



Université Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel
Faculté des sciences et de la technologie
Département d'électronique

N°
Série

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD en Electronique

Option

Electronique et Optoélectronique

Par

Rachid FATES

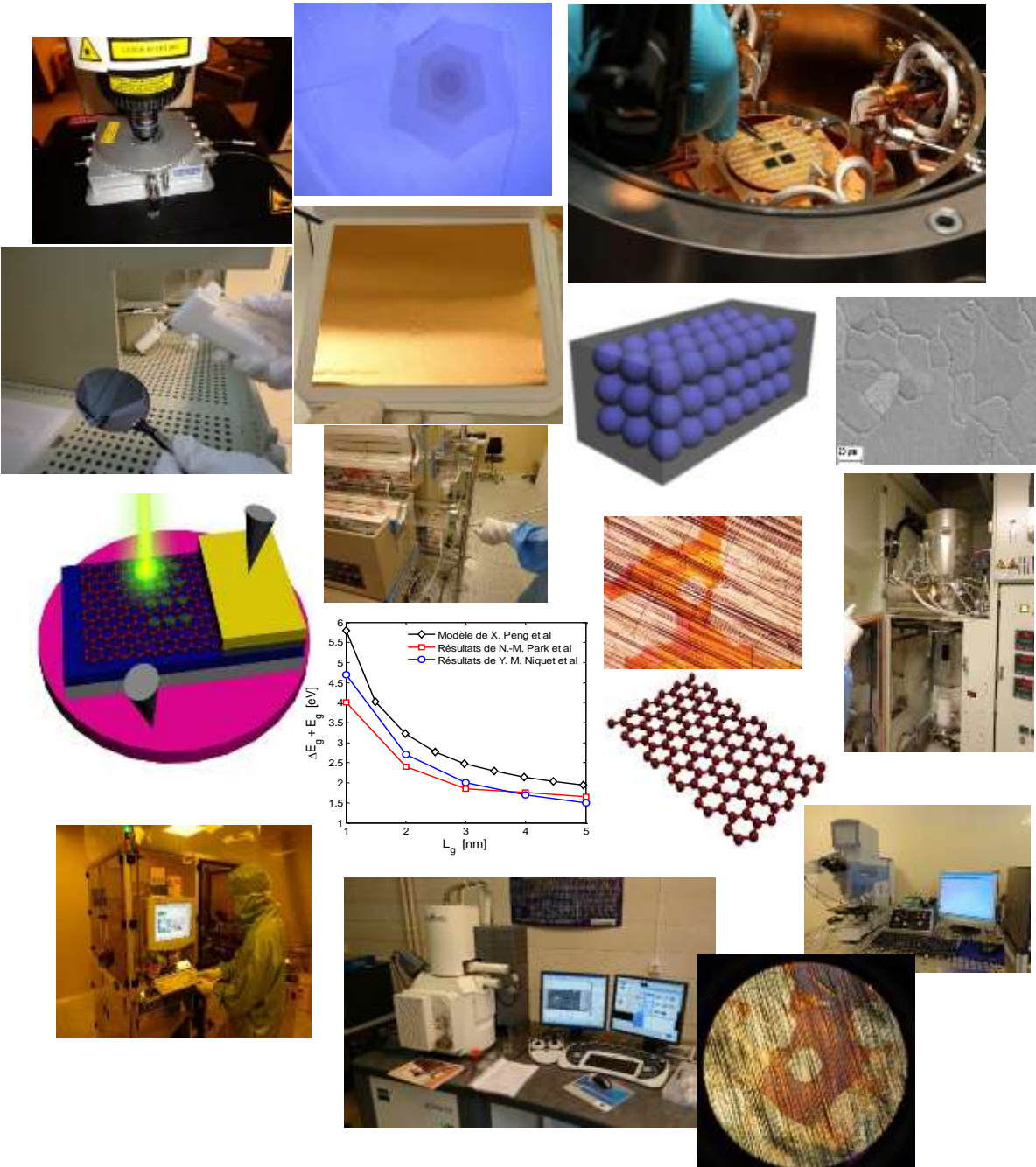
Intitulée

**CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE
DES NANOSTRUCTURES SEMI-CONDUCTRICES 2D ET 3D**

Soutenue le 28.06.2017

DEVANT LE JURY :

Président :	M. Karim KEMIH	Pr. Univ. Jijel
Rapporteur :	M. Hachemi BOURIDAH	Pr. Univ. Jijel
Co-Rapporteur :	M. Jean-Pierre RASKIN	Pr. Univ. Catholique de Louvain, Belgique
Examineur :	M. Nouredine BOUTAOUI	Pr. Univ. Jijel
Examineur :	M. Malek GHANES	Pr. LS2N, CNRS, Nantes, France



Remerciement

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au laboratoire d'étude des matériaux de l'université de Jijel (Algérie) et à l'Institute of Information and Communication Technologies, Electronics and Applied Mathematics (ICTEAM) de l'université catholique de Louvain (Belgique).

Je remercie vivement M. Hachemi BOURIDAH, Professeur à l'université de Jijel pour avoir accepté de m'encadrer, mais aussi, pour ses conseils et sa disponibilité tout le long de cette aventure.

Un grand Merci à M. Riad REMMOUCHE, maitre de conférences à l'université de Jijel pour ces sages conseils et sa contribution à ce travail.

Toute ma reconnaissance et ma sympathie vont également M. Jean-Pierre RASKIN, Professeur à l'université catholique de Louvain pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant deux années académiques, pour avoir accepté de superviser mes travaux de recherche à l'ICTEAM et pour m'avoir offert d'excellentes conditions de travail, qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Les recherches ont été réalisées dans le cadre du projet européen MSP GRAPHENE et des Projets ARC STRESSTRONICS et NATURIST financés par la communauté française de Belgique. Merci également à toute l'équipe de graphene de l'ICTEAM que j'ai intégré durant mon séjour à UCL. Merci à tous les membres des plateformes technologiques WELCOME, WINFAB et IMAP.

J'exprime toute ma reconnaissance à tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer et d'examiner ce travail de thèse. Merci à M. Karim KEMIH pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Merci à M. Nouredine BOUTAOUI, professeur à l'université de Jijel et M. Malek GHANES Professeur du CNRS de Nantes (France) de nous honorer de leurs présence, de leurs intérêt pour ce travail et d'avoir accepté d'être examinateurs.

J'exprime toute ma gratitude à tous les membres de ma famille auxquels je dédie ce travail pour leur soutien inconditionnel tout le long de ces années de préparation de cette thèse.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
CHAPITRE 1	4
Du silicium au graphene : Etat de l'art	
<hr/>	
I. Introduction au silicium nanocristallin	5
I.1. Du silicium massif au silicium nanocristallin	6
I.1.1. Silicium nanocristallin	7
I.1.2. Différentes structures des nanocristaux de silicium	8
I.1.3. Confinement quantique dans les nanostructures semi-conductrices	9
I.1.4. Transport dans les nanostructures de silicium	10
I.1.5. Effets du confinement quantique sur le transport	11
I.1.6. Ségrégation inter-granulaire	12
I.2. Méthodes d'élaboration des nanocristaux de silicium	14
I.2.1. Croissance par CVD	14
I.2.2. Cristallisation et précipitation du silicium en excès	15
I.3. Applications des nanocristaux de silicium	16
I.3.1. Applications en microélectronique	16
I.3.2. Applications en optoélectronique	17
I.3.3. Applications en photovoltaïque	18
II. Introduction au graphene : l'ère du graphene	19
II.1. Vue d'ensemble des matériaux à base de carbone	20
II.2. Matériaux synthétisés à base de carbone	21
II.3. Structure cristallographique du graphene	22
II.3.1. Orbitales atomiques	22
II.3.2. Orbitales hybrides	23
II.3.3. Liaisons covalentes	25
II.3.3.1. Liaison Sigma	25
II.3.3.2. Liaison Pi	26
II.3.4. Maille élémentaire	27
II.4. Structure de bande d'énergie et notion de semiconducteur à gap nul	28
II.5. Production du graphene	30
II.5.1. Synthèse du graphene par exfoliation	30
II.5.2. Synthèse du graphene par CVD	30
II.5.3. Synthèse du graphene par décomposition thermique	31
II.6. Techniques de caractérisation	31
II.6.1. Microscopies optique et électronique	31
II.6.2. Spectroscopie Raman	33
II.7. Rubans de graphene	34
II.8. Bande interdite dans les rubans de graphene	35
III. Conclusion	36

CHAPITRE 2 **38**
Etude du comportement électrique dans un système nanocristallin 3D : application au transistor en couche mince à canal en silicium nanocristallin

I. Etat de l'art	39
I.1. Structure et principe de fonctionnement des TFT	39
I.1.1. Structure de base des TFT	39
I.1.2. Principe de fonctionnement des TFT	40
I.1.2.1. Effet de champ	41
I.1.2.2. Capacité MOS	41
I.1.2.2.1. Accumulation	42
I.1.2.2.2. Déplétion	43
I.1.2.2.3. Inversion	43
I.1.2.3. Charges dans une structure MOS	44
I.2. Effets quantiques dans le silicium nanocristallin	45
I.2.1. Effets quantiques sur la constante diélectrique	46
I.2.2. Effets quantiques sur la bande interdite	48
I.3. Géométrie des cristallites de silicium	51
II. Description du modèle granulaire	52
II.1. Potentiel électrostatique	52
II.2. Potentiel de surface	54
II.3. Tension de seuil	56
III. Résultats et interprétations	57
III.1. Potentiel de surface	57
III.2. Tension de seuil	59
IV. Conclusion	63

CHAPITRE 3 **64**
Fabrication et caractérisation d'un système nanocristallin 2D : Transistors à base de rubans de graphène.

I. Synthèse du graphène par CVD	65
I.1. Description du procédé CVD	65
I.1.1. Etapes du procédé	66
I.1.2. Phénomènes fondamentaux	68
I.1.2.1. Cinétique de croissance	68
I.1.2.2. Mécanismes des réactions chimiques	70
I.2. Influence des paramètres expérimentaux sur la qualité du graphène	74
I.2.1. Type de précurseur	74
I.2.1.1. Gaz	76
I.2.1.2. Liquides	78
I.2.1.3. Solides	78
I.2.2. Types et propriétés des substrats catalyseurs	79
I.2.2.1. Types de substrats	79
I.2.2.1.1. Métaux	79
I.2.2.1.2. Alliages	80
I.2.2.1.3. Substrats diélectriques	81

I.2.2.2.	Propriétés cristallographiques	82
I.2.2.2.1.	Taille des grains	82
I.2.2.2.2	Orientation cristalline et accord de mailles	83
I.2.2.3.	Propriétés morphologiques	84
I.2.2.3.1.	Film ou feuille	84
I.2.2.3.2.	Morphologie	85
I.2.2.3.3.	Défauts et impuretés	86
I.2.3.	Paramètres cinétiques et thermodynamiques	87
I.2.3.1.	Pression	87
I.2.3.2.	Température	89
I.2.3.3.	Débit d'injection des précurseurs	89
I.2.3.4.	Phases de réchauffement-refroidissement	90
II. Synthèse, transfert et caractérisation du graphène		91
II.1.	Synthèse du graphène par APCVD	91
II.1.1.	Description de l'environnement expérimental	91
II.1.2.	Caractérisation au microscope optique	92
II.1.3.	Caractérisation au microscope électronique	93
II.2.	Transfert du graphène sur substrat SiO ₂ /Si	94
II.3.	Caractérisation Raman des domaines de graphène	97
II.3.1.	Graphène monocouche	98
II.3.2.	Graphène multicouches	99
III. Fabrication des rubans de graphène		100
III.1.	Dessin du masque	100
III.2.	Etapes du procédé de fabrication	101
III.2.1.	Nettoyage standard	102
III.2.2.	Oxydation thermique	104
III.2.3.	Définition des repères d'alignement	104
III.2.3.1.	Lithographie	104
III.2.3.2.	Gravure de l'oxyde	105
III.2.4.	Transfert du graphène	106
III.2.5.	Définition des rubans de graphène	106
III.2.5.1	Lithographie	107
III.2.5.2.	Gravure du graphène	107
III.2.6.	Définition des contacts métalliques avec la technique du lift-off	108
III.2.6.1.	Lithographie	108
III.2.6.2.	Métallisation	109
III.2.6.3.	Lift-off	109
IV. Conclusion		110
CHAPITRE 4		111
Etude des comportements du transport électronique dans un système nanocristallin 2D : Transistors à base de rubans de graphène.		
I. Etude du transport électronique dans les rubans de graphène		112
I.1.	Techniques de caractérisation électriques	112
I.1.1.	Mesures DC automatiques	112
I.1.2.	Mesures DC thermiques	113
I.2.	Identification des comportements électriques	114

I.2.1.	Description des rubans de graphene	114
I.2.2.	Caractérisation structurale	115
I.2.3.	Résultat et discussion	116
I.3.	Caractérisation Raman	118
I.3.1.	Evolution du shift Raman	118
I.3.2.	Evaluation de la densité de porteurs	119
I.4.	Influence de la température	120
I.5.	Influence de la densité de population	121
I.5.1.	Caractéristiques de transfert	123
I.5.2.	Caractéristiques de sortie	125
II. Etude de l'influence de la polarisation du dispositif sur la densité des porteurs		129
II.1.	Caractérisations Raman avancées	129
II.2.	Préparation des échantillons	130
II.3.	Résultats et discussion	131
III. Conclusion		132
Conclusion générale		133
Bibliographie		136
Liste des figures et tableaux		154

Introduction générale

Depuis plus de 40 ans, la simple réduction d'échelle des transistors a permis l'évolution fulgurante de la microélectronique au rythme effréné dictée par la loi de Moore [1], qui prédit le doublement de la densité d'intégration des composants tous les deux ans. Cependant, aujourd'hui la loi de Moore semble être mise en défaut par les limitations physiques et technologiques des transistors MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) [2]. En effet, la réduction incessante des dimensions caractéristiques des dispositifs MOS a provoqué d'intenses recherches sur de nouveaux dispositifs à base de matériaux nanocristallins [3].

Le champ d'application des nanocristaux de silicium s'étend sur trois domaines d'industrie stratégiques : la microélectronique, le photovoltaïque et l'optoélectronique et la photonique.

Le silicium étant la brique élémentaire de l'électronique, fut le matériau le plus étudié sur sa structure nanocristalline pour des applications dans le domaine microélectronique. En effet, de nombreuses recherches ont confirmé le potentiel des nano-cristaux de silicium comme canal pour de nouvelles générations de dispositifs MOS appelés transistor en couche mince (TFT) [4]. Néanmoins, Le maintien de la progression des performances des composants MOS devient de plus en plus difficile et nécessite parfois de réaliser des compromis technologiques. Toujours dans le domaine microélectronique, une autre application pertinente des nanocristaux de silicium est celle des cellules mémoires. En effet, le silicium nanocristallin a été le successeur du silicium polycristallin dans les grilles flottantes qui caractérisent les transistors MOS des mémoires flash.

L'application des nanocristaux de silicium dans le domaine photovoltaïque reste les troisièmes et futures quatrièmes générations de cellules solaires [5]–[6]. Tandis que dans le domaine de l'optoélectronique et la photonique, le principal intérêt pour le silicium nanocristallin est son application dans les cristaux photoniques [7]–[8].

En parallèle, afin de poursuivre la dynamique de la loi de Moore, diverses solutions sont envisagées et étudiées via l'introduction de nouveaux matériaux à base de carbone. En effet, l'intérêt pour les variétés allotropiques du carbone demeure l'exceptionnelle stabilité de sa structure atomique, qui lui permet de s'affranchir des limitations technologiques auxquelles est confronté le silicium nanocristallin. Les recherches menées sur le carbone à des fins d'application en électronique se sont focalisées sur les deux variétés allotropiques stables du

carbone, à savoir, les nanotubes de carbone et les fullerènes. En 2004, ces recherches ont pris une tournure inattendue avec la découverte d'un nouveau matériau, une structure atomique de carbone en deux dimensions appelée le graphène [9]; qui a été isolé pour la première fois sur un substrat de SiO₂. Avec cette découverte qui a valu un prix Nobel à ses auteurs K. S. Novoselov, A. K. Geim [9], la communauté scientifique s'est intéressée de près au graphène. Depuis, ce matériau a démontré des propriétés électriques et mécaniques extraordinaires [10]–[12], et a fait l'objet d'intenses recherches.

Depuis maintenant une dizaine d'année, le graphène a révolutionné le domaine de la science des matériaux. En effet, ce matériau offre une large gamme de propriétés utiles en matière de conductance électrique et de résistance thermique, ce qui en fait un matériau très intéressant pour un large éventail pour l'industrie. La personnalisation de ce matériau pour des applications en micro et nanoélectronique, a créé un réel intérêt pour l'amélioration des techniques de dépôts déjà utilisées pour les matériaux semi-conducteurs. [13]

L'objectif de ce travail de thèse est à la fois d'étudier les phénomènes qui peuvent impacter le transport de porteurs dans les systèmes nanocristallins 3D et 2D. Deux type d'applications sont la cible de cette étude, les TFT à base de silicium nanocristallin pour les systèmes 3D et les transistors à base de ruban de graphène pour les systèmes 2D. Pour les systèmes nanocristallins 3D, nous nous sommes intéressés à l'influence de la morphologie des nanocristallites de silicium qui forment le canal actif des TFT, et l'influence des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite [14]–[15]. Par ailleurs, étant donné que le fonctionnement des transistors repose sur sa polarisation, et donc sur son potentiel de surface et sa tension de seuil, nous avons développé un modèle théorique traitant de l'influence de la morphologie des nanocristallites et des effets quantiques liés à la constante diélectrique et à la bande interdite sur les deux paramètres électriques.

En ce qui concerne les systèmes 2D, notre étude porte sur le transport de porteurs dans les rubans de graphène, et sa dépendance aux propriétés structurales du matériau [16]. Dans ce contexte, nous avons mené une étude en deux parties. Une première partie expérimentale, dans laquelle nous avons procédé à la fabrication des transistors à base de rubans de graphène dans un environnement salle blanche. Par la suite, les dispositifs fabriqués ont fait l'objet de plusieurs batteries de caractérisations électriques et Raman. Une deuxième partie théorique, dans laquelle nous avons procédé à la simulation de transport électronique dans les rubans de graphène. Notre étude s'est basée essentiellement sur l'influence de la densité de porteurs de charges sur le comportement électronique des rubans de graphène.

Ce travail de thèse est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est un chapitre d'introduction au silicium nanocristallin et au graphène et porte sur l'état de l'art. Nous présentons en particuliers une vue d'ensemble à la fois sur un aspect descriptif et comparatif des deux matériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation du potentiel de surface et de la tension de seuil d'un transistor en couche mince à canal en silicium nanocristallin. Dans cette étude, nous tenons compte de l'influence de la morphologie des nano-cristallites de silicium qui forment le canal du TFT. La morphologie et la taille des nanocristaux de silicium sont également à l'origine de l'apparition de deux types d'effets quantiques : sur la constante diélectrique et la bande interdite. Toutefois, Nous avons épaulé nos simulations avec les modèles théoriques qui prennent en considération ces deux effets quantiques.

Le troisième chapitre porte essentiellement sur trois parties : la synthèse du graphène sur cuivre, le transfert du graphène sur substrat SiO₂ et la fabrication des dispositifs à base de rubans de graphène. Dans un premier temps, nous présenterons le développement de la synthèse de graphène par dépôt chimique en phase vapeur sur cuivre, en particulier dans des conditions favorables à celles d'une production à plus grande échelle. Dans ce contexte, nous décrirons le rôle des différents paramètres expérimentaux : cinétiques et thermodynamiques, ainsi que les paramètres cristallographiques et morphologiques du substrat : taille des grains et leurs textures, sur la synthèse du graphène de bonne qualité.

Les deuxième et troisième parties du troisième chapitre représentent la partie expérimentale réalisée en salle blanche, par ailleurs, nous ferons une description complète des étapes expérimentales en salle blanche, de la synthèse du graphène jusqu'à la fabrication du dispositif final.

Dans la seconde partie du troisième chapitre, nous commencerons par décrire le procédé expérimental de la synthèse du graphène sur un substrat de cuivre par la technique de dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique. Par la suite, nous présenterons les étapes expérimentales de transfert du graphène sur un substrat d'oxyde de silicium sur silicium. Dans la troisième partie, nous décrirons les étapes de fabrication des transistors à base de rubans de graphène, du dessin du masque jusqu'à la métallisation, en passant par plusieurs lithographies optiques et gravures plasma.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude du transport électronique dans les rubans de graphène, nous présenterons les différents comportements électriques mesurés sur les rubans de graphène. Notre étude est soutenue par des mesures électriques à température ambiante et en descente en température jusqu'à 77K, et par des caractérisations structurelles types Raman.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE 1

Du silicium au graphène : Etat de l'art

Comme l'électronique classique poursuit déjà la loi de Moore à très haute densité, la technologie traditionnelle métal-oxyde-semiconducteur complémentaire à base de silicium (Si-CMOS) est confrontée à plusieurs défis cruciaux, tels que l'auto-échauffement dû à la quantité de puissance dissipée, impliquant une dégradation de la mobilité et une augmentation des courants de fuite. Du fait que, le dimensionnement des composants ne cesse de diminuer, au point que les technologies CMOS à base de nanocristaux de silicium deviennent de loin d'actualité. Les scientifiques cherchent en parallèle des matériaux alternatifs pour la micro et la nanoélectronique dans le but de compléter ou remplacer le silicium dans la technologie Si-CMOS.

Le graphène a été proposé comme un matériau très prometteur pour les futures générations de dispositifs électroniques. Étant le plus mince des matériaux isolés jamais découverts, le graphène fut d'abord isolé à partir du graphite, il est rapidement devenu un matériau «miracle» pour la physique de la matière condensée.

Ce chapitre est consacré à un descriptif sommaire reflétant une évolution technologique des systèmes nanocristallins trois dimensions (3D) aux systèmes nanocristallins deux dimensions (2D). En premier lieu, les systèmes nanocristallins 3D dont le silicium nanocristallin figure en tête de liste, étant le matériau le plus exploité dans l'industrie électronique. En second lieu, nous présenterons les systèmes nanocristallins 2D dont le graphène est le matériau leader par excellence.

I. Introduction au silicium nanocristallin

Les semi-conducteurs élémentaires appartiennent à la colonne IV du tableau périodique, tels que, le germanium (Ge), silicium (Si), carbone (C), et l'étain (Sn). Le silicium (le cas de notre étude) est le matériau semi-conducteur le plus couramment utilisé en électronique [17], il n'empêche que depuis sa découverte, le graphène ; qui est à base de carbone ; est d'ores et déjà désigné comme un candidat potentiel pour remplacer le silicium. Néanmoins, le silicium comme le carbone présente un avantage indéniable, ce sont des éléments très abondant sur Terre.

La plupart des matériaux semi-conducteurs sont des cristaux créés par des liaisons atomiques, par lesquels les bandes de valence des atomes sont remplies de huit électrons à travers le partage d'un électron de chacun des quatre atomes voisins. Les matériaux de la colonne IV, incluent des semi-conducteurs composés d'espèces atomiques simples, avec l'atome de base ayant quatre électrons dans sa bande de valence ¹ [18] (complétée par les liaisons covalentes à quatre atomes voisins pour compléter la bande de valence), tel que le montre la figure 1.1.

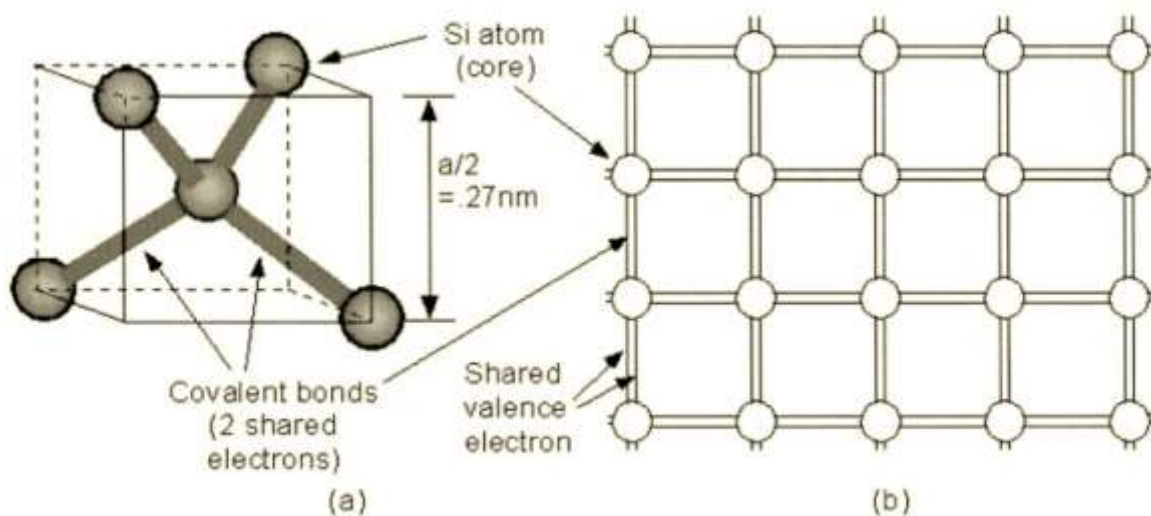


Figure 1.1. (a) illustration en 3D de la structure cristalline tétraédrique du silicium. (b) structure du réseau cristallin du silicium [19].

Les défauts ponctuels correspondent à un atome de réseau absent de sa position. Deux cas distincts apparaissent, les défauts de Schottky et Frenkle, comme indiqué sur la figure 1.2. Les défauts de Schottky, résulte quand un atome est manquant à sa position dans le réseau (Figure 1.2(a)). Typiquement l'atome est supposé avoir migré (au cours de la croissance des cristaux)

¹ L'image de la bande de valence est beaucoup plus compliquée que celle de la bande de conduction. Il existe trois types de trous dans la bande de valence : le trou de lumière, le trou lourd et le trou d'échange [18].

où il prend une position normale à un site du réseau. Les défauts de Frenkle résulte quand un atome s'éloigne d'un site de réseau et prend une position entre les atomes du réseau (c.-à-dire, prend une position interstitielle), comme le montre la figure 1.2(b). Le défaut de Frenkle, correspond par conséquent à une paire de défauts, à savoir, le site de réseau vide et l'atome positionné de façon interstitielle [17].

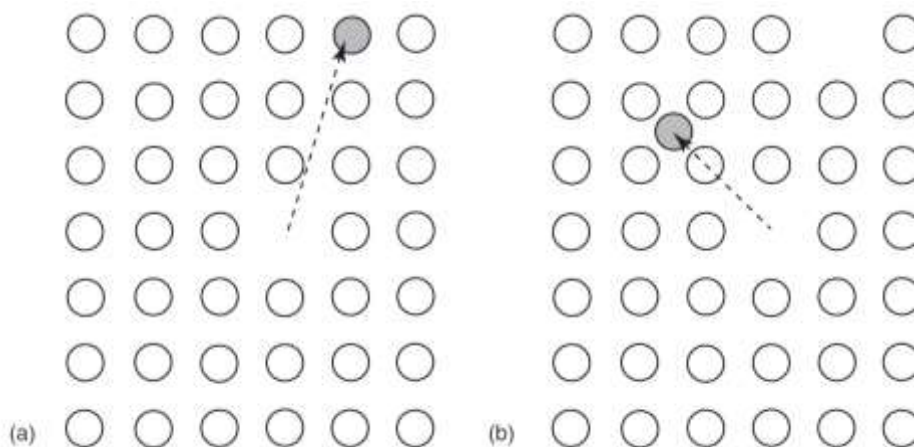


Figure 1.2. Les défauts dans les semiconducteurs : les défauts (a) de Schottky et (b) de Frenkle [17].

I.1. Du silicium massif au silicium nanocristallin

Actuellement, Le silicium étant la brique de la microélectronique, la quasi-totalité des circuits intégrés sont en silicium, le transistor en étant le composant de base. La microélectronique comme l'optoélectronique se caractérise par une évolution constante vers la miniaturisation des composants, et ceux-ci pour deux raisons. Une raison économique, visant à intégrer le maximum de composants sur une seule puce, et une raison fondamentale, puisque les propriétés de la matière, et donc du composant, vont être complètement modifiées pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde de Broglie ² [20], c'est pourquoi ses propriétés semi-conductrices sont parfaitement connues. Avec l'augmentation du rapport surface/volume, la taille des structures de silicium ne cesse de décroître pour développer de nouvelles technologies et applications, donnant lieu à un réel intérêt pour ces structures. La figure 1.3 illustre la classification des différentes gammes de silicium en fonction de la taille des cristaux.

² Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie ; Prince puis Duc de Broglie (1892-1987) ; est le physicien français qui a découvert la nature ondulatoire des particules. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1929 [20].

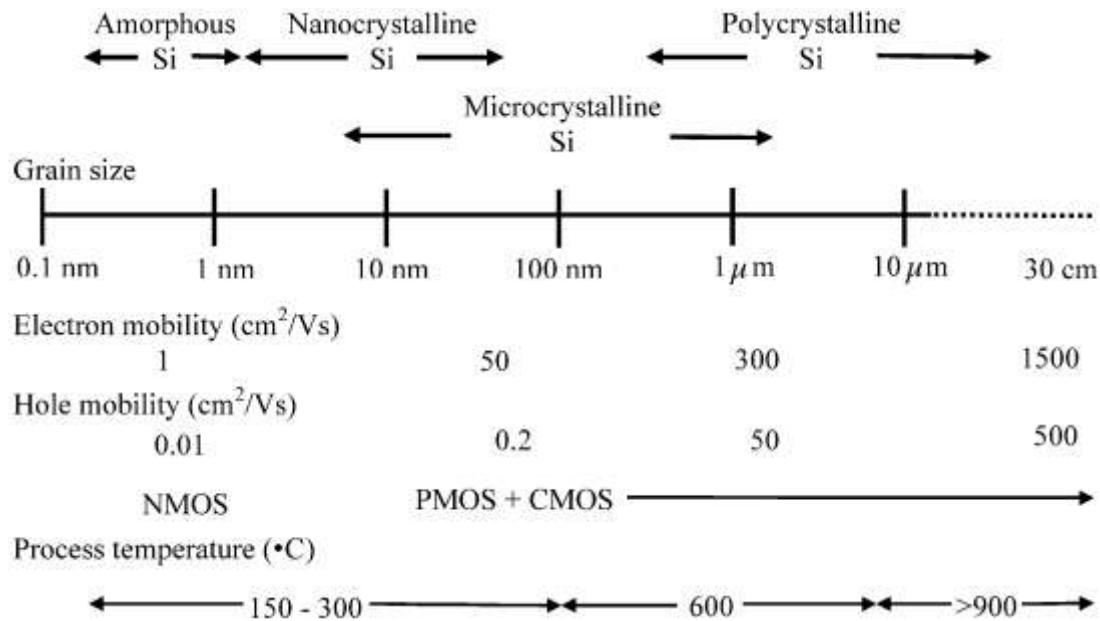


Figure 1.3. Tailles des grains pour les différentes gammes de silicium utilisées dans les TFTs avec la mobilité des porteurs et les traitements thermiques associés.

I.1.1. Silicium nanocristallin

La nanoscience ³ a attiré pour la première fois l'attention lors d'une conférence en 1959 du lauréat du prix Nobel américain de 1965 en physique, attribué à Richard Feynman (1918-1988). La nanotechnologie implique au moins la fabrication et la caractérisation des matériaux comportant des grains cristallins de taille nanométrique [21].

Le terme « nano » se rapporte à des particules avec des dimensions ≤ 100 nanomètres (nm). Les propriétés électriques, optiques, chimiques, mécaniques, magnétiques, biologiques, etc, des nanostructures peuvent être sélectivement contrôlées en fonction de la taille, la morphologie et la composition. Après avoir développé des matériaux de cette dimension, il devient possible de combiner et d'exploiter les propriétés des surfaces nano-structurées, pour créer de nouvelles structures avec des propriétés améliorées ou entièrement différentes de leurs matériaux originaux [22].

Historiquement, le silicium nano-structuré a été produit au départ par Arthur Uhlir aux laboratoires Bell en 1950 [23]. Le développement des matériaux tels que le silicium nanocristallin (nc-Si) ; constitué de grains de silicium cristallin de 10 nm de taille ; a donné lieu à une augmentation spectaculaire des possibilités d'utilisation du silicium [24].

³ «Nano» vient du mot grec «nain». Dans le Système international (SI), c'est le 10⁻⁹ mètre. Les «nanosciences» se réfèrent à la gamme de un à plusieurs centaines de nanomètres. Les «nanotechnologies» sont des technologies dans lesquelles les atomes sont manipulés dans des quantités de un à plusieurs milliers d'atomes.

