 2.4.1). Au contraire, les pics G' et D sont générés par un processus de second ordre, mettant en jeu deux phonons TO près du point \mathbf{K} pour le pic G' ou un phonon TO et un défaut dans le cas du pic D . Étant donné que le pic G' est approximativement localisé à deux fois la fréquence du pic D , certains auteurs préfèrent l'appeler $2D$. Cependant, ce pic faisant intervenir 2 phonons peut être obtenu sans qu'il n'y ai aucune sorte de défaut ou de désordre dans l'échantillon. Pour éviter tout lien entre ce pic et la présence de défaut, on lui préfère la notation G' . Cf. Fig. 2.18.

Les pics D et G' présentent tous deux un comportement dispersif car leurs fréquences sur le spectre Raman changent en fonction de l'énergie du laser incident E_{laser} . La fréquence

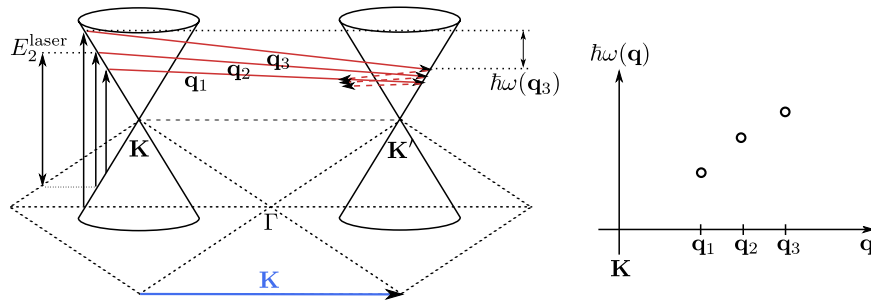


FIGURE 2.19 – Lorsque E_{laser} s'accroît, le vecteur de résonance Raman \mathbf{k} de l'électron s'éloigne du point \mathbf{K} . Dans le processus DR, le vecteur \mathbf{q} correspondant du phonon augmente lui aussi avec l'augmentation de \mathbf{k} . Et donc, en changeant l'énergie du laser, on peut observer l'énergie du phonon $\hbar\omega(\mathbf{q})$ le long de la relation de dispersion.

du pic D , ω_D , est décalée de façon directement proportionnelle à E_{laser} sur une large plage d'énergie laser. La pente ($\partial\omega_D/\partial E_{\text{laser}}$) est environ de $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. La pente ($\partial\omega_{G'}/\partial E_{\text{laser}}$) présente une pente deux fois plus forte, autour de $100\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$.

L'origine de ce comportement dispersif de la fréquence des pics D et G' vient du phénomène de double résonance Raman (DR) (Thomsen et Reich, 2000; Reich et Thomsen, 2004). Le processus DR illustré au centre et à droite sur la Fig. 2.18 est initialisé par un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} autour de \mathbf{K} qui absorbe un photon d'énergie E_{laser} . L'électron subit alors une dispersion inélastique avec un phonon ou un défaut de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie E_{phonon} qui le transfère vers un point appartenant à un cercle autour de \mathbf{K}' , de vecteur d'onde $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. L'électron est enfin redispersé vers l'état \mathbf{k} , et émet un photon en se recombinant avec un trou de ce même état \mathbf{k} . Dans le cas du pic D , les deux processus de diffusion consistent en une diffusion élastique à cause d'un défaut du cristal, puis à une diffusion inélastique par émission ou absorption d'un phonon. Dans le cas du pic G' , les deux processus de diffusion sont inélastiques et deux phonons entrent en jeu. Ces mécanismes de double résonance sont appelés *intervallées* car ils connectent des points appartenant à des cônes inéquivalents \mathbf{K} et \mathbf{K}' de la première zone de Brillouin du graphène.

Dans ce processus DR, les vecteurs d'ondes \mathbf{q} des phonons associés aux pics D et G' (mesuré depuis le point \mathbf{K}) vont se coupler préférentiellement avec les états électroniques de vecteurs d'onde \mathbf{k} (mesuré depuis le point \mathbf{K}) de telle sorte que $\mathbf{q} \approx 2\mathbf{k}$. Concrètement, cela signifie que \mathbf{q} joint les cônes de la structure électronique par leurs bords opposés (Cf. Fig. 2.18). En faisant varier l'énergie du laser, il est possible de mesurer la relation de dispersion des phonons autour du point \mathbf{K} , Fig. 2.19, et donc de mesurer la pente de l'anomalie de Kohn.

2.4.3 Mesures Raman sur le graphène

Lors des croissances de type CVD d'échantillons de graphène sur métaux, le graphène doit subir un transfert du substrat métallique vers un substrat isolant. Cette étape est nécessaire pour avoir la possibilité de réaliser des dispositifs électroniques basés sur ce graphène¹⁰. Pour tester la qualité du graphène et le nombre de couches une fois le transfert terminé, la spectroscopie Raman est utilisée dans une majorité des cas (Li *et al.*, 2009a; Bae *et al.*, 2010; Ismach *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2010a; Guermoune *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2011). On utilise en général les critères suivants, qui sont illustrés par des résultats expérimentaux dans la Fig. 2.20.

10. p. 15 et p. 18

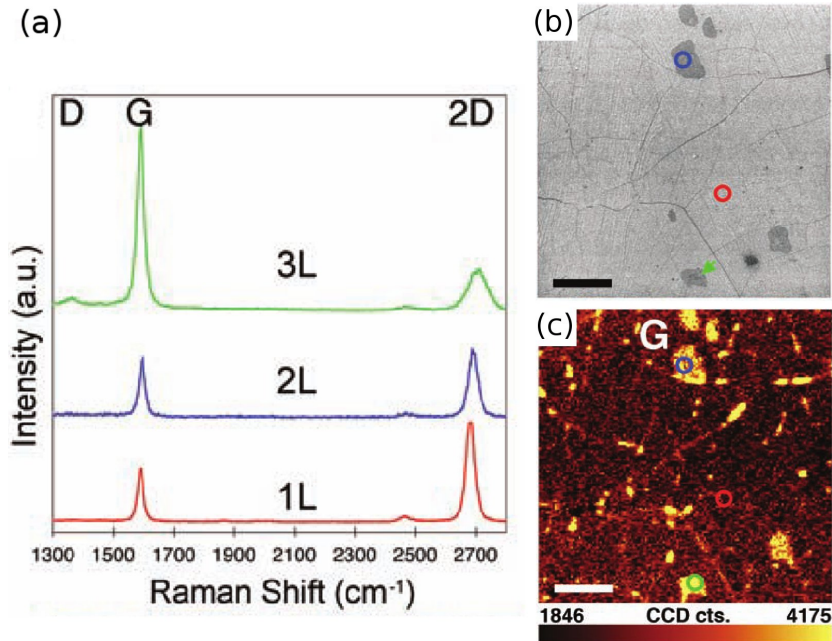


FIGURE 2.20 – Digrammes tirés de (Li *et al.*, 2009a). (b) Microscopie Électronique à Balayage de graphène transféré sur SiO₂. Le rond rouge indique du graphène mono couche, le rond bleu du bi-couches, et le rond vert du tri-couches. (a) Spectre Raman de cet échantillon au niveau des différents points (rouge, vert et bleu). (c) Carte Raman du pic G (1560 à 1620 cm⁻¹). On distingue que l'intensité du pic est beaucoup plus forte là où il y a plusieurs couches.

- Le rapport d'intensité entre les pics *G* et *2D* ($G/2D$) fournit des informations sur le nombre de couches. C'est souvent le test principal pour prouver l'obtention d'une unique couche de graphène. Ce rapport s'accroît avec le nombre de couches. Il est d'environ 0.5 pour du graphène monocouche (Graf *et al.*, 2007)(Guermoune *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2009a).
- La taille relative du pic *D* par rapport au pic *G* s'accroît avec le nombre de défauts de structure dans le graphène (Tuinstra et Koenig, 1970). Cet test est souvent retenu pour prouver la bonne qualité du graphène synthétisé (Liu *et al.*, 2011; Guermoune *et al.*, 2011).
- La largeur à mi hauteur (ou FWHM, pour *full width at half maximum*) du pic *2D* s'accroît avec le nombre de couches de graphène (Graf *et al.*, 2007; Ferrari *et al.*, 2006).

En terme d'utilisation de la spectroscopie Raman pour caractériser le graphène, il faut aussi citer la possibilité de déterminer le niveau de Fermi en mesurant les fréquences au niveau des KA en Γ et \mathbf{K} , comme expliqué Sec. 2.3.4.

Enfin, concernant les mesures de la dispersion du pic G' en fonction de E_{laser} (Maultzsch *et al.*, 2004a; Tan *et al.*, 2002), elles font parties, avec les mesures IXS ((Maultzsch *et al.*, 2004b)), des meilleurs résultats expérimentaux disponibles de la pente autour de l'anomalie de Kohn en \mathbf{K} dans la relation de dispersion des phonons du graphène. À ce titre, elles fournissent donc des informations importantes sur le couplage électron phonon (entre les électrons π et les modes phononiques TO en \mathbf{K}), sur le dopage et le libre parcourt moyen électronique dans le graphène (Cf. Sec. 2.3.4). Par ailleurs, cette mesure permet aussi de venir infirmer ou confirmer les modèles théoriques proposés pour calculer les phonons ou le couplage électron-phonon dans le graphène (Lazzeri *et al.*, 2008)(Cf. Fig. 2.13).

Chapitre 3

Méthodes de calcul

Introduction Les substrats métalliques sont couramment employés pour la synthèse du graphène par croissance épitaxiale. Cependant, le système obtenu est encore mal caractérisé. Comme exposé au chapitre précédent, par exemple avec [Shikin *et al.* \(1999\)](#), l'obtention des phonons dans le graphène sur substrat métallique est susceptible de nous apporter des informations pertinentes quant à la nature de la liaison graphène-substrat. Actuellement, les techniques expérimentales telles que l'IXS, l'HREELS ou la spectroscopie Raman permettent de mesurer ces vibrations. En parallèle à ceci, nous nous proposons d'obtenir ces vibrations par des moyens entièrement théoriques, de sorte à pouvoir compléter, comparer avec, et interpréter les résultats expérimentaux.

Cheminement du chapitre Pour aborder le calcul de la dispersion des phonons dans un solide périodique, le modèle des constantes de force est conceptuellement le plus simple, et nous commencerons donc par celui-ci. Il a déjà été utilisé pour la chaîne linéaire d'atomes chapitre 2. Dans cette méthode *empirique*, l'hypothèse de départ est que les atomes sont reliés entre eux par des constantes de force, c'est à dire *grosso modo* par des ressorts.

Cependant, au cours des deux dernières décennies, de nouvelles techniques particulièrement sophistiquées, qualifiées d'*ab initio*, ont été développées avec succès et ont permis la détermination de nombreuses propriétés dans les solides, comme notamment les phonons. Ces techniques font appel à peu d'hypothèses, et n'ont souvent recours à aucun paramètre. En ceci, elles ne sont pas empiriques. Elles sont utilisées pour calculer l'énergie totale des cristaux, y compris toutes les interactions entre les électrons et les ions. En minimisant cette énergie, des propriétés comme la dispersion des phonons peuvent être déterminées.

Au cours de ce chapitre, nous montrerons comment cette recherche de l'état énergétique de base peut être considérablement simplifié avec l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT, pour *Density Functional Theory*), dans laquelle la densité électronique, plutôt que la fonction d'onde multi-électronique, tient le rôle principal. Par ailleurs, il est possible de remplacer le système des électrons inter-dépendants par un système fictif composé de particules non-interactives. Ce système possède néanmoins la même densité électronique. Ce remplacement important a permis l'application de la méthode DFT dans de nombreux domaines de recherche ([Payne *et al.*, 1992](#)). **Ceci n'aurait cependant** pas été possible sans l'approximation de la densité locale pour les effets d'échange et de corrélation (ou LDA, pour *Local Density Approximation*), qui permet d'obtenir des résultats étonnamment pertinents. Nous aborderons aussi le traitement des systèmes périodiques (cristaux) et aperiodiques (surfaces, comme le graphène), **puis enfin** l'approximation de pseudopotentiel, qui élimine du problème les électrons de cœur et la forte interaction coulombienne du noyau.

Ensuite, nous expliquerons la façon d’obtenir la matrice dynamique à partir de cette méthode DFT. Tout d’abord avec la méthode des *Frozen Phonons*, en guise d’introduction, où les atomes sont organisés “manuellement” sous forme de supermailles pour pouvoir observer les variations sur l’énergie totale d’un phonon de longueur d’onde donnée. **Puis ensuite**, à l’aide de la *théorie des perturbations* (ou DFPT, pour *Density Functional Perturbation Theory*), où les différentes longueurs d’ondes peuvent être calculées sans supermaille et où il est possible d’obtenir la matrice dynamique à partir de la réponse linéaire de l’énergie.

3.1 Modèle de constantes de forces

Présentation Dans le modèle des constantes de forces (ou FCM, pour *Force-Constant Model*), les interactions entre les atomes sont approximées à des oscillateurs harmoniques de constante de force paramétrable. Les oscillateurs harmoniques se définissent par une force de rappel proportionnelle au déplacement, et donc par une énergie potentielle de forme quadratique. C’est typiquement le cas des ressorts et de leur constante de raideur associée. Pour un ressort « linéaire », la force augmente proportionnellement à l’étirement dans la direction du ressort. Pour un ressort « angulaire », la force augmente proportionnellement au nombre de radians exercés. La validité de cette approximation a déjà été abordée lors de l’étude des phonons dans la chaîne linéaire atomique, Sec. 2.1.2. Dans cette chaîne linéaire, qui est un exemple basique de FCM, nous étions parvenu à donner la dispersion des phonons sous une forme analytique, en fonction de la constante de raideur D qu’il y’avait entre chaque atome [Cf. Eq. (2.2) et Fig. 2.3]. Imaginons maintenant à présent que cette chaîne existe réellement. Une comparaison entre des résultats expérimentaux et la forme analytique de la dispersion (Eq. 2.2) permettrait alors de remonter à la constante de raideur D “réelle”. Ceci permettrait finalement de discuter de la force de liaison du cas “réel” et de la comparer éventuellement avec les forces exercées dans d’autres directions ou dans d’autres systèmes. Ce modèle FCM apporte en général une vision mécanique intéressante pour discuter des résultats expérimentaux.

Dans le cas des solides en 3 dimensions avec plusieurs atomes par mailles, il est nécessaire de calculer les *matrices dynamiques* en chaque point \mathbf{q} en fonction des constantes de force.

Revenons à présent dans les grandes lignes le formalisme de la section sur la matrice dynamique, Sec. 2.1.4. Nous avons vu que chaque atome du solide était défini par le couple d’indices (s, l) , où s correspondait à l’indice de l’atome dans la maille, et l à l’indice de la maille. La position de cet atome était alors $\mathbf{r}_{s,l} = \mathbf{r}_l + \mathbf{r}_s$. On définissait aussi $\mathbf{r}_l = \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l$, pour relier les mailles associées à deux atomes différents (s, l) et (s', l') . Et enfin, on écrivait $\mathbf{u}_{s,l}$ comme le déplacement de l’atome (s, l) par rapport à son point d’équilibre. Les constantes de forces interatomiques pouvaient alors s’écrire :

$$C_{s,s',L}^{j,j'} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_{s,l}^j \partial u_{s',l'}^{j'}} \right]_0, \quad (3.1)$$

où j, j' étaient les différentes directions de l’espace, par exemple (x, y, z) , et où les crochets signifiaient l’évaluation de la dérivée à la géométrie d’équilibre. Enfin, C signifiait “coefficient” (ou “constante”). On pouvait se représenter facilement ces coefficients comme ceux de la force exercée dans la direction j sur l’atome (s, l) lorsque l’atome (s', l') est déplacé dans la direction j' (au signe négatif près) :

$$F_{s,l}^j = -C_{s,s',L}^{j,j'} \Delta u_{s',l'}^{j'}. \quad (3.2)$$

On désignait dans ce cas la matrice dynamique \mathcal{D} comme étant

$$\mathcal{D}_{s,s'}^{j,j'}(\mathbf{q}) = \sum_L C_{s,s',L}^{j,j'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_L}, \quad (3.3)$$

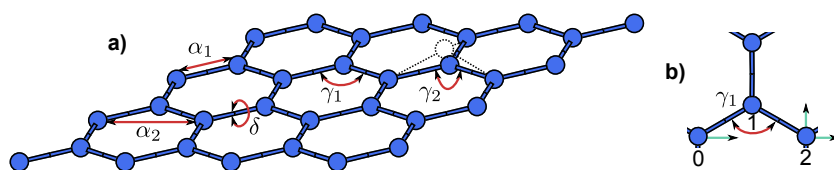


FIGURE 3.1 – (a) : Illustration du paramétrage des constantes de force pour simuler les phonons du graphène. Les constantes α_1 et α_2 sont liées à des forces d’extensions. γ_1 (*in-plane*) et γ_2 (*out-of-plane*) représentent des forces qui maintiennent les angles entre les liaisons. Enfin, δ symbolise un effort de torsion des liaisons. (b) : Si l’atome (0) est déplacé dans la direction x , la force liée à γ_1 , qui tente de maintenir l’angle de 120 deg., exercera une poussée sur le second voisin (2) dans la direction x et aussi dans la direction y .

c’est à dire une matrice de dimension $3n \times 3n$ (n étant le nombre d’atomes par maille et 3 le nombre de dimensions du cristal). La sommation se faisait sur tous les vecteurs \mathbf{r}_L reliant les différentes mailles du solide. Finalement, le système à résoudre s’écrivait, avec I la matrice identité :

$$\det \left| \mathcal{D}_{s,s}^{j,j'}(\mathbf{q}) - \omega^2 m_s \cdot I \right| = 0. \quad (3.4)$$

En résolvant ce système, on obtenait, grâce aux valeurs propres et vecteurs propres, les fréquences et formes de phonons pour le vecteur \mathbf{q} .

Ici s’arrêtent les rappels sur le formalisme. Dans le FCM, en paramétrant les interactions entre les atomes avec des oscillateurs harmoniques, il est possible d’obtenir une matrice dynamique en chaque point \mathbf{q} , qui dépende de constantes de forces. Ces *constantes de forces* sont alors *ajustées* (ou “fittées”, de l’anglais *to fit*) pour que la dispersion obtenue avec ces matrices dynamiques vienne correspondre quantitativement à celle donnée par les résultats expérimentaux. Dans un FCM au $n^{\text{ème}}$ voisin, on considère que les forces exercées sur un atome donné par les atomes plus éloignés que ses $n^{\text{èmes}}$ plus proches voisins sont négligeables. Plus on choisit n grand, et plus le modèle est complexe ; il est aussi plus à même de “fitter” l’expérience avec précision. Voyons à présent un cas un peu plus pratique de paramétrage de FCM.

Dispersion des phonons du graphène Comme expliqué précédemment, le modèle de constantes de force (FCM) est empirique. De plus, il n’est pas toujours à même de reproduire certains détails de la dispersion du graphène, notamment les branches de phonons de plus hautes énergies. Pour cette raison, les travaux récents se sont surtout concentrés sur les approches *ab initio*. Cependant, le FCM a l’avantage d’être assez simple conceptuellement. Des travaux récents sont donc encore publiés à ce propos (Zimmermann *et al.*, 2008).

Pour notre part, nous employons le modèle d’Aizawa (Aizawa *et al.*, 1990b; Wirtz et Rubio, 2004), et nous décrivons ici comment parvenir à la matrice dynamique grâce aux matrices de constantes de forces.

Dans ce modèle, cinq constantes de forces phénoménologiques sont utilisées pour le calcul de la dispersion des phonons dans le graphène. Ces forces sont illustrées Fig. 3.1(a). La principale constante, α_1 , est un ressort linéaire reliant les atomes à leurs premiers voisins ; le ressort linéaire α_2 relie les atomes à leurs seconds voisins ; γ_1 représente un ressort angulaire entre 3 atomes qui maintient les angles de 120 degrés dans le plan ; γ_2 agit de manière angulaire sur 4 atomes et force la couche de graphène à retrouver son état planaire après une perturbation hors-plan ; enfin, δ est un ressort angulaire qui va à l’encontre de la torsion des liaisons inter-carbones.

La détermination de l’énergie potentielle liée à chacune de ces forces en fonction du déplacement des atomes n’est pas détaillée dans cette thèse. On peut retrouver une explication complète en annexe de l’article (Aizawa *et al.*, 1990b). Ces résultats permettent

ensuite de remplir les matrices de constantes de forces interatomiques, comme fait dans l'article (Wirtz et Rubio, 2004).

La forme générale obtenue des matrices de constantes de forces d'un atome avec ses $n^{\text{èmes}}$ plus proches voisins dans une feuille de graphène est :

$$\mathcal{C}_n = \begin{matrix} & x & y & z \\ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} & \begin{pmatrix} \phi_n^l & \zeta_n & 0 \\ -\zeta_n & \phi_n^{ti} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_n^{to} \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (3.5)$$

Ces coefficients sont les mêmes que ceux dont nous avons parlé à la partie précédente, le lien étant donné par $\mathcal{C}_n^{j,j'} = C_{s,s',L}^{j,j'}$. On voit que les coefficients (s,s',L) sont résumés avec le seul indice n , qui symbolise le "rang de voisinage" entre les deux atomes (s,l) et (s,l') ¹. Les exposants 'l', 'ti' et 'to' signifient les directions *longitudinale*, *transversale dans le plan* et *transversale hors-plan*. Le système de coordonnées est choisi de telle sorte que x est la coordonnée longitudinale (le long de la ligne reliant 2 atomes), y la coordonnée transversale dans le plan, et z celle perpendiculaire au plan. La forme de la matrice montre que les vibrations dans le plan sont entièrement découplées des vibrations hors plan, c'est à dire qu'un déplacement d'atome dans la direction z n'entraînera de forces que suivant cette même direction z . Au contraire, les termes ζ en dehors de la diagonale symbolisent le fait qu'un déplacement dans la direction x peut induire une force dans la direction y , comme c'est le cas avec la force γ_1 [Cf. Fig. 3.1 (b)]. Enfin, les coefficients de ces matrices tendent vers 0 lorsque n devient assez grand. Pour illustration, déplacer un atome exerce une force nette sur son premier ou second voisin, mais n'exercera quasiment rien sur son vingtième. Nous nous arrêtons au quatrième voisin ($\mathcal{C}_{n>4} = 0$) (Wirtz et Rubio, 2004).

Grâce à l'expression analytique de ces matrices, donné dans (Wirtz et Rubio, 2004), avec les constantes de forces exposées Fig. 3.1, il est possible de calculer les coefficients de la matrice dynamique. On utilise pour cela l'Eq. (3.3). Par exemple, si on désire obtenir \mathcal{D} pour $(j,j') = (x,y)$ et $(s,s') = (\alpha,\beta)$, α et β symbolisant les deux seuls atomes de la maille unitaire du graphène, pour un vecteur d'onde de phonon \mathbf{q} , dans un modèle s'arrêtant au troisième voisin, l'opération est la suivante :

$$\mathcal{D}_{\alpha,\beta}^{x,y}(\mathbf{q}) = \mathcal{C}_1^{x,y} + \mathcal{C}_1^{x,y} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_1} + \mathcal{C}_1^{x,y} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_2} + \mathcal{C}_3^{x,y} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_1} + \mathcal{C}_3^{x,y} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_2} + \mathcal{C}_3^{x,y} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_3} \quad (3.6)$$

où les vecteurs \mathbf{r} reliant les différentes mailles sont illustrés Fig. 3.2. Les atomes β y sont représentés en vert.

Une fois la matrice dynamique remplie, la tâche est ensuite de résoudre l'Eq. (3.4) à l'aide de techniques d'algèbre linéaire pour récupérer les fréquences de phonons au point \mathbf{q} . La dispersion des phonons peut être obtenue en répétant ces opérations sur tout le chemin de haute symétrie dans l'espace des \mathbf{q} . Les résultats apportés par ce FCM et illustrés figure 3.3 montrent que les branches acoustiques sont très bien représentées. La principale divergence réside au niveau des modes LO et TO, que nous avons présenté dans le précédent chapitre, Cf. Fig. 2.7. Notamment, au niveau de l'Anomalie de Kohn, le FCM fait complètement défaut. Dans la Sec. 2.3.1, nous avons expliqué que ces anomalies ne pouvaient se représenter que grâce aux interactions de longues portées, et donc que seul un FCM prenant en compte de nombreux « proches » voisins serait à même de représenter ces anomalies de Kohn (par exemple, $n_{\text{max}} > 10$). Par ailleurs, ces anomalies étant des effets plutôt électroniques, on comprends que notre modèle, purement mécanique, pose des difficultés pour les représenter.

1. le deuxième voisin étant toujours à la même distance ; Fig. 3.2

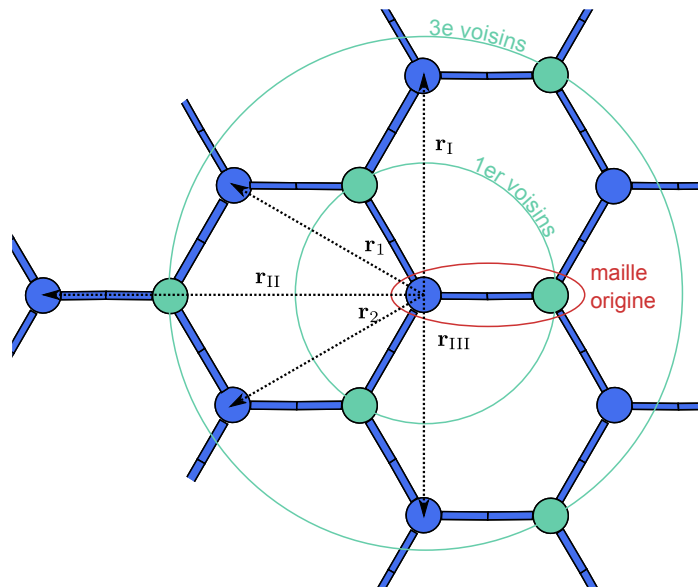


FIGURE 3.2 – Schéma d'illustration de l'Eq. (3.6). Les deux atomes de la maille du graphène sont différenciés à l'aide des couleurs bleu et verte. Les vecteurs \mathbf{r} pointent vers les origines des différentes mailles. Les cercles concentriques montrent que les atomes verts sont premiers et troisièmes voisins de l'atome d'origine (bleu, au centre)

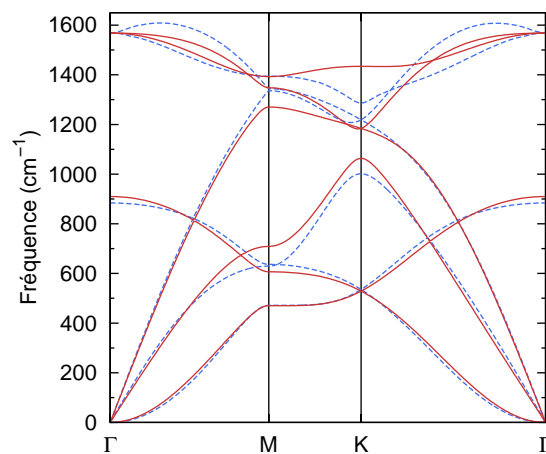


FIGURE 3.3 – La dispersion des phonons du graphène, obtenue avec le modèle de constante de force dont les paramètres sont présentés figure 3.2, est tracée ici en rouge continu. L'ajustement du modèle est basé sur un calcul *ab initio* DFT-GGA tracé en bleu pointillé. On constate que ce modèle de constantes de forces plutôt simple est à même de reproduire la dispersion des phonons à l'exception tout de même des modes de plus haute fréquence (LO et TO). Ces résultats sont ceux publiés par (Wirtz et Rubio, 2004)

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

3.2.1 Introduction à la fonctionnelle de la densité

Enjeux du calcul de l'énergie totale Un grand nombre de propriétés physiques sont reliées à des énergies totales ou à des différences entre ces dernières. Par exemple, la constante de maille à l'équilibre dans un cristal est celle qui minimise l'énergie totale. Les surfaces et les défauts dans un solide adoptent des structures minimisant l'énergie totale. Si ces énergies peuvent être déterminées, toutes ces propriétés physiques qui y sont reliées pourront être obtenues par routines informatiques exécutées sur ordinateur. Les méthodes de calcul de l'énergie totale sont actuellement utilisées avec succès pour prédire les constantes de maille à l'équilibre, la résistance à la compression uniforme (*bulk modulus*), les phonons, les constantes de piezo-électricité, les températures et pressions de transitions de phases. Enfin, même si cette thèse n'en traitera pas davantage, des extensions de ces techniques permettent de calculer les états excités et de prédire des spectres optiques et de photoémission en bon accord avec l'expérience.

