

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département d'Électronique

N° :...../2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Électronique

SPECIALITE: Microélectronique

Thème

**Etude de contact métal – graphène dans les dispositifs
électroniques à base de graphène**

Présenté Par : Nouicer Yasser

Encadré Par : Dr. Rachid FATES

Harrouche Nouamane

Dr. Riad REMMOUCHE

Date de soutenance: 07/07/2022

Jury de Soutenance

Président : M. Toufik BENKEDIDAH Grade MAA Univ MSB jjjel

Encadreur : M. Rachid FATES Grade MCA Univ MSB jjjel

Co-Encadreur: M. Riad REMMOUCHE Grade MCA Univ MSB jjjel

Examineur 1: M. Hakim HAOUES Grade MCB Univ MSB jjjel

Promotion : 2021 /2022

REMERCIEMENT

*Tout d'abord, nous tenons à remercier le Dieu le tout Puissant
Qui nous a données la force et le courage de mener à bien ce modeste
travail,*

*Au terme du ce modeste travail, nous voudrions exprimer notre
gratitude et notre reconnaissance à toutes les personnes qui de près
ou de loin ont contribué à réalisation, par leurs encouragements ;
leurs aide si précieuses et par leur soutien ;*

Nos vifs remerciements vont à:

*Notre encadreurs **Dr R. FATES** et **Dr R. RAMOUCHE** qui a en
l'amabilité de nous encadrer, avec ses orientation, ses conseils
judicieux, et les encouragements Nous tenons à formuler mes
remerciements les plus sincères à **Dr Toufik BENKDIDEH**, Docteur à
l'Université de Jijel pour avoir accepté de présider ce jury de mémoire et
pour l'honneur que vous lui avez accordé nous de sa présence ainsi que le
Dr. HAOUES Hakim chef du département d'électronique de l'Université
de Jijel pour avoir accepté d'être membre du jury pour vérifier et corriger
notre thèse et nous les remercions également pour leur intérêt pour notre
travail.*

Un grand merci à tous les enseignants du département

d'Electronique.

DÉDICACE

TOUT AU DÉBUT, JE TIENS À REMERCIER LE BON DIEU DE
M'AVOIR DONNÉ DU COURAGE ET DE LA PATIENCE AFIN DE
RÉALISER CE MODESTE TRAVAIL QUE JE DÉDIE :

A MES CHERS PARENTS QUI ONT ÉTÉ TOUJOURS À MES
COTÉS ET M'ONT TOUJOURS SOUTENU TOUT AU LONG DE CES
LONGUES ANNÉES D'ETUDES.

H.NOUAMANE

Dédicace

Je remercie le Dieu tout-puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

Je dédie ce travail à :

Aux personnes les plus chères au monde, mon cher père, tu es dans mon cœur depuis toujours et pour toute la vie, à ma chère mère, ma source de force et d'inspiration car ton rôle dans ma vie est indiscutable, quoi que je dise, et quoi que j'écrive, je ne peux pas t'exprimer tout l'amour et l'affection que j'ai pour toi. Sans ton aide, je n'aurais pas atteint le niveau auquel je suis aujourd'hui. Je suis heureux de vous voir heureux aujourd'hui.

A mes frères Sohaïb et Khalil et à mes petites sœur Isra. Vous êtes une source de joie pour moi. Que la vie ne nous sépare jamais ;

A mon grand-père adoré

Pour toute ma famille.

A tous mes amis pour tous les moments heureux que nous ayons partagés.

Pour tous les étudiants en microélectronique de la classe 2022.

Yasser

Tableau des Symboles

Nom	Description
V_g	La tension de grille
T_n	Coefficient de transmission
DOS	La densité d'états
C	La vitesse de la lumière
h	La constante de Planck
ϕ_m	Le travail de sortie des électrons du métal
ϕ_s	Le travail de sortie des électrons du semi-conducteur
V_0	La tension de diffusion
N_d	La densité de donneurs
Φ_{dep}	La charge de déplétion
Φ_s	La charge de surface
Δv_i	La chute de tension dans l'interface

SLG	Single-layer graphène -Un seul couche-
DLG	Graphène double couche
TLG	Graphène triple couche
MLG	Graphène multicouche
C_Q	La capacité quantique
GFET	Transistors à effet de champ en graphène
TLM	La méthode de ligne de transmission
R_{SH}	La résistance de la feuille de graphène dans la région du canal
R_{SK}	La résistance de la feuille sous le contact métallique
L_T	La longueur de transfert.
d	L'espace entre deux contacts
W	La largeur de canal

LISTE DES FIGURES

Figure. I.1. Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène.

Figure. I.2. Réseau en nid d'abeille du graphène avec la localisation des atomes de carbone du sous réseau A (en rouge) et ceux du sous réseau B (en bleu).

Figure. I.3. Représentation de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est Situé aux points K et K' .

Figure. I.4. État des bandes électroniques pour les matériaux de types métal, isolant et semi-conducteur.

Figure. I.5. Représentation de la surface de fermi et du cône de Dirac notamment où se touchent les bandes électroniques du graphène.

Figure. I.6. Illustration de l'hybridation sp^2 du carbone. (a) La structure électronique comprend une orbitale s et trois orbitales p . (b) L'hybridation sp^2 se compose de 3 orbitales sp^2 et d'une orbitale p perpendiculaire aux trois autres. (c) géométrie spatiale.

Figure. I.7. Illustration de la formation de liaison σ , l'orbitale d'un atome de carbone recouvre axialement avec celui de son voisin. L'axe de symétrie p_x de l'orbitale ne change pas avant et après la formation de la liaison.

Figure. I.8. Illustration de la formation de la liaison π . (A), (B) et (C) entre deux atomes De carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène.

Figure. I.9. Conductivité en fonction de la tension de grille V_g .

Figure. I.10. Différentes méthodes de synthèse du graphène.

Figure. I.11. Processus de synthèse des films de graphène obtenus par croissance CVD et transfert via un support polymère.

Figure. I.12. Présentation schématique de l'exfoliation micromécanique du graphite au Scotch.

Figure. I.13. Vue d'ensemble des applications du graphène.

Figure. II.1. Contact métal semi-conducteur type N avec $\varphi_m > \varphi_s$ à l'équilibre thermodynamique.

Figure. II.2. Contact métal semi-conducteur type N avec $\varphi_m > \varphi_s$ sous polarisation

Figure. II.3. Contact métal semi-conducteur type P avec $\varphi_m < \varphi_s$ à l'équilibre

Figure. II.4. Contact métal semi-conducteur type P avec $\varphi_m < \varphi_s$ et sous polarisation.

Figure. II.5. Diode Schottky à l'équilibre thermodynamique.

Figure. II.6. Variation de la capacité avec la tension.

Figure. II.7. Variation du potentiel (a) en absence et (b) en présence d'états d'interface.

Figure. II.8. (a) Les courbes $I_{2p} - V_{2p}$ des dispositifs Ti/SLG pour les procédés EBM et sputter (b) La résistance du graphène R_g (R_{4p}) entre deux sondes en fonction du courant de force.

Figure. II.9. (a) Le schéma de la mesure de la résistance résiduelle ; (b) Le circuit équivalent pour les FETs en graphène. R_g peut être modulée par la tension de grille arrière ; (c) tracés $R - V_{bg}$ du dispositif Ti-SLG préparé par les procédés EBM et sputter, respectivement.

Figure. II.10. La distribution de ρ_c des dispositifs Ti/SLG, DLG, MLG préparés par les procédés EBM et sputter.

Figure. II.11. La distribution de la ρ_c des dispositifs Ti-SLG préparés par des procédés de pulvérisation à différentes puissances

Figure. II.12. Spectres Raman de 1-3 couches de graphène avec et sans dépôt de Ti (~9 nm) par (a) EBM ; et (b) processus de pulvérisation; (c) L'image optique de l'échantillon Raman. 1, 2, 3 et 4

Figure. II.13. Les spectres Raman de SLG, DLG avant et après le dépôt d'Al par pulvérisation.

Figure. II.14. (a) Schéma du dispositif métal-graphène/ SiO_2 -nC-Si. (b) Le circuit équivalent du dispositif (a). (c) Le C_Q du graphène extrait expérimentalement avec la ligne théorique. (d) Résumé de l'interaction métal-graphène suggérée à partir des mesures de C_Q .

Figure. II.15. Diagrammes de bande d'énergie pour (a) des contacts métal semi-conducteur, (b) métal-métal et (c) métal-graphène

Figure. II.16. La relation entre la DOS et l'énergie "juste" à l'interface métal-graphène (a) avant le contact, et pour (b) la physisorption et (c) chimisorption après le contact.

Figure. II.17. Relation entre le travail d'extraction pour divers métaux et la polarité de dopage dans le graphène.

Figure. III.1. Structures TLM (a) traditionnelle et (b) modifiée. (c) Structure traditionnelle de test à quatre bornes et (d) la structure de test à quatre bornes des dispositifs en graphène.

Figure. III.2. Schéma du flux de courant dans le contact métal-graphène.

Figure. III.3. Résultats des simulations TLM pour une largeur de ruban de graphène de (a) $W = 7 \mu\text{m}$ (TLM1) et (b) $W=12\mu\text{m}$ (TLM2).

Figure. III.4. Résultats des simulations de V_{Kelvin} correspondant à (a) TLM1 et (b) TLM2.

Figure. III.5. Résultats des simulations des structures TLM pour une largeur de ruban de graphène de (a) $W = 2 \mu\text{m}$ et (b) $W = 5\mu\text{m}$.

Figure. III.6. Image MEB d'une structure TLM réalisé en salle blanche à l'UCL.

Figure. III.7. Résultats des essais Kelvin correspondant aux structures (a) TLM1 et (b) TLM2.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau. I.1. Comparaison des mobilités de différents semi-conducteurs.

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etat de l'art du Graphène	
1. Introduction	3
2. Notion de graphène	3
3. Structure cristallographique	4
4. Propriétés du graphène.....	6
4.1. Propriétés électroniques.....	6
4.1.1. Hybridation sp^2	8
4.1.2. Liaison σ	9
4.1.3. Liaison π	10
4.1.4. Mobilité et vitesse de saturation	11
4.1.5. Transport dans le graphène intrinsèque.....	12
4.1.6. Transport à haute densité de porteurs.....	12
4.1.7. Transport à faible densité de porteurs	13
4.1.8. Densité d'états.....	13
4.2. Propriétés optiques du graphène	14
4.3. Résistance mécanique du graphène	14
4.4. Conductivité thermique	14
5. Techniques de préparation du graphène	15
5.1. Technique « Bottom-Up »	15
5.2. Techniques « Top-Down »	16
6. Applications du graphène	17
7. Conclusion	19
Chapitre II : Rôle de contact Métal- Graphène	
1. Introduction.....	20
2 Contact métal-semiconducteur : Diode Schottky	20
2.1. Contact métal semi-conducteur type N	20
2.1.1. Cas à l'équilibre.....	21
2.1.2. Cas hors équilibre.....	21
2.2. Contact métal semi-conducteur type P	22
2.2.1. Cas à l'équilibre.....	22

2.2.2. Cas hors équilibre.....	23
2.3. Zone de charge d'espace	24
2.3.1. Champ et potentiel électrique	24
2.3.2. Capacité.....	26
2.4 Caractéristiques courant-tension.....	28
3. Étude du contact métal-graphène	28
3.1. Impact de la préparation du métal	28
3.2. Interactions métal-graphène.....	36
3.3. Diagrammes de bandes d'énergie.....	38
4. Conclusion	41
Chapitre III : Modélisation du contact Métal- Graphène	
1. Introduction.....	42
2. Présentation du modèle.....	44
3. Résultat et Discussions	46
3.1 Vérification de modèle	46
3.2. Nos Résultats	48
4. Conclusion	50
Conclusion Générale	52
Résumé	54

Introduction Générale

L'industrie de la microélectronique recherche toujours à répondre aux besoins de marché, qui demande des composants de plus en plus performants, en termes de vitesse, d'économie d'énergie, etc. L'un des éléments clés pour réaliser cette innovation est de pouvoir fabriquer des transistors qui répondent à ces besoins. Dans le secteur de la microélectronique, environ 95% des composants électronique sont basés sur le silicium. L'évolution de la technologie est basée sur la loi de Moore, en se basant sur des lois d'échelle, les dimensions des composants sont sans cesse réduites pour améliorer les performances. Il est évident qu'on ne peut pas miniaturiser des composants à l'infini. Pour franchir cette limite, des études explorent de nouvelles architectures de composants, de nouveaux concepts ou mode de fonctionnement, de nouveaux matériaux, etc. Parmi les matériaux potentiels, les perspectives s'ouvrent sur l'électronique du carbone.

Le graphène est le point de départ de tous les calculs sur le graphite, les nanotubes de carbone et les fullerènes, ce matériau est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone repartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il était présumé ne pas exister à l'état libre, car selon le point de vue commun, les cristaux de deux dimensions ne peuvent pas exister. En 2004 la découverte de graphène à l'état libre par les chercheurs A.GEIM et K.NOVOSELOV, a déclenché immédiatement de nombreuses recherches, les propriétés électriques de ce nouveau matériau en font un candidat potentiel pour les applications électroniques, tels que des transistors à effet de champ (FET). Par rapport aux autres matériaux, le graphène a toutes les propriétés fantastiques, et il présente l'avantage d'être sous forme de plan donc plus facilement intégrable.

La théorie de base utilisée dans ce travail est le modèle de Wang qui permet d'étudier les propriétés du contact métal-graphène et d'améliorer les performances du contact pour les transistors à effet de champ, qui donne un bon résultat pour une grande variété de systèmes électroniques.

La structure de ce mémoire s'articule comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art du graphène et sa description de manière générale, nous verrons donc la définition du graphène et sa structure cristallographique, les propriétés électroniques et optiques qui font de ce matériau un matériau remarquable pour de multiples applications. Ceci dans le but de mieux comprendre l'origine et l'intérêt d'utilisation de graphène dans les transistors.

Le deuxième chapitre donne, le rôle de contact métal-graphène et les supports théoriques nécessaires à la compréhension du fonctionnement de la structure métal semi-conducteur (diode Schottky) et l'étude du contact métal-graphène, ce que nous explique l'effet de l'impact du contact métal-graphène en plus de l'interaction métal-graphène et nous terminerons en mentionnant les propriétés de la résistivité du contact métal-graphène.

Dans le troisième chapitre, nous allons présenter le modèle complet qui représente une méthode de mesure TLM plus fiable pour extraire la résistance de contact métal- graphène permettant de simuler les caractéristiques électriques d'un transistor (FET) à base de graphène.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et les références bibliographiques.

Chapitre I : Etat de l'art du Graphène

1. Introduction

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropes) du carbone comme le graphite de nos mines de crayon, les fullerènes et les nanotubes de carbone qui ont été découverts respectivement en 1985 et 1991. Ces formes allotropiques sont obtenues en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même.

Konstantin Novoselov et Andrei Geim ont réussi, en 2004, à synthétiser et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010.

Le graphène s'est avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées.

2. Notion de graphène

Le graphène est généralement défini comme une couche unique isolée d'hexagones de carbone constitués de liaisons C-C hybridées sp^2 [1] dans un réseau en nid d'abeille. Depuis qu'il a été isolé pour la première fois en 2004 par clivage micromécanique de flocons de graphite volumineux, le graphène a été largement étudié en raison de ses propriétés électriques, physiques et chimiques uniques et attrayantes. Le graphène est un matériau sans lacune énergétique, dans lequel les bandes de conduction et de valence se rejoignent au point de Dirac. Sa relation de dispersion électronique linéaire se traduit par une masse de porteurs effective nulle et une vitesse de Fermi élevée.

Ce matériau présente donc une extraordinaire mobilité des porteurs qui s'élève à plus de 200000 cm^2/Vs [2], en conséquence de quoi, il est considéré comme un matériau potentiel pour les applications des transistors à effet de champ (FET). En outre, le graphène a été adopté par diverses applications pratiques, telles que les dispositifs à haute fréquence, les capteurs de gaz [3,4], l'électronique flexible [5,6] et la photonique [7,8]. Cependant malgré la grande mobilité du graphène, la résistance de contact entre le graphène et les électrodes métalliques est cruciale

pour obtenir de hautes performances du graphène [9,10], en particulier la grande mobilité actuelle. Il a été rapporté que le contrôle des propriétés de contact est plus important que la mobilité intrinsèque des canaux, sinon la haute mobilité du graphène est considérablement impactée. [9]

3. Structure cristallographique

Le graphène d'un point de vue théorique est un système électronique bidimensionnel parfait. Il existe deux types d'atome carbone, type A et type B. Les atomes de carbone peuvent être classés en deux formes selon la position des trois atomes de carbone voisins. Comme le montre les figures I.1 et figures I.2.

Dans le graphite, chaque atome de carbone est lié à trois atomes de carbone par des liaisons covalentes, comme le montre la figure I.1, et où a est la distance entre deux atomes de carbone voisins de valeur approximative de 1.42 \AA . Par ailleurs, la distance entre les plans atomiques, composés essentiellement de liaisons de type Van Der Waals, est de 3.35 \AA .

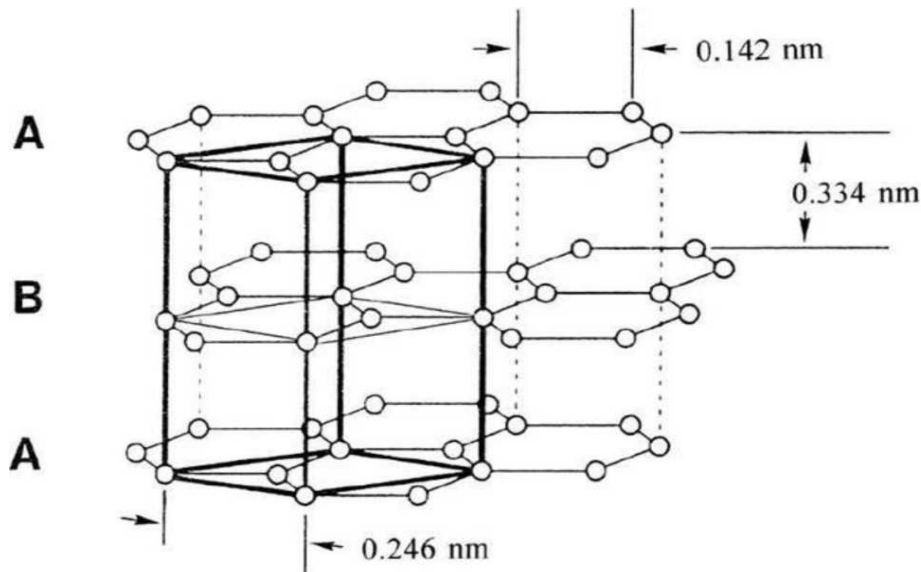


Figure. I.1. Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène. [11]

Le réseau de Bravais du graphène est hexagonal avec un motif contenant deux atomes A et B dans la maille élémentaire, on définit les deux vecteurs unitaires comme suit :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \sqrt{3} \hat{x} \quad (\text{I.1})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} \sqrt{3} \hat{y} \quad (\text{I.2})$$

Les paramètres de maille a_1 et a_2 sont définis par :

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a = 1.42A^\circ \quad (\text{I.3})$$

où a est la longueur de la liaison entre deux atomes de carbone, les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis comme suit :

$$a_1 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right) \quad (\text{I.4})$$

$$a_2 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right) \quad (\text{I.5})$$

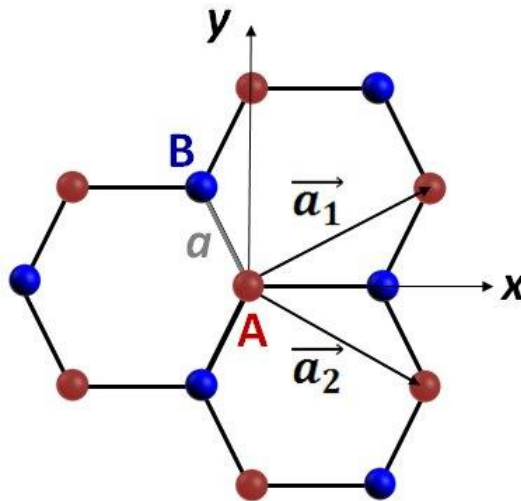


Figure. I.2. Réseau en nid d'abeille du graphène avec la localisation des atomes de carbone du sous réseau A (en rouge) et ceux du sous réseau B (en bleu). [12]

Dans l'espace réciproque, les vecteurs de base b_1 et b_2 sont écrit comme suit :

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{3a^2}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{I.6})$$

$$b_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{I.7})$$

La présence de deux atomes dans la maille élémentaire, entraîne l'existence de deux points non équivalent k et k' .

Ils sont situés aux extrémités de la zone de Brillouin, comme le montre la figure I.3 et leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont :

$$k = \left(\frac{2\pi}{3a^2}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{I.8})$$

$$k' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (\text{I.9})$$

Ces points ont une grande importance dans l'étude des propriétés électroniques du graphène. Le transport électronique est régi par les porteurs de charge dont l'énergie avoisine l'énergie de Fermi. [13]

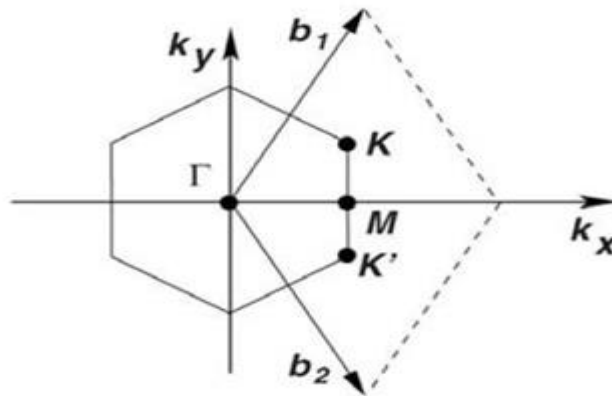


Figure. I.3. Représentation de la première zone de Brillouin dont le cône de Dirac est Situé aux points K et K' . [13]

4. Propriétés du graphène

Le graphène présente des propriétés inhabituelles, le plus important est que ces propriétés viennent répondre à un certain nombre de défauts présents dans les autres matériaux, comme les nanotubes, le graphite [1]. Dans cette section, on définit quelque propriété du graphène :

4.1. Propriétés électroniques

Les matériaux sont souvent décrits comme étant des conducteurs, isolants ou semi-conducteurs. Ils se différencient par l'aspect de leurs bandes de valence et de conduction.