Un des plus grands problèmes qui entravait la recherche sur les nc-Si est un manque de connaissances sur le transport et le mécanisme de conduction dans ce matériau [25]. Le mécanisme de conduction dans le nc-Si est très complexe et dépend de nombreux paramètres tels que la taille moyenne des grains, fraction cristalline, le degré de contamination par l'oxygène, la concentration en hydrogène dans le film, la densité de défauts, etc. Cela dit, tous ces paramètres dépendent essentiellement des conditions de fabrication telles que la pression, la température, etc.

Ce sont principalement ce type de question qui empêche d'optimiser pleinement la croissance des nc-Si afin de disposer d'un matériau ayant des propriétés prévisibles pour les applications souhaitées.

I.1.2. Différentes structures des nanocristaux de silicium

Dans les matériaux nanocristallins, de nouvelles structures atomiques et des propriétés sont générées en utilisant des arrangements atomiques de petits ilots cristallins (grains), séparés par des joints de grains. En fonction des joints de grains, des matériaux nanocristallins avec différentes structures ou géométries peuvent être générés.

La figure 1.4 illustre une vue de dessus de la structure d'un matériau nanocristallin. Les cristaux sont représentés par des atomes dans différentes orientations cristallographiques (cercles pleins). Les structures atomiques des régions séparant les cristaux (cercles vides) sont différentes parce que leur structure dépend des désorientations des zones cristallines. Ces régions-là sont caractérisées par une densité atomique réduite et des espacements interatomiques différents de celles des cristaux [21].

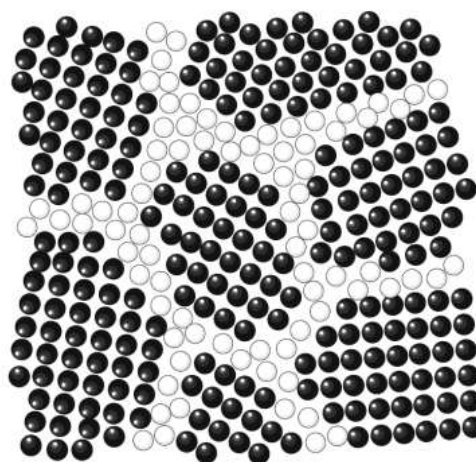


Figure 1.4. Vue de dessus d'un matériau nanocristallin [21].

A partir du silicium amorphe, l'évolution structurale du nc-Si est de plus en plus granulaire avec l'accroissement de l'épaisseur du film. Cela dit, on peut trouver des structures colonnaires [26] en fonction de l'épaisseur du film, pour une taille de grain d'environ 50nm et plus. Sur les figures 1.5(a)–(b), des images 3D illustrant, respectivement, des structures granulaires et colonnaires. Cette évolution a deux conséquences [25]. L'une est l'augmentation de la mobilité des porteurs à la surface ; l'accroissement de la mobilité avec l'épaisseur du film reflète le changement du mécanisme de piégeage lors de l'émission à travers les barrières électrostatiques aux joints de grains. La seconde conséquence est l'activation électrique des impuretés (indésirables) présentes dans le matériau.

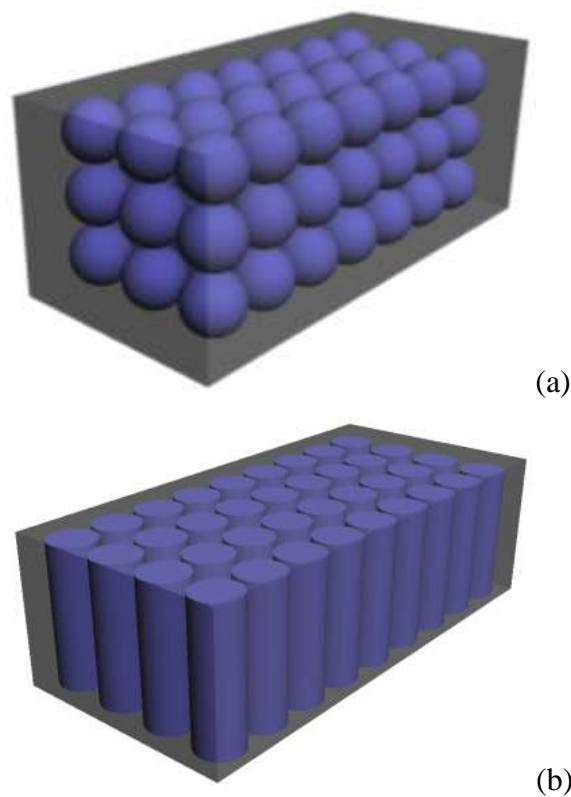


Figure 1.5. Structures 3D (a) granulaire et (b) colonnaire du nc-Si.

I.1.3. Confinement quantique dans les nanostructures semi-conductrices

Dans un semi-conducteur massif, le mouvement des porteurs est libre dans les trois directions spatiales. Cependant, une nanostructure a une ou plusieurs de ses dimensions réduites à une échelle nanométrique, ceci produit une quantification de l'énergie des porteurs de charges correspondant au mouvement le long de ces directions [27].

Quand un électron est confiné dans un espace de dimensions L_x , L_y , L_z , si la longueur caractéristique de l'électron est λ , on peut avoir les situations suivantes [28] :

1. $\lambda \ll L_x, L_y, L_z$. Dans ce cas l'électron se comporte comme dans un semiconducteur massif 3D.
2. $\lambda > L_x$ et $L_x \ll L_y, L_z$. Dans cette situation, on a un semiconducteur 2D perpendiculaire à l'axe x . Ce système est appelé : puits quantique.
3. $\lambda > L_x, L_y$ et $L_x, L_y \ll L_z$. Ceci correspond à un semiconducteur 1D ou un fil (fibre) quantique.
4. $\lambda \gg L_x, L_y, L_z$. Dans ce cas, on dit qu'on a un semiconducteur 0D ou une boîte quantique.

Pour qu'une structure cristalline, de forme sphérique et de diamètre $D (= 2R)$, soit appelée une structure quantique, D doit être plus faible que la longueur d'onde de Broglie λ ⁴ [19], telle que :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{et} \quad p = \frac{hk}{2\pi}$$

où h et k sont les constantes de Planck et Boltzmann respectivement et p est le moment de l'électron.

1.1.4. Transport dans les nanostructures de silicium

Le processus de conduction dans les films de silicium nanocristallin est nettement différent de celui du silicium monocristallin en raison de la présence des joints de grains [29]. Dans les deux dernières décennies, de nouveaux phénomènes de transport dans les structures semi-conductrices à échelle nanométrique ont été explorés, ceci a notamment apporté d'énormes progrès dans les techniques de croissances et nano-fabrication. Les deux natures ondulatoire et particulaire des électrons ont conduit à des propriétés de transport tout à fait unique, qui n'avait pas été démontrées pour les électrons dans les microstructures. En outre, les caractéristiques électriques que nous avons l'habitude d'obtenir sont la moyenne statistique d'un grand nombre d'électrons (de l'ordre du nombre d'Avogadro⁵) en mouvement. Les caractéristiques électriques sont décrites en utilisant des quantités macroscopiques telles que la mobilité, qui est déterminée principalement par le phénomène de diffusion [30].

Dans les nanomatériaux, une grande quantité d'atomes se trouve dans les joints de grains. Par exemple, un matériau avec une granulométrie moyenne de 5 nm, a environ 50% des atomes situés dans les joints de grains. Dans les matériaux dont les tailles des grains avoisinent les 10 nm, environ 30% des atomes se situent dans les joints de grains [21].

⁴ La longueur d'onde de Broglie λ caractérise des propriétés physiques des électrons. Lorsque les dimensions du solide se réduisent à une taille comparable, ou inférieure à λ , alors les particules se comportent comme des ondes [28].

⁵ Le nombre d'Avogadro N_{AV} définit la densité de particules dans une quantité de matière équivalente à une mole ($N_{AV} = 6,022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$).

Lorsque la direction de mouvement des électrons est confinée, un système plus petit que la distance entre les événements de diffusion peut être créé, c'est ce qu'on appelle le régime balistique, dans lequel les électrons peuvent se déplacer facilement à travers le système par effet tunnel [31]–[32]. Les premières études sur le transport des électrons ont adopté des structures métalliques, mais il était difficile d'observer le transport balistique sur un parcours libre moyen des électrons dans un métal ayant une taille moyenne des grains inférieure à 10 nm sans diffusion [28] [30].

Pour le transport purement balistique, la conduction de courant est déterminée uniquement par la géométrie du canal (la géométrie des grains cristallins), sans aucune fluctuation statistique provoquée par la distribution aléatoire d'atomes dopants. Le transport balistique devient de plus en plus important au fur et à mesure que la réduction d'échelle augmente. [30]–[35].

I.1.5. Effets du confinement quantique sur le transport

Quand les échelles diminuent, les effets quantiques ; qui sont le résultat du dimensionnement du système ; deviennent plus importants. Le dimensionnement du système est donc à l'origine du régime de transport des porteurs, comme illustré sur la figure 1.6. Lorsque la longueur et la largeur d'un système, respectivement L et W , sont plus courtes que les parcours élastiques et inélastiques dits libres, le système est purement balistique, dans ce cas, le mouvement des charges est régi par le comportement ondulatoire des particules et ses propriétés de transmission à travers le système [33].

Dans ces circonstances, les électrons se comportent d'une manière semblable aux photons qui se propagent dans un guide d'ondes sans perte par le phénomène de collision élastique ⁶. L'effet de confinement quantique dans un super-réseau semi-conducteur est l'un des exemples qui résulte de la nature ondulatoire des électrons [30].

En terme de transport, on peut distinguer entre le transport parallèle et perpendiculaires aux potentiels de confinement dans un système. Dans ce dernier cas, le transport est dominé par la réflexion quantique et la transmission. Alors que, le long de l'une des directions non confinées d'un système de réduction dimensionnelle, le transport est purement diffusif [30] [33].

⁶ La collision élastique est une collision entre deux particules chargées, dans laquelle aucune ne perd de l'énergie, même si elles sont déviées de leurs trajectoires [36].

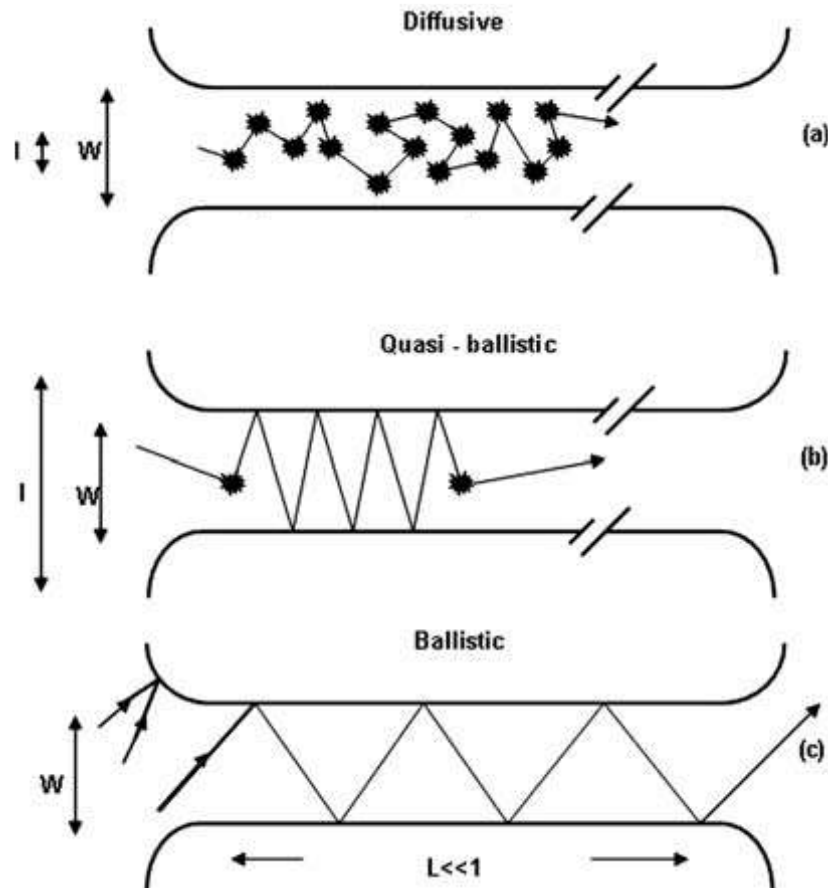


Figure 1.6. Illustration de l'effet des dimensions du système sur le transport dans un système nanométrique. L et W représentent la longueur et la largeur du système. Le libre parcours moyen élastique est désigné par l [33].

I.1.6. Ségrégation inter-granulaire

Le transport le long des joints de grains est un phénomène d'une importance technologique fondamentale. Les charges qui se déplacent le long du joint de grain peuvent éventuellement le quitter et poursuivre leurs chemins dans les grains, donnant ainsi naissance à un parcours inter-granulaire. Le transport dans les nanostructures de silicium dépend également de la géométrie des cristallites et de leurs tailles, il est donc pratiquement dépendant de la forme du système [21]. L'étude qu'on a menée dans le second chapitre, sur l'influence de la taille et la géométrie des nanocristaux de silicium (système 3D), appliquée au canal d'un transistor en couche mince, nous a permis d'aboutir à des conclusions originales.

Les atomes étrangers au Si ont tendance à s'isoler dans les joints de grains, ce processus est appelée ségrégation inter-granulaire (grain-boundary segregation). La ségrégation se produit en conséquence d'une concentration excessive d'éléments étrangers (inhomogénéités) dans un solide. Ces inhomogénéités fournissent des sites dans lesquels les impuretés ont une faible

énergie libre de Gibbs ⁷. Ces sites sont localisés au niveau des joints de grains et des interfaces. Par ailleurs, toutes les régions ont des concentrations qui diffèrent les unes des autres [37]. La figure 1.7 illustre quelques structures typiques des nanocristaux de silicium qui forment les canaux des dispositifs électroniques, les joints de grains dans de telles structures dépendent de à la fois de la répartition des cristaux de leurs tailles.

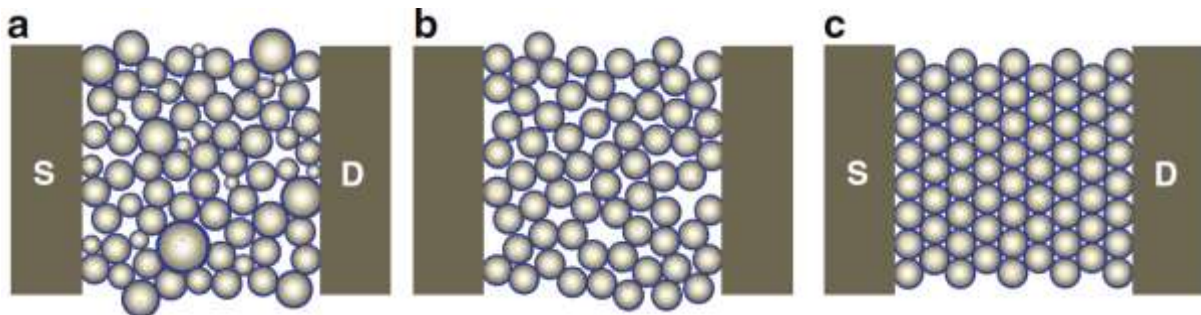


Figure 1.7. Différentes structures de la répartition des nano-cristaux de silicium dans les canaux des dispositifs électroniques. (a) Répartition aléatoire avec une large gamme de taille des nanocristallites. (b) Répartition aléatoire avec une taille dominante des nanocristallites. Les répartitions aléatoires favorisent des densités et des largeurs de joints de grains plus importantes. (c) Répartition uniforme avec une taille unique type super-réseau.

Le désaccord de maille et la ségrégation d'impuretés provoquent un grand nombre de défauts et de complexes de défauts qui s'accumulent le long des joints de grains, qui peuvent en fonction de leur nature, introduire des états localisés dans la bande interdite. Cela conduit à la création de barrières énergétiques aux joints de grains qui affectent le transport des porteurs de charge [38].

Les états localisés dans les nanostructures de silicium sont de deux natures différentes, respectivement, les états profonds et les états superficiels dits en queue de bande. Les états profonds ont une distribution parabolique, quant aux états superficiels, ils ont une distribution exponentielle. Les deux distributions donnent lieu à une distribution globale des états dans la bande interdite en forme U, telle que le montre la figure 1.8.

⁷ Josiah Willard Gibbs (1839-1903), est un physico-chimiste américain, fondateur de la thermodynamique chimique [20]. On tient de lui l'énergie dite libre de Gibbs qui est une énergie de migration [21].

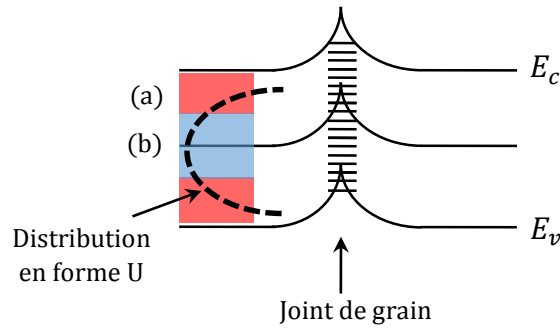


Figure 1.8. Densités des états au niveau du joint de grain avec une distribution en forme U. (a) Etats superficiels dit en queue de bande et (b) les états profond.

I.2. Méthodes d'élaboration des nanocristaux de silicium

Etant donné les faibles dimensions des cristallites et le rapport surface/volume requis pour la synthèse de films à base de nc-Si, les techniques de fabrication se sont multipliées dans le but de maîtriser les caractéristiques morphologiques des nc-Si.

Pour des applications industrielles, les nc-Si doivent être élaborés à partir de procédés compatibles avec l'industrie micro-électronique. Selon les techniques, il est possible de fabriquer des nc-Si sur des couches minces, sur des substrats de Si, en suspension ou bien directement encapsulés dans des matrices amorphes. Parmi les techniques de synthèses des nano-cristaux de silicium, Les deux principale sont : la croissance CVD et la cristallisation et précipitation du silicium en excès.

I.2.1. Croissance par CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD pour Low Pressure Chemical Vapor Deposition) est l'une des techniques les plus répandues dans l'industrie microélectronique pour le dépôt de couches minces de silicium. La figure 1.9 illustre un schéma typique d'un four CVD pour la synthèse du silicium.

Nakajima et al ont été les premiers à rapporter le dépôt d'une couche de nanocristaux de silicium sur SiO₂ thermique par le procédé LPCVD [39]. Par la suite, l'influence du substrat a été étudiée en faisant croître du nc-Si sur des couches minces de SiO₂, Si₃N₄ et SiO_xN_y [40]. Les avantages de cette technique reposent essentiellement sur une température de dépôt relativement faible (autour de 600°C), et une bonne compatibilité avec la production industrielle, puisqu'elle emploie des réacteurs de dépôt actuellement utilisés dans les unités de fabrication des dispositifs électroniques. Par ailleurs, ce procédé assure un bon contrôle de la densité et de la taille des nc-

Si déposés. Enfin, les densités surfaciques atteintes par cette technique sont importantes, de l'ordre de 10^{12} nc-Si/cm², ce qui en fait une technique privilégiée.

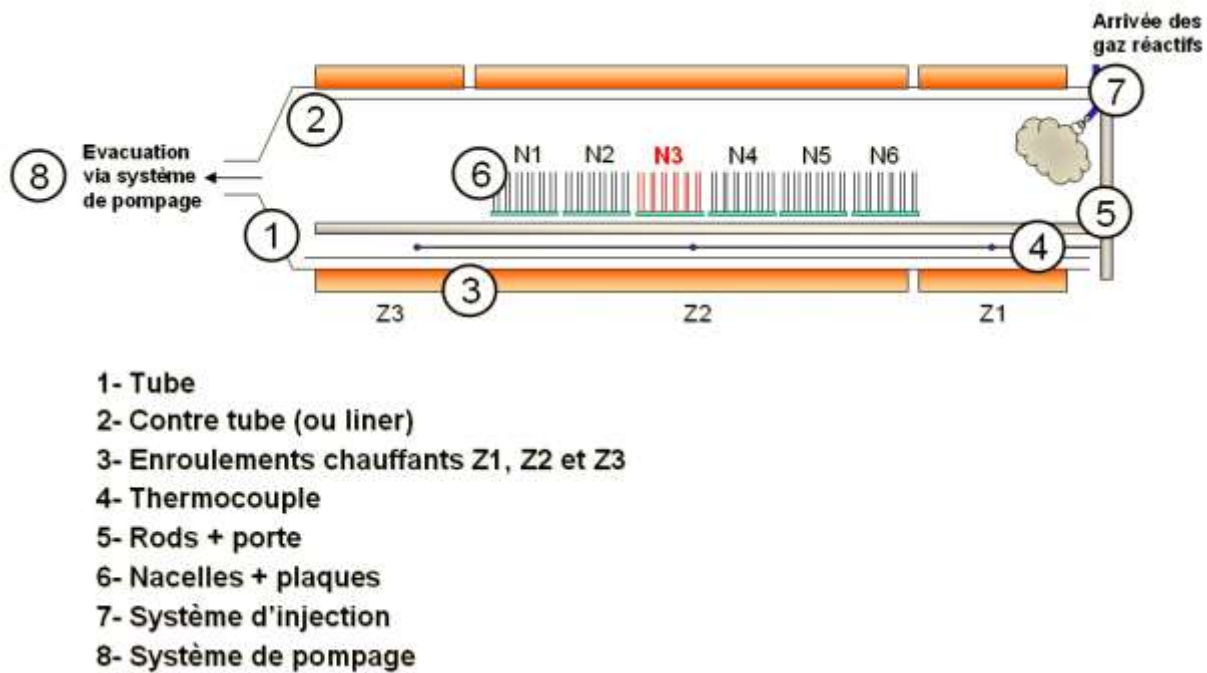


Figure 1.9. Schéma typique d'un Four CVD.

I.2.2. Cristallisation et précipitation du silicium en excès

La démixtion du silicium⁸ dans une couche d'oxyde de silicium (SiO_x), de nitrure de silicium (SiN_x) ou de carbure de silicium (SiC_x) enrichie en silicium lors d'un recuit à haute température, est une technique largement répandue pour élaborer des nanocristaux de silicium. Contrairement à la croissance par LPCVD, l'avantage de ce procédé est qu'il permet à la fois de produire des nc-Si directement encapsulés dans la matrice amorphe, mais également, de déposer des couches d'épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

D'un point de vue industriel, cette technique est pénalisée par le budget qu'elle requiert. Les recuits de démixtion et de cristallisation sont généralement réalisés à haute température (> 900°C), pendant des laps temps assez longs qui peut varier entre 30 min et 3 h. [41]–[42]

⁸ La démixtion est un phénomène de séparation spontanée, par lequel les atomes de silicium se séparent d'atomes tiers dans un mélange pour former des cristallites de silicium.

I.3. Applications des nanocristaux de silicium

L'éventail d'applications des nanocristaux de silicium s'étend sur trois domaines stratégiques, à savoir, de la microélectronique à l'optoélectronique et au photovoltaïque.

I.3.1. Applications en microélectronique

La diminution en continu des dimensions des circuits intégrés durant ces quarante dernières années a permis non seulement de réduire de façon drastique les coûts de fabrication, mais également, d'augmenter les performances des systèmes microélectroniques.

Cette évolution est basée sur la miniaturisation de la brique de base des circuits microélectroniques : le transistor MOS. Le nombre de transistors, qui est passé d'un millier à plusieurs millions par puce, a suivi les avancées technologiques et la loi de Moore qui prédit un doublement du nombre de transistors sur une même surface tous les 18 mois. Ainsi, d'une dimension de 10 μm en 1975, le canal un transistor MOS est passé à seulement quelques dizaines de nanomètres ces dernières années. [43]

Pour des tailles aussi réduites, certaines limites physiques fondamentales seront alors atteintes et pourront empêcher le fonctionnement correcte des dispositifs : fuites par effet tunnel à travers l'oxyde de grille, fluctuation du nombre de dopants dans le canal, etc. Il est donc nécessaire de trouver des solutions à haut degré d'intégration afin d'améliorer les technologies existantes. Parmi les applications les plus prometteuses du silicium nanocristallin en microélectronique, une distinction particulière pour les mémoires Flash à nanocristaux de silicium. [44]

La technologie Flash utilise comme cellule de base un transistor MOS possédant une grille flottante enfouie au milieu de l'oxyde de grille, entre le canal et la grille, une image de ce type de structure est illustrée sur la figure 1.10. Une grille flottante est une couche semiconductrice isolée par un matériau diélectrique. Le chargement/déchargement de cette grille se fait par passage des électrons à travers l'oxyde par effet tunnel.

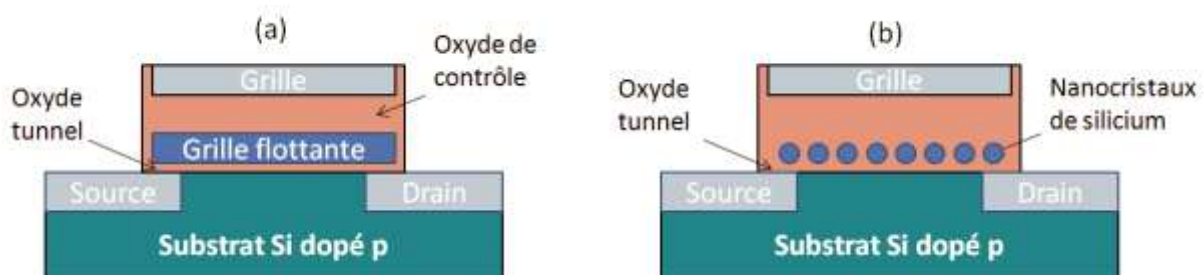


Figure 1.10. Illustration d'une structure MOS à grille flottante (a) standard en polysilicium et (b) à base de nanocristaux de silicium.

Au repos, toutes les charges présentes dans la grille flottante sont piégées, ce qui permet de stocker l'information. La tension de seuil du transistor est alors proportionnelle au nombre de charges stockées dans la grille flottante : c'est l'effet mémoire. Afin de garantir un temps de rétention supérieur à 10 ans, des épaisseurs d'oxyde tunnel supérieures à 8 nm sont indispensables. [42]

Dans les cellules mémoires conventionnelles, la création d'un chemin de fuite à travers un seul défaut localisé dans l'oxyde tunnel, peut avoir pour effet de décharger complètement la mémoire car toutes les charges présentes dans la grille flottante peuvent alors s'échapper. Tiwari et al. [45] ont proposé un nouveau type de grille flottante basée sur une couche de nanocristaux de silicium isolés électriquement les uns des autres, pour remplacer la couche continue de polysilicium traditionnellement utilisée. Dans une telle structure, un chemin de fuite créé dans l'oxyde tunnel conduira au déchargement du nc-Si correspondant seulement, par ailleurs, l'information sera conservée par les autres nc-Si, et les fuites seront donc limitées aux zones en court-circuit. Les mémoires à nanocristaux de silicium présentent un autre avantage considérable, qui est la possibilité de réduire l'épaisseur de l'oxyde tunnel, en effet, les nc-Si sont moins sensibles aux défauts présents dans l'oxyde.

I.3.2. Applications en optoélectronique

Le silicium est de loin le matériau le plus utilisé en microélectronique, c'est en effet un élément abondant et il a de très bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques.

Toutefois, il a longtemps été considéré comme un matériau médiocre pour des applications optiques, en raison de la nature indirecte de son gap électronique. En effet, lorsqu'une paire électron-trou est créée, les recombinaisons radiatives produisant un photon implique l'association d'un phonon avec l'énergie de gap. [46]

L'émission d'un photon à partir de l'interaction de trois particules (trou-électron-phonon) est moins efficace que pour un semi-conducteur à gap direct qui ne nécessite que deux particules (trou-électron). Les temps de vie des transitions radiatives qui sont de l'ordre de 1 ms sont trop longs comparés aux temps de vie des transitions non-radiatives (de l'ordre du us et même de la ns), ce qui résulte en une émission optique médiocre. Afin de pallier ce problème, diverses solutions ont été proposées parmi lesquelles les nanocristaux de silicium qui ont montré un fort potentiel.

Outre l'élargissement du gap, un autre effet lié au confinement quantique dans les nanocristaux de silicium qui est l'élargissement des fonctions d'onde des porteurs de charge. En raison du

chevauchement des fonctions d'ondes des porteurs du haut de la bande de valence (BV) avec ceux du bas de la bande de conduction BC, on passe alors d'un gap indirect à un gap pseudo-direct. A ce stade l'émission d'un photon peut être la résultante d'interaction électron-trou. [47] L'étude ciblée dans le chapitre 2 sur les transistors en couche mince, qui se trouvent être une variante des structures MOS, englobe à la fois les applications des nanocristaux de silicium dans le domaine de la microélectronique et l'optoélectronique.

I.3.3. Applications en photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques (PV) absorbent des photons dont l'énergie est supérieure à leur gap optique pour créer des paires électron-trou. Ces paires sont séparées par le champ électrique créé par une jonction p-n dans la cellule, puis collectées par le circuit électrique externe, créant ainsi un courant électrique.

De nombreux types de matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés pour fabriquer une cellule PV. La principale caractéristique de ces matériaux est leur gap optique qui définit le domaine spectral absorbé. Plus le gap est faible, plus le nombre de photons absorbés est grand, et plus la tension du circuit externe est faible. Cette équivalence reste correcte dans l'autre sens, plus le gap est grand, plus la tension du circuit est élevée, plus faible est le nombre de photons absorbés et par conséquent le courant généré. Il est donc nécessaire de trouver un compromis sur la valeur du gap afin que le produit courant-tension, c'est-à-dire la puissance générée, soit la plus élevée possible. Pour une cellule standard ayant un gap de 1,34 eV, l'efficacité théorique maximale est alors équivalente à 33,7%. Toutefois, il est théoriquement possible de dépasser cette limite à partir de deux approches différentes. La première consiste à modifier le spectre de la lumière incidente en convertissant les photons de haute ou basse énergie, en photons d'énergie plus appropriée à la cellule. La deuxième approche consiste à introduire plusieurs niveaux d'énergie au sein de la cellule PV, et de filtrer ainsi les photons incidents. Pour un nombre infini de niveaux d'énergie, la limite théorique d'efficacité passe alors à 68%. [48]

Dans tous les cas, il est nécessaire de diminuer les pertes, l'efficacité maximale est atteinte lorsque tous les photons incidents sont absorbés et leur énergie entièrement convertie en électricité.

Dans ce contexte, le concept de troisième génération de cellules PV est une des approches les plus innovantes. Le défi de cette génération est de surpasser les limites actuelles des cellules de première génération, tout en gardant les coûts de fabrication faibles des cellules de deuxième génération, qui sont à base de couches minces. Ce compromis est réalisé en utilisant des

matériaux non toxiques et abondants. Pour cela, les axes de recherche s'orientent sur de nouveaux mécanismes physiques liés au développement des nanotechnologies. Les nanocristaux de silicium sont particulièrement intéressantes en raison de l'abondance du silicium, de l'expérience et le savoir accumulés sur ce matériau, et du cout relativement faible en énergie des procédés de dépôt de couches minces de Si. Parmi les cellules PV utilisant des nanostructures de silicium, telles que, les cellules à bande intermédiaire [49] et les cellules à multi-génération de porteurs [48] [50], les cellules tandem à base de silicium (Figure 1.11) sont les plus simples et les plus prometteuses pour de futures applications [51].

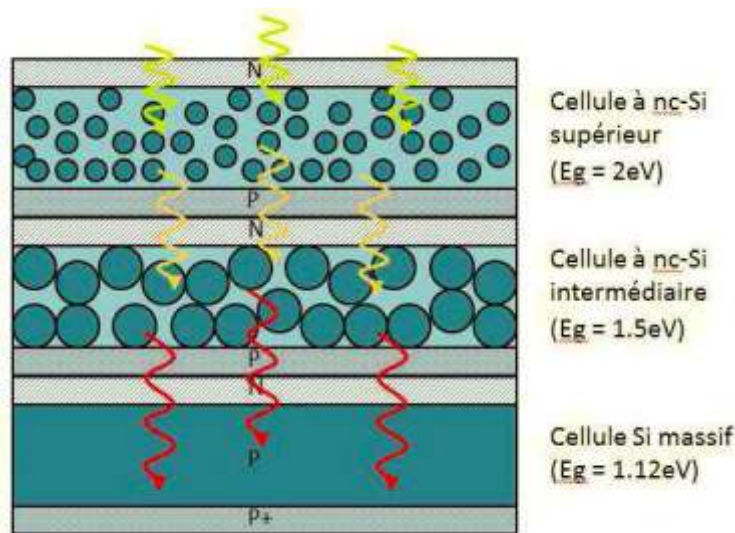


Figure 1.11. Schéma d'une cellule tandem.