Résoudre l'équation de Schroedinger multi-électronique L'hamiltonien d'un cristal parfait peut s'écrire :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{p_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j' \\ j \neq j'}} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,i' \\ i \neq i'}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (3.7)$$

Dans cette expression, \mathbf{r}_i représente la position du $i^{\text{ème}}$ électron, \mathbf{R}_j la position du $j^{\text{ème}}$ noyau, Z_j est le numéro atomique du noyau, p_i et p_j sont les quantités de mouvement respectivement de l'électron et du noyau.

Bien entendu, cet hamiltonien multi-corps Eq. (3.7) ne peut être résolu sans de multiples simplifications. La première est de séparer les électrons en deux groupes : les électrons de valence et les électrons de cœur. Les électrons occupant des orbitales pleines sont les électrons de cœur, par exemple $1s^2$ dans le cas du carbone. Ces électrons sont peu influencés par le milieu extérieur et peuvent être inclus dans le potentiel du noyau (Cf. Sec. 3.2.5). Les électrons de valence sont ceux des orbitales incomplètes ($2p^2$ dans le cas du carbone). Ainsi le nombre d'électrons est largement réduit (remarque : on appelle calcul *all-electron* un calcul où les électrons de cœur sont aussi pris en compte ; le gain en précision est souvent faible).

Dans *l'approximation adiabatique* ou de *Born-Oppenheimer*, on considère que les ions sont bien plus lourds que les électrons, et donc qu'ils bougent plus doucement. Les fonctions d'ondes électroniques et ioniques peuvent alors se découpler. Notre problème est à présent réduit à celui de l'Hamiltonien électronique :

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j,i} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,i' \\ i \neq i'}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (3.8)$$

Malgré cela, la résolution de cet Hamiltonien pour des solides qui contiennent souvent plus de 10^{23} électrons/cm³ reste une tâche irréalisable. D'autres simplifications/transformations sont nécessaires. Par exemple, pour contourner ce problème d'une infinité d'électrons, nous utiliserons plus tard le même concept que pour celui de la matrice dynamique (Cf. Sec. 2.1.4), à savoir celui de la périodicité et de la transformée de Fourier.

Le modèle d'Hartree Commençons par le modèle le plus simple pour traiter les systèmes multi-électroniques : celui d'*Hartree*. Des explications sont données dans de nombreux manuels, notamment celui d'*Ashcroft et Mermin (1976b)*. On postule que chaque électron est indépendant et donc que la fonction d'onde peut être réécrite comme le produit de fonctions d'ondes individuelles (comme par exemple peut l'être $\exp(f(x) + g(z)) = \exp(f(x)) \cdot \exp(g(z))$) :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (3.9)$$

Nous ne décrivons pas ici les étapes du calcul. L'ensemble d'équations obtenu est :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{i'} \int \frac{|\psi_{i'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel exercé en \mathbf{r} par le réseau atomique d'ions. Les solutions de ces équations donnent les fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . Cependant, comme chaque électron subit le potentiel de tous les autres, ces équations sont couplées au sein du potentiel d'Hartree $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) = \sum_{i'} \int |\psi_{i'}(\mathbf{r}')|^2 / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}'$, qui correspond basiquement à l'interaction coulombienne électron-électron). Elles peuvent être résolues par itération : en faisant une hypothèse sur le potentiel d'Hartree, il est possible de résoudre les valeurs propres des Eq. (3.10). Un nouvelle densité électronique puis un nouveau potentiel peuvent alors être calculés. Ces cycles sont répétés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence entre la sortie du cycle n et celle du cycle $n + 1$. Ce processus d'itérations où la réponse de l'équation dépend déjà de la réponse est appelé *cycles auto-cohérents*. Ce processus de bouclage aussi employés en DFT.

Ce modèle grossier est quantitativement éloigné des résultats expérimentaux. La première amélioration fut celle d'*Hartree-Fock*. En ajoutant à Hartree la condition d'anti-symétrie des fonctions d'ondes électroniques (c'est à dire que par exemple $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$), les Eq. (3.10) font désormais apparaître le potentiel supplémentaire suivant :

$$\int V_{\text{échange}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = - \sum_j \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (3.11)$$

un terme déjà plus compliqué, qui est nommé potentiel d'*échange* et qui est non-local, car fonction de \mathbf{r} et de \mathbf{r}' (*Ashcroft et Mermin, 1976b*). Mais la précision des résultats demeure insuffisante. Bien que le modèle d'Hartree-Fock est couramment employé comme introduction aux calculs d'énergies totales dans les solides, il lui manque un terme d'énergie important, l'énergie de *corrélation*. Et, à moins de résoudre un système de dimension $3N$ où N est le nombre d'électrons du systèmes, cette énergie de corrélation ne pouvait être prise en compte. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est venue apporter une réponse pratique à cet obstacle. Voyons à présent, à travers un exemple, combien cette théorie peut simplifier le calcul des énergies totales.

Exemple basique d'une fonctionnelle de la densité Considérons l'exemple d'une particule dans une boîte. C'est à dire que $V(x) = \infty$, sauf pour $0 \leq x \leq L$. Ce problème basique admet pour solution les fonctions d'ondes

$$\psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_i x), \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.12)$$

où $k_i = i \frac{\pi}{L}$ et les énergies sont $\varepsilon_i = k_i^2 / 2$.

Considérons à présent l'approximation de fonctionnelle de la densité pour l'énergie cinétique d'électrons non-interactifs sur une dimension. Nous ne nous soucierons pas de l'origine de cette expression (*Burke, 2011*). Il s'agit juste de savoir qu'une fonctionnelle est une

règle qui associe à une fonction un nombre. On utilise les crochets [] pour indiquer une dépendance de type fonctionnelle.

$$T_s^{\text{loc}}[n] = 1,645 \int_{\mathbb{R}} n^3(x) dx \quad (3.13)$$

Une fonctionnelle *locale* est une simple intégrale d'une fonction de son argument (ici $f : w \mapsto 1,645 \cdot w^3$). Le s en indice, pour *statique*, signifie que les électrons sont non-interactifs.

À présent, sachant que pour une particule dans un boîte la seule énergie est de type cinétique, nous estimons simplement l'énergie en ayant recours à $T_s^{\text{loc}}[n]$. Sachant que la densité électronique est le carré de l'orbitale :

$$n_1(x) = \frac{2}{L} \sin^2(k_1 x), \quad (3.14)$$

on trouve que $T_s^{\text{loc}} = 4,11/L^2$, une valeur sous-estimée de 17 % par rapport à la valeur exacte, $\pi^2/2L^2 = 4,93/L^2$.

Regardons à présent une boîte avec 2 particules de même spin. On trouve $E_{\text{exact}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 5\pi^2/2L^2 = 24,7/L^2$. En utilisant la fonctionnelle pour $n(x) = n_1(x) + n_2(x)$, on trouve $T_s^{\text{loc}} = 21,8/L^2$, c'est à dire une valeur sous estimée de 11 %. Pour 3 particules, la différence descend à 9 %, et continue de décroître avec le nombre de particules.

Ces résultats ont été obtenus avec l'évaluation d'une simple intégrale sur une densité, alors que la valeur exacte de l'énergie nécessite de résoudre toutes les valeurs propres dans la boîte, jusque N , le nombre d'électrons qu'elle contient. Ainsi, l'approximation avec une fonctionnelle de la densité produit des résultats intéressants pour un coût de calcul machine plus (voir bien plus) faible. Suite à cette introduction, abordons à présent la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dans les solides périodiques.

3.2.2 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn

Étant donné l'approximation adiabatique, le potentiel coulombien dû aux ions est considéré comme un potentiel statique V_{ion} :

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = - \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} \quad (3.15)$$

Le reste de l'Hamiltonien électronique donné Eq. (3.8) est appelé F :

$$F = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.16)$$

Nous avons donc $H = F + \hat{V}_{\text{ion}}$, avec

$$\hat{V}_{\text{ion}} = \sum_i V_{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) \quad (3.17)$$

L'opérateur F est le même quelque soit le système à N électrons, de telle sorte que l'état fondamental $|\Psi_0\rangle$ est complètement déterminé par N et par $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$. Cet état fondamental pour l'Hamiltonien permet d'obtenir la densité $n_0(\mathbf{r})$. En fin de compte, $|\Psi_0\rangle$ et $n_0(\mathbf{r})$ sont tous deux fonctionnelles du nombre d'électrons N et du potentiel externe V_{ion} . La théorie de la fonctionnelle de la densité, introduite en 1964 par Hohenberg et Kohn (Kohn et Sham, 1965), établit deux théorèmes importants :

- “Deux potentiels différents ne peuvent donner lieu à la même densité électronique.” Autrement dit, la densité électronique détermine le potentiel externe à une constante près. Si on accepte cette remarque, il en découle aussi que la densité électronique détermine de façon unique l’hamiltonien (ainsi que l’énergie de l’état fondamental E_0). On peut donc écrire :

$$E[n] = F[n] + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) = F[n] + V_{\text{ion}}[n]. \quad (3.18)$$

- Le second théorème établit un principe variationnel. “Pour n’importe quelle densité de test n_t , telle que $\int n_t(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, on a

$$E[n_t] \geq E_0. \quad (3.19)$$

Ce théorème restreint l’utilisation de la DFT à l’étude de l’état fondamental (*ground state*, en anglais).

En utilisant ces deux théorèmes ainsi que la méthode des multiplicateurs de Lagrange (calcul variationnel, (Boas, 2005)), on parvient à l’équation

$$\delta \left[E[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0, \quad (3.20)$$

où l’énergie de l’état fondamental que l’on recherche correspond au minimum d’une fonctionnelle $E[n]$ soumis à la contrainte $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Le multiplicateur de Lagrange est appelé μ .

La discussion ci-dessus établit le fait remarquable qu’il existe une fonctionnelle *universelle* $E[n]$ [autrement dit qui est valable quelque soit $n(\mathbf{r})$], qui, si sa forme est connue, peut être introduite dans l’équation ci-dessus et être minimisée pour obtenir l’énergie exacte de l’état fondamental. Par ailleurs, cette fonctionnelle n’est que fonction de 3 variables (la densité), au lieu d’être fonction de $3N$ variables (la fonction d’onde à N électrons), ce qui simplifie largement la complexité du problème.

Cependant, l’article d’Hohenberg et Kohn s’arrête ici et ne donne pas d’informations supplémentaires concernant la forme de cette hypothétique fonctionnelle. La réponse sera apportée l’année suivante par Kohn et Sham (Cf. Sec. 3.2.3.2).

3.2.3 Interactions électron-électron

3.2.3.1 Échange et corrélation

Dans la partie précédente, la forme exacte de $F[n]$, présentée Eq. (3.18), est inconnue. La fonctionnelle de Thomas-Fermi, donnée dans les années 1920, peut être vue comme une tentative d’approximation :

$$F_{\text{TF}}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.21)$$

Cependant, la précision manque cruellement, et les résultats qualitatifs, en dehors des systèmes d’un unique atome isolé, se révèlent le plus souvent faux.

Cet échec à trouver une expression précise d’une fonctionnelle de la densité est dû à la complexité du système multi-électronique. Dans le modèle d’Hartree-Fock, un terme d’énergie d’échange est introduit, Eq. 3.11. Ce terme ne possède pas d’analogie avec la mécanique classique. Par ailleurs, des modèles plus sophistiqués (et donc plus lourds) indiquent qu’une part de l’énergie est encore manquante à ce modèle d’Hartree-Fock (Harrison, 2011). On définit cette part restante comme étant l’énergie de *corrélacion*. Ces deux énergies ne peuvent être représentées fidèlement par un modèle d’électrons indépendants comme celui de Thomas-Fermi Eq. (3.21). Enfin, une autre source d’erreur de cette expression est celle introduite dans l’approximation locale de l’énergie cinétique.

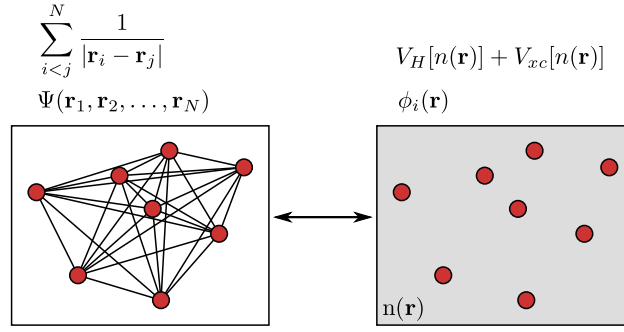


FIGURE 3.4 – Schéma représentant la relation entre le “vrai” système multi-électronique (à gauche) et le système de Kohn-Sham dans l’approximation du champ moyen (à droite). On voit que le potentiel représentant l’interaction électron-électron est largement simplifié dans le modèle de Kohn-Sham.

3.2.3.2 Équations de Kohn-Sham

De manière à pouvoir tirer parti des avantages de la DFT sans sacrifier pour autant en précision (autrement dit, il faut tenir comptes des effets d’échange et de corrélation), nous suivons la méthode de Kohn et Sham (Kohn et Sham, 1965). On rappelle que la fonctionnelle de l’énergie peut s’écrire ainsi (Cf. Eq. 3.18) :

$$E[n] = T[n] + V_{\text{ion}}[n] + V_{\text{e-e}}[n], \quad (3.22)$$

avec $T[n]$ l’énergie cinétique et $V_{\text{e-e}}[n]$ l’interaction électron-électron.

L’idée de Kohn et Sham est de remplacer le système à N électrons interactifs par un système fictif de N “électrons” non-interactifs, d’orbitales ψ_i , dans lequel la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est exactement la même que celle du système réelle.

Dans ce système, l’énergie cinétique s’écrit

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N/2} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (3.23)$$

où le suffixe ‘s’ indique que ce n’est pas la “vraie” énergie cinétique, mais celle d’un systèmes d’électrons non-interactifs. Cette énergie cinétique a cependant recours à une densité qui correspond à celle de l’état fondamental du “vrai” système. La grandeur N est le nombre total d’électrons du système. Pour tenir compte du spin, la somme prend un facteur 2 mais ne s’effectue plus que sur les $N/2$ premières orbitales. Dans notre modèle de Kohn-Sham, la densité est :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N/2} |\psi_i|^2. \quad (3.24)$$

Une part importante de la composante électron-électron est représentée par le potentiel d’hartree [Cf. Eq. (3.10)], qui constitue l’interaction coulombienne classique :

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (3.25)$$

Finalement, la fonctionnelle de l’énergie peut être ré-arrangée de la manière suivante :

$$E[n] = T_s[n] + V_{\text{ion}}[n] + V_H[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (3.26)$$

où E_{xc} est la fonctionnelle d'échange-corrélation, définie par

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{e-e}[n] - V_H[n]). \quad (3.27)$$

Autrement dit, E_{xc} est la somme des erreurs réalisées à cause de l'utilisation d'une énergie cinétique sur un système non-interactif et à cause d'une interaction coulombienne classique. Cette énergie d'échange-corrélation est en quelque sorte le nom donné à la partie de la fonctionnelle de l'énergie qu'on ne sait pas calculer autrement. Pour cette raison, Feynman l'avait nommé, en 1972, *the stupidity energy* (Baroni *et al.*, 2001). Toute la pertinence de ce modèle de Kohn-Sham dépend de la qualité de l'approximation qu'on pourra donner à cette énergie E_{xc} .

À présent, utilisons la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham (3.26) avec la densité construite à partir d'orbitales non-interactives (3.24) et, appliquons là dans le second théorème d'Hohenberg-Kohn (3.20), de sorte à obtenir ce que l'on nomme les *équations de Kohn-Sham*, Eq. 3.30. Pour commencer, rappelons que :

$$\begin{aligned} E[n] &= T_s[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ion}[n] \\ &= \sum_i \int -\frac{1}{2} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] + \int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.28)$$

L'équation (3.20), utilisant le principe variationnel (multiplicateur de Lagrange), permet de trouver les orbitales ψ_i minimisant l'énergie, et se décompose de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[n]}{\delta \langle \psi_i |} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta \langle \psi_i |} + \frac{E_{xc}[n]}{\delta \langle \psi_i |} + \frac{V_{ion}[n]}{\delta \langle \psi_i |} - \mu \frac{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}{\delta \langle \psi_i |} &= 0 \\ \text{Avec} \quad \frac{\delta E_{xc}[n]}{\langle \psi_i |} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \langle \psi_i |} = v_{xc} \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \langle \psi_i |} = v_{xc} | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

Nous avons introduit le potentiel local d'échange-corrélation v_{xc} , qui est égal à la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie. Des informations sur la dérivation des fonctionnelles sont données dans (Burke, 2011). Finalement, en posant que $\mu = \varepsilon_i$, les équations (3.29) aboutissent à :

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \\ \text{avec} \quad V_{KS} &= V_{ion}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Le point important de ces équations de Kohn-Sham est qu'elles correspondent précisément aux équations que l'on obtiendrait pour un système de particules non-interactives bougeant dans un potentiel externe $V_{KS}(\mathbf{r})$ (Cf. Fig. 3.4). Puisque ce potentiel dépend de la densité $n(\mathbf{r})$, il est nécessaire de réaliser des cycles auto-cohérents. Une hypothèse est faite sur la densité, qui permet de résoudre les $\psi_i(\mathbf{r})$. Une nouvelle densité peut alors être obtenue, et le calcul peut alors recommencer, jusqu'à convergence (Cf. Fig. 3.6). Cette convergence est toujours atteinte dans la pratique pour des temps de calcul suffisamment long, sans doute à cause de la nature convexe de la fonctionnelle (Perdew et Levy, 1985).

Ces équations de Kohn-Sham, Eq. (3.30), ont la même structure que les équations d'Hartree-Fock Eq. (3.10) et (3.11), avec le potentiel d'échange non local remplacé par le potentiel local d'échange-corrélation v_{xc} . On remarque à ce niveau que la nomenclature n'est pas vraiment cohérente, puisque le terme E_{xc} défini par Kohn-Sham dans l'Eq. (3.27) contient une partie de l'énergie cinétique, et n'est donc pas exactement la somme des énergies d'échange et de corrélation aux sens habituels (ceux définis dans le modèle d'Hartree-Fock).

Enfin, voici une petite précision pour terminer sur cette partie. La somme des valeurs propres ϵ_i n'est pas directement l'énergie totale du système. Si l'on tient compte du spin (et donc qu'un état peut accueillir 2 électrons), l'énergie totale peut être obtenue de la manière suivante, en partant de l'Eq. (3.18) :

$$\begin{aligned}
E[n] &= F[n] + \int V_{\text{ion}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= F[n] + \int \left[V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) - v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
\text{Or, } F[n] &= T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n] \text{ donc,} \\
E[n] &= 2 \sum_i^{N/2} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n] - \int v_{\text{xc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.
\end{aligned} \tag{3.31}$$

3.2.3.3 Approximation de la densité locale

La concordance entre le système réelle et celui de Kohn-Sham au niveau de la densité de charges et de l'énergie totale est *exacte* si la fonctionnelle *exacte* est connue. De ce point de vue, la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham est une méthode *empirique* : on ne connaît pas la fonctionnelle exacte, et il n'y a aucun moyen de l'obtenir systématiquement. Toute l'incertitude de cette fonctionnelle est condensée dans le terme $E_{\text{xc}}[n]$. D'une façon quelque peu surprenante, ce terme s'approxime très efficacement. Notamment avec le modèle d'approximation de la densité locale (LDA), où le terme E_{xc} est une simple fonctionnelle "locale" de la densité (Cf. Sec. 3.2.1, Exemple d'une fonctionnelle ...).

Dans la LDA, "la contribution à l'énergie d'échange-corrélation de chaque unité de volume d'espace $d\mathbf{r}$ est prise égale à la valeur que cette énergie aurait si tout l'espace était rempli avec un gaz d'électrons homogène de densité électronique celle que l'on trouve en $d\mathbf{r}$ ". Autrement dit :

$$E_{\text{xc}}[n] = \int \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{3.32}$$

où $\epsilon(n(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation *par électron* dans un gaz d'électron homogène de densité $n(\mathbf{r})$. La dérivation de cette fonctionnelle fournit le potentiel d'échange-corrélation utilisé dans l'Eq. (3.30) :

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{\text{xc}}(n)}{dn} \Big|_{n=n(\mathbf{r})}. \tag{3.33}$$

Cette énergie d'échange-corrélation pour des gaz d'électrons homogènes a pu être calculée par exemple par [Ceperley et Alder \(1980\)](#) à l'aide de techniques Monte Carlo, techniques fournissant des résultats quasiment exacts. Grâce à ces informations, des modèles de paramétrisation de la fonctionnelle LDA, comme celui de [Perdew et Zunger \(1981\)](#), ont ensuite permis d'établir $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n]$.

De nombreuses recherches ont été menées pour trouver des fonctionnelles plus évoluées et plus complexes que la LDA. Par exemple, la fonctionnelle GGA ne tient plus seulement compte de la densité mais aussi du gradient de la densité (GGA, pour *Generalized Gradient Approximation*). Il existe aujourd'hui un grand nombre de fonctionnelles d'échange-corrélation ([Burke, 2011](#)), car aucune ne s'est révélée meilleure sur tous les plans. Si l'on souhaite obtenir les résultats les plus pertinents possibles, il est donc utile de connaître quelque peu la structure qu'ont chacune de ces fonctionnelles, pour pouvoir choisir celle qui convient le mieux au calcul à réaliser. Par contre, d'une façon générale, deux résultats ne peuvent être comparés sérieusement s'ils ont été obtenus avec des fonctionnelles différentes.

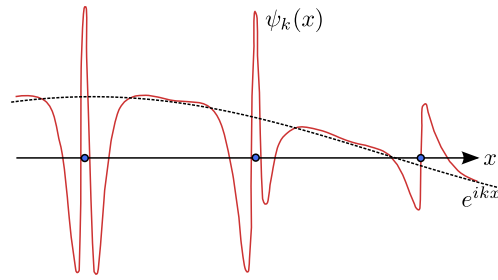


FIGURE 3.5 – Le théorème de Bloch établit que, dans un cristal, les fonctions d’ondes [ici, $\psi_k(x)$] peuvent s’écrire comme un produit entre une ondulation (ici, e^{ikx}) et une fonction périodique à l’échelle de la maille.

Bien que la fonctionnelle LDA ignore les inhomogénéités de la densité qu’il peut y avoir aux alentours de \mathbf{r} dans le calcul de l’échange-corrélation en \mathbf{r} , les résultats se sont révélés être en général quasiment à la hauteur de fonctionnelles parfois bien plus évoluées. Des études ont apporté des raisons à ce succès *a posteriori* (Jones et Gunnarsson, 1989). Des propriétés comme la géométrie, les phonons et la stabilité de phase sont décrits de façon fidèle par cette fonctionnelle. Malgré tout, elle possède aussi quelques défauts critiques. Par exemple, l’énergie de liaison y est surestimée d’environ 20-30%, et les bandes interdites dans les semi-conducteurs sont toujours largement sous évaluées.

Les travaux de cette thèse utilisent la fonctionnelle LDA pour la bonne pertinence de ses résultats pour les phonons. Sa simplicité conceptuelle est aussi un avantage. Il est cependant connu que la LDA a tendance à surestimer les liaisons covalentes. Mais le principal désavantage de la LDA pour nos travaux est que les forces de *Van der Waals*, particulièrement présentes dans le graphène, ne sont pas représentées par cette fonctionnelle. Mais comme la LDA a dans le même temps une tendance à surestimer les liaisons covalentes l’erreur est en générale plutôt bien compensée ! Des fonctionnelles spécifiquement conçues pour traiter les interactions de Van der Waals ont même donné des résultats montrant un désaccord net avec l’expérience, alors que parallèlement nos résultats LDA sont plutôt convaincants (Fig. 4.5 p. 80).

3.2.4 Périodicité

Dans les parties précédentes, nous avons expliqué que le système multi-corps était très complexe, et qu’il était possible de reporter les calculs sur un système équivalent d’électrons non-interactifs dans un potentiel statique. Tel quel, le problème demeure ingérable car le nombre d’électrons et d’ions est toujours infini. Mais il peut être surmonté en profitant des propriétés de périodicité, et en appliquant le théorème de Bloch sur les fonctions d’ondes électroniques.

3.2.4.1 Théorème de Bloch

Considérons un système de particules sans interaction qui se déplacent au sein d’un potentiel statique $V(\mathbf{r})$, qui peut aussi représenter $V_{KS}(\mathbf{r})$, le potentiel effectif de Kohn-Sham. Dans un cristal parfait, les noyaux sont positionnés de façon périodique selon un ensemble de vecteurs de maille $\{\mathbf{R}\}$. Ce système infini est invariant par translation (T) selon n’importe lequel de ces vecteurs ; le potentiel et donc l’Hamiltonien y sont notamment périodiques :

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}V(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \\ T_{\mathbf{R}}H(\mathbf{r}) &= H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Les fonctions d'ondes électroniques dans le solide sont quant à elles périodiques à un facteur de phase près (Ashcroft et Mermin, 1976c) :

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}), \quad (3.35)$$

cela constitue la première partie du *théorème de Bloch*. Considérons à présent la fonction $u(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$. On remarque que

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}+\mathbf{R})}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}), \quad (3.36)$$

ce qui signifie que u est périodique de période la maille élémentaire du réseau cristallin ("maille-périodique"). Dans ce cas, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ peut aussi s'écrire

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r}), \quad (3.37)$$

avec $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$. Une telle fonction d'onde est illustrée Fig. 3.5.