La bande de valence possède les électrons qui aident à la stabilité du matériau en termes de voisinage atomique localisé. Par contre les électrons de la bande de conduction participent intrinsèquement à la conduction électrique au sein du matériau. Ces deux bandes sont séparées

par un écart 'gap' qui correspond à une zone interdite aux électrons. Les conducteurs possèdent une bande de valence pleine chevauche la bande de conduction partiellement remplie, comme le montre la figure I.4, par contre les isolants et les semi-conducteurs possèdent une largeur interdite que les électrons doivent franchir.

Dans le cas des semi-conducteurs la largeur de la bande interdite est inférieure ou égale à 1 eV, une augmentation de la température permet de faire passer les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant ainsi un espace vide nommé trou.

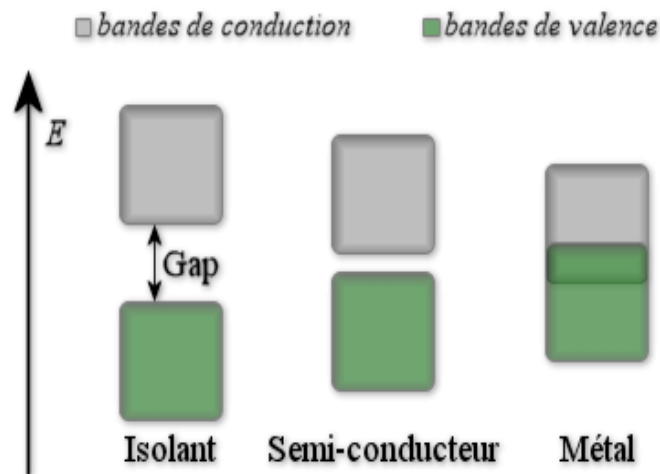


Figure. I.4. État des bandes électroniques pour les matériaux de types métal, isolant et semi-conducteur.

Le graphène est considéré comme étant un matériau 2D de type semi-conducteur. Contrairement aux autres semi-conducteurs, il ne possède aucune bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction (bande interdite nulle). Les deux bandes sont représentées par des cônes appelés les cônes de Dirac, ou ils se rejoignent en un point précis, nommé point de Dirac. Il est possible de modéliser la surface de Fermi comme le montre la figure I.5 afin de pouvoir observer ce phénomène.

Cette surface de Fermi est l'énergie frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans le cas du graphène, la surface de Fermi est constituée de six cônes doubles dont les intersections se nomment point de Dirac. Cette structure particulière au graphène, implique que le mouvement des électrons sur sa surface se fait d'une toute autre manière, les électrons ne sont plus représentés de manière individuelle mais plutôt comme étant un groupe d'électrons communément appelé Fermion de Dirac interagissant ensemble. De ce fait, ces particules peuvent voyager sur la surface 2D du graphène de manière balistique à une vitesse relativiste. Ainsi, la mobilité des électrons peut atteindre une valeur de 15 000 $\text{Cm}^2/\text{V.s}$.

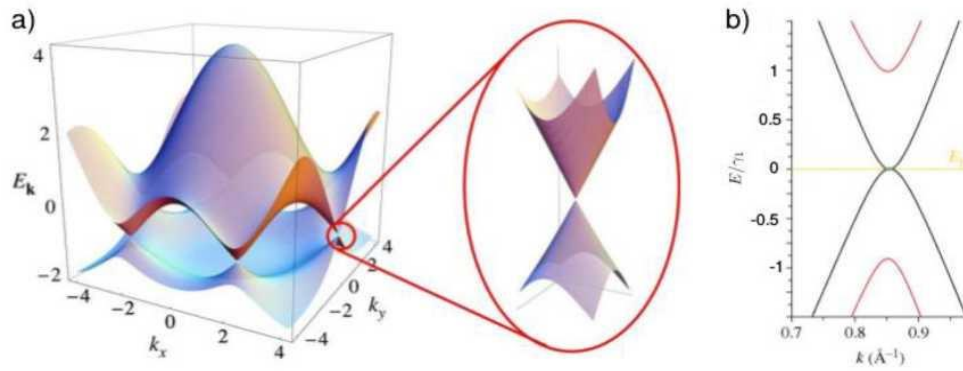


Figure. I.5. Représentation de la surface de Fermi et du cône de Dirac notamment où se touchent les bandes électroniques du graphène. [19]

4.1.1. Hybridation sp^2

L'hybridation sp^2 des atomes de carbone est responsable des liaisons σ entre les atomes de plan pour assurer la cohésion de la feuille de graphène. Pourtant le théorème de Mermin-Wagner assure qu'aucune structure à deux dimensions n'est stable. Le graphène assure sa stabilité par formation des ondulations moyennes de 1/2 nanomètre de haut par 5 nanomètres de longueur.

Le quatrième électron de valence se trouve dans l'orbitale p_z et fait un angle de 90° avec le plan du graphène. Il existe un recouvrement des orbitales p_z qui forment une liaison π plus faible que les liaisons σ

C'est cette liaison qui est à l'origine de la cohésion entre les différentes feuilles de graphène constituant le graphite. Cette liaison est également à l'origine des bandes de conduction qui sont responsables de la conductivité électronique du graphène. [14]

Chaque atome de carbone possède six électrons, ces électrons occupent les orbitales $1s$, $2s$ et $2p$. Les deux électrons $1s^2$ sont fortement liés au noyau et les autres électrons sont des électrons de valence. Les électrons de valence interviennent dans les liaisons chimiques et jouent un rôle très important d'une part dans les propriétés chimiques du matériau et d'autre part dans ses propriétés électriques. Un électron de l'orbitale $2s$ et les deux électrons de l'orbitale $2p$ forment l'hybridation sp^2 responsable pour des liaisons sur le plan. [13]

Dans le graphène chaque atome de carbone a adopté la configuration sp^2 . Nous nous plaçons dans l'approximation du « cœur gelé » qui suppose que les électrons du cœur du carbone ($1s$) qui ne servent pas aux liaisons, ne sont pas perturbés ; l'hybridation ne concerne donc que les électrons $2s$ et $2p$. L'orbitale s est hybridée avec deux orbitales p ; p_x et p_y ; donnant trois orbitales trigonale, tandis que l'orbitale p_z reste intacte. Ainsi pour chaque atome, trois électrons

servent aux liaisons sigma et un électron se trouve dans l'orbitale pz. La configuration électronique globale de chaque atome de carbone est illustrée sur la figure I.6.

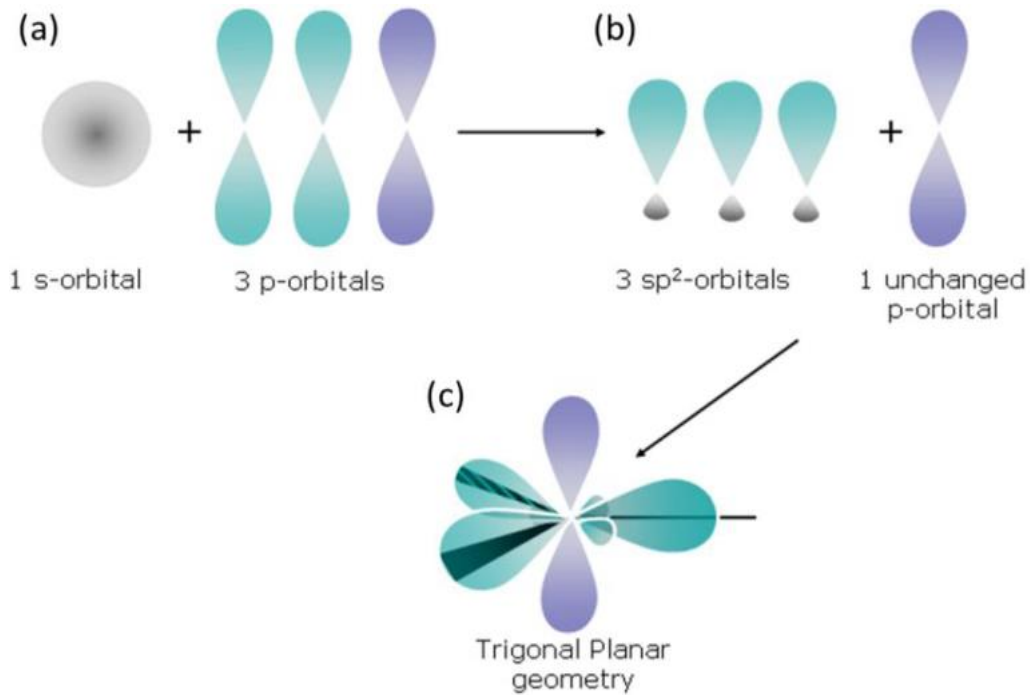


Figure. I.6. Illustration de l'hybridation sp² du carbone. (a) La structure électronique comprend une orbitale s et trois orbitales p. (b) L'hybridation sp² se compose de 3 orbitales sp² et d'une orbitale p perpendiculaire aux trois autres. (c) géométrie spatiale. [16]

Cette hybridation permet la formation de plans où les atomes de carbone sont disposés en « nid d'abeille » un tel plan isolé est le graphène et l'empilement de ces plans suivant la structure hexagonale compacte constitue le graphite.

4.1.2. Liaison σ

Une combinaison linéaire des trois orbitales de valence 2s, 2p_x et 2p_y va donner trois orbitales hybrides notées sp² pointant dans les trois directions du triangle équilatéral. Ces trois orbitales hybrides forment les trois liaisons σ , et elles sont également fortes ce qui donne et assure une bonne stabilité mécanique du graphène, comme le montre la figure I.7. La liaison formée par le recouvrement axial d'orbitale est très énergétique (> 348kJ/mol). De ce fait, il est très difficile de la dissocier, ce qui implique que le graphène est chimiquement inerte. [13]

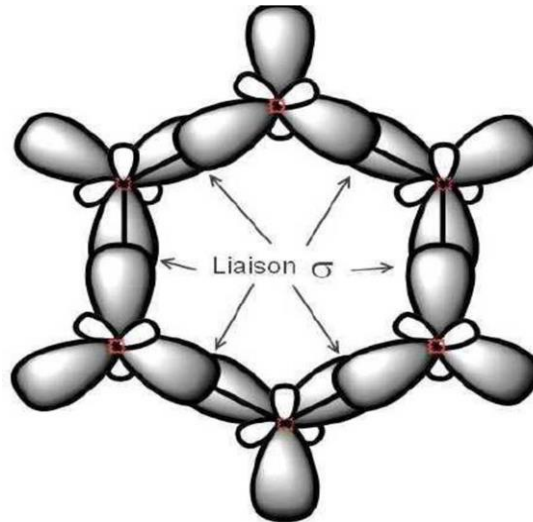


Figure. I.7. Illustration de la formation de liaison σ , l'orbitale d'un atome de carbone recouvre axialement avec celui de son voisin. L'axe de symétrie p_x de l'orbitale ne change pas avant et après la formation de la liaison. [13]

4.1.3. Liaison π

L'orbitale $2p_z$ assure la formation de la liaison π supplémentaire. Cette orbitale π est perpendiculaire aux plans des trois orbitales sp^2 , comme le montre la figure I.8, et elle est responsable de la conduction électrique dans le plan est des liaisons très faibles. Pour chaque atome de carbone présent dans la feuille de graphène il y a un électron libre impliqué dans la conduction. [13]

Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique (250 kJ/mol). De ce fait, elle est très facile à casser, c'est grâce à ce phénomène que les électrons de cette orbitale sont quasiment libres à se déplacer. Alors le graphène est un matériau de type gaz d'électron 2D naturel, qui rend la possibilité de fabriquer des transistors fonctionnant à haute fréquence. [13]

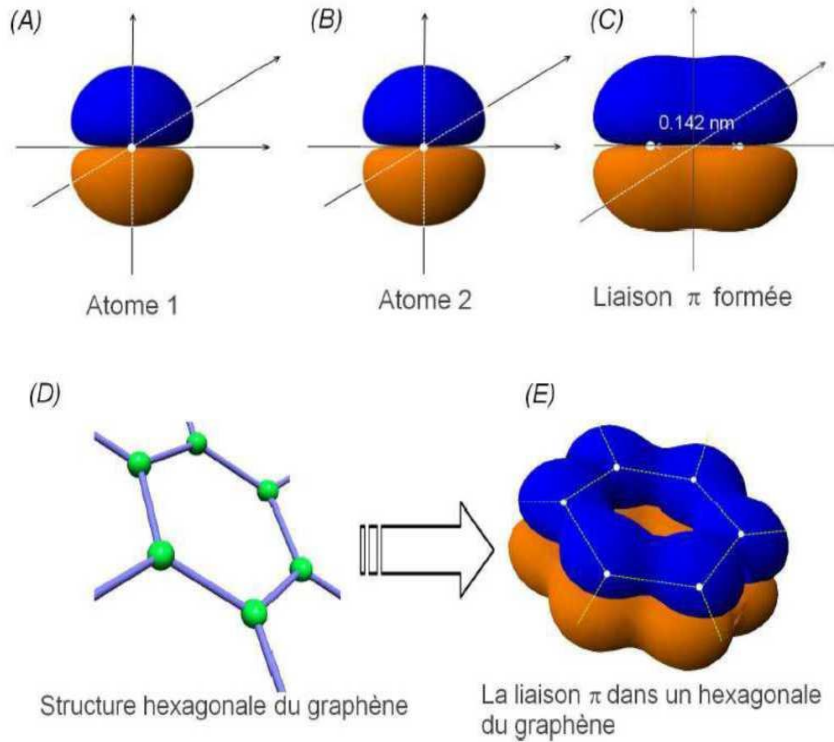


Figure. I.8. Illustration de la formation de la liaison π . (A), (B) et (C) entre deux atomes De carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène. [13]

4.1.4. Mobilité et vitesse de saturation

La mobilité détermine la vitesse de déplacement des porteurs dans un matériau, le graphène étant considéré comme un semi-conducteur à bande interdite nulle. En appliquant une tension de grille (V_g), il est possible de moduler le nombre de porteurs dans le graphène mais également de changer le type de porteurs. Dans la théorie, les porteurs dans le graphène ont une mobilité électronique intrinsèque exceptionnelle, c'est pourquoi le graphène semble être un candidat intéressant pour les futurs transistors. D'après le tableau récapitulatif ci-dessous, le graphène a une bien meilleure mobilité que le silicium et le germanium, matériaux les plus utilisés en microélectronique

Matériau	Mobilité en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$
Silicium	1450
Germanium	3800
InSb	77000
GaAlAs/GaAs hétérojonction	100000
Graphène suspendu	200000

Tableau. I.1. Comparaison des mobilités de différents semi-conducteurs.

4.1.5. Transport dans le graphène intrinsèque

Le graphène "Pur" est un réseau hexagonal d'atomes de carbone, au sein duquel la relation de dispersion est linéaire. Dans le cas non dopé et sans l'application d'un potentiel de grille, la bande de conduction totalement vide et la bande de valence pleine sont en contact au point de Dirac. Le graphène intrinsèque ne possède donc pas de porteur libre. Pour un semi-conducteur ou un semi-métal usuel, la conductance est nulle quand la densité de porteurs devient nulle. Ceci étant dit, pourtant dans le cas des porteurs de Dirac présents dans le graphène la conductance n'est pas nulle.

Si l'on considère un échantillon de graphène sans désordre de longueur L et de largeur W , relié à deux contacts constitués de graphène dopé au potentiel V , des études théoriques montrent qu'en résolvant l'équation de Dirac la transmission au point de neutralité de charge prend la valeur :

$$T_n = \frac{1}{\left(\cosh 2 \left[\pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{L}{W} \right] \right)} \quad (\text{I.10})$$

Ce coefficient de transmission non nul est dû à l'effet tunnel des ondes évanescentes. Ce résultat contraste avec les électrons non relativistes pour lesquels la probabilité de transmission pour une bande n donnée est inversement proportionnelle à la hauteur de la barrière de potentiel $T_n \approx 1/V$.

4.1.6. Transport à haute densité de porteurs

Lorsque la densité de porteurs de charge est très supérieure à la densité d'impuretés présentes dans le système ($n \gg n_i$ avec n_i la densité d'impuretés dans le système), il a été démontré, suivant l'hypothèse d'un système homogène, que l'approche semi classique de Boltzmann peut être appliquée. Cette approche donne la conductivité en fonction du temps de diffusion τ :

$$\sigma = \frac{e^2}{2} \int \left(- \frac{\partial f}{\partial E} \right) D_o S(E) v_F^2 T(E) dE \quad (\text{I.11})$$

Où $D_o S(E)$ est la densité d'états, et $f(E)$ est la fonction de Fermi Dirac.

4.1.7. Transport à faible densité de porteurs

Quand la densité de porteurs diminue, l'écrantage devient plus faible et la présence d'impuretés chargées induit une modification du potentiel électrostatique local. Près du point de neutralité de charge, la densité de porteurs induite par l'application d'une tension de grille atteint une valeur minimale, comme le montre la figure I.9.

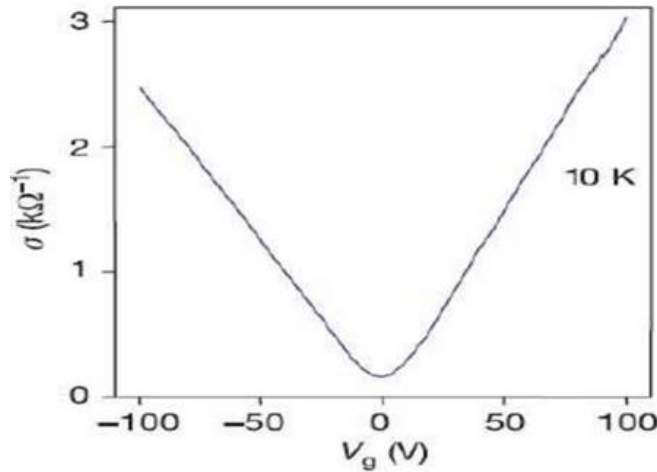


Figure. I.9. Conductivité en fonction de la tension de grille V_g .

4.1.8 Densité d'états

En physique de la matière condensée, la densité d'états (DOS) d'un système peut s'avérer très instructive. Par contre, les calculs DFT sur des systèmes finis ne permettent pas de connaître directement la DOS. En effet, on ne peut parler de structure de bande, mais uniquement de niveaux d'énergie discrets. Pour représenter cette structure électronique sous la forme d'une densité d'états :

$$DOS(E) = \sum_i \delta(E - e_i^{KS}) G(E - e_i^{KS}) \quad (\text{I.12})$$

$$G(E - e_i^{KS}) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma} e^{\left(-2 \frac{(E - e_i^{KS})^2}{\sigma^2}\right)} + \frac{2\sigma}{\pi(\sigma^2 + 4(E - e_i^{KS})^2)} \quad (\text{I.13})$$

4.2. Propriétés optiques du graphène

Une monocouche de graphène possède, expérimentalement une transmittance de 97.7% dans le domaine visible, soit une opacité de 2.3%. Théoriquement, la transmittance optique T est totalement en accord avec le résultat expérimental, elle est définie par l'équation suivante :

$$T = \left(1 + \frac{1}{2\pi\alpha}\right)^{-2} = 97.7\% \quad (\text{I.14})$$

Où α est la constante de structure fine, $a = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137}$, e est la charge électronique, C la vitesse de la lumière et h la constante de Planck. [18]

Les propriétés optiques du graphène sont plus fascinantes que les propriétés électroniques des quelles elles découlent. D'une part, la physique du système fait en sorte que l'absorption de la lumière sur une large gamme d'énergie peut être décrite en termes de constantes fondamentales. Des mesures ont montré que le graphène atténue la lumière visible d'environ 2.3%, c'est une diminution substantielle pour une seule couche atomique de matériau. [13]

4.3. Résistance mécanique du graphène

La première mesure des propriétés mécaniques du graphène a été publiée en 2008. Le graphène a présenté un grand intérêt en raison de ses propriétés ses propriétés mécaniques. Ces dernières découlent des liaisons covalentes qui sont formées entre les atomes de carbone. Les propriétés de résistance mécanique parlent d'une force de rupture de l'ordre de 40 Nm^{-1} , ce qui fait que le graphène possède une excellente stabilité, le rendant un matériau 100 fois plus résistant que l'acier. [13]

En plus de sa résistance mécanique, il a la particularité d'être le matériau le plus élastique avec une élasticité égale à 0.5 (Tpa), donc il peut être plié puis déplié. [13]

4.4. Conductivité thermique

Le graphène est connu comme un cristal bidimensionnel, il est doté d'une conductivité thermique qui dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Récemment, une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieur à celle de cuivre, qui est le meilleur conducteur thermique connu à ce moment. On

peut cependant prévoir que les propriétés thermiques remarquables du graphène permettront de mieux contrôler et mieux optimiser les flux thermiques. [13]

5. Techniques de préparation du graphène

Depuis la découverte du graphène, de nombreuses études ont été menées afin de développer de nouvelles techniques de préparation du graphène et de ses dérivés. Malgré ses propriétés fascinantes, le graphène est difficilement exploitable à cause des problèmes liés à sa préparation. Le défi était de développer une mise en œuvre facile du matériau avec un rendement élevé de production tout en préservant ses caractéristiques intrinsèques.

Conformément à la classification des méthodes de synthèse des nanomatériaux, les techniques de synthèse du graphène peuvent être classifiées en deux catégories : une approche ascendante dite « Bottom-Up » ou approche descendante dite « Top-Down », comme le montre la figure I.10.

L'approche « Top-Down » offre une possibilité de production en grande quantité, tandis que la technique « Bottom-Up » permet de produire des films de graphène de très bonne qualité mais en faible quantité.

