

Des électrons sans masse dans une feuille de carbone



Jean-Noël Fuchs
fuchs@lps.u-psud.fr

Mark Oliver Goerbig
goerbig@lps.u-psud.fr

Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, CNRS/Université Paris-Sud 11, Orsay

Marek Potemski
marek.potemski@grenoble.cnrs.fr

Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, UPR 5021, CNRS, Grenoble

On sait depuis peu isoler une feuille de carbone-graphite de l'épaisseur d'un atome. Ce cristal bidimensionnel s'appelle le graphène. Il présente des propriétés de transport électronique remarquables, qui ne sont ni celles d'un métal, ni celles d'un semi-conducteur. Les électrons se déplacent dans le graphène comme s'ils étaient sans masse, et ressemblent donc aux neutrinos de la physique des hautes énergies, à la différence près qu'ils portent une charge électrique. Ces propriétés étonnantes des électrons du graphène ont été vérifiées expérimentalement en les soumettant à un fort champ magnétique.

Les formes cristallines du carbone sont connues depuis longtemps. Il en existe deux sortes courantes : le diamant et le graphite. Le diamant est un cristal de carbone où chaque atome est très fortement lié à quatre atomes voisins. Chaque liaison covalente mobilise un électron par atome. Les quatre plus proches voisins de chaque atome forment un tétraèdre régulier. Le graphite est lui très différent. Il présente une structure en couches ou plans. Chaque plan est constitué d'hexagones de carbone (similaire à une molécule de benzène) collés les uns aux autres : chaque atome de carbone est lié à trois voisins dans le plan. Ceci ne nécessite que trois électrons par atome, et il reste donc un électron de valence par atome de carbone disponible pour le transport électrique : on parle d'électron de conduction. La structure d'un plan de graphite, faite de cellules hexagonales, ressemble à celle d'un nid d'abeille et a reçu le nom de graphène (voir *figure 1*). Dans un cristal de graphite, les plans de graphène sont posés les uns sur les autres dans un ordre régulier.

Fullerènes, nanotubes, graphène

Au cours des vingt-cinq dernières années, de nouveaux membres de la famille des cristaux de carbone sont apparus. Ils sont tous apparentés au graphite et ont une dimensionnalité réduite. Ce sont d'abord les fullerènes et les nanotubes de carbone. Les fullerènes, dont le célèbre ballon de football carboné (le C60), peuvent être vus comme des feuilles de graphène qui ont été roulées en boule. Pour ce faire, certains des hexagones doivent être remplacés par des pentagones (on peut le vérifier facilement sur un ballon de football à

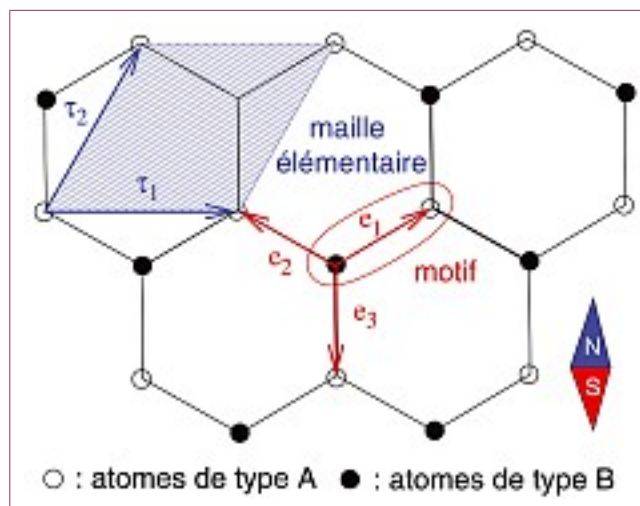


Figure 1 – Le graphène est un cristal plan de carbone avec une structure en nid d'abeille, c'est-à-dire faite de cellules hexagonales. Il se décompose en un réseau de Bravais triangulaire (de vecteurs de base τ_1 et τ_2) et un motif à deux atomes de carbone inéquivalents A et B. Le nord est indiqué sur la figure de manière à distinguer les environnements différents des atomes A et B. Une maille élémentaire, contenant une seule fois le motif, est représentée.

l'ancienne fait de pentagones de cuir noir et d'hexagones de cuir blanc). On présente parfois les fullerènes comme des cristaux de carbone de dimensionnalité nulle, car ils ne sont étendus dans aucune direction. Les nanotubes de carbone, apparus au début des années 90, sont eux des feuilles de graphène enroulées en tubes et sont les représentants unidimensionnels des cristaux hexagonaux de carbone. Dans cette famille du carbone hexagonal manquait toujours un membre éminent : le plan de graphène isolé, la feuille de graphite seule. Ce cristal bidimensionnel, de l'épaisseur



d'un seul atome de carbone, a été obtenu expérimentalement en 2004 par l'équipe d'André Geim à l'université de Manchester. La prouesse n'a pas tellement été de produire du graphène, qui existe à l'état naturel à l'intérieur du graphite, mais plutôt d'isoler une seule feuille et d'en faire un objet de recherche manipulable et relativement facile à obtenir. Jusque-là, le graphène était surtout un modèle théorique simplifié du graphite. Du graphène avait bien été fabriqué dans les années 90 mais sans pouvoir mesurer le comportement de ses électrons de conduction. Pour résumer, on peut dire que le graphène n'est pas nouveau. Ce qui est nouveau, c'est de pouvoir mesurer ses propriétés de transport électrique et ce sont ces propriétés qui en font un matériau unique et fascinant.