On rappelle que toute fonction périodique peut s'exprimer comme une série de Fourier. Ainsi,

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.38)$$

où les vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G} sont définis par $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$, où n est un entier. Finalement, l'état $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Au lieu de devoir résoudre une fonction d'onde dans tout l'espace, le problème en est réduit à la résolution d'une fonction maille-périodique $u_{n\mathbf{k}}$. Cependant, une infinité de vecteurs \mathbf{k} restent toujours possible. Pour simplifier le système, il est nécessaire d'imposer des conditions aux limites pour la fonction d'onde, qui restreindront les valeurs possibles de \mathbf{k} .

3.2.4.2 Échantillonnage des points \mathbf{k}

Nous choisissons de modéliser le système périodique infini avec un grand nombre de mailles primitives $N_{\text{mailles}} = N_1 N_2 N_3$ disposées de façon compacte, avec N_i mailles dans la direction \mathbf{a}_i (vecteurs de base de la maille). Nous appliquons alors les conditions aux limites de *Born-Von-Karman* aux fonctions d'ondes. Concrètement, cette condition de périodicité dit qu'une particule quittant le cristal par une surface du solide réapparaît par la surface opposée. Cette condition s'exprime mathématiquement par

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.40)$$

L'application du théorème de Bloch Eq. (3.35) donne

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi(\mathbf{r}), \quad (3.41)$$

de telle sorte que l'on peut restreindre les \mathbf{k} pour qu'ils respectent

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = e^{i2\pi N_i k_i} = 1 \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.42)$$

ainsi, les k_i sont, pour $l_i \in \mathbb{N}$:

$$k_i = \frac{l_i}{N_i} \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.43)$$

En considérant la limite d'un cristal infini ($N_i \rightarrow \infty$), nous voyons qu'il existe toujours un nombre infini de vecteurs \mathbf{k} possibles, bien qu'il s'agisse d'un infini dénombrable. Cependant, nous constatons que les vecteurs \mathbf{k} qui ne diffèrent que par un vecteur du réseau réciproque sont en fait équivalents. Considérons deux de ces vecteurs, reliés par la relation $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Les états de Bloch correspondants sont alors :

$$\begin{aligned}\psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} [u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}] \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} v(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{3.44}$$

Puisque $v(\mathbf{r})$ reste maille-périodique, l'expression de la seconde ligne demeure une fonction d'onde de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} . Ainsi, nous pouvons nous en tenir à l'étude des vecteurs \mathbf{k} se situant dans la *première zone de Brillouin*, c'est à dire le volume d'espace réciproque entourant l'origine, et qui est limité par les plans "bisecteurs" des droites reliant l'origine et les points du réseau réciproque les plus proches.

Le problème en revient à présent à calculer les valeurs propres de l'Hamiltonien pour chacun des vecteurs \mathbf{k} possibles de la zone de Brillouin, dont le nombre reste tout de même infini. Cependant, les fonctions d'ondes électroniques de points \mathbf{k} relativement proches sont quasiment identiques. Il est donc possible de représenter les fonctions d'ondes de toute une région de l'espace \mathbf{k} par une fonction d'onde en un seul point \mathbf{k} . Des méthodes pour réaliser des choix particulièrement efficaces de points \mathbf{k} ont été développées (Monkhorst et Pack, 1976; Froyen, 1989). Elles permettent des approximations assez précises du potentiel électronique et de l'énergie totale du système en utilisant seulement un nombre très restreint de points \mathbf{k} . Cependant, dans le cas des métaux ou semi métaux, les calculs nécessitent un ensemble plus dense de points \mathbf{k} pour pouvoir déterminer avec précision la surface de Fermi ; c'est d'ailleurs le cas du graphène.

L'ampleur de l'erreur réalisée en utilisant seulement un petit ensemble de points \mathbf{k} peut être progressivement réduite en employant un ensemble plus dense. L'énergie totale calculée va progressivement converger avec des ensembles plus denses de points \mathbf{k} . La vitesse de cette convergence est propre à chaque système étudié. En théorie, il est toujours possible d'obtenir la valeur convergée de cette énergie si le temps de calcul machine disponible est suffisant. Dans la pratique, on choisit de s'arrêter à l'ensemble \mathbf{k} pour lequel toute densification supplémentaire n'apporte qu'un changement négligeable sur l'énergie totale ou sur la grandeur étudiée (par exemple la position des atomes dans le cas d'une recherche des positions d'équilibre).

3.2.4.3 Base d'ondes planes

Le théorème de Bloch établit que les fonctions d'ondes électroniques en chaque point \mathbf{k} peuvent être décomposées suivant une base d'ondes planes discrète. En théorie, une base discrète infinie est nécessaire, car les séries de Fourier sont des sommes infinies. Mais il s'avère que les coefficients $\tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}}$ pour des ondes planes de petites énergies cinétiques ($(\hbar^2 + 2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$) sont en général plus importants que ceux des grandes énergies cinétiques. Il est donc choisi de tronquer la base d'ondes planes pour qu'elle ne contienne que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine valeur nommée *énergie de coupure* (ou *cut-off energy*) ; la base est alors "finie".

Tout comme pour l'échantillonnage des points \mathbf{k} , une étude de convergence sur l'énergie de coupure est indispensable, car le fait de tronquer la base d'ondes planes amènera nécessairement une erreur. L'utilisateur doit là aussi faire un arbitrage entre précision du calcul et vitesse du calcul. En règle général, on utilise la valeur d'énergie de coupure à partir de laquelle la grandeur étudiée (par exemple l'énergie totale) ne varie presque plus.

3.2.4.4 Équations de Kohn-Sham dans la base d'ondes planes

Lorsque les ondes planes sont utilisées comme base pour les fonctions d'ondes électroniques, les équations de Kohn-Sham prennent une forme intéressante. En substituant la fonction d'onde Eq. (3.39) dans l'ensemble d'Eq. (3.30), on obtient :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}} + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}} \right] \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}'} = \sum_{\mathbf{G}''} \varepsilon_{n\mathbf{k}} \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}''} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}'')\mathbf{r}} \quad (3.45)$$

Pour simplifier les équations, effectuons une projection en multipliant par $[e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}]$:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}'} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}''} \varepsilon_{n\mathbf{k}} \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}''} e^{i(\mathbf{G}''-\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (3.46)$$

Enfin, la forme se prêtant particulièrement aux transformées de Fourier, intégrons sur \mathbf{r} :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{KS}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}'} = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}}. \quad (3.47)$$

Dans cette équation, le terme d'énergie cinétique est diagonal, et $V_{\text{KS}}(\mathbf{G})$ est la transformée de Fourier de $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$.

Le passage dans le domaine de Fourier de ces équations est facilité par les algorithmes efficaces (Goedecker, 1997) intégrés dans les codes informatiques DFT comme ABINIT (Gonze *et al.*, 2002) (méthode de la transformée rapide de Fourier, ou FFT, pour *Fast Fourier Transform*). Le domaine de Fourier simplifie grandement certaines opérations de calcul, comme par exemple la résolution de l'équation de Poisson, Eq. (2.31).

La solution de l'Eq. (3.47), c'est à dire l'obtention des coefficients $\tilde{u}_{n\mathbf{k}\mathbf{G}}$, passe par la diagonalisation de l'hamiltonien donné entre crochets (Cf. Fig. 3.6). La taille de la matrice est déterminée par le choix de l'énergie de coupure $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$, et sa diagonalisation peut devenir vite irréalisable si les électrons de cœur sont pris en compte (et donc si l'énergie de coupure nécessaire pour la convergence est très élevée). Ce problème est écarté grâce à l'approximation du pseudo-potential (Cf. Sec. 3.2.5).

3.2.4.5 Systèmes non-périodiques

Lors de l'étude d'une surface, le théorème de Bloch ne peut pas s'appliquer. En effet, le solide n'est plus périodique dans la direction normale à la surface. Une base d'ondes planes infinie dans cette direction serait donc en théorie nécessaire, et ce peu importe la valeur de l'énergie de coupure.

Malheureusement, cette solution ne peut être résolue à l'aide d'algorithmes de calcul numérique. Pour simuler l'effet d'une surface tout en conservant une base d'ondes planes finie, nous avons plutôt recours aux *supermailles*. Pour expliquer simplement, imaginons que l'on souhaite calculer l'énergie totale d'un système qui possède un défaut unique, par exemple un atome en trop. Le problème de non-périodicité du système peut être contourné en répétant le défaut périodiquement, mais sur une période tellement grande que le défaut ne ressentira nullement les défauts voisins. C'est ce que l'on entend par *supermailles* : une maille qui contient $n_x \times n_y \times n_z$ maille élémentaires, avec $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3$. Plus les n seront grands et plus ce système périodique se rapprochera du système réel, non-périodique. Mais cela signifie aussi que le système devient plus lourd à calculer.

Dans le cas des surfaces, on insère un grand espace vide qui se répète périodiquement, comme illustré sur la Fig. 3.7. Il faut alors :

- vérifier que le vide d_V est assez grand pour que les deux surfaces séparées par du vide ne puissent pas interagir entre elles ;
- vérifier que le bulk soit représenté par suffisamment de couches pour que les surfaces de part et d'autre du bulk ne puissent pas interagir entre elles (d_B).

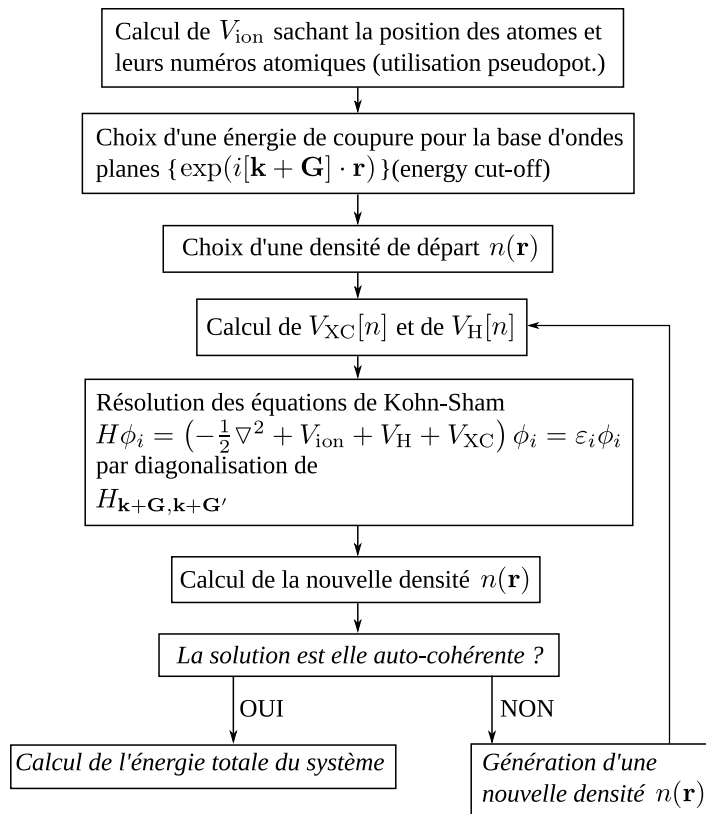


FIGURE 3.6 – Organigramme de la procédure auto-cohérente de calcul de l'énergie totale dans un solide par diagonalisation de l'Hamiltonien (pseudopotentiel=pseudopot.)

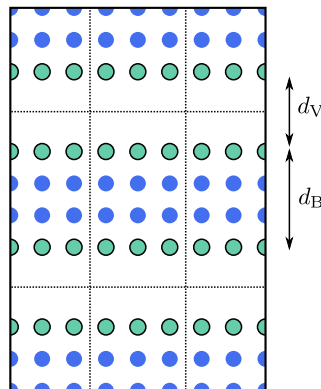


FIGURE 3.7 – Schéma d'une supermaille utilisée pour une étude des effets de surface. Cette surface est simulée en insérant un espace vide d_V et suffisamment de profondeur de bulk d_B . Les atomes de "surface" sont en vert, ceux du "bulk" sont en bleu. La supermaille est entourée en pointillés.

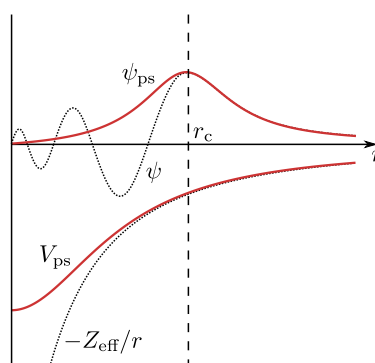


FIGURE 3.8 – Schéma du potentiel réel $-Z_{\text{eff}}/r$ et du pseudopotentiel V_{ps} (en rouge). Le pseudopotentiel engendre une pseudo-fonction d'onde, ψ_{ps} , dont la forme est largement simplifiée près du noyau. Néanmoins, pour des distances au noyau de l'ordre de celles des électrons de valence, la pseudo-fonction et la fonction d'onde sont identiques ; r_c correspond au “rayon de coupure”.

Là encore, en augmentant la taille du vide et du bulk à l'infini, on retombe sur le cas théorique d'une surface. Inutile d'aller jusque là. Dès que l'énergie totale ne varie plus en augmentant ces deux tailles-ci, on considère que les deux critères listés ci-dessus sont vérifiés.

Enfin, dans le cas du graphène seul, il doit y avoir suffisamment d'espace vide au dessus et en dessous du plan formé par les atomes de carbone. Dans la pratique, approximativement 5 Å de vide sont nécessaire entre deux plans de carbones.

3.2.5 Interactions électron-ion

Le modèle de *bases d'ondes planes* utilisé dans les simulations DFT, et décrit Sec. 3.2.4.3, n'est pas bien adapté pour représenter les orbitales des électrons de cœur, fortement liés. Cela nécessite en effet de très hautes énergies de coupures pour représenter les brusques oscillations près des noyaux. Ainsi, un calcul ne contenant que les électrons de valence nécessiterai un temps de calcul considérablement plus court qu'un calcul *all-electron*, grâce à l'énergie de coupure nécessaire plus faible.

De plus, il est connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent bien plus des électrons de valence que des électrons de cœur. En général, la large part de l'énergie totale apportée par les électrons de cœur n'est pas affectée lorsque les atomes isolés s'assemblent pour former des molécules ou des solides. S'il était possible de soustraire l'énergie des électrons de cœur, les changements sur l'énergie des électrons de valence serait une fraction bien plus grande de l'énergie totale, ce qui augmenterait la précision des calculs. L'idée de l'approximation du *pseudopotentiel* (Payne *et al.*, 1992; Phillips, 1958) est de profiter de cela pour supprimer les électrons de cœur et pour les remplacer, eux et le fort potentiel ionique, par un potentiel effectif plus faible (car écranté par les électrons de cœur qui sont inclus dedans). Ceci est illustré Fig. 3.8.

Le pseudopotentiel est paramétré de sorte à respecter les propriétés suivantes :

- L'énergie totale de la pseudo-fonction d'onde ψ_{ps} doit être la même que celle de la fonction d'onde réelle ψ (Cf. Fig. 3.8).
- La pseudo-fonction d'onde ne doit pas avoir de noeud avant le rayon de coupure r_c . Cela réduit l'énergie de coupure nécessaire pour la base d'ondes planes.
- La pseudo fonction d'onde ψ_{ps} doit être identique à ψ après r_c .

Jusqu'à maintenant, nous avons expliqué pourquoi la DFT était une méthode puissante

et polyvalente de calcul de l'énergie totale des systèmes dans leur état fondamental, y compris dans le cas du graphène, qui est une surface. Les prochaines sections traitent quant à elles du calcul des propriétés vibroniques dans les matériaux à l'aide de cette technique DFT.

3.3 Frozen-Phonons et supermailles

Nous avons vu dans les parties précédentes comment la DFT permettait de calculer l'énergie totale de l'état fondamental dans un solide périodique. Nous aimerions maintenant utiliser cette énergie totale pour le calcul des phonons.

Prenons l'exemple élémentaire d'une masse m qui est suspendue à un ressort de constante de raideur D . Cette masse oscille à la fréquence $\omega = \sqrt{D/M}$. Or, l'énergie potentielle de ce système obéit à $E_p = D(\Delta x)^2$, où Δx est l'amplitude d'oscillation de la masse m par rapport à sa position d'équilibre. Donc, en connaissant l'énergie potentielle E_p induite par un déplacement Δx de la masse par rapport à son point d'équilibre, on peut remonter à la fréquence de vibration : $\omega = (2/m) \cdot (E_p/\Delta x^2)$. Cet exemple montre qu'en connaissant la modification de l'énergie totale induite par le changement de position d'un des atomes de la maille, et en faisant l'hypothèse de l'oscillation harmonique pour les phonons, on peut en déduire des informations sur les fréquences de vibrations.

Dans l'explication sur le modèle des constantes de forces donné Sec. 3.1, nous avons vu que la matrice dynamique, nécessaire au calcul de la dispersion des phonons, s'obtenait à partir des coefficients de forces interatomiques [Eq. (3.1, 3.3)]. L'Eq. (3.1) rappelle que ces coefficients sont les dérivées secondes de l'énergie du système par rapport au déplacement d'un atome dans une direction par rapport au déplacement d'un *autre* atome dans une *autre* direction. Ces coefficients sont aussi communément appelés les 2DTE (pour *Second Derivative of the Total Energy*). Il est possible de calculer explicitement ces 2DTE à l'aide de ce qui est appelé la *frozen-phonon method*. On utilise ce nom pour signifier que le calcul DFT de l'énergie totale se fait sur un système "gelé" dans une certaine configuration de vibration.

Passons à présent à un cas plus pratique. Imaginons un cristal constitué de 2 atomes par mailles, α et β . Un calcul DFT-LDA classique permet d'obtenir l'énergie totale du cristal à la configuration d'équilibre E_{eq} . À présent, déplaçons l'atome α de la maille dans la direction x . Appelons u_α^x ce déplacement, et ré-itérons le calcul DFT-LDA. L'énergie totale est cette fois-ci E_α^x . La 2DTE peut être obtenue à l'aide de la *formule des différences finies*. Comme le système demeure tout près de la géométrie d'équilibre du réseau, on peut déjà écrire que $\partial E/\partial x = 0$ (Par analogie, rappelons simplement qu'au minimum d'une fonction f , la dérivée f' s'annule). Finalement, il ne reste que le terme de second degré, les suivants étant négligés à cause de l'approximation harmonique :

$$\Delta E = E_\alpha^x - E_{\text{eq}} = \frac{1}{2} u_\alpha^x{}^2 \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha^x{}^2} \right]_{x=x_{\text{eq}}} \quad (3.48)$$

Et donc, finalement,

$$\left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\alpha^x{}^2} \right]_{x=x_{\text{eq}}} = \frac{2\Delta E}{(u_\alpha^x)^2}$$

Dans l'exemple qui vient d'être donné, le coefficient de force interatomique calculé correspond à un phonon de vecteur $\mathbf{q} = 0$: tous les atomes α vibrent en phase. Cependant, pour calculer la dispersion des phonons, il est nécessaire de calculer la matrice dynamique sur de nombreux points \mathbf{q} , différents de zéro. Il faut alors avoir recours à des supermailles. Par exemple, dans le cas du point $\mathbf{q} = \pi/a$, au bord de la zone de Brillouin, l'atome α est en opposition de phase d'une maille à sa voisine. On utilise alors une supermaille qui contient deux mailles élémentaires dans la direction du phonon. Ce cas est représenté sur la Fig. 3.9.

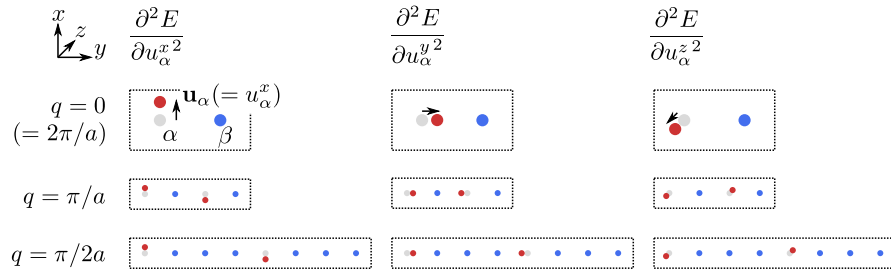


FIGURE 3.9 – Illustration de la méthode des *frozen-phonons* pour une maille unitaire contenant 2 atomes. Présentation des supermailles et déplacements unitaires à utiliser pour différents points q pour le calcul de différents coefficients de la matrice dynamique ($\partial^2 E / \partial u_s^j{}^2$). On distingue que la supermaille contient $2n$ mailles unitaires pour $q = \pi/na$, a étant la constante de maille.

On remarque que plus q s'approche de zéro, plus la supermaille demandée est grande, ce qui peut poser des problèmes quant à la durée du temps de calcul DFT.

Par ailleurs, en dehors de sa diagonale, la matrice dynamique contient des dérivées croisées, c'est à dire que la dérivation ne se fait pas deux fois selon le même déplacement atomique (par exemple : $\partial^2 E / \partial u_\alpha^x \partial u_\beta^x$). À cause de ces termes, la dérivée seconde de l'énergie ne permet plus d'identification directe telle que dans l'Eq. 3.48. Il est cependant possible, en utilisant les symétries du système à travers la *théorie des groupes*, de trouver une base de coordonnées dans laquelle la matrice dynamique est diagonale, et donc dans laquelle les dérivées croisées sont nulles. Ce qui permet d'écrire l'expression générale :

$$E \approx E_{\text{eq}} + \sum_{j,s} \frac{u_s^j{}^2}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_s^j{}^2} \right]_{\text{eq}}, \quad (3.49)$$

où j correspond aux 3 directions de l'espace choisies. La matrice dynamique peut donc être remplie entièrement à l'aide de déplacements atomiques unitaires dans chacune des directions de l'espace (Cf. Fig. 3.9). La technique des *frozen-phonons* fut longtemps utilisée comme méthode *ab initio* pour le calcul des phonons (Maultzsch *et al.*, 2004b; Dubay et Kresse, 2003). La théorie des perturbations appliquée à la DFT, développée plus tardivement, s'impose néanmoins progressivement.

3.4 Théorie des perturbations en DFT

La théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT) a l'avantage, par rapport à la technique *frozen-phonons*, de ne pas nécessiter l'utilisation de supermailles et de pouvoir calculer les phonons pour des points q arbitraires.

Dans cette approche DFPT, présentée en détails par Baroni *et al.* (2001), le point de départ est le calcul DFT de l'état d'équilibre avec la maille élémentaire, appelé E_{eq} dans la partie précédente. Les modifications de la densité électronique et du potentiel suite à un déplacement arbitraire infiniment petit des atomes sont obtenues grâce à la théorie des perturbations appliquée à partir de cet état fondamental.

L'application de la théorie des perturbations sur l'équation de Schrodinger nous donne le 1^{er} ordre suivant :

$$(H_{\text{KS}} - \varepsilon_i) |\Delta \psi_i\rangle = -(\Delta V_{\text{KS}} - \Delta \varepsilon_i) |\psi_i\rangle. \quad (3.50)$$

Les quantités précédées d'un Δ sont ce qu'on appelle les *réponses linéaires* du système à la

perturbation phononique. La réponse de la densité s'exprime par :

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \Re \left(\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) \right), \quad (3.51)$$

et enfin celle du potentiel avec :

$$\Delta V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{\text{xc}}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \cdot \Delta n(\mathbf{r}). \quad (3.52)$$

Lors du déplacement d'un atome dans une direction, on peut s'imaginer aisément que le potentiel externe du système, V_{ion} , sera modifié (cette modification tient compte du vecteur \mathbf{q} de la perturbation), de même que la densité électronique qui constituait le cortège de cet ion. Ces modifications sont elles-mêmes à prendre en compte pour calculer la densité électronique "finale". On constate que cela forme une boucle auto-cohérente, comme pour la résolution des équations de Kohn-Sham ou d'Hartree. L'ensemble d'équations ci-dessus (3.50), (3.51), (3.52) doit donc être résolu de la même manière, c'est à dire par itération jusqu'à convergence.

Dans le cas de ces calculs DFPT, le paramètre de convergence testé est en général la deuxième dérivée de l'énergie totale (2DTE), c'est à dire, *grosso modo*, les coefficients qui constituent la matrice dynamique. Mais comment obtenir la 2DTE? Revenons-en aux ensembles d'équations autocohérentes (3.50), (3.51), (3.52). Après un cycle d'itération, il est possible de calculer cette 2DTE à partir de la réponse linéaire de la densité. Cette opération se fait grâce au *théorème d'Hellman-Feynman* qui peut se dériver de la façon suivante (Baroni *et al.*, 2001) :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r}, \quad (3.53)$$

avec λ_i symbolisant la position d'un atome de la maille dans une direction. Dans le formalisme que nous avons utilisé pour décrire la matrice dynamique (Sec. 2.1.4), $\Delta \lambda_i$ peut aussi s'écrire u_s^j . Quant à lui, $V_\lambda(\mathbf{r})$ est le potentiel de l'interaction électrons-noyaux, qui se détermine analytiquement par :

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}. \quad (3.54)$$

Toutes les composantes de l'Eq. 3.53 pour calculer la 2DTE sont donc connues. les itérations prennent fin lorsque la valeur de la 2DTE obtenue est quasiment identique à celle du cycle précédent.

La DFPT est notamment implémentée dans le code ABINIT. Les quantités de base que ce code calcule sont les réponses linéaires de la fonction d'onde et de la densité, autrement dit les dérivées de 1^{er} ordre des grandeurs ($= \Delta \psi, \Delta n$) suite au déplacement d'un atome dans une direction. Grâce à l'Eq. (3.53), la 2DTE peut être calculée.

Ces opérations sont répétées pour tout un ensemble de déplacements unitaires $\{\Delta \lambda_i\}$ (le *set* de ces déplacements est réduit de façon "optimale" grâce aux symétries du système ; dans l'absolu, il y a $3n$ déplacements unitaires possibles). Grâce à toutes les 2DTE, le code calcule ensuite la matrice dynamique au point \mathbf{q} . En diagonalisant cette matrice, il peut en déduire les différents modes de phonons et leurs fréquences en \mathbf{q} (Cf. fin de Sec. 2.1.4).