II. Introduction au graphène : l'ère du graphène

La possibilité de l'existence du graphène ou de variétés allotropiques de carbone à deux dimensions a été théoriquement étudiée il y a maintenant 60 ans. Souvent, le terme graphène était utilisé pour décrire les propriétés allotropiques du carbone [52].

Au départ, on croyait que le graphène était instable en raison de la formation de structures courbées telles que les nanotubes de carbone et les fullerènes. En outre, l'existence du graphène sous son état stable n'était pas encore prouvée.

A la surprise générale, en 2004, la prédiction de l'existence du graphène est devenue vraie lorsque le graphène a été découvert par Novoselov et Geim [9]. De plus, les expériences menées ont démontré que ses porteurs de charge avaient un comportement de porteurs sans masse définies comme des fermions de Dirac sans masse [53].

II.1. Vue d'ensemble des matériaux à base de carbone

Le carbone est le sixième élément dans le tableau périodique des éléments. Il est présent abondamment dans l'atmosphère et sur la croûte terrestre sous plusieurs formes. Il est également l'un des éléments qui constitue les êtres vivants.

Le carbone existe sous différentes formes allotropiques dans la nature : le diamant, le graphite et le charbon (le carbone amorphe), comme le montre la figure 1.12. Elles sont différenciées par leurs propriétés et leurs structures cristallines.

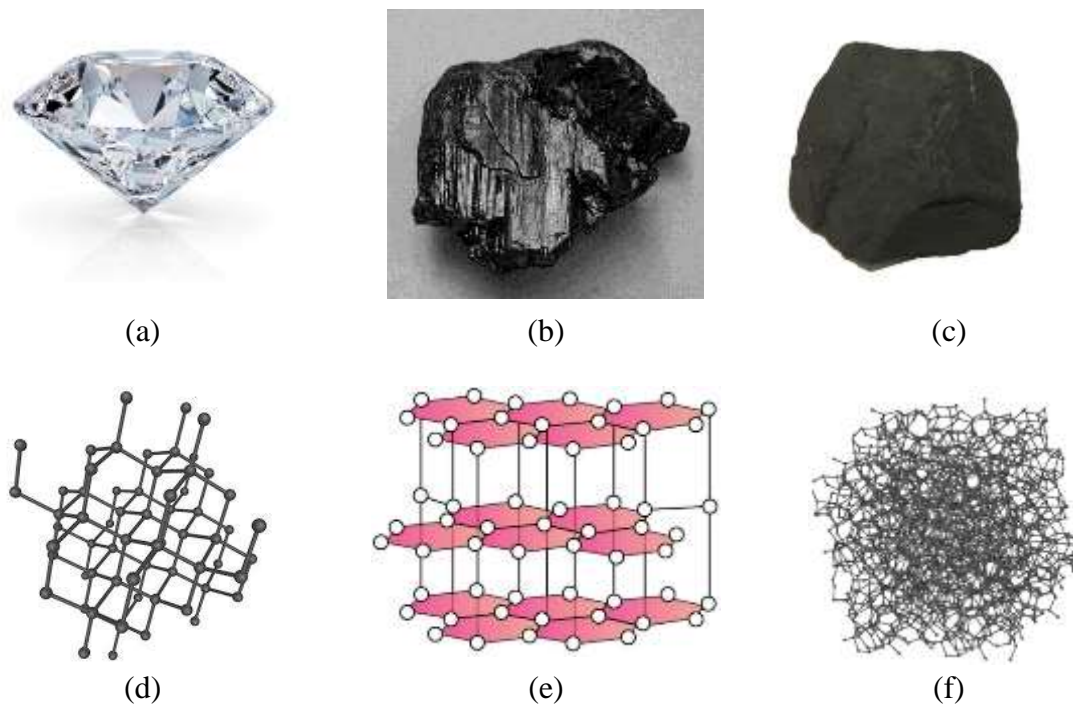


Figure 1.12. Illustration des types de matériaux à base de carbone : (a) le diamant, (b) le graphite et (c) le charbon. (d)–(f) sont respectivement les arrangements atomiques du diamant, graphite et charbon.

Le diamant (Figure 1.12(a)) est la variété allotropique du carbone la plus connue depuis longtemps. Cette variété présente une forme d'arrangement tétraédrique des atomes de carbone qui lui confère une extrême résistance mécanique et une excellente conductivité thermique. Le graphite (Figure 1.12(b)) est depuis longtemps utilisé dans les crayons de papier, il correspond à un empilement de milliers de couches. La distance entre les couches est d'environ 0.34 nm et la force les reliant est celle de Van der Waals⁹, ce qui lui confère une fragilité relative par rapport au diamant. Le graphite se caractérise par une distance entre deux atomes de carbone

⁹ Les liaisons de Van der Waals sont une forme de liaisons ioniques.

liés de 0.142nm. La dernière variété allotropique ; le charbon (Figure 1.12(c)) ; est la forme amorphe du carbone, il est connu depuis l'antiquité, issu de la carbonisation de la matière organique, il est notamment connu pour son utilisation comme combustible.

II.2. Matériaux synthétisés à base de carbone

En dehors du diamant et du graphite, matériaux connus depuis longtemps, il existe d'autres structures synthétiques à base de carbone et très utilisées en microélectronique pour leurs propriétés et la diversité de leurs applications, à savoir, les fullerènes (Figure 1.13(a)), les nanotubes de carbone [54]–[61] (Figure 1.13(b)) et le graphène (Figure 1.13(c)) [9].

Il s'avère que la structure insaisissable à deux dimensions du carbone est la forme la plus étudiée d'un point de vue théorique. En effet, le graphène est le point de départ de tous les calculs sur le graphite, les nanotubes de carbone et les fullerènes. Ce type de matériau, c'est-à-dire les cristaux de deux dimensions, était présumé inexistant à l'état libre [62].

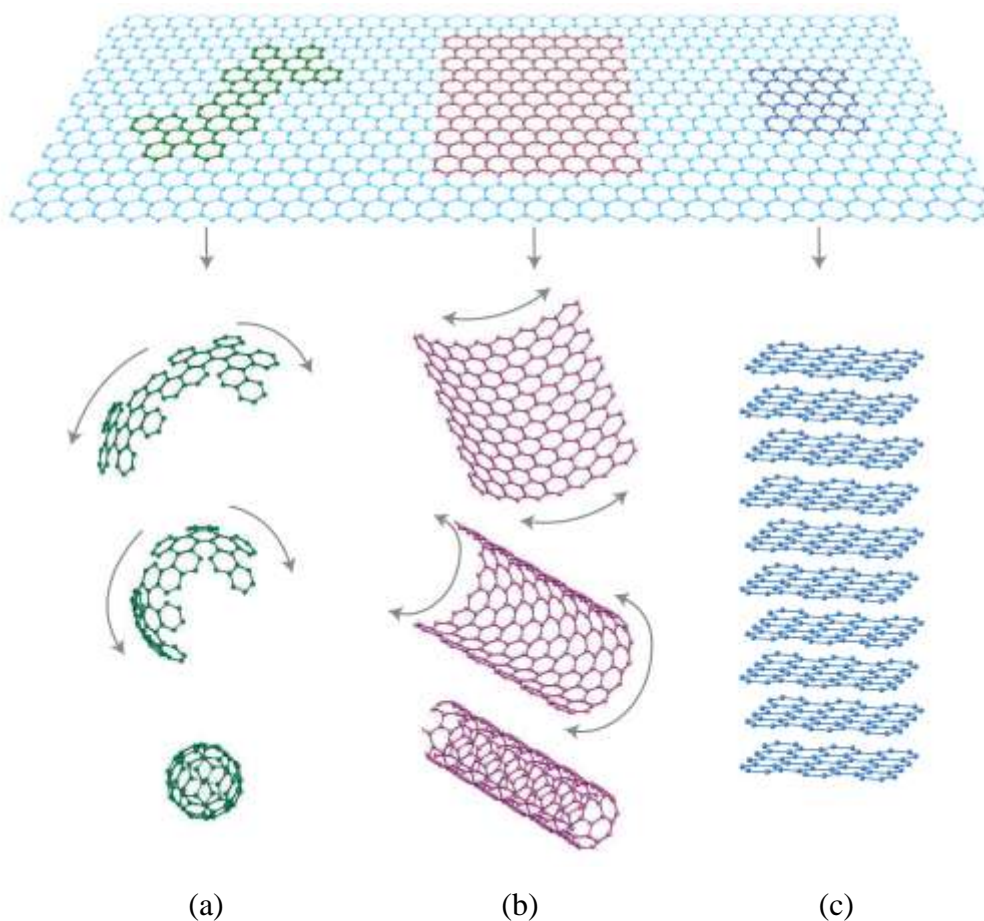


Figure 1.13. Illustration des structures formées à partir à partir du réseau cristallin 2D de carbone : (a) les fullerènes, (b) les nanotubes et (c) le graphite. [52]

En 2004, avec la découverte du graphène à l'état libre par les chercheurs Novoselov et al [9], une nouvelle dimension de transport électronique a vu le jour (transport à deux dimensions - 2D) dans les variétés allotropiques du carbone, ce qui a déclenché immédiatement de très nombreuses recherches sur ce matériau. Les propriétés électriques de ce nouveau matériau en font un candidat potentiel pour remplacer le nc-Si dans certaines applications électroniques, telles que les transistors à effet de champ (FET).

II.3. Structure cristallographique du graphène

La mobilité des porteurs de charge dans le graphène découle de sa structure cristallographique. Plus précisément, c'est la liaison π (Pi) conjuguée entre les atomes de carbone qui contribue à cette mobilité. Nous présenterons dans les paragraphes suivants les notions d'orbitales et les types de liaisons qui peuvent se former entre les atomes de carbone dans le graphène.

L'atome de carbone est constitué d'un noyau de charge $+6q$ (q est la charge élémentaire d'un électron), entouré de couches électroniques qui contiennent chacune un nombre donné d'électrons. La configuration électronique de l'atome de carbone est de la forme $1S^22S^22P^2$ ¹⁰. Les électrons se situant sur les orbitales $2S^22P^2$, c'est-à-dire les orbitales les plus éloignées du noyau, sont des « électrons de valence ». Ce sont les « électrons de valence » qui interviennent dans la liaison chimique, et jouent un rôle important d'une part, dans les propriétés chimiques du matériau, et d'autre part, dans ses propriétés électriques. [63]

II.3.1. Orbitales atomiques

Une orbitale atomique est une notion de physique quantique, elle définit une zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron est supérieure à 95%. Les électrons de l'atome de carbone sont localisés autour d'un noyau sur deux niveaux d'énergie quantiques ($n=2$). Il y a quatre électrons de valence qui se trouvent dans le même niveau d'énergie. Dans ce cas, c'est le nombre quantique azimutal l (tableau 1.1) qui définit la forme et la géométrie de l'orbitale. Dans le cas du carbone, deux valeurs de l sont possibles, $l=0$ (orbitale S : symétrie sphérique) et $l=1$ (orbitale P, symétrie axiale). Les formes des orbitales S et P des électrons de valence dans le carbone sont montées sur la figure 1.14.

¹⁰ La probabilité de l'existence d'un électron sur l'orbitale s dépend du rayon de la position de l'électron (symétrie sphérique), or, la probabilité de l'existence d'un électron sur l'orbitale p dépend des directions x, y, z (symétries axiales), dans ce cas l'orbitale atomique s doit être saturée.

Symbole	Dénomination	Valeur possible
n	principal	1, 2, 3,...
l	secondaire	0, 1, 2,... (n-1)
m	magnétique	-l, -l+1, ..., 0, ..., l
s	spin	+1/2, -1/2

Tableau 1.1. Nombres quantiques.

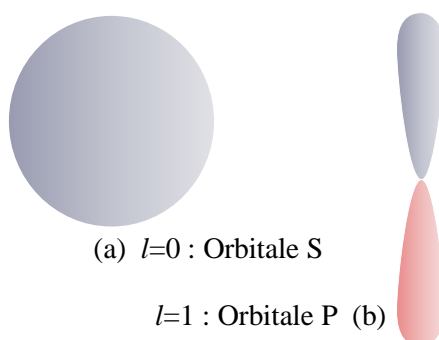
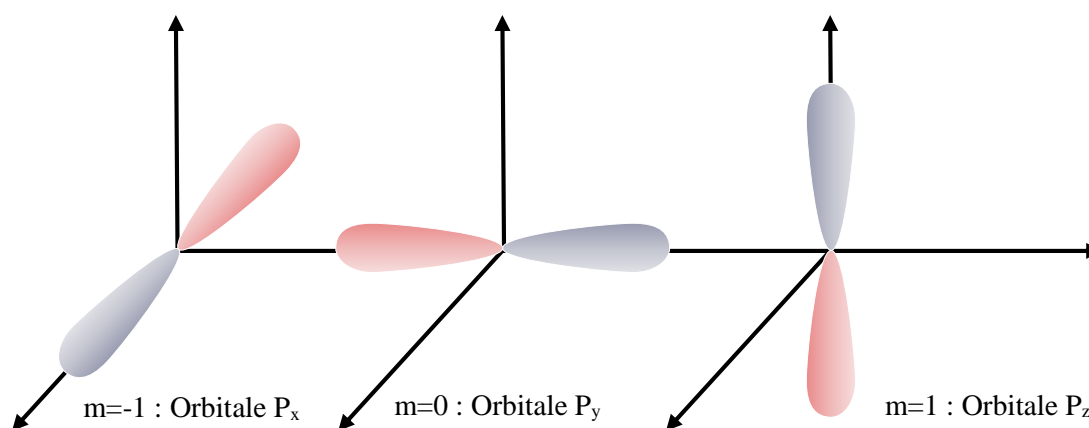


Figure 1.14. Illustration des différentes formes d'orbitales dans le cas du carbone : (a) orbitale S et (b) orbitale P.

L'orientation possible pour l'électron dans l'orbitale P n'est pas unique dans l'espace. En effet, l'orbitale d'électron autour du noyau peut s'orienter vers toutes les directions, c'est le nombre quantique magnétique, noté m , qui définit cette orientation. L'orbitale P peut prendre trois directions différentes qui correspondent à $m = [-1, 0, +1]$ pour les orientations spatiales x, y, z , telle que le montre la figure 1.15. [64]

Figure 1.15. Représentation des orbitales $P_{x,y,z}$ selon les différentes valeurs de m .

II.3.2. Orbitales hybrides

Nous avons discuté dans le paragraphe précédent des différentes orbitales atomiques possible dans le cas du carbone. Ces orbitales sont correctes si l'on considère un atome isolé. Cependant,

lorsque l'atome de carbone est lié avec un autre atome identique, il en résulte des orbitales hybrides, qui sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde initiales.

Chaque atome de carbone possède six électrons qui occupent les orbitales atomiques $1S^2$, $2S^2$ et $2P^2$. Les deux électrons de l'orbitale $1S^2$ sont fortement liés au noyau, les quatre autres électrons de valence $2S$, $2P_x$, $2P_y$ et $2P_z$ (excitation d'un électron $2S$ en $2P_z$) ont des énergies très similaires, d'où, leurs fonctions d'ondes peuvent se combiner dans un processus appelé hybridation SP^2 , comme le montre la figure 1.16. [65]

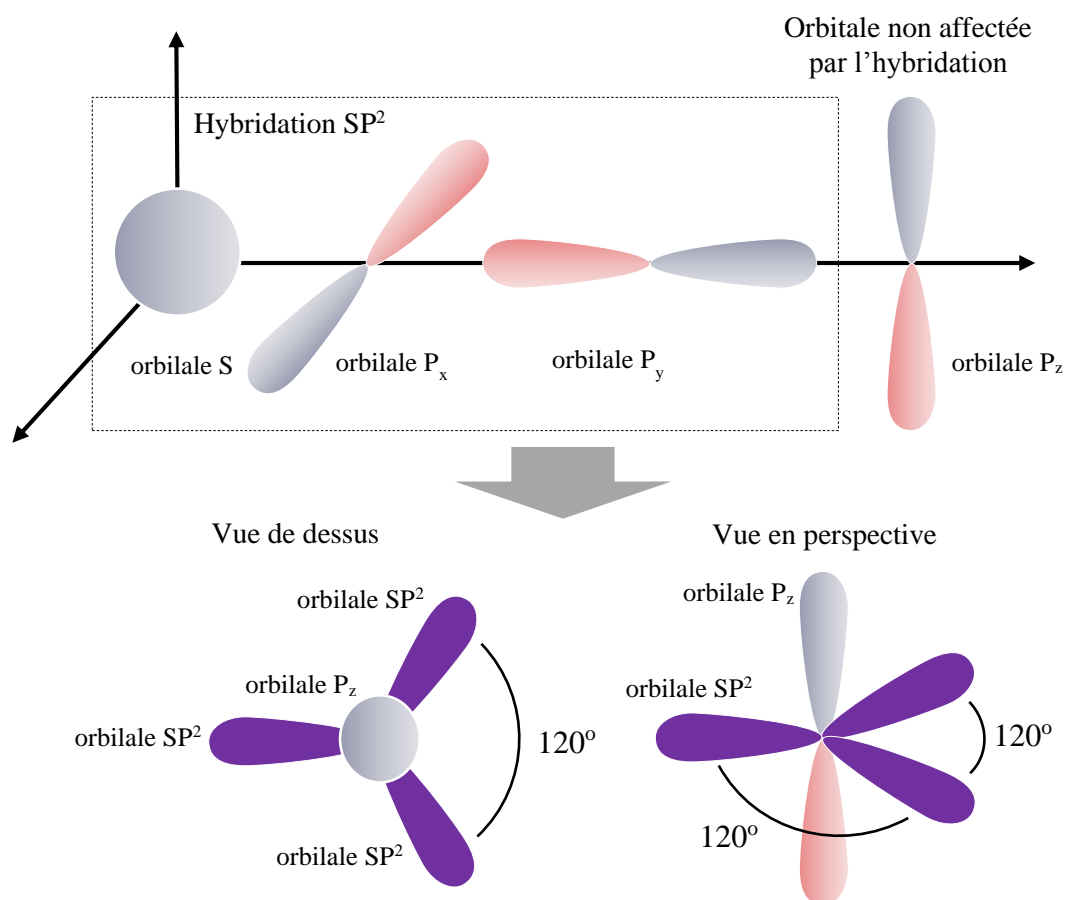


Figure 1.16. Illustration de la combinaison de l'orbitale S avec deux orbitales P pour produire trois orbitales hybrides SP^2 , plus une seule orbitale P, chacune contenant un seul électron.

L'hybridation SP^2 concerne l'hybridation de l'orbitale $2S$ avec les deux orbitales $2P_x$ et $2P_y$, tandis que l'orbitale $2P_z$ est non affectée par cette hybridation. L'hybridation SP^2 conduit à la formation de trois orbitales hybrides, notées SP^2 , se situant au plan P_xP_y et formant entre elles un angle de 120° . La quatrième orbitale est orientée dans la direction P_z ; perpendiculairement au plan P_xP_y ; et reste non hybridée. C'est avec ces nouvelles orbitales que les atomes de carbone forment des liaisons chimiques pour former notamment différentes structures, telles que, les

nanotubes de carbone et les fullerènes. Cela dit, dans le cas du graphène, la quatrième orbitale peut rester libre et donc jouer un rôle dans le transport électronique, comme elle peut former une liaison avec un autre atome de carbone du plan P_xP_y . Nous aborderons les liaisons possibles dans le graphène dans le prochain paragraphe.

II.3.3. Liaisons covalentes

Nous avons une liaison covalente lorsque deux atomes mettent en commun un électron pour former une paire d'électrons, et donc, former une liaison chimique. Dans la structure du carbone, on distingue deux types de liaison covalente : liaison σ (Sigma) et liaison π (Pi).

II.3.3.1. Liaison Sigma

Quand les orbitales atomiques se recouvrent d'une façon axiale, c'est-à-dire, l'axe de l'orbitale atomique d'un atome se superpose avec celui d'un autre atome, la nouvelle orbitale formée garde le même axe. La figure 1.17 illustre la formation de ce type de liaison.

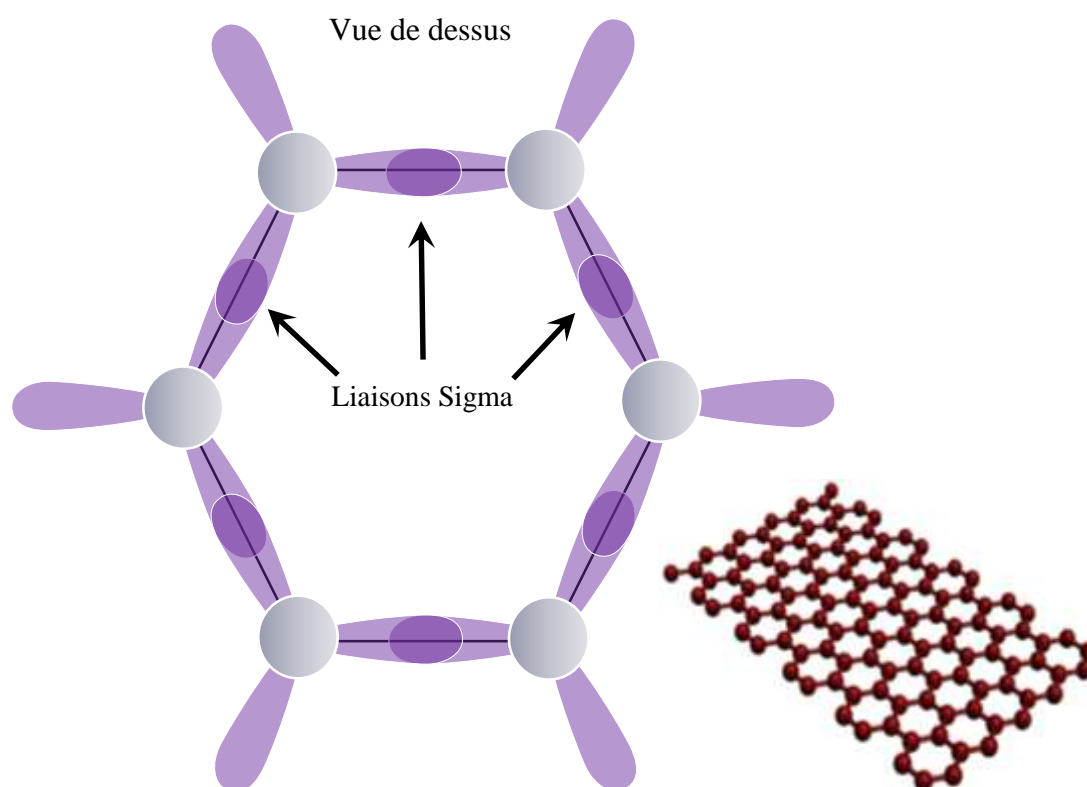


Figure 1.17. Illustration de la formation des liaisons sigma. L'orbitale d'un atome de carbone se recouvre axialement avec celui de son voisin.

La répartition des électrons dans cette orbitale est de forme cylindrique, symétrique par rapport à l'axe de l'orbitale, et la paire d'électrons est rotationnelle autour du même l'axe. Cette liaison est nommée sigma et notée σ . La liaison formée par le recouvrement axial d'orbitales est très énergétique, de ce fait, il est difficile de la dissocier.

On remarque que grâce aux orbitales hybrides SP^2 , un atome de carbone forme trois liaisons sigma avec ses trois voisins. Il résulte de ces liaisons la formation d'une feuille plane d'un atome d'épaisseur, c'est le graphène. Cette structure atomique représente un réseau cristallin hexagonal plan, dit en nid d'abeilles. [65]–[66]

II.3.3.2. Liaison Pi

La liaison Pi, notée π , est obtenue par le recouvrement partiel des orbitales P_z de deux atomes de carbone liés (Figure 1.18).

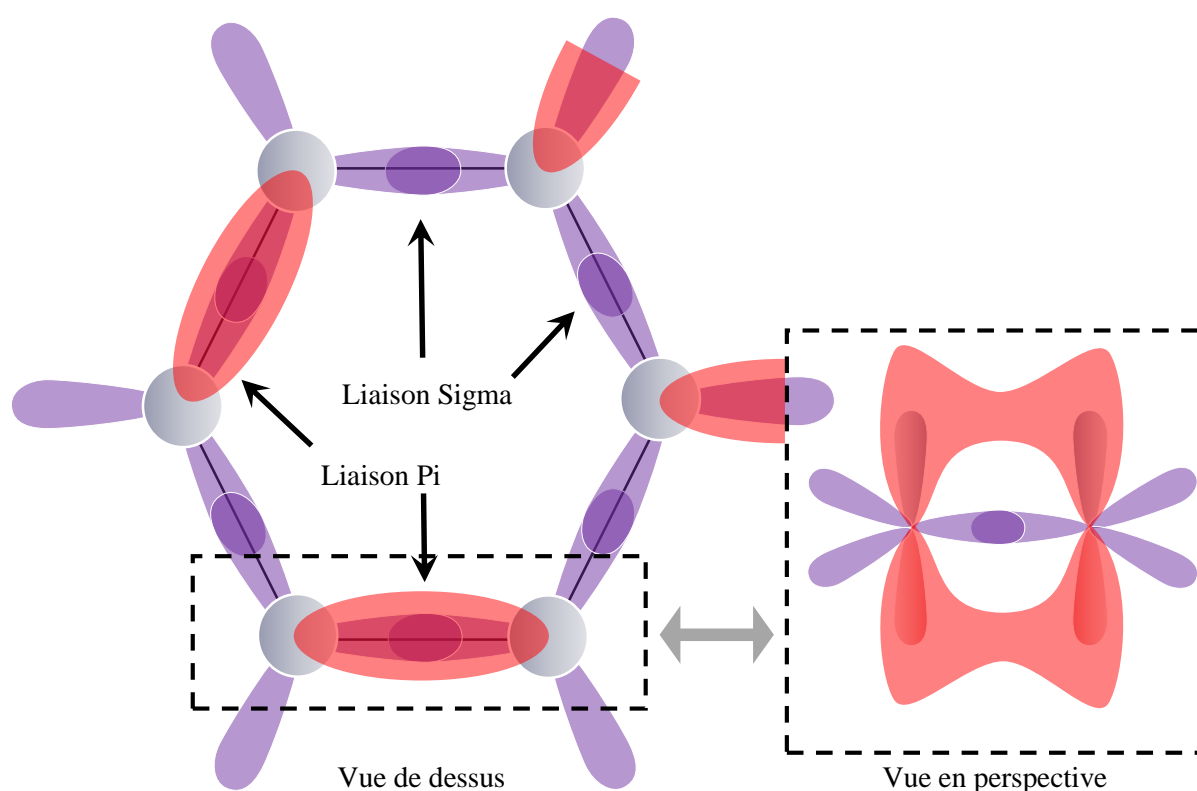


Figure 1.18. Illustration de la formation de la liaison Pi entre deux atomes de carbone, dans la structure hexagonale du graphène.

Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique, de ce fait, elle est plus facile à casser. Grâce à ce phénomène, les électrons dans ces orbitales

sont faiblement liés et peuvent sauter facilement entre les atomes voisins, c'est pourquoi, le graphène est un matériau de type gaz d'électron 2D. Ceci donne la possibilité de fabriquer des transistors à base de graphène fonctionnant à haute fréquence.

II.3.4. Maille élémentaire

Le cristal de graphène est distingué par deux types d'atome, comme le montre la figure 1.19. L'arrangement des atomes de carbone dans le graphène, dans le cas du réseau cristallin direct est présenté sur la figure 1.19(a). Cette structure n'est pas périodique si on considère chaque atome de carbone individuellement.

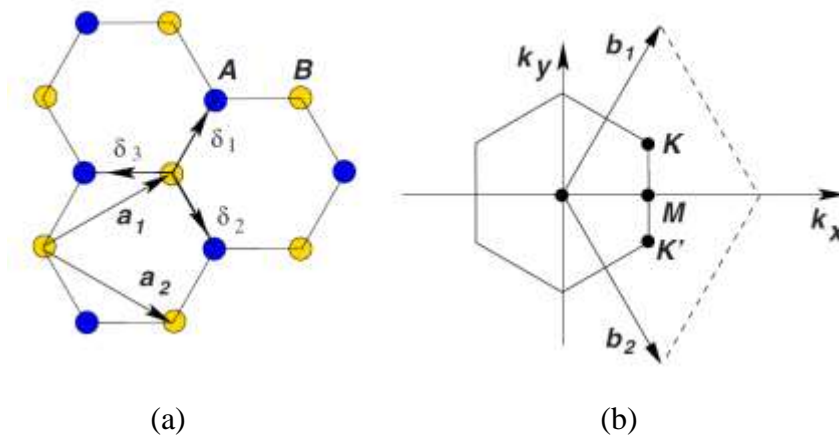


Figure 1.19. Arrangement des atomes de carbone dans le graphène : (a) réseau cristallin direct et (b) réseau réciproque. [67]

On peut toutefois construire une structure périodique en considérant une maille élémentaire constituée de deux atomes de carbone. Dans cette configuration, chaque maille est définie par les vecteurs élémentaires \vec{a}_1 et \vec{a}_2 : [67]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

où a est la distance entre deux atomes de carbone voisins, $a = 1.42\text{Å}$. En suivant la définition du réseau réciproque : $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi$, les vecteurs élémentaires du réseau réciproque peuvent être écrits comme suit :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.2)$$

A l'aide des vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , nous pouvons construire le réseau réciproque du graphène, comme le montre la figure 1.19(b).

La zone de Brillouin est alors obtenue en tirant les médiatrices des lignes joignant l'origine aux points voisins dans le réseau réciproque. Cette zone détermine les vecteurs \vec{k} qui permettent d'avoir des solutions indépendantes de l'équation de Schrödinger. Les points K et K' (appelés points de Dirac) ont une importance particulière pour étudier les propriétés du graphène. Les coordonnées des points de Dirac sont définies par les expressions : [67]

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}} \right) \quad (1.3)$$

II.4. Structure de bande d'énergie et notion de semiconducteur à gap nul

En connaissant la structure du réseau atomique du graphène, il est désormais possible d'étudier les propriétés électriques du graphène. Les propriétés électriques du graphène reposent fondamentalement sur sa structure de bande d'énergie.

La première étude théorique de la structure de bandes d'énergie d'un réseau 2D de carbone remonte à 1946, elle a été réalisée par P. R. Wallace [68], par une méthode dite : des liaisons fortes (Tight binding model). L'approche de cette méthode considère que l'électron d'un atome dans la liaison π ne peut sauter que vers ses plus proches voisins. Suivant cette approche, les valeurs propres de l'hamiltonien peuvent être écrites sous la forme :

$$E(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k) \quad (1.4)$$

Dans cette équation, les signes + et - présente l'énergie de bande π' (bande supérieure) et π (bande inférieure) respectivement, t et t' sont les paramètres de liaison π . Généralement, dans la littérature, on considère $t = 0.07\text{eV}$ et $0.02t < t' < 0.2t$ [67] [69]–[70]. $f(k)$ est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, elle est exprimée par :

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (1.5)$$

L'allure des bandes d'énergie $E(k)$ du graphène simulée par la méthode de liaison forte est représentée sur la figure 1.20. On remarque que les bandes de conduction et de valence se touchent quasiment aux points K et K' ; ces points sont définis comme points de Dirac en rapport

avec le cône de Dirac ; ce qui explique la propriété de semiconducteur à gap nul ou propriété semi-métallique du graphène,

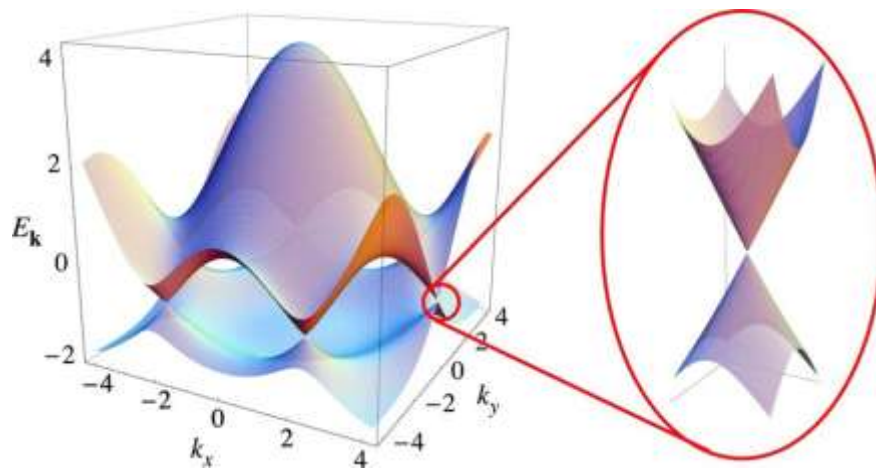


Figure 1.20. Structure de bande d'énergie du graphène [67].