Suite aux premières expériences mettant en évidence le transport électrique inhabituel du graphène en 2005, ce domaine de recherche a explosé. On compte depuis plus de quatre cents articles scientifiques publiés sur le sujet, et de nombreuses conférences sont maintenant dédiées au graphène.

Graphène exfolié, graphène épitaxié

À l'heure actuelle, il existe essentiellement deux manières d'obtenir du graphène. La première, inventée par Geim et ses collaborateurs, consiste à extraire mécaniquement une feuille (on dit « exfolier ») d'un cristal de graphite. Pour simplifier, on peut dire que cela revient à écrire avec un crayon de graphite très pur sur un substrat d'oxyde de silicium pour y déposer par frottement des feuilles de graphite : tout comme écrire à la craie sur un tableau noir peut se décrire pompeusement comme le dépôt de traces de calcaire sur un substrat d'ardoise. Dans la pratique, on utilise du scotch pour peler des feuilles du cristal de graphite et les déposer ensuite sur un substrat. Parmi tous les petits morceaux de graphite éparpillés sur le substrat, la majorité est formée de films multicouches et seul un très petit nombre est du véritable graphène, c'est-à-dire une feuille monocouche. Il faut ensuite – et c'est la partie la plus délicate – repérer ces quelques monocouches intéressantes, d'environ un micron carré, éparpillées sur un substrat d'environ un centimètre carré. Ceci se fait au microscope optique et nécessite un doigté certain et de très bons yeux. Une fois le graphène identifié et localisé sur le substrat, on peut y déposer des contacts métalliques dans le but de faire des mesures de transport électrique.

La deuxième façon d'obtenir du graphène a été développée par Claire Berger, Walt de Heer et leurs collaborateurs à Georgia Tech et à Grenoble. Elle consiste à faire croître du graphène à partir d'un cristal de carbure de silicium (SiC). Du carbure de silicium de très grande qualité est disponible commercialement. On l'introduit dans un four à très haute température (environ 1 300 °C) le temps de réaliser sa décomposition thermique : les atomes de silicium s'évaporent et une (ou des) couche de graphène est ainsi créée à la surface du carbure de silicium. On peut ensuite utiliser des techniques standards de lithographie

pour contacter le système et dessiner des circuits électroniques. Cette technique de fabrication du graphène est sans doute la plus prometteuse industriellement parlant.

Ces deux manières d'obtenir du graphène conduisent en fait à deux matériaux similaires mais néanmoins différents. On parle de graphène exfolié dans le premier cas et de graphène épitaxié (ou épitaxial) dans le deuxième. Une différence importante est que dans le cas du graphène exfolié, la feuille de graphène repose sur un substrat isolant (du dioxyde de silicium). Sous cet isolant se trouve un conducteur (du silicium dopé) qui sert de grille électrostatique : en appliquant une tension électrique à cette grille, on peut changer le nombre d'électrons de conduction dans la feuille de graphène. Ceci se produit par un effet de champ électrique similaire à ce qui se passe dans un condensateur : une des plaques du condensateur serait la feuille de graphène, l'autre le silicium dopé, les deux plaques étant séparées par un diélectrique (le dioxyde de silicium). Il existe d'autres différences importantes entre les deux types de graphène. Par exemple, la structure cristalline n'est pas exactement identique. Nous ne nous étendrons pas ici sur ces différences et nous noterons simplement que le graphène épitaxié apparaît comme un système plus compliqué que le graphène exfolié.

Braver le nid d'abeille ?

Pour comprendre le mouvement des électrons dans le graphène, il est important de décortiquer la structure du cristal en nid d'abeille (voir *figure 1*). Du point de vue d'un cristallographe, le cristal en nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais, c'est-à-dire que tous les atomes du cristal ne sont pas équivalents : ils ne voient pas exactement le même environnement. Il y a en réalité deux environnements différents qui distinguent deux types d'atomes de carbone qu'on appelle conventionnellement *A* et *B*. Les atomes de type *A* ont un plus proche voisin au nord, et deux au sud (symétriquement au sud-est et au sud-ouest, cf. *figure 1*). En revanche, les atomes de type *B* ont deux plus proches voisins au nord-est et au nord-ouest, et un au sud. Les plus proches voisins d'un atome *A* sont trois atomes *B* et réciproquement. Si on ne considère que les atomes de type *A*, ils forment un réseau de Bravais appelé hexagonal. De même, les atomes de type *B* seuls forment aussi un réseau hexagonal mais décalé. C'est pourquoi on parle de deux sous-réseaux *A* et *B*. On résume cela par l'équation : « cristal en nid d'abeille = réseau de Bravais hexagonal + motif à deux atomes de carbone (*A* et *B*) ». On pourrait croire qu'il s'agit là de pédanterie excessive et sans intérêt mais il n'en est rien. En effet, la propagation des ondes (que ce soit des ondes lumineuses, acoustiques, électroniques, neutroniques, etc.) dans un milieu périodique, comme un cristal, est gouvernée par le célèbre théorème de Bloch (voir *encadré 1*). Or ce théorème s'applique uniquement aux réseaux de Bravais. Il est donc essentiel de décrire le graphène comme un réseau de Bravais hexagonal avec un motif à deux atomes. Le théorème de