Cette séquence est à son tour répétée le long d'une grille de points \mathbf{q} . Une fois cette grille remplie, il est possible d'estimer les matrices dynamiques pour des points \mathbf{q} arbitraires sur toute la zone de Brillouin grâce à une interpolation de Fourier. On peut alors calculer la dispersion de phonons. Le processus complet de calcul des phonons par ABINIT, dont les formules sont expliquées en détail dans l'article de [Gonze et Lee \(1997\)](#), est illustré Fig. 3.10.

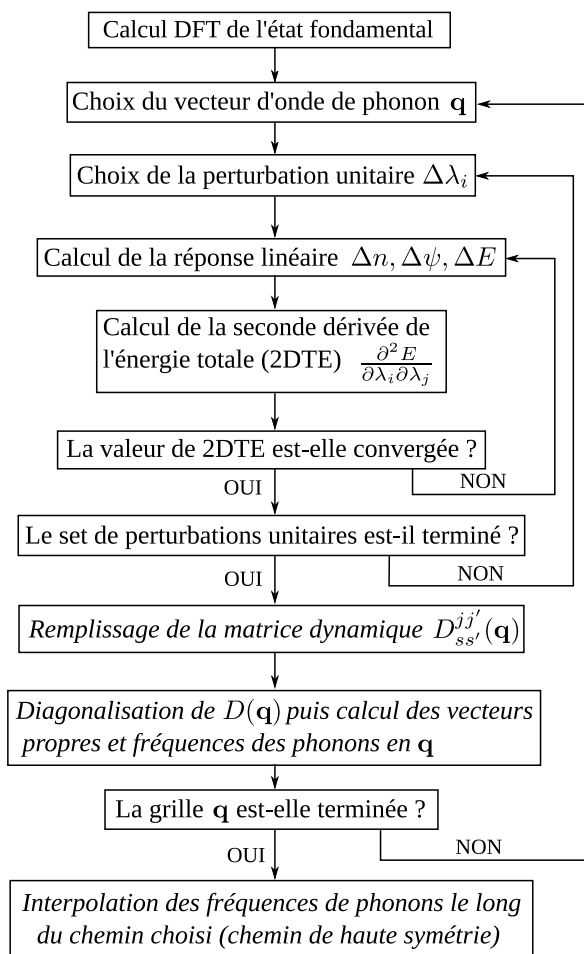


FIGURE 3.10 – Illustration du calcul de la dispersion des phonons par DFPT tel qu'il est implémenté dans le code ABINIT.

Chapitre 4

Résultats

Il est nécessaire d'en connaître davantage sur la force d'interaction liant le graphène à son substrat métallique. Dans cette thèse, nous calculerons l'influence du substrat métallique au niveau de la dispersion des phonons du graphène adsorbé (Allard et Wirtz, 2010). L'interprétation et l'étude de cette influence nous amènera aussi à des calculs de structures électroniques.

Cheminement du chapitre Pour commencer, les calculs DFT démarrent le plus souvent par une discussion autour de la fonctionnelle d'échange corrélation utilisée. Nous exposerons les raisons de notre choix pour la fonctionnelle LDA. **Nous poursuivrons** en listant les autres paramètres utilisés dans notre calcul, tels que l'énergie de coupure et l'échantillonnage de l'espace réciproque **puis** nous décrirons la *géométrie* des systèmes que nous avons étudié lors de cette thèse, c'est à dire comment avons-nous organisé les atomes du substrat métallique, quels sont les différents métaux testés, quel est l'espace vide utilisé pour simuler l'effet de surface etc. **Les résultats** de ce chapitre commenceront alors vraiment avec le calcul de la dispersion des phonons du graphène sur nickel. Ce système est idéal pour étudier l'influence du substrat sur la dispersion car l'interaction graphène-nickel y est particulièrement forte. Nous décrirons lors de cette partie les différences observées par rapport à la dispersion du graphène isolé et apporterons des explications. **Nous commencerons** par les différences d'ordre « mécanique » qu'il est possible d'expliquer avec le modèle de constantes de force¹ et **nous terminerons** par la disparition de l'anomalie de Kohn, qui elle est plutôt d'origine électronique. **Étant donné** le lien fort que nous établirons entre les anomalies de Kohn et l'hybridation des bandes π du graphène avec les bandes d du nickel, nous prendrons le temps de regarder comment varient ces anomalies lorsque l'hybridation est modulée. Cette modulation est réalisée en faisant varier artificiellement la distance graphène-nickel. **Pour s'assurer** de la validité de nos conclusions, nous réaliserons des calculs de dispersion de phonons sur d'autres métaux présentant d'autres degrés d'interaction graphène-métal. **Le cas du cuivre** sera détaillé car il est en très faible interaction avec le graphène, ce qui le rend bien différent du nickel. **Pour replacer** nos résultats dans leur contexte, nous terminerons par expliquer comment tirer parti de ces résultats théoriques lors de mesures de spectroscopie pour établir rapidement des conclusions sur le niveau d'interaction qu'il y a entre le graphène et le métal.

4.1 Choix du potentiel d'échange-corrélation

Le point de départ pour tout calcul de phonons passe par le choix de l'approximation adoptée pour l'énergie d'échange-corrélation. On rappelle au lecteur la nécessité de placer

1. p. 52

le système à sa géométrie optimale avant de lancer le calcul de la dispersion des phonons². Or, dans les méthodes *ab initio* que nous utiliserons, cette recherche de la distance optimale graphène-métal dépend beaucoup de l'approximation sus-citée.

L'utilisation de la DFT pour nos calculs pose un souci car les approximations classiques LDA et GGA ne tiennent pas compte des interactions non locales de type van der Waals (vdW) (Dion *et al.*, 2004), qui, pourtant, jouent un rôle non négligeable dans la liaison graphène-substrat³. Il existe des études récentes réalisant des calculs DFT avec des fonctionnelles non locales vdW. Les résultats sont cependant encore incertains (Vanin *et al.*, 2010). On trouve notamment que la distance optimale graphène-nickel peut dépasser les 3 Å, ce qui n'est pas réaliste étant donné que les expériences montrent de fortes altérations de la structure électronique sur ce même système (Varykhalov *et al.*, 2008). Des résultats plus en concordance avec l'expérience ont été publiés quelques temps après (Hamada et Otani, 2010), mais le grand nombre de paramètres utilisés ne permet pas encore de statuer sur la pertinence Physique de ces fonctionnelles vdW.

L'approximation locale de la densité (LDA) démontre au contraire une pertinence honorable vis à vis des résultats expérimentaux. La distance graphène-nickel obtenue avec cette fonctionnelle est très proche de 2.1 Å⁴, valeur obtenue par (Gamo *et al.*, 1997). Par ailleurs, les phonons obtenus avec la LDA pour le graphite se sont révélés corrects, y compris les modes inter-couches, où l'interaction de vdW est pourtant prépondérante⁵ (Wirtz et Rubio, 2004). Enfin, les bonnes performances de la LDA pour les matériaux « à couches » tels que le hBN ont aussi été confirmées par une comparaison détaillée avec un calcul entièrement *ab initio* des forces de dispersion⁶ (Marini *et al.*, 2006).

Les fonctionnelles LDA et GGA donnent respectivement des distances graphène-métal de 2.02 Å et 2.20 Å. Cependant la géométrie obtenue avec la GGA n'est qu'en équilibre métastable, c'est à dire que le système pourrait en théorie diverger si la distance s'écarte trop de ce point d'équilibre (Cf. Fig. 4.1). Cette situation ne correspondant vraisemblablement pas à la réalité, nous utiliserons principalement la LDA lors de notre étude. On rappelle au lecteur la tendance générale de la LDA à surestimer légèrement les liaisons covalentes, et la GGA à les sous-estimer. C'est un heureux hasard que la surestimation opérée par LDA compense la sous-estimation de la force de van der Waals

Une hypothèse importante est celle de dire que les résultats vibroniques ou électroniques sont remarquablement indépendants de la fonctionnelle choisie (LDA ou GGA) à partir du moment où distance graphène-métal et constante de maille sont fixées. Autrement dit, le choix de la fonctionnelle influence essentiellement sur la géométrie optimale obtenue, et cette géométrie peut à son tour influencer sensiblement les phonons ou la structure électronique. Et en effet, ceci donnera finalement des résultats fort différents entre LDA et GGA. Pour cette raison, nous adoptons dans nos études les constantes de mailles expérimentales plutôt que celles obtenues en minimisant l'énergie totale⁷. Allons plus loin et donnons une autre observation. En imposant au système graphène@nickel une distance graphène-nickel égale à 3.2 Å, c'est à dire égale à la distance optimale graphène-cuivre, les phonons dans le plan obtenus pour graphène@nickel sont quasi-identiques à ceux du système graphène@cuivre. *Cette observation appuie l'idée que la DFT (LDA ou GGA) ne permet pas d'établir de manière très fiable la distance graphène-métal, mais que nos calculs de phonons*

2. À la page 84 est expliqué d'où vient cette nécessité d'être à la géométrie optimale avant de calculer les phonons.

3. début Sec. 1.6.4.2

4. Les valeurs que nous avons trouvées sont indiquées sur la figure 4.2.

5. On rappelle que la distance inter-couches dans le graphite est de 3.5 Å environ. Sec. 1.2.

6. Ce calcul utilise la RPA (Random Phase Approximation)

7. Note : imposer la constante de maille ne pose pas de problème. En revanche, il est difficile d'imposer la distance métal-graphène car les vibrations verticales des phonons feraient alors diverger le système vers son état d'équilibre. Nous en parlons davantage page 84.

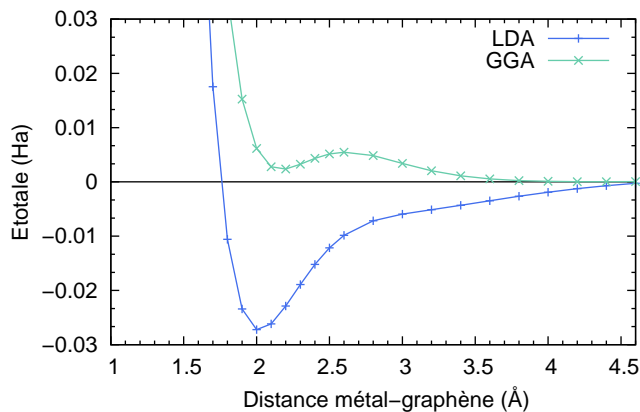


FIGURE 4.1 – Énergie totale du système graphène@nickel calculée par DFT en fonction de la distance graphène-nickel pour les fonctionnelles LDA et GGA (configuration du système : Fig. 4.2). On observe que la distance d'équilibre pour la LDA est à environ 2 Å et que l'équilibre, situé à 2.2 Å, n'est que métastable pour GGA. La distance mesurée expérimentalement est de 2.1 Å (Gamo *et al.*, 1997).

ou de structure électronique sont plutôt fiables une fois cette distance correctement établie. Il serait donc possible d'identifier la distance graphène-métal réelle comme étant celle pour laquelle la théorie donne le même résultat que l'expérience. En prenant pour prototype théorique le système graphène sur nickel. Cette idée sera largement utilisée à partir de la page 90.

4.2 Paramètres du calcul DFT-LDA

Nos calculs *ab initio* des dispersions de phonons et structures électroniques sont tous cohérents aux niveaux de leurs paramètres.

Le code ABINIT est utilisé pour nos calculs DFT de dispersions de phonons. Ce code est distribué sous licence GPL⁸ et développé à l'université catholique de Louvain (Gonze et Lee, 1997). Les fonctions d'ondes y sont représentées sous forme d'une somme d'ondes planes. L'énergie de coupure choisie est de 40 Hartree. L'effet des électrons de cœur est représenté par les pseudopotentiels de type Trouillier-Martins calculés avec le code du FHI (pour Fritz-Haber-Institute⁹). L'espace des k est échantillonné selon une grille $15 \times 15 \times 1$ sur la première zone de Brillouin. L'échantillonnage k pour le graphène isolé est augmenté à $30 \times 30 \times 1$ pour représenter au mieux l'aspect « pointu » des anomalies de Kohn en Γ et en K . La statistique d'occupation électronique utilisée est celle de *Fermi-Dirac* à une énergie de 0.005 Ha. La DFPT, décrite Sec. 3.4, est utilisée pour le calcul de la matrice dynamique. Une grille de vecteurs q $15 \times 15 \times 1$ sur la première zone de Brillouin est utilisée. La matrice dynamique est calculée pour tous ces vecteurs d'ondes de phonons q . Une interpolation de la matrice dynamique dans l'espace réciproque permet d'obtenir les phonons sur l'ensemble de l'espace réciproque.

4.3 Géométrie du système graphène@nickel

Nos calculs furent principalement réalisés sur le système graphène sur nickel pour trois raisons. Tout d'abord, c'est sur le nickel que les résultats expérimentaux sont les plus nom-

8. General Public License, entièrement libre à la modification et la distribution

9. http://www.abinit.org/downloads/psp-links/psp-links/lda_fhi

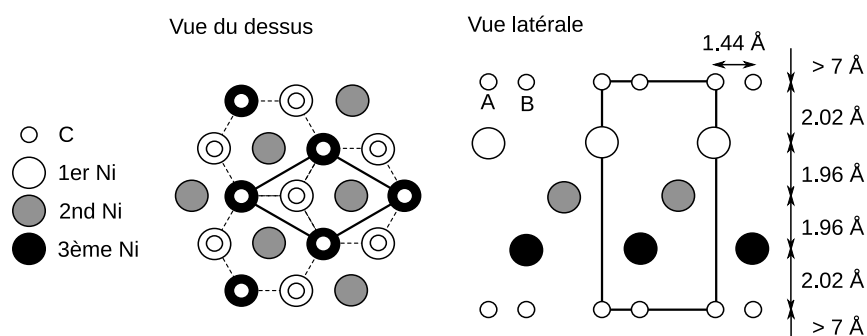


FIGURE 4.2 – Géométrie du système graphène@nickel(111) utilisée lors des calculs de structures électroniques et de dispersions de phonons. La cellule élémentaire, entourée en trait gras, contient 7 atomes. Le graphène est disposé au dessus du cristal Ni(111) selon la configuration communément appelée ‘AC’. Autrement dit l’atome A est au dessus du 1^{er} Ni et l’atome B est au dessus du 3^{ème} Ni.

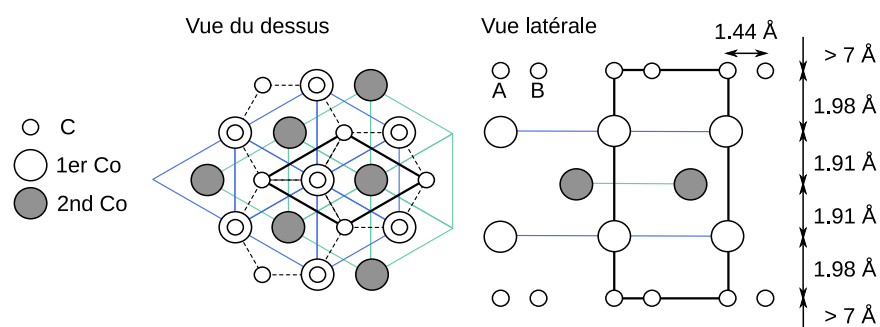


FIGURE 4.3 – Géométrie du système graphène@cobalt(0001) utilisée lors des calculs. La différence entre la structure cristalline hexagonale du cobalt massif (HCP) et celle du nickel massif (FCC) justifie la présence ce diagramme. La cellule élémentaire, en trait gras, contient toujours 7 atomes. Les lignes repères en couleurs permettent de distinguer facilement les réseaux triangulaires formés par les couches 1 et 2 de cobalt. Le léger décalage de ces deux réseaux triangulaires forme des sortes d’étoiles de David ✨, ce qui se traduit par un motif hexagonal sur la *Vue de dessus*. Le réseau hexagonal de graphène vient se positionner de manière décalée sur les hexagones du cobalt massif (Cf. la *Vue de dessus*), c’est à dire que l’atome B est au dessus du site vacant du cobalt. Dans le cas du Ni(111)(Fig. 4.2), ce site vacant est occupé par la 3^{ème} couche de nickel. On note d’ailleurs que c’est cette seule 3^{ème} couche qui distingue le FCC du HCP.

breux, autant en terme de synthèse, par exemple avec (Eizenberg et Blakely, 1979; Oshima *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2009), qu'en terme de mesure de dispersions de phonons par HREELS, par exemple avec (Aizawa *et al.*, 1990a; Shikin *et al.*, 1999; Farias *et al.*, 2000). Ensuite, le graphène croît de manière épitaxiale sur le nickel sans former de motif de moiré. Une simple simulation '1x1' (sans l'utilisation de supermailles) suffit donc pour reproduire fidèlement le système¹⁰. Enfin, il est connu que le graphène est en forte interaction avec le nickel. L'influence du substrat sur la dispersion des phonons n'en sera donc que plus visible.

Notre système graphène@nickel, présenté Fig. 4.2, est constitué de 3 couches de nickel terminées des deux côtés par une couche de graphène. **Trois couches de nickel** sont en fait suffisantes pour représenter le comportement *massif* du substrat car nos résultats ne varient plus en rajoutant davantage de couches. Il est à noter que le lecteur trouvera sur la Fig. 3.7 davantage d'explications à propos de la représentation des surfaces dans des systèmes périodiques. **La structure cristalline du nickel** est celle d'un cubique à faces centrées (FCC, pour *face-centered cubic*). Dans l'orientation cristalline (111), chaque couche de nickel est un réseau triangulaire d'atomes de nickel. Chaque couche se décale par rapport à la précédente au rythme d'une période toutes les 3 couches (Voir aussi la configuration du cobalt, Fig. 4.3). **La couche de graphène présente de chaque côté** du nickel permet, en rendant le système symétrique dans la direction verticale, d'éviter la formation d'un dipôle suite à un transfert de charge du nickel vers le graphène. **Un espace vide supérieur à 7 Å** est présent entre chaque « sandwich » vertical graphène-nickel-graphène. Cet espace permet de représenter fidèlement le caractère surfacique du graphène. Là encore, nos résultats ne varient plus en rajoutant davantage de vide. **Le graphène est disposé** selon la configuration 'AC' au dessus du cristal Ni(111) (Gamo *et al.*, 1997; Bertoni *et al.*, 2005). Nous avons vérifié que cette configuration était la plus favorable sur le plan énergétique. *Attention*, 'A' signifie ici 1^{ère} couche de nickel. Autrement dit, sur la Fig. 4.2, l'atome de carbone A est au dessus du 1^{er} Ni et l'atome de carbone B est au dessus du 3^{ème} Ni. **La distance par rapport à la surface des atomes A et B** de la Fig. 4.2 n'est en fait pas exactement la même. L'atome B, situé au dessus du vide, est légèrement plus proche, de 0.01 Å. **À propos de la théorie des groupes**, le système graphène@nickel(graphène isolé) contient 12(24) symétries et son groupe d'espace est P $\bar{3}$ m1(P6/mmm), #164(#191). **La constante de maille** dans le plan est fixée égale à celle du Ni(111), ce qui oblige la liaison C-C du graphène à s'étirer de 1.48% pour pouvoir former une structure 1 × 1 ($a = 2.4965$ Å contre $a = 2.4600$ Å).

4.4 Géométrie des autres systèmes

Le cobalt a une structure cristalline HCP (pour *hexagonal close-packed*). Simuler l'interaction graphène-cobalt nous oblige donc à redessiner un autre système, illustré Fig. 4.3. À propos du positionnement optimal du graphène sur le métal, les géométries AB et AC sont très proches sur le plan énergétique et l'expérience n'arrive pas à les départager (Eom *et al.*, 2009). Nous choisissons la configuration AC pour nos calculs. Le groupe d'espace du système représenté Fig. 4.3 est P $\bar{6}$ m2 (#187), qui contient 12 symétries.

Le graphène sur cuivre est tout à fait similaire dans sa géométrie au graphène sur nickel. Cependant, la plus forte différence de maille ainsi que la plus faible interaction se traduisent par des motifs de moiré du graphène (Zhao *et al.*, 2011), qui lui rendent sa constante de maille à l'état isolé (la liaison C-C redevient 1.42 Å). Pour représenter cela au mieux tout en limitant le temps de calcul, nous avons imposé une structure 1x1 avec la constante de maille du graphène isolé.

Nous avons aussi eu l'occasion d'insérer des atomes d'or entre le graphène et le nickel pour certains calculs visant à écranter l'interaction entre le graphène-métal (Sec. 4.6.1). La configuration d'énergie minimale que nous obtenons par calcul pour ce système est celle

10. Le ruthénium, sur lequel 25 × 25 mailles de graphène recouvrent 23 × 23 mailles de ruthénium, est un cas nettement plus lourd à simuler correctement (Martocchia *et al.*, 2008)...

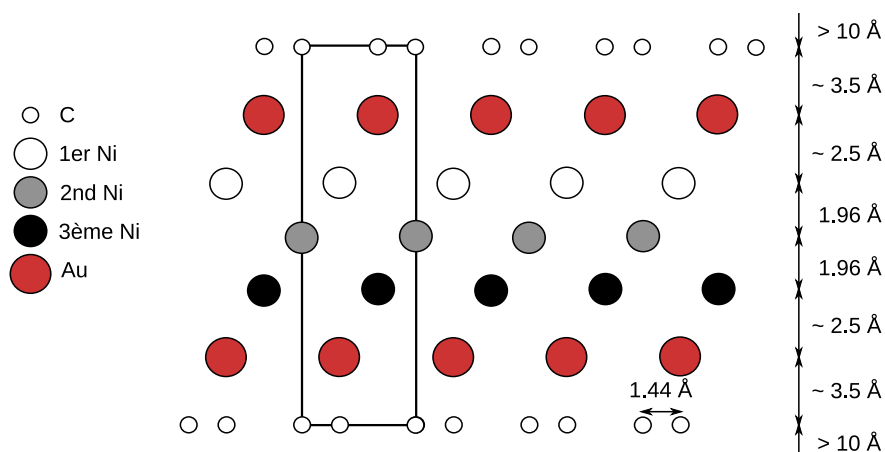


FIGURE 4.4 – Géométrie du système graphène@Ni(111) avec atomes d’or intercalés utilisés dans nos calculs (système inspiré d’une étude expérimentale (Varykhalov *et al.*, 2008)). Ce système permet de retrouver expérimentalement les propriétés d’un graphène quasiment à l’état isolé. Il permet donc de discerner *expérimentalement* quelles sont les conséquences de la liaison graphène-nickel. Nos calculs DFT-LDA sur ce système sont en accord avec les observations de (Varykhalov *et al.*, 2008).

où A est au dessus de l’atome d’or et où B est au dessus du second atome de nickel. Cette configuration est représentée Fig. 4.4. On notera que ceci n’est pas très surprenant étant donné la grande similarité de cette géométrie avec la configuration AC du graphène sur nickel si les atomes d’or sont considérés comme une couche de substrat¹¹. La distance graphène nickel est multipliée par 3 puisqu’elle passe d’environ 2 Å (Fig. 4.2) à environ 6 Å (Fig. 4.4). Ce grand écrantage de l’or sur la liaison graphène-métal oblige à augmenter le vide présent entre chaque supermaille (environ 10 Å au lieu de 7 Å) car la liaison Ni-C intra-cellulaire compense difficilement l’interaction inter-cellulaires C-C. On remarquera que ce système est approximatif car la faiblesse de l’interaction graphène-substrat et les résultats de (Varykhalov *et al.*, 2008) font penser que le graphène ré-adopte sa constante de maille naturelle et n’est donc plus en accord de maille avec le substrat métallique (cela détruit la structure 1 × 1). Mais la différence reste légère et nos résultats permettent des discussions pertinentes avec les mesures expérimentales. Pour faciliter la comparaison avec les phonons du graphène sur nickel, nous avons imposé au graphène la maille du nickel (plutôt que celle du graphène isolé, choix pour lequel nous avons opté pour le graphène sur cuivre).

Graphène@Palladium Nous avons aussi réalisé des calculs de la distance graphène-métal pour ce système car le palladium a la particularité de présenter une chimisorption avec le graphène alors même que ses bandes *d* sont pleines (Winterlin et Bocquet, 2009), ce qui est donc bien différent du cas du cuivre que nous traitons section 4.6.2. Cela supposerait un réarrangement des orbitales des atomes de Palladium en surface. En effet l’hybridation $\pi - d$ et donc la chimisorption est impossible si les bandes *d* sont pleines. Cependant nous ne sommes pas parvenu à retrouver la faible distance de 2.30 Å trouvée en générale dans la littérature (Giovannetti *et al.*, 2008; Gong *et al.*, 2010; Kwon *et al.*, 2009). Pour ce calcul, une supermaille de 2 × 2 est adoptée à cause de la trop grande constante de maille du Pd(111) (supermaille illustrée sur la Fig. 1(b) de (Giovannetti *et al.*, 2008)). Le graphène

11. Ce débat n’est pas forcément important car les différences d’énergies totales entre les configurations sont très faibles à cause du grand écrantage opéré par l’or sur la liaison graphène-métal.

Ni(111)	FCC	AC	7 at.	$a = 2.4965 \text{ \AA}$	Fig. 4.2
Cu(111)	FCC	AC	7 at.	$a = 2.4600 \text{ \AA}$	Fig. 4.2 (Qualitatif)
Co(0001)	HCP	AC	7 at.	$a = 2.50 \text{ \AA}$	Fig. 4.3
Au@Ni(111)	-	AC	9 at.	$a = 2.4965 \text{ \AA}$	Fig. 4.4
Pd(111)	FCC	-	25 at.	$a = 2.75 \text{ \AA}$	(Giovannetti <i>et al.</i> , 2008)(Fig.1.b)

TABLE 4.1 – Récapitulatif des substrats métalliques utilisés lors de notre étude. Sont indiqués, à partir de la seconde colonne, la structure cristalline du substrat, la configuration adoptée par le graphène sur le substrat, le nombre d’atomes par maille, la constante de maille imposée, et enfin le diagramme illustrant cette géométrie.

doit alors se contracter pour atteindre la constante de maille du substrat ($C-C = a/2 = 1.375 \text{ \AA}$). La distance graphène-métal que nous trouvons est 3.30 \AA .

4.5 Phonons du graphène@nickel(111)

Nos résultats présentés sur la figure 4.5 montrent la dispersion des phonons du graphène sur une surface Ni(111) par comparaison à celle du graphène isolé. Pour discerner plus facilement les mécanismes qui influencent la dispersion des phonons, nous avons dû ajouter le panneau supérieur. Ce dernier compare les dispersions de phonons du graphène isolé suivant qu’il ait adopté sa maille naturelle ou bien qu’il soit contraint à la maille du Ni(111). Par ailleurs, afin de se concentrer sur les phonons du graphène, les modes de vibration du substrat de nickel ont été artificiellement éliminés de nos résultats, figure 4.5, en imposant une masse infinie aux atomes de nickel. Les modes du substrat de nickel sont normalement condensés entre 0 et 300 cm^{-1} .