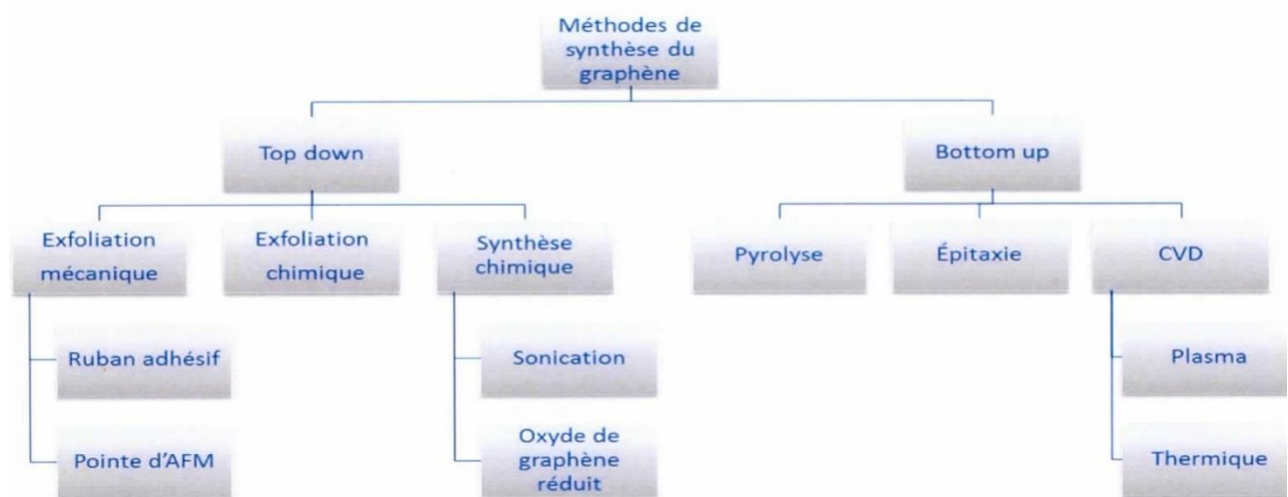


Figure. I.10. Différentes méthodes de synthèse du graphène.

5.1. Technique « Bottom-Up »

Différentes voies existent afin de produire des feuillets de graphène de haute qualité. Parmi celles-ci, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [20], l'épitaxie sur un substrat

de SiC, l'ouverture de nanotube de carbone et autres. Toutefois, la croissance CVD nécessite l'emploi d'un catalyseur métallique (nickel ou cuivre) qu'il faut éliminer par la suite via une étape de transfert vers une autre surface ce qui peut contaminer les films ou provoquer la formation de défauts. Ces inconvénients limitent la préparation du graphène en grande quantité, cependant la technique CVD reste l'une des voies les plus prometteuses pour la production massive de graphène de très bonne qualité. Par ailleurs, la croissance par épitaxie sur un substrat SiC requiert une enceinte sous ultraviolette et un matériau de départ extrêmement cher (Des wafers de SiC isolant). En outre, les films produits par ce procédé sont directement disponibles sur un substrat isolant (SiC), et l'étape de transfert n'est pas nécessaire contrairement à la méthode CVD. Néanmoins le rendement est assez faible et le coût de production est très élevé, notamment en raison du prix des substrats SiC. Ainsi, la préparation de grandes quantités de graphène selon cette technique reste limitée.

En comparaison avec le clivage micromécanique, ces deux techniques sont plus attractives pour la production de graphène pour les études fondamentales et les applications innovantes.

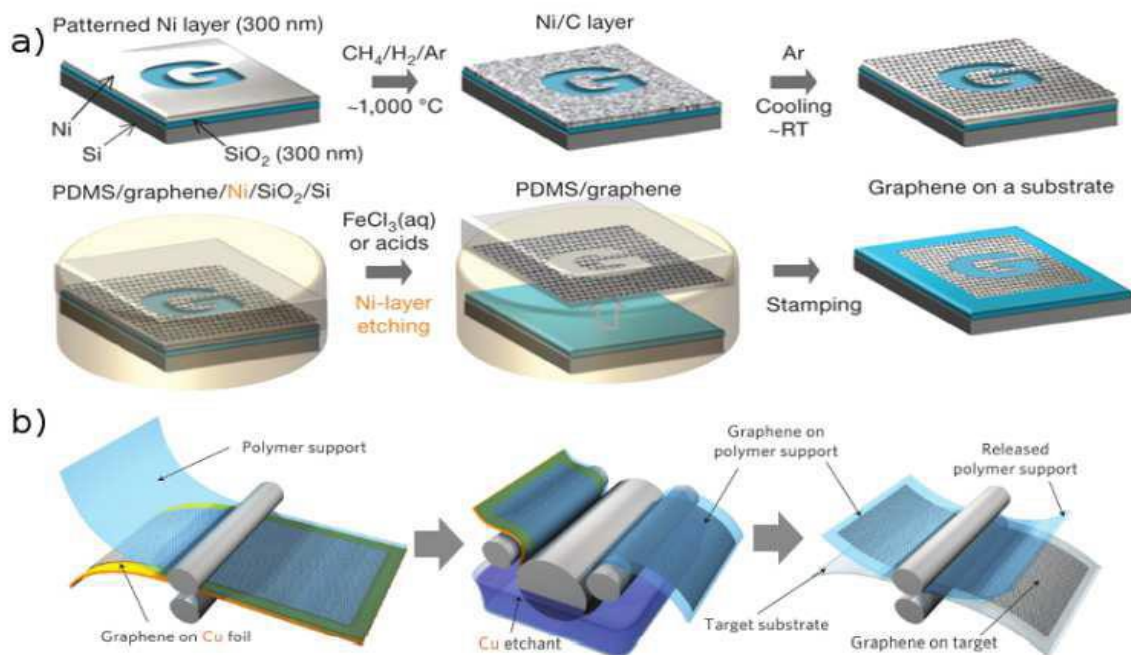


Figure. I.11. Processus de synthèse des films de graphène obtenus par croissance CVD et transfert via un support polymère.

5.2. Techniques « Top-Down »

Plusieurs approches ont été explorées afin de produire des feuillets de graphène. La première à citer est le clivage micromécanique appelé encore « l'exfoliation au scotch » du graphite. Le

graphène obtenu selon cette technique est souvent étiqueté « pristine graphène », puisqu'il est généralement exempté d'impuretés, des défauts et d'irrégularités. Malgré l'efficacité de cette approche dans la synthèse des feuillets de graphène ayant une excellente qualité cristalline, son rendement extrêmement faible limite son utilisation à grande échelle.

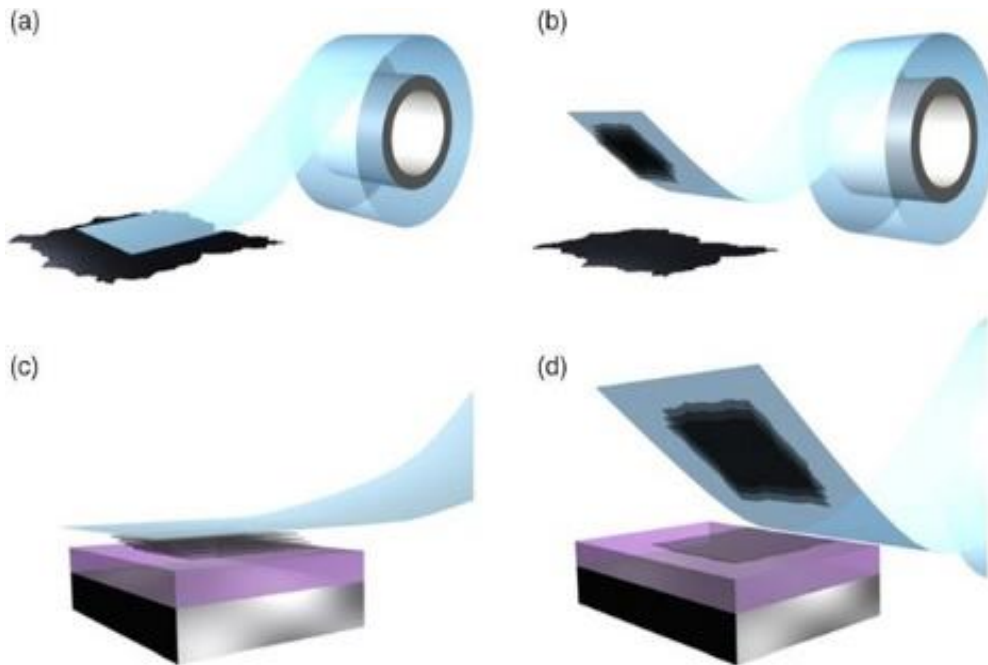


Figure. I.12. Présentation schématique de l'exfoliation micromécanique du graphite au Scotch.

Les nanofeuillets de graphène peuvent être produits via exfoliation directe du graphite en phase liquide « liquide-phase exfoliation ». Généralement, cette technique consiste à affaiblir et détruire les forces de Van der Waals entre les couches de graphite suite à un traitement aux ultrasons dans un solvant approprié. Ce protocole conduit à des feuillets de graphène non modifiés et sans destruction de leur structure. Cependant, le rendement de production reste encore faible.

À l'heure actuelle, les techniques les plus prometteuses pour la synthèse du graphène sont basées sur l'exfoliation puis la réduction de l'oxyde de graphite (OG) (méthode Redox) [21].

6. Les applications du graphène

On peut envisager d'exploiter les propriétés de graphène pour différents types de système ou applications. Le domaine de l'aviation et du satellite reste particulièrement intéressé par ce type de matériau, l'intérêt est aussi croissant pour l'utilisation de graphène dans les dispositifs électromécaniques de taille nanométriques (NEMS). Par ailleurs, les propriétés de conductivité,

de transparence et de souplesse peuvent être utilisées dans les écrans tactiles, les panneaux solaires et les écrans flexibles.

Le domaine d'application se concentre sur une alternative technologique nouvelle comme l'utilisation de graphène sous forme de nano ruban (GNR). Le graphène peut être utilisé comme interconnexions dans les circuits intégrés suite à sa bonne conductivité électronique et sa bonne conductivité thermique. D'ailleurs, en 2010 des chercheurs du laboratoire IBM à New York ont annoncé la fabrication d'un transistor de graphène pouvant fonctionner à 100 GHz, Alors que la performance maximale d'un transistor de silicium de même dimension est d'environ 40 GHz. [13]

Dans le transistor à base de graphène la conduction électrique entre le drain et la source peut être contrôlée, en appliquant une tension sur la grille qui modifie la densité des porteurs mobiles du graphène. [13]

Le graphène, avec la vaste gamme de propriétés électrochimiques uniques et hautement souhaitable qu'il offre, ouvre les portes vers des applications électrochimiques comme des supers condensateurs, des batteries de Lithium ainsi que des circuits informatiques. Outre ses nombreuses propriétés pour l'électronique, les applications du graphène sont pratiquement infinies. La figure I.13 montre quelques applications du graphène dans différents secteurs allant de la conductrice à des capteurs chimiques, des dispositifs émettant de la lumière, les composites, l'énergie, les écrans tactiles et de l'électronique haute fréquence. [13]

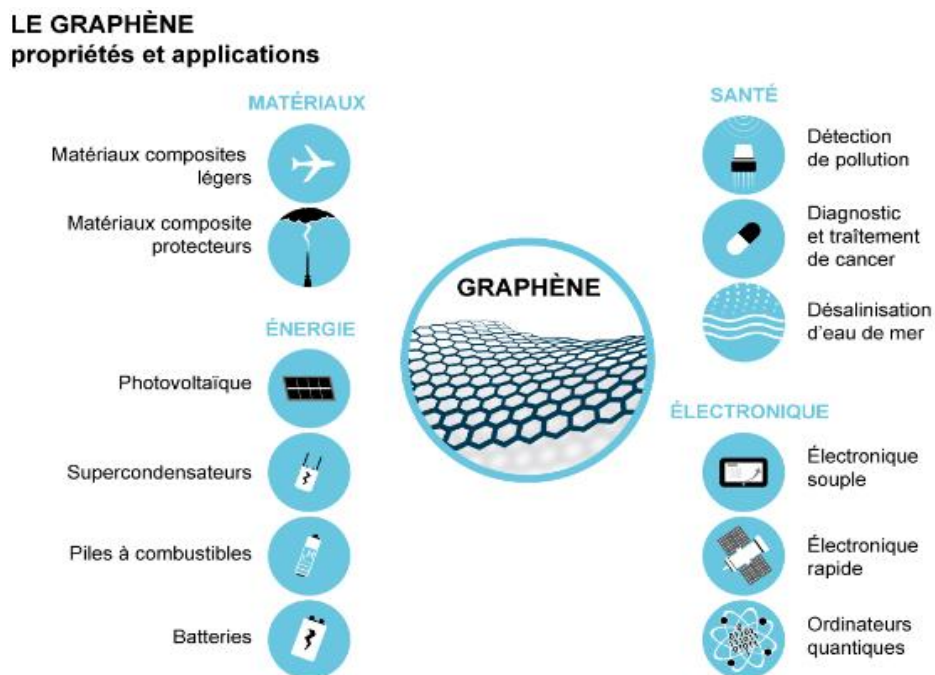


Figure. I .13. Vue d'ensemble des applications du graphène. [15]

7. Conclusion

Ce chapitre constitue une revue bibliographique sur le graphène, ses dimensions nanométriques ainsi que ses propriétés diverses, ouvrent à l'industrie des perspectives d'innovation nombreuses, cette caractéristique fait du graphène le matériau de substitution du silicium le plus calcifier dans le domaine microélectronique

Chapitre II : Le Rôle de contact Métal- Graphène

1. Introduction

Les contacts métal semi-conducteur (M/Sc) sont une partie essentielle de pratiquement tous les dispositifs électroniques et optoélectroniques à semi-conducteurs. L'une des propriétés les plus importantes d'une interface métal semi-conducteur est sa hauteur de barrière Schottky. La hauteur de la barrière Schottky contrôle le transport électronique à travers l'interface métal semi-conducteur, elle est donc d'une importance vitale pour le bon fonctionnement de tout dispositif semi-conducteur.

Dans ce chapitre, le comportement électrique (théorique) du contact métal semi-conducteur sera discuté, en se concentrant sur le comportement courant-tension (IV).

2. Contact métal semi-conducteur : Diode Schottky

La structure métal semi-conducteur est le dispositif unipolaire qui est à la base d'un grand nombre de structures électroniques.

Un dispositif unipolaire signifie qu'un seul type de porteurs (électrons ou trous) participe de façon importante à la conduction du courant et détermine les conditions de fonctionnement du dispositif. Souvent l'application d'une tension sur une structure métal semi-conducteur produit une caractéristique courant-tension (I-V) non symétrique, la structure se comporte comme un redresseur: c'est une diode Schottky. [56]

2.1. Contact métal semi-conducteur type N

Dans le cas d'un métal initialement placé suffisamment loin d'un matériau semi-conducteur dopé N. On appelle $e\varphi_m$ l'énergie nécessaire pour arracher un électron du métal, du haut du niveau défini par la distribution de Fermi, pour le placer dans le vide sans énergie cinétique.

On appelle de même $e\varphi_s$ l'énergie nécessaire pour arracher un électron, du niveau de Fermi, à l'influence de son atome dans le semi-conducteur et on appelle $e\chi$ l'énergie nécessaire pour arracher un électron du semi-conducteur, du bas de la bande de conduction à l'influence de son atome de semi-conducteur. Si l'on représente le niveau d'énergie pour l'électron on va considérer deux cas :

2.1.1. Cas où $\varphi_m > \varphi_s$ à l'équilibre

Le travail de sortie des électrons du métal est supérieur à celui du semi-conducteur. Pour égaliser les niveaux de Fermi lors de la mise en contact des deux éléments, il faut baisser le niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport à celui du métal. Des électrons quittent le semi-conducteur pour le métal. Si le semi-conducteur est dopé N, une zone de charge d'espace se crée dans le semi-conducteur avec des ions fixes positifs et la bande de conduction s'éloigne du niveau de Fermi dans cette zone puis qu'il y a moins de porteurs. La courbure des bandes est alors orientée vers le haut. Dans le métal, il y a une accumulation d'électrons à l'interface. Les densités d'état dans le métal de l'ordre de 10^{22} cm^{-3} alors que les densités de donneurs sont de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} dans le semi-conducteur, Les charges occupent donc davantage d'espace dans le semi-conducteur, alors qu'elles sont bien concentrées en surface dans le métal, comme le montre la figure II.1.

A ces deux zones chargées, on va pouvoir associer une tension de diffusion V_0 qui va équilibrer les forces de diffusion et conduire à un état d'équilibre. Le niveau de Fermi s'éloigne de la bande de conduction au voisinage de la jonction, ce qui indique un déficit en électrons dans cette zone par rapport au reste du semi-conducteur [1].

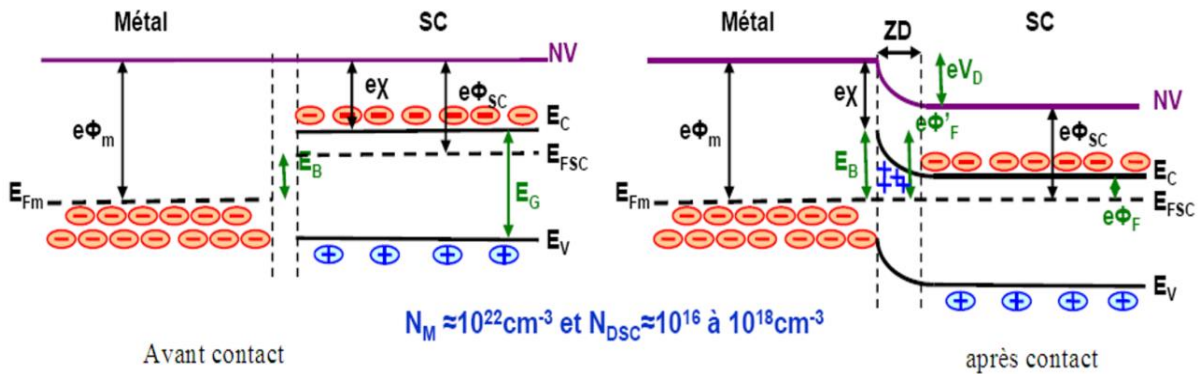


Figure. II.1. Contact métal semi-conducteur type N avec $\varphi_m > \varphi_s$ à l'équilibre thermodynamique [2].

2.1.2. Cas où $\phi_m > \phi_s$ hors équilibre

Si l'on polarise positivement le métal par rapport au semi-conducteur avec une tension V , on va décaler le niveau des bandes d'énergie du semi-conducteur vers le haut d'une quantité E_v . La courbure dans le semi-conducteur, à la jonction va s'atténuer.

La barrière énergétique du semi-conducteur vers le métal diminue, alors qu'elle reste inchangée en sens inverse, comme le montre la figure II.2. Des électrons du semi-conducteur vont diffuser

plus facilement vers le métal. Un courant positif apparaît orienté du métal vers le semi-conducteur. C'est une configuration de diode polarisée en direct, Quand V sera égal à V_0 , on se retrouve dans le régime de bandes plates.

Si on polarise positivement le semi-conducteur par rapport au métal de V , on va décaler le niveau des bandes d'énergie du semi-conducteur vers le bas de E_V . On augmente la barrière qui s'oppose à la diffusion des électrons vers le métal, c'est une configuration de diode polarisée en inverse.

Finalement, quand $\phi_m > \phi_s$, avec un semi-conducteur dopé N, la structure a le comportement d'une diode appelée diode Schottky. [1]

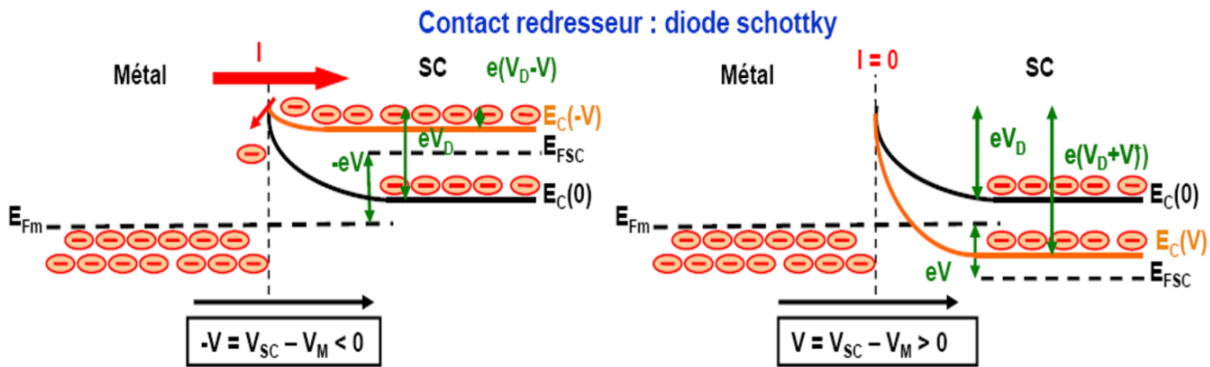


Figure. II.2. Contact métal semi-conducteur type N avec $\phi_m > \phi_s$ sous polarisation [2].

2.2. Contact métal semi-conducteur type P

2.2.1. Cas où $\phi_m < \phi_s$ à l'équilibre

Quand $\phi_m < \phi_s$, on constate que la jonction a un comportement de diode Schottky. Avant le contact le diagramme énergétique est représenté sur la figure II.3. Lorsque les deux matériaux sont mis au contact, le travail de sortie du métal étant inférieur à celui du semi-conducteur, les électrons sortent du métal pour entrer dans le semi-conducteur.

Le système évolue jusqu'à alignement des niveaux de Fermi. Le diagramme énergétique est différent suivant le type de semi-conducteur.