On remarque également que la structure de bandes d'énergie évolue linéairement en fonction du vecteur d'onde, traduit par le fait que la masse des électrons est nulle dans cette zone [53] [71]. Pour clarifier cette nouvelle notion vis-à-vis des différentes structures de bandes d'énergie, on présente sur la figure 1.21 la classification des matériaux dans la microélectronique.

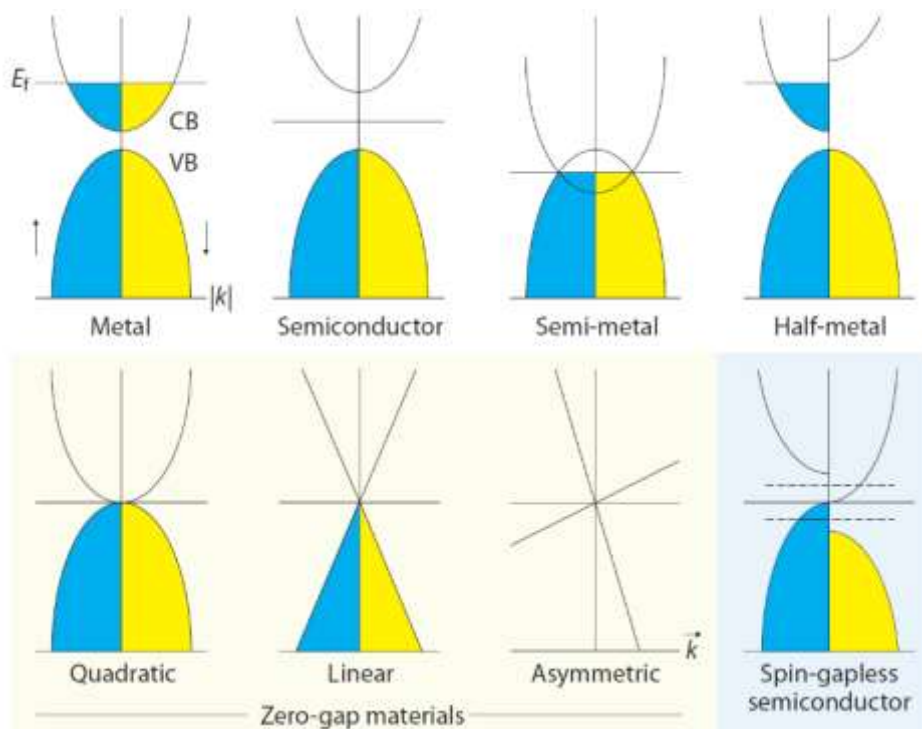


Figure 1.21. Classification des matériaux dans la microélectronique. [72]

II.5. Production du graphène

II.5.1. Synthèse du graphène par exfoliation

Le principe de l'exfoliation repose sur le frottement du graphite sur un substrat. Telle est la méthode que Novoselov et al [9] ont utilisé en 2004 pour synthétiser du graphène. Ils ont utilisé du graphite et un substrat SiO₂/Si, par simple force de frottement, de petits bouts de graphène (quelques monocouches) ont été observés à la surface du SiO₂ après le retrait du graphite.

Une seconde méthode reposant sur le même principe a été réalisé également avec succès par Novoselov et al [73] en 2005. Elle consiste à utiliser un ruban adhésif pour l'épluchage de façon répétée d'environ quelques micromètres de monocouches de graphène. Le ruban adhésif est ensuite frotté contre un substrat SiO₂/Si. Il en résulte un dépôt de domaines de graphène de différentes épaisseurs.

Cette technique permet le dépôt in situ de domaine de graphène, qui est généralement du graphène multicouche. L'exfoliation micromécanique reste une méthode pour la production de graphène de moyenne qualité structurale, car elle dépend de la qualité du graphite de départ. Toutefois, il sera difficile d'envisager cette technique pour une production industrielle à grande échelle.

II.5.2. Synthèse du graphène par CVD

Cette méthode consiste à déposer une couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un support métallique convenable, qui servira de précurseur de nucléation. Les métaux les plus utilisés par cette méthode sont le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) [74]–[75]. L'avantage de cette méthode est lié à son coût de fabrication relativement faible et sa reproductibilité. La surface de graphène synthétisé est très large par rapport à la synthèse par la technique d'exfoliation vue dans le précédent paragraphe. En effet, elle dépend de la dimension du film métallique utilisé. La température et la pression sont les deux paramètres clés de cette technique [74]–[77].

Pour utiliser le graphène synthétisé par cette méthode dans la fabrication de composants, une étape supplémentaire de report du graphène sur un substrat isolant est nécessaire. Dans le cadre de notre étude sur le transport dans les rubans de graphène, nous avons synthétisé du graphène monocouche par cette technique. Nous présenterons en détails l'aspect expérimental de cette technique dans le chapitre 3.

II.5.3. Synthèse du graphène par décomposition thermique

Le but de cette méthode de synthèse du graphène est de faire sublimer les atomes de silicium contenus dans le carbure de silicium (SiC) par échauffement. La Sublimation¹¹ du SiC se produit à 1300°C sous ultra vide (UHV), par la sublimation des atomes de silicium, pour une réorganisation de surface des atomes de carbone par graphitisation. La décomposition thermique des terminaisons des atomes de carbone produit des couches de graphène empilées. Des caractérisations Raman ont révélé la nature multicouche du graphène. La sublimation du silicium nécessite donc une température très élevée, ce qui rend difficile le contrôle du processus de graphitisation. [78]–[79]

La raison principale de l'utilisation du SiC comme base de croissance du graphène s'appuie sur ses propriétés uniques, car il est formé d'empilement de bicouches de Si-C. Par ailleurs, la différence de température de sublimation d'atomes de silicium et de carbone constitue la base de la méthode de graphitisation.

Les avantages de cette méthode de synthèse sont similaires à ceux de la CVD. Le graphène synthétisé par cette méthode est plus homogène que celui obtenu par CVD, de plus, la surface du SiC est recouverte totalement par le graphène. L'inconvénient de cette méthode est principalement lié à son coût qui est relativement très élevé.

II.6. Techniques de caractérisations

Les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse, qui sont également les plus utilisées, sont : la microscopie optique, microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman.

II.6.1. Microscopies optique et électronique

Le graphène monocouche est un matériau transparent qui absorbe la lumière à hauteur de 3%. Cependant, pour l'apercevoir au microscope optique (Figure 1.22), on a recours généralement à jouer sur l'effet de contraste produit par l'oxyde. Pour remédier à cet handicap de la microscopie optique face aux propriétés du graphène, on peut le caractériser par le microscope électronique à balayage (MEB).

¹¹ La sublimation en physique est le passage direct d'un corps de l'état solide à l'état gazeux



Figure 1.22. Photo du microscope optique.

La microscopie électronique à balayage est largement utilisée dans cette thèse, pour la caractérisation des structures de surfaces de façon rapide et efficace, telles que, les substrats catalyseurs métalliques pour la synthèse du graphène, le graphène après le dépôt et les dispositifs après la fabrication. Sur la figure 1.23, une photo du MEB FEGSEM ULTRA55 de ZEISS du laboratoire Materials and Process Engineering de l'école polytechnique de Louvain, utilisé pour l'ensemble des caractérisations faites dans le cadre de cette thèse.

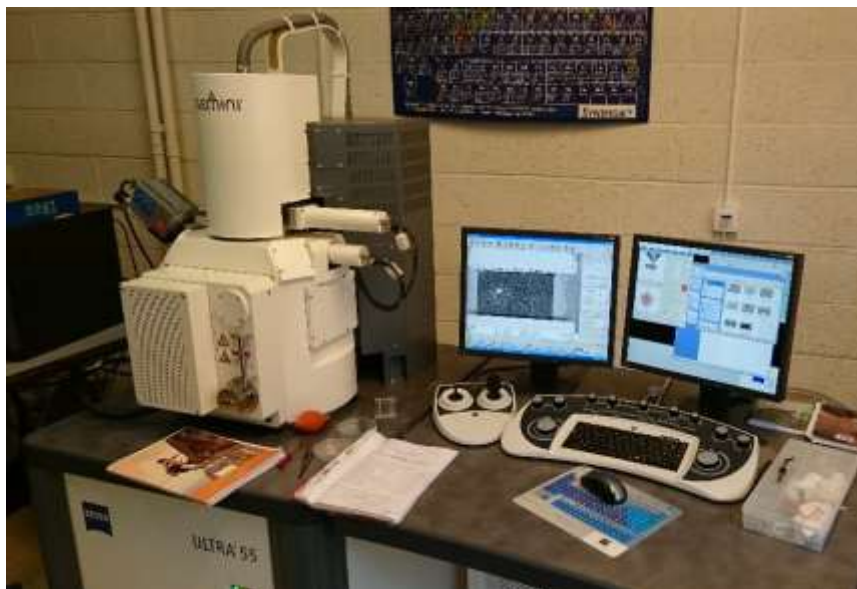


Figure 1.23. Photo du microscope électronique à balayage MEB FEGSEM ULTRA55 de ZEISS.

Ce MEB a une résolution théorique de 10nm, et peut faire des grossissements jusqu'à $\times 300K$ fois. Le principe de fonctionnement d'un MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau

d'électron et l'échantillon à analyser. Le faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène chauffé à haute température est accéléré par la haute tension. Au contact de l'échantillon, plusieurs radiations sont produites simultanément telles que les électrons secondaires, les électrons primaires, les électrons d'Auger ou les rayons x. Étant donné que le graphène est une couche atomique à la surface, on utilisera le détecteur Inlens d'électrons de très faibles énergies qui ne pénètrent pas en volume de l'échantillon pour caractériser le graphène. Cependant, pour la caractérisation de la morphologie du substrat, on utilisera le détecteur d'électrons secondaires SE2.

II.6.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des techniques les plus puissantes et non destructives de caractérisation des matériaux à base de carbone. Cette technique a déjà fait ces preuves dans la littérature pour la caractérisation du graphène sur toutes ses formes [80]. Son principe est basé sur l'étude de la diffusion inélastique de la lumière en interaction avec un matériau.

L'effet Raman résulte de transitions vibrationnelles dues à l'interaction entre des photons provenant d'une source de lumière monochromatique et les atomes de l'échantillon étudié. Parmi ces photons, une faible quantité sera diffusée de façon élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, c'est la diffusion Rayleigh. Une autre quantité sera diffusée de façon inélastique avec une légère perte ou un léger gain en énergie, ce sont respectivement les diffusions Raman et anti-Stokes.

Le spectre Raman représente l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en énergie par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente.

Nos mesures Raman ont été réalisées à la plateforme technologique WELCOME¹² de l'université catholique de Louvain. L'appareil utilisé est un LABRAM HR800 HORIBA (Figure 1.24). La source d'excitation est laser à 514.5nm. La focalisation se fait à travers des objectifs de microscopie $\times 100$ ou $\times 50$, et le spot du laser sur l'échantillon se situe entre $\sim 2 \mu\text{m}^2$ et $\sim 4 \mu\text{m}^2$. La collecte de la lumière diffusée se fait par rétrodiffusion à travers le même objectif, elle est ensuite traitée par un détecteur dont la résolution optimale est $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ avec la grille du spectromètre de 2400 lignes/mm.

Les processus de diffusion étant naturellement très faibles, il est nécessaire d'utiliser un laser de puissance élevée. L'utilisation d'un laser puissant peut toutefois avoir pour effet non désirable le chauffage de la surface de l'échantillon et un décalage du spectre Raman. Il faut

¹² Wallonia Electronics and COmmunication MEasurements

donc trouver un compromis en termes de puissance du faisceau incident, pour ce les mesures ont été réalisées au moyen de filtres de différentes grandeurs : 1% et 10%. Cela dit, dans le cas du graphène, l'utilisation de ces filtres va considérablement affecter l'intensité du spectre, pour remédier à ça, on peut jouer sur le temps d'acquisition.

La spectroscopie Raman est capable de discerner même de légers changements de structure, ce qui en fait un outil très précieux dans la caractérisation des matériaux de carbone tel que le graphène.

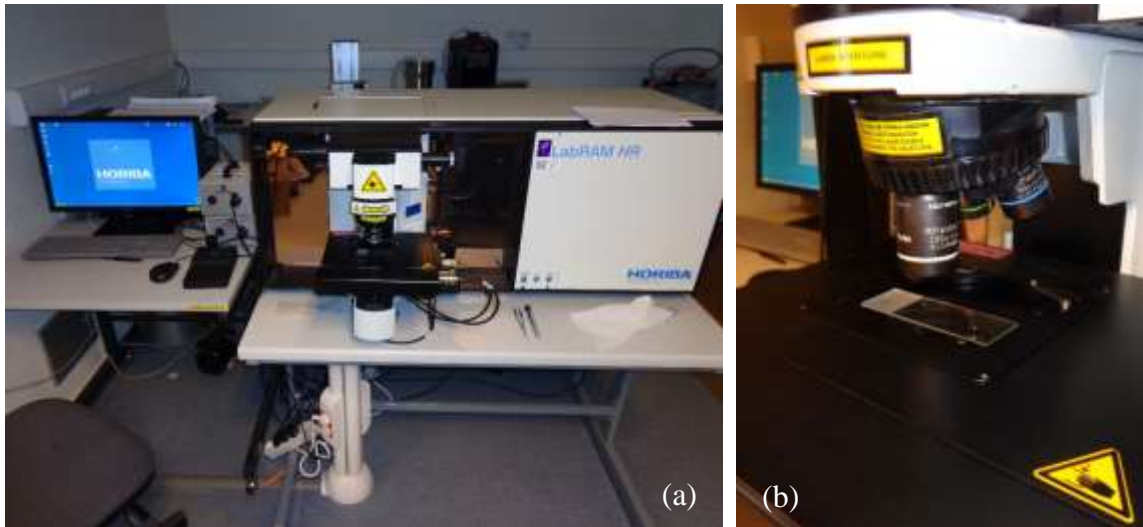


Figure 1.24. Images photographiques (a) du Raman HR800 HORIBA et (b) de la nacelle et des objectifs $\times 100$ et $\times 50$ de caractérisation.

II.7. Rubans de graphène

Un ruban de graphène est une couche de graphène dans laquelle l'une de ses deux dimensions est très réduite devant la seconde, ce type de structure est considéré comme du graphène 1D. Il existe deux types de rubans de graphène : les rubans de graphène (I) ARMCHAIR (AGR) ; infinis le long d'une direction et structurés par deux bords armchair parallèles le long de la deuxième direction ; et (II) ZIGZAG (ZGR) ; infinis le long d'une direction et structurés par deux bords parallèles en zig-zag le long de la deuxième direction. Les deux structures sont représentées sur la figure 1.25. On appelle également rubans de graphène, les rubans dont les bords peuvent être un mélange aléatoire de zig-zag et armchair.

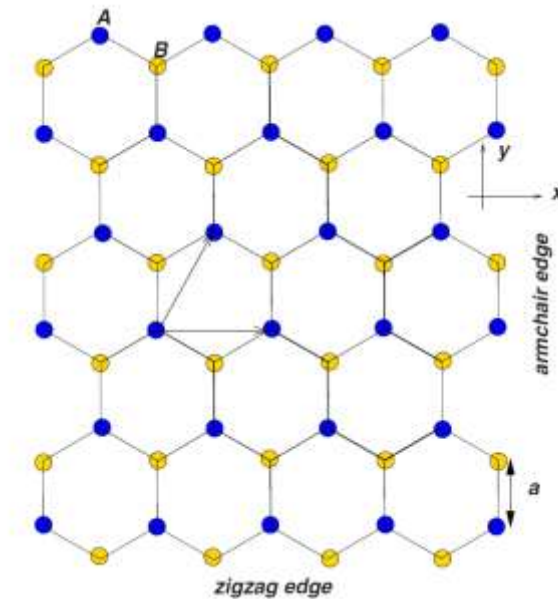


Figure 1.25. Représentation schématique du réseau atomique du graphène illustrant la distinction entre les bords (Edges) armchair et zigzag des rubans de graphène [67].

II.8. Bande interdite dans les rubans de graphène

Les rubans de graphène monocouches peuvent être semi-métalliques ($E_g = 0$) ou semi-conductrice ($E_g > 0$). Toutefois, les applications en électronique requièrent impérativement l'utilisation d'un matériau semiconducteur. Pour franchir cette contrainte, de nombreuses recherches ont démontré que le gap dans le graphène dépend de plusieurs facteurs. Ainsi, de nombreuses solutions ont été proposées pour ouvrir un gap dans le graphène [81]–[94]. On peut distinguer ces solutions en quatre catégories.

1. Ouverture d'un gap par la déformation uniaxiale du graphène [82] [92], en appliquant une force extérieure de manière à rompre la symétrie du sous-réseau du graphène. On a pu obtenir avec cette technique un gap $E_g = 0.3\text{eV}$, avec une contrainte de traction uniaxiale de 1%.
2. Par l'interaction entre la couche de graphène et le substrat comme dans le cas du SiC [83]. En effet, la rupture de symétrie entre le graphène et le substrat SiC crée un gap qui varie en fonction du nombre de couches de graphène. On atteint ainsi un gap de 0.26eV pour une mono couche.
3. Par le confinement latéral [88], qui consiste à graver la couche de graphène sous forme de rubans de largeur nanométrique. Il se crée une quantification de l'énergie en fonction de la largeur du ruban et des effets de bord. La figure 1.26 illustre la variation de l'énergie de gap en fonction de la largeur du ruban.

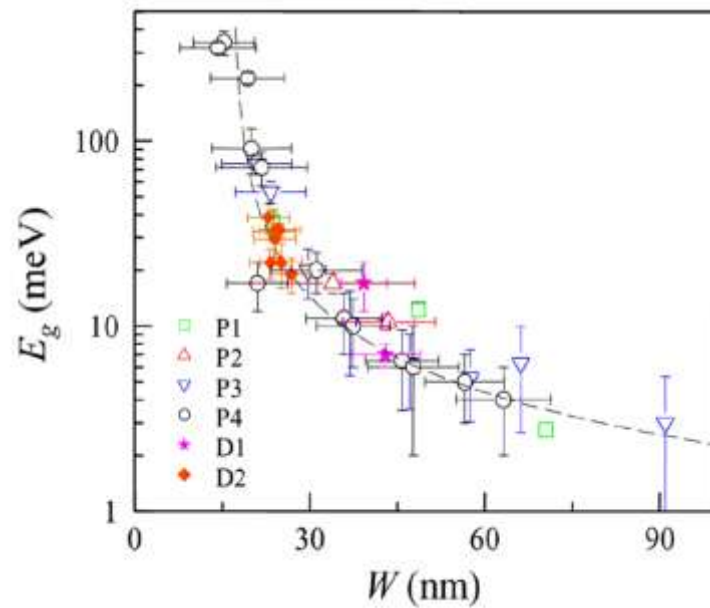


Figure 1.26. Evolution de l'énergie de gap en fonction de la largeur du ruban de graphène. Les dispositifs P1–P4 ont des largeurs allant de 15 à 90 nm et les dispositifs D1–D2 ont des orientations cristallographiques différentes [88].

4. Par le dopage électrostatique de bicouche de graphène en ajoutant un champ électrique. Ceci consiste à fabriquer une structure possédant une grille avant et une grille arrière, la grille arrière servaient à moduler la concentration d'électrons dans la couche de graphène. Un gap d'environ 0.2eV a pu être créé [95]–[96].

Parmi ces différentes solutions, le confinement latéral et le dopage nous semble les plus prometteurs d'un point de vue technologique. Dans le chapitre 4, on a mené une investigation sur l'évolution de la densité de population en fonction de la polarisation des rubans de graphène, afin d'établir le rôle avec les comportements de transport électronique dans les rubans de graphène.

Dans ce sens, Il est à noter que les propriétés de transport dans les rubans de graphène sont différentes du graphène non structuré, telle est l'observation de S. Gilje et al. [94] dans le graphite réduit sur SiO₂/Si.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une description d'un point de vue théorique et expérimental du silicium nanocristallin connu comme étant le matériau leader dans l'électronique depuis plusieurs décennies. Ce matériau est un matériau 3D dans lequel le transport des porteurs comprend des trajectoires en trois dimensions. Par ailleurs, nous avons

présenté une introduction aux systèmes de transport en deux dimensions où le graphène est désigné comme le matériau leader pour des applications en électronique. Les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail de thèse ont fait aussi l'objet de ce chapitre.

CHAPITRE 2

Etude du comportement électrique dans un système nanocristallin 3D : application au transistor en couche mince à canal en silicium nanocristallin

La production de films minces polycristallins (à micro ou nano dimensions) en silicium est en cours de développement depuis quelques décennies. L'intérêt de la recherche dans ce domaine concerne l'amélioration des dispositifs pour des applications en micro et optoélectroniques. Le succès commercial des écrans à cristaux liquides à matrice active (AMLCD) a stimulé des recherches considérables sur les transistors à couche mince (TFT), qui font fonction de commutateurs de pixels dans les AMLCD [97]–[99].

Le silicium nanocristallin (nc-Si) est un bon compromis entre le silicium amorphe (a-Si) et le silicium polycristallin (poly-Si). C'est une bonne alternative au a-Si, car il offre une plus grande mobilité de porteurs, et son application dans les TFT est récente. Les propriétés structurales des films nc-Si sont une question importante pour ses applications. La considération de la structure du nc-Si pour la conception et la simulation des circuits est donc essentielle pour une description rationnelle du comportement électrique des dispositifs [100]–[102]. Plusieurs recherches ont rapporté des études significatives sur les différentes relations courant-tension pour les TFT en poly-Si [103]–[106]. Cependant, peu de recherches se sont concentrées sur l'étude des caractéristiques électriques des TFT à base de nc-Si. L.F. Mao [107] a développé un modèle de potentiel de surface pour les TFT à canal en nc-Si. Un état de piège mono-énergétique a été adopté dans le modèle de Mao sans aucune considération de la géométrie des nano-cristallites formant le canal.

Dans la présente étude, nous proposons une nouvelle approche théorique permettant le calcul analytique du potentiel de surface en prenant en compte la structure cristalline du canal nanométrique en termes de géométrie et taille des cristallites (grains). Pour ce faire, deux types d'effets quantiques résultants de la taille et la géométrie des cristallites du nc-Si ont été pris en compte, respectivement, les effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite.

I. Etat de l'art

I.1. Structure et principe de fonctionnement des TFT

I.1.1. Structure de base des TFT

Le TFT est une structure MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur), constitué de trois électrodes, une couche mince de semi-conducteurs et des oxydes isolants. Les deux électrodes entre lesquelles le courant circule sont appelées : source et drain, et la couche semi-conductrice, par laquelle le courant passe, est appelée : couche active.

Contrairement aux transistors MOS conventionnels, de nombreuses géométries de dispositifs existent pour les TFTs. Ces dispositifs peuvent être classés de manière générale en deux catégories, à grille supérieure et à grille inférieure, comme le montre la figure 2.1.

Dans les dispositifs à grille inférieure, le diélectrique de la grille est inférieur à la couche active, tandis que dans les dispositifs à grille supérieure, la couche diélectrique de grille est supérieure à la couche active.

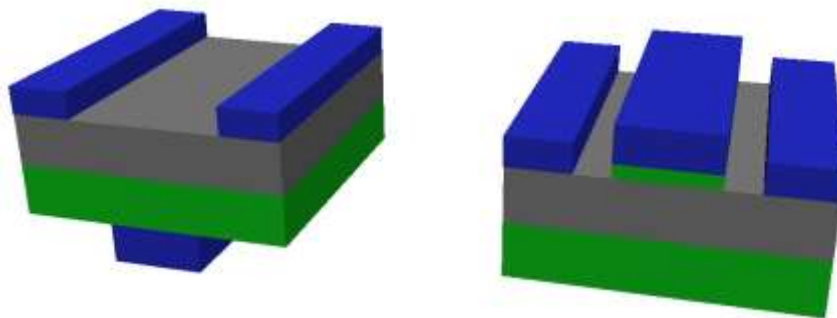


Figure 2.1. Différentes configurations des TFTs : (à gauche) à grille inférieure et (à droite) à grille supérieure.

Sur la figure 2.2, les caractéristiques de sortie et de transfert d'un TFT à canal en silicium nanocristallin et à grille supérieure. Aucun chevauchement n'est visible sur les caractéristiques de sortie, ce qui démontre une bonne qualité des contacts source/drain. Les caractéristiques de transfert du dispositif présentent une forte dépendance à la tension de la grille, nous remarquons un courant OFF variant entre 10^{-9} A et 10^{-12} A, un courant ON entre 10^{-8} A et 10^{-6} A, et la tension de seuil est inférieure à 10V. Cependant, la valeur de la tension de seuil est très élevée, ce qui indique une mauvaise interface entre le canal et le diélectrique de la grille. Bien que l'optimisation du dispositif soit nécessaire, l'utilisation du silicium nanocristallin en tant que

couche active est avantageuse en raison d'une mobilité beaucoup plus élevée par rapport au silicium amorphe [4].

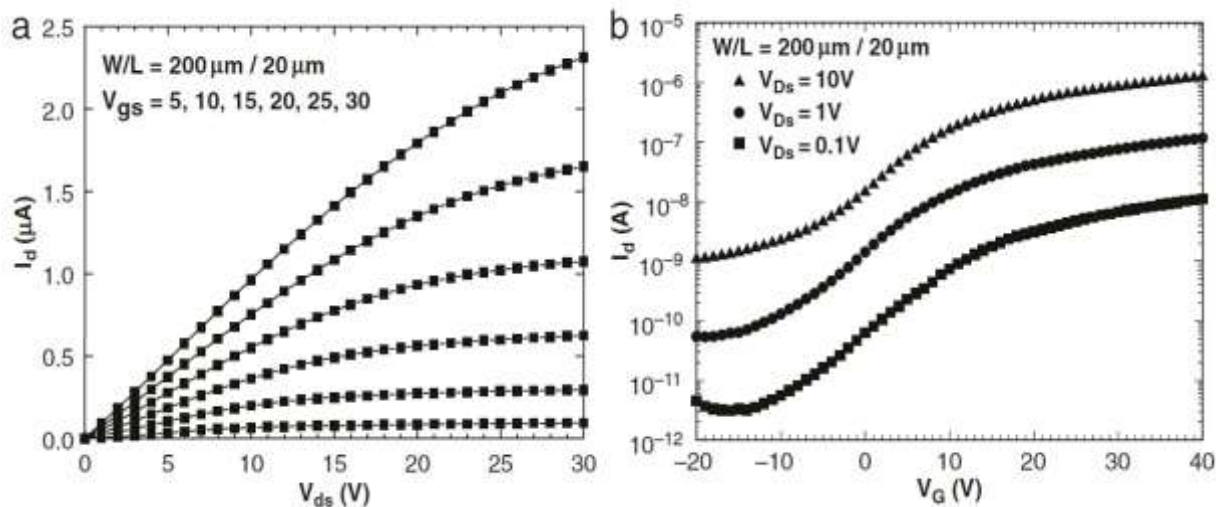


Figure 2.2. Caractéristiques (a) de sortie et (b) de transfert d'un TFT à canal en silicium nanocristallin et à grille supérieure. W et L sont respectivement la longueur et la largeur de la couche active. [4]

I.1.2. Principe de fonctionnement des TFT

A l'instar des transistors MOS conventionnels, les TFTs se répartissent en deux types : N et P, selon les porteurs de charge qui créent le courant principal (électrons pour le type N et trous pour le type P), comme le montre la figure 2.3.

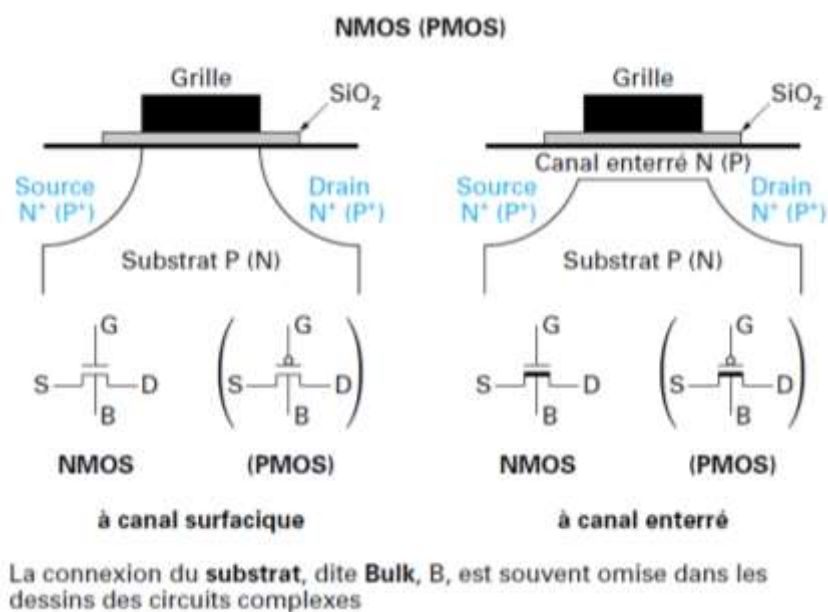


Figure 2.3. Différents types de transistors MOS.

I.1.2.1. Effet de champ

Le principe de fonctionnement du TFT repose sur l'effet de champ, qui consiste à moduler une densité de charges mobiles dans un semiconducteur (Figure 2.4). Cette modulation est provoquée par la tension appliquée à la troisième électrode, la grille, qui est séparée de la couche active par un oxyde de grille. La tension appliquée à la grille produit un champ électrique perpendiculaire à la direction de mouvement de ces charges. L'ensemble de la structure est appelée capacité MOS. En fonction de la polarisation de la grille, on peut distinguer trois modes : accumulation, déplétion et inversion. [1]

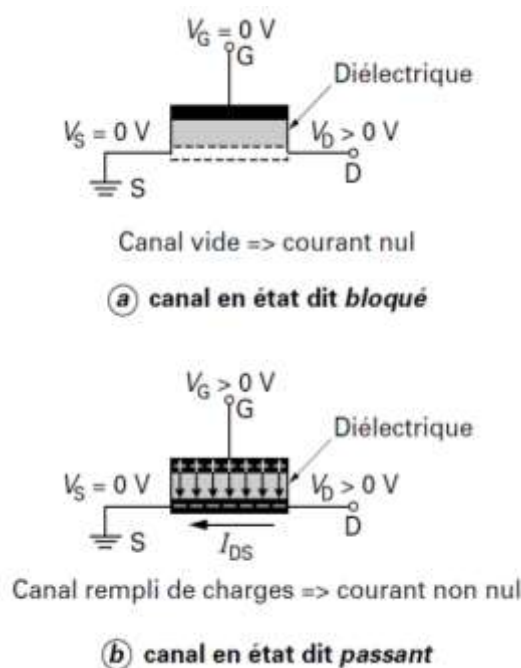


Figure 2.4. Effet de champ dans une structure MOS.

Nous décrivons ici, le mode de fonctionnement d'un TFT de type P. Quand une tension supérieure à la tension de seuil est appliquée à la grille (V_G ou V_{gs}), il y aura une inversion de phase à la surface de la couche active, les électrons s'accumulent près de l'isolant de la grille, augmentant ainsi la conductivité entre le drain et la source. Cette région où la densité de porteurs est de type N est appelée canal. En appliquant une différence de potentiel aux électrodes drain et source (V_D ou V_{ds}), nous obtenons un courant.

I.1.2.2. Capacité MOS

La capacité MOS comprend une grille métallique, une couche d'oxyde et un semiconducteur. L'épaisseur de l'oxyde peut varier ainsi que le type du semiconducteur. La figure 2.5 montre

les niveaux d'énergie d'une capacité MOS pour un semiconducteur type P à différents régimes de fonctionnement.