Nous observons quatre effets causés par la présence du substrat de nickel. Les effets ii, iii et iv donnés ci-dessous sont entourés sur la Fig. 4.11 au niveau des puces (2), (4) et (3) respectivement. (i) Le panneau supérieur nous montre un abaissement général des modes optiques dans le plan (LO et TO). (ii) La branche optique hors-plan ZO est nettement abaissée. (iii) La dégénérescence en K entre les modes hors-plan optique et acoustique a disparu (ZO et ZA). (iv) Les anomalies de Kohn présentes sur la branche optique la plus haute ont disparu.

4.5.1 Effets mécaniques

Abaissement des modes LO et TO Le panneau supérieur de la Fig. 4.5 montre que l’extension de 1.48% de la liaison C–C provoque l’abaissement des modes LO et TO d’environ 100 cm^{-1} . En revanche, cela n’a pratiquement pas modifié les modes acoustiques (LA, TA, ZA) ni les modes hors-plan (ZA et ZO).

Dans le modèle des constantes de forces d’Aizawa et al¹² cette extension de la liaison C–C correspond à un affaiblissement des constantes α_i ($i = \{1, 2\}$). Au contraire, les constantes γ_i et δ ne sont quasiment pas affectées. On comprend pourquoi les modes LO et TO, qui sont constitués uniquement d’élancements de la liaison C–C dans le plan, contrairement aux autres modes, sont les plus affectés (Cf. par exemple Fig. 2.8).

Une étude quantitative de cette abaissement nous permet d’obtenir les paramètres de Grüneisen. En Γ , pour le mode E_{2g} (LO/TO dégénéré), l’abaissement est de 100 cm^{-1} . L’étirement de la maille étant de 1.48%, nous obtenons un décalage des fréquences de $-67.7 \text{ cm}^{-1}/\%$. Ceci correspond à un paramètre de Grüneisen $\gamma_{E_{2g}} = 1.8$. Pour le mode A'_1 en K, l’abaissement est de 106 cm^{-1} , ce qui nous donne $-71.3 \text{ cm}^{-1}/\%$ et $\gamma_{A'_1} = 2.7$.

12. Ce modèle est présenté à la section 3.1 et sur la figure 3.1. Une copie de cette figure est présente page 81.

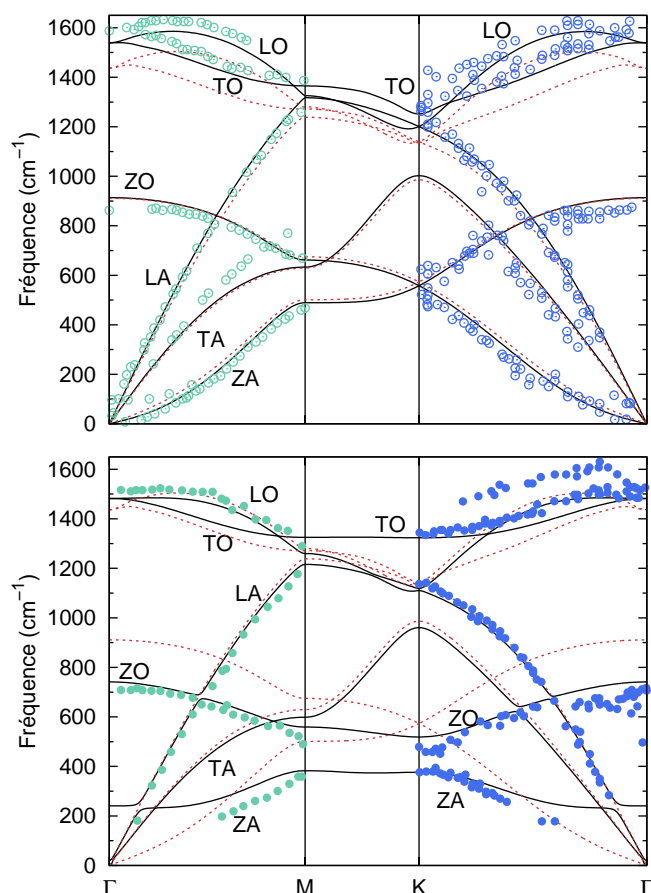


FIGURE 4.5 – Dispersion des phonons du graphène calculée par DFT-LDA. Le **panneau supérieur** compare les phonons du graphène isolé pour des constantes de maille différentes. La ligne noire correspond à la constante de maille naturelle. La ligne rouge pointillée à celle du Ni(111). On observe que cette différence de constante de maille impacte sensiblement sur la hauteur des modes LO et TO (Cf. Sec. 2.2.1 pour une description de ces modes). Les données expérimentales sont des mesures HREELS pour le graphite ; (Oshima *et al.*, 1988; Siebentritt *et al.*, 1997), respectivement en vert et en bleu. Le **panneau inférieur** permet de se représenter l'influence de l'interaction graphène-métal sur la dispersion du graphène. La ligne pointillée rouge représente toujours la dispersion du graphène isolé possédant la constante de maille du Ni(111). La ligne noire représente cette fois-ci la dispersion du graphène déposé sur Ni(111). Les modes correspondant aux vibrations des atomes de nickel ne sont pas représentés. Les différences notables causées par l'interaction graphène-nickel sur la dispersion des phonons du graphène sont explicitées au cours de la Sec. 4.5. Elles sont par ailleurs illustrées Fig. 4.11. Les données expérimentales sont des mesures HREELS de graphène synthétisé sur Ni(111) ; (Aizawa *et al.*, 1990a; Shikin *et al.*, 1999), respectivement en vert et en bleu.

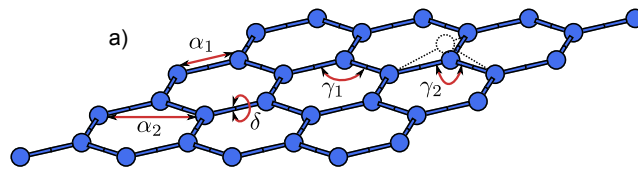


FIG. 3.1 : (*duplicata*, voir page 53) (a) Modèle des Constantes de Forces de (Aizawa *et al.*, 1990b) où les interactions entre les atomes sont modélisées par des ressorts mécaniques.

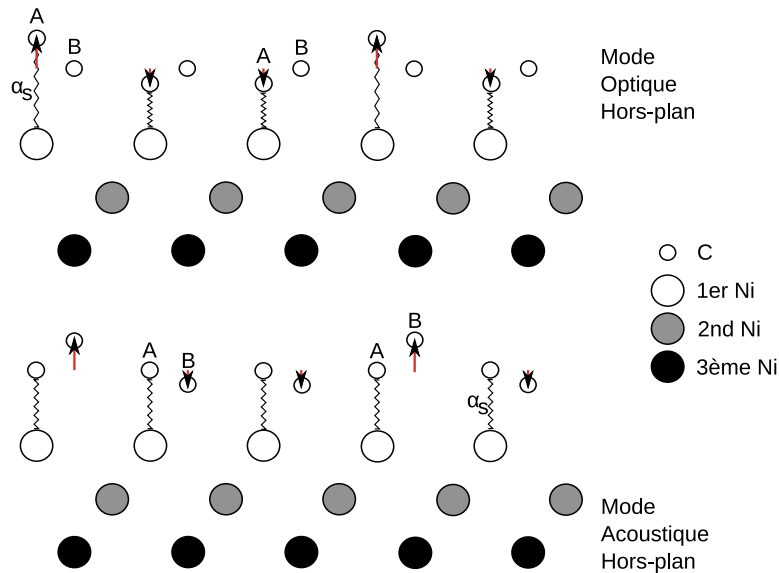


FIGURE 4.6 – Illustration des modes ZA et ZO au point de haute symétrie K. Sur le **Panneau supérieur**, mode ZO, ce sont les atomes de carbone A qui oscillent dans la direction normale à la surface. Les atomes B sont immobiles. Dans le **panneau inférieur**, le mode ZA illustre le cas inverse (A immobiles, B oscillent). Étant donné que les atomes A sont fortement liés au substrat, ce qui n'est pas le cas des atomes B, les fréquences des modes ZA et ZO ne sont pas égales.

Ces valeurs sont en très bon accord quantitatif avec les résultats théoriques de (Mohiuddin *et al.*, 2009) ; résultats théoriques qui sont eux-mêmes en bon accord avec des mesures Raman sur du graphène étiré.

Levée de la dégénérescence ZA/ZO en K La réduction du nombre de symétries du graphène adsorbé par rapport au graphène isolé est à l'origine de la levée de dégénérescence entre ZA et ZO au point K. Du point de vue de la théorie des groupes, le graphène isolé possède 24 symétries (#191, P6/mmm) et le graphène sur nickel de la Fig. 4.2 seulement 12 (#164, P3m1). En fait, dans le cas du graphène isolé, les atomes A et B sont strictement identiques, ce qui n'est pas le cas du graphène sur nickel¹³. En effet, dans ce dernier système, A se retrouve au dessus du premier nickel et est en forte interaction avec le substrat alors que B est au dessus du vide. Dans le modèle des constantes de forces page 81, cela signifie que A est relié par un ressort α_s avec la surface alors que B n'est relié par rien¹⁴.

13. Fig. 4.2

14. Concernant cette différence de liaison graphène substrat entre A et B, nous dévions du modèle présenté sur la figure 12 de Aizawa *et al.* (Aizawa *et al.*, 1990b), où les deux atomes de carbone étaient reliés de la même

Les modes ZO et ZA (ainsi que le ressort α_s) sont représentés Fig. 4.6. Ces deux modes correspondent à des oscillations verticales, soit de A (ZO), soit de B (ZA). Si α_s égale zéro, ce qui est le cas du graphène isolé ou du graphite, les deux modes ont la même fréquence. Dans le cas du graphène sur nickel, le « gap » est confirmé par l'expérience (Shikin *et al.*, 1999).

La taille de ce « gap » nous permet en théorie de statuer sur la force d'interaction du graphène avec le substrat. Plus α_s est grand et plus le gap sera grand (Cf. paragraphe précédent). Prenons par exemple la comparaison entre fonctionnelles LDA et GGA. La LDA, qui a tendance à surestimer les liaisons covalentes, donne une différence de fréquence ZA/ZO de 155 cm^{-1} en K. Pour la GGA, dont la tendance est inverse, l'écart est de seulement 85 cm^{-1} . Les mesures se trouvent environ à 90 cm^{-1} (Shikin *et al.*, 1999). En conclusion, la présence et la taille de ce gap donne des informations sur la force d'adsorption à un substrat et peut servir à juger de la qualité des calculs futurs, par exemple ceux visant à reproduire la contribution van der Waals, en comparant la taille du gap obtenu avec celui des mesures expérimentales.

Il y a tout de même des réserves en ce qui concerne la comparaison du gap obtenu par mesures HREELS avec celui des calculs. De un, on peut remarquer que les points de mesure HREELS sont souvent très dispersés. Pour exemple, les mesures sur graphite de (Siebentritt *et al.*, 1997) (Fig. 2) ne montrent pas un gap complètement fermé alors que le graphite l'impose pour raisons de symétries (le « guide pour l'œil » qui est donné n'est même pas fermé au niveau du gap). Et de deux, il n'est jamais certain que la mesure passe exactement par le point K. En effet, il suffit de passer juste à côté de K pour que le croisement linéaire se transforme en gap parabolique. Citons par exemple (Yanagisawa *et al.*, 2005), qui observe nettement un gap sur sa Fig. 4 alors que tout le reste de sa mesure concorde parfaitement avec les points du graphène isolé (l'auteur en conclut à juste titre à une quasi-inexistence de l'interaction entre le graphène et le substrat).

Abaissement de la branche ZO L'abaissement de la branche ZO est clairement confirmé par les résultats HREELS de la figure 4.5 aussi bien dans la direction Γ -K (Shikin *et al.*, 1999) que Γ -M (Aizawa *et al.*, 1990a). La fonctionnelle LDA reproduit quantitativement cet abaissement.

Contrairement à l'abaissement des branches LO/TO expliqué page 79 qui était dû à l'extension de la constante de maille du graphène, cette abaissement de ZO est une conséquence directe de l'adsorption du graphène sur le substrat. Autrement dit, dans le modèle des constantes de forces, le premier abaissement est dû à un changement sur α_1 et α_2 (Fig. 3.1), le second est dû à un changement sur α_s (Fig. 4.6).

Cet abaissement est une mesure directe de l'adsorption tout comme l'est le gap ZA/ZO en K. Il peut donc aussi servir à juger de la qualité d'un calcul *ab initio*, pour voir si ce dernier reproduit correctement l'interaction mesurée, d'autant que cet abaissement-ci est bien plus facile à mesurer que la taille du gap ZA/ZO (Cf. page 82).

Mode ZA non-nul en Γ La présence d'un substrat crée un nouveau mode de vibration possible en Γ pour le graphène. Ce mode est illustré Fig. 4.11, puce (1 :) ; il correspond à l'oscillation *en phase* de tous les atomes de carbone dans la direction verticale. Cette fréquence non nulle est facilement visible dans notre simulation car les modes de phonons du nickel ont été supprimés. Ce mode est analogue à une masse M se balançant au bout d'un ressort k ¹⁵ et dont la fréquence de vibration est $\sqrt{k/M}$. Si $k = 0$ aucune oscillation n'est possible. De même dans le graphène sur nickel, si l'interaction est nulle, ou autrement dit si α_s est nul, aucune oscillation pour ce mode n'est possible.

manière au substrat.

15. Cet exemple est aussi donné page 69.

La fréquence de ZA en Γ est donc une mesure directe de l'adsorption, tout comme le sont l'abaissement de la branche ZO et la taille du gap ZA/ZO en K. Il est même possible de calculer α_s à partir de la fréquence car $\omega_{ZA,\Gamma} = \sqrt{\alpha_s/(2m_c)}$ ¹⁶, avec m_c la masse de l'atome de carbone. À partir de nos résultats nous trouvons $\alpha_s = 8.14 \times 10^4$ dyn/cm. Ceci est la valeur LDA. La valeur GGA, bien plus faible, est $\alpha_s = 3.53 \times 10^4$ dyn/cm.

4.5.2 Disparition des anomalies de Kohn

Dans le graphène sur Ni(111), la dispersion de la HOB est quasiment plate autour de Γ et de K, ce qui implique que les anomalies de Kohn (KA) ont été entièrement supprimées à cause de l'interaction avec le substrat. La disparition de ces KA est la conséquence la plus importante de l'adsorption du graphène sur le nickel d'un point de vue Physique.

L'origine Physique de ces « anomalies » est expliquée Sec. 2.3, et son lien avec le couplage électron-phonon est développé dans la section 2.3.3 et la suivante. Pour résumer ces sections, la pente en Γ et K de ces anomalies de Kohn (ou KA) s'avère être une mesure directe du couplage électron-phonon (ou EPC) entre la branche de phonon de plus haute énergie (ou HOB) et les électrons des bandes π (Piscanec *et al.*, 2004). Ces KA sont donc intimement reliées à la dispersion de ces bandes π autour de K¹⁷. Or, l'EPC est à son tour important pour la force des signaux Raman¹⁸ et pour limiter le libre parcours moyen électronique (Lazzeri *et al.*, 2005). Il a aussi été constaté que le dopage du graphène influence nettement l'EPC (Attaccalite *et al.*, 2010) et donc la pente autour des KA. Cette affirmation est cependant à tempérer étant donné nos résultats sur le cuivre (Fig. 4.9)¹⁹.

La pente autour des anomalies de Kohn, et donc le couplage électron-phonon, ne peut pas être obtenue de manière quantitative avec nos méthodes de calcul DFT-LDA. On trouve en effet une pente moins raide que ce qu'elle n'est en réalité (Lazzeri *et al.*, 2008). Voir Fig. 2.13. Cette limitation est due en partie à l'échantillonnage \mathbf{k} très précis qui est requis pour obtenir une anomalie « pointue ». Mais elle est surtout due à l'absence des effets de corrélation électron-électron et des effets non locaux dans le modèle DFT-LDA. Des calculs sophistiqués utilisant l'approche GW permettent de retrouver la valeur expérimentale (Lazzeri *et al.*, 2008). Quoi qu'il en soit, nos résultats DFT demeurent pertinents si leur utilisation se limite à la comparaison qualitative de différents systèmes²⁰.

Pour comprendre la disparition des anomalies de Kohn, il est nécessaire de regarder du côté de la structure électronique. Celle du système graphène@Ni(111) est représentée Fig. 4.7(b) (en rouge est indiqué celle du graphène isolé)²¹.

Le phénomène d'hybridation qui a lieu est le principal acteur de cette disparition et sera développé dans la partie suivante (Sec. 4.5.3). Avant de s'y rendre, notons que l'on observe aussi sur la structure électronique que les bandes occupées relatives au carbone sont abaissées par rapport au niveau de Fermi²², d'environ 2.20 eV. Ceci implique un transfert de charge du nickel vers le graphène. Et, comme expliqué précédemment, ce transfert a tendance à réduire la pente autour des KA. Cependant, ce détail est ici noyé par l'effet de la forte hybridation.

16. Le facteur 2 appliqué sur la masse n'est pas visible dans le modèle d'Aizawa et al. (Aizawa *et al.*, 1990b) car dans ce dernier tous les atomes de carbone sont reliés au substrat par α_s . Alors que dans notre étude il n'y en a qu'un sur deux.

17. Fig. 2.14

18. Sec. 2.4 et Sec. 2.4.2

19. En effet, dans cette étude, le cuivre transfère beaucoup de charges au graphène, et les anomalies restent cependant visibles (la pente semble cependant diminuée).

20. Prenons un exemple : on observe que l'anomalie de Kohn est plus prononcée sur le graphène@cuivre que sur le graphène@nickel. Donc l'EPC est plus fort dans le premier système et l'interaction graphène-métal y est plus faible (que dans le second système).

21. Ce calcul DFT-LDA ne tient pas compte de la polarisation du spin. Pour la structure de bande détaillée avec polarisation du spin, voir (Bertoni *et al.*, 2005) et (Giovannetti *et al.*, 2008).

22. illustration sur la puce (7) de la figure 4.11

4.5.3 Lien entre l'hybridation π - d et les anomalies de Kohn

La surface de Fermi est modifiée On observe sur la structure électronique du graphène sur Ni(111) que le croisement linéaire des bandes π et π^* est profondément altéré par une hybridation avec les bandes d du substrat de nickel²³; ceci débouche sur un « gap » de presque 4 eV séparant les bandes du carbone de caractère π ²⁴. La surface de Fermi, qui n'est composée que de points de Dirac dans le graphène isolé²⁵, est donc elle aussi largement modifiée à la suite de cette hybridation. Enfin, le lien général de cause à effet qu'il y a entre surface de Fermi et KA²⁶ finit d'expliquer la disparition de ces dernières dans le graphène@Ni(111).

Un effet purement électronique On remarquera que l'anomalie de Kohn n'est pas explicable d'un point de vue « mécanique » car sa présence ou son absence relève de l'hybridation π - d . On ne peut la justifier par la modification d'une constante de force comme il était possible de le faire pour l'abaissement LO/TO avec les constantes α_1 et α_2 ou pour le gap ZA/ZO avec la constante α_s . D'ailleurs, l'utilisation du modèle des constantes de forces, modèle qui ne prend pas en compte le caractère électronique du système (et donc qui ne reproduit absolument pas le couplage électron-phonon), ne donne aucune KA dans la dispersion des phonons du graphène isolé²⁷. Ceci rappelle bien le lien étroit qu'il y a dans le graphène entre couplage électron(π)-phonon(TO), croisement linéaire des bandes π et anomalies de Kohn.

Un calcul pour moduler l'hybridation De manière à étudier plus précisément l'effet de l'hybridation π - d sur la disparition des anomalies de Kohn, nous avons calculé la structure de bandes et la dispersion des phonons pour des distances croissantes graphène-nickel. Pour ces distances artificielles, nous avons considéré le graphène comme étant tout à fait plat. Nous sommes partis de la distance d'équilibre de 2.02 Å et l'avons augmenté par pas de 0.2 Å.

Un problème se pose cependant car le système n'est alors plus à sa géométrie d'équilibre dans la direction verticale z (mais il le reste dans les directions x et y). Ceci signifie que toute vibration dans la direction z fera diverger le système vers sa distance métal-graphène d'équilibre²⁸. En effet, si un atome est déplacé et que le système est finalement dans un état énergétique plus favorable, alors cet atome n'a aucun raison de revenir²⁹ ! Fort heureusement le mode de plus haute énergie (HOB), qui nous intéresse à cause des KA, est un mode entièrement planaire. Nous avons donc seulement calculé les modes planaires... Le résultat de cette opération est que les deux modes hors-plan (ZA et ZO) sont strictement nuls en fréquence.

On observe sur les résultats figure 4.7 que l'augmentation de la distance entraîne une réduction progressive de l'hybridation et donc aussi une réduction du « gap » entre les bandes π associées aux atomes de carbone. Par ailleurs, l'abaissement des bandes des atomes de carbone occupées, et donc l'ampleur du transfert de charge, va en diminuant. Et ce n'est que pour la distance particulièrement grande $d = 3.2$ Å, c'est à dire 1.2 Å de plus que la distance naturelle, que le croisement linéaire des bandes π au niveau de E_F est restauré [Fig. 4.7(e)].

23. Cette hybridation a déjà été observée de nombreuses fois expérimentalement (Nagashima *et al.*, 1993; Varykhalov *et al.*, 2008) et confirmée théoriquement (Giovannetti *et al.*, 2008; Bertoni *et al.*, 2005).

24. illustration sur la puce (8) de la figure. 4.11

25. p. 9 et Fig. 1.4

26. Fig. 2.14

27. voir Wirtz *et al.* (Wirtz *et Rubio*, 2004) figure 7(d) et Lazzeri *et al.* (Lazzeri *et al.*, 2008) figure 1

28. Dans la pratique, le code de calcul parviendra à calculer la matrice dynamique mais il trouvera des fréquences de phonons au carré négatives pour ces modes. Ceci fait que les vibrations des atomes seront de la forme $\exp(\alpha t)$ au lieu d'être de la forme $\exp(i\omega t)$.

29. Si le lecteur souhaite plus d'informations sur le lien entre le ΔE_{totale} suite à une perturbation et la fréquence du phonon engendré par cette dernière, il peut se reporter à la page 69

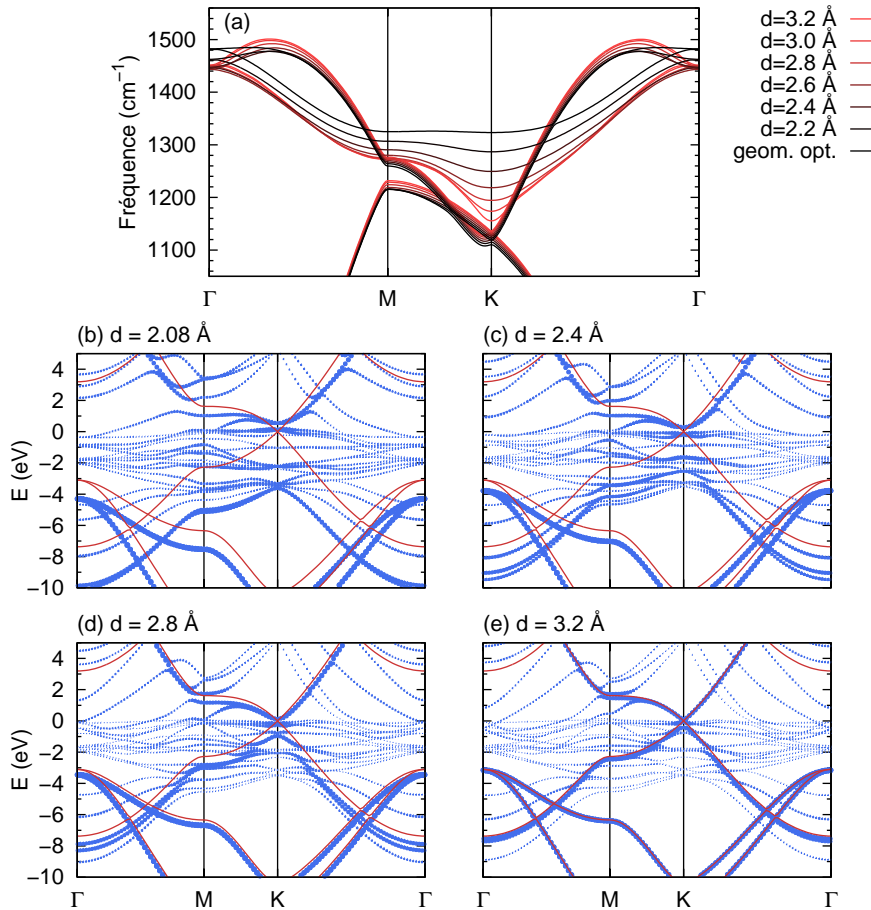


FIGURE 4.7 – Calculs DFT-LDA. **(a)** Dispersion des modes optiques planaires LO et TO pour le graphène sur nickel pour différentes distances graphène-métal (voir légende). **(b-e)** Structure électronique du graphène sur nickel pour différentes distances graphène-métal. Le rayon des points indique le caractère carbone de la fonction d'onde correspondante. La structure de bande du graphène isolé est représentée en rouge. Le niveau de Fermi est à 0 eV. **Contexte** Une modulation du degré d'hybridation est réalisée en faisant varier artificiellement la distance graphène-métal. On observe que l'anomalie de Kohn, très marquée pour 3.2 Å (alors que la DFT est connue pour minimiser cette KA, Cf. (Lazzeri *et al.*, 2008)), a au contraire quasiment disparu dès 2.6 Å, c'est à dire dès que l'hybridation $\pi - d$ devient sensible [entre panneau (c) et (d)].

De son côté, la dispersion des phonons [(Fig. 4.7(a)] montre qu'un accroissement de la distance provoque un accroissement de l'EPC avec les bandes π et réinstalle progressivement les anomalies de Kohn (*i.e.* Les fréquences de la HOB en Γ et \mathbf{K} sont réduites).

On peut établir une analogie *entre* cette disparition graduelle des anomalies de Kohn suite à un début d'hybridation *et* une découverte récente concernant la dispersion des phonons du sulfure de plomb (Kilian *et al.*, 2009). Dans cette dernière il est établi que le « plongeon » visible sur le mode LO en \mathbf{K} est une conséquence de la bande interdite quasiment nulle du PbS. En comprimant le cristal il est même montré que la bande interdite devient nulle et que ce plongeon s'accroît fortement.