ZD : régime de déplétion (absence de charges libres, présence d'ions < 0 à l'interface dans le SC)

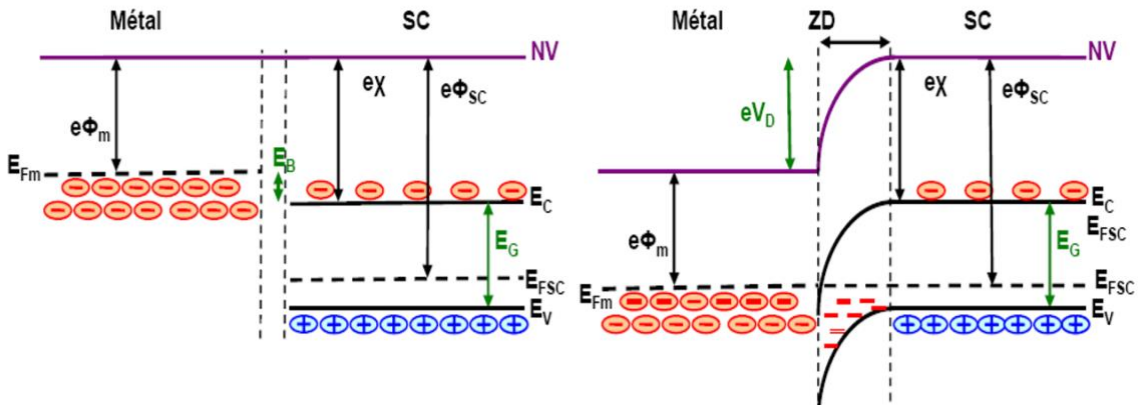


Figure. II.3. Contact métal semi-conducteur type P avec $\varphi_m < \varphi_s$ à l'équilibre [2].

2.2.2. Cas où $\varphi_m < \varphi_s$ hors équilibre

Les électrons passent du métal au semi-conducteur. Il apparaît un déficit d'électrons à la surface du métal. Dans le semi-conducteur, les électrons qui viennent du métal se recombinent avec les trous créant une zone de déplétion due à la présence des ions N_a^- qui ne sont plus compensés par les trous. Il apparaît ainsi une zone de charge d'espace étalée dans le semi-conducteur, le système évolue jusqu'au moment où le champ et la tension de diffusion résultants arrêtent la diffusion des électrons, comme le montre la figure II.4.

La hauteur de la barrière d'interface, que voient les trous pour passer du semi-conducteur au métal, est alors donnée par : [3]

$$E_b = E_g + e\chi - e\varphi_m \quad (II.1)$$

Contact redresseur : diode schottky

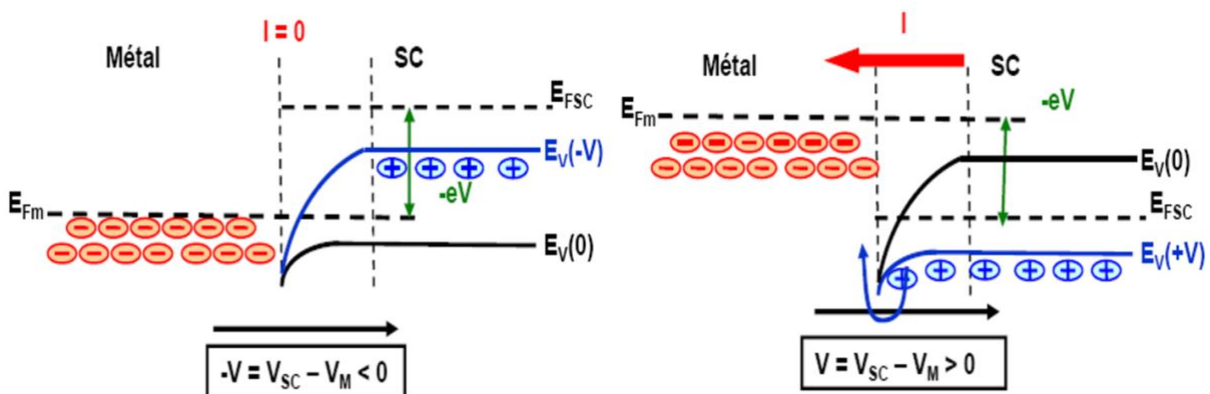


Figure. II.4. Contact métal semi-conducteur type P avec $\varphi_m < \varphi_s$ et sous polarisation. [4]

2.3. Zone de charge d'espace

2.3.1. Champ et potentiel électrique

Considérons la structure métal semi-conducteur de type n, avec $\varphi_m > \varphi_s$. On obtient la distribution du potentiel dans la zone de charge d'espace en intégrant l'équation de Poisson. On suppose que le semi-conducteur est homogène, avec une densité de donneurs excédentaires $(N_d - N_a)_n$ que nous appellerons N_d pour alléger l'écriture, nous admettrons que tous les donneurs sont ionisés à la température ambiante et que la densité d'états d'interface est négligeable, nous ferons l'hypothèse de la zone de charge d'espace vide de porteurs et nous appellerons W la largeur de cette zone.

Ainsi la densité de charge dans le semi-conducteur illustré sur la figure II.5(a) s'écrit : [55]

$$0 < x < W \quad \rho(x) = eN_d \quad (\text{II.2})$$

$$x > W \quad \rho(x) = 0 \quad (\text{II.3})$$

L'équation Poisson s'écrit :

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon_s} \quad (\text{II.4})$$

En intégrant une première fois avec la condition $E = 0$ pour $x > W$ on obtient :

$$\frac{dV(x)}{dx} = -E(x) = -\frac{eN_d}{\epsilon_s}(x - W) \quad (\text{II.5})$$

Le champ électrique est négatif et varie linéairement dans la zone de charge d'espace, la figure II.5(b), sa valeur à l'interface est :

$$E_s = \frac{eN_d}{\epsilon_s} W \quad (\text{II.6})$$

En intégrant une deuxième fois en prenant l'origine des potentiels à l'interface, on obtient comme le montre la figure II.5(c) :

$$V(x) = \frac{eN_d}{\epsilon_s} \left(\frac{x^2}{2} - Wx \right) \quad (\text{II.7})$$

La tension de diffusion résulte de la différence des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur $V_d = \varphi_m - \varphi_s$. Cette tension correspond à la différence de potentiel entre la surface du semi-conducteur et son volume, c'est-à-dire aux bornes de la zone de charge d'espace :

$$V_d = V(x=W) - V(x=0) = -\frac{eN_d}{\epsilon_s} \left(\frac{W^2}{2} - W^2 \right) = \frac{eN_d}{2\epsilon_s} \quad (\text{II.8})$$

D'où l'expression de la largeur de la zone de charge d'espace à l'équilibre :

$$W = \left(\frac{2\epsilon_s}{eN_d} V_d \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\epsilon_s}{eN_d} (\varphi_m - \varphi_s) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

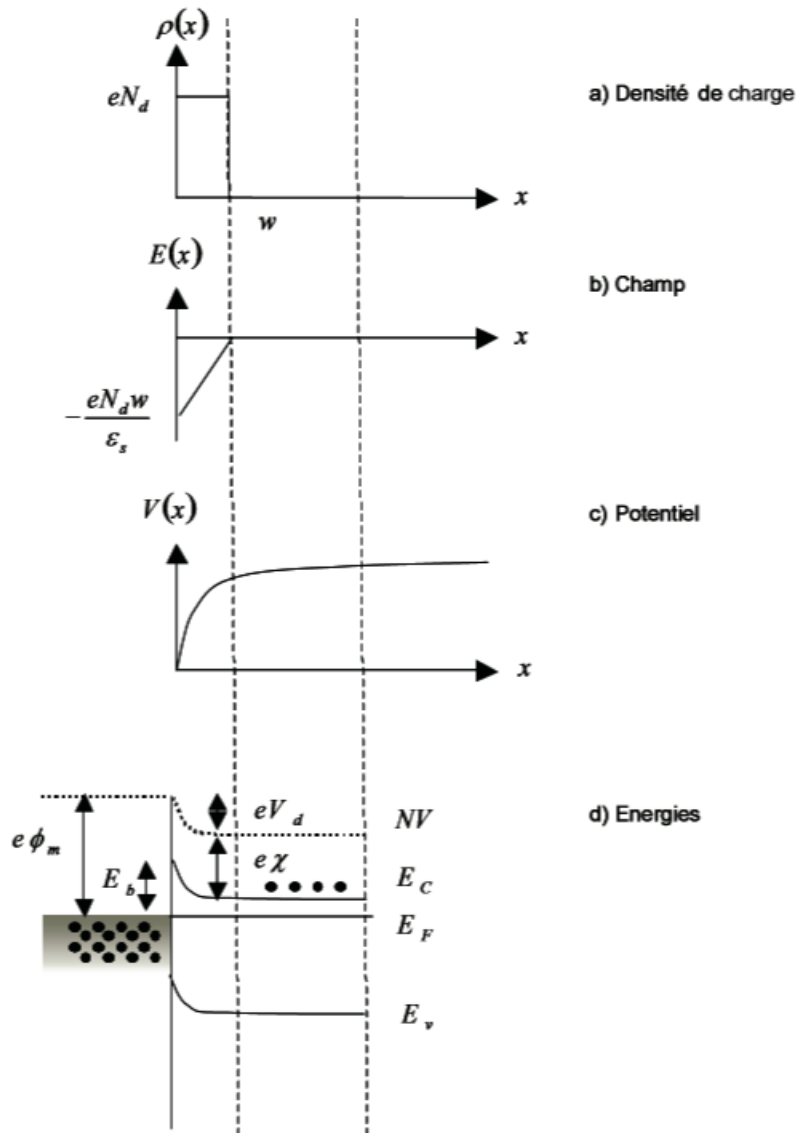


Figure. II.5. Diode Schottky à l'équilibre thermodynamique. [3]

2.3.2. Capacité

Si la structure est polarisée par une tension V , supposée positive dans le sens direct c'est-à-dire quand le métal est polarisé positivement par rapport au semi-conducteur, la barrière de potentiel devient $V_d - V$ et la largeur de la zone de charge d'espace devient :

$$W(V) = \left(\frac{2\varepsilon_s}{eN_d} (V_d - V) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.10})$$

Comme dans la jonction PN, toute variation de V entraîne une modulation de $W(V)$ et par la suite une modulation de la charge totale développée dans le semi-conducteur. Il en résulte que la structure présente une capacité différentielle. La charge d'espace est donnée par :

$$Q_{sc} = -Q_m = eN_d W = (2\varepsilon_s eN_d (V_d - V))^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.11})$$

La capacité différentielle est donnée par :

$$C(V) = \left| \frac{dQ}{dV} \right| = \left(\frac{\varepsilon_s eN_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (V_d - V)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\varepsilon_s}{W} \quad (\text{II.12})$$

Cette capacité est équivalente à celle d'un condensateur plan d'épaisseur W . On peut écrire l'expression de $C(V)$ sous la forme :

$$C^{-2}(V) = \frac{2}{\varepsilon_s eN_d} (V_d - V) \quad (\text{II.13})$$

La courbe représentant $C^{-2}(V)$ est une droite (comme le montre la figure II.6) dont la pente permet de déterminer la densité de donneurs N_d , et dont l'abscisse à l'origine permet de déterminer la hauteur de barrière V_d (figure. II.6). Si le dopage du semi-conducteur n'est pas homogène, la courbe représentant $C^{-2}(V)$ n'est plus une droite, nous avons supposé dans le calcul précédent qu'il n'existait pas d'états d'interface dans la structure. Si une certaine densité de tels états existe, une partie des charges fixes développées dans le semi-conducteur se localise sur ces états, l'autre partie constitue la zone de déplétion. L'égalité des charges développées dans le métal et dans le semi-conducteur s'écrit alors :

$$Q_m = -Q_{sc} = -(Q_{dep} + Q_s) \quad (\text{II.14})$$

Où Q_{dep} représente-la charge de déplétion et Q_s la charge de surface.

En raison de la présence de charges d'interface, la différence de potentiel entre le métal et le semi-conducteur s'établit en partie dans la zone de déplétion du semi-conducteur, dans la zone

d'interface où V_d représente la tension existante aux bornes de la zone de charge d'espace et ΔV_i est la chute de tension dans l'interface.

$$V_{sc} - V_m = V_d + \Delta V_i \quad (\text{II.15})$$

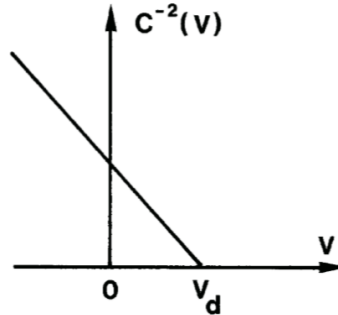


Figure. II.6. Variation de la capacité avec la tension. [54]

Il en résulte que la barrière que doivent franchir les électrons pour passer du semi-conducteur dans le métal est donnée par : $e(V_d + \Delta V_i)$. En fait, la largeur de la zone d'interface étant de quelques Angströms, les électrons ne franchissent pas la barrière $e\Delta V_i$ mais passent à travers par effet tunnel. La hauteur de barrière effective est par conséquent égale à eV_d . Le calcul développé précédemment reste correct dans la mesure où nous avons choisi comme origine des potentiels le potentiel à la surface du semi-conducteur. En l'absence d'états d'interface ce potentiel est celui du métal (figure II.7(a)), en présence d'états d'interface la chute de potentiel dans la zone d'interface amène le potentiel du métal à $-\Delta V_i$ (figure II.7(b)). Le point anguleux qui apparaît en $x=0$, correspond à la discontinuité du champ électrique résultant de la discontinuité de la constante diélectrique entre la couche d'interface et le semi-conducteur. [3]

En ce qui concerne la capacité de la structure, il existe deux capacités en série, celle de la couche d'interface et celle de la zone de déplétion. La capacité de la couche d'interface est donnée par ϵ_i / δ si on appelle ϵ_i la constante diélectrique de la couche et δ son épaisseur.

La capacité de la zone de déplétion en l'absence de polarisation, est donnée par la même expression que précédemment. En fait la couche d'interface étant très étroite, ($\delta \sim 5\text{\AA}$), la capacité de la structure se réduit à celle de la zone de déplétion.

Lorsque la structure est polarisée, la tension de polarisation se répartit entre la couche d'interface et la zone de charge d'espace. Si V est la tension appliquée, $V_{dep} = kV$ et $\Delta V_i = (1 - k)V$. L'expression de $C^{-2}(V)$ s'écrit alors :

$$C^{-2}(V) = \frac{2}{\epsilon_s e N_d} (V_d - kV) \quad (\text{II.16})$$

2.4. Caractéristiques courant-tension

Le courant de porteurs minoritaires étant négligeable, le courant dans la structure est essentiellement dû aux porteurs majoritaires. Ce courant est conditionné par des phénomènes physiques différents dans les différentes régions de la structure. A l'interface il est conditionné par l'émission thermoélectronique par-dessus la barrière de potentiel. Dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur, il est régi par les phénomènes de diffusion. Le courant de porteurs majoritaires étant le seul courant existant, il est nécessairement conservatif. On peut donc le calculer dans l'une ou l'autre des régions précédentes.

Nous allons considérer successivement chacune de ces régions, dans une structure métal semi-conducteur de type n, avec $\varphi_m > \varphi_s$.

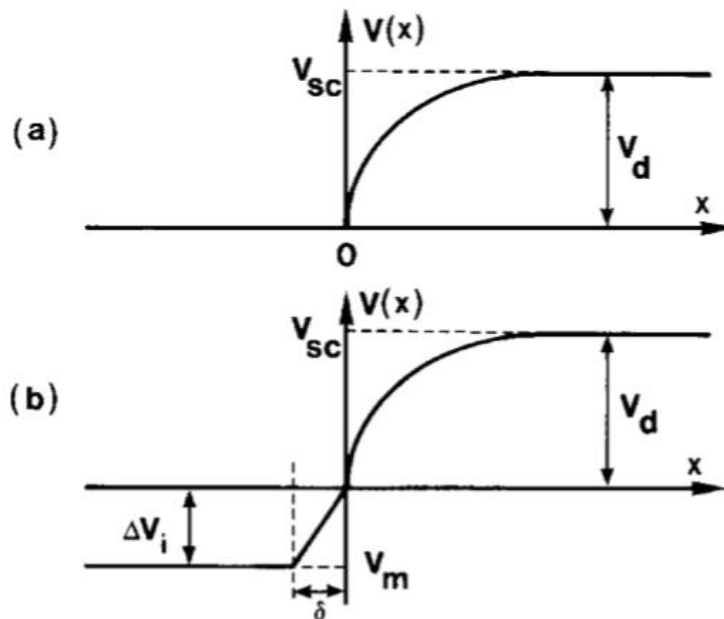


Figure. II.7. Variation du potentiel (a) en absence et (b) en présence d'états d'interface. [3]

3. Étude du contact graphène-métal

3.1. Impact de la préparation du métal

Lors des mesures de résistance de contact, la contribution de la résistance de la feuille de graphène doit être minimisée ou éliminée. Il existe plusieurs méthodologies pour extraire la résistance de contact graphène-métal, y inclue la longueur de transfert [9,10], quatre sondes-deux sondes [6,7,11], et les méthodes de résistance résiduelle [8,12]. Nous avons utilisé les

deux dernières méthodes pour extraire la résistance de contact. Le titane Ti a été utilisé comme électrode métallique dans les dispositifs à base de carbone en raison de son excellente capacité d'adhésion au substrat SiO₂ ou à d'autres isolants. [13]

Dans cette partie, nous prenons l'exemple de Ti-graphène pour étudier l'impact de différentes méthodes de dépôt de métal sur R_c. La résistance totale entre deux contacts est égale à la somme de la résistance du semi-conducteur, la résistance du contact et la résistance du métal, cette dernière pouvant être négligée en raison du bon contrôle de la croissance de l'électrode métallique. En déduisant la résistance du graphène de la résistance totale, on obtient la résistance de contact totale. La résistance de contact de chaque contact est donc obtenue comme la moitié de la résistance totale : [6, 14,15]

$$R_c = \frac{1}{2}(R_{total} - R_g) \quad (II.17)$$

Ou R_c est la résistance de contact entre le graphène et le métal, qui est supposée identique pour les deux contacts dans les FET à grille arrière ; R_{total} est la résistance totale mesurée entre la source et le drain ; R_g est la résistance du graphène dans le canal, dérivée par :

$$R_g = \left(\frac{V_2 - V_3}{I} \right) \quad (II.18)$$

L'équation (II.18) est Représentée schématiquement dans l'encart de la figure II.8(b). La figure II.8(a) montre les caractéristiques I-V des dispositifs SLG (single-layer graphène)-Ti, où le Ti est cultivé par évaporation par faisceau d'électrons (EBM) et par pulvérisation, respectivement. Le graphène utilisé pour cette expérience est produit par exfoliation mécanique à partir du graphite brut. Ensuite, le graphène est transféré sur un substrat de silicium dégénéré avec un SiO₂ de 90 nm cultivé thermiquement, servant de diélectrique de grille arrière conventionnel, le R_{total} peut être extrait des courbes I-V linéaires. La caractéristique linéaire I-V indique que le contact Ti-SLG est ohmique. Avec d'autres métaux [16] La caractéristique non linéaire I - V a été rapportée dans les contacts GNR-Au, GNR-Al de manière théorique et expérimentale [17] Cet effet Schottky dans les contacts GNR-métal résulte de la création d'une bande d'énergie interdite dans le GNR, où la bande interdite augmente avec la réduction de la largeur du GNR [5]. La résistance du graphène R_g a été mesurée pour un courant de force de 1 μA à 1 mA, comme le montre la figure II.8(b). Il a été constaté que R_g est presque la même à différents courants de force. Dans les résultats de la mesure à deux sondes (figure II.8(a)) et à quatre sondes (figure II.8(b)), R_c est abordée quantitativement. On observe que le R_c de l'échantillon

EBM est inférieur de 0,83 kΩ par rapport à celui de la pulvérisation cathodique de 4,2 kΩ. Le mauvais rapport marche-arrêt est observé dans les FETs en graphène, en raison de leurs caractéristiques sans gap.

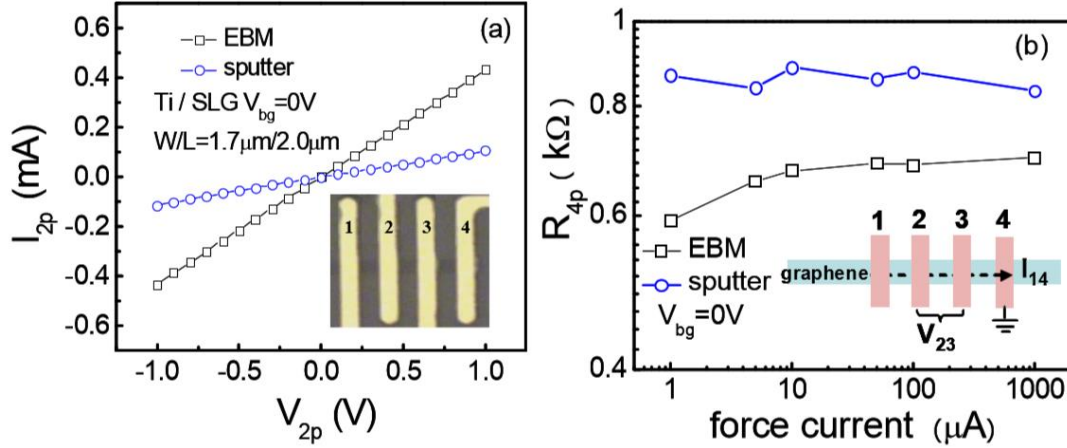


Figure. II.8. (a) Les courbes $I_{2p} - V_{2p}$ des dispositifs Ti/SLG pour les procédés EBM et sputter, respectivement. L'image optique du dispositif mesuré est présentée dans l'encart de la figure a ; (b) La résistance du graphène R_g (R_{4p}) entre deux sondes en fonction du courant de force. Le schéma de la mesure à quatre sondes est montré dans l'encart de la figure b, R_c peut donc être obtenue quantitativement en combinant les résultats des mesures à deux sondes et à quatre sondes. [15]

Dans la mesure à quatre sondes, l'électrode de grille arrière des FET en graphène est flottante, et R_g est presque constante, alors que dans la mesure de la résistance résiduelle, R_g est modifiable selon la modulation de la densité de porteurs dans le canal de graphène. La résistance R_c peut alors être déterminée comme suit : [8]

$$R = \frac{1}{2} (R_{total}(V_{bg}) - R_g(V_{bg})) \quad (\text{II.19})$$

V_{bg} est la tension de grille arrière ; R_g dépend de V_{bg} , en raison de la modification de la densité de porteurs dans le canal de graphène ; La résistance résiduelle R_{resi} , qui est la résistance saturée à haute V_{bg} , est égale à $2R_C$ en raison d'une R_g négligeable à grande V_{bg} négative, indiquant que la résistance totale provient principalement de la contribution de la résistance de contact [8], illustrée schématiquement sur la figure II.9(a). En utilisant la méthode de mesure de la résistance résiduelle, on peut obtenir que R_c soit de 0,78 kΩ et 4,1 kΩ pour les dispositifs EBM et sputter Ti-SLG, respectivement, comme le montre la figure II.10. On a constaté que R_c extraite des méthodes de mesure à deux sondes-quatre sondes et de la résistance résiduelle est en excellent accord les unes avec les autres. Les caractéristiques $I_{ds} - V_{ds}$ à différentes tensions

de grille arrière présentent également un comportement linéaire, comme le montre l'encart de la figure II.9.