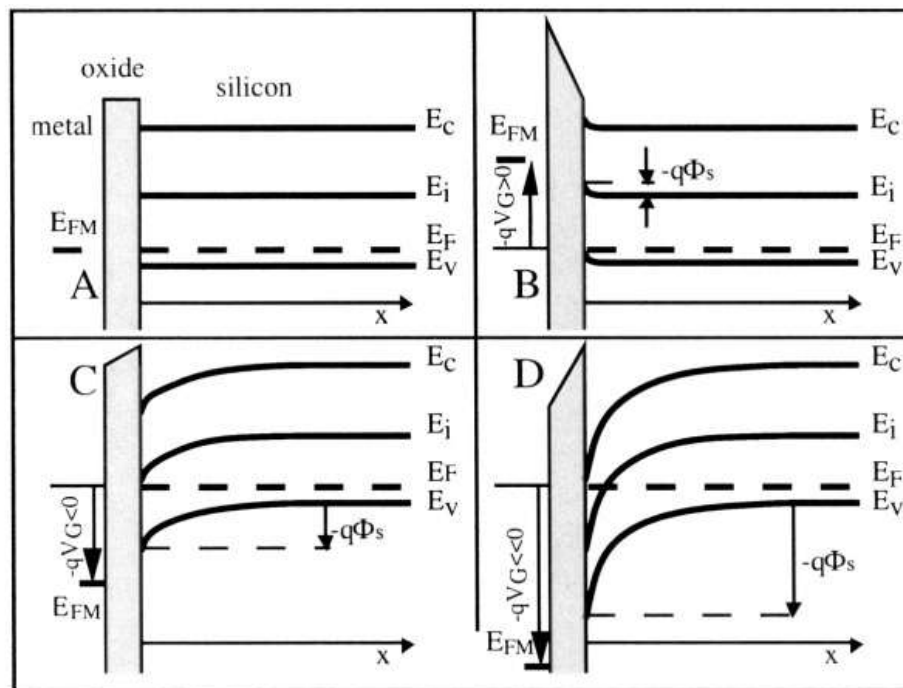


Figure 2.5. Diagrammes de bandes d'énergies d'une structure MOS (A) en bandes d'énergie plates, (B) en accumulation, (C) en déplétion et (D) en inversion [2].

Dans le cas de la figure 2.5(A), nous avons une structure d'exception ou le niveau de Fermi du métal (E_{FM}) est aligné avec celui du semiconducteur (E_F), dans ce cas, la capacité MOS est dite en bande plate. En présence d'une polarisation à la grille, nous distinguons sur les figures 2.5(B)–(D) trois régimes de fonctionnement, respectivement, l'accumulation, la déplétion et l'inversion. Dans les sections suivantes nous allons expliquer chacun de ces régimes.

I.1.2.2.1. Accumulation

Quand une polarisation négative est appliquée à la grille, la structure se comporte comme un condensateur où les deux électrodes sont le semiconducteur et le métal, par ailleurs, l'oxyde remplit la fonction d'isolant entre les deux. Cette polarisation provoque une charge négative dans la grille, située à l'interface oxyde-métal. Une charge égale et de signe opposé apparaît à l'interface silicium-oxyde (Figure 2.5(B)). Cette couche mince et riche en trous s'appelle : une couche d'accumulation ¹. La capacité de la structure MOS en accumulation est celle d'un condensateur à faces parallèles.

¹ Le terme accumulation se rapporte aux porteurs majoritaires.

Sa valeur en Farad par unité de surface est égale à :

$$C = \frac{\varepsilon_{ox}}{t_{ox}} = C_{ox} \quad (2.1)$$

où ε_{ox} est la permittivité de l'oxyde et t_{ox} est son épaisseur. C_{ox} est la capacité de l'oxyde de grille [2].

I.1.2.2.2. Déplétion

Quand une faible tension positive est appliquée à la grille (Figure 2.5(C)), les trous proches de la surface de la couche active (type P) sont repoussés. La charge de la grille est celle de l'interface métal/oxyde, mais la charge à la surface du silicium n'y est pas, elle est cependant équivalente à une charge de déplétion qui s'étend sur une profondeur dans le semiconducteur. Alors, la capacité totale est une association en série de la capacité de l'oxyde de grille et la capacité de la région de déplétion, elle est exprimée en fonction de V_G , telle que :

$$C = \frac{C_{ox}}{\sqrt{1 + \frac{2C_{ox}^2 V_G}{qN_a \varepsilon_{Si}}}} \quad (2.2)$$

où N_a est la densité des porteurs majoritaires, q est la charge de l'électron et ε_{Si} est la permittivité du silicium.

I.1.2.2.3. Inversion

Quand une forte tension positive est appliquée à la grille, le potentiel de surface Φ_s continuera d'augmenter. La concentration des trous près de la surface diminue et celle des électrons augmente selon les relations suivantes :

$$p = N_a \exp\left(-\frac{q\Phi_s}{kT}\right) \quad (2.3)$$

et

$$n = \frac{n_i^2}{N_a} \exp\left(\frac{q\Phi_s}{kT}\right) \quad (2.4)$$

avec kT est l'énergie thermique et n_i est la densité de porteurs intrinsèque.

La concentration des électrons à la surface et celle des trous évolue au fur et à mesure que la tension de la grille augmente, par conséquent le potentiel de surface également, comme le montre la figure 2.6.

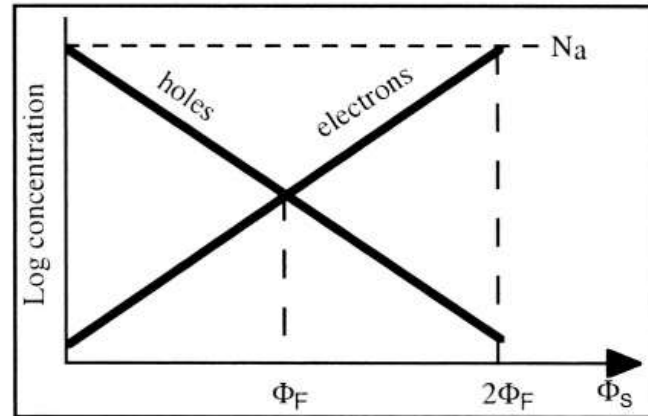


Figure 2.6. Evolution de la concentration des électrons et des trous en fonction de Φ_s . [2]

La couche d'inversion est riche en électrons, de ce fait, elle est considérée comme un bon conducteur. Dans ce cas, la capacité MOS se constitue du métal de la grille et la couche d'inversion à la surface du semi-conducteur. Comme dans le cas de l'accumulation, la capacité MOS est égale à C_{ox} . Quand la couche d'inversion est formée, les électrons sont majoritaires à la surface, il y aura apparition d'une charge d'inversion Q_{inv} qui dépend exponentiellement du potentiel de surface :

$$Q_{inv} \propto \exp\left(\frac{q\Phi_s}{kT}\right) \quad (2.5)$$

Puisque le semi-conducteur est de type P, on peut se demander d'où les électrons dans la couche d'inversion viennent. Ils sont principalement produits par génération thermique [2].

I.1.2.3. Charges dans une structure MOS

Sommairement, si on se réfère aux trois phénomènes de base présent dans une structure MOS, les règles suivantes sont employées pour décrire les rapports entre la charge dans la grille en métal et la charge dans les couches d'accumulation, de déplétion et d'inversion (Figure 2.7) :

$$-Q_G = Q_{acc} \quad (\text{accumulation}) \quad (2.6)$$

$$-Q_G = Q_d \quad (\text{depletion}) \quad (2.7)$$

$$-Q_G = Q_{inv} + Q_d \quad (\text{inversion}) \quad (2.8)$$

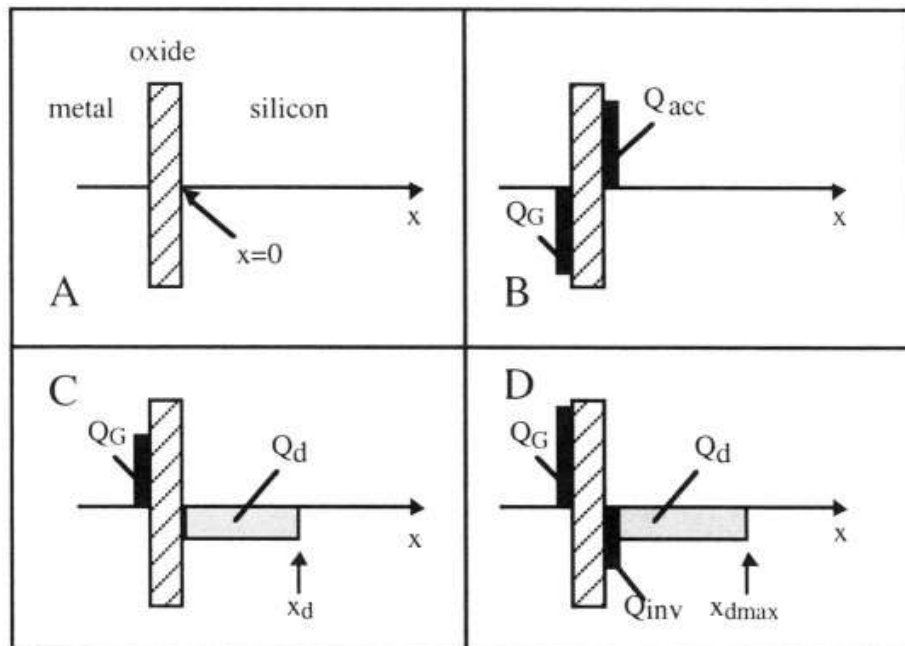


Figure 2.7. Illustration des charges dans une structure MOS (A) en bandes plates, (B) en accumulation, (C) en déplétion et (D) en Inversion [2]. Notons que x_d est la profondeur de déplétion.

I.2. Effets quantiques dans le silicium nanocristallin

L'un des plus grands problèmes entravant la recherche sur les nc-Si est un manque de connaissances sur le transport et les mécanismes de conduction dans ce matériau. Certains croient que la conduction dans les nc-Si est principalement limitée par les zones de a-Si séparant les nano-cristaux, tandis que d'autres croient que la conduction est limitée par les grains cristallins et les défauts potentiels dans les grains [98]. Le mécanisme de conduction dans les nc-Si est très complexe et dépend de nombreux paramètres, notamment la taille moyenne des grains, la fraction cristalline, la géométrie des grains, la densité des défauts, l'orientation cristallographique, etc. Tous ces paramètres sont des paramètres technologiques. Ils dépendent strictement du procédé de fabrication, et plus précisément, des paramètres cinétiques et thermodynamiques.

Ce sont principalement des questions de science des matériaux, qui font pour le moment obstacle à une meilleure optimisation des techniques de croissance des nc-Si, afin d'avoir un matériau avec des propriétés prévisibles pour une application précise. Néanmoins, aussi bien expérimentalement que théoriquement, l'un des points fondamentaux qui intervient dans les

systèmes nanocristallin 3D (Figure 2.8) est la physique quantique. En effet, plusieurs effets quantiques liés à la taille et la géométrie des nanocristaux de silicium ont été rapportés dans la littérature, notamment, les effets quantiques sur la constante diélectrique [14] et sur la bande interdite [15].



Figure 2.8. Morphologies des nano-cristaux de silicium de géométrie sphérique.

I.2.1. Effets quantiques sur la constante diélectrique

Bien que les constantes diélectriques calculées des semi-conducteurs [108]–[109] soient généralement en bon accord avec les valeurs expérimentales, pour les structures quantiques dont le diamètre L_g est de l'ordre nanométrique, les études sur les constantes diélectriques sont très rares aussi bien expérimentalement [110] que théoriquement [111]–[113]. Des travaux antérieurs [111] indiquent que ϵ_{Si} est réduite au fur et à mesure que la taille de la structure diminue.

Dans le cas d'un canal formé à base de cristallites de silicium nanométrique, la constante diélectrique et la bande interdite sont fortement influencées par les effets quantiques. Les travaux de L.-W. Wang et al [14] ont rapporté un modèle théorique basé sur des calculs quantiques sur les variations de la constante diélectrique ϵ_{Si} des nanocristaux de silicium. L'étude a été menée sur un volume de dimensions allant de 100 jusqu'à 1300 atomes. La valeur de la constante diélectrique usuelle est apparue significativement réduite dans de telles dimensions par rapport à sa valeur dans le Si ordinaire.

A partir d'une généralisation du modèle de Penn [112] [114] pour un semi-conducteur ayant des nano-cristallites sphérique de diamètre L_g , on a pu extraire une expression décrivant l'évolution de la constante diélectrique du silicium nanocristallin en fonction du diamètre des grains nanocristallins. L'expression de la constante diélectrique est donnée :

$$\varepsilon_{nc-Si}(L_g) = 1 + \frac{10.4}{1 + \left(\frac{1.38}{10^9 L_g}\right)^{1.37}} \quad (2.9)$$

Sur la figure 2.9, nous présentons l'évolution de la constante diélectrique sur un intervalle de taille des nanocristaux de silicium allant de 1 à 50nm. On observe une augmentation rapide de la valeur de la constante diélectrique de 1.2 à 10.5 entre 1 nm et 7 nm. Pour des tailles de cristallites supérieures à 7 nm, la constante diélectrique exhibe une ascension plutôt lente et tend à se stabiliser à partir d'une taille moyenne des cristallites de 20 nm à 11.4.

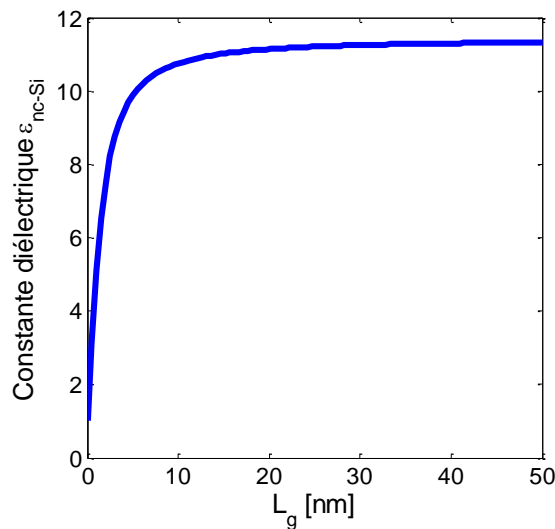


Figure 2.9. Permittivité en fonction de la taille des grains du silicium nanocristallin.

G. Zhang et al [115] ont apporté une explication physique sur les tendances de la constante diélectrique du silicium pour des échelles nanométrique. D'après cette étude [115], lorsqu'on excite ce matériau par une source de lumière, l'interaction entre les photons et les électrons dans un système nanocristallin peut être décrite par des perturbations temporelles des états électroniques du système. Les transitions entre les états occupés et inoccupés sont causées par le champ électrique du photon. Les spectres résultant de ces excitations peuvent être décrits comme une densité d'états supplémentaire qui se joint aux états entre les bandes de valence et

de conduction. Les propriétés optiques d'un matériau solide sont habituellement décrites par la fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.10)$$

qui caractérise la réponse du matériau au rayonnement électromagnétique, et régit donc, le comportement de propagation du rayonnement dans un milieu. La partie imaginaire de la fonction diélectrique ; $\varepsilon_2(\omega)$; représente l'absorption optique dans le cristal, qui peut être calculée à partir des éléments de la matrice dite quantité de mouvement (ou momentum) entre les fonctions d'onde des états occupés et inoccupés.

Dans ce type d'équation, la partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique est dérivée de la partir imaginaire ε_2 en utilisant les relations de Kramers-Kronig ². Toutes les autres propriétés optiques (absorption, indice de réfraction, etc.) peuvent être dérivées par la suite de ε_1 et ε_2 . Cette méthode a été utilisée avec succès pour étudier les propriétés optiques des nanomatériaux. Cela dit, les résultats obtenus par la méthode numérique de G. Zhang et al [115] s'alignent avec les résultats obtenus par l'équation (2.9), introduite par L.-W. Wang et al [14]. En effet, dans les deux cas, nous avons des tendances très similaires sur un domaine de taille des grains allant de 1 nm à 6 nm. A partir de 7 nm, la valeur de la constante diélectrique tend à se stabiliser. Il n'empêche que, l'équation (2.9) reste l'unique formule analytique de référence décrivant l'impact des effets quantiques sur la constante diélectrique.

I.2.2. Effets quantiques sur la bande interdite

X. Peng et al [15] ont rapporté une nouvelle formule qui décrit les propriétés optoélectroniques liées à la bande interdite dans les points quantiques de silicium dites également nanostructures de silicium. Des études dans la littérature rapportent que [15] [116]–[117], l'énergie de la bande interdite E_g d'un point quantique ayant une géométrie sphérique de rayon R est décrite comme suit :

$$E_g(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} - \frac{1.786q^2}{\varepsilon_r R} + 0.284E_{Ry} \quad (2.11)$$

² En mathématiques comme en physique, les relations de Kramers-Kronig, nommées en l'honneur de Hendrik Anthony Kramers et Ralph Kronig, décrivent la relation qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes.

où $E_g(\infty)$ est l'énergie de la bande interdite en volume, E_{Ry} est l'énergie de Rydberg pour les semiconducteurs en volume, ε_r est la constante diélectrique effective.

D'après X. Peng et al [15], la formule (2.11) décrit un confinement quantique de dimension inférieurs à 5nm. Cependant, L. F. Mao [107] a rapporté une autre forme de l'expression (2.11) décrivant les effets quantiques ΔE_g dans les nanostructures de silicium, applicable pour des tailles allant de 1 à 50 nm :

$$\Delta E_g(L_g) = E_g(L_g) - E_g(\infty) = \frac{3.4382}{10^9 L_g} + \frac{1.1483}{(10^9 L_g)^2} [\text{eV}] \quad (2.12)$$

L'évolution des effets quantiques sur la bande interdite est tracée sur la figure 2.10. A l'instar de la variation de la constante diélectrique, on remarque une évolution importante de 5.7eV à 1.5eV sur l'intervalle de taille des cristaux allant de 1 nm à 7 nm. Cependant, pour des tailles plus larges, les effets quantiques sur la bande interdite évoluent de manière moins importante jusqu'à atteindre une valeur quasi constante à 1.2eV.

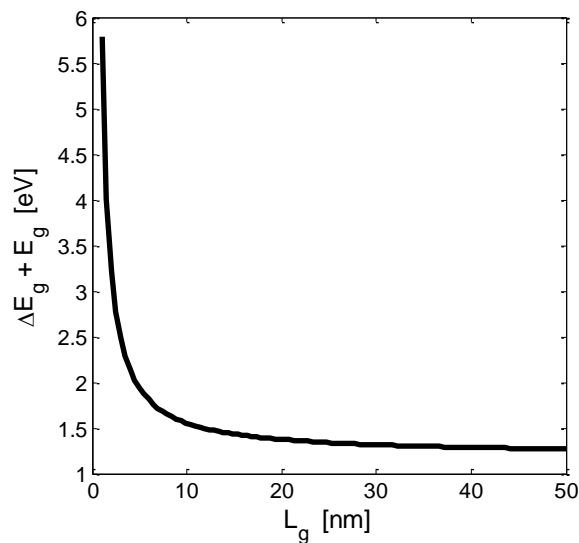


Figure 2.10. Evolution des effets quantiques sur la bande interdite en fonction de la taille des grains dans le silicium nanocristallin.

N.-M. Park et al [118] ont rapporté une étude expérimentale portant sur l'évolution de la bande interdite dans les nanocristaux de silicium. Sur la base des mesures de photoluminescence (PL) réalisées sur des échantillons de silicium amorphe, on a pu étudier le changement de l'énergie des pics PL en fonction des tailles des points quantiques de silicium dans la matrice amorphe. Les résultats obtenus ont démontré des tailles de points quantiques de silicium allant de 1.4nm à 2.4 nm. A partir de ces résultats, N.-M. Park et al [118] ont introduit une relation décrivant

l'évolution de l'énergie de la bande interdite en fonction de la taille des nanocristaux de silicium :

$$E_g = E_{Volume} + \frac{C}{L_g^2} [\text{eV}] \quad (2.13)$$

telle que, $E_{Volume} = E_g(\infty)$ et C est le paramètre de confinement. L'équation (2.13) est basée sur le concept de masse effective, ce concept est une théorie de la physique quantique qui décrit les interactions entre une particule et un réseau atomique. L'équation (2.13) est justifiée par deux considérations. La première est, l'existence d'une barrière de potentielle infinie entre les points quantiques qui rend le transport par effet tunnel dominant. La seconde attribue les effets quantiques sur l'énergie de la bande interdite aux effets de confinement 3D des nano-cristaux de silicium enfouille dans le silicium amorphe.

A côté, une autre étude menée par Y. M. Niquet et al [119], a décrit de manière théorique les effets du confinement quantique sur les nanostructures de silicium de géométrie sphérique. Cette étude repose sur des calculs numériques par la méthode des liaisons fortes, décrivant les énergies des états des bords confinés d'une structure de taille nanométrique.

Sur la figure 2.11, nous comparons à la fois les résultats de calculs numériques [119], de mesures expérimentales [118] et du modèle analytique de la relation (2.12) [15].

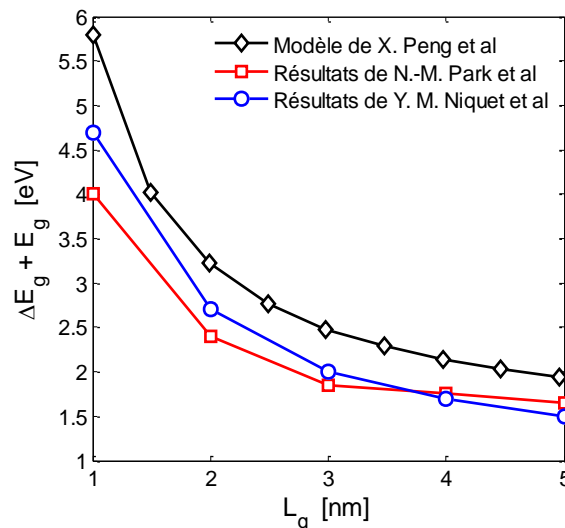


Figure 2.11. Effets quantiques sur la bande interdite du silicium nanocristallin. Comparaison entre le modèle analytique de X. Peng et al [15] et les résultats de N.-M. Park et al [118] et Y. M. Niquet et al [119].

Nous observons sur la figure 2.11 des tendances très similaires entre les trois courbes sur l'intervalle de taille de structures cristallines allant de 1nm à 5nm. On remarque une différence entre le modèle analytique et les résultats expérimentaux et numériques allant de 1–1.5eV pour une taille de cristallites de 1nm, jusqu'à une différence de 0.2–0.3eV pour une taille de cristallites de 5 nm. Cela dit, les résultats de N.-M. Park et al [118] et Y. M. Niquet et al [119] épaulent l'équation analytique (2.12) sur les tendances de l'évolution des effets de confinement quantique sur l'énergie de la bande interdite du silicium nanocristallin.

I.3. Géométrie des cristallites de silicium

Dans la littérature, les travaux traitants la géométrie des cristallites de silicium (Si) sont extrêmement rares. Néanmoins, les travaux de W. Wu et al [103] inspirés du modèle de P.S. Lin et al [106] ont traité le cas d'une structure de polysilicium. Ils ont décrit de manière analytique, l'expression du potentiel de surface et de la tension de seuil pour un TFT à canal en polysilicium,

Comme le montre la figure 2.12, le principe de leurs travaux repose sur les électrons d'inversion induits par une tension positive appliquée à la grille. Sous l'effet de cette polarisation, les électrons d'inversion et adjacents au joint de grain sont piégés dans ce dernier, créant ainsi des régions de déplétion latérales le long du joint de grain.

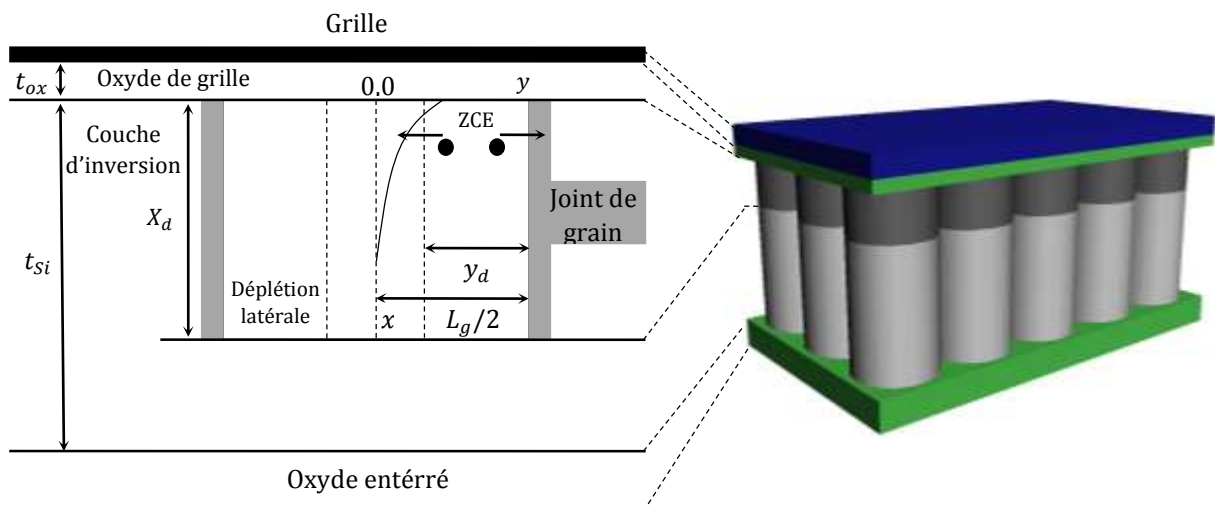


Figure 2.12. Illustration du phénomène d'inversion dans un TFT à canal en poly-silicium, telle que décrit dans la littérature.

Théoriquement, une structure pareille ne peut être envisagée que pour des géométries de cristallite très abrupte, en l'occurrence, cylindrique comme illustré sur la figure 2.12. Cela dit,

une telle structure ne peut être réellement effective que dans le cas où le rapport taille moyenne des grains du poly-Si sur l'épaisseur du canal est supérieur à 1.

Dans notre étude, nous nous sommes inspirés des travaux de P.S. Lin et al [106] et W. Wu et al [103] pour développer un modèle théorique du potentiel de surface qui tient compte d'une structure nanométrique ayant des grains cristallins de géométrie sphérique.

II. Description du modèle granulaire

II.1. Potentiel électrostatique

Sur la figure 2.13, une illustration en trois dimensions d'un système à canal nanocristallin avec une morphologie granulaire. Nous considérons les nano-cristallites de silicium comme des grains de tailles nanométriques et de géométrie sphérique, séparés les uns des autres par une région amorphe ou joint de grain.

Nous supposons que dans la couche d'inversion ; représentée par un ensemble de grains à l'interface canal/oxyde de grille ; les électrons adjacents induits par une tension de grille positive sont piégés dans le joint de grain, ce qui provoque la formation d'une région de déplétion dans les grains. En appliquant le théorème de Gauss dans les directions x et y [103] [106], l'équation suivante peut être dérivée :

$$\varepsilon_{si} \int_0^{\frac{L_{acc}}{2}} \int_0^{\frac{L_{acc}}{2}} \left[\frac{\partial \psi(x,y)}{\partial x} + \frac{\partial \psi(x,y)}{\partial y} \right] dx dy + C_{ox} \int_0^y \int_0^x [V_{gs} - V_{fb} - \psi(x,0) - \psi(0,y)] dx dy = qN_a L_{acc} xy \quad (2.14)$$

où L_{acc} est la dimension de la charge d'accumulation dans le grain, $\psi(x,y)$ est le potentiel électrostatique et V_{fb} est la tension en bande plate.

Dans cette étude, l'hypothèse que nous soutenons est que le potentiel électrostatique ait une distribution circulaire suivant x et y , décrivant une morphologie sphérique des nanocristaux de Si, $\psi(x,y)$ est décrit comme suit [120] :

$$\psi(x,y) = [\psi(x,0) + \psi(0,y)] \left[\left(\frac{x}{\frac{L_{acc}}{2}} \right)^2 + \left(\frac{y}{\frac{L_{acc}}{2}} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.15)$$

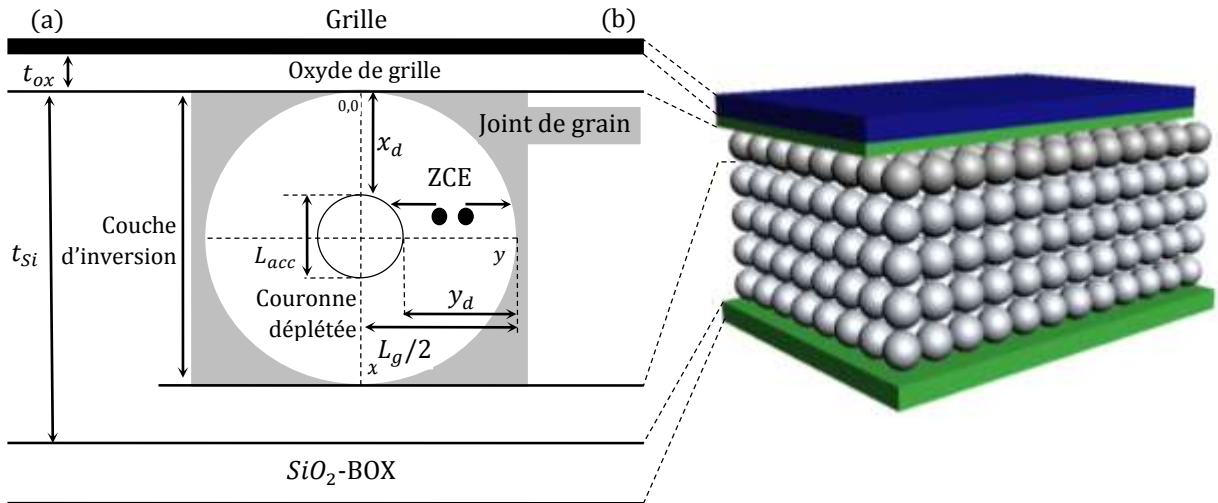


Figure 2.13. Représentation du système nanocristallin pour un transistor en couche mince avec (a) la section transversale de la couche d'inversion au contact de l'oxyde de grille et (b) l'illustration en 3D de tout le système.

En remplaçant l'équation (2.15) dans l'équation (2.14), avec quelques réarrangements, on obtient :

$$\frac{\partial^2 \psi(x,0)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(0,y)}{\partial y^2} = \left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{si} L_{acc}} \right) [\psi(x,0) + \psi(0,y)] - \left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{si} L_{acc}} \right) \left(V_{gs} - V_{fb} - \frac{qN_a L_{acc}}{C_{ox}} \right) \quad (2.16)$$

Dans le cas de la figure 2.13, L_{acc} est représentée comme étant l'épaisseur de la charge dans chaque grain à la surface du canal, elle peut être exprimée par [106] :

$$L_{acc} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_{si}\psi}{qN_a}} \quad (2.17)$$

où ψ est le potentiel au contact de la cristallite avec l'oxyde de grille, donné par l'expression :

$$\psi = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) + \frac{E_i - E_v - \chi_0}{q} \quad (2.18)$$

où E_i est le niveau intrinsèque, E_v est le niveau de valence, n_i est la concentration intrinsèque et χ_0 est déterminé à partir de l'équation suivante [103] :

$$\left[E_g - \chi_0 - q\phi_b \right] N_D^D + N_D^T E_D^T \exp\left[-\frac{\chi_0 + q\phi_b}{E_D^T} \right] = N_a L_g \quad (2.19)$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite, N_D^D est la densité des états profonds, E_D^T est le niveau des états donneurs superficiels (ou en queue de bande), N_D^T est la densité des états donneurs superficiels, L_g représente le diamètre moyen des grains et ϕ_b est la hauteur de la barrière dans le substrat, telle que :

$$\phi_b = \frac{qN_a}{2\varepsilon_{Si}} \left(\frac{L_g}{2} \right)^2 \quad (2.20)$$

Pour les conditions aux limites suivantes :

$$\psi(0,0) = \psi \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \psi(0,y)}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial \psi(x,0)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

la solution de l'équation (2.16) est de la forme :

$$\begin{aligned} \psi_{x,y} = & 2 \left(V_{gs} - V_{fb} - \frac{qN_a L_{acc}}{C_{ox}} \right) + 2 \left(\frac{\psi}{2} - V_{gs} + V_{fb} + \frac{qN_a L_{acc}}{C_{ox}} \right) \\ & \times \left\{ \cosh \left[\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{Si} L_{acc}} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] + \cosh \left[\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{Si} L_{acc}} \right)^{\frac{1}{2}} y \right] \right\} \quad (2.21) \end{aligned}$$

II.2. Potentiel de surface

Nous supposons qu'au début de la forte inversion et sous le phénomène de piégeage des charges aux joints de grain, la géométrie des cristallites devrait induire une déplétion suivant l'axe x , notée x_d , aussi importante que la déplétion selon l'axe des y , notée y_d . En conséquence, on obtient une déplétion en forme de couronne autour du centre de chaque cristallite juxtaposé à l'interface canal/oxyde de grille comme illustré sur la figure 2.13.

Au fur et à mesure que la tension de grille augmente d'avantage, sous l'influence du phénomène de piégeage de charge au joint de grain, la région d'inversion commence à apparaître de manière localisée au centre de chaque grain [104]. L'expression du potentiel de surface est donnée :

$$\psi_s = 2 \left(V_{gs} - V_{fb} - \frac{qN_a L_{acc}}{C_{ox}} \right) + 2 \left(\frac{\psi_{s0}}{2} - V_{gs} + V_{fb} + \frac{qN_a L_{acc}}{C_{ox}} \right) \times \left\{ \cosh \left[\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{Si} L_{acc}} \right)^{\frac{1}{2}} y_d \right] \right\} \quad (2.22)$$

A ce stade, on peut combiner les deux effets quantiques avec l'équation (2.22), par le biais de ψ . Ainsi, en remplaçant les équations (2.9), (2.12) et (2.20) dans l'équation (2.19), on obtient :

$$\chi_0 N_D^D - N_D^T E_D^T \exp\left(-\frac{\chi_0}{E_D^T}\right) = \left\{ \left[E_g + \frac{3.4382}{10^9 L_g} + \frac{1.1483}{(10^9 L_g)^2} \right] - \frac{q^2 N_a}{2\epsilon_0} \left[1 + \frac{10.4}{1 + \left(\frac{1.38}{10^9 L_g}\right)^{1.37}} \right]^{-1} \left(\frac{L_g}{2}\right)^2 \right\} N_D^D + N_D^T E_D^T \exp\left\{ -\frac{q^2 N_a \left(\frac{L_g}{2}\right)^2}{2E_D^T \epsilon_0} \left[1 + \frac{10.4}{1 + \left(\frac{1.38}{10^9 L_g}\right)^{1.37}} \right]^{-1} \right\} - N_a L_g \quad (2.23)$$

Il est clair que l'équation (2.23) ne peut être résolue d'une manière analytique, alors pour la résoudre nous avons eu recours à une méthode itérative.

Les solutions χ_0 peuvent être substituées dans l'équation (2.18). En considérant l'équation (2.12), on obtient la nouvelle expression [120] :

$$\psi = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) + \frac{1}{q} \left[\frac{E_g}{2} + \frac{3.4382}{2 \cdot 10^9 L_g} + \frac{1.1483}{2 \cdot (10^9 L_g)^2} - \chi_0 \right] \quad (2.24)$$

En remplaçant les expressions (2.9), (2.12) et (2.24) dans l'équation (2.22), on aura l'expression du potentiel de surface en tenant compte des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite [120] :

$$\psi_s = 2 \left(V_{gs} - V_{fb} - \frac{q N_a L_{acc}}{C_{ox}} \right) + 2 \times \left\{ \frac{kT}{2q} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) + \frac{1}{2q} \left[\frac{E_g}{2} + \frac{3.4382}{2 \cdot 10^9 L_g} + \frac{1.1483}{2 \cdot (10^9 L_g)^2} - \chi_0 \right] - V_{gs} + V_{fb} + \frac{q N_a L_{acc}}{C_{ox}} \right\} \times \cosh \left\{ \left(\frac{C_{ox}}{2\epsilon_0 L_{acc}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{10.4}{1 + \left(1.38/10^9 L_g\right)^{1.37}} \right]^{-\frac{1}{2}} L_g \right\} \quad (2.25)$$

L'expression (2.25) présente une nouvelle expression analytique du potentiel de surface d'un transistor en couche mince à canal en silicium nanocristallin, qui tient compte d'une géométrie sphérique des nano-cristallites et des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite.

II.3. Tension de seuil

Dans cette approche, le i -ème grain dans la direction latérale peut être complètement dépleté ; c'est-à-dire $y_d = L_g/2$; le champ électriques dans la région est fortement perturbé par les charges piégées dans les joints de grains. Dans ce cas, on peut introduire l'équation suivant qui rapporte le lien entre la densité de charge piégée Q_{GB} , la distribution du potentiel au niveau du joint de grain, le champ électrique latéral E_L et la tension de grille [106] :

$$\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{si}L_{acc}} \right)^{0.5} \left(V_{gs} - V_{fb} - \psi_{Dist}^i - \frac{qN_aL_{acc}}{C_{ox}} \right) \sinh \left[\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{si}L_{acc}} \right)^{0.5} y_d \right] = \frac{Q_{GB}}{2\varepsilon_{si}} + E_L \quad (2.26)$$

ψ_{Dist}^i est la distribution du potentiel au niveau du i -ème grain dans la direction latérale, par conséquent, ψ_{Dist}^i est équivalent au potentiel de surface ψ_S décrit par l'équation (2.25).

La tension de seuil V_{TH} d'un TFT avec des tailles de grains finis est définie comme la tension de la grille pour laquelle le déclenchement de la forte inversion se produit. En se référant à [103], on peut rapporter l'expression de la tension de seuil telle que :

$$V_{TH} = V_{fb} + \frac{(2\varepsilon_{si}qN_a\psi_S)^{0.5}}{C_{ox}} + \psi_S + \frac{\psi_S}{\frac{(2\varepsilon_{si}C_{ox})^{0.5}}{N_A^D q^2 L_{acc}^{0.5}} \sinh \left[\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{si}L_{acc}} \right)^{0.5} \frac{L_g}{2} \right] + \cosh \left[\left(\frac{2C_{ox}}{\varepsilon_{si}L_{acc}} \right)^{0.5} \frac{L_g}{2} \right] - 1} \quad (2.27)$$

où N_A^D est la densité d'état des accepteurs profonds.

Cette expression finale montre la tension de seuil pour un transistor en couche mince en tenant compte d'une morphologie granulaire du canal et des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite.

III. Résultats et interprétations

III.1. Potentiel de surface

La variation du potentiel de surface en fonction de la taille des cristallites décrite par l'équation (2.25) est illustrée sur la figure 2.14. Le potentiel de surface augmente rapidement avec une allure linéaire à partir d'une taille de cristallite ~ 1 nm, il atteint une valeur maximale de $\sim 2,2$ V pour une taille de cristallites ~ 7 nm. A partir de cette crête, le potentiel de surface diminue et tend à se stabiliser pour une taille de cristallites supérieure à 30 nm.

D'autre part, l'évolution des solutions numériques de l'équation (2.23) montre une forte décroissance de 5.5 eV à 0.3 eV, lorsque la taille des cristallites évolue de ~ 1 nm à ~ 7 nm, en raison de l'influence des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite. A partir d'une taille de cristallites de ~ 7 nm (disparition des effets quantiques), les solutions de l'équation (2.23) tendent à prendre des valeurs quasi constantes.

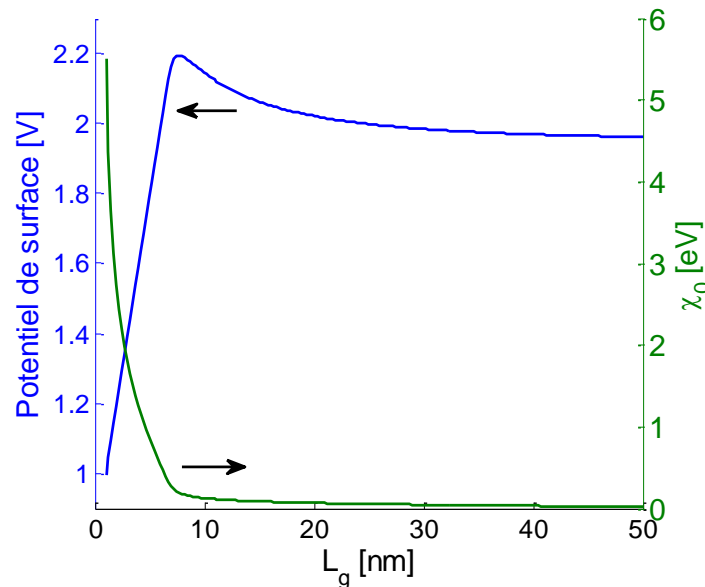


Figure 2.14. Potentiel de surface et les solutions χ_0 en fonction du diamètre des grains. Les valeurs paramètres utilisées pour les simulations sont : $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $t_{ox} = 100$ nm, $k = 8.5 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$, $\varepsilon_{r-ox} = 3.9$, $E_g = 1.15 \text{ eV}$, $V_G = 10 \text{ V}$, $V_{fb} = -1.1 \text{ V}$.

En effet, les effets quantiques, qui apparaissent pour des tailles inférieures à 7 nm, contrôlent considérablement la variation du potentiel de surface à travers l'influence des effets quantiques sur la constante diélectrique et l'énergie de la bande interdite. Ce résultat reflète les variations observées sur les figures 2.9 et 2.10, ainsi, dans une plage de tailles des grains inférieure à 7

nm, la variation de potentiel de surface obéit principalement aux effets quantiques. Cela peut être souligné par la variation rapide des solutions χ_0 pour des grains de diamètre inférieur à 7nm. Pour des tailles supérieures à 7nm, on observe clairement sur la figure 2.14 que les solutions deviennent quasi constantes et que les valeurs du potentiel de surface décroissent exponentiellement avec l'augmentation des tailles des cristallites. En effet, dans cette plage de tailles de cristallites, l'influence des effets quantiques devient négligeable et la morphologie en terme de géométrie des grains exprimée par le terme $\cosh\left[\left(\sqrt{C_{ox}/2\varepsilon_{nc-Si}L_{acc}}\right)L_g\right]$ devient dominante dans le contrôle de la variation du potentiel de surface. Par conséquent, nous pouvons distinguer deux types de variations (croissante et décroissante) du potentiel de surface reliées à la gamme de variation des tailles des grains.

Néanmoins et d'un point de vue général, cette forme de variation du potentiel de surface dans un nc-Si TFT, a été obtenue par L.F. Mao [107], malgré la non prise en compte de la géométrie des cristallites dans ce modèle. En effet, le modèle tient compte du calcul du potentiel de surface, de l'influence des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite, et du phénomène de piégeage de charge dans les joints des grains. Dans notre cas, le phénomène de piégeage induit une forme géométrique bien définie de la région de déplétion (déplétion en forme de couronne) propre à la forme sphérique des cristallites considérée. D'un point de vue mathématique, cette considération géométrique conduit à la présence d'une fonction de cosinus hyperbolique dans l'expression du potentiel de surface. Ainsi, pour mettre en évidence l'influence de la géométrie des cristallites de silicium, nous comparons sur la figure 2.15 les résultats de notre modèle avec ceux obtenus par L.F. Mao [107]. Les paramètres physiques et technologiques utilisés pour la comparaison sont mentionnés sur la figure 2.14, ils ont été choisis en fonction des valeurs utilisées dans le modèle de Mao, pris de [105].

La figure 2.15 montre un bon accord entre les allures du potentiel de surface. Pour des tailles de cristallites allant de 1 nm à 6 nm, nous avons une évolution quasi-similaire du potentiel de surface, avec une nette différence de $\sim 0,13$ V dans la valeur maximale du potentiel de surface correspondant à une tailles de cristallites de ~ 7 nm.

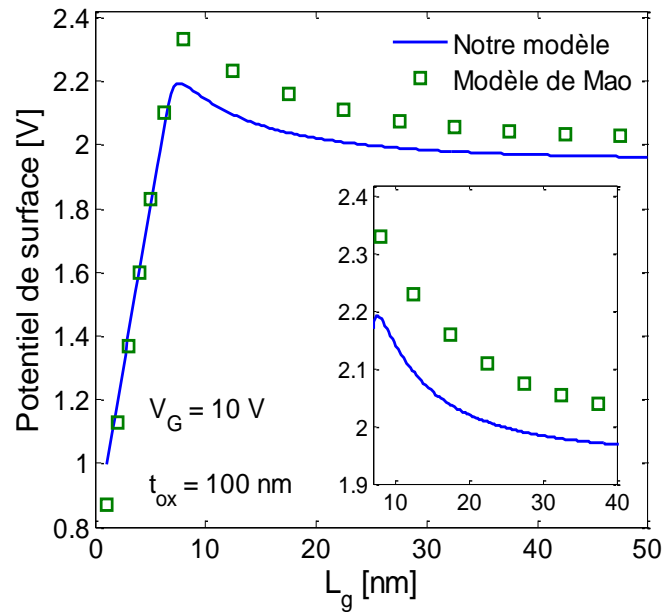


Figure 2.15. Comparaison entre le modèle de potentiel de surface développé et le modèle de L.F. Mao [107]. Les valeurs des paramètres utilisées pour les simulations sont : $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $t_{ox} = 100 \text{ nm}$, $k = 8.5 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$, $\epsilon_{r-ox} = 3.9$, $E_g = 1.15 \text{ eV}$, $V_G = 10 \text{ V}$, $V_{fb} = -1.1 \text{ V}$.

Pour des tailles de cristallites supérieures à 7 nm, la différence entre les deux courbes apparaît dans les valeurs et le rythme d'évolution du potentiel de surface en fonction de la taille des cristallites, comme le montre clairement l'encadrement de la figure 2.15. Nous avons calculé un écart moyen de 0,126 V entre les deux courbes. Nous remarquons une différence significative entre la manière d'évolution du potentiel de surface pour des tailles de cristallites allant de 7 nm à 20 nm. En effet, dans cette gamme de tailles, le potentiel de surface tend à évoluer plus rapidement ; en fonction de la taille des cristallites ; dans le cas de notre modèle. Il est à noter que la différence entre les résultats du modèle de Mao et ceux relatifs à notre modèle, se manifeste dans les valeurs du potentiel de surface à partir d'une taille de 7 nm. En effet, un calcul rigoureux de la valeur du potentiel de surface est crucial pour contrôler la tension de seuil du TFT nc-Si définissant le seuil de conduction électrique du dispositif final.

III.2. Tension de seuil

La variation de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour différentes valeurs de la densité de pièges aux joints de grains décrite par l'équation (2.27) est illustrée sur la figure 2.16. On remarque que la tension de seuil augmente avec l'augmentation de la densité de piège $N_T (= N_A^D)$ pour une valeur donnée de l'épaisseur de l'oxyde de grille.

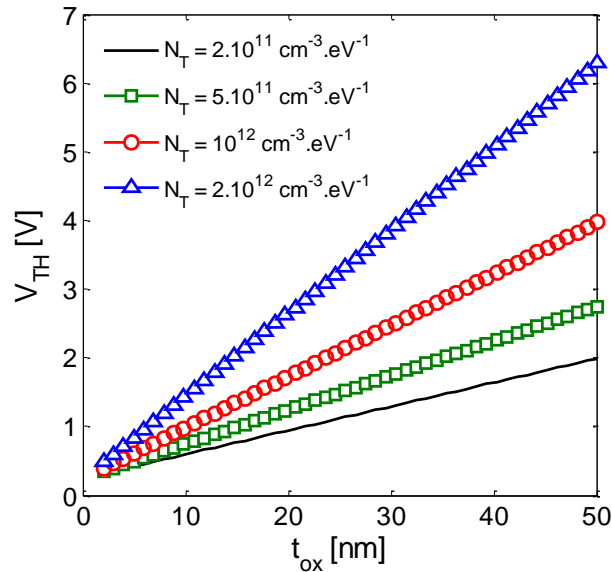


Figure 2.16. Evolution de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur de l'oxyde de grille pour différentes valeurs de la densité de pièges, avec $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $L_g = 5 \text{ nm}$ et $V_G = 10 \text{ V}$.

Ce résultat est attribué au fait que le nombre de porteurs libres disponibles pour la conduction dans le canal du dispositif diminue avec l'augmentation de la densité du piège. On observe également que lorsque l'épaisseur de l'oxyde de grille augmente, la tension de seuil évolue de manière proportionnelle à toutes les valeurs de la densité de pièges.

Avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de grille, le dispositif a besoin de plus de tension de grille pour atteindre l'état de forte inversion dans la couche de nc-Si qui forme le canal du dispositif. A partir de ces résultats, nous remarquons que l'effet de la densité des pièges devient insignifiant pour les faibles valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de grille.

La figure 2.17 montre la variation de la tension de seuil en fonction de la concentration des porteurs majoritaires pour des valeurs des épaisseurs de l'oxyde de grille allant de 10 nm à 50 nm. La tension de seuil augmente avec l'augmentation de la concentration des dopants pour chaque valeur donnée de l'épaisseur de l'oxyde de grille. De plus, nous observons également que dans l'intervalle de la densité de porteurs allant de 10^{15} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} , l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de grille donne lieu à une fulgurante évolution de la tension de seuil. Ceci est attribué au fait que la densité de piège devient importante pour une concentration de dopage élevée, de plus, ces états de piège augmentent la barrière de potentiel à travers les nc-Si qui forment le canal et dégradent ainsi la performance du dispositif.

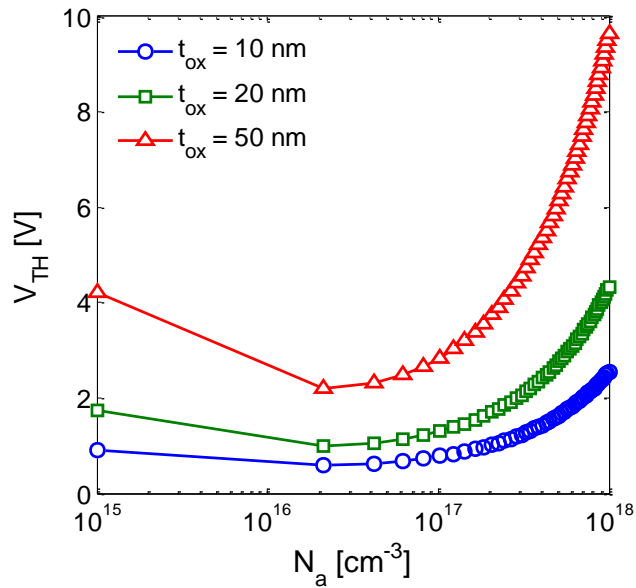


Figure 2.17. Evolution de la tension de seuil en fonction du dopage du canal pour différentes valeurs de l'oxyde de grille, avec $L_g = 5$ nm.

Les effets de la taille des nano-cristaux de silicium sur la tension de seuil sont illustrés sur la figure 2.18. Nous remarquons que, la tension de seuil diminue avec l'augmentation de la taille des grains entre 1 nm et 10 nm, cependant, pour des tailles moyennes de grains supérieures à 10 nm, la tension de seuil tend à se stabiliser.

Les simulations sont réalisées avec les valeurs suivantes : $N_a = 10^{16}$ cm⁻³, $n_i = 10^{10}$ cm⁻³, $N_T = 10^{12}$ cm⁻³.eV⁻¹, $L_g = 5$ nm, $t_{ox} = 10$ nm, $k = 8.5 \times 10^{-5}$ eV.K⁻¹, $T = 300$ K, $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹, $\epsilon_{r-ox} = 3.9$, $E_g = 1.15$ eV, $V_{fb} = -1.1$ V.

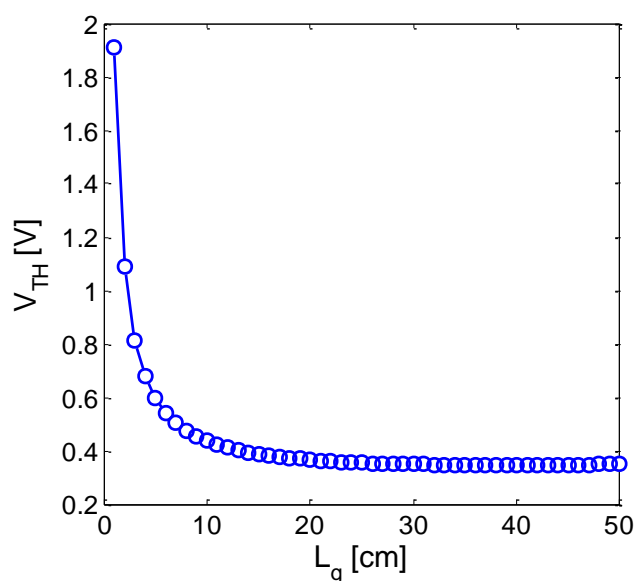


Figure 2.18. Tension de seuil en fonction de la taille moyenne des grains qui forment le canal.

L'évolution du potentiel de surface en fonction de la tension de la grille décrite par l'équation (2.25) pour une taille de grains de 5 nm est illustrée sur la figure 2.19. Afin de mettre en évidence l'influence de la géométrie des cristallites de silicium, nos résultats de simulation sont comparés à ceux obtenus par L.F. Mao [121].

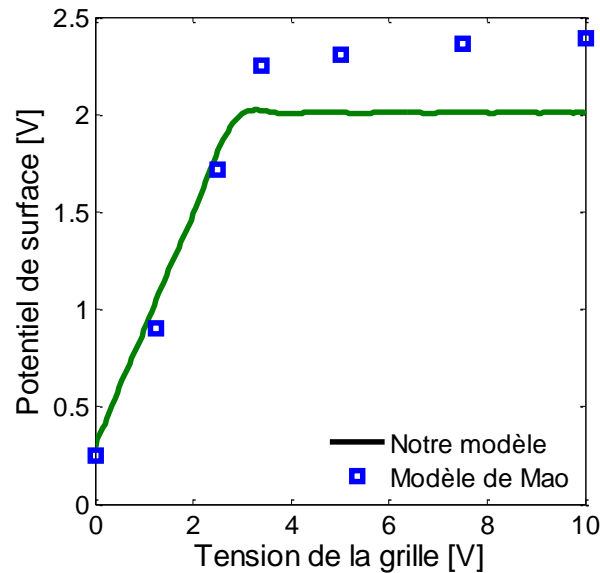


Figure 2.19. Evolution du potentiel de surface en fonction de la tension de la grille.

Nous remarquons sur la figure 2.19, la même allure de variation du potentiel de surface en fonction de la tension de la grille pour les deux modèles. En effet, le potentiel de surface augmente avec la tension de la grille et atteint une valeur de saturation à partir d'une valeur de la tension de la grille de 3V. La différence essentielle entre les deux modèles apparaît dans la zone de saturation.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que pour des faibles tensions de grille (inférieure à 3V), une faible déplétion autour des grains apparaît, dans ces conditions les effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite prédominent la variation du potentiel de surface. Ces effets sont pris en compte dans les deux modèles, ce qui explique la parfaite concordance des courbes dans cette zone.

Pour des tensions de grille supérieures à 3V, la déplétion des grains (couronne de déplétion) étant totale, ainsi le potentiel de surface est contrôlé par la géométrie des grains. Ceci explique la différence des valeurs obtenues du potentiel de surface par les deux modèles. Rappelons que la géométrie n'est pas prise en compte dans le modèle de Mao [121].

IV. Conclusion

Dans ce travail, nous avons présenté un modèle théorique pour calculer le potentiel de surface et la tension de seuil d'un TFT nc-Si en considérant une structure de grains nanocristalline avec une géométrie sphérique. Les résultats ont montré que les effets quantiques ont une influence significative sur le potentiel de surface, en particulier pour une gamme de taille des cristallites allant de 1 nm à 7 nm. L'impact de la morphologie du canal sur la variation du potentiel de surface a été clairement mis en évidence, en particulier pour des tailles de grains supérieures à ~ 7 nm. La tension de seuil découle du potentiel de surface, ainsi, l'influence des effets quantiques et de la morphologie contrôlent la variation de la tension de seuil. En effet, l'optimisation de la morphologie du canal, en termes de tailles et de forme des cristallites permet de contrôler les caractéristiques électriques du TFT. Dans ce contexte, apparait l'importance de modéliser la tension de seuil en tenant compte des paramètres géométriques du matériau constituant le canal.

CHAPITRE 3

Fabrication et caractérisation d'un système nanocristallin 2D : Transistors à base de rubans de graphène.

Dans ce chapitre, nous allons parcourir toutes les étapes de fabrication des transistors à base de rubans de graphène, de la synthèse du graphène jusqu'au dépôt des contacts métalliques du dispositif final.

Nous commencerons par présenter la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du graphène, utilisée dans le cadre de ce travail. Nous présenterons un descriptif du procédé CVD, ainsi que, les mécanismes physiques qui régissent le phénomène de dépôt des atomes de carbone sur un substrat métallique. Nous parcourrons, par la suite les différents paramètres expérimentaux qui peuvent avoir un enjeu important sur la qualité du graphène. En l'occurrence, les précurseurs de carbone, les substrats catalyseurs et leurs propriétés cristallographiques et morphologiques. Nous présenterons aussi une vue d'ensemble concernant l'influence des paramètres cinétiques et thermodynamiques.

La suite du chapitre concerne la description des travaux réalisés en salle blanche ; au sein de la plateforme technologique WINFAB (Wallonia Infrastructure for Nano FABrication) de l'université catholique de Louvain ; pour la fabrication réelle de transistors à base de rubans de graphène. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous exposons les étapes expérimentales de la synthèse du graphène dans un four CVD et le transfert du graphène sur son substrat final.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée au processus de fabrication des rubans de graphène. Cette partie est à la fois alimentée par des expériences en salle blanche et des notions scientifiques sur l'ingénierie de la fabrication des composants électroniques.

L'ensemble des expériences menées est épaulé à la fois par des caractérisations par microscopie optique et électronique et par spectroscopie Raman, mais également par plein d'images de l'environnement et des équipements expérimentaux.

I. Synthèse du graphène par CVD

Il existe bon nombre de publications et de livres traitant les aspects du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) du graphène sur un substrat métallique. Dans cette partie, nous allons décrire les détails élémentaires du procédé CVD appliqués pour la synthèse du graphène. Nous allons commencer par décrire le procédé de dépôt du graphène. Par la suite, nous exposons l'influence des paramètres expérimentaux sur la qualité du graphène, ainsi que les types de précurseurs et de catalyseurs couramment utilisés pour la synthèse du graphène. Nous terminerons par une description de l'influence des paramètres cinétiques et thermodynamiques sur la production du graphène.

I.1. Description du procédé CVD

La synthèse du graphène par CVD implique l'activation de réactifs gazeux et une réaction chimique subséquente, suivie de la formation d'un dépôt solide stable sur un substrat approprié. L'énergie que la réaction chimique exige peut être fournie à l'aide de diverses sources : la chaleur, la lumière ou la décharge électrique sont utilisés respectivement dans les procédés CVD thermiques, assistés par laser ou assistés par plasma.

Le procédé de dépôt comprend deux types de réactions chimiques : des réactions qui se produisent en phase gazeuse, et des réactions qui se produisent sur ou près d'une surface chauffée conduisant, dans chaque cas, à la formation du matériau souhaité [122]–[123].

Dans notre étude nous allons nous baser principalement sur le dépôt de couche de graphène par CVD thermique sur un substrat métallique. La figure 3.1 montre un diagramme schématisé d'un procédé CVD thermique typique.

Les différentes étapes illustrées sur la figure 3.1 sont décrites comme suit [124] :

1. Injection des réactifs dans l'enceinte de dépôt (four ou réacteur CVD).
2. Activation thermique : la réaction de gaz homogène avec les particules et la production de poudre doit être évitée dans la synthèse du graphène, en contrôlant les paramètres cinétiques : pression (P), température (T) et le taux (n %) de chaque élément impliqué dans la réaction.
3. Transport des réactifs par diffusion de gaz à partir du courant de gaz principal.
4. Adsorption¹ des réactifs sur la surface du substrat.

¹ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur la surface solide d'un substrat.

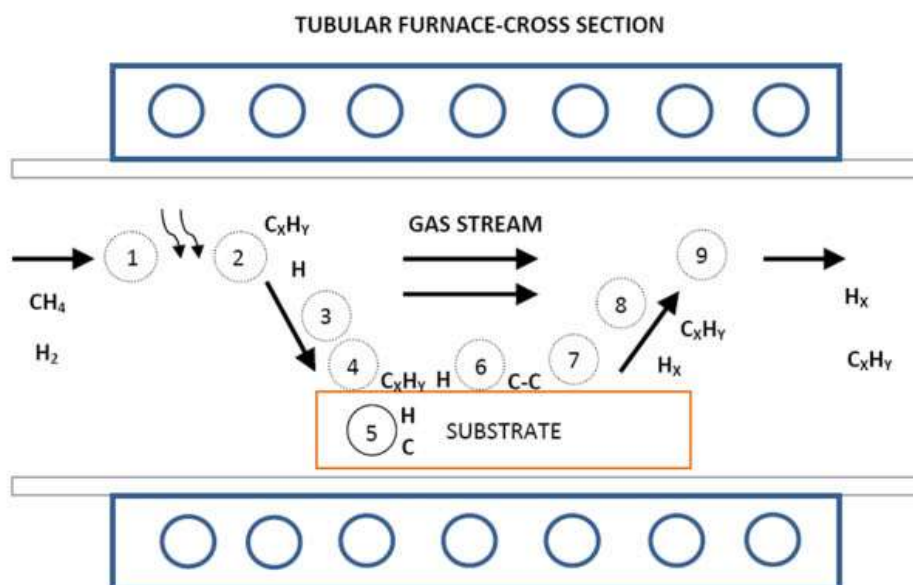


Figure 3.1. Diagramme schématique du procédé CVD thermique du graphène à partir du mélange méthane/hydrogène (CH_4/H_2). [124]

5. Dissolution et diffusion en volume du carbone (C) et de l'hydrogène (H_2) selon la solubilité du substrat.

6. Croissance du film de graphène : Processus de surface à médiation par activation thermique, incluant la décomposition chimique catalytique ², la réaction, la migration de surface vers des sites de fixation et l'incorporation.

7. Désorption ³ des sous-produits de la surface.

8. Transport des sous-produits par diffusion de la surface du substrat vers le courant gazeux principal.

9. Transport des sous-produits par convection forcée hors de la zone de dépôt (four).

I.1.1. Etapes du procédé

Le dépôt CVD d'une monocouche de graphène sur des films métalliques a été largement exploré. Malgré des progrès significatifs, le graphène produit par CVD est polycristallin, constitué de domaines cristallins discontinus de différentes gammes de largeur. Jusqu'à présent,

² Réaction chimique qui se produit à la surface d'un substrat qui ne participe pas à la réaction chimique globale.

³ La désorption, appelée également résorption, est le phénomène inverse de l'adsorption, les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés se détachent du substrat.

le graphène produit sur des feuilles ⁴ (foils) ou sur des films métalliques ne donnent pas de graphène monocouche uniforme. Dans la plupart des cas, on obtient un mélange de domaine de monocouche et de domaine multicouche (quelques couches superposées), appelé le polygraphène. D'autre part, il a été démontré que le cuivre (Cu) ⁵ est un excellent candidat pour produire des films de graphène monocouche uniforme à près de 95%, en raison de la faible solubilité du C dans le Cu. [125]

D'un point de vue pratique, certaines étapes critiques doivent être prises en compte pour obtenir l'exposition de la surface du catalyseur aux précurseurs de gaz. Une étape préalable consiste à modifier la surface du substrat par des procédés de nettoyage. Le processus étape par étape est essentiellement comme suit : [124]

a. Etape de chauffage

Appelée également étape de pré-traitement à haute température. Elle consiste à exposer le substrat-catalyseur à une température en ascension progressive jusqu'à la température de pré-traitement. Cette étape est réalisée sous atmosphère contrôlée dans un réacteur à parois chaudes.

b. Etape de recuit

C'est la première réaction chimique de tout le processus. Cette étape est réalisée en maintenant une température relativement élevée, pour nettoyer la surface du catalyseur et modifier dans la mesure du possible, la morphologie de surface comprenant l'orientation cristalline, la rugosité (lissage) et la granulométrie du catalyseur métallique. Néanmoins, l'évaporation du métal doit être évitée autant que possible.

c. Etape de croissance

L'introduction de nouveaux précurseurs et la croissance du graphène sur le substrat catalyseur résumant cette étape. Au cours du processus de croissance, il existe différents processus à considérer pour déposer du graphène en une ou plusieurs couches. Pendant cette étape, il est possible de modifier la pression ou le mélange de gaz, le temps de l'injection, la température, le débit des gaz, etc. Il est important également de prendre en compte la nature du catalyseur en termes de solubilité, action catalytique, etc., car, le graphène peut se former au cours de cette étape ou dans la suivante.

⁴ Une feuille métallique est caractérisée par sa souplesse contrairement au film qui est solide.

⁵ Le cuivre est le catalyseur le plus utilisé dans la synthèse du graphène

d. Etape de refroidissement

Après l'étape de croissance, l'étape suivante consiste à refroidir le réacteur dans une atmosphère appropriée. Le refroidissement du réacteur peut prendre plusieurs heures, c'est pourquoi cette étape est la plus longue de toutes. L'atmosphère couramment utilisée est similaire à celle de l'étape de recuit ou de croissance, jusqu'à ce que la température du réacteur soit inférieure à 200°C, pour empêcher l'oxydation de la surface catalytique non recouverte ou la contamination du graphène avec des molécules ou particules contenant de l'oxygène. Lorsqu'on travaille avec des substrats ayant une solubilité élevée aux atomes de carbone, l'étape de refroidissement est essentielle pour contrôler la croissance.

e. Etape finale

Remplir l'enceinte de dépôt avec des gaz inertes comme l'Argon (Ar) jusqu'à la pression atmosphérique et ouvrir la chambre du réacteur.

I.1.2. Phénomènes fondamentaux

Les réactifs à base d'hydrocarbures ; le plus utilisé étant le méthane (CH_4) ; sont couramment utilisés comme source de carbone. En raison des fortes liaisons C-H dans la molécule de méthane (440 kJ/mol), sa décomposition thermique est réalisée à des températures très élevées (>1000 °C). Cette température n'est pas facilement obtenue dans une configuration CVD thermique typique. Cela dit, Pour réduire la température de décomposition du méthane, différents catalyseurs de métaux de transition sont largement utilisés.

Le comportement catalytique est observé lors de la croissance du graphène produit par CVD sur des métaux à basse température (<900 °C) à plus ou moins grande échelle. Par conséquent, l'activation non catalytique peut être considérée comme négligeable lorsqu'on travaille dans des systèmes thermiques [126]. D'autre part, l'activation et la décomposition des gaz avant d'atteindre le substrat se produisent effectivement, cependant, la diffusion de surface est un processus à médiation thermique qui joue un rôle fondamental dans la cinétique de croissance.

I.1.2.1 Cinétique de la croissance

Le procédé de synthèse du graphène est une réaction chimique catalytique hétérogène, c'est-à-dire, le métal remplit les deux rôles différents de substrat et de catalyseur. Par conséquent, dans un processus CVD catalytique thermique typique, le graphène formé sur le substrat métallique réduit l'activité catalytique du catalyseur. Ceci signifie la fin de la réaction et la formation de la

couche de graphène. Dans le cas où le processus global est réalisé sur la surface (adsorption, décomposition et diffusion), le graphène formé est particulièrement monocouche. Ceci est connu comme un effet autolimitant qui n'a été observé à ce jour que sur cuivre. Sur le nickel (Ni) ⁶, on a démontré que la croissance CVD du graphène se produit par diffusion en volume des atomes de carbone en raison de la haute solubilité du Ni pour les atomes de carbone (Figure 3.2). Par ailleurs, le graphène résultant dépend uniquement des paramètres cinétiques choisis pour la synthèse. Parmi tous les paramètres thermodynamiques, on a observé qu'une vitesse de refroidissement rapide est un facteur critique pouvant contrôler la formation de plusieurs couches de graphène. Cependant, il peut arriver parfois que, la réaction chimique évolue vers un mélange de catalyse hétérogène et de décomposition en phase vapeur. Dans ce cas, la réaction ne peut alors pas être considérée comme totalement contrôlée par le catalyseur [126]–[127]. Pour résumer, une comparaison entre la synthèse du graphène sur Cu et sur Ni est illustrée sur la figure 3.2.

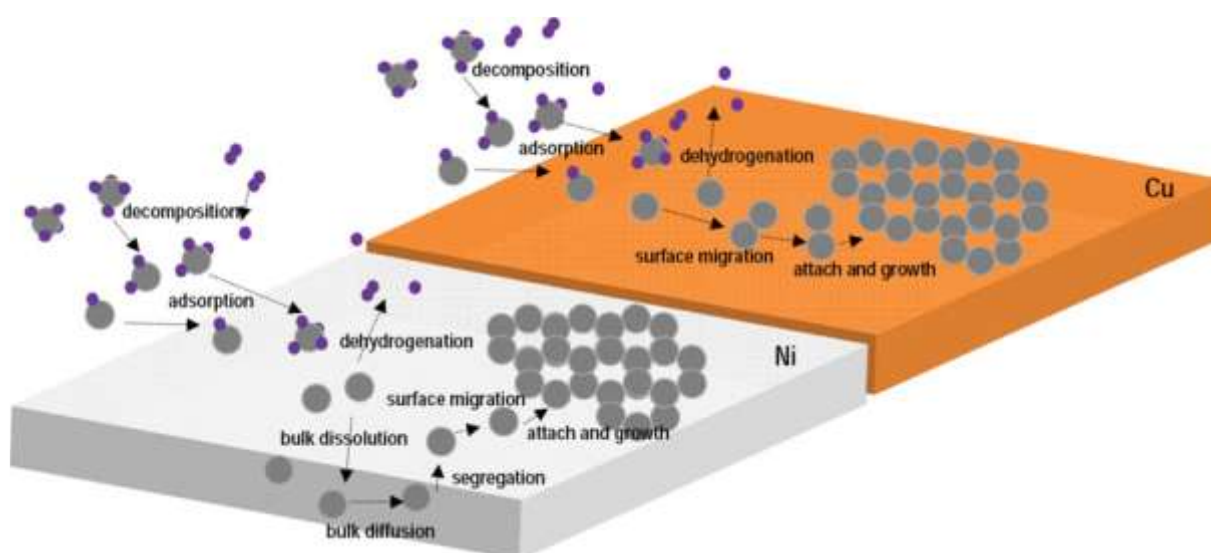


Figure 3.2. Illustration de la cinétique de la croissance du graphène produit par CVD. Cas du méthane sur Ni et sur Cu. [124]

Dans la littérature, plusieurs travaux ont introduit une technique pour répertorier les isotopes de carbone à l'aide de la cartographie spectroscopique Raman, ce qui a démontré efficacement certains comportements cinétiques de la croissance CVD du graphène sur Ni et Cu [128]–[129]. Grâce à cette technique, il a été possible de pister le carbone pendant le processus de croissance. Les deux mécanismes de croissance du graphène observés sur Ni et sur Cu peuvent être compris à partir des propriétés des liaisons carbone-métal, la différence la plus importante étant que la

⁶ Le Nickel (Ni) est le deuxième catalyseur le plus utilisé dans la synthèse du graphène.

solubilité du carbone dans le Cu est beaucoup plus faible que dans le Ni. La source de carbone est principalement le méthane qui est décomposé par déshydrogénation, comme le montre la figure 3.2, sur la surface du Cu. Cette voie facilite la migration de surface et la croissance de monocouche de graphène. Cette information a été confirmée par des expériences réalisées sur des domaines de graphène monocouches continus à l'aide de la caractérisation à la microscopie électronique à balayage (MEB) [130]. Cependant, aucune précipitation ou croissance d'îlots n'a été observée pendant le refroidissement, ce qui suggère que le processus est confiné à la surface, avec une dissolution négligeables de carbone dans le Cu, mais également, une précipitation négligeables de carbone à partir du Cu.

En revanche, le Ni peut dissoudre beaucoup plus d'atomes de carbone. La croissance du graphène provient principalement de la précipitation d'atomes de carbone vers la surface pendant l'étape de refroidissement, du polygraphène a été observé dans la plupart des cas. La seule option possible pour l'obtention de domaines monocouches de graphène sur Ni, serait de pouvoir contrôler les processus de solubilité et de précipitation via les paramètres cinétiques et la vitesse de refroidissement.

Néanmoins, dans le cas du Cu, on a démontré expérimentalement que le résultat n'est pas toujours une monocouche de graphène, il peut également y avoir une fraction de flocons de quelques couches empilés sur la couche de graphène de base. Pour dissiper les doutes, on avait déjà observé des flocons de polygraphène qui se sont formés probablement lors de l'étape de refroidissement. La présence de ces structures est due à la couverture complète de la surface catalytique du Cu avec du graphène, ce qui suggère que la croissance des flocons avaient une origine similaire à celle de la première couche de graphène [131]–[132]. L'explication de ces petites zones multicouches pourrait donc être liée à la nature, la composition et la morphologie des centres de nucléation⁷. Il est également important de noter que pour la couche de graphène en contact avec le métal, le taux de croissance des bords est nettement plus rapide que le taux de croissance de la deuxième couche et des couches suivantes.

I.1.2.2. Mécanismes des réactions chimiques

Les mécanismes des réactions chimiques qui se produisent durant le dépôt qui dépendent de la nature du catalyseur ont déjà été étudiés par la technique d'ellipsométrie spectroscopique (SE)⁸.

⁷ La nucléation est la formation des premiers cristaux d'une nouvelle phase solide à partir d'une autre phase [122].

⁸ L'ellipsométrie est une technique optique précise, consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une surface ou un échantillon. Cette technique d'analyse et de caractérisation, non destructive, est précise et très sensible. Avec cette technique nous pouvons extraire des données sur les différentes épaisseurs des couches composant l'échantillon ainsi que leurs indices.

La différence dans la cinétique de croissance et les mécanismes des réactions chimiques entre le Ni et le Cu a été principalement attribuée à la différence significative de la solubilité du carbone dans le Ni par rapport au Cu [133].

Cependant, le mécanisme réel dépend de tellement de paramètres qu'il demeure encore assez complexe. Une image résumant les mécanismes des réactions qui se produisent pendant la synthèse du graphène est représentée sur la figure 3.3.

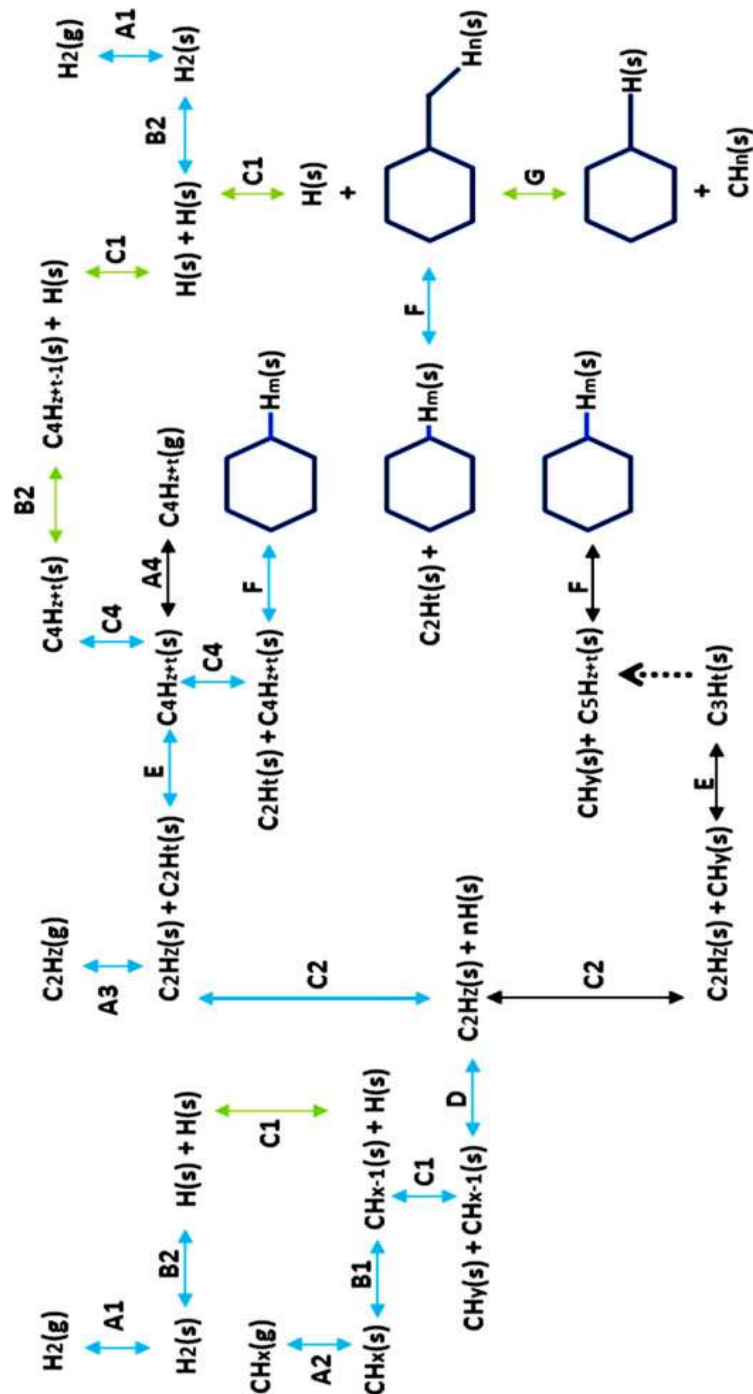


Figure 3.3. Illustration des mécanismes des réactions chimiques dans la synthèse du graphène par CVD sur un catalyseur métallique [124].

Les réactions illustrées sur la figure 3.3 sont décrites comme suit [124] :

Réaction type A : adsorption-désorption. A1 et A3 : désorption favorisée par la saturation en hydrogène à la surface.

Réaction type B : hydrogénation-déshydrogénation. La source d'hydrogénation est l' H_2 .

Réaction type C : diffusion ou migration de surface favorable aux dimères.

Réaction type D : décomposition-formation des dimères (dimerisation ⁹) avec ou sans déshydrogénation simultanée. Les dimères à hydrogène ne sont pas stables à haute température.

Réaction type E : polymérisation - décomposition.

Réaction type F : aromatisation - décomposition.

Réaction type G : décomposition des aromatiques.

Pendant l'étape de recuit, la surface du catalyseur est réduite par l'hydrogène. Cette étape (Réaction B2) est considérée comme la chimisorption ¹⁰ dissociative de l' H_2 sur la surface du métal. Ce processus se déroule sur des surfaces de Cu et de Ni avec des tendances différentes. Dans le cas du Ni, il est plus probable pour l'hydrogène de se recombinaison et de se désorber de la surface (Réactions B2, A1) mais ceci n'est pas directement applicable pour le Cu qui présente une solubilité moins importante. Dans les cas, la saturation en H_2 serait nécessaire pour désorber l'hydrogène moléculaire présent à la surface du catalyseur. [133] [135]–[136]

Après l'exposition au méthane (dilués dans l'hydrogène dans la plupart des cas), l'étape suivante est un processus concurrentiel entre la chimisorption dissociative de H_2 (Réactions A1-B2) et l'adsorption et la déshydrogénation du CH_4 (Réactions A2-B1) sur les sites disponibles à la surface du catalyseur (Ni ou Cu).

La décomposition catalytique du CH_x ; représentée par la déshydrogénation sur la figure 3.2 et réaction B1 sur la figure 3.3 ; a lieu sur la surface métallique. Le moment précis où la déshydrogénation du précurseur est terminée demeure une question sans réponse à ce jour. Selon des calculs théoriques basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), les réactions de déshydrogénation ont probablement lieu à partir de $x=2$ (Figure 3.3) dans le cas du Cu [137]–[139]. D'autre part, une déshydrogénation complète des monomères (CH) et une diffusion en volume du carbone sont des réactions typiques dans le cas des métaux à haute solubilité tel que le Ni. Cela dit, dans les deux cas, la dissociation du CH exige une énergie d'activation élevée,

⁹ Dimerisation : Formation d'un dimère, association de deux molécules identiques (homodimère).

¹⁰ Chimisorption : est un phénomène décrivant la formation d'une liaison chimique entre l'espèce adsorbée et un ou plusieurs atomes superficiels du solide catalyseur.

ce qui limite relativement le débit de la déshydrogénation [138] [140]. Les monomères poursuivent leur chemin vers les sites de nucléation du graphène, il s'en suit, une formation de dimères avec déshydrogénation simultanée comme le montre la réaction D sur la figure 3.3. Finalement, on a prouvé que les dimères type C–C qui forment le graphène sont hyper-stables sur une surface de Cu [141]. Une précédente étude sur la désorption en fonction de la température [142] a démontré que les dimères de carbone contenant de l'hydrogène résorbent rapidement même à très basse température [143]–[144].

Par conséquent, dans le cas de la réaction D, la situation la plus probable pour une complète déshydrogénation et la formation des liaisons CC avec l'hybridation SP², est d'avoir un z=0 (libre). D'autres voies qui incluent les dimères, les trimères et les tétramères de carbone résultant de l'incorporation d'atomes-par-atome de carbone, comme illustré par les réactions E et F sur la figure 3.3, ont également été étudiées [145].

Afin de clarifier le modèle de nucléation sur Cu, Riikonen et al [146] ont fait valoir le rôle des dimères de carbone lors de la croissance du graphène sur Cu(111). Plusieurs processus ont été pris en compte notamment : (1) la formation des dimères, (2) la migration des dimères, (3) la dissociation des dimères en atomes individuels et (4) la migration du carbone le long de la surface vers des sites de nucléation. Sur base de calculs théoriques et de probabilités, on a remarqué que la formation de dimères de carbone était exothermique ¹¹ et que l'énergie de migration de dimère sur la surface du Cu (111) était faible (~0,27 eV), sur base de ces résultats, les processus (1) et (2) ont été jugés dominants. De plus, une fois le dimère formé, l'énergie nécessaire pour sa dissociation est bien supérieure à celle qui est nécessaire pour sa migration. On a également pu observer [146] l'interaction des états électroniques du substrat avec l'orbitale de liaison du dimère, sur ce constat, on a suggéré qu'il devrait y exister un facteur électronique qui stabilise la liaison C–C du dimère de carbone, tout en réduisant son interaction avec le cuivre. Ce mécanisme important pourrait éventuellement être à l'origine de la formation d'hexagones de carbone stables sur le cuivre. D'un point de vue général, la sélection appropriée des paramètres thermodynamiques et cinétiques impactant la synthèse est cruciale, permettant au carbone qui s'est formé à la surface du substrat d'avoir un potentiel chimique plus faibles que le carbone en phase gazeuse [124]. Une fois que la structure nucléée est stable à la surface du substrat, vient par la suite une croissance supplémentaire par fixation d'atomes de carbone sur des bords de la structure hexagonale déjà formée. Ce n'est que de cette façon que la structure hexagonale plan à base de carbone se développe en réseau atomique continu donnant lieu au

¹¹ Produisant de l'énergie sous forme de chaleur.

graphene [137]. L'analyse théorique de la construction des bords du graphène suggère que l'insertion des atomes de C au réseau se produit de manière préférentielle selon la configuration des bords [147].

I.2. Influence des paramètres expérimentaux sur la qualité du graphène

La cinétique de croissance et les réactions chimiques intervenant dans la synthèse du graphène ne sont connus que partiellement. De nombreux travaux expérimentaux plus complémentaires restent à réaliser afin de comprendre les itinéraires de décomposition des précurseurs réels dans chaque cas. Dans cette section, on parlera des différents types de précurseurs et substrats utilisés dans la synthèse de graphène, on présentera également une vue d'ensemble des travaux les plus récents dans la littérature, traitant de l'influence des paramètres cinétiques durant les étapes de la synthèse sur la qualité du graphène produit.

En ce qui concerne la synthèse de domaines de graphène de haute qualité, monocristallins et sur une surface relativement large, de l'ordre du millimètre, de grands progrès ont été réalisés. En effet les travaux de Wu et al [148], Yan et al [149] et Chen et al [150] ont rapporté la croissance de domaines de graphène de taille millimétrique sous différents régimes de pression sur feuilles de Cu. Ces travaux ont confirmé l'efficacité des feuilles de Cu en tant que catalyseur et matériau de substrat pour la croissance du graphène monocristallin.

Parmi les paramètres fondamentaux qui influent sur la synthèse de large domaines de graphène, la température et la pression. En effet, pendant le recuit et la croissance, la valeur de la pression partielle du précurseur de carbone dilué dans l'hydrogène à faibles débits et le temps d'exposition sont cruciaux [151].

Sur le tableau 3.1, tous les paramètres ayant un rôle fondamentale et qui pourraient avoir une grande influence sur la synthèse de domaine de graphène monocouches, bicouches (ou flocons) sont résumés selon les conditions CVD choisies parmi celles rapportées dans la littérature [124].

I.2.1. Type de précurseur

Dans la synthèse du graphène, on peut utiliser divers types de précurseurs, y compris les précurseurs solides, liquides et gazeux. Les précurseurs gazeux d'hydrocarbures¹² sont les sources de carbone les plus utilisées en raison de leur pureté plus élevée [157] par rapport aux liquides et solides.

¹² Composés à base de carbone (C) et d'hydrogène (H).

Références	Techniques CVD	Pression (P) [Torr]	Mélange de Gaz	Débit CH ₄ :H ₂ :Ar [sccm]	Substrat	Temps (t) [min]	Température [°C]
[125]	LPCVD	0.54	CH ₄ :H ₂	35:2	Cu	1-60	1000
[126]	APCVD	AP	CH ₄ :H ₂	5-25:1500	Ni	5-10	900-1000
[132]	LPCVD	0.2-2.5	CH ₄ :H ₂	7:2	Cu	1-60	1035
[133]	LPCVD	4	CH ₄ :H ₂ :Ar	100:0-50:Ar	Ni et Cu	1-60	900
[152]	LPCVD	0.460	CH ₄ :H ₂	24:8	Cu	30	1000
[153]	LPCVD	0.625	CH ₄ :H ₂	15:7	Cu	30	1000
[153]	APCVD	AP	CH ₄ :H ₂ :Ar	0-450:50-200:0-450	Cu	20-30	1000
[154]	LPCVD	0.45	CH ₄	70	Cu	15	1000
[155]	APCVD	AP	CH ₄ :H ₂ :Ar	250:4000:1000	Ni	0.5-7	960-970
[156]	APCVD	AP	CH ₄ :H ₂ :Ar	0.025-142:10:600	Cu		1000

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur / LPCVD : CVD à basse pression / APCVD : CVD à pression atmosphérique / Ar : Argon
 1 Torr = 1.33 mbar / SCCM : Centimetre Cube Standard par Minute (unité de débit) /

Tableau 3.1. Résumé des conditions et techniques CVD rapporté dans la littérature. [124]

Les précurseurs liquides attirent également l'intérêt des chercheurs, la raison principale est qu'ils sont moins chers que les précurseurs d'hydrocarbures gazeux [158].

Dans les deux cas gazeux ou liquides, sachant que, juste avant d'atteindre la surface du catalyseur, les précurseurs sont toujours en phase gazeuse, la question fondamentale à garder à l'esprit est que tous les composés à base de C et H sont des fournisseurs potentiels de C [159]. Il faut noter également que l'énergie nécessaire à l'ensemble du processus de synthèse de graphène dépend du type du précurseur. Autrement dit, pour réduire cette demande énergétique, il est recommandé d'utiliser des précurseurs à faible teneur en C et H [139] [160]. Par conséquent, le paramètre clé à prendre en compte est l'énergie de déshydrogénation du précurseur de CH_x à CH_{x-1} .

La déshydrogénation est un processus fortement endothermique¹³ en phase gazeuse, en plus du fait qu'il y ait à la surface du métal une réduction significative de l'énergie requise, en raison de la présence de fortes interactions M- CH_{x-1} et M-H [139].

Donc, la décomposition ou déshydrogénation en phase gazeuse ne peut être réalisée que par des procédés à haute température. D'autre part, lorsque les espèces sont adsorbées, la décomposition est un processus catalytique. La décomposition en phase gazeuse, qui se produit toujours avant l'adsorption, est un phénomène clé dans la synthèse du graphène dans les réacteurs CVD horizontaux (tubulaire) à paroi chaude. Le même type de réacteur qu'on a utilisé pour synthétiser du graphène est illustré sur la figure 3.8.

Dans certains cas des études ont prouvé qu'on pouvait synthétiser du graphène à partir de précurseurs solides, on y reviendra plus loin dans cette section.

I.2.1.1. Gaz

1. Hydrocarbures

On utilise couramment comme précurseurs typique de carbone, du méthane, de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) et de l'acétylène (C_2H_2), ayant respectivement des énergies de déshydrogénation 410 kJ/mol, 443 kJ/mol et 506 kJ/mol [124]. L'énergie de la liaison C-H est un paramètre clé dans le contrôle de la température qui fournit l'énergie requise pour la décomposition. Le méthane, le plus utilisé, est une molécule saturée très stable, sachant que la déshydrogénation en phase gazeuse du CH_x à CH_{x-1} soit fortement endothermique, les valeurs calculées de la

¹³ Endothermique : signifie que le processus chimique est accompagné d'une absorption de chaleur. Dans ce cas, l'énergie requise pour briser les liaisons dans les réactifs est supérieure à l'énergie dégagée. A l'inverse d'un processus chimique exothermique. [122]

déshydrogénation étant : pour CH₃-H, 4,85 eV ; pour CH₂-H, 5,13 eV ; pour CH-H, 4,93 eV et pour C-H, 3,72 eV. Cependant, des calculs théoriques ont démontré que sur une surface métallique, il y aurait une réduction significative de ces valeurs, et par conséquent une augmentation significative de la vitesse du processus [127].

2. Hydrogène

L'hydrogène (H₂) est largement utilisé dans le nettoyage et la cristallisation des substrats métalliques (étape de recuit) via la réduction de l'oxygène au niveau de la surface du métal ; M_x-O, M-O_x ; étant donné que les oxydes sont toujours présents à la surface du catalyseur. De plus, l'hydrogène moléculaire, utilisé comme gaz diluant du précurseur de carbone (typiquement le CH₄, comme montré sur le tableau 3.1, divers rapports de CH₄/H₂ ont été rapportés dans la littérature), joue un rôle primordiale dans la croissance CVD du graphène [161]. On parle également dans la littérature de l'interaction de l'H₂ avec le substrat qui pourrait affecter la cinétique de croissance [133], tel que :

- i. L'H₂ pourrait diffuser dans le catalyseur en fonction de la solubilité (métaux à haute solubilité à l'hydrogène) ;
- ii. L'hydrogène pourrait passiver les défauts et les joints de grains qui sont considérés comme des sites de nucléation ;
- iii. L'hydrogène pourrait jouer un rôle important dans la transition du carbone de la liaison SP³ à liaison SP² ;
- iv. L'hydrogène pourrait également être une solution pour réduire l'oxygène résiduel à la surface du métal catalyseur, pendant les étapes de recuit et de croissance.

Selon l'étude de L. Gao et al [162], lorsque le débit de l'H₂ dépasse les 150 ppm (partie par million), la vitesse de croissance du graphène sur les feuilles de Cu augmente significativement, à tel point qu'une feuille de 1.5 cm² de Cu a été totalement recouvert par du graphène en 10 min. Par ailleurs, on a constaté également la formation de plusieurs couches de graphène supplémentaires. D'après L. Gao et al [162], la formation du graphène ne se limite plus dans ces conditions. Par conséquent, ces résultats accentuent le rôle important de l'hydrogène dans la détermination de la cinétique de croissance du graphène. En outre, le contraire a également été rapporté par X. Li et al [163], dépendant d'autres conditions de synthèse. Les différentes observations répertoriés sur le rôle de l'hydrogène pendant le prétraitement et l'ensemble du procédé dépendent en plus du substrat utilisé, essentiellement le Cu ou le Ni. A titre d'exemple, l'hydrogène se propage facilement en volume dans le Cu et diffuse à la surface en fonction de la pression, contrairement au Ni.

A la température de croissance typique du graphène par CVD d'environ 1000°C, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Cu est environ un ordre de grandeur supérieur à celui du Ni, ce qui implique une solubilité de l'hydrogène dans le Ni plus faible que dans le Cu, ce qui est totalement l'inverse pour le carbone.

Par conséquent, la réaction $H(s) + H(s) \Rightarrow H_2(g) + H(s)$ est fortement favorable pour le Ni que pour le Cu. Malgré ces notions et les recherches apportées dans ce domaine, le rôle de l'hydrogène et ses avantages ou ses inconvénients au cours de la croissance demeure une question ouverte.

I.2.1.2. Liquides

Une publication récente a rapporté l'utilisation du toluène¹⁴ ; comme source liquide ; lors d'un procédé CVD à basse pression (LP), pour faire croître des films de graphène monocouche continus à 500°C et à 600°C sur des feuilles de Cu planes, la croissance est réalisée après un recuit à 980°C [164]. L'élément qui a motivé B. Zhang et al [164] à choisir le toluène, était le fait que ses liaisons étaient plus faibles que celles des autres précurseurs.

I.2.1.3. Solides

De nombreux travaux expérimentaux portant sur l'utilisation de précurseurs solides dans la synthèse du graphène ont été publiés [158] [165]–[169]. En outre, on a démontré que de larges domaines de graphène et de haute qualité peuvent être synthétisés à partir de précurseurs solides. Parmi les précurseurs utilisés, on peut citer le fluorène ($C_{13}H_{10}$) et autres films polymères, etc.

Etrangement et de manière intelligente, des chercheurs de l'université de Rice à Houston au Texas ont démontré que, même les aliments, les insectes et les déchets peuvent être utilisés comme source de carbone solide pour produire du graphène monocouche de haute qualité [170]. Une première tentative a vu le jour en 2013, au cours de laquelle, on a utilisé un polymère solide (polystyrène) comme source de carbone, en raison de ses liaisons C-H relativement faibles mais aussi pour sa faible température de décomposition [148]. La liaison C-H dans le polystyrène est relativement faible, avec une énergie de liaison comprise entre 292 et 305 kJ/mol, beaucoup plus faible que celle des précurseurs de carbone gazeux typiques tels que le méthane (410 kJ/mol), l'éthylène (443 kJ/mol) et de l'acétylène (506 kJ/mol).

¹⁴ Toluène est appelé également méthylbenzène ou phénylméthane ; sa formule chimique est $C_6H_5-CH_3$

D'autres expériences se sont avérées concluantes, concernent le poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) et des petites molécules de sucre de table ($C_{12}H_{22}O_{11}$) qui ont produit avec succès du graphène sur Cu à des températures allant de 800°C à 1000°C par LPCVD [159]. Par ailleurs, il a été rapporté que le nombre de couches de graphène dérivé de PMMA peut être contrôlé ; pour donner une monocouche, une bicouche ou quelques couches ; en modifiant le débit et la pression du précurseur. Ceci dit, dans le cas de petites molécules, bien qu'elles contiennent des générateurs potentiels de défauts topologiques ou des concentrations élevées d'hétéroatomes (oxygène dans le saccharose), à grande échelle, elles produisent du graphène vierge de haute qualité [159]. On a également testé d'autres substrats, tels que le Ni. Les spectres Raman confirment que le Ni est un substrat catalytique efficace qui convertit le PMMA en graphène très cristallin.

En outre, Hofrichter et al [151] ont publié des résultats sur la formation du graphène sur le dioxyde de silicium (SiO_2) par dissolution d'une couche de carbure de silicium (SiC) et d'un film mince de Ni (500 nm) avec un recuit à 1100°C en présence d'azote. L'expérience a montré que le carbone se dissout dans le Ni par un recuit thermique rapide. Lors du refroidissement, le carbone diffuse à la surface formant une couche de graphène sur toute la surface du Ni. ensuite, par gravure humide de la couche de Ni, on a obtenu une couche de polygraphène sur le substrat d'origine.

I.2.2. Types et propriétés des substrats catalyseurs

I.2.2.1. Types de Substrats

Puisque le métal joue un rôle clé, en tant que catalyseur, dans la synthèse du graphène, dans cette section, nous allons décrire l'influence des propriétés chimiques, physiques, cristallographiques et morphologiques du catalyseur dans la synthèse du graphène par CVD. On peut classer les substrats en trois catégories : Métaux, Alliages et Matériaux.

I.2.2.1.1. Métaux

Jusqu'à présent nous avons surtout fait mention d'essentiellement deux types de métaux comme substrat pour la synthèse du graphène, le Cu et le Ni. Néanmoins, de nombreuses études ont été menées afin de définir le potentiel d'autres métaux pour la synthèse de grands domaines graphène, parmi ceux-là, le palladium [171], l'iridium et le Ruthénium [172]. Les études menées sur ces métaux révèlent que certaines des propriétés du graphène synthétisé tels que la

qualité, la continuité et la répartition du nombre de couches dépendent du métal utilisé. Les différents processus catalytiques et la solubilité sont essentiellement à l'origine des différents mécanismes de croissance sur ces métaux. Les réactions catalytiques sont liées à la décomposition des hydrocarbures à la surface des métaux, qui produisent des espèces de carbone actifs, et par conséquent constitue une étape décisive dans la décomposition des précurseurs. Pour soutenir cette argumentation, le fait qu'on ait pu synthétiser du graphène sur platine (Pt) [173] à une température relativement basse (750°C), indique que le Pt a une réaction ou capacité catalytique plus importante que celle du Cu pour la dissociation du CH₄.