4.6 Autres systèmes graphène@métal

4.6.1 Dispersion des phonons

Présentation Pour agrémenter notre étude sur la dispersion des phonons du graphène@nickel, étude ayant pour but, nous le rappelons, de mieux comprendre l'interaction graphène-métal, nous avons calculé la dispersion du graphène sur cobalt, sur cuivre, et sur nickel avec atomes d'or intercalés. L'intérêt de ces autres métaux est qu'ils représentent une large gamme de degrés d'hybridation. Il y a par exemple physisorption du graphène sur le cuivre, et forte chimisorption du graphène sur le cobalt³⁰. L'autre motivation à calculer la dispersion pour d'autres substrats est que les expériences de synthèse se font de plus en plus couramment sur d'autres métaux que le nickel ; notamment, par exemple, sur le cuivre.

L'idée d'intercaler de l'or entre le graphène et le nickel s'explique principalement par des considérations expérimentales car, du point de vue du théoricien, la modulation de l'interface graphène-métal peut se faire simplement en imposant des distances artificielles à cette liaison (Cf. Sec. 4.5.3). Intercaller des atomes sous la monocouche de graphite est un processus mis en pratique depuis une bonne décennie. On a notamment intercalé avec succès des atomes d'or (Varykhalov *et al.*, 2008; Shikin *et al.*, 2000), de cuivre (Shikin *et al.*, 1999), d'argent (Farias *et al.*, 2000), et même de potassium (Grüneis et Vyalikh, 2008). Ces métaux nobles ou matériaux inertes permettent aux expérimentateurs d'écranter la liaison graphène-métal et de retrouver les propriétés très particulières du graphène isolé. On a notamment mesuré par ARPES³¹ que le croisement linéaire en \mathbf{K} était restauré (Varykhalov *et al.*, 2008; Grüneis et Vyalikh, 2008). Étant donné ces expériences, nous nous proposons de reproduire ces systèmes et de vérifier par le calcul DFT-LDA que la liaison graphène-métal est en effet fortement écranter. En dehors de l'or, tous les autres métaux étudiés sont utilisés comme substrats à proprement parler pour la synthèse (*i.e.* ils ne sont pas intercalés).

Les 3 autres métaux en plus du nickel que nous avons étudié sont listés dans le tableau 4.2³². En se limitant à ceux-là, la force d'interaction graphène-métal obéit scrupuleusement au modèle de bande d expliqué page 23. Dans nos calculs, en effet, le cobalt, situé à gauche du nickel (donc ses bandes d sont moins remplies), présente une plus forte interaction que ce dernier avec le graphène. Le cuivre, situé à droite du nickel (donc ses bandes d sont plus remplies ; elles sont d'ailleurs pleines), ne montre au contraire qu'une faible physisorption. Et l'or, tout comme le cuivre, écranter lui aussi quasiment entièrement l'interaction graphène-nickel car leurs bandes d sont pleines. Ceci empêche en effet toute hybridation $\pi - d$ entre le métal et le graphène. Les calculs d'optimisation géométrique nous donnent une distance faible pour le cobalt (1.98 Å) et des distances élevées pour le cuivre et l'or

30. Voici quelques études expérimentales : pour le cuivre(111) (Zhao *et al.*, 2011), pour le cobalt(0001) (Eom *et al.*, 2009), et pour l'or intercalé (Varykhalov *et al.*, 2008; Shikin *et al.*, 2000).

31. p. 6

32. En ce qui concerne les autres métaux tels que Ru, Ir, Pd, Pt etc., l'état de l'art ainsi que les discussions concernant la force d'interaction ont été donnés dans les grandes lignes à la page 21. Des articles de théorie offrent aussi de bonnes revues de tous ces systèmes graphène-métal (bien qu'ils ne traitent pas des phonons mais seulement des structures électroniques) ; citons par exemple (Khomyakov *et al.*, 2009; Gong *et al.*, 2010).

Fe <small>[Ar] 3d⁶4s²</small>	Co <small>[Ar] 3d⁷4s²</small>	Ni <small>[Ar] 3d⁸4s²</small>	Cu <small>[Ar] 3d¹⁰4s¹</small>
Ru <small>[Kr] 4d⁷5s¹</small>	Rh <small>[Kr] 4d⁸5s¹</small>	Pd <small>[Kr] 4d¹⁰5s⁰</small>	Ag <small>[Kr] 4d¹⁰5s¹</small>
Os <small>[Xe] 4f¹⁴5d⁶6s²</small>	Ir <small>[Xe] 4f¹⁴5d⁷6s²</small>	Pt <small>[Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s⁰</small>	Au <small>[Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s¹</small>

TABLE 4.2 – Présentation dans la classification périodique des métaux utilisés dans nos calculs en tant que substrats (en noir). L'or n'est utilisé que comme intercallant (entre le graphène et le nickel).

Point	Mode	Fréquence (cm ⁻¹)		
		C@Ni	C@Au@Ni	C
Γ	ZA	240	40	0
	ZO	740	900	915
	LO/TO	1480	1440	1435
K	ZA	375	560	580
	ZO	520	565	580
	TO	1320	1155	1140

TABLE 4.3 – Comparaison des fréquences de quelques modes de phonons pour le graphène sur nickel (C@Ni), le graphène sur Nickel avec Or intercallé (C@Au@Ni) et le graphène isolé (C; constante de maille égale à celle du Ni(111)). L'interaction graphène-métal est de plus en plus faible en allant vers la droite du tableau. On constate d'après ces quelques points que les phonons du C@Au@Ni sont bien plus proches de ceux du graphène isolé que de ceux du C@Ni.

(3.20 et 3.50 Å). Précisons qu'à ces distances supérieures à 3 Å l'interaction de van der Waals devient conséquente et que la DFT-LDA, même si sa pertinence demeure raisonnable, arrive aux limites de sa validité (voir page 73).

Paramètres de calcul La mise en oeuvre de ces calculs de dispersions de phonons est très similaire à celle du système graphène sur nickel. Les paramètres utilisés, tels que les énergies de coupures, l'échantillonnage sur l'espace réciproque etc. sont les mêmes que ceux donnés dans la Sec. 4.2. La géométrie des systèmes nécessite cependant quelques modifications : il ne s'agit pas simplement de changer le type des atomes du substrat. Il est aussi nécessaire de vérifier la structure cristalline du substrat métallique, par exemple HCP ou FCC, et la constante de maille. Les détails de ces géométries sont donnés Sec. 4.4.

Observations Les dispersions de phonons obtenues pour les substrats de cobalt, de nickel et de cuivre sont présentées figure 4.8, et les fréquences obtenues aux points de haute symétrie pour le système avec Au intercallé sont reportées tableau 4.3. La force de liaison va en diminuant pour les substrats suivant : (chimisorption) cobalt, nickel, (physisorption) cuivre, or intercallé, aucun substrat (!).

La disparition des anomalies de Kohn est légèrement plus forte pour le cobalt que pour le nickel : la dispersion de la HOB en Γ est encore plus plate et la KA est un peu plus haute en fréquence en K. Le cuivre présente des anomalies de Kohn assez marquées. Celle en K demeure sensiblement moins forte que pour le graphène isolé. Enfin, pour l'or intercallé,

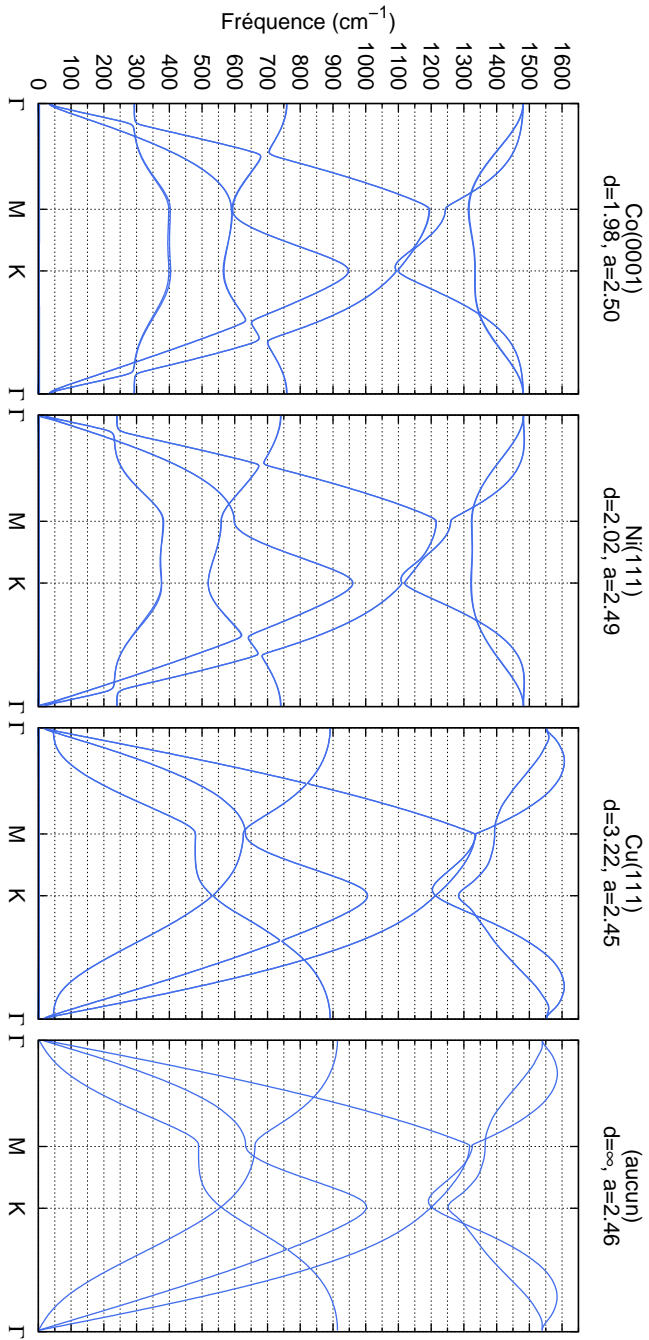


FIGURE 4.8 – Dispersions des phonons du graphène sur des métaux présentant différents degrés d'interaction graphène-métal. Le lecteur peut observer facilement l'influence de l'interaction. Cette dernière va en diminuant en allant du panneau de gauche vers celui de droite. C'est à dire pour les métaux cobalt(0001), puis nickel(111), puis cuivre(111), pour terminer par l'absence pure et simple de substrat. Les calculs sont réalisés avec la DFPT-LDA. La distance graphène-métal ainsi que la constante de maille adoptée par le graphène sont respectivement notées sur chacun des graphiques (unité : angstroms). La comparaison de ces dispersions permet par exemple d'observer nettement la diminution en fréquence du mode ZA en Γ (Puce (1) sur la Fig. 4.11).

l'anomalie de Kohn n'est quasiment pas modifiée puisque la fréquence en \mathbf{K} de la HOB n'a augmenté que de 10 cm^{-1} par rapport au graphène isolé (contre environ 40 cm^{-1} pour le cuivre, lui-même en faible interaction avec le graphène).

La fréquence non-nulle du mode acoustique hors-plan ZA en Γ présente une remarquable baisse continue de la gauche vers la droite de la figure 4.8. L'or est très proche du cuivre (Cf. Tab. 4.3, ZA en Γ). On rappelle au lecteur le lien direct entre l'interaction « mécanique » α_s et la fréquence de ce mode en Γ ³³. On peut par là même constater que l'interaction graphène-cuivre n'est pas nulle ($\omega_{\Gamma, \text{ZA}} \neq 0 \rightarrow \alpha_s \neq 0$).

Le « gap » ZA/ZO en \mathbf{K} est légèrement plus grand pour le cobalt que pour le nickel (162 cm^{-1} contre 142 cm^{-1}). Il est négligeable pour le cuivre et l'or intercallé ($< 5 \text{ cm}^{-1}$). On remarque que cette quasi-dégénérescence monte en fréquence avec la baisse de la physisorption (cuivre puis or intercallé puis graphène isolé avec 530, 560 et 580 cm^{-1} environ.)

Certains éléments ne sont pas encore clairs entre le cobalt et le nickel. On ne sait pas expliquer pourquoi les modes hors-plan ZA et ZO sont plus bas pour le nickel alors que la logique voudrait qu'ils montent avec la baisse de l'interaction. Plus précisément, la valeur de ZO en Γ devrait normalement être plus faible pour le cobalt car nous avons dit que cette baisse avait un lien direct avec la liaison graphène-substrat α_s (Cf. page 82), qui est plus forte pour le cobalt que pour le nickel. On constate aussi que, globalement, le gap ZA/ZO pour le nickel est plus bas.

En conclusion, quasiment aucun des critères décrits pour le nickel dans la section 4.5 n'est démenti par l'étude présente. On constate ici encore : qu'une faible distance d'équilibre, coïncide avec une liaison covalente, qui équivaut à une disparition du croisement linéaire, qui implique une disparition du couplage électron-phonon et une disparition des anomalies de Kohn. La liaison covalente est aussi responsable des fortes modifications de type « mécanique » visibles sur la dispersion des phonons.

4.6.2 Hybridation contrainte dans le graphène@cuivre

Penchons nous sur la question des deux types d'interactions³⁴. Suivant le métal, le graphène peut soit interagir par chimisorption et présenter une distance graphène-métal $d < 2.50 \text{ \AA}$, soit interagir par physisorption (van der Waals) et dans ce cas $d > 3.00 \text{ \AA}$. Il n'y a aucun métal dans l'intervalle $2.50 < d < 3.00 \text{ \AA}$ (Giovannetti *et al.*, 2008). Le modèle de bande d , dont nous avons déjà parlé plusieurs fois, est une tentative pour justifier de l'appartenance à tel ou tel groupe. Cette question est importante car c'est la chimisorption qui implique toutes les différences que nous avons observé sur la dispersion des phonons, autant pour les effets mécaniques que pour la disparitions des anomalies de Kohn (Cf. Sec. 4.5). *Nous aimerions ici vérifier que toute chimisorption graphène-métal est impossible lorsque les bandes d sont pleines.* Nous allons répéter le processus présenté section 4.5.3 pour le nickel, où l'hybridation était modulée artificiellement en imposant différentes distances graphène-métal (d), mais en l'appliquant cette fois-ci au cuivre. Ce dernier se trouve juste à droite du nickel dans la classification périodique mais les distances d d'équilibre sont très différentes ($d_{\text{nickel}} = 2.02 \text{ \AA}$, $d_{\text{cuivre}} = 3.20 \text{ \AA}$). Par ailleurs, la structure électronique du graphène n'est presque pas modifiée lorsqu'il est adsorbé sur le cuivre [voir page 23 et (Giovannetti *et al.*, 2008)].

Les paramètres et la géométrie du système sont strictement similaires à ceux de l'étude sur le nickel (section 4.5.3). Les différentes distances graphène-métal artificielles choisies sont aussi les mêmes, mais il faut préciser que la distance optimale est cette fois-ci la valeur la plus haute, à savoir 3.20 \AA . C'est à dire que l'on cherche ici à *hybrider*, en imposant des distances plus faibles que la distance optimale, contrairement au cas du nickel ou nous

33. p. 82

34. Cette problématique est initialement présentée section 1.6.4.2.

cherchions l'effet inverse³⁵.

Le résultat est présenté figure 4.9 selon la même forme que l'étude du nickel reportée figure 4.7. Nous ne discuterons que du cas où $d = 2 \text{ \AA}$ et considérons que les autres distances présentent une vue intermédiaire entre cette distance d et la distance optimale $d = 3.2 \text{ \AA}$. Au niveau de la structure électronique, on constate que le croisement linéaire des bandes π est conservé même à la distance $d = 2 \text{ \AA}$. On voit que les bandes d du cuivre, situées entre -2 à -4 eV , acquièrent un caractère carbone visible (le rayon des points est non nul) et « brouillent » les bandes π du graphène. Cela est dû au fait que les atomes du graphène sont contraint à une très grande proximité avec le cuivre. Mais cette configuration d'hybridation artificielle n'est vraiment pas énergétiquement favorable. L'hybridation est donc quasi-impossible et elle est de toute façon d'un autre type que pour graphène@nickel car le croisement linéaire est conservé. Concernant le transfert de charges du substrat vers le graphène, on observe que les bandes occupées des atomes de carbone sont abaissées par rapport au niveau de Fermi. Les bandes σ le sont d'environ 2.4 eV . Le transfert semble plus élevé que pour le nickel (2.2 eV , Cf. page 83). Plus important, le croisement linéaire des bandes π subit lui aussi une baisse par rapport au niveau de Fermi, d'environ 0.73 eV . Ainsi, même si ce croisement linéaire est conservé, la surface de Fermi ponctuelle ne l'est pas.

L'étude de (Giovannetti *et al.*, 2008) a déjà étudié ce transfert de charge graphène-métal pour les distances d optimales. Elle calcule entre autres la structure électronique du graphène sur cuivre et observe que cette dernière n'est pas altérée mais que le niveau de Fermi est décalé, ce qui implique un transfert de charge. Elle justifie cela par une différence sur les travaux de sortie entre graphène et cuivre et propose un modèle pour évaluer le décalage du niveau de Fermi. Les résultats qu'elle présente sur sa figure 5 sont en accord avec les nôtres, avec une montée du niveau de Fermi d'environ 0.5 eV à la distance $d = 3 \text{ \AA}$.

L'anomalie de Kohn est sensible à la distance graphène-métal mais elle n'est pas aplatie comme elle l'est pour le nickel. On constate au contraire ici une remontée de la fréquence en \mathbf{K} . Mais en se plaçant d'un autre point de vue, on peut aussi se dire qu'il n'y a plus une, mais deux anomalies de Kohn, qui ne sont plus positionnées en \mathbf{K} mais s'en éloignent aussi vite dans la direction Γ que dans la direction \mathbf{M} . Ceci est dû au transfert de charges. Le fait que les cônes de Dirac de la structure électronique ne sont pas altérés même pour $d = 2 \text{ \AA}$ garantit la présence des anomalies de Kohn à cette distance. Pour comprendre le dédoublement des KA, il faut repartir de la définition de l'anomalie de Kohn. Comme nous l'avons vu Fig. 2.14, l'anomalie de Kohn ne peut survenir que pour \mathbf{q} tel que, avec deux états électroniques \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 tous deux sur la surface de Fermi, $\mathbf{q} + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$. La Fig. 4.10 illustre la différence de positionnement des anomalies de Kohn entre le graphène isolé et le graphène sur cuivre. Lorsque la surface de Fermi est ponctuelle, il y a une anomalie de Kohn en $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ et $\mathbf{q} = \Gamma = \vec{0}$. Mais si la surface de Fermi passe désormais non plus par \mathbf{K} mais par $\mathbf{K} - \Delta\mathbf{K}$ et $\mathbf{K} + \Delta\mathbf{K}$ (Fig. 4.10(b)), il y aura des anomalies de Kohn en $\mathbf{q} = \mathbf{K} - 2\Delta\mathbf{K}$, $\mathbf{q} = \mathbf{K} + 2\Delta\mathbf{K}$, $\mathbf{q} = -2\Delta\mathbf{K}$ et $\mathbf{q} = 2\Delta\mathbf{K}$. C'est vraisemblablement ce que nous obtenons dans nos résultats. On peut noter que les KA sont tout de même bien moins pentues pour $d = 2 \text{ \AA}$. Nous justifions cela par le fait que le transfert de charge réduit le couplage électron-phonon (Attaccalite *et al.*, 2010) et donc la pente autour des anomalies de Kohn (page 83).

En conclusion, on constate qu'il n'y a pas de « nouvel » effet qui apparaît en passant d'un métal à un autre (Cobalt, Nickel, Or, Cuivre), et la seule chose qui varie est le degré d'hybridation, accompagné de la distance d métal-graphène qui va avec. En imposant la distance d dans le graphène sur nickel, section 4.5.3, nous sommes parvenu à reproduire ces différents degrés d'hybridation. Le graphène sur nickel reste donc un bon prototype et l'hypothèse présentée page 74 est respectée³⁶.

35. « déshybrider », « récupérer le croisement linéaire »

36. Notamment car la structure de bandes du nickel figure 4.7(e) est quasi-identique à celle du cuivre présentée sur la figure 4.9(e). Toutes deux ne présentent qu'une physisorption et toutes deux correspondent à la même distance graphène-métal, $d = 3.20 \text{ \AA}$.

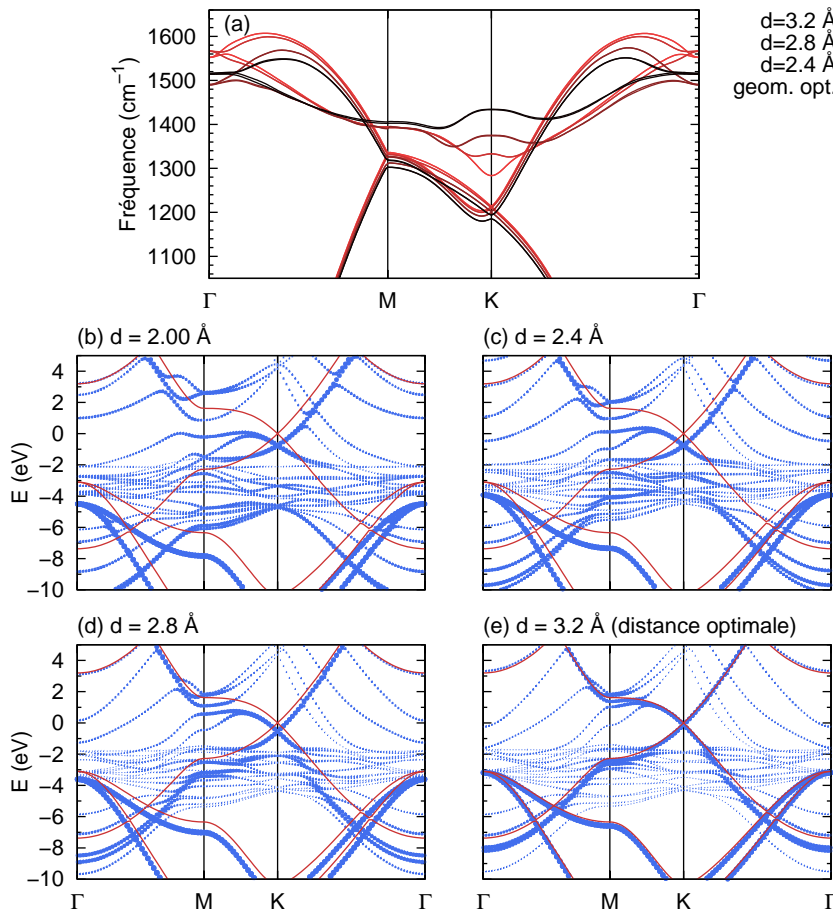


FIGURE 4.9 – Calculs DFT-LDA. **(a)** Dispersion des modes optiques planaires LO et TO pour le graphène sur *cuivre* pour différentes distances graphène-métal (voir légende). **(b-e)** Structure électronique du graphène sur *cuivre* pour différentes distances graphène-métal. Le rayon des points indique le caractère carbone de la fonction d'onde correspondante. La structure de bande du graphène isolé est représentée en rouge. Le niveau de Fermi est à 0 eV. **Contexte** L'hybridation des bandes *d* du *cuivre* ne semble pas être possible même en forçant la distance à être artificiellement faible (la distance optimale est de 3.2 Å). Seul un transfert de charge peut être constaté à ces faibles distances. Il est donc intéressant de voir comment se comporte l'anomalie de Kohn en comparaison de ce qui était observable dans le cas du *nickel* (Fig. 4.7).

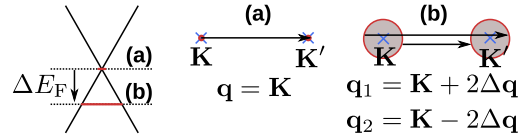


FIGURE 4.10 – Illustration schématique pour comprendre le nouveau positionnement des anomalies de Kohn dans le cas d’une modification du niveau de Fermi dans le graphène isolé ou quasi-isolé (graphène@cuivre). Le schéma de droite représente la structure électronique autour du point \mathbf{K} . Les cercles rouges représentent les contours de la surface de Fermi. (a) Graphène isolé, surface de Fermi ponctuelle. Une seule valeur de \mathbf{q} est possible. (b) Graphène dopé, déplacement du niveau de Fermi, surface de Fermi circulaire. Deux valeurs de \mathbf{q} sont possibles.

4.7 Interprétation des expériences

Nous allons à présent discuter de l’utilité de nos résultat pour l’interprétation de certaines expériences de spectroscopie. Les mesures pour la caractérisation sont nombreuses pour ce système graphène sur substrat métallique car le graphène « fraîchement » synthétisé nécessite d’être caractérisé³⁷. Nous avons observé précédemment que la Physique de la DFT-LDA, bien qu’elle ne soit pas toujours pertinente³⁸, est assez constante et permet de très bien rendre compte de la réalité à la condition de fixer la bonne géométrie³⁹; Une exception notable est tout de même l’évaluation de la pente autour des anomalies de Kohn, systématiquement sous-estimée⁴⁰. Nous utiliserons pour la comparaison les résultats du système prototype graphène@nickel car nous avons observé que ce dernier permettait de reproduire fidèlement les différents degrés d’adsorption des métaux⁴¹. La comparaison entre l’expérience et la théorie aux niveaux de critères choisis pourrait permettre d’obtenir facilement des informations qualitatives et mêmes parfois quantitatives à propos de la distance et de l’adsorption entre graphène et substrat métallique⁴². Nous nous attarderons sur 3 techniques de spectroscopie : HREELS, ARPES⁴³ et spectroscopie Raman.

HREELS Le bon accord qu’il y a sur la figure 4.5 entre nos calculs DFPT-LDA et les mesures de dispersion de phonons HREELS sur le système graphène@Ni(111) nous permet de dire que la distance d de 2.02 Å obtenue par LDA ne peut pas être loin de la réalité.

L’abaissement de la branche ZO [puce (2) de la Fig. 4.11], notamment en Γ , semble être un bon marqueur de l’adsorption car les mesures HREELS y sont assez fiables. Le fort abaissement que l’on mesure sur cette branche est une preuve que l’adsorption est très forte. Ceci implique qu’il y a liaison covalente entre le graphène et le nickel. Cette forte liaison covalente mesurée plaide en faveur de l’utilisation de la fonctionnelle LDA par rapport à GGA. Quant à certains résultats de la fonctionnelle van der Waals (Vanin *et al.*, 2010)⁴⁴, la grande distance $d = 3.4$ Å ne peut en aucun cas permettre la liaison covalente.

Le gap ZA/ZO en \mathbf{K} est cependant légèrement surestimé dans nos calculs et rappelle la tendance générale de la fonctionnelle LDA à exagérer les liaisons covalentes.

Les mesures ne permettent pas d’établir facilement la disparition des anomalies de Kohn,

37. par exemple, Fig. 1.12, p. 20.