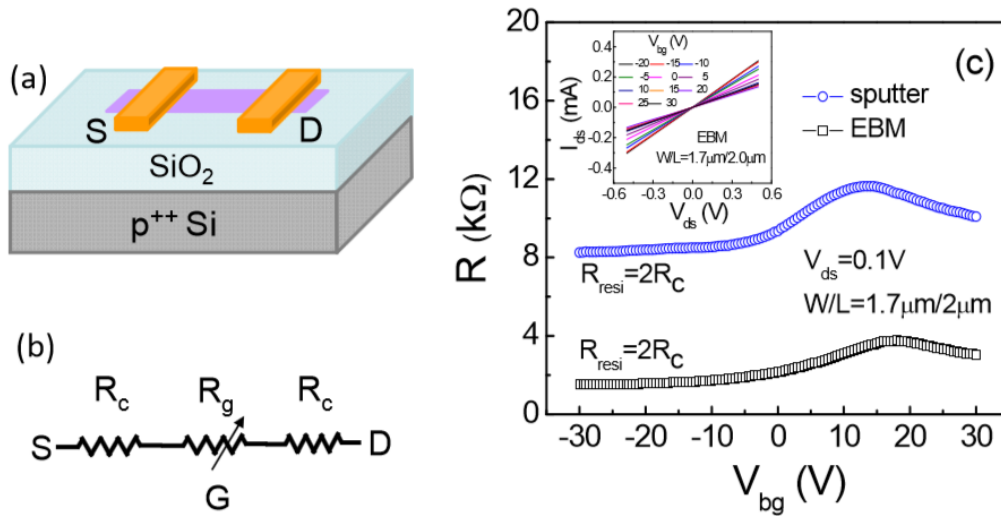


Figure. II.9. (a) Le schéma de la mesure de la résistance résiduelle ; (b) Le circuit équivalent pour les FETs en graphène. R_g peut être modulée par la tension de grille arrière ; (c) tracés $R - V_{bg}$ du dispositif Ti-SLG préparé par les procédés EBM et sputter, respectivement. La résistance résiduelle $R_{(resi)}$ est égale à $2R_c$ à une tension négative élevée. Les tracés $I_{ds} - V_{ds}$ en fonction de V_{bg} sont présentés dans l'encart de la Figure II.9, R_c est plus grande pour le dispositif Ti-SLG pulvérisé que pour le dispositif EBM. [8]

La résistivité de contact mesurée des dispositifs SLG, DLG (graphène double couche), MLG (graphène multicouche)-Ti, préparés par les procédés EBM et sputter, est résumée dans (figure II.10) L'erreur standard est calculée à partir de huit échantillons pour chaque groupe. Pour tous les dispositifs fabriqués par le procédé EBM, le ρ_c ne présente pas une forte dépendance au nombre de couches de graphène. Cela est cohérent avec les premiers travaux, où le R_c des FET SLG, DLG et TLG (également des échantillons EBM) est insensible à l'épaisseur de la couche [18], tandis que pour les dispositifs préparés par le procédé de pulvérisation, le ρ_c présente une dépendance à la couche et augmente avec la diminution du nombre de couches. Il est intéressant de noter que le ρ_c du Ti-SLG et du Ti-DLG provenant du premier est significativement plus petit que celui du second. Il existe une différence négligeable de ρ_c entre les échantillons EBM et les échantillons de pulvérisation. Il est donc proposé que les atomes de Ti de la pulvérisation n'affectent efficacement que les couches supérieures (jusqu'à deux couches) du graphène dans ce cas d'étude. Pour le MLG, après que les couches supérieures aient créé les lacunes, le métal peut " pénétrer " à travers les lacunes pour entrer directement en contact avec la couche inférieure.

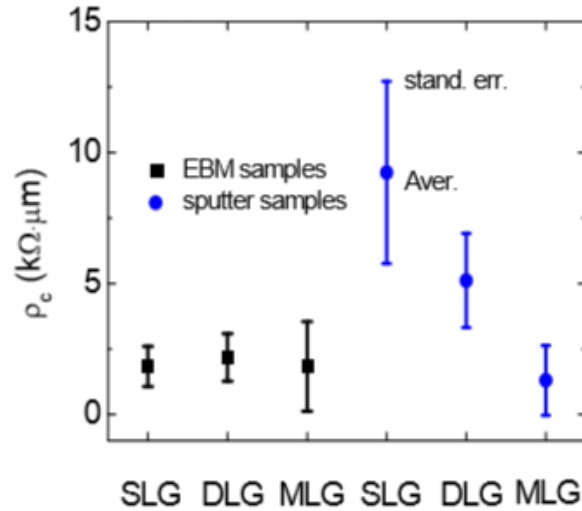


Figure. II.10. La distribution de ρ_c des dispositifs Ti/SLG, DLG, MLG préparés par les procédés EBM et sputter, respectivement. Les symboles pleins représentent le ρ_c moyen et les barres d'erreur proviennent de l'erreur standard. Le ρ_c moyen des dispositifs Ti-SLG et DLG pulvérisés est supérieur à celui des dispositifs EBM. De plus, le ρ_c du dispositif SLG est plus grand que celui des dispositifs DLG (MLG) pour le processus de pulvérisation. [27]

La figure II.11 montre la distribution ρ_c des dispositifs Ti-SLG préparés par des procédés de pulvérisation cathodique à différentes puissances. On observe également que le ρ_c augmente de plus de deux ordres de grandeur lorsque la puissance de pulvérisation augmente. Il a été rapporté que le ρ_c peut atteindre 109 $\Omega \mu\text{m}$ dans le cas de Ti pulvérisé sur SLG ou MLG [6]. Cela déduit que plus d'atomes de carbone sont broyés lorsque la puissance de pulvérisation augmente.

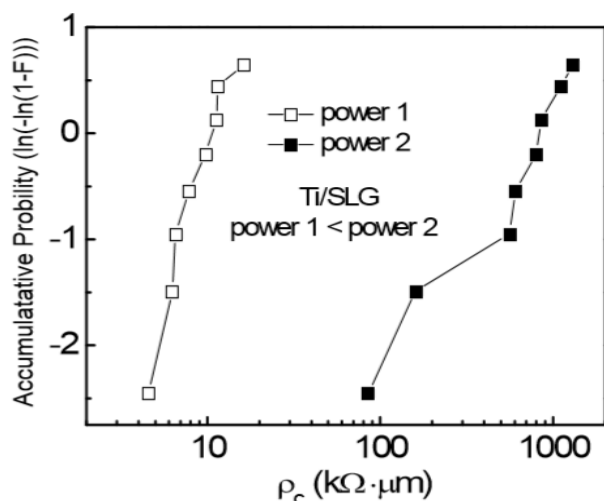


Figure. II.11. La distribution de la ρ_c des dispositifs Ti-SLG préparés par des procédés de pulvérisation à différentes puissances (puissance 1 < puissance 2). Le ρ_c augmente de plus de deux ordres de grandeur lorsque la puissance de pulvérisation augmente. [21]

La figure II.12 montre les spectres Raman de SLG, DLG, TLG (graphène triple couche) avec et sans dépôt de métal, où ils sont préparés par (a) EBM ; et (b) processus de pulvérisation, respectivement. La spectroscopie Raman a été utilisée pour sonder physiquement la structure électronique du graphite et du graphène sans endommager l'échantillon. [19,22] Comme la feuille de graphène est préparée par exfoliation mécanique à partir de graphite volumineux, il n'y a pas de bande D dans les spectres Raman du graphène avant le dépôt de métal. Il y a seulement deux pics caractéristiques principaux des bandes G et 2D avant la croissance du métal, où la position du pic pour les bandes G et 2D est autour de 1580 et 2670 Cm^{-1} respectivement. Pour les échantillons EBM, il y a une bande D négligeable, autour de 1350 Cm^{-1} , après le dépôt de Ti par le procédé EBM. Il est intéressant de noter que des bandes D sont formées après réception du Ti pulvérisé pour tous les échantillons SLG/DLG/TLG, significativement différentes de celles après le processus EBM. La bande D est causée par une structure désordonnée ou défectueuse de la feuille de graphène [19,23,24]. Le rapport d'intensité entre la bande D et la bande G (I_D/I_G) est généralement utilisée pour estimer la quantité de défauts dans les matériaux en carbone. Par conséquent, comparé au contact Ti-graphène pulvérisé, un contact Ti-graphène préparé par EBM correspond à un nombre très faible de défauts ou de lacunes de carbone dans le graphène. Il a été signalé que l'énergie de formation des lacunes de carbone dans le graphite est d'environ 7,4 eV [25,26]. Ainsi, l'énergie des ions dans le processus de pulvérisation doit être supérieure à celle qui permet de créer les lacunes de carbone dans le graphène. En général, on pense que les atomes de Ti pulvérisés possèdent une énergie cinétique plus importante que dans le cas de l'EBM, et que l'énergie pourrait être

transférée à la couche de graphène, entraînant l'élimination des atomes de carbone du réseau de graphène et la création de lacunes de carbone.

En plus de la présence de la bande D, les déplacements des bandes G et 2D sont également observés dans les contacts SLG, DLG et MLG/Ti pulvérisés. Dans le même temps, on constate qu'il n'y a pas de déplacement de bande notable après le dépôt de Ti sur le graphène, où le Ti est cultivé par le processus EBM, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement de la constante de réseau dans le graphène et le graphite, comme le montre la figure II.12(a).

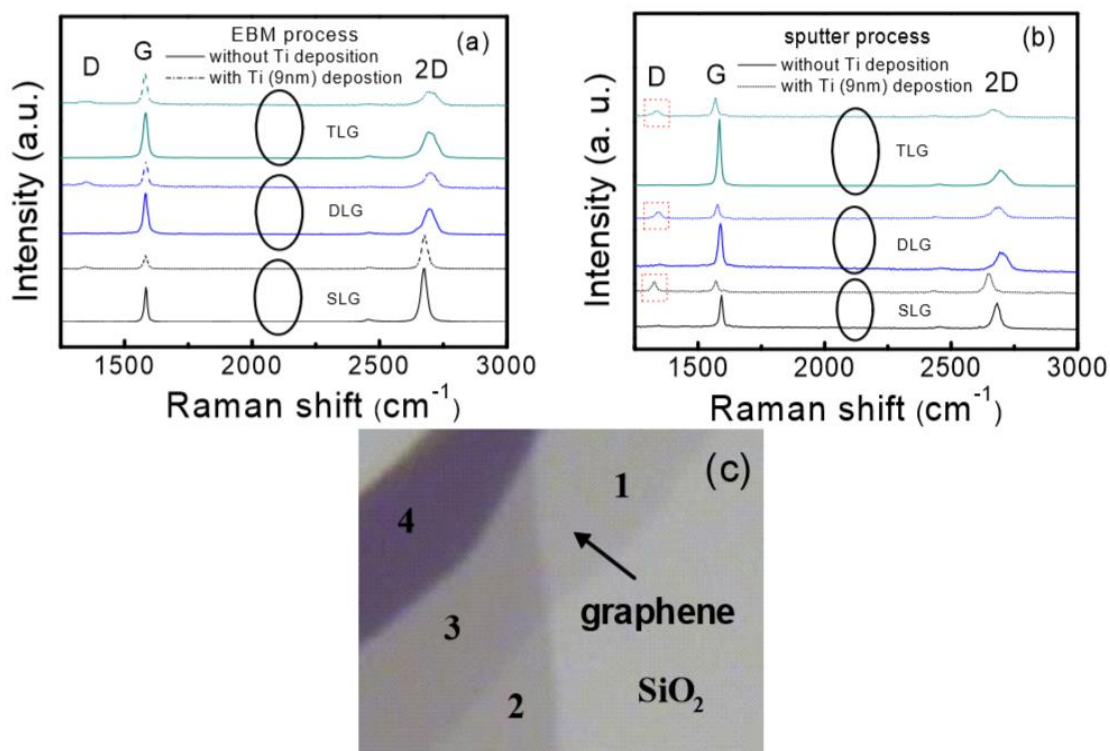


Figure. II.12. Spectres Raman de 1-3 couches de graphène avec et sans dépôt de Ti (~9 nm) par (a) EBM ; et (b) processus de pulvérisation, respectivement. La bande D visible dans la jonction Ti-graphène pulvérisé, qui est liée aux défauts (lacunes de carbone) dans le graphène, est marquée par une case rouge dans la figure II.12(b) ; (c) L'image optique de l'échantillon Raman. 1, 2, 3 et 4 dans la figure II.12(c) représentent respectivement SLG, DLG, TLG et MLG (graphène multicouche). [15]

Au contraire, la bande 2D et la bande G ont un déplacement rouge évident de ~30 Cm⁻¹ et ~20 Cm⁻¹ après le dépôt de Ti par le processus de pulvérisation. Le décalage de la bande G causé par le dopage de charge par couplage phonon-électron a été rapporté par Yan et al. [27] La bande 2D est un processus à deux phonons du second ordre et présente une forte dépendance

en fréquence de l'énergie du laser d'excitation. [20] Cependant, le déplacement de bande supplémentaire sera étroit à $\sim 10 \text{ Cm}^{-1}$ en cas de dopage de charge [27,28] Par conséquent, ce déplacement de bande ne peut pas être attribué uniquement à l'effet du dopage de charge. On rapporte également que la contrainte de traction est à l'origine du décalage rouge dans le graphène, le décalage rouge s'étend avec l'augmentation de la contrainte de traction. [29,30] Comme la bande 2D provient du processus de double résonance à deux phonons, elle est étroitement liée à la structure de bande des couches de graphène. On pense donc que le processus de pulvérisation peut conduire à une contrainte de traction dans le graphène sous le Ti en raison de la formation de défauts, augmentant ainsi la constante du réseau du graphène. Le décalage vers le rouge des bandes 2D et G peut donc être compris comme la déformation par traction affaiblissant la liaison et abaissant ainsi la fréquence de vibration en raison de l'allongement des liaisons C-C. [30] Un modèle schématique a été proposé pour expliquer la différence dans les contacts graphène-métal entre les grands et les petits grains dans le métal de contact. [10] Dans leur modèle, les gros grains et la surface rugueuse du métal de contact jouent un rôle important dans la zone de contact et une petite zone de contact entraîne une grande résistance de contact. La résistance de contact peut donc être affectée par la taille des grains et l'uniformité des films de métal de contact. Pour les dispositifs SLG et DLG/Ti pulvérisés, il est également possible que la surface de contact soit plus petite, car des parties d'atomes de carbone sont éliminées de la structure de graphène vierge, ce qui augmente la résistance de contact. Il faut souligner que le carbone défectueux ou les lacunes de carbone ne se produisent pas seulement dans le graphène sous le métal, mais aussi dans la région adjacente du canal de graphène et du contact graphène-métal. Il a été signalé que le graphène défectueux brisera la symétrie des structures de liaison C-C hexagonales régulières, entraînant ainsi la diffusion d'électrons intervalles [31,32] ; en conséquence, la mobilité se dégradera par rapport à la structure vierge. Il y a une possible formation de carbure après le dépôt de Ti sur le graphène, similaire à la formation de carbure de surface dans le dépôt supplémentaire de Ni sur le graphène. [33] Cependant, le nombre de liaisons Ti-C est très faible et leur influence sur le transport des électrons est négligeable. On a également observé une augmentation significative de la bande D dans les contacts Al/SLG et Al/DLG pulvérisés, comme le montre la figure II.13. La bande 2D disparaît même lorsque l'échantillon est soumis à une puissance de pulvérisation élevée, ce qui indique que la structure vierge du graphène a été détruite de manière significative. La réduction du R_C est observée dans des conditions de dépôt sous vide poussé, ce qui suggère que la pression de dépôt a également une influence significative sur la qualité du R_C . [18]

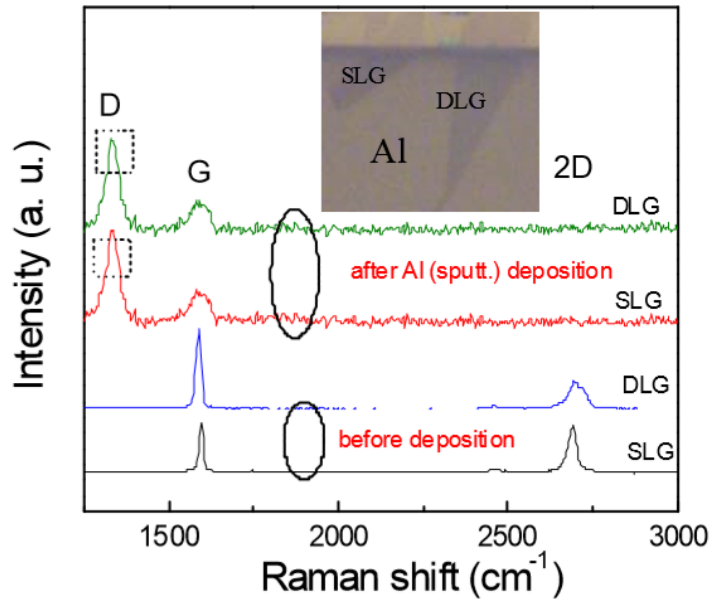


Figure. II.13. Les spectres Raman de SLG, DLG avant et après le dépôt d'Al par pulvérisation. L'image optique des contacts Al/SLG, Al/DLG mesurés est présentée dans l'encart. [21]

3.2. Interactions graphène-métal

La densité d'états (DOS) du graphène dans une structure top-gate avec une fine couche d'oxyde à haute teneur en K peut être déterminée par la mesure de la capacité quantique C_Q , celle-ci fournit des informations directes sur la DOS du graphène.

Les figures II.14(a) et II.14(b) montrent la structure du dispositif pour la mesure C-V et son circuit équivalent. Bien qu'il existe de nombreuses autres techniques telles que la spectroscopie de photoémission et la spectroscopie à effet tunnel pour extraire la DOS du graphène, ces techniques ne peuvent pas être appliquées à la structure de contact en raison de l'absence de surface de graphène disponible.

La C_{sub} est en outre introduite en parallèle avec le C_Q car la surface du graphène n'est pas la même que celle du plot métallique. L'épaisseur de SiO_2 de 3 nm est la condition critique car C_{sub} doit être comparable à C_Q pour extraire C_Q avec précision.

La figure II.14(c) montre la C_Q extraite du graphène en contact avec Ni et Au en fonction de l'énergie de Fermi. La valeur C_Q obtenue pour un dispositif top-gate Y_2O_3 , dans lequel le graphène est pris en sandwich par les oxydes, est également ajoutée comme référence dans la figure II.(14).

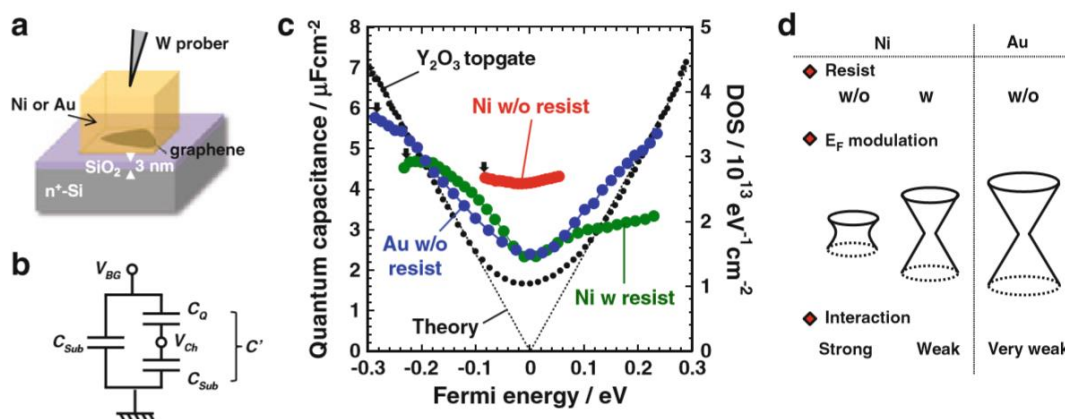


Figure. II.14. (a) Schéma du dispositif métal-graphène/SiO₂-nc-Si. (b) Le circuit équivalent du dispositif (a). (c) Le C_Q du graphène extrait expérimentalement avec la ligne théorique. Les cercles pleins de couleur verte, rouge et bleue représentent respectivement les dispositifs Ni traités avec une réserve, Ni sans réserve et Au sans réserve. Le cercle noir représente le C_Q du graphène obtenu à partir du dispositif Y₂O₃ topgate comme référence. Les flèches indiquent que la DOS la plus élevée des trois dispositifs. (d) Résumé de l'interaction métal-graphène suggérée à partir des mesures de C_Q. [57]

Le dispositif de Ni traité avec des résistances présente une modulation de l'énergie de Fermi ambipolaire légèrement brisée, tandis que le DOS du dispositif de Ni sans résistances augmente près du point de Dirac (DP), et la plage de modulation de l'énergie de Fermi est très limitée. Bien que la plage de tension de topgate (V_{TG}) soit la même pour tous les dispositifs, les plages des énergies de Fermi obtenues sont différentes. Ce résultat suggère que le résidu de résine à l'interface graphène-métal réduit considérablement l'interaction graphène-métal.