Encadré 1

Théorie des bandes

Dans le vide, un électron se déplace en ligne droite et en respectant la relation de dispersion – c'est-à-dire le lien entre énergie ε et quantité de mouvement p – bien connue $\varepsilon = p^2/2m$, qui traduit la conservation de l'énergie cinétique. Dans un cristal, la présence d'un réseau atomique modifie fortement la dynamique de l'électron. Bloch a montré en 1928 que la mécanique quantique lui permettait néanmoins de se déplacer en ligne droite même dans un réseau cristallin, mais uniquement pour certaines bandes d'énergie permises et avec une relation de dispersion modifiée. Ces bandes d'énergie permises sont séparées par des bandes d'énergie interdites appelées gaps. Au sein d'une bande d'énergie permise, la relation de dispersion de l'électron est modifiée par rapport à la relation dans le vide. Le théorème de Bloch stipule que les états stationnaires de l'électron sont des ondes planes de vecteur d'onde (de Bloch) \mathbf{k} multipliées par une fonction qui a la périodicité du réseau de Bravais. Pour la majorité des cristaux, en bord de bande permise, la relation de dispersion reste quadratique $\varepsilon \propto k^2$ et la masse des électrons m est remplacée par une masse effective m^* qui dépend des propriétés du réseau cristallin (et n'est plus nécessairement positive) telle que $\varepsilon \simeq (\hbar \mathbf{k})^2 / 2m^*$. On décrit alors le mouvement de l'électron par une équation de Schrödinger effective avec le hamiltonien $H = \mathbf{p}^2 / 2m^*$ où $\mathbf{p} \simeq \hbar \mathbf{k}$ est l'opérateur impulsion – $i\hbar \nabla$.

Dans un cristal, il y a en réalité de nombreux électrons qui se déplacent simultanément. Comme ils sont indiscernables et que ce sont des fermions, ils sont contraints de respecter le principe de Pauli, c'est-à-dire d'occuper des états quantiques différents. Pour minimiser l'énergie du cristal, les électrons remplissent les états de plus basse énergie en se soumettant à l'interdiction de Pauli. Les derniers états occupés par des électrons (ceux de plus haute énergie) correspondent à ce qu'on appelle le niveau de Fermi et l'énergie de ces états est appelée

énergie de Fermi. Cette énergie de Fermi n'est rien d'autre que le potentiel chimique du fluide d'électrons, c'est-à-dire l'énergie que coûterait l'ajout d'un électron supplémentaire au système. Elle sépare les états de basse énergie occupés par des électrons, des états vides de haute énergie. Si le niveau de Fermi tombe dans une bande permise, on dit que le système est un conducteur ou un métal et cette bande est appelée bande de conduction (BC) (voir *figure 1a*). Les propriétés du métal sont contrôlées par le nombre d'états accessibles aux électrons au voisinage du niveau de Fermi, appelé la densité d'états du métal. Au contraire, si le niveau de Fermi tombe dans un gap entre deux bandes permises (la plus basse en énergie prend le nom de bande de valence (BV) et la plus haute celui de bande de conduction (BC)), on dit que le cristal est soit un isolant – si le gap est plus grand que typiquement un électron-volt – soit un semiconducteur – si le gap est plus petit (voir *figure 1b*). Les propriétés d'un isolant/semiconducteur dépendent de la taille du gap. De manière générale, les électrons concernés par le transport dans un métal ou dans un semi-conducteur sont au voisinage du niveau de Fermi et c'est donc là qu'il est important de connaître la structure de bande.

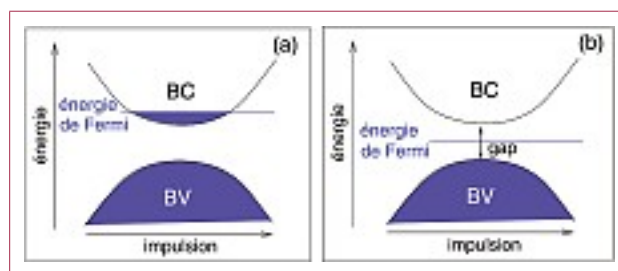


Figure 1 – a) Métal. b) Isolant ou semi-conducteur.

Bloch permet de comprendre le mouvement des ondes électroniques sur chacun des deux sous-réseaux séparément mais n'éclaire en rien sur la phase relative de l'onde sur les deux atomes du motif¹. Ainsi la fonction d'onde de Bloch Φ d'un électron doit avoir une composante sur chaque sous-réseau et on peut donc l'écrire sous la forme $\Phi = (\Phi_A, \Phi_B)$.

Mauvais métal et mauvais isolant

Nous sommes maintenant équipés pour discuter du mouvement des électrons de conduction dans le graphène. La structure de bande du graphène – c'est-à-dire la relation entre l'énergie ε et le vecteur d'onde de Bloch $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ (voir *encadré 1*) – en fait sa particularité. Elle a été obtenue par Wallace en 1947 dans un modèle dit de liaisons fortes

où les électrons peuvent sauter d'un atome à ses trois plus proches voisins avec une énergie cinétique typique t d'environ 3 électron-volts. La structure de bande calculée par Wallace est représentée dans la *figure 2*. On voit qu'il existe une bande de valence à énergie négative ($-3t \leq \varepsilon \leq 0$), et une bande de conduction à énergie positive ($0 \leq \varepsilon \leq 3t$). Dans le contexte de la théorie des bandes (voir *encadré 1*), le graphène apparaît comme un cas pathologique puisque ses bandes de valence et de conduction, qui devraient être séparées par une bande interdite comme dans un semiconducteur, se touchent en deux points appelés K et K' , au bord de la première zone de Brillouin. Autrement dit, le gap entre bande de valence et bande de conduction est nul. De plus, on a vu qu'il y a autant d'électrons que d'atomes de carbone dans la feuille de graphène. Ceci implique que la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide : autrement dit, le niveau de Fermi tombe juste aux points de contact entre ces deux bandes, à énergie nulle. Le graphène est donc un semiconducteur mais à gap nul. On peut aussi bien le décrire comme un métal – en considérant, que puisque les bandes de valence et de conduction se touchent, elles forment une seule grande bande – mais dont la den-

1. À cause de la symétrie d'inversion du cristal en nid d'abeille – symétrie qui échange les deux sous-réseaux $A \leftrightarrow B$ – l'amplitude de la fonction d'onde est la même sur les deux sous-réseaux. Mais la phase est différente.



sité d'états au niveau de Fermi est nulle². C'est donc à la fois un très mauvais isolant – car de gap nul – et un très mauvais métal – car de densité d'états nulle ! Mais ce n'est pas tout. Au voisinage du point K (ou du point K'), au niveau de Fermi, la relation de dispersion n'est pas quadratique mais linéaire $\varepsilon \propto p$, où la quantité de mouvement p est mesurée à partir du point K : elle ressemble donc à celle de particules relativistes comme les photons ou les neutrinos. C'est pourquoi on parle d'électrons « relativistes » dans le graphène. En réalité, la relation de dispersion s'écrit effectivement

$$\varepsilon = \pm \sqrt{p^2 c^{*2} + m^{*2} c^{*4}} = \pm c^* p \text{ mais avec une masse}$$

effective nulle $m^* = 0$ et une vitesse $c^* = \sqrt{3ta/2\hbar}$ reliée au pas du réseau $a = 2.46 \text{ \AA}$ et à l'intégrale de saut $t \approx 3 \text{ eV}$. Cette vitesse c^* n'est pas la vitesse de la lumière $c \approx 300\,000 \text{ km/s}$ mais une « vitesse de la lumière effective » c^* ou vitesse de Fermi. Les électrons ne sont donc pas vraiment relativistes au sens où leur vitesse $c^* \approx 1\,000 \text{ km/s}$ est 300 fois plus petite que celle de la lumière. La présence d'un signe \pm dans la relation de dispersion a une signification très importante. Comme les bandes de valence et de conduction se touchent à énergie nulle, les électrons au voisinage appartiennent simultanément aux deux bandes ! Pour décrire leur mouvement il faut donc considérer les deux bandes simultanément. C'est ce qui conduit à la description en termes de fonction d'onde de Bloch à deux composantes $\Phi = (\Phi_A, \Phi_B)$.

Électrons de Dirac sans masse

Pour résumer, la structure de bande du graphène est très particulière et c'est ce qui fait la magie de ce matériau : (i) les bandes de valence et de conduction se touchent à énergie nulle en deux points (vallées) K et K' où affleure le niveau de Fermi : le graphène est un semi-conducteur à gap nul et à deux vallées ; (ii) au voisinage du niveau de Fermi, la relation de dispersion est linéaire et ressemble à un diabololo (voir *figure 2*) : c'est ce qui permet de dire que les électrons sont « relativistes » avec une masse effective nulle et une vitesse de la lumière effective $c^* \approx c/300$; (iii) au voisinage du niveau de Fermi, il y a une symétrie entre bande de conduction et bande de valence, c'est une symétrie électron-trou similaire à la conjugaison de charge de la théorie quantique des champs. Toutes ces particularités font que la description effective des électrons de conduction au voisinage du niveau de Fermi ne se base pas sur une équation de Schrödinger (comme c'est généralement le cas dans les métaux ou les semi-conducteurs), mais sur une équation de Dirac. Plus précisément, il s'agit d'une équation de Dirac pour des particules sans masse et se déplaçant dans un espace

2. En effet, la « surface » de Fermi est réduite aux deux points K et K' alors que pour un métal bidimensionnel usuel il s'agit d'une ligne. Ceci implique qu'au lieu d'être finie, la densité d'états (au niveau de Fermi) est nulle.

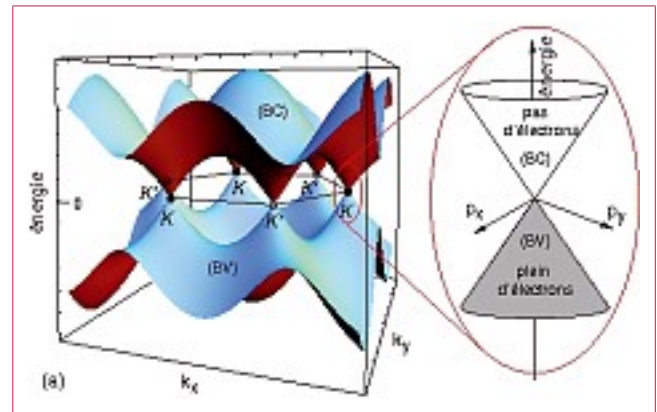


Figure 2 – Structure de bande du graphène obtenue dans le modèle de liaisons fortes de Wallace. L'énergie ε est représentée en fonction des vecteurs d'onde k_x et k_y . La bande de conduction (BC, à énergie positive) et la bande de valence (BV, à énergie négative) se touchent à énergie nulle en deux points inéquivalents K et K' au bord de la première zone de Brillouin hexagonale. Au voisinage du niveau de Fermi, la relation de dispersion a une forme de diabololo : $\varepsilon = \pm c^* p$, où p est la quantité de mouvement mesurée depuis le point K .

bidimensionnel³. Le hamiltonien de Dirac s'écrit $H = c^* \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} + m^* c^{*2} \sigma_z$ où $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ et σ_z sont les matrices de Pauli qui agissent dans l'espace de sous-réseau (A, B) et la masse effective m^* est nulle. La structure matricielle 2×2 de ce hamiltonien traduit l'existence de deux sous-réseaux A et B , ou encore celle d'une symétrie entre bande de conduction et bande de valence. Ainsi, un électron au voisinage du niveau de Fermi appartient simultanément aux deux bandes. Le hamiltonien de Dirac agit donc sur des fonctions d'ondes à deux composantes $\Phi = (\Phi_A, \Phi_B)$.

Conduction sans porteurs ?

Ce comportement exotique des électrons du graphène avait été prédit dès les années 50 mais ce n'est qu'en 2005 que les premières mesures de transport électrique ont été réalisées dans l'équipe d'André Geim et simultanément à Columbia University dans le groupe de Philip Kim. Une des premières expériences consistait à mesurer la conductivité d'une feuille de graphène exfolié en fonction de la tension de grille appliquée. Comme nous l'avons vu, la tension de grille permet de contrôler le remplissage en électrons du graphène, c'est-à-dire de faire varier le nombre de porteurs de charge mobiles. La théorie classique du transport électrique, à la Drude-Boltzmann, stipule que la conductivité doit être proportionnelle au nombre de porteurs de charge mobiles. Ceci semble être de pur bon sens : pas de porteurs, pas de conduction ; plus de porteurs, meilleure conduction. En appliquant une tension de grille finie – et quel que soit son signe – on ajoute des porteurs de charge mobiles à la feuille de graphène – que ce soient des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence – et la

3. À ne pas confondre avec l'équation originale proposée par Dirac en 1928. Cette dernière est l'équation à la base de l'électrodynamique quantique. Elle décrit des électrons massifs dans l'espace tridimensionnel ordinaire (vide) et nécessite l'utilisation de matrices 4×4 .



conductivité devrait donc augmenter avec la valeur absolue de la tension de grille. C'est bien ce qui est observé. Par contre à tension de grille nulle, le niveau de Fermi (voir *encadré 1*) est juste aux points de contact entre bandes de valence et de conduction, précisément là où la densité d'états s'annule et où il n'y a donc pas de porteurs de charge mobiles : la conductivité devrait donc être nulle. La surprise est qu'expérimentalement la conductivité ne descend jamais sous une valeur minimale de l'ordre du quantum de conductance $e^2/h \approx 1/(26 \text{ k}\Omega)$. Malgré de très nombreux travaux théoriques, il n'existe toujours pas d'explication convaincante du minimum de conductivité du graphène à l'heure actuelle. Mais il en existe un grand nombre qui ne le sont pas !

Niveaux de Landau relativistes

Un moyen pratique de sonder ces propriétés de transport étranges est d'appliquer un champ magnétique B perpendiculaire au plan de la feuille de graphène. Comme un électron au voisinage du niveau de Fermi vérifie une relation de dispersion inhabituelle $\varepsilon = \pm c^*p$, le mouvement cyclotron de l'électron dans le champ magnétique n'est pas standard (voir *encadré 2*). En effet, les orbites cyclotron sont parcourues à la pulsation⁴ $\omega_c = eBc^*/\varepsilon$ et ont un rayon $r_c = \varepsilon/eBc^*$. Si on impose maintenant la quantification du flux magnétique $B \times \pi r_c^2 = nh/e$, on trouve que l'énergie est quantifiée selon $\varepsilon_n = \pm c^* \sqrt{2\hbar eB|n|}$ où n est un entier relatif dont le signe est \pm . On voit que les niveaux de Landau ont une dépendance en champ magnétique et en indice n inhabituelle (voir *encadré 2*). En particulier, ils ne sont plus équidistants. La dépendance des niveaux de Landau en fonction du champ magnétique $\varepsilon_n \propto \pm c^* \sqrt{|n|B}$ est représentée dans la *figure 3*. Quand on compare cette dépendance à celle des niveaux de Landau usuels $\varepsilon_n \propto (n + 1/2)B$ (voir *encadré 2*), on remarque, mais sans l'expliquer ici, l'absence du $1/2$ à côté de l'indice n . Ceci a une conséquence très importante : il existe dans le graphène un niveau de Landau à énergie nulle $\varepsilon_{n=0} = 0$. En termes classiques, il s'agit d'une orbite cyclotron de rayon nul !

Spectroscopie des niveaux de Landau

Le comportement inhabituel des niveaux de Landau du graphène a été mis en évidence en 2006 dans une expérience de spectroscopie menée par Sadowski et ses collaborateurs à Grenoble. Ils ont étudié des échantillons de graphène épitaxié préparés à Georgia Tech, Atlanta. Leur

4. Lorsqu'on compare cette expression à celle de la pulsation cyclotron usuelle $\omega_c = eB/m$ (voir *encadré 2*), on voit que ε/c^* joue le rôle d'une masse effective cyclotron au fort parfum de relativité restreinte ! On voit aussi que cette masse effective cyclotron est nulle quand le niveau de Fermi est à énergie nulle $\varepsilon = 0$, ce qui correspond au cas où on n'a pas appliqué de tension de grille.