Par ailleurs, la solubilité du carbone est également considérée comme un paramètre clé dans le contrôle de la croissance du graphène sur les métaux. En effet, la solubilité du carbone est impliquée de manière directe dans la morphologie (taille des grains et joints de grains) et l'épaisseur (nombre de couches) des films de graphène. [124]

D'un autre côté, en raison de cette faible solubilité au carbone, le Cu ne peut former que des liaisons souples avec les liaisons π (Pi) du carbone via les électrons des orbitales SP² hybridées et les états de cuivre vides [173]–[174]. Ce qui facilite en quelque sorte le transfert du graphène sur un substrat SiO₂/Si.

En continuant sur les différents métaux potentiels, d'autres études se sont penchées sur le potentiel du Fer (Fe) [175] et du Cobalt (Co) [176] comme substrat pour le dépôt du graphène. Dans le cas du Fe, comparé aux Cu, Ni et même aux autres métaux cités jusqu'à maintenant, le Fe s'impose en termes de coût très faible, mais, on a pu obtenir seulement des flaques de graphène. La complexité de la liaison Fe-C justifie probablement le fait qu'il y ait si peu d'étude sur ce sujet.

Dans le cas du Co, une toute autre approche a été réalisée par M. Zheng et al [176]. En effet, on a pu obtenir du graphène à partir d'une idée de base qui se résume au dépôt d'une couche de carbone amorphe sur du Co par évaporation thermique. Ensuite, on réalise un recuit thermique entre 650°C et 950°C dans un réacteur tubulaire sous atmosphère d'Ar. À l'issue de cette expérience, on a pu observer surtout des domaines de polygraphène.

I.2.2.1.2. Alliages

Des études expérimentales ont été menées dans le but de contrôler le nombre de couches de graphène. Ce serait une réelle avancée technologique de pouvoir contrôler le nombre de couches de graphène. Connu jusqu'à maintenant, les seuls catalyseurs qui offrent un semblant de contrôle du nombre de couches de graphène restent le Cu et le Ni.

Dans le cas du Cu comme dans le cas du Ni, on a observé à la surface du métal de larges grains séparés par des joints de grains sous forme de creux séparant des domaines uniformes cristallins de différentes orientations. Cependant, on a remarqué que le graphène monocouche se développe au niveau des grains du métal, tandis que le graphène multicouches (3 couches et plus) se forme préférentiellement aux joints des grains métalliques. Nous reviendrons sur ce point avec plus de détails, d'images et de caractérisations dans la partie expérimental loin dans ce chapitre. Ces remarques et observations se traduisent aisément par un manque de contrôle dans la synthèse du graphène, c'est la raison principale pour laquelle on a imaginé des alliages de métaux comme solution pour l'élimination des joints de grains. [124]

Le Cu comme le Ni sont des systèmes isomorphes ¹⁵ bien connus, donc, l'alliage CuNi sera un système idéal car il possèdera une solubilité modérée et contrôlable du carbone en ajustant la fraction atomique du Ni dans le Cu. De plus, c'est la solution idéale pour remédier aux problèmes des joints de grains. Le comportement de cet alliage a été étudié par Robinson et al [177] comme alliage catalyseur de graphène. L'alliage CuNi est obtenu par évaporation thermique du nickel sur un substrat de cuivre suivi d'un recuit thermique, selon différentes conditions de dépôts ; fraction % du Ni dans le Cu, durée du recuit, etc. On a pu obtenir des films comportant des domaines cristallins plus larges comparée à ceux des substrats de Cu par exemple.

Weatherup et al [178] ont travaillé sur un catalyseur en alliage Nickel-Or (NiAu) pour la synthèse du graphène à basse température. Ils ont pu obtenir des domaines de graphène millimétriques par APCVD à 450°C. Le dépôt sur des alliages métalliques constitue une très bonne alternative à la synthèse du graphène. Néanmoins, dans le cas du CuNi comme dans le cas du NiAu, la préparation des substrats coûte très chère et prend énormément de temps. Ces raisons ont poussé de plus en plus de chercheurs à se focaliser surtout sur le Cu en essayant d'optimiser au mieux tout le procédé de dépôt.

I.2.2.1.3. Substrats diélectriques

Généralement, le graphène produit par CVD est transféré sur le substrat souhaité. Ainsi, il est d'un grand intérêt de préparer directement des films de graphène continus sur des substrats diélectriques tels que : SiO₂, Al₂O₃, GaN, etc., en fonction de l'application visée. Des recherches considérables ont été menées pour synthétiser directement des films de graphène sur ces

¹⁵ Les espèces isomorphes sont des espèces ayant la même structure cristalline, qui cristallisent de la même manière et sont capables par la suite de se mêler dans un cristal sans changer de forme.

substrats diélectriques [179]–[184], mais jusqu'à présent, des domaines continus ont été très difficiles à synthétiser. Les recherches menées n'ont pas abouti à des conclusions au point de rivaliser avec les substrats métalliques.

I.2.2.2. Propriétés cristallographiques

Lors du choix du catalyseur, il est d'intérêt de prendre en compte d'autres paramètres en plus la nature chimique. La structure cristalline, la texture, le caractère monocristallin et polycristallin et l'évolution de la morphologie de la surface pendant la synthèse sont autant de paramètres important dans la synthèse du graphène.

I.2.2.2.1. Taille des grains

L'argumentation sur les travaux de recherche qu'on a présenté jusqu'à maintenant nous ramène à l'impact de la cristallinité de la surface du métal sur la cristallinité du graphène synthétisé. On a par ailleurs mis en évidence la tendance de l'accumulation des couches de graphène au niveau des joints de grain du métal catalyseur. Cela dit, en plus de ces propriétés, la taille des grains (Figure 3.4) et leurs orientations cristallines peuvent influencer la densité de défauts des films de graphène produits par CVD. [152]

Comme on l'a déjà vu, le graphène développe une structure hexagonale dite : en nid d'abeilles. La croissance sur des substrats hexagonaux a été fréquemment appelée "épitaxie", même si l'accord de maille était absent entre le graphène et le métal.

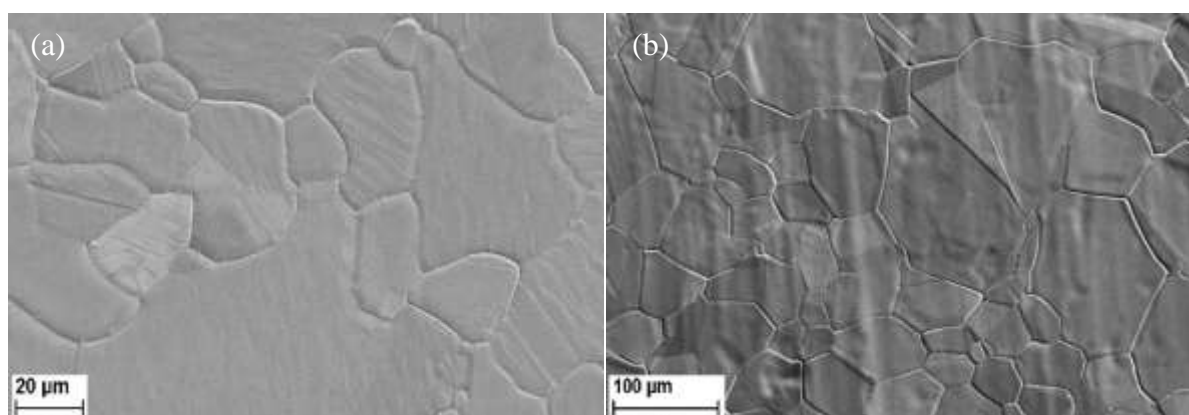


Figure 3.4. Images MEB de la surface (a) d'un film et (b) d'une feuille de Cu montrant la taille moyenne des grains. Ces images ont été réalisées sur les échantillons que nous avons utilisés dans nos expériences.

I.2.2.2.2. Orientation cristalline et accord de mailles

Dans la continuité du paragraphe précédent, un faible désaccord de maille a été trouvé sur les surfaces du Co (001)¹⁶, du Cu (111) et du Ni (111)¹⁷. En revanche, le désaccord de maille est important sur les autres métaux tels que : Pt, Pd, Ru, Ir et les autres orientations du Co, Cu et Ni [174]. Malgré cela, pour les systèmes qui ne présentent qu'un faible désaccord de maille, une forte interaction entre les atomes de carbone et du métal peut entraîner une croissance pseudo-morphe¹⁸ résultant en un réseau de coïncidences importantes avec le métal et un type de croissance totalement différents [185]. Cela dit, ce cas de figure n'arrive que si des liaisons fortes (type σ sigma) se forment entre le carbone et le cuivre.

Dans le cas du Cu, le rôle de l'orientation cristalline et du désaccord de maille sont encore plus important que le prévoit les résultats expérimentaux réussis sur une surface de feuille de Cu (100) polycristalline [125].

Une étude approfondie a montré que le graphène possédait des îlots distinctifs de différentes orientations cristallines et des désordres importants [130]. Sachant que, chaque site de nucléation du graphène génère typiquement quatre cristaux de graphène, chacun ayant une orientation différente. Sur base de quoi, on était arrivé à la conclusion, que la morphologie des îlots est en fait fortement liée par la température du substrat.

Des travaux plus récents ont démontré que, malgré l'observation des profils de Moiré¹⁹ à la fois sur le Cu (111) [186] et le Cu (100) [187], le réseau hexagonal du Cu (111) favorise une haute qualité de graphène. Ce résultat suggère que le graphène avait au moins une orientation cristalline préférentielle du Cu. Par ailleurs, la comparaison des domaines de graphène sur différentes orientations cristalline du Cu montre que la formation du graphène est préférentielle sur un plan cristallin Cu (111) plutôt que sur le Cu (100) ou le (110). La raison est que la géométrie cristallographique est similaire à celle du graphène dans le cas du Cu (111), puisque le désaccord de maille entre le graphène et le métal entraîne un coût énergétique supplémentaire. Le travail de Wood et al [188] vient épauler ces résultats, en effet, en utilisant différentes techniques de caractérisation, on a constaté que la cristallographie du substrat affecte

¹⁶ Le Co (001) présente une structure cristalline hexagonale compacte (HC).

¹⁷ Le Cu (111) comme le Ni (111) dans cette configuration présente une structure cristalline de surface hexagonale compacte (HC) vue de dessus, alors qu'en volume, le Ni comme le Cu possède une structure cubique à face centrée (CFC).

¹⁸ La croissance pseudo-morphe veut dire que les atomes de C vont prendre une forme cristalline très proche de celle du métal (sinon identique) altérant ainsi le caractère cristallin du graphène.

¹⁹ Le profil de Moiré est un effet de contraste changeant en fonction de la déformation du matériau. Cet effet est très observé sur les foils de cuivre.

de manière significative la croissance du graphène, encore plus que la rugosité de surface. Ils ont également déterminé que les domaines de Cu (111) produisent du graphène monocouche vierge de haute qualité avec un taux de croissance plus élevés que les domaines de Cu (100) [189]–[190].

Dans cette section nous avons essentiellement rapporté les propriétés liés au Cu, car c'est le matériau sur lequel nous avons travaillé dans le cadre de cette thèse. D'un autre côté, d'autres travaux dans la littérature ont été menés pour caractériser les propriétés cristallines d'autres métaux catalyseurs vis-à-vis de la synthèse du graphène [191]–[195]. Cependant, les recherches menées n'ont pas permis d'identifier des propriétés pertinentes qui pourraient rivaliser avec celles du Cu. Sommairement, il convient de mentionner que, même si dans certaines expériences, des orientations différentes des domaines de graphène sur un même grain de métal ont été obtenues, le réseau hexagonal du Cu (111) s'impose en terme de qualité du graphène final. Par conséquent, il serait avantageux de développer des techniques pour produire des feuilles de Cu avec une texture de surface (111).

I.2.2.3. Propriétés morphologique

I.2.2.3.1. Film ou feuille

On a cité précédemment de brefs passages parlant de substrats métalliques qui peuvent se présenter sous forme de film mince dure ou de feuille souple généralement appelée foil, les deux types sont illustrés sur la figure 3.5. Dans ce paragraphe, on va revenir avec plus de détails sur l'un comme sur l'autre.

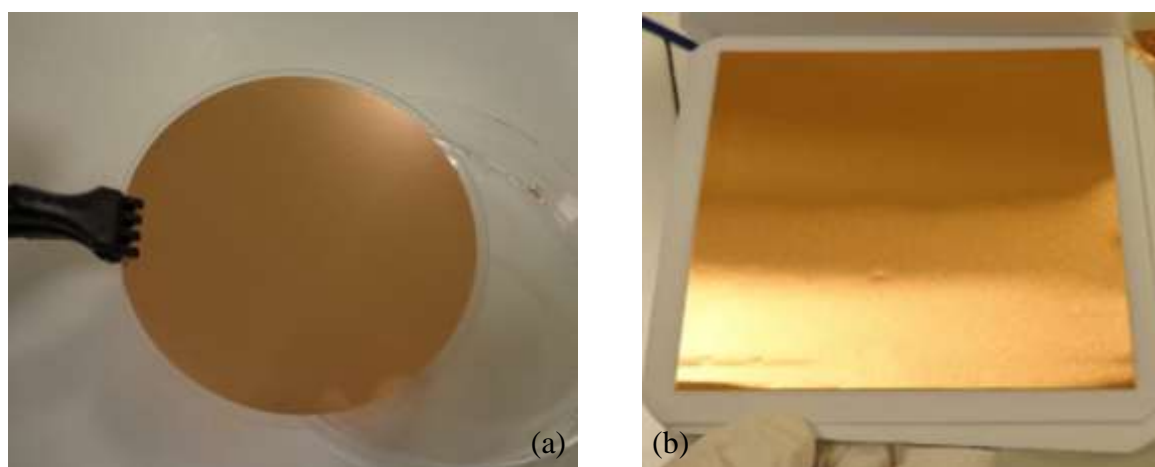


Figure 3.5. Images montrant (a) le film et (b) la feuille de Cu que nous avons utilisé dans nos expériences pour la synthèse du graphène.

Les procédés standards dans la technologie Si comprennent, entre autres, le dépôt de films minces de Cu sur des substrats de Si. L'évaporation thermique des métaux est effectuée dans les systèmes sous vide secondaire avancé à très haute température, tout ça pour dire que le processus est coûteux. Par conséquent, beaucoup de recherches dans la synthèse du graphène ont été effectuées en utilisant diverses configurations de catalyseur sous forme de feuilles minces d'environ 25-30 μm d'épaisseur. Ces feuilles coûtent moins chères que les procédés de dépôt, ajouté à cela, tous les procédés développés sur les films de Cu peuvent être facilement appliqués sur les feuilles de Cu et vice-versa. Un autre avantage pertinent, est que les feuilles sont souples, et même si, elles présentent initialement une rugosité élevée, il est également possible de les soumettre à un recuit. Ce qui peut conduire à des tailles de grain plus importantes, avec une surface aplatie qui rivalise ou même dépasse les surfaces planes, typiquement obtenues par les techniques de dépôt par évaporation thermique, ou par découpage et polissage des monocristaux à partir de lingots. [130]

Il est intéressant de mentionner que durant la synthèse du graphène, les dimensions latérales des joints de grains du Cu varient surtout durant le recuit [132] [174]. En outre, les feuilles de Cu bon marché se sont révélées être idéales pour ce type d'application sur de larges surfaces. Néanmoins, dans certains cas, l'utilisation du film mince peut se révéler plus adéquate, notamment, lorsqu'on veut avoir du graphène multicouche (avec une épaisseur donnée). Dans ce cas de figure, l'utilisation d'un film de métal ayant une épaisseur conséquente et une grande solubilité au C tel que le Ni est préférable. [152]

I.2.2.3.2. Morphologie

Il existe plusieurs termes qui caractérisent la morphologie de surface : la topographie ou encore la rugosité macroscopique et microscopique de surface. Comme on l'a démontré jusqu'ici, la topographie de la surface affecte fortement l'uniformité du graphène synthétisé. De même, il a été aussi question que la pureté du film soit à l'origine du nombre de couches [131]. Dans tous les cas, plus la surface est uniforme plus la croissance permet d'avoir un film de graphène très uniforme [156].

Sur la figure 3.6, nous présentons des images optiques montrant la morphologie des films et feuilles de Cu soumis à une oxydation. Dans le cas du film de Cu (Figure 3.6(a)), nous distinguons une variété de grains de différentes couleurs qui désignent une différence de texture des grains. Alors que, dans le cas des feuilles de Cu (Figure 3.6(b)), on remarque à la fois des

tailles de grains plus large et une texture plus uniforme. Généralement, les feuilles de Cu ont une texture (100).

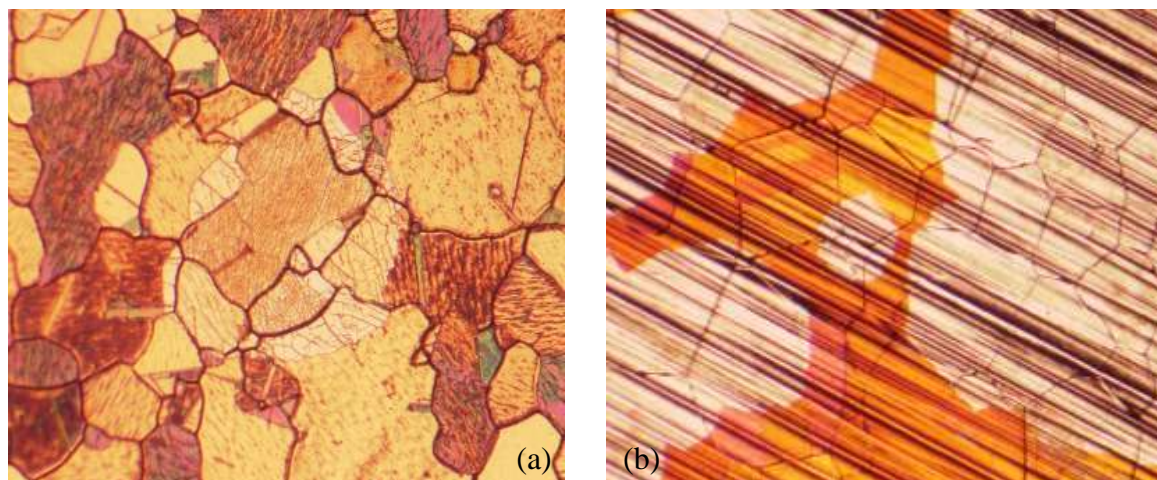


Figure 3.6. Images optiques de $50\mu\text{m}^2$ illustrant à la fois la rugosité et la texture des grains des (a) films et (b) feuilles de Cu. Ces images ont été prises sur nos échantillons après la synthèse et l'oxydation de la surface du Cu.

1.2.2.3.3. Défauts et impuretés

La pureté du métal est également considérée comme un paramètre significatif pour produire du graphène de bonne qualité. Quoique dans la littérature, on a démontré que les feuilles de Cu commercialisées de pureté très élevée (99%), produisent du graphène de meilleure qualité par rapport aux films [196].

Initialement, le graphène se forme sur les impuretés superficielles du Cu, les imperfections ou défauts et les joints de grains. Ces paramètres peuvent impacter la densité des sites de nucléation du graphène. Par conséquent, la réduction de la densité des sites de nucléation peut augmenter la taille des domaines graphène [131] [187].

On a observé que le type de site de nucléation pouvait affecter nature du cristal de graphène, ces détails peuvent donner une première estimation de la cristallinité du graphène [130]. Le graphène polycristallin se forme préférentiellement sur des sites de nucléation défectueux tandis que le graphène monocristallin se forme préférentiellement aux régions moins défectueuses. Sur le Cu (111), les monocristaux de graphène sont tout d'abord nucléés de manière non homogène au niveau des défauts ; tels que les marches qu'on voit sur les feuilles de Cu (figure 3.6) ; ou encore des impuretés, cependant, une seconde nucléation monocristalline se produit sur les régions moins défectueuses [197]. D'après Kalbac et al [129], la croissance du graphène commence par la formation d'un ensemble d'atome de couches multiples en raison des défauts

ou d'impuretés complexes. Puis, cet ensemble se propage au fur et à mesure que les atomes s'assemblent, laissant derrière la structure 2D du graphène, cela dit, la vitesse de croissance dépend en plus de sa proximité avec la surface du Cu.

Jusque-là, nous avons fait état des propriétés du catalyseur métallique pouvant impacter la synthèse du graphène. Dans le cas idéal, il est essentiel de réduire la rugosité, la densité d'imperfections et d'impuretés et de rendre la surface aussi uniforme que possible pour obtenir le meilleur graphène qui soit sur Cu. Donc, il est clair que ces propriétés augmentent non seulement les sites de nucléation du graphène initialement, mais également les chances d'avoir du graphène de mauvaise qualité ultérieurement.

I.2.3. Paramètres cinétiques et thermodynamiques

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques dont nous allons discuter dans cette section sont essentiellement résumés dans le tableau 3.1. Durant la croissance du graphène, la pression et la température se sont révélées être des paramètres clés. D'autres facteurs dynamiques, comme le débit des précurseurs et le temps d'injection à l'intérieur de la chambre de croissance, jouent également un rôle important qu'on aille présenter dans cette section.

I.2.3.1. Pression

Le niveau de la pression à l'intérieur du four avant la synthèse doit être réduit au minimum afin de maximiser la pureté du produit. En effet, plus bas est la pression du réacteur, plus bas est la densité d'impuretés et de l'oxygène résiduel. Que l'on travaille en APCVD ou LPCVD, on doit vider les contenants gazeux du réacteur avant de diluer les précurseurs. Généralement, des niveaux de vide de quelques Torr²⁰ sont atteints lors de cette étape. Après quoi, on réajuste la pression selon la technique, une pression de 0.1-1 Torr pour la LPCVD et atmosphérique pour la APCVD.

Jusque-là, il a été possible de synthétiser du graphène avec une qualité acceptable à pratiquement tous les niveaux de pression. En outre, les deux techniques produisent des domaines de graphène de taille proche millimétrique et des films monocouches continus sur Cu. Cela dit, dans le cas de l'APCVD, des structures hexagonales uniformes de graphène ont été synthétisées avec succès sur films comme sur feuilles de Cu. Des images typiques des structures hexagonales de graphène synthétisé par APCVD sont illustrées sur la figure 3.7.

²⁰ Le Torr est une unité de mesure de pression équivalente à 1 mm de mercure, 1 Torr = 1.33 mBar.

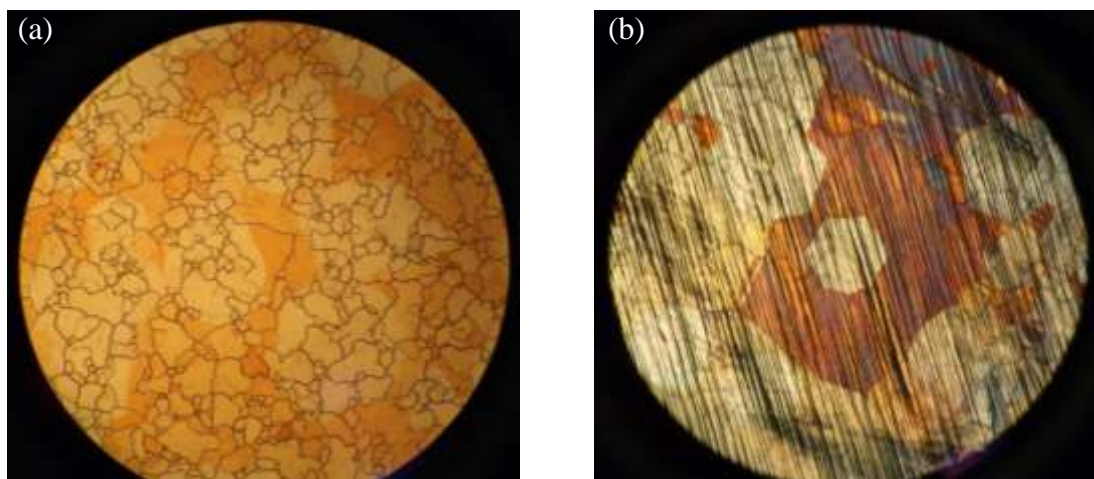


Figure 3.7. Photos de $100\mu\text{m}^2$ de la surface (a) du film et (b) de la feuille de Cu, présent au microscope optique, illustrant des structures hexagonales de graphène synthétisé par APCVD. Ces images ont été réalisées sur nos échantillons après la synthèse du graphène et l'oxydation de la surface de Cu non protégée par le graphène.

Plusieurs études se sont penchées sur le rôle de la pression [127] [153] [197]–[198] dans la synthèse du graphène. Les résultats ont montrés qu'à basse pression (LP), l'environnement devient très favorable à un phénomène d'évaporation du catalyseur produisant des zones gravées, cela dit, on peut avoir un meilleur control du nombre de couche de graphène par cette technique. Tandis qu'à pression atmosphérique, on observe des structures hexagonales de graphène monocouches uniformes, ajouté à cela, de nombreux ilots multicouches. A partir de ces résultats tout semble indiquer que le principal rôle de la pression se manifeste à la fois sur la morphologie et la forme des domaines de graphène. Néanmoins, quelques explications viennent éclaircir ces résultats, en effet, d'après A. W. Robertson et al [198], les ilots multicouches qui apparaissent à pression atmosphérique sont dues à une super-saturation du précurseur de carbone à la surface du Cu, par conséquent, la réaction n'est plus autolimitée par la surface du Cu. Un an plutard les travaux de W. Wu et al [199] viennent soutenir cette explication, en effet, leurs résultats étaient cohérent avec le fait qu'une fois la couche de graphène couvrant la totalité de la surface catalytique du Cu, l'absence de surface catalytique du Cu au contact direct du précurseur de carbone vas entraver la croissance d'une ou plusieurs couches de graphène supplémentaire, d'où la présence de petits ilots de multicouches uniquement.

L'autre impact significatif lié à la pression expérimentale est le phénomène de sublimation-évaporation due à la pression de la vapeur pendant le dépôt. Ce phénomène se produit lors de la réunion de deux conditions : un régime de basse pression (LPCVD) et une température de

dépôt avoisinant les 1000°C. Des études ont démontré que ce phénomène avait une forte influence sur le taux de croissance et l'orientation cristalline des grains de graphène. [130] [177] Ces arguments laissent apparaître que l'APCVD présente plus d'avantage que d'inconvénient comparé à la LPCVD.

La littérature fait mention également de l'influence de la pression partielle des gaz dans le four durant la croissance du graphène. Des travaux aussi bien théoriques qu'expérimentales, se sont penchés sur cet aspect particulier du procédé [200]–[203].

I.2.3.2. Température

Avec la pression, la température est le second paramètre cinétique clé dans la croissance du graphène. L'impact de la température a été largement observé notamment dans les réacteurs tubulaires, sous forme de gradient de température à l'intérieur du réacteur, qui peut entraîner une croissance non homogène du graphène.

Deux phénomènes importants dans la réaction catalytiques ont été attribués à la température. Non seulement, on a démontré une dissociation accrue des précurseurs de carbone à haute température, mais aussi, un lissage de surface via la croissance des grains du métal. En fonction de l'activité catalytique du métal, la température du procédé peut varier entre 800 et 1100 °C. Dans le cas du Cu, on utilise couramment des températures comprises entre 900 et 1050 °C. Pour des températures supérieures ou égales à 1050°C, on a observé une grande taille de domaine de graphène. Néanmoins, à de telles les températures, des problèmes tels que l'évaporation du métal et la rupture de l'uniformité de surface surviennent, bien évidemment en fonction également des conditions de pression. [124]

Une nouvelle voie qui impliquait la formation d'une phase liquide de Cu sur des substrats de quartz à une température de croissance supérieure à la température de fusion du Cu a été étudiée. En effet, Geng et al [204] ont démontré qu'à partir de 1084°C (la température de fusion du Cu), le Cu liquide peut être particulièrement efficace pour contrôler le processus de nucléation du graphène par APCVD. On a observé une faible densité des joints de grains, l'apparition de domaines de graphène hexagonaux et des monocouches continues et uniformes.

I.2.3.3. Débit d'injection des précurseurs

Le débit d'injection des gaz appelé également régime d'écoulement des gaz, s'est révélé comme un autre paramètre important à prendre en compte lors de la synthèse du graphène. En effet, le débit d'injection des gaz est en rapport direct avec la vitesse de croissance. Les travaux dans la

littérature qui se sont penchés sur l'influence du débit des précurseurs et les résultats qui en découlent se font rares. X. Li et al [132] ont observé que la densité des sites de nucléation du graphène décroît lorsque le débit du méthane diminue, c'est-à-dire, les deux variables sont en accord proportionnel, par conséquent la pression partielle du méthane diminue également. Dans ces conditions, la faible densité des sites de nucléation a favorisé une grande taille de domaine de graphène. Une autre étude [163] a démontré que la croissance des monocristaux de graphène jusqu'à 500 μm de diamètre était possible dans un régime d'écoulement des gaz quasi statique, cette technique de croissance est appelée méthode de piégeage de vapeurs [205]. A côté de ces notions, le maintien d'un équilibre du taux de CH_4/H_2 est crucial parce que l'hydrogène agit comme un agent dopant du graphène.

I.2.3.4. Phases de réchauffement-refroidissement

La réduction de la densité des sites de nucléation est une solution pour avoir des domaines de graphène de grande taille [163]. La présence d'impuretés et de défauts sur la surface du substrat affecte considérablement le comportement de la nucléation, ce qui rend d'autant plus les défauts de surface au centre d'un vrai défi. Comme on l'a déjà vu, les traitements à haute température du substrat se sont révélés être une solution efficace pour la réduction des impuretés et des défauts à la surface de Cu. Un recuit de 3 heures a été utilisé par Wang et al [206] afin de réduire la densité de nucléation sur des feuilles de Cu, aboutissant après la synthèse à de grands domaines hexagonaux de graphène monocouche d'environ $0,4 \text{ mm}^2$.

Les effets du temps et de la température de recuit total sur l'orientation et la taille des grains dans les feuilles de Cu ont été également étudiés. En fonction des résultats attendus, le processus de recuit pourrait être résumé en deux étapes. Au cours de la croissance des grains, la première étape consiste à ordonner les atomes des régions désordonnées, aboutissant à une certaine densité de régions ordonnées. La seconde étape est la croissance des grands grains au détriment des plus petits [177]. Au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à une valeur proche du point de fusion du métal, la diffusion des atomes ²¹ dans la feuille devient très importante, entraînant une croissance de grains. Pour se situer, on a pu obtenir des dimensions typiques allant de quelques centaines de micromètres jusqu'à environ quelques millimètres pour les feuilles Cu recuites à 1030 °C pendant 35 minutes. [177]

²¹ La diffusion atomique est un processus thermiquement activé. La diffusion se fait des régions à forte concentration vers les régions à concentration moindre. Elle a donc tendance à uniformiser le système.

II. Synthèse, transfert et caractérisation du graphène

II.1. Synthèse du graphène par APCVD

Dans ce travail, nous avons produit du graphène essentiellement par APCVD. Dans ce contexte, nous allons présenter l'équipement expérimental et parcourir sommairement les étapes pour avoir du graphène à des fins d'application dans des dispositifs électroniques.

II.1.1. Description de l'environnement expérimental

Toute la partie expérimentale qui va suivre a été réalisée à la plateforme technologique WINFAB (environnement salle blanche) au sein de l'institut ICTEAM de l'université catholique de Louvain. Tous les dépôts de graphène sont réalisés dans un four CVD tubulaire à écoulement horizontale et à paroi chaude. En plus du Four, le système CVD comporte également des sources de précurseurs de méthane, d'argon et d'hydrogène, un système de contrôle de débit des gaz et une pompe à vide. L'ensemble de l'équipement de synthèse du graphène est illustré sur les images de la figure 3.8.



Figure 3.8. Four CVD tubulaire à écoulement horizontale et à paroi chaude utilisé dans le cadre de notre étude pour la synthèse du graphène.

Nous avons utilisé des feuilles et films de Cu comme substrat pour ce dépôt. Les feuilles de Cu ont une épaisseur de 50 μm et une pureté de 99.9%, alors que, les films de Cu ont une épaisseur de 500 μm et une pureté plus faible que les feuilles. Les substrats sont introduits dans le four à l'aide d'une tige. On évacue les contenants gazeux de l'enceinte de dépôt à l'aide d'une pompe à vide. La réduction des oxydes natifs sur le Cu se fait sous l'injection un flux d'hydrogène dilué dans de l'argon (Ar). Le procédé typique de dépôt par APCVD dans notre cas se fait à une pression de 750 mbar et une température de 1050°C. Ensuite, on injecte un flux gazeux de méthane sans altérer la pression et à la même température. Le flux du méthane est immédiatement arrêté à la fin de l'étape de croissance et