La différence intrinsèque entre les métaux dans l'interaction métal-graphène est discutée avec le procédé sans réserve. La valeur C_Q extraite pour le dispositif Au sans résistances montre un comportement ambipolaire important similaire à celui du dispositif Y₂O₃ topgated, ce qui suggère que l'Or (Au) a peu d'influence sur la DOS du graphène.

En utilisant la technique de dépôt métallique sans réserve, il est évident que l'interaction du graphène avec Ni est beaucoup plus forte que celle avec Au. La figure II.14(d) résume l'interaction métal-graphène suggérée par la mesure C_Q.

3.3 Diagrammes de bandes d'énergie

On considère d'abord le cas idéal sans états de surface (pièges d'interface), la figure II.15 montre les diagrammes de bande d'énergie pour les contacts (a) métal semi-conducteur, (b) métal-métal et (c) métal-graphène.

Quand un métal et un semi-conducteur sont mis en contact et connectés par un fil externe, ils sont tous les deux en contact, et sont liés par un fil externe pour former un circuit simple, des charges circulent entre le semi-conducteur et le métal par l'intermédiaire d'un fil externe pour les potentiels électrochimiques, c'est-à-dire les énergies de Fermi, s'alignent des deux côtés à l'équilibre thermique.

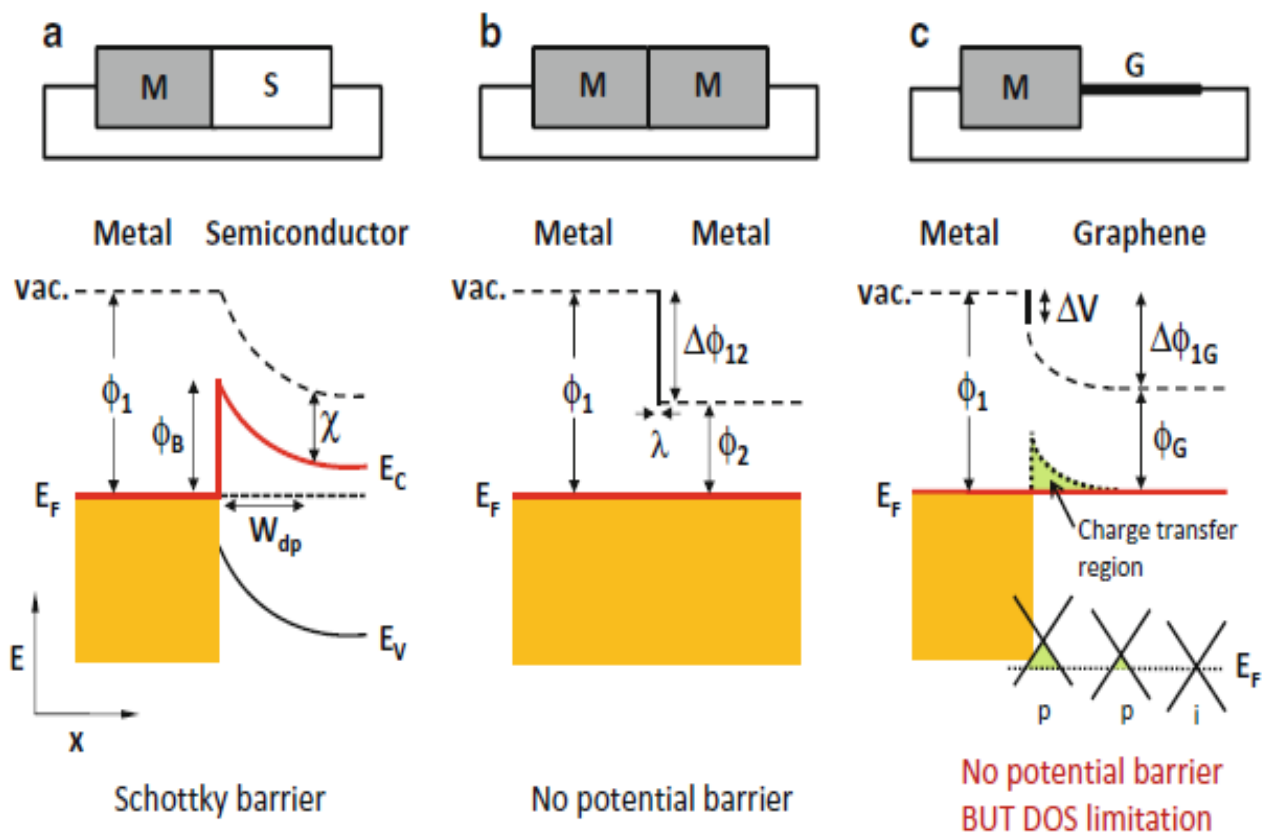


Figure. II.15. Diagrammes de bande d'énergie pour (a) des contacts métal semi-conducteur, (b) métal-métal et (c) métal-graphène. E_C et E_V sont les énergies pour les bandes de conduction et de valence, respectivement. [57]

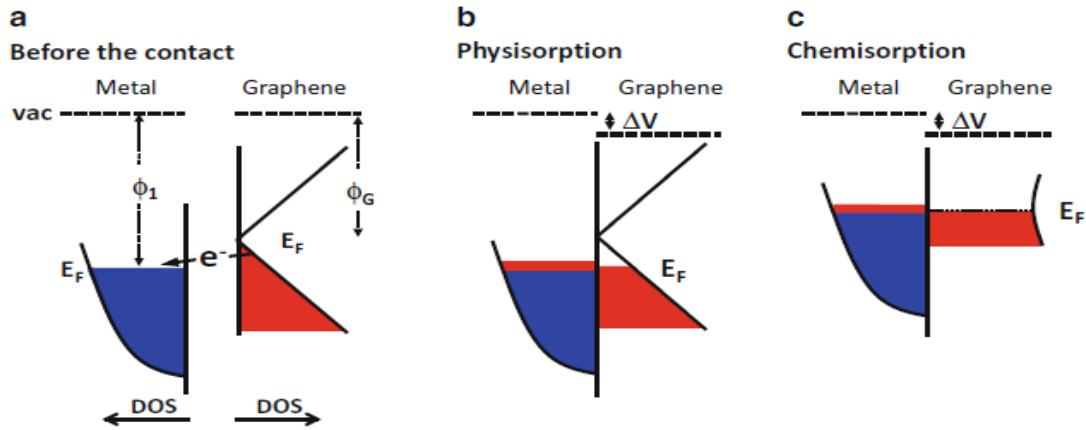


Figure. II.16. La relation entre la DOS et l'énergie "juste" à l'interface métal-graphène (a) avant le contact, et pour (b) la physisorption et (c) chimisorption après le contact. [57]

Cela crée la barrière de Schottky [34] ($\phi_b = \phi_1 - \chi$), où ϕ_1 et χ sont respectivement le travail du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur.

En ce qui concerne le pincement du niveau de Fermi à l'interface métal semi-conducteur [35, 36], la recherche sur l'origine se poursuit encore actuellement. Une couche d'appauvrissement d'une longueur de W_{dp} est formée en raison de la densité de porteurs beaucoup plus faible dans le semi-conducteur. En revanche, le contact métal-métal n'a pas de barrière de potentiel, bien que le porteur soit transféré directement à travers l'interface métal-métal pour annuler la différence des fonctions de travail, la petite redistribution du nuage d'électrons peut faire écran à cette différence de potentielle. En général, la longueur d'écran, exprimée par $\lambda = [4\pi DOS(E_F)]^{-1/2}$ est très courte dans les métaux (typiquement une fraction de nm) [37]. Ainsi, le niveau de vide change fortement à l'interface métal-métal.

Le cas qui nous intéresse dans ce chapitre est le contact métal-graphène, qui est très similaire au contact métal-métal, car le graphène est traité comme un semi-métal en raison de son absence de bande interdite.

La figure II.16 montre la relation entre la DOS et l'énergie, illustrant le processus de transfert de charge qui se produit juste à l'interface métal-graphène pour le cas de la (b) physisorption et le cas de la (c) chimisorption. La direction du transfert de charge ne correspond pas nécessairement à la différence de fonctions de travail en raison de la liaison chimique.

La quantité de transfert de charge diminue progressivement à partir de l'interface métal-graphène, comme le montre la figure II.15(c). Dans ce cas, une très petite quantité de transfert

d'électrons déplace le niveau de Fermi E_F de manière significative. On sait que 0,01 électron par atome de carbone abaisse E_F de 0,47 eV. [38]

Ce transfert de charge forme la couche dipôle à l'interface ; la différence de potentiel de la couche dipolaire est exprimée par Δ_V .

De plus, la variation lente de la DOS autour de l'énergie de Fermi pour le graphène augmente la longueur de l'écran. La longue région de transfert de charge qui en résulte est une caractéristique unique du contact métal-graphène.

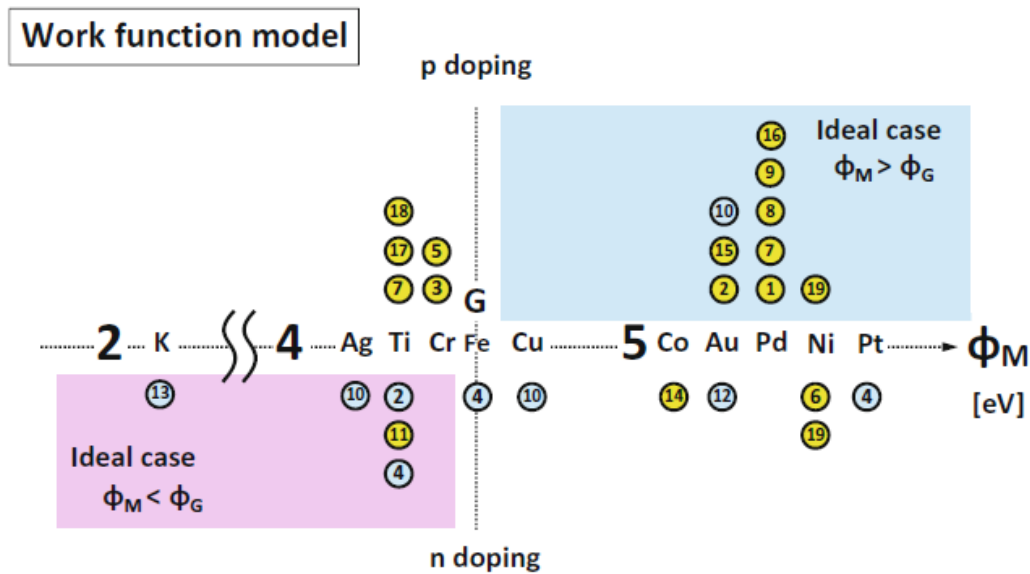


Figure. II.17. Relation entre le travail d'extraction pour divers métaux et la polarité de dopage dans le graphène. La polarité de dopage idéale est hachurée sur la base de la différence de la fonction de travail entre le graphène (4,5 eV) et les métaux. Les cercles jaunes indiquent la polarité de dopage jugée à partir de l'asymétrie de la courbe de tension courant-grille, tandis que les cercles gris indiquent la polarité de dopage lorsque les particules métalliques sont déposées sur le canal de graphène. [57]

À l'interface, la force de l'interaction métal graphène est différente de $\Delta\phi_{1G} = \phi_1 - \phi_G$ où ϕ_G est la fonction de travail du graphène, les charges transférées du graphène au métal sont tirées en arrière par ce dipôle et puis s'équilibrent avec la différence de travail.

Dans le cas du contact métal/métal il est inutile de séparer $\Delta\phi_{12}$ en Δ_V à l'interface. Le phénomène de transfert de charge est confirmé par le fait que les déplacements de la D_P en raison du dépôt de métal sur le canal de graphène pendant la mesure I-V. [39]

En revanche, lorsque les données rapportées sur la figure II.17, la direction du dopage n'est pas déterminée simplement par la différence de travail thermique entre le graphène et les métaux, l'axe transversal est la fonction de travail des métaux, et les polarités de dopage rapportées sont indiquées sur l'axe longitudinal.

Les régions hachurées indiquent les polarités de dopage idéales pour le travail du graphène de 4,5 eV, la forte interaction entre les métaux et le graphène, c'est à dire, la chimisorption, et l'influence des résidus de résine pourraient en être les raisons.

Le fait que les deux polarités soient souvent observées pour le même métal suggère toutefois que la polarité du dopage est également affectée par l'interaction "mixte" entre le substrat métal et le graphène car le traitement de surface du SiO₂ affecte également la direction du transfert de charge. [40]

De surcroît, l'interaction forte graphène-Ni fournie par la technique de dépôt de métal sans résistances permet d'obtenir une grande longueur de transfert de charge de 1,6 m. [44] Une étude détaillée devrait être menée plus avant pour révéler cette divergence.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté des caractéristiques des contacts métal semi-conducteur en général et du contact graphène-métal en particulier, du point de vue de la préparation du métal, du cas d'équilibre et hors équilibre, et de l'impact de l'interface. La littérature parcourue et les résultats rapportés fournissent des informations perspicaces d'optimisation des processus pour les dispositifs en graphène.

Chapitre III : Modélisation du contact Métal- Graphène

1. Introduction

Les dispositifs à base de graphène sont des candidats prometteurs pour les futurs transistors à effet de champ (FET) à grande vitesse en raison de leurs propriétés électriques supérieures, telles que la mobilité intrinsèque élevée des porteurs et la grande vitesse de saturation [1, 2]. Cependant, la résistance du contact métal-graphène devient un facteur limitant majeur pour les caractéristiques électriques du dispositif, telles que le rapport de courant marche/arrêt I_{ON}/I_{OFF} et la fréquence de coupure f_T [3,4].

Différentes tentatives ont été rapportées dans la littérature pour réduire la résistance de contact [5,8]. Toutefois, il est difficile de déterminer quelle méthode est la plus efficace car différentes méthodes d'extraction de la résistance de contact ont été utilisées dans la littérature, comme le fitting de la courbe de résistance totale du dispositif [3], ainsi que la structure à quatre sondes [7, 9] et le modèle de ligne de transmission (TLM) [4, 6, 10, 11]. Dans les transistors à effet de champ en graphène (GFET), la valeur de la résistance de contact peut être estimée en ajustant la courbe de résistance totale du dispositif comme suit :

$$R_{total} = \frac{2Rc + L}{\left[W\mu_{eff} e \left(n_0^2 + n^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (III.1)$$

En particulier, R_{total} est ajustée séparément pour le transport des électrons ($V_G - V_{Dirac} > 0$) et des trous ($V_G - V_{Dirac} < 0$). [12]

Mais cette méthode ne peut être valable que pour les dispositifs sans région d'accès, dans lesquels la résistance parasite ne comprend que la résistance de contact métal-graphène. La méthode nécessite également que le point de Dirac du GFET soit situé dans la région de tension de balayage de l'électrode de grille. En général, les résistances de contact sont différentes lorsqu'elles sont obtenues à partir de la branche des électrons et de la branche des trous, respectivement. Tous ces éléments vont limiter l'application de cette méthode. Pour la structure de mesure à quatre sondes, la résistance de contact peut être déduite à :

$$Rc = \frac{1}{2} \left(R_{total} - R_{ch} \times \frac{L}{l} \right) \quad (III.2)$$

où R_{total} est la résistance total entre la source et le drain, R_{ch} est la résistance du canal entre deux sondes de tension du milieu, L est la longueur du ruban entre la source et le drain et l est la

longueur du ruban entre les sondes de tension du milieu. La figure III.1 illustre la structure TLM abordée dans notre étude.

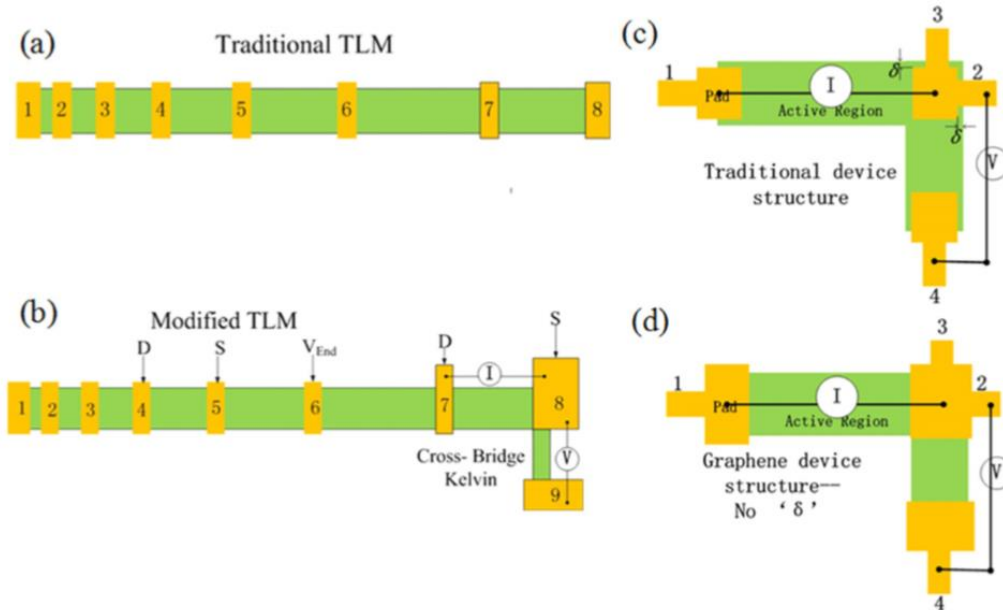


Figure. III.1. Structures TLM (a) traditionnelle et (b) modifiée. (c) Structure traditionnelle de test à quatre bornes et (d) la structure de test à quatre bornes des dispositifs en graphène. [23]

Pour les dispositifs à canal long, la non-uniformité de la qualité du graphène sur l'ensemble du canal peut entraîner des erreurs dans les résultats. Parallèlement, pour les dispositifs à canal court, la longueur de contact métal-graphène des deux plots de tension ne peut être négligée. Ainsi, considérer la valeur de l comme l'espacement des contacts peut provoquer une grande erreur. Le modèle de ligne de transmission (TLM) est toujours utilisé pour extraire la résistance de contact R_C et la résistivité de contact spécifique ρ_c dans les dispositifs en graphène. L'interception à $d=0$ (espace entre deux contacts) est $R_T=2R_C$, ce qui donne la valeur de la résistance de contact. Cependant, bien que la méthode de mesure TLM soit couramment utilisée, la détermination de la résistance de contact pose certains problèmes. Tout d'abord, l'inhomogénéité du canal de graphène conduira à une linéarité déviante. Il existe de nombreux facteurs conduisant à la non-uniformité de la feuille de graphène, y compris les points de nucléation, les rides et les dommages [13] dans le processus de croissance et de transfert. Tous ces éléments font que la mobilité locale et la densité de porteurs sont différentes de celles de la région générale. En outre, le processus de fabrication du dispositif peut introduire d'autres contaminants et des résidus de résine photosensible [14,15]. De plus, le décalage du point de Dirac dans les dispositifs ayant des longueurs de canal différentes est courant, même si le modèle TLM est le même, ce qui limite également la validité de la méthode TLM. Plus

important encore, même si le canal de graphène présente une bonne uniformité, la relation linéaire stricte du résultat de mesure entre la résistance totale du dispositif et la longueur de canal L est toujours difficile à atteindre. Dans ce cas, la valeur d'interception du fitting linéaire est étroitement liée au nombre de longueurs de canal sélectionnés. Ainsi, afin d'obtenir la résistance de contact métal-graphène, le modèle que nous allons présenter introduit une nouvelle structure de mesure, qui comprend la structure TLM et la structure de test. En fait, avec ce type de structure, on peut obtenir non seulement une résistance de contact précise, mais aussi d'autres paramètres liés au contact combiné avec la résistance de fin de contact, tels que la résistivité de contact spécifique ρ_c , la longueur de transfert L_T et la résistance de la feuille de graphène sous le métal de contact.

2. Présentation du modèle

Dans l'étude sur laquelle nous sommes inspiré, le film de graphène a été obtenu par CVD et a été transféré sur une couche de SiO_2 de 300 nm obtenue par croissance thermique sur un substrat de Si fortement dopé et servant de porte arrière. Les contacts métalliques ont été définis par photolithographie, évaporation par faisceau d'électrons et lift-off de Pd/Au (20/200 nm). La structure TLM commune et la TLM modifiée ont été réalisées sur le même wafer. La différence entre les deux est qu'une structure en pont croisé est ajoutée à l'extrémité de la ligne de transmission dans la structure TLM modifiée comme le montre la figure III.1(b). Jusqu'à présent, en plus de la structure de mesure TLM, une structure de test a été utilisée pour évaluer les contacts métal semi-conducteur [9, 16]. Parallèlement, pour le contact métal-graphène, le motif du graphène est obtenu par gravure de la feuille de graphène en utilisant un plasma d'oxygène à travers un masque photorésistant. Ensuite, la région de contact source-drain est formée par le processus d'évaporation par faisceau d'électrons et de décollage. Le choix de cette étude pour inspiration a été motivé entre-autre sur le fait que, nos propres dispositifs que notre encadreur nous a donné pour l'extraction des données des simulations (figure III.6), ont été fabriqués suivant le même process technologique.

Une vue de la structure de test de la résistance de contact est présentée sur les figures III.1(c) et III.1(d). Un courant I est forcé entre les pastilles de contact 1 et 3, et la tension V_{24} est mesurée entre les pastilles de contact 2/3 et 4. Un voltmètre à haute impédance d'entrée pour la mesure de la tension $V_{24}=V_2-V_4$, permet le passage de très faibles courants entre les pastilles 2 et 4. Par conséquent, le potentiel au contact 4 est essentiellement le même que le potentiel moyen du graphène sous le contact 2/3. La résistance de contact peut être obtenue par $R_C=V_{24}/I$ [17]. Pour

un contact traditionnel métal semi-conducteur dans un contact réel, la fenêtre de contact est plus petite que le robinet de diffusion, représenté par $\delta > 0$ dans la figure III.1(c).