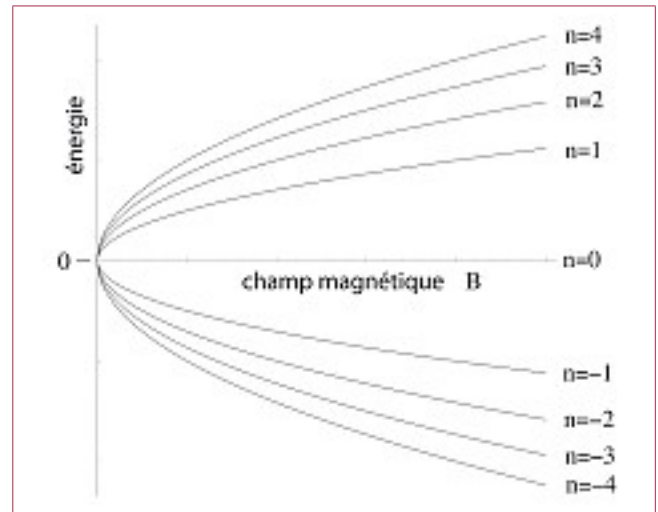


Figure 3 – Niveaux de Landau ε_n du graphène en fonction du champ magnétique B et de l'indice n .

expérience a consisté à mesurer des spectres de transmission de lumière infrarouge, c'est-à-dire à mesurer « l'efficacité » de la transmission de la lumière à travers l'échantillon de graphène, en fonction de sa fréquence (c'est-à-dire de l'énergie d'un photon). De tels spectres ont été mesurés sur des échantillons maintenus à basse température (4,2 Kelvins) et placés à l'intérieur d'un aimant, de manière à appliquer un champ magnétique B d'intensité réglable. À cause de la structure que les niveaux d'énergie électroniques acquièrent lorsque le graphène est soumis à un champ magnétique (voir *figure 3* ainsi que l'encart dans la *figure 4*), on s'attend à ce que des photons d'une énergie de l'ordre de la séparation entre les niveaux de Landau $\sim c^* \sqrt{e\hbar B}$ puissent être efficacement absorbés. On parle de transitions optiques entre niveaux de Landau, ou encore d'excitations optiques des électrons du niveau de Landau L_n au niveau $L_{n'}$. Toutes les transitions de L_n vers $L_{n'}$ ne sont pas possibles. Pour être permise, une transition doit vérifier certaines règles. Premièrement, la transition n'est possible que s'il y a des électrons sur le « niveau de départ » L_n et que simultanément (à cause du principe de Pauli), des états électroniques vides existent au « niveau d'arrivée » $L_{n'}$. Deuxièmement, seules les transitions qui vérifient la condition $|n'| = |n| \pm 1$ (appelée règle de sélection), sont autorisées. Ce deuxième critère, moins intuitif que le premier, provient de la conservation de l'impulsion totale lorsqu'un photon est absorbé.

Quelques transitions optiques permises entre niveaux de Landau du graphène sont représentées par des flèches dans l'encart de la *figure 4*. Si les états à énergie positive et à énergie négative sont parfaitement symétriques, c'est-à-dire si il y a une symétrie électron-trou parfaite, les transitions $L_0 \rightarrow L_1$ et $L_{-1} \rightarrow L_0$ ont la même énergie. En effet, on a vu que l'énergie des niveaux de Landau est $\varepsilon_n = \pm c^* \sqrt{2e\hbar B|n|}$. La transition optique $L_0 \rightarrow L_1$ se fait



Encadré 2

Champ magnétique : orbite cyclotron, niveaux de Landau et effet Hall quantique entier

Un électron libre dans un plan et soumis à un champ magnétique perpendiculaire B effectue une orbite circulaire appelée orbite cyclotron (voir *figure a*). Classiquement, ce mouvement se fait avec une pulsation $\omega_c = eB/m$ et un rayon $r_c = \sqrt{2m\varepsilon}/eB$, où ε est l'énergie cinétique de l'électron, $-e < 0$ sa charge électrique et m sa masse. Lorsqu'on tient compte de la mécanique quantique, toutes les orbites cyclotron ne sont plus stationnaires et seules sont permises celles qui entourent une surface πr_c^2 telle que le flux magnétique à travers cette surface $B \times \pi r_c^2$ soit un multiple demi-entier $n + 1/2$ du quantum de flux h/e ¹. On trouve alors que l'énergie cinétique de l'électron est quantifiée selon $\varepsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c$, où n est un entier positif ou nul. Ces niveaux d'énergie sont les célèbres niveaux de Landau. Ils sont équidistants et séparés d'une énergie $\hbar\omega_c \propto B$.

Chaque niveau de Landau est très fortement dégénéré : pour un plan de surface A , le nombre d'états qui ont la même énergie ε_n est $2N_\phi$ où $N_\phi = BA/(h/e)$ est le flux magnétique BA à travers l'échantillon en unités du quantum de flux h/e . Le facteur 2 supplémentaire provient de la dégénérescence de spin 1/2 de l'électron. On remarquera que cette dégénérescence $2N_\phi$ est indépendante de l'entier n : c'est la même pour tous les niveaux de Landau. Il y a donc un nombre $2N_\phi$ macroscopique, car proportionnel à la surface A du système, d'états dans un niveau de Landau.

Examinons maintenant le remplissage en électrons lorsque les bandes d'énergie – qui existent à champ magnétique nul – cèdent la place à des niveaux de Landau, en présence d'un champ magnétique. On appelle N le nombre d'électrons de conduction et on définit un facteur de remplissage ν par $\nu = N/N_\phi$. À température nulle et quand ce facteur de remplissage est un entier pair $\nu = 2n$, les n niveaux de Landau de plus basse énergie sont remplis d'électrons, comme conséquence du principe de Pauli, et les autres niveaux de Landau sont tous vides. Si on essaie d'ajouter un électron supplémentaire, celui-ci est obligé d'aller dans le premier niveau de Landau inoccupé

1. Plus précisément, le flux magnétique à travers l'orbite cyclotron est quantifié selon $B \times \pi r_c^2 = (n + \gamma)h/e$ où γ est appelé défaut de phase et vaut 1/2 ou 0 suivant les cas.

car les n premiers niveaux sont complets : les électrons ne peuvent pas se serrer plus, à cause du principe de Pauli. On dit que le fluide d'électrons est incompressible. Au contraire, pour un remplissage ν qui n'est pas un entier pair, il existe un niveau de Landau partiellement rempli. On peut donc y ajouter un électron supplémentaire : il n'y a pas de manque de place, les électrons de ce niveau de Landau peuvent se serrer un peu, sans contredire Pauli, pour accueillir un électron supplémentaire. On dit que le fluide électronique est compressible. On voit donc qu'il y a un changement qualitatif de comportement du fluide électronique, de compressible à incompressible, à chaque fois que le remplissage prend une valeur entière paire. Ainsi, si dans une expérience on est capable de faire varier le remplissage $\nu \propto N/B$, en changeant soit le nombre d'électrons N soit le champ magnétique B , on s'attend à un changement important du comportement des électrons de conduction à chaque fois que $\nu = 2n$.

L'expérience reine capable de mettre ce phénomène en évidence est ce qu'on appelle l'expérience de Hall. Elle consiste en une mesure de la résistance électrique transverse R_H d'un plan métallique parcouru par un courant d'électrons soumis à un champ magnétique B perpendiculaire au plan. La théorie classique de l'effet Hall prédit que cette résistance de Hall R_H devrait être proportionnelle au champ magnétique : $R_H \propto B$ (en pointillés dans la *figure b*). En réalité, à cause de la mécanique quantique, la courbe de R_H en fonction de B acquiert une structure en marches d'escalier avec des paliers à chaque fois que le fluide électronique est incompressible, c'est-à-dire quand le remplissage ν est un entier pair (en trait plein dans la *figure b*). On dit que le fluide électronique est dans un état d'effet Hall quantique entier quand $\nu = 2n$ où n est un entier strictement positif.

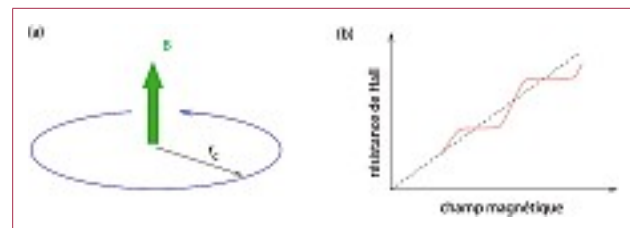


Figure 1 – a) Orbite cyclotron. b) R_H en fonction de B .

donc à une énergie $\Delta_{0 \rightarrow 1} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = c^* \sqrt{2e\hbar} \times \sqrt{B}$ qui est la même que l'énergie $\Delta_{-1 \rightarrow 0} = \varepsilon_0 - \varepsilon_{-1}$ de la transition $L_{-1} \rightarrow L_0$. Cette propriété est vérifiée par d'autres paires de transitions optiques, telles que $L_{-1} \rightarrow L_2$ et $L_{-2} \rightarrow L_1$ dont l'énergie est $\Delta_{-1 \rightarrow 2} = \Delta_{-2 \rightarrow 1} = c^* \sqrt{2e\hbar} (\sqrt{2} + \sqrt{1}) \times \sqrt{B}$, ou encore $L_{-2} \rightarrow L_3$ et $L_{-3} \rightarrow L_2$ dont l'énergie est $\Delta_{-2 \rightarrow 3} = \Delta_{-3 \rightarrow 2} = c^* \sqrt{2e\hbar} (\sqrt{3} + \sqrt{2}) \times \sqrt{B}$, etc. Ainsi, les énergies des transitions optiques $\Delta_{n \rightarrow n'}$ devraient varier avec la racine carrée du champ magnétique des niveaux de Landau car $\varepsilon_n \propto \sqrt{B}$. Les points dans la *figure 4* représentent les énergies des transitions optiques observées dans les

expériences. Ces énergies sont tracées en fonction de la racine carrée du champ magnétique \sqrt{B} . Elles montrent toutes une dépendance linéaire (lignes en tirets dans la *figure 4*), ce qui constitue une preuve irréfutable du caractère « relativiste » des électrons dans le graphène⁵. Les transitions observées ont pu être identifiées (voir *figure 4*). De plus, les dépendances en champ magnétique de toutes les

5. La dépendance des niveaux de Landau en racine carrée du champ magnétique est une conséquence directe de la relation de dispersion « relativiste » $\varepsilon = \pm c^*p$ à champ nul.