38. p. 73

39. Cf. l’hypothèse à la page 74; et une preuve partielle de celle-ci dans la conclusion page 90

40. p. 83

41. Se référer à la section 4.5 pour les phonons de ce système et à la section 4.5.3 pour la modulation de l’hybridation.

42. La mesure directe de la distance graphène-métal n’a pas été souvent réalisée (Tab. 1.1); et à propos des enjeux relatifs à la force d’adsorption, se reporter à la section 1.6.4.2

43. p. 35 et p. 6 pour les acronymes

44. discussion p. 73

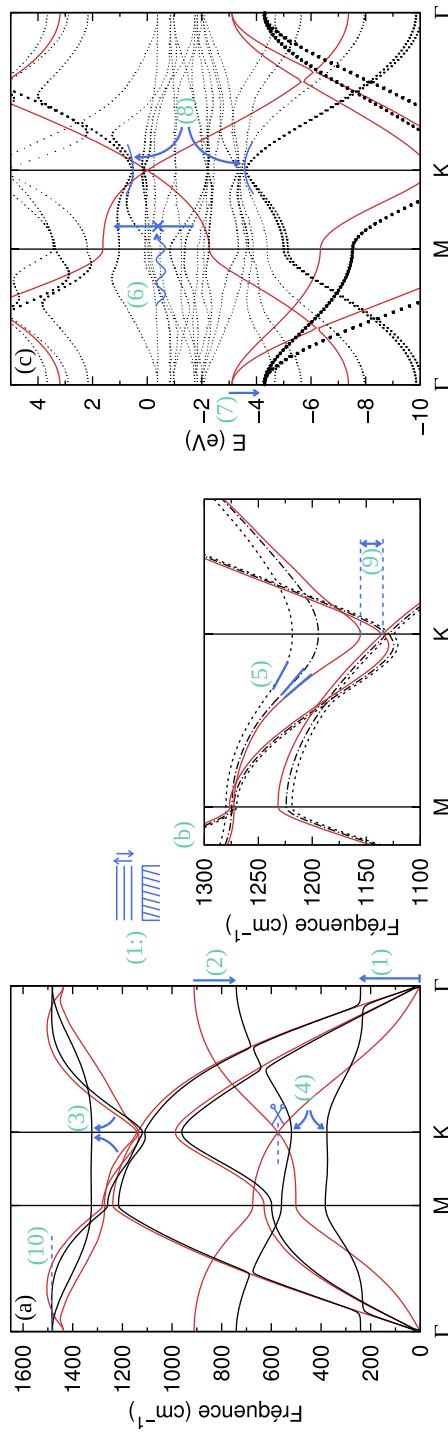


FIGURE 4.11 – (Puces vertes) Critères pertinents à relever dans les mesures expérimentales pour juger la nature de l'interaction graphène-métal. Ces différentes puces sont explicitées Sec. 4.7. Les résultats tracés sont tous issus de calculs DFT ou DFPT-LDA. (a) Tiré de la Fig. 4.5. (panneau inférieur). (b) Fig. 4.7(a). (c) Fig. 4.7(b). Pour rappel, (a) Dispersion des phonons du graphène@Ni(111) et du graphène isolé (respectivement en noir et rouge). (b) Dispersion des phonons du graphène@Ni(111) pour des distances graphène-nickel artificielles : 3.2 (similaire au graphène isolé), 2.8 et 2.6 Å (respectivement les lignes continues rouges, discontinues noires et pointillées noires). (c) Structures de bandes du graphène@Ni(111) et du graphène isolé (respectivement en noir et en rouge). Dans le cas du graphène@Ni(111), le rayon des points indique le caractère carbone de la fonction d'onde correspondante.

notamment en **K** [puce (3) Fig. 4.11]. La mesure de (Shikin *et al.*, 1999) sur le chemin Γ -**K** de LO dévie largement dans les hautes fréquences. Par ailleurs, il semble difficile de mesurer exactement dans la direction Γ -**K** (Cf. page 82). D'autres mesures seraient les bienvenues. Malgré tout, les relevés de (Aizawa *et al.*, 1990a) autour de Γ sont assez précis pour que nous puissions observer une dispersion plate [puce (10) Fig. 4.11], et donc une absence d'anomalie de Kohn, ce qui confirmerai la nature covalente de la liaison.

Un critère qui semble facilement mesurable est la séparation (en anglais, *LO/TO splitting*) présent entre LO et TO en **K** [puce (9) Fig. 4.11]. En effet, on sait que les modes LA, LO et TO sont quasiment dégénérés en **K** pour le graphène isolé⁴⁵ et qu'ils se séparent progressivement avec l'augmentation de l'interaction graphène-substrat. Ceci explique le *splitting* LO/TO observé pour le ruthénium (Wu *et al.*, 1994), métal réputé présenter une chimisorption avec le graphène.

Spectroscopie Raman Cette technique relativement aisée à mettre en œuvre est couramment utilisée pour la caractérisation du graphène. La partie 2.4, et notamment la page 48, en traitent largement, et expliquent quels sont les points de mesure qui intéressent les expérimentateurs lors de cette caractérisation.

L'un des points de mesure les plus intéressants pour nous est la dispersion en fréquence des pics D et 2D en fonction de l'énergie du laser E_{laser} ⁴⁶. Ce décalage, qui s'explique par le phénomène de double résonance Raman illustré figure 2.18, permet de mesurer la dispersion des phonons de la branche de plus haute énergie (HOB) autour de **K**. Un schéma de la grandeur obtenue est donnée [puce (5), Fig. 4.11] et des mesures sont représentées Fig. 2.13. Imaginons à présent que le système présente un début d'hybridation. Celui-ci implique une réduction des anomalies de Kohn (KA), et donc de la pente autour de la KA en **K**⁴⁷. Enfin, cela sera visible par spectroscopie Raman car cela réduira le décalage des pics D et 2D en fonction de E_{laser} . Cette mesure du décalage donne donc une bonne idée du degré de physisorption à l'interface. Il faut tout de même rappeler que la mesure ne peut pas aboutir à des conclusions quantitatives avec nos résultats théoriques car la pente obtenue par DFT-LDA autour des KA est sous-estimée (page 83.)

Mais ce critère ne permet pas de juger de la chimisorption. Car si l'interaction devient trop forte et qu'il y a chimisorption à proprement parler, le « gap » entre les bandes de caractère π des atomes de carbone devient trop grand [puce (8), Fig. 4.11] pour l'énergie du laser [puce (6), Fig. 4.11], si bien que la condition de résonance Raman est perdue⁴⁸. Plus simplement, on peut déduire de cela que, *si un signal Raman est observé sur l'échantillon, alors l'adsorption est faible*.

Ce critère a par exemple été utilisé par (Ferralis *et al.*, 2011) pour différencier l'interaction du graphène avec le substrat de nickel suivant que ce dernier est mono- ou polycristallin. Pour substrat monocristallin Ni(111), il remarque que l'interaction graphène-Ni(111) est forte et que le signal Raman n'est souvent pas observable. Pour le nickel polycristallin, où la croissance n'est pas parfaitement épitaxiale, il précise que ce signal est en revanche systématique présent (Kim *et al.*, 2009). De notre côté, nous pouvons faire la conclusion intéressante que la distance graphène-nickel des échantillons de (Kim *et al.*, 2009) est probablement supérieure à 2.5 Å. Enfin, nous notons par ailleurs que la position du pic G à 1580 cm^{-1} confirme la croissance non épitaxiale. Ce pic donne en effet la fréquence du mode E_{2g} en Γ et cette valeur d'environ 1600 correspond à celle d'un graphène dont la constante de maille n'est pas contrainte par un substrat. Le lecteur peut se reporter figure 4.5 au panneau supérieur pour se rappeler que cette fréquence est inférieur d'environ

45. (Grüneis et Vyalikh, 2008), Fig. 3

46. p. 49

47. Sec. 4.5.2

48. Les premiers à apporter cette idée sont Grüneis et al. (Grüneis et Vyalikh, 2008), qui proposent d'utiliser la spectroscopie Raman pour mesurer la taille du « gap ».

100 cm^{-1} lorsque le graphène est vraiment chimisorbé au nickel et qu'il adopte sa constante de maille.

ARPES La comparaison des mesures de structure électronique par ARPES avec nos calculs peut apporter de précieuses informations sur le degré d'adsorption [puce(8) Fig. 4.11]. En effet, nos résultats [Fig. 4.7(b-e)] montrent que l'hybridation π - d est très sensible au degré d'interaction graphène-métal.

L'abaissement des bandes occupées du carbone, relaté page 83 et illustré puce (7) de la figure 4.11, est lui aussi un critère pertinent. Par exemple, pour du graphène@nickel, Varykhalov *et al.* ont mesuré un réhaussement de l'ordre de 2 eV sur la bande π suite à l'intercalation d'atomes d'or⁴⁹ (Varykhalov *et al.*, 2008). Nos résultats de la figure 4.7(b) nous donnent environ 2.5 eV⁵⁰. Cette différence de 0.5 eV est une autre indication que la LDA, pour sa distance graphène-métal optimisée de 2.02 Å, a tendance à surévaluer les liaisons covalentes et donc le transfert de charge.

Nous nous devons cependant de préciser que la comparaison rigoureuse et quantitative des résultats ARPES avec des calculs *ab initio* de structures électroniques ne peut raisonnablement avoir lieu qu'avec des modèles théoriques plus sophistiqués que ceux que nous avons utilisé (DFT-LDA sans polarisation du spin). Il faudrait notamment prendre en compte la polarisation du spin (Giovannetti *et al.*, 2008; Bertoni *et al.*, 2005). Et puis, tout spécialement pour les systèmes où le graphène est faiblement lié au substrat, il serait aussi nécessaire d'intégrer les effets d'interactions électron-électron⁵¹ en passant par la méthode GW (Grüneis *et al.*, 2008; Trevisanutto *et al.*, 2008).

49. Ces atomes d'or viennent écranter quasi-entièrement l'interaction graphène-nickel et rendent donc au graphène ses propriétés à l'état isolé.

50. Attention, cet abaissement est celui de la bande π , à ne pas confondre avec celui de la bande σ page 83. C'est ce dernier qui est représenté sur la puce(7).

51. à propos de l'effet d'écrantage électronique, voir par exemple la figure 2.10

Conclusions

Nos résultats de dispersion de phonons du graphène sur substrats métalliques contribuent à une meilleure compréhension de l'interaction graphène-substrat et offrent la possibilité de savoir facilement s'il y a chimisorption ou physisorption. De plus, les résultats expérimentaux viennent confirmer nos calculs (Shikin *et al.*, 1999; Aizawa *et al.*, 1990a). Ce remarquable accord permet en premier lieu d'établir la pertinence du modèle théorique auquel nous avons eu recours.

Un modèle simple et pertinent La DFPT-LDA⁵² utilisée pour le calcul des phonons du graphène s'est montrée capable de représenter fidèlement l'expérience. Cela n'allait pourtant pas de soi lorsque l'on sait les imprécisions notables qui y sont faites. Cette théorie ne tient par exemple pas compte d'une interaction moyenne portée jouant un rôle décisif dans la cohésion du graphite, à savoir la *force non-locale de van der Waals* (prédominance à 3–4 Å). Mais ce manquement semble néanmoins compensé par la tendance de la DFT-LDA à surestimer les *liaisons covalentes*, qui sont, elles, de courte portée mais nettement plus fortes (prédominance à 1.5–2.5 Å). Enfin, la simplicité conceptuelle de la DFT-LDA en comparaison à d'autres modèles aux fonctions similaires rend ses résultats plus faciles à interpréter en cas de problèmes et réduit sensiblement les temps de calcul.

Le décryptage des disparités Par rapport à la dispersion des phonons du graphène *isolé*, nos résultats *ab initio* du graphène sur le nickel mettent à jour plusieurs désaccords imputables à la présence du substrat. Ces dernières et leurs interprétations sont expliquées ci-dessous et peuvent aussi être repérées sur la figure 4.12.

La liaison carbone-carbone est contrainte de s'étirer légèrement pour que les atomes du graphène puissent s'accorder avec ceux de la surface du substrat métallique. Elle passe de 1.42 à 1.44 Å. Cette extension de liaison provoque un abaissement de la fréquence des vibrations qui engendrent une réduction et un étirement de ces liaisons. Ce sont les modes qui se produisent dans le plan de graphène, également appelés *mode transverse optique* et *mode longitudinal optique*.

Ensuite, une liaison covalente se met en place entre le substrat de nickel et le graphène. On notera cependant qu'un seul atome sur deux du graphène est sujet à cette liaison. Ce nouveau lien modifie fortement les fréquences des vibrations du graphène dans la direction verticale, c'est à dire celles qui font s'étirer et se rétracter cette liaison (lorsque le substrat de nickel est présent). On constate notamment un abaissement du *mode vertical optique*. Par ailleurs, pour le point **K**, les modes verticaux optiques et acoustiques (ZO et ZA), qui présentaient la même fréquence pour le graphène isolé, sont désormais de fréquence différente. Ce gap s'explique du fait que le graphène est lié avec seulement un atome sur deux au substrat. Si tous les atomes étaient reliés, ou au contraire aucun d'eux, alors cette séparation des fréquences n'aurait pas lieu.

52. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité appliqué aux Perturbations dans son Approximation Locale

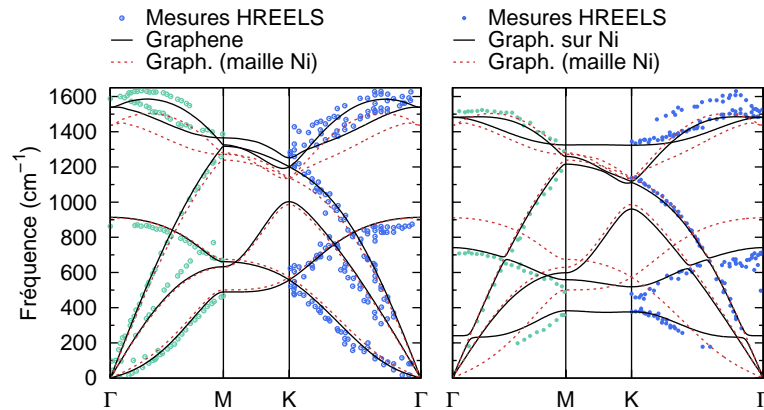


FIGURE 4.12 – Ces dispersions de phonons que nous avons calculé par DFPT-LDA permettent d’observer l’influence du substrat de nickel sur les phonons. Ce diagramme est une copie de la figure 4.5 ; le lecteur peut se reporter à cette dernière pour obtenir les références des mesures expérimentales et davantage de commentaires.

La Physique des anomalies de Kohn Nous observons par ailleurs une disparition des anomalies de Kohn (KA) lorsque le graphène est adsorbé sur le nickel. Dans la dispersion du graphène *isolé*, ces KA sont normalement présentes sur la branche de plus haute énergie en Γ et K . Elles correspondent à de brusques plongées de la fréquence en ces points. Contrairement aux disparités précédentes, comme l’apparition d’un gap entre ZA et ZO, il n’est pas possible d’expliquer cette disparition-ci simplement par l’extension ou l’ajout d’une liaison « mécanique », et nous verrons qu’il est ici nécessaire d’étudier les effets de l’adsorption sur la *structure électronique*. Pour comprendre ce lien, rappelons que, dans le cas général, en ces points \mathbf{q} où il y a une KA, le comportement des électrons est tel qu’il a tendance à *écranter* (affaiblir) la force d’interaction coulombienne entre les ions. Il résulte de cet affaiblissement une chute de la fréquence du mode de plus haute énergie car ce dernier est un mode de vibration dans le plan.

Mais, dans le graphène, ces KA sont surtout liées au phénomène de *couplage-électron-phonon* (EPC). Une illustration générale de ce phénomène est celle d’électrons venant relaxer leur énergie en faisant entrer le réseau atomique en vibrations (ce qui correspond tout simplement aux phonons et à l’échauffement du matériau). Cet EPC existe dans le graphène entre les modes de phonons où sont situées les anomalies de Kohn et les états électroniques situés aux alentours des points de Dirac (Piscanec *et al.*, 2004). On peut comprendre que si ces états électroniques sont modifiés, le couplage sera lui aussi perturbé. Or, ce dernier, qui a son importance dans le libre parcours moyen électronique ou la spectroscopie Raman, justifie la grande taille (chute) des KA (fréquences) dans le graphène. Étant donné le lien qui existe entre structure électronique particulière, anomalies de Kohn, et couplage électron-phonon, on comprend que la disparition des anomalies de Kohn lorsque le graphène est positionné sur le substrat de nickel soit une observation particulièrement intéressante du point de vue de la Physique. Concernant sa disparition, elle s’explique par la forte hybridation entre les orbitales d du nickel et les orbitales π du graphène, qui vient altérer profondément la surface de Fermi et qui supprime de ce fait la condition d’existence des anomalies de Kohn. Pour parler plus simplement, cette suppression vient de la modification de la structure électronique, modification elle-même provoquée par la liaison covalente qui s’est installée entre le graphène et le substrat de nickel.

Un substrat de nickel capable de représenter tous les autres Pour mieux établir ce lien entre hybridation et disparition de ces anomalies de Kohn, nous avons procédé à une modu-

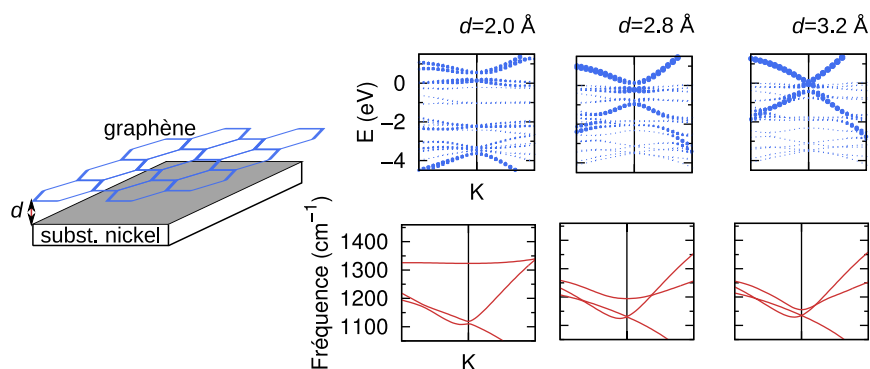


FIGURE 4.13 – Ce schéma de synthèse reproduit les informations de la figure 4.7. Il présente les différents degrés d’hybridation obtenus par le calcul suite à l’imposition d’une distance d entre le graphène et le nickel. Les graphiques supérieurs illustrent les structures électroniques autour du point K . On y observe que le croisement linéaire réapparaît avec la distance d . Les graphiques inférieurs représentent les dispersions de phonons autour de l’anomalie de Kohn en K . On y remarque que l’anomalie est progressivement restaurée avec l’augmentation de d .

lation *artificielle* de l’interaction entre graphène et nickel. Cette modulation, aisée à mettre en œuvre dans le cadre d’une étude *théorique*, a consisté à *imposer* différentes distances entre le graphène et le substrat. Nos observations résumées sur le schéma 4.13 montrent qu’avec l’augmentation de la distance graphène-métal, l’hybridation diminue. Elle est forte à la distance optimale $d = 2 \text{ \AA}$, et finit par être absente à la distance artificielle $d = 3.2 \text{ \AA}$, ce qui signifie qu’à partir de cette distance, le graphène a retrouvé les propriétés électroniques de son état isolé. Dans le même temps, nous constatons la réapparition des anomalies de Kohn. Par ailleurs, nous observons dans nos résultats qu’en imposant artificiellement la distance graphène-nickel à prendre la valeur de 3.2 \AA , nous retrouvons les propriétés électroniques et vibroniques du graphène sur cuivre. Or, 3.2 \AA est justement la distance optimale graphène-cuivre. La conclusion est ici que *le nickel est un bon prototype pour reproduire et discuter des différents niveaux possibles d’adsorption graphène-métal*. Car, comme expliqué dans l’introduction, tous les métaux n’interagissent pas de la même manière avec le graphène. Certains, comme le nickel, sont en forte interaction avec le graphène (chimisorption ; liaisons covalentes), alors que certains autres, comme le cuivre, interagissent faiblement, principalement par le biais de l’interaction de van der Waals (physisorption).

Une hybridation impossible Pour étendre notre étude nous avons aussi calculé la dispersion des phonons du graphène sur d’autres métaux, tels que le cuivre et le cobalt. Le lien entre degré d’adsorption, distance graphène-métal et impact sur les phonons est toujours vérifié de la même façon. Un résultat intéressant vient de notre étude pour le cuivre, où nous avons apporté une explication à l’existence des deux groupes d’interaction (soit chimisorption, voir ci-dessus). Il semble en effet que l’établissement d’une liaison covalente graphène-cuivre soit impossible, sans doute, car les bandes d du cuivre sont pleines. Et sans cette grande force d’attraction qu’est la liaison covalente, le graphène est du coup repoussé au delà de 3 \AA de distance avec le substrat. Nous avons pu établir cette incapacité à l’hybridation en observant que, même en forçant le graphène à se rapprocher à 2 \AA du cuivre, les anomalies de Kohn n’avaient pas disparu.

Théorie et expérience se complètent Finalement, cette thèse montre que l’interaction du graphène avec un substrat métallique induit quelques modifications substantielles sur la dispersion des phonons du graphène. Ces modifications se sont révélées plutôt intéres-

santes à interpréter pour l'avancement de la problématique de la liaison graphène-substrat. Mais la principale contribution de cette thèse se situe au niveau de la collaboration entre théorie et expérience. La *spectroscopie Raman* et la *diffraction électronique à basse énergie* sont des techniques couramment employées pour la caractérisation lors de la fabrication du graphène. Ces mesures donnent des informations sur la dispersion des phonons. La comparaison de ces données expérimentales avec nos résultats théoriques, notamment ceux du nickel car ils représentent une vaste gamme de degrés d'adsorption, permet de conclure facilement sur le degré d'interaction avec le substrat de l'échantillon de graphène fabriqué (illustration sur la figure 4.14).

Notre étude de la variation des anomalies de Kohn est intéressante dans ce cadre théorie-expérience car il s'avère que la présence ou l'absence de ces anomalies a de grosses conséquences sur les mesures et sur les conclusions que l'on peut tirer de la caractérisation. Cela apporte notamment de précieuses informations sur le couplage électron-phonon et l'hybridation des bandes π du graphène. Observons le lien des anomalies de Kohn avec les mesures de spectroscopie Raman. Tout d'abord, le couplage électron-phonon est directement responsable de la force du signal Raman obtenu. Ensuite, concernant l'hybridation, la condition nécessaire pour obtenir un signal Raman est que l'énergie du laser franchisse l'écart séparant les bandes π du graphène. Or toute disparition des anomalies de Kohn implique une forte hybridation (et donc une forte liaison covalente) qui implique elle-même une grande séparation des bandes π . Le message de notre thèse est ici que si les expérimentateurs obtiennent un signal Raman, alors cela signifie que l'interaction graphène-métal est faible. Étant donné que la spectroscopie Raman est presque systématiquement utilisée pour caractériser le graphène, le critère que nous venons d'exposer est facile à mettre en œuvre, et a d'ailleurs déjà été utilisé par Ferralis *et al.* (2011).

Les perspectives du couplage électron-phonon L'étude des phonons du graphène sur substrat métallique nous a amené à nous pencher sur ces points remarquables que sont les anomalies de Kohn, et sur le lien qu'elles ont avec le couplage électron-phonon. Le calcul numérique de ce couplage serait d'ailleurs une piste intéressante à exploiter pour poursuivre la recherche sur la compréhension des phonons du graphène. Cela permettrait par exemple de mieux comprendre la résonance Raman pour ce système. Il serait ensuite aussi possible de se pencher sur la mobilité des électrons dans le graphène car cette dernière est limitée par les chocs des électrons avec les atomes. Dans cette grande problématique qu'est la fabrication du graphène, l'importance de la mobilité électronique est un enjeu primordial. Cette dernière est d'ailleurs constamment citée comme gageur de qualité du graphène obtenu.

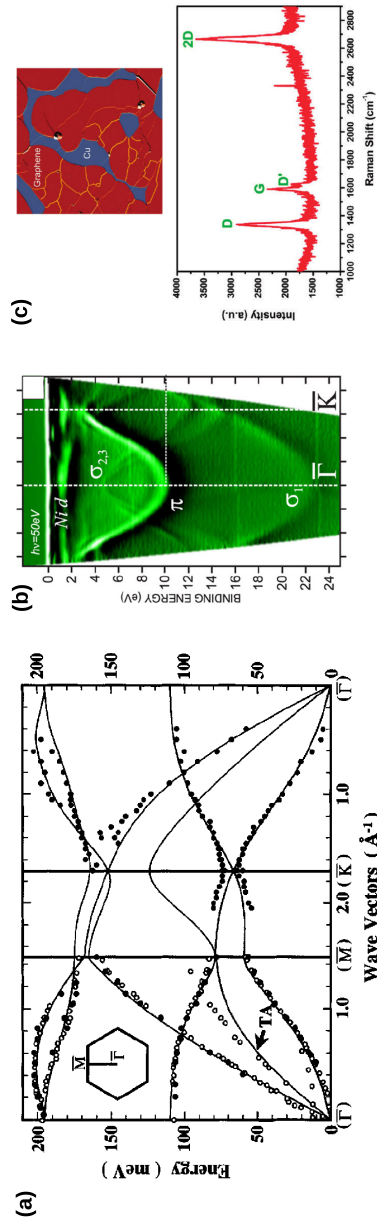


FIGURE 4.14 – Cette compilation de diagrammes donne un aperçu des conclusions que l'on peut tirer de certaines mesures expérimentales à la lumière de nos calculs, à savoir si l'interaction graphène-substrat est de type chimisorption ou de type physisorption (Cf. Sec. 4.7). (a) Mesures HREELS de graphène déposé sur $\text{BC}_3/\text{NbB}_2(0001)$ (points noirs uniquement); la ligne continue représente la dispersion du graphène obtenue de manière théorique), (Yanagisawa *et al.*, 2005). *Conclusion* : l'interaction est quasi-absente car on voit que les résultats suivent parfaitement la dispersion du graphène, qui correspond elle-même à la dispersion du graphène isolé. La seule différence, au niveau du gap ZA/ZO en \mathbf{K} , est sans doute à une erreur de mesure, comme nous en avons parlé à la page 82. (b) Mesures ARPES de graphène sur Nickel, (Varykhalov *et al.*, 2008). *Conclusion* : la chimisorption est visible sur la bande π , qui subit une nette inflexion à l'approche des bandes d du nickel et n'atteint pas le niveau de Fermi (en zéro). (c) Topographie STM (en haut) et spectre Raman (en bas) de graphène sur $\text{Cu}(111)$ (Gao *et al.*, 2010a). Attention : les mesures Raman disponibles dans la littérature sont très souvent faites après transfert sur SiO_2 , comme par exemple dans Li *et al.* (2009a). *Conclusion* : Physisorption. En effet, la présence d'un signal Raman ne peut exister que lorsque l'hybridation est très faible voir inexistante.

Bibliographie

- Aizawa, T., Hwang, Y., Hayami, W., Souda, R., Otani, S., et Ishizawa, Y. *Phonon dispersion of monolayer graphite on pt(111) and nbc surfaces : bond softening and interface structures.* Surf. Sci. **260** 311 – 318 (1992).
- Aizawa, T., Souda, R., Ishizawa, Y., Hirano, H., Yamada, T., Tanaka, K., et Oshima, C. *Phonon-dispersion in monolayer graphite formed on ni(111) and ni(001).* Surf. Sci. **237** 194–202 (1990a).
- Aizawa, T., Souda, R., Otani, S., Ishizawa, Y., et Oshima, C. *Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces.* Phys. Rev. B **42** 11469–11478 (1990b).
- Allard, A. et Wirtz, L. *Graphene on metallic substrates : Suppression of the kohn anomalies in the phonon dispersion.* Nano Lett. **10** 4335–4340 (2010).
- Ando, T. *The electronic properties of graphene and carbon nanotubes.* NPG Asia Mater. **1** 17–21 (2009).
- Ashcroft et Mermin. *Solid State Physics*, chapitre 17. Thomas-Fermi Theory of Screening, page 341. Brooks Cole (1976a).
- Ashcroft et Mermin. *Solid State Physics*, chapitre 17. Beyond independent electron approximation, page 330. Brooks Cole (1976b).
- Ashcroft et Mermin. *Solid State Physics*, chapitre 8. Bloch's Theorem, page 133. Brooks Cole (1976c).
- Attaccalite, C., Wirtz, L., Lazzeri, M., Mauri, F., et Rubio, A. *Doped graphene as tunable electron-phonon coupling material.* Nano Lett. **10** 1172–1176 (2010). PMID : 20222744.
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K. S., Ozyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B. H., et Iijima, S. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.* Nat. Nanotechnol. **5** 574–578 (2010).
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., et Giannozzi, P. *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory.* Rev. Mod. Phys. **73** 515–562 (2001).
- Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., et de Heer, W. A. *Ultrathin epitaxial graphite : 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics.* J. Phys. Chem. B **108** 19912–19916 (2004).
- Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., et de Heer, W. A. *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene.* Science **312** 1191–1196 (2006).

- Bertoni, G., Calmels, L., Altibelli, A., et Serin, V. *First-principles calculation of the electronic structure and eels spectra at the graphene/ni(111) interface*. Phys. Rev. B **71** 075402 (2005).
- Boas, M. L. *Mathematical Methods in the Physical Sciences*, chapitre 4.9. Lagrange Multipliers. Wiley (2005).
- Boehm, H., Clauss, A., Hofmann, U., et Fischer, G. *Dunnste kohlenstoff-folien*. Z. Naturforsch. Pt. B **B 17** 150–& (1962). Disponible ici (pdf) : <http://graphenetimes.com/1961/11/dunnste-kohlenstoff-folien/>, version anglaise : <http://graphenetimes.com/1961/09/surface-properties-of-extremely-thin-graphite-lamellae/>.
- Bruesch, P. *Phonons : Theory and Experiments One (Springer Series in Solid-State Sciences)*, chapitre 3. Dynamics of 3-Dimensional Crystals, page 55. Springer-Verlag (1982a).
- Bruesch, P. *Phonons : Theory and Experiments One (Springer Series in Solid-State Sciences)*, chapitre 4.7 Phonons in Metals, page 142. Springer-Verlag (1982b).
- Bunch, J. S., van der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., et McEuen, P. L. *Electromechanical resonators from graphene sheets*. Science **315** 490–493 (2007).
- Burke, K. *Abc of dft*. <http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf> (2011).
- Busse, C., Lazić, P., Djemour, R., Coraux, J., Gerber, T., Atodiressei, N., Caciuc, V., Brako, R., N'Diaye, A. T., Blügel, S., Zegenhagen, J., et Michely, T. *Graphene on ir(111) : Physisorption with chemical modulation*. Phys. Rev. Lett. **107** 036101 (2011).
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., et Geim, A. K. *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys. **81** 109–162 (2009).
- Ceperley, D. M. et Alder, B. J. *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. Phys. Rev. Lett. **45** 566–569 (1980).
- Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., et Fuhrer, M. S. *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on sio2*. Nat Nano **3** 206–209 (2008).
- Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., et Michely, T. *Structural coherency of graphene on ir(111)*. Nano Lett. **8** 565–570 (2008).
- Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C., et Lundqvist, B. I. *Van der waals density functional for general geometries*. Phys. Rev. Lett. **92** 246401 (2004).
- DiVincenzo, D. P. et Mele, E. J. *Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds*. Phys. Rev. B **29** 1685–1694 (1984).
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., et Saito, R. *Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy*. In *ANNUAL REVIEW OF CONDENSED MATTER PHYSICS, VOL 1*, volume 1 of *Annual Review of Condensed Matter Physics*, pages 89–108. ANNUAL REVIEWS, 4139 EL CAMINO WAY, PO BOX 10139, PALO ALTO, CA 94303-0897 USA (2010).
- Dubay, O. et Kresse, G. *Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite layer and carbon nanotubes*. Phys. Rev. B **67** 035401 (2003).
- Eda, G., Fanchini, G., et Chhowalla, M. *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nat. Nanotechnol. **3** 270–274 (2008).

- Eizenberg, M. et Blakely, J. *Carbon monolayer phase condensation on ni(111)*. Surf. Sci. **82** 228–236 (1979).
- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Rohrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B., et Seyller, T. *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nat. Mater. **8** 203–207 (2009).
- Eom, D., Prezzi, D., Rim, K. T., Zhou, H., Lefenfeld, M., Xiao, S., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S., Heinz, T. F., et Flynn, G. W. *Structure and electronic properties of graphene nanoislands on co(0001)*. Nano Lett. **9** 2844–2848 (2009).
- Farias, D., Rieder, K., Shikin, A., Adamchuk, V., Tanaka, T., et Oshima, C. *Modification of the surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on ni(111) caused by intercalation of yb, cu and ag*. Surf. Sci. **454** 437–441 (2000).
- Fernandez-Moran, H. *Proceedings of the electron microscope society of america, milwaukee, wisconsin, 1960*. J. Appl. Phys. **31** 1831–1848 (1960). (Fernandez : p1840, A26).
- Ferralis, N., Maboudian, R., et Carraro, C. *Determination of substrate pinning in epitaxial and supported graphene layers via raman scattering*. Phys. Rev. B **83** 081410 (2011).
- Ferrari, A. et Lombardo, A. *Making graphene*. http://www.thenakedscientists.com/HTML/podcasts/show/2010.12.12-1/?no_cache=1 (2010).
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., et Geim, A. K. *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Phys. Rev. Lett. **97** 187401 (2006).
- Froyen, S. *Brillouin-zone integration by fourier quadrature : Special points for superlattice and supercell calculations*. Phys. Rev. B **39** 3168–3172 (1989).
- Fujita, T., Kobayashi, W., et Oshima, C. *Novel structures of carbon layers on a pt(111) surface*. Surf. Interface Anal. **37** 120–123 (2005).
- Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M., et Oshima, C. *Atomic structure of monolayer graphite formed on ni(111)*. Surf. Sci. **374** 61 – 64 (1997).
- Gao, L., Guest, J. R., et Guisinger, N. P. *Epitaxial graphene on cu(111)*. Nano Lett. **10** 3512–3516 (2010a).
- Gao, M., Pan, Y., Zhang, C., Hu, H., Yang, R., Lu, H., Cai, J., Du, S., Liu, F., et Gao, H. J. *Tunable interfacial properties of epitaxial graphene on metal substrates*. Appl. Phys. Lett. **96** 053109 (2010b).
- Geim, A. K. *Graphene : Status and prospects*. Science **324** 1530–1534 (2009).
- Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Karpan, V. M., van den Brink, J., et Kelly, P. J. *Doping graphene with metal contacts*. Phys. Rev. Lett. **101** 026803 (2008).
- Goedecker, S. *Fast radix 2, 3, 4, and 5 kernels for fast fourier transformations on computers with overlapping multiply-add instructions*. SIAM J. Sci. Comput. **18** 1605–1611 (1997).
- Gong, C., Lee, G., Shan, B., Vogel, E. M., Wallace, R. M., et Cho, K. *First-principles study of metal/graphene interfaces*. J. Appl. Phys. **108** 123711 (2010).
- Gonze, X., Beuken, J., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., et Jollet, F. *First-principles computation of material properties : the abinit software project*. Comput. Mater. Sci. **25** 478–492 (2002).

- Gonze, X. et Lee, C. *Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory*. Phys. Rev. B **55** 10355–10368 (1997).
- Gorbachev, R. V. *Fabrication and transport properties of graphene-based nanostructures*. Thèse de Doctorat, University of Exeter, UK (2009).
- Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., et Wirtz, L. *Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene*. Nano Lett. **7** 238–242 (2007).
- Grüneis, A., Attaccalite, C., Pichler, T., Zabolotnyy, V., Shiozawa, H., Molodtsov, S. L., Inosov, D., Koitzsch, A., Knupfer, M., Schiessling, J., Follath, R., Weber, R., Rudolf, P., Wirtz, L., et Rubio, A. *Electron-electron correlation in graphite : A combined angle-resolved photoemission and first-principles study*. Phys. Rev. Lett. **100** 037601 (2008).
- Grüneis, A. et Vyalikh, D. V. *Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface*. Phys. Rev. B **77** 193401 (2008).
- Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S. S., Guillemette, J., Skulason, H. S., Szkopek, T., et Siaj, M. *Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors*. Carbon **49** 4204 – 4210 (2011).
- Hamada, I. et Otani, M. *Comparative van der waals density-functional study of graphene on metal surfaces*. Phys. Rev. B **82** 153412 (2010).
- Harrison, N. M. *An introduction to density functional theory*. <http://www.engr.ucsb.edu/~mjgordon/courses/che240a/intro-to-dft.pdf> (2011).
- Harten, U., Toennies, J. P., Wöll, C., et Zhang, G. *Observation of a kohn anomaly in the surface-phonon dispersion curves of pt(111)*. Phys. Rev. Lett. **55** 2308–2311 (1985).
- 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., et Coleman, J. N. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nat. Nanotechnol. **3** 563–568 (2008).
- Hoesch, M., Bosak, A., Chernyshov, D., Berger, H., et Krisch, M. *Giant kohn anomaly and the phase transition in charge density wave $zrTe_3$* . Phys. Rev. Lett. **102** 086402 (2009).
- Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354** 56–58 (1991).
- Ismach, A., Druzgalski, C., Penwell, S., Schwartzberg, A., Zheng, M., Javey, A., Bokor, J., et Zhang, Y. *Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces*. Nano Lett. **10** 1542–1548 (2010).
- Jones, R. O. et Gunnarsson, O. *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys. **61** 689–746 (1989).
- Khomyakov, P. A., Giovannetti, G., Rusu, P. C., Brocks, G., van den Brink, J., et Kelly, P. J. *First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals*. Phys. Rev. B **79** 195425 (2009).
- Kilian, O., Allan, G., et Wirtz, L. *Near kohn anomalies in the phonon dispersion relations of lead chalcogenides*. Phys. Rev. B **80** 245208 (2009).

- Kim, D.-H., Ahn, J.-H., Choi, W. M., Kim, H.-S., Kim, T.-H., Song, J., Huang, Y. Y., Liu, Z., Lu, C., et Rogers, J. A. *Stretchable and foldable silicon integrated circuits*. *Science* **320** 507–511 (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., et Hong, B. H. *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. *Nature* **457** 706–710 (2009).
- Kohn, W. *Image of the fermi surface in the vibration spectrum of a metal*. *Phys. Rev. Lett.* **2** 393–394 (1959).
- Kohn, W. et Sham, L. J. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Phys. Rev.* **140** A1133–A1138 (1965).
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., et Smalley, R. E. *C60 : Buckminsterfullerene*. *Nature* **318** 162–163 (1985).
- Kwon, S.-Y., Ciobanu, C. V., Petrova, V., Shenoy, V. B., Barenjo, J., Gambin, V., Petrov, I., et Kodambaka, S. *Growth of semiconducting graphene on palladium*. *Nano Lett.* **9** 3985–3990 (2009).
- La-Combe, J. L. *Raman Studies of Phonon Dispersion in Zinblend semiconductors*. Thèse de Doctorat, University of Waterloo (1971).
- Lazzeri, M., Attaccalite, C., Wirtz, L., et Mauri, F. *Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion : Failure of lda and gga dft functionals in graphene and graphite*. *Phys. Rev. B* **78** 081406 (2008).
- Lazzeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari, A. C., et Robertson, J. *Electron transport and hot phonons in carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.* **95** 236802 (2005).
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., et Hone, J. *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. *Science* **321** 385–388 (2008).
- 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., et Ruoff, R. S. *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. *Science* **324** 1312–1314 (2009a).
- Li, X., Cai, W., Colombo, L., et Ruoff, R. S. *Evolution of graphene growth on ni and cu by carbon isotope labeling*. *Nano Lett.* **9** 4268–4272 (2009b).
- Lin, Y.-M., Jenkins, K. A., Valdes-Garcia, A., Small, J. P., Farmer, D. B., et Avouris, P. *Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies*. *Nano Lett.* **9** 422–426 (2009).
- Lindhard, J. *On the properties of a gas of charged particles, disponible ici : <http://www.sdu.dk/bibliotek/E-hotel/matfys.aspx>*. *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **28** 1–57 (1954).
- Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y., et Banerjee, K. *Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition*. *Carbon* **49** 4122 – 4130 (2011).
- Lu, X., Yu, M., Huang, H., et Ruoff, R. *Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets*. *Nanotechnology* **10** 269–272 (1999). 6th Foresight Conference, SANTA CLARA, CALIFORNIA, NOV 12-15, 1998.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., et Dresselhaus, M. S. *Raman spectroscopy in graphene*. *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **473** 51–87 (2009).

- Marini, A., García-González, P., et Rubio, A. *First-principles description of correlation effects in layered materials*. Phys. Rev. Lett. **96** 136404 (2006).
- Martocchia, D., Willmott, P. R., Brugger, T., Björck, M., Günther, S., Schlepütz, C. M., Cervellino, A., Pauli, S. A., Patterson, B. D., Marchini, S., Wintterlin, J., Moritz, W., et Greber, T. *Graphene on ru(0001) : A 25 × 25 supercell*. Phys. Rev. Lett. **101** 126102 (2008).
- Maultzsch, J., Reich, S., et Thomsen, C. *Double-resonant raman scattering in graphite : Interference effects, selection rules, and phonon dispersion*. Phys. Rev. B **70** 155403 (2004a).
- Maultzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Reuhardt, H., et Ordejon, P. *Phonon dispersion in graphite*. Phys. Rev. Lett. **92** 075501 (2004b).
- McClure, J. W. *Diamagnetism of graphite*. Phys. Rev. **104** 666–671 (1956).
- Meng, N., Fernandez, J., Vignaud, D., Dambrine, G., et Happy, H. *Fabrication and characterization of an epitaxial graphene nanoribbon-based field-effect transistor*. IEEE Trans. on Electron Devices **58** 1594–1596 (2011).
- Meng, N., Ferrer, F.-J., Vignaud, D., Dambrine, G., et Happy, H. *60 ghz current gain cut-off frequency graphene nanoribbon fet*. Int. J. Microw. Wirel. Technol. **2** 441–444 (2010).
- Meyer, J. C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M. D., Crommie, M. F., et Zettl, A. *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes*. Nano Lett. **8** 3582–3586 (2008).
- Milošević, I., Kepčija, N., Dobardžić, E., Mohr, M., Maultzsch, J., Thomsen, C., et Damnjanović, M. *Symmetry based analysis of the kohn anomaly and electron-phonon interaction in graphene and carbon nanotubes*. Phys. Rev. B **81** 233410 (2010).
- Mohiuddin, T. M. G., Lombardo, A., Nair, R. R., Bonetti, A., Savini, G., Jalil, R., Bonini, N., Basko, D. M., Galiotis, C., Marzari, N., Novoselov, K. S., Geim, A. K., et Ferrari, A. C. *Uniaxial strain in graphene by raman spectroscopy : g peak splitting, grüneisen parameters, and sample orientation*. Phys. Rev. B **79** 205433 (2009).
- Mohr, M., Maultzsch, J., Dobardžić, E., Reich, S., Milosevic, I., Damnjanovic, M., Bosak, A., Krisch, M., et Thomsen, C. *Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering*. Phys. Rev. B **76** 035439 (2007).
- Monkhorst, H. J. et Pack, J. D. *Special points for brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B **13** 5188–5192 (1976).
- Moreau, E., Godey, S., Ferrer, F. J., Vignaud, D., Wallart, X., Avila, J., Asensio, M. C., Bournel, F., et Gallet, J.-J. *Graphene growth by molecular beam epitaxy on the carbon-face of sic*. Applied Physics Letters **97** 241907 (2010).
- Mounet, N. et Marzari, N. *First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives*. Phys. Rev. B **71** 205214 (2005).
- Nagashima, A., Nuka, K., Satoh, K., Itoh, H., Ichinokawa, T., Oshima, C., et Otani, S. *Electronic structure of monolayer graphite on some transition metal carbide surfaces*. Surf. Sci. **287-288, Part 2** 609 – 613 (1993). <ce :title>Proceedings of the 8th International Conference on Solid Surfaces</ce :title>.
- Nobelprize.org. *The nobel prize in physics 2010 - scientific background*. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/sci.html (2010).

- Novoselov, K., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S., et Geim, A. *Two-dimensional atomic crystals*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **102** 10451–10453 (2005a).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., et Firsov, A. A. *Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene*. Nature **438** 197–200 (2005b).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., et Firsov, A. A. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science **306** 666–669 (2004).
- Orlita, M., Faugeras, C., Plochocka, P., Neugebauer, P., Martinez, G., Maude, D. K., Barra, A.-L., Sprinkle, M., Berger, C., de Heer, W. A., et Potemski, M. *Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene*. Phys. Rev. Lett. **101** 267601 (2008).
- Orofeo, C., Ago, H., Hu, B., et Tsuji, M. *Synthesis of large area, homogeneous, single layer graphene films by annealing amorphous carbon on co and ni*. Nano Research **4** 531–540 (2011).
- Oshima, C., Aizawa, T., Souda, R., Ishizawa, Y., et Sumiyoshi, Y. *Surface phonon-dispersion curves of graphite(0001) over the entire energy region*. Solid State Commun. **65** 1601–1604 (1988).
- Oshima, C., Itoh, A., Rokuta, E., Tanaka, T., Yamashita, K., et Sakurai, T. *A hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene/monolayer h-bn on ni(111)*. Solid State Commun. **116** 37–40 (2000).
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., et Joannopoulos, J. D. *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients*. Rev. Mod. Phys. **64** 1045–1097 (1992).
- Perdew, J. P. et Levy, M. *Extrema of the density functional for the energy : Excited states from the ground-state theory*. Phys. Rev. B **31** 6264–6272 (1985).
- Perdew, J. P. et Zunger, A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B **23** 5048–5079 (1981).
- PhDComics. *The french education system*. <http://www.phdcomics.com/comics/archive.php?comicid=1292> (2010). Piled Higher and Deeper (a grad student comic strip) : une ressource incontournable du doctorant, pertinente et drôle (et toujours scientifique) !
- Phillips, J. C. *Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential*. Phys. Rev. **112** 685–695 (1958).
- Piscanec, S., Lazzeri, M., Mauri, F., Ferrari, A. C., et Robertson, J. *Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite*. Phys. Rev. Lett. **93** 185503 (2004).
- Preobrajenski, A. B., Ng, M. L., Vinogradov, A. S., et Martensson, N. *Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates*. Phys. Rev. B **78** 073401 (2008).
- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., et Govindaraj, A. *Graphene : The new two-dimensional nanomaterial*. Angew. Chem.-Int. Edit. **48** 7752–7777 (2009).
- Reich, S. et Thomsen, C. *Raman spectroscopy of graphite*. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A **362** 2271–2288 (2004).

- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., et Kong, J. *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. Nano Lett. **9** 30–35 (2009).
- Renker, B., Rietschel, H., Pintschovius, L., Gläser, W., Brüesch, P., Kuse, D., et Rice, M. J. *Observation of giant kohn anomaly in the one-dimensional conductor $k_2\text{pt}(\text{cn})_4\text{br}_{0.3} \cdot 3\text{h}_2\text{o}$* . Phys. Rev. Lett. **30** 1144–1147 (1973).
- Robinson, J. T., Perkins, F. K., Snow, E. S., Wei, Z., et Sheehan, P. E. *Reduced graphene oxide molecular sensors*. Nano Lett. **8** 3137–3140 (2008).
- Sasaki, K.-i., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Farhat, H., et Kong, J. *Curvature-induced optical phonon frequency shift in metallic carbon nanotubes*. Phys. Rev. B **77** 245441 (2008).
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., et Novoselov, K. S. *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nat. Mater. **6** 652–655 (2007).
- Schwierz, F. *Graphene transistors*. Nat. Nanotechnol. **5** 487–496 (2010).
- Shikin, A., Farias, D., Adamchuk, V., et Rieder, K. *Surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on ni(111) and its modification caused by intercalation of yb, la and cu layers*. Surf. Sci. **424** 155–167 (1999).
- Shikin, A. M., Prudnikova, G. V., Adamchuk, V. K., Moresco, F., et Rieder, K.-H. *Surface intercalation of gold underneath a graphite monolayer on ni(111) studied by angle-resolved photoemission and high-resolution electron-energy-loss spectroscopy*. Phys. Rev. B **62** 13202–13208 (2000).
- Siebert, S., Poes, R., Rieder, K., et Shikin, A. *Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound*. Phys. Rev. B **55** 7927–7934 (1997).
- Soldano, C., Mahmood, A., et Dujardin, E. *Production, properties and potential of graphene*. Carbon **48** 2127–2150 (2010).
- Stampfer, C., Güttinger, J., Hellmüller, S., Molitor, F., Ensslin, K., et Ihn, T. *Energy gaps in etched graphene nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. **102** 056403 (2009).
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., et Ruoff, R. S. *Graphene-based composite materials*. Nature **442** 282–286 (2006).
- Sun, Z., Hämäläinen, S. K., Sainio, J., Lahtinen, J., Vanmaekelbergh, D., et Liljeroth, P. *Topographic and electronic contrast of the graphene moiré on ir(111) probed by scanning tunneling microscopy and noncontact atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **83** 081415 (2011).
- Sutter, P. W., Flege, J.-I., et Sutter, E. A. *Epitaxial graphene on ruthenium*. Nat. Mater. **7** 406–411 (2008).
- Tan, P., An, L., Liu, L., Guo, Z., Czerw, R., Carroll, D. L., Ajayan, P. M., Zhang, N., et Guo, H. *Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of stokes and anti-stokes raman scatterings in multiwalled carbon nanotubes*. Phys. Rev. B **66** 245410 (2002).
- Thomsen, C. et Reich, S. *Double resonant raman scattering in graphite*. Phys. Rev. Lett. **85** 5214–5217 (2000).

- Trevisanutto, P. E., Giorgetti, C., Reining, L., Ladisa, M., et Olevano, V. *Ab Initio gw many-body effects in graphene*. Phys. Rev. Lett. **101** 226405 (2008).
- Tuinstra, F. et Koenig, J. *Raman spectrum of graphite*. J. Chem. Phys. **53** 1126–& (1970).
- Vanin, M., Mortensen, J. J., Kelkkanen, A. K., Garcia-Lastra, J. M., Thygesen, K. S., et Jacobsen, K. W. *Graphene on metals : A van der waals density functional study*. Phys. Rev. B **81** 081408 (2010).
- Varykhalov, A., Sánchez-Barriga, J., Shikin, A. M., Biswas, C., Vescovo, E., Rybkin, A., Marchenko, D., et Rader, O. *Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on ni*. Phys. Rev. Lett. **101** 157601 (2008).
- Wallace, P. R. *The band theory of graphite*. Phys. Rev. **71** 622–634 (1947).
- Wang, B., Bocquet, M. L., Marchini, S., Guenther, S., et Wintterlin, J. *Chemical origin of a graphene moire overlayer on ru(0001)*. Phys. Chem. Chem. Phys. **10** 3530–3534 (2008).
- Wintterlin, J. et Bocquet, M.-L. *Graphene on metal surfaces*. Surf. Sci. **603** 1841–1852 (2009).
- Wirtz, L. et Rubio, A. *The phonon dispersion of graphite revisited*. Solid State Commun. **131** 141–152 (2004).
- Wu, M., Xu, Q., et Goodman, D. *Investigations of graphitic overlayers formed from methane decomposition on ru(0001) and ru(1120) catalysts with scanning-tunneling-microscopy and high-energy electron-energy-loss spectroscopy*. J. Phys. Chem. **98** 5104–5110 (1994).
- www.siliconfareast.com. *Properties of si, ge, and gaas at 300k*. <http://www.siliconfareast.com/sigegaas.htm> (2004).
- Yanagisawa, H., Tanaka, T., Ishida, Y., Matsue, M., Rokuta, E., Otani, S., et Oshima, C. *Analysis of phonons in graphene sheets by means of hreels measurement and ab initio calculation*. Surf. Interface Anal. **37** 133–136 (2005).
- Young, A. F. et Kim, P. *Quantum interference and klein tunnelling in graphene heterojunctions*. Nat. Phys. **5** 222–226 (2009).
- Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., et Pei, S.-S. *Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators*. Appl. Phys. Lett. **93** 113103 (2008).
- Zhao, L., Rim, K., Zhou, H., He, R., Heinz, T., Pinczuk, A., Flynn, G., et Pasupathy, A. *Influence of copper crystal surface on the cvd growth of large area monolayer graphene*. Solid State Commun. **151** 509 – 513 (2011).
- Zhou, S. Y., Gweon, G. H., Graf, J., Fedorov, A. V., Spataru, C. D., Diehl, R. D., Kopelevich, Y., Lee, D. H., Louie, S. G., et Lanzara, A. *First direct observation of dirac fermions in graphite*. Nat. Phys. **2** 595–599 (2006).
- Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids*, chapitre 2.1 Lattice dynamics, page 27. Cambridge University Press (1969a).
- Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids*, chapitre 5. Electron-Electron Interaction, page 126. Cambridge University Press (1969b).
- Ziman, J. M. *Principles of the Theory of Solids*, chapitre 5.4 The singularity in the screening : Kohn effect, page 156. Cambridge University Press (1969c).
- Zimmermann, J., Pavone, P., et Cuniberti, G. *Vibrational modes and low-temperature thermal properties of graphene and carbon nanotubes : Minimal force-constant model*. Phys. Rev. B **78** 045410 (2008).