Pour $\delta > 0$, le flux de courant latéral donne une chute de tension supplémentaire qui est incluse dans V_{24} , conduisant à une tension plus élevée.

En général, les régions de contact source-drain sont toujours plus grandes que la région de contact du graphène et toujours plus grandes que les fenêtres de contact du graphène, comme l'illustre la figure III.1(d), ce qui signifie $\delta = 0$. Ainsi, comparé au le contact traditionnel métal semi-conducteur, la résistance de contact métal-graphène est plus appropriée pour être déterminée par la structure de mesure.

En outre, afin d'explorer plus l'effet de contact métal-graphène, la résistivité spécifique de contact ρ_c est à la fois un élément clé du contact métal-graphène et aussi un paramètre clé pour surveiller la propriété de l'interface de contact métal-graphène [18, 19]. Dans la structure TLM traditionnelle, la longueur de transfert L_T peut être déduite par la formule suivante $L_T = \sqrt{\rho_c / R_{SH}}$, où R_{SH} est la résistance de la feuille de graphène dans la région du canal. Dans ce cas, les résistances de couche sous et en dehors du contact ohmique sont généralement considérées comme étant les mêmes. Cependant, les propriétés du graphène sous les électrodes peuvent être considérablement modifiées en raison du dopage induit par la différence de travail, ainsi que de l'interaction chimique entre le graphène et le métal [20, 21].

Par conséquent, la résistance de la feuille sous le contact métallique R_{SK} est différente de celle dans la région du canal R_{SH} . Le modèle de résistance de contact doit être modifié comme illustré dans la figure III.2.

Par conséquent, le modèle de la ligne de transmission doit être modifié sur la base des équations ci-dessous [17, 22] : R_T et L_T

$$R_T = \frac{2R_{SK}L_T}{W} + \frac{R_{SH}d}{W} \quad (\text{III.3})$$

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{SK}}} \quad (\text{III.4})$$

où R_T est la résistance totale entre deux plaquettes de contact quelconques y compris les résistances des pastilles de sondage du contact et le canal en graphène, d est l'espace entre deux contacts et L_T est la longueur de transfert.

Le schéma du flux de courant pour le contact métal-graphène est représenté sur la figure III.2. La distribution du potentiel sous le contact est déterminée à la fois en fonction de ρ_c et R_{SK} comme suit :

$$V(x) = \frac{I\sqrt{\rho_c \cdot R_{SK}}}{W} \cdot \frac{\cosh[(L-x)/L_T]}{\sinh(L/L_T)} \quad (III.5)$$

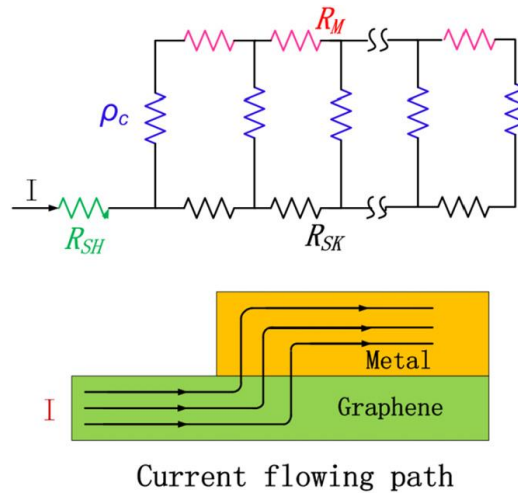


Figure. III.2. Schéma du flux de courant dans le contact métal-graphène. [23]

3. Résultat et Discussion

3.1. Vérification de modèle

Dans une première étape, nous avons réalisé des simulations de R et R_{Total} avec le programme Matlab. Puis, nous avons pris quelques points du modèle de Wang à l'aide des logiciels Origin et Matlab à des fins de comparaison. L'ensemble des simulations est présenté sur la figure III.3.

Comme le montre les figures III.3(a) et III.3(b), les résistances R et R_{Total} évoluent linéairement avec la longueur du ruban. Ceci désigne un comportement ohmique du contact. La comparaison de ces résultats avec les points extraits du modèle de Wang, montre un très bon accord.

Nous avons également simulé les courbes $V_{Kelvine}$ à $TLM1 = 7 \mu m$ et $V_{Kelvine}$ à $TLM2 = 12 \mu m$ et nous avons obtenu les courbes illustrées sur la figure III.4.

Plusieurs structures de lignes de transmission ont été réalisées dans notre expérience, la différence entre TLM1 et la structure générale de la TLM est qu'il y a deux mêmes espacements.

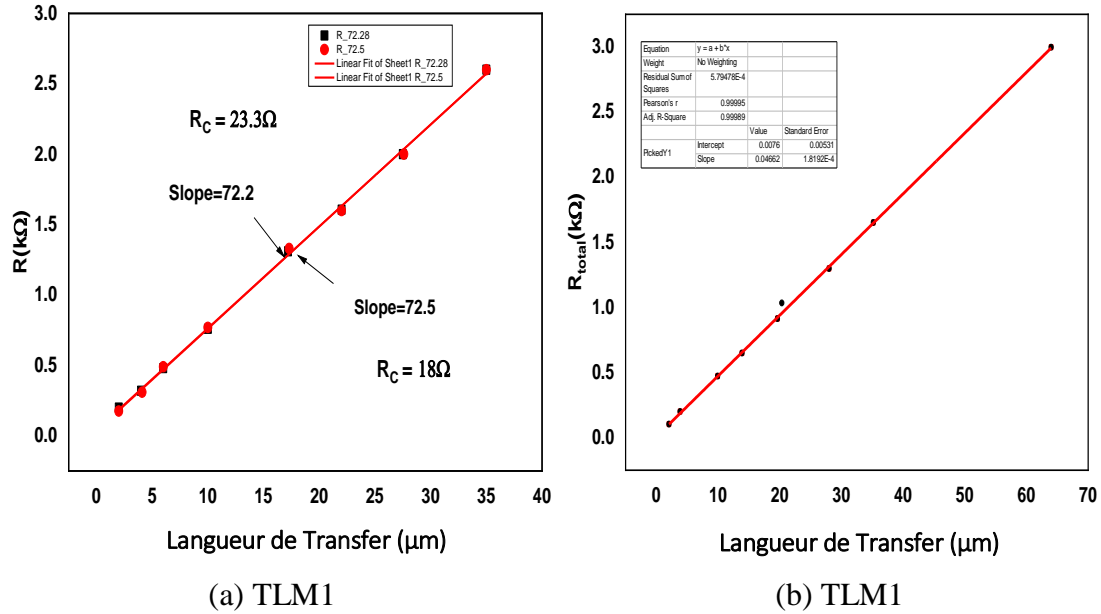


Figure. III.3. Résultats des simulations TLM pour une largeur de ruban de graphène de (a) $W = 7 \mu\text{m}$ (TLM1) et (b) $W=12\mu\text{m}$ (TLM2).

La figure III.3(a) représente les valeurs de la résistance TLM1 simulée en fonction des longueurs de séparations de contact qui varient de 2 à 35 μm . La figure III.3(b) représente les valeurs de la résistance TLM2 simulée en fonction des longueurs de séparations de contact qui varient de 2 à 64 μm . Les simulations des deux figures sont comparées aux valeurs mesurées ; prises de la référence [23].

Lorsque la résistance totale pour 10 μm de longueur de canal est fixée à 777,5 Ω et 829 Ω , principalement, les résistances de contact $R_C = \text{intercept}/2$ sont de 23.3 Ω et 18 Ω , respectivement, les valeurs de la pente sont de 72,2 et 72,5, comme le montre la figure III.3(a). Les coefficients de corrélation linéaire sont respectivement de 0,997 et 0,998, tous deux proches de 1, ce qui démontre une bonne linéarité.

La figure III.3(b) montre la courbe de la résistance totale en fonction de l'espacement des contacts d avec une largeur de canal $W = 12 \mu\text{m}$ des structures TLM2. Lorsque tous les points de données sont sélectionnés, l'intercept ajusté, la pente et le coefficient corrélé sont respectivement de 5,7, 46,7 et 0,9985.

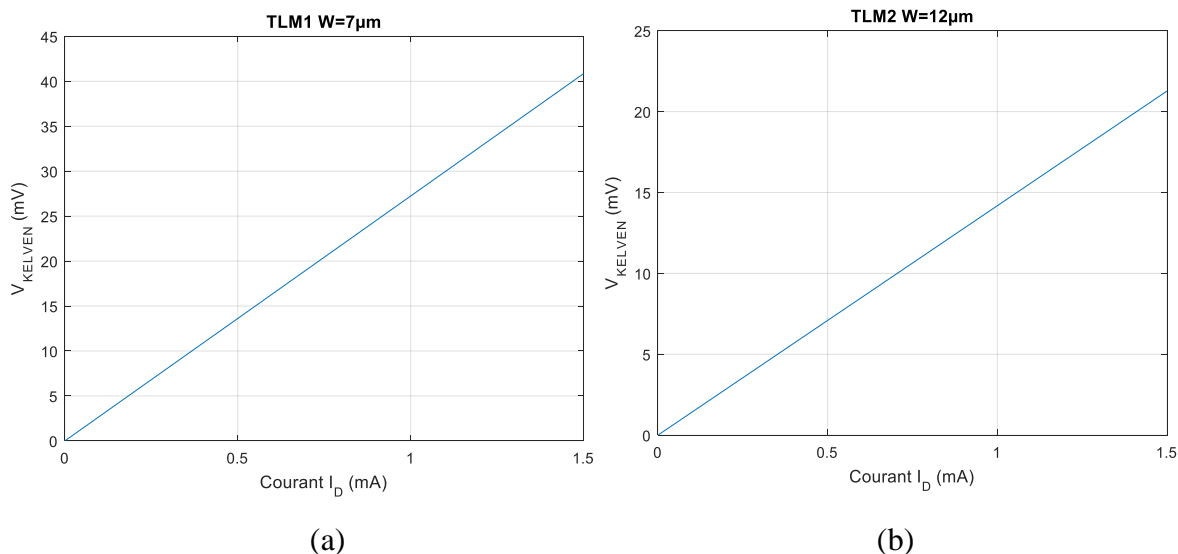


Figure. III.4. Résultats des simulations de V_{Kelvin} correspondant à (a) TLM1 et (b) TLM2.

Les figures III.4(a) et III.4(b) montrent la courbe de test Kelvin relative aux figures III.3(a) et III.3(b). À partir de la courbe Kelvin, nous avons obtenu la résistance de contact Kelvin $R_{\text{Kelvin}}=26,9 \Omega$, qui est plus proche des $23,3 \Omega$ déduits par le TLM.

3.2. Nos Résultats

La figure III.5 représente la résistance R_{total} en fonction de la longueur du ruban L pour des largeurs $W = 2 \mu\text{m}$ et $W = 5 \mu\text{m}$. Ces largeurs ont été choisies en référence aux dispositifs présentés sur l'image MEB de la figure III.6, celle-ci illustre des structures TLM fabriquées à l'université catholique de Louvain et ont été mis à notre disposition par notre encadreur pour les besoins de notre étude.

Nos simulations montrent un comportement linéaire de la résistance de contact métal- graphène en fonction de la longueur du ruban. Sur la figure III.5(a), la comparaison de nos résultats avec les résultats de Wang [23] montre une différence remarquable dans la pente de la résistance totale. En comparant les résistances totales des figures III.5(a) et III.5(b) pour différentes largeurs, on observe que la largeur du ruban W a une influence significative. La comparaison des simulations pour $W = 2 \mu\text{m}$ et $W = 5 \mu\text{m}$, montre que la résistance de contact métal-graphène diminue pour des faibles largeurs du rubans. Ces résultats s'expliquent par le fait que, la surface du ruban étant réduite lorsque la largeur diminue, la surface de contact du ruban de graphène au métal est également réduite dans les mêmes proportions.

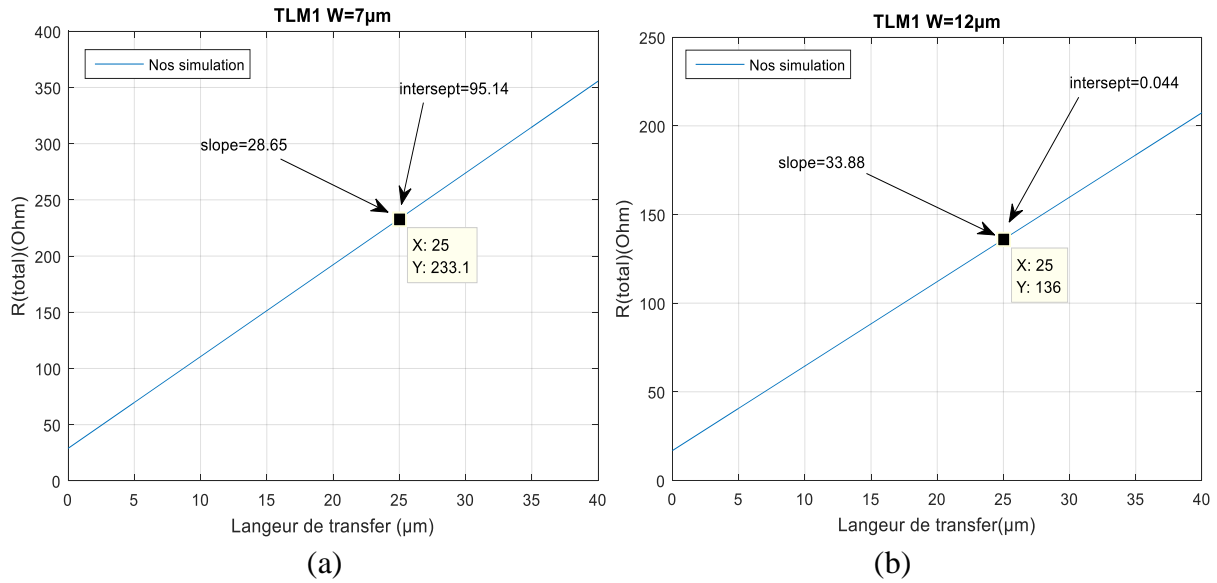


Figure. III.5. Résultats des simulations des structures TLM pour une largeur de ruban de graphène de (a) $W = 07 \mu m$ et (b) $W = 12\mu m$.

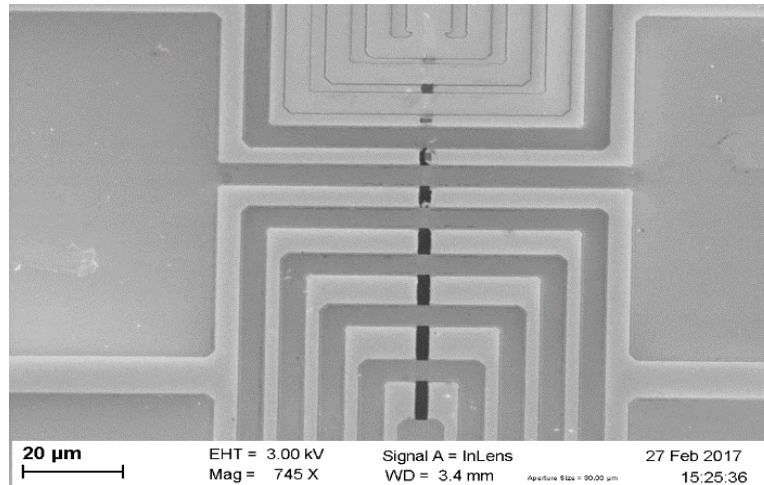


Figure. III.6. Image MEB d'une structure TLM réalisée en salle blanche à l'UCL.

Les variations de la résistance R_{total} , qui sont proportionnelles à la distance de séparation entre les contacts, indiquent l'homogénéité du ruban de graphène. Selon la description théorique donnée ; prises de la référence [23] ; les informations telles que R_c et ρ_{sh} sont déduites à partir du fit linéaire de la figure III.5 comme suit « $2R_c = intercept=95.14 \Omega$ et 0.044Ω correspond à l'intersection avec l'axe vertical (Résistance) » et « $\rho_{sh} = pente \times W$ (largeur de la bande de graphène) ». A partir de la figure III.5, nous avons obtenu une résistance de contact de $R_c \times W=95.14 \Omega \cdot \mu m$ et une résistivité surfacique $\rho_{sh} = 57.3 \Omega \cdot \mu m$. La pente de la courbe des résistances sur la figure III.5(a) est de 28.65.

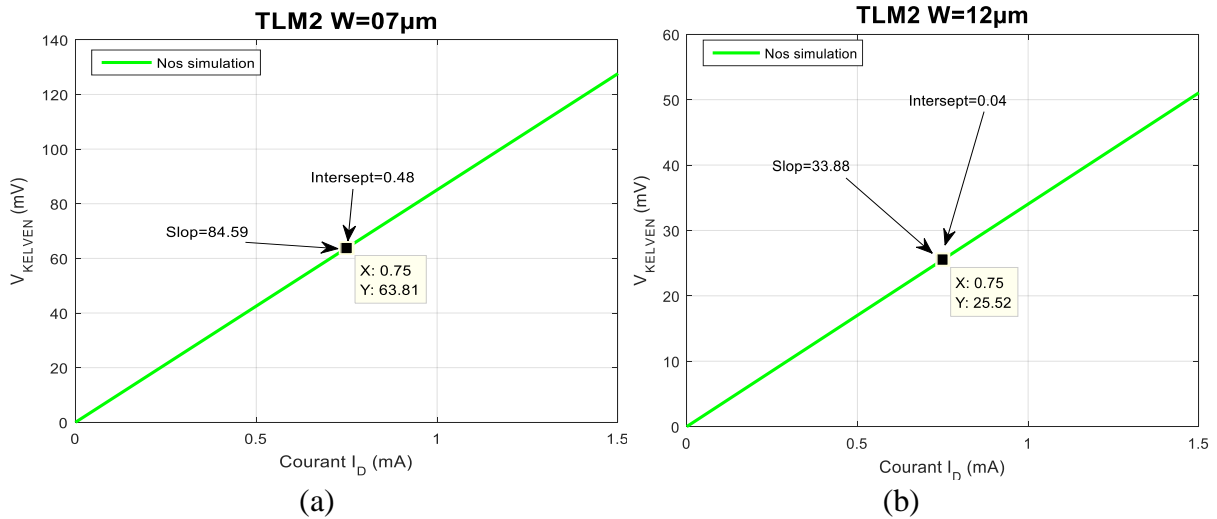


Figure. III.7. Résultats des essais Kelvin correspondant aux structures (a) TLM1 et (b) TLM2.

La figure III.7(a) montre la tension V_{kelvin} en fonction du courant I_D . La variation de cette courbe est due à la variation de longueur du ruban L . Plus la longueur du canal est grande, plus le courant qui passe est élevé. A partir de la figure III.7(b), nous avons obtenu la résistance de contact Kelvin $R_{Kelvin} = V_{24}/I = 25.48/0.75 = 33.88 \Omega$, qui est plus proche des 47.57Ω déduits par le TLM1. La pente de la courbe de test Kelvin sur la figure III.7(b) est de 33.88, donc la résistance de contact est de 33.88Ω .

La résistance de contact de longueur unitaire $R_C \times W = 33.88 \times 5$ est de $169.4 \Omega \mu m$. La proximité de la $R_C \times W$ indique donc que le test Kelvin est une méthode d'évaluation fiable pour le contact métal-graphène.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons simulé un modèle de la résistance de contact métal- graphène en utilisant la structure TLM. Une structure d'essai de résistance de contact est proposée, qui combine le TLM et le test de Kelvin en pont croisé.

La résistance de contact TLM et la résistance de contact Kelvin et la résistance de fin de contact peuvent être obtenues en même temps. En utilisant le test de résistance de contact, les trois paramètres de contact (longueur de transfert L_T , résistivité spécifique de contact ρ_c et la résistance de feuille sous le contact R_{SK}) sont extraits. La résistivité spécifique de contact dans notre cas est dans la gamme de $2 \times 10^{-6} \Omega.cm^2$ et $3 \times 10^{-6} \Omega.cm^2$.

La résistance de la feuille R_{sh} sous le contact est bien inférieure à celle du canal de graphène, ce qui peut résulter de l'effet de dopage du contact métallique. La structure TLM est une

Chapitre III : Modélisation du contact Métal- Graphène

méthode fiable pour déterminer la résistance de contact métal-graphène, qui peut atteindre la résistance de contact et les trois autres paramètres de contact et la résistance de feuille du canal de graphène simultanément. Cette structure est très importante car elle peut nous permettre carrément d'améliorer les performances du contact.

Conclusion Générale

Le graphène joue un rôle central dans l'industrie microélectronique, étant le premier matériau découvert avec des propriétés incomparables, aussi bien qu'il est envisagé dans l'avenir de la nanoélectronique dont les applications se répercutent entre autres sur basé sur des électrodes flexibles ainsi que des capteurs photoélectriques.

La caractéristique de faible résistance de contact du graphène présente un grand intérêt technique, car il s'agit d'un facteur critique pour l'exploitation des propriétés électroniques inhabituelles du graphène dans les dispositifs à haute performance.

La compréhension de l'interface graphène-métal est donc d'une importance fondamentale, car les zones de contact entre le graphène 2D et les contacts métalliques 3D présentent des propriétés particulières par rapport aux contacts métalliques habituels des semi-conducteurs. En fait, le contact avec le métal entraîne un dopage important du graphène et un changement du niveau de Fermi.

Dans le premier chapitre, nous avons tout d'abord présenté la structure cristallographique du graphène. Ce matériau possède une structure deux dimensions unique en forme hexagonale, ce qui confère à ce matériau des propriétés uniques. Ensuite, nous avons abordé la structure de bande et les propriétés électroniques, optiques du graphène, en vue de présenter au mieux le graphène, que la communauté scientifique considère comme étant un matériau leader pour des applications en électronique. Dans la troisième partie du chapitre, on a discuté des principales techniques de préparation du graphène, Bottom-Up, Top-Down. Dans la dernière partie du chapitre, nous avons présenté les applications des dispositifs à base de graphène.