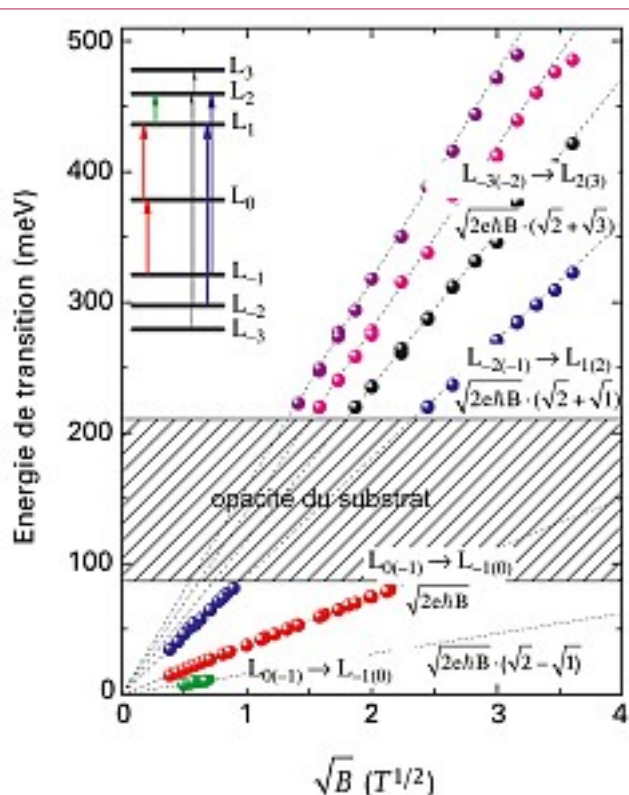


Figure 4 – Énergie des transitions optiques (en milli-électron-Volts) en fonction de \sqrt{B} . La barre d'incertitude expérimentale sur les mesures est plus petite que les tailles des symboles utilisés pour les représenter. L'encart dans le coin supérieur gauche représente les niveaux de Landau du graphène pour un indice n compris entre -3 et 3 . Des transitions optiques permises γ sont indiquées par des flèches.

transitions optiques peuvent être décrites avec un seul paramètre c^* , qu'on identifie à la vitesse de Fermi des électrons, et dont la valeur mesurée (à partir de la pente des droites de la figure 4) $c^* = 1.03 \times 10^6$ m/s est en bon accord avec les calculs de structure de bande et les mesures de transport.

Effet Hall quantique relativiste

Le caractère inhabituel des niveaux de Landau du graphène se traduit aussi par un effet Hall quantique surprenant. Celui-ci a été mesuré dès 2005 dans les groupes de Geim et de Kim. Par rapport à l'effet Hall quantique usuel (voir encadré 2), le cas du graphène présente trois modifications. Tout d'abord chaque niveau de Landau est deux fois plus dégénéré que dans le cas usuel, comme conséquence de l'existence de deux vallées K et K' . La dégénérescence de chaque niveau de Landau du graphène est donc $4N_\phi$ où N_ϕ est le flux magnétique à travers l'échantillon (voir encadré 2). Deuxièmement, il y a des niveaux de Landau non seulement à énergie positive (dans la bande de conduction) mais aussi à énergie négative (dans la bande de valence). Troisièmement, il y a un niveau de Landau à énergie nulle ($n=0$) qui appartient pour moitié à la bande de valence et pour moitié à la bande de conduction, comme

conséquence de la symétrie entre ces deux bandes. En l'absence de tension de grille, la bande de conduction est vide et la bande de valence est pleine : le niveau de Landau à énergie nulle est donc à moitié rempli, quel que soit le champ magnétique. À tension de grille finie, des électrons supplémentaires sont introduits dans la feuille de graphène. On appelle N leur nombre et, comme dans le cas usuel, on définit un facteur de remplissage ν par $\nu = N/N_\phi$. On voit alors que les niveaux de Landau sont tous soit pleins, soit vides, quand $\nu = \pm 4(n + 1/2)$, où n est un entier positif ou nul. Cette séquence de fluides électroniques incompressibles est très différente de celle observée dans l'effet Hall quantique entier usuel $\nu = 2n$ (voir encadré 2). Pour distinguer ces deux cas, on parle d'effet Hall quantique relativiste pour le graphène. Dans la séquence $\nu = \pm 4(n + 1/2)$, la présence du $1/2$ à côté de l'entier est directement liée à l'existence d'un niveau de Landau à énergie nulle. À cause de ce $1/2$, certains parlent d'effet Hall quantique demi-entier pour le graphène. Une mise en garde s'impose : il ne faut pas le confondre avec un effet Hall quantique dit fractionnaire et fondamentalement lié aux interactions entre électrons. Dans notre description du graphène nous avons délibérément négligé les interactions entre électrons. Comme pour les autres systèmes d'électrons bidimensionnels, un effet Hall quantique fractionnaire est attendu dans le graphène mais n'a pas été observé pour l'instant. Les équipes de Geim et de Kim ont observé des plateaux de résistance de Hall R_H aux valeurs attendues pour le facteur de remplissage $\nu = \pm 4(n + 1/2)$, confirmant ainsi les propriétés particulières des électrons du graphène.

Ces expériences sur l'effet Hall quantique relativiste datent de 2005 et ont marqué le début d'un formidable engouement dans la communauté scientifique pour l'étude du graphène. Plus récemment, de nouveaux paliers d'effet Hall quantique ont été observés à des remplissages inattendus $\nu = 0$, $\nu = \pm 1$ et $\nu = \pm 4$, qui n'appartiennent pas à la séquence $\nu = \pm 4(n + 1/2)$. Ils sont certainement dus aux interactions entre électrons, mais il s'agit là d'une autre histoire... qui n'est pas encore complètement écrite.

POUR EN SAVOIR PLUS

- M. Wilson, *Physics Today*, janvier 2006, 21.
- D. Larousserie, *Sciences et Avenir*, juillet 2007, 73.
- A. Geim, K. Novoselov, *Nature Materials*, 6, 2007, 183.
- M.L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, W.A. de Heer, *Physical Review Letters*, 97, 2006, 266405.
- M.O. Goerbig, R. Moessner, B. Douçot, *Physical Review B*, 74, 2006, 161407.
- J.N. Fuchs, P. Lederer, *Physical Review Letters*, 98, 2007, 016803

Ont également participé à ce travail M.L. Sadowski, G. Martinez, C. Berger, W.A. de Heer.

Nous remercions Pascal Lederer, Gilles Montambaux et Mathilde Lévêque pour une relecture attentive de ce texte.