Dans le second chapitre, nous avons présenté les différents types de contact métal semi-conducteur et leurs fonctionnements. On a cité 2 cas de mise en contact. Puis nous avons parlé de zone de charge d'espace. Nous avons terminé le chapitre avec l'étude du contact métal-graphène.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté et modélisé un modèle de mesure fiable pour la résistance de contact métal-graphène. Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre de fonctionnement des contacts des dispositifs à base de graphène. Il existe de nombreux facteurs conduisant à la non-uniformité de la feuille de graphène, y compris les points de nucléation, les rides et les dommages dans le processus de croissance et de transfert. Tous ces éléments font que la mobilité locale et la densité de porteurs sont différentes de celles de la

région générale. En outre, le processus de fabrication du dispositif peut introduire d'autres contaminants et des résidus de résine photosensible. De plus, le décalage du point de Dirac dans les dispositifs ayant des longueurs de canal différentes est courant, même si le modèle TLM est le même, ce qui limite également la validité de la méthode TLM. Plus important encore, même si le canal de graphène présente une bonne uniformité, la relation linéaire stricte du résultat de mesure entre la résistance totale du dispositif et la longueur de canal L est toujours difficile à atteindre.

Nos simulations montrent un comportement linéaire de la résistance de contact métal- graphène en fonction de la longueur du ruban. La comparaison de nos résultats avec les résultats de la littérature montre une différence intéressante dans la pente de la résistance totale. En comparant les résistances totales pour différentes largeurs, on observe que la largeur du ruban a une influence significative. La comparaison des simulations pour différentes valeurs de largeurs, montre que la résistance de contact métal-graphène diminue pour des faibles largeurs du rubans. Ces résultats s'expliquent par le fait que, la surface du ruban étant réduite lorsque la largeur diminue, la surface de contact du ruban de graphène au métal est également réduite, ce qui peut par conséquent impacté la résistance de contact et la mobilité intrinsèque des porteurs qui participe à la conduction dans les dispositifs comprenant ce type de contact.

L'avenir du graphène et d'autres matériaux bidimensionnels dans le domaine de la nanoélectronique avec des applications réussies sera fortement associé à la pleine compréhension et au contrôle des phénomènes interraciaux tels que la résistance de contact.

Résumé

Le graphène avec une mobilité élevée des porteurs de plus de $10\,000\text{ cm}^2 / V_s$ sur SiO_2 a attiré beaucoup d'attention en tant que candidat prometteur pour les futurs matériaux de transistors à haute vitesse. La résistance de contact (R_C) entre le graphène et les électrodes métalliques est d'une importance cruciale pour obtenir des performances potentiellement élevées du graphène d'un point de vue physique et pratique. Cette étude traite des propriétés de contact métal-graphène en les séparant de la conduction intrinsèque du graphène.

En tant que nouveau type de matériau semi-conducteur doté de bonnes propriétés électriques et mécaniques, le graphène a de nombreuses applications. Le facteur important affectant les performances des dispositifs au graphène est la résistance de contact du graphène et du métal, qui est beaucoup plus élevée que la résistance de contact traditionnelle des semi-conducteurs.

Abstract

Graphene with high carrier mobility of more than $10,000\text{ cm}^2 / V_s$ on SiO_2 has attracted much attention as a promising candidate for future high-speed transistor materials. The contact resistance (R_C) between graphene and metal electrodes is of crucial importance to achieve potentially high performance of graphene from a physical and practical perspective. This study addresses the metal-graphene contact properties by separating them from the intrinsic conduction of graphene.

As a new type of semiconductor material with good electrical and mechanical properties, graphene has many applications. The important factor affecting the performance of graphene devices is the contact resistance of graphene and metal, which is much higher than the traditional contact resistance of semiconductors.

ملخص

اجتذب الجرافين ذو القدرة العالية على الحركة لأكثر من $10000\text{ سم}^2 / V_s$ على SiO_2 الكثير من الاهتمام كمرشح واعد لمواد الترانزستور عالية السرعة في المستقبل. تعتبر مقاومة التلامس (R_C) بين الجرافين والأقطاب المعدنية ذات أهمية حاسمة لتحقيق الأداء العالي المحتمل للجرافين من منظور مادي وعملي. تتناول هذه الدراسة خصائص التلامس مع الجرافين المعدني من خلال فصلها عن الموصلية الذاتية للجرافين.

كنوع جديد من مواد أشباه الموصلات ذات الخصائص الكهربائية والميكانيكية الجيدة، فإن للجرافين العديد من التطبيقات. من العوامل المهمة التي تؤثر على أداء أجهزة الجرافين مقاومة التلامس للجرافين والمعدن، وهي أعلى بكثير من مقاومة التلامس التقليدية لأشباه الموصلات.

Références Chapitre I

- [1] Kazuyuki Takai, Seiya Tsujimura, Feiyu Kang Ph.D., Michio Inagaki Ph.D. - Graphene_ Preparations, Properties, Applications, and Prospects-Elsevier (2019)
- [2] Contact Wenjun Liu, Jun Wei, Xiaowei Sun, and Hongyu Yu , A Study on Graphene—Metal
- [3] Schedin, F.; Geim, A.; Morozov, S.V.; Hill, E.W.; Blake, P.; Katsnelson, M.I.; Novoselov, K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 652–655.
- [4] Fan, X.Y.; Nouchi, R.; Yin, L.C.; Tanigaki, K. Effects of electron-transfer chemical modification on the electrical characteristics of graphene. *Nanotechnology* 2010, 21, 475208:1–475208:5.
- [5] Hong, S.K.; Kim, J.E.; Kim, S.O.; Choi, S.Y.; Cho, B.J. Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide. *IEEE Electron. Dev. Lett.* 2010, 31, 1005–1007.
- [6] Jeong, H.Y.; Yun, J.; Kim, J.Y.; Hwang, J.O.; Kim, J.E.; Lee, J.Y.; Yoon, T.H.; Cho, B.J.; Kim, S.O.; Ruoff, R.S.; et al. Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications. *Nano Lett.* 2010, 10, 4381–4386.
- [7] Eda, G.; Lin, Y.Y.; Miller, S.; Chen, C.W.; Su, W.F.; Chhowalla, M. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 233305:1–233305:3.
- [8] Yan, X.; Cui, X.; Li, B.; Li, L.S. Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics. *Nano Lett.* 2010, 10, 1869–1873.
- [9] Nagashio, K.; Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A. Metal/Graphene Contact as a Performance Killer of Ultra-high Mobility Graphene—Analysis of Intrinsic Mobility and Contact Resistance. Presented at the International Electron Devices Meeting, Washington DC, USA, 7–9 December 2009.
- [10] Venugopal, A.; Colombo, L.; Vogel, E.M. Contact resistance in few and multilayer graphene devices. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 013512:1–013512:3.
- [11] F. Atamny, O. Spillecke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4113, (1999)
- [12] ONS HMAM, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, l'effet de la poly cristallinité du cuivre sur la croissance du graphène en Présence des molécules azotées et fabrication des transistors à base de graphène Ndopé, Université de QUEBEC A MONTRÉAL, Juin 2017.

- [13] Thèse de doctorat par nan Meng, Sujet : fabrication et caractérisation de transistor à base de graphène nano ruban en vue d'application haut fréquence. Le 14/02/2011. Sciences et technologies ,2011.
- [14] Jean-Francois Jobidon Etudes des phases de cristallisation dans le graphène En champ magnétique. Université DE SHERBROOKE 2009.
- [15] Md Abdullah Al Faruque , Joy Sarkar, the Production Methods and Applications of Graphene-Based Materials, Institute for Frontier Materials, Deakin University, Geelong, VIC 3216, Australia
- [16] Eléonore MOREAU, thèse de doctorat, Elaboration de graphène par épitaxie par Jets moléculaires et caractérisation, Université Lille 1, décembre 2011
- [17] Zakariae BOUSSABOUN Synthèse et caractérisation de nano composites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure UNIVERSITÉ DU QUÉBEC 2016.
- [18] Hugo BARÈS, thèse de doctorat, fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique, Université de BORDEAUX, 2015.
- [19] Synthèse et application du graphène tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène
- [20] Wang; Dervishi; Li; Chae A novel approach towards selective bulk synthesis of few-layer graphenes in an electric arc 2009)
- [21] Stankovich ; Wu; Dreyer; Rao Functionalized Graphene Nanocomposites 2007,2009,2010, 2011

Références Chapitre II

- [1] Cours « Interface physique-chimie » Dispositifs électroniques (consulté le 24.12.2013)
- [2] http://easytp.cnam.fr/algani/images/ELE101_CNAM_5_2008.pdf (consulté le 12.02.2014).
- [3] Henry Mathieu Hervé Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques
- [4] Latreche Abdelhakim, NON-HOMOGENÉITÉS DANS LES STRUCTURES MÉTAL/SEMICONDUCTEURS Soutenue le: 04/07/ 2012.
- [5] Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science* 2008, 319, 1229–1232.
- [6] Nagashio, K.; Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A. Metal/Graphene Contact as a Performance Killer of Ultra-high Mobility Graphene—Analysis of Intrinsic Mobility and Contact Resistance. Presented at the International Electron Devices Meeting, Washington DC, USA, 7–9 December 2009.
- [7] Nagashio, K.; Nishimura, T.; Kita, K.; Toriumi, A. Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 143514:1–143514:3.
- [8] Venugopal, A.; Colombo, L.; Vogel, E.M. Contact resistance in few and multilayer graphene devices. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 013512:1–013512:3.
- [9] Xia, F.; Perebeions, V.; Lin, Y.M.; Wu, Y.Q.; Avouris, Ph. The origins and limits of metal graphene junction resistance. *Nat. Nanotechnol.* 2011, 6, 179–184.
- [10] Watanabe, E.; Conwill, A.; Tsuya, D.; Koide, Y. Low contact resistance metals for graphene based devices. *Diam. Relat. Mater.* 2012, 24, 171–174
- [11] Huard, B.; Stander, N.; Sulpizio, J.A.; Goldhaber-Gordon, D. Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene. *Phys. Rev. B* 2008, 78, 121402:1–121402:4.
- [12] Liu, W.; Li, M.; Xu, S.; Zhang, Q.; Pey, K.L.; Hu, H.; Shen, Z.; Zou, X.; Wang, J.; Wei, J.; et al. Understanding the Contact Characteristics in Single or Multi-Layer Graphene Devices: The Impact of Defects (Carbon Vacancies) and the Asymmetric Transportation Behavior. Presented at the International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA, USA, 6–8 December 2010.
- [13] Dai, H. Carbon nanotubes: Opportunities and challenges. *Surf. Sci.* 2002, 500, 218–241.
- [14] Blake, P.; Yanga, R.; Morozova, S.V.; Schedin, F.; Ponomarenko, L.A.; Zhukova, A.A.; Nair, R.R.; Grigorieva, I.V.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. Influence of metal contacts and

charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point. *Solid State Commun.* 2009, 149, 1068–1071.

[15] Liu, W.J.; Yu, H.Y.; Wei, J.; Li, M.F. Impact of process induced defects on the contact characteristics of ti/graphene devices. *Electrochem. Solid State Lett.* 2011, 14, K67–K69.

[16] Magna, L.; Deretzis, I. Theoretical study of the role of metallic contacts in probing transport features of pure and defected graphene nanoribbons. *Nanoscale. Res. Lett.* 2011, 6, 234:1–234:5.

[17] Seol, G.; Guo, J. Metal contact to graphene nanoribbon. *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 063108:1–063108:4.

[18] Russo, S.; Craciun, M.F.; Yamamoto, M.; Morpurgo, A.F.; Tarucha, S. Contact resistance in graphene-based devices. *Physica E* 2010, 42, 677–679.

[19] Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S.; Cancado, L.G.; Jorio, A.; Saito, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 1276–1291.

[20] Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 187401:1–187401:4.

[21] Russo, S.; Craciun, M.F.; Yamamoto, M.; Morpurgo, A.F.; Tarucha, S. Contact resistance in graphene-based devices. *Physica E* 2010, 42, 677–679.

[22] Wang, Y.Y.; Ni, Z.H.; Yu, T.; Shen, Z.X.; Wang, H.M.; Wu, Y.H.; Chen, W.; Wee, A. Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 10637–10640.

[23] Ni, Z.H.; Wang, H.M.; Ma, Y.; Kasim, J.; Wu, Y.H.; Shen, Z.X. tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing. *ACS Nano* 2008, 2, 1033–1039.

[24] Liu, W.; Tran, X.; Liu, X.; Wei, J.; Yu, H.; Sun, X. Characteristics of a single-layer graphene field effect transistor with UV/Ozone treatment. *Electrochem. Solid State Lett.* 2013, 2, M1–M4.

[25] Xu, C.H.; Fu, C.L.; Pedraza, D.F. Simulation of point-defect properties in graphite by a tight-binding-force model. *Phys. Rev. B* 1993, 48, 13273–13279.

[26] El-Barbary, A.; Telling, R.H.; Ewels, C.P.; Heggie, M.I.; Briddon, P.R. Structure and energetics of the vacancy in graphite. *Phys. Rev. B* 2003, 68, 144107:1–144107:7.

[27] Yan, J.; Zhang, Y.B.; Kim, P.; Pinczuk, A. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 166802:1–166802:4.

- [28] Ni, Z.; Yu, T.; Luo, Z.; Wang, Y.; Liu, L.; Wong, C.; Miao, J.; Huang, W.; Shen, Z. Probing charged impurities in suspended graphene using raman spectroscopy. *ACS Nano* 2009, 3, 569–574.
- [29] Mohiuddin, T.M.G.; Lombardo, A.; Nair, R.R.; Bonetti, A.; Savini, G.; Jalil, R.; Bonini, N.; Basko, D.M.; Galiotis, C.; Marzari, N.; et al. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phy. Rev. B* 2009, 79, 205433:1–205433:8.
- [30] Ni, Z.H.; Yu, T.; Lu, Y.H.; Wang, Y.Y.; Feng, Y.P.; Shen, Z.X. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano* 2008, 2, 2301–2305.
- [31] Chen, J.H.; Cullen, W.G.; Jang, C.; Fuhrer, M.S.; Williams, E.D. Defect scattering in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 236805:1–236805:4.
- [32] Ni, Z.H.; Ponomarenko, L.A.; Nair, R.R.; Yang, R.; Anissimova, S.; Grigorieva, I.V.; Schedin, F.; Blake, P.; Shen, Z.X.; Hill, E.H.; et al. On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene. *Nano Lett.* 2010, 10, 3868–3872.
- [33] Lahiri, J.; Batzilla, M. Graphene destruction by metal-carbide formation: An approach for patterning of metal-supported graphene. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 023102:1–023102:3.
- [34] Sze SM, Ng KK (2007) *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey
- [35] Monch W (2004) *Electronic properties of semiconductor interface*. Springer, Berlin
- [36] Tersoff J (1984) Schottky barrier heights and the continuum of gap states. *Phys Rev Lett* 52:465
- [37] Ziman JM (1976) *Principles of the theory of solids*. Cambridge University Press, Cambridge
- [38] Yuge K (2009) Phase stability of boron carbon nitride in a heterographene structure: a firstprinciples stud. *Phys Rev B* 79:144109
- [39] Pi K, McCreary KM, Bao W, Han W, Chiang YF, Li Y, Tsai S-W, Lau CN, Kawakami RK (2009) Electronic doping and scattering by transition metals on graphene. *Phys Rev B* 80:075406
- [40] Moriyama T, Nagashio K, Nishimura T, Toriumi A (2013) Carrier density modulation in graphene underneath Ni electrode. *J Appl Phys* 114:024503
- [41] Xia F, Mueller T, Golizadeh-Mojarad R, Feritag M, Lin Y-M, Tsang J, Perebeinos V, Avouris P (2009) Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor. *Nano Lett* 9:1039

- [42] Nagamura N, Horiba K, Toyoda S, Kurosumi S, Shinohara T, Oshima M, Fukidome H, Suemitsu M, Nagashio K, Toriumi A (2013) Direct observation of charge transfer region at interfaces in graphene devices. *Appl Phys Lett* 102:241604
- [43] Khomyakov PA, Starikov AA, Brocks G, Kelly PJ (2010) Nonlinear screening of charges induced in graphene by metal contacts. *Phys Rev B* 82:115437
- [44] Ifuku R, Nagashio K, Nishimura T, Toriumi A (2013) The density of states of grapheme underneath a metal electrode and its correlation with the contact resistivity. *Appl Phys Lett* 103:033514
- [45] Schroder DK (2006) *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey
- [46] Proctor SJ, Linholm LW, Mazer JA (1983) Direct measurements of interfacial contact resistance, end contact resistance, and interfacial contact layer uniformity. *IEEE Trans Electron Device* 30:1535
- [47] Nagashio K, Nishimura T, Kita K, Toriumi A (2010) Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact. *Appl Phys Lett* 97:143514
- [48] Nagashio K, Nishimura T, Kita K, Toriumi A (2009) Mobility variations in mono- and multilayer graphene films. *Appl Phys Express* 2:025003
- [49] Nagashio K, Nishimura T, Kita K, Toriumi A (2010) Systematic investigation of the intrinsic channel properties and contact resistance of monolayer and multilayer graphene field-effect transistor. *Jpn J Appl Phys* 49:051304
- [50] Franklin AD, Han S-J, Bol AA, Haensch W (2011) Effects of nanoscale contacts to graphene. *IEEE Electron Device Lett* 32:1035
- [51] Xu H, Wang S, Zhang Z, Wang Z, Xu H, Peng L-M (2012) Contact length scaling in grapheme field-effect transistors. *Appl Phys Lett* 100:103501
- [52] Chen Z, Appenzeller J (2009) Gate modulation of graphene contacts – on the scaling of graphene FETs. *Symp VLSI Tech Dig* 128
- [53] Knoch J, Chen Z, Appenzeller J (2012) Properties of metal–graphene contacts. *IEEE Trans Nanotechnol* 11:513
- [54] S. GHACHAME, « Caractéristiques électriques d’une diode à barrière de Schottky (SBD) avec et sans couche isolante SiO₂ à la température ambiante (300K », Mémoire Master, Université Mohammed Kheider, Biskra. (2014).
- [55] Mémoire Lamia MEDJOU DJ « Simulations d’une diode Schottky à base d’AlGaAs»

[56] BOUROUBA Farid , « MODELISATION ET SIMULATION DES CONTACTS METAL-SEMICONDUCTEUR A BARRIERE INHOMOGENE»

[57] Kazuhiko Matsumoto (eds.) - Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes_ Devices and Applications-Springer Tokyo (2015)

Références Chapitre III

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I and Firsov A 2004 *Science* 306666–9
- [2] Neto A C, Guinea F, Peres N, Novoselov K S and Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* 81 109
- [3] Huang B-C, Zhang M, Wang Y and Woo J 2011 *Appl. Phys. Lett.* 99 032107
- [4] Venugopal A, Colombo L and Vogel E 2010 *Appl. Phys. Lett.* 96 013512
- [5] Zhong H, Zhang Z, Chen B, Xu H, Yu D, Huang L and Peng L-M 2014
- [6] Moon J, Antcliffe M, Seo H, Curtis D, Lin S, Schmitz A, Milosavljevic I, Kiselev A, Ross R and Gaskill D 2012 *Appl. Phys. Lett.* 100 203512
- [7] Leong W S, Gong H and Thong J T 2013 *ACS Nano* 8994–1001
- [8] Li W, Liang Y, Yu D, Peng L, Pernstich K P, Shen T, Walker A H, Cheng G, Hacker C A and Richter C A 2013 *Appl. Phys. Lett.* 102 183110
- [9] Nagashio K, Nishimura T, Kita K and Toriumi A 2010 *Appl. Phys. Lett.* 97 143514
- [10] Xia F, Perebeinos V, Lin Y-M, Wu Y and Avouris P 2011 *Nat. Nanotechnology* 6 179–84
- [11] Smith J T, Franklin A D, Farmer D B and Dimitrakopoulos C D 2013 *ACS Nano* 7 3661–7
- [12] Farmer D B, Chiu H-Y, Lin Y-M, Jenkins K A, Xia F and Avouris P 2009 *Nano Lett.* 9 4474–8
- [13] Li X, Cai W, Colombo L and Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* 9 4268–72
- [14] Pirkle A, Chan J, Venugopal A, Hinojos D, Magnuson C, McDonnell S, Colombo L, Vogel E, Ruoff R and Wallace R 2011 *Appl. Phys. Lett.* 99 122108
- [15] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Piner R D, Hao Y, Akinwande D and Ruoff R S 2013 *Nano Lett.* 13 1462–7
- [16] Nanver L, Goudena E and Slabbekoorn J 1996 Kelvin test structure for measuring contact resistance of shallow junctions *Proc. IEEE Int. Conf. on Microelectronic Test Structures (Trento, Italy, 25–28 March 1996)* pp 241–5
- [17] Schroder D K 2006 *Semiconductor Material and Device Characterization* (Hoboken, NJ: Wiley)
- [18] Nagashio K and Toriumi A 2011 *Jap. J. Appl. Phys.* 50 070108
- [19] Berdebes D, Low T, Sui Y, Appenzeller J and Lundstrom M S 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* 58 3925–32
- [20] Giovannetti G, Khomyakov P, Brocks G, Karpan V, Van den Brink J and Kelly P 2008 *Phys. Rev. Lett.* 101026803

- [21] Mueller T, Xia F, Freitag M, Tsang J and Avouris P 2009 Phys. Rev. B 79 245430
- [22] Reeves G and Harrison H 1982 IEEE Trans. Electron Devices Lett. 3 111–3
- [23] Shaoqing Wang, Dacheng Mao, Zhi Jin, Songang Peng, Dayong Zhang, Jingyuan Shi and Xuanyun Wang Department of Microwave IC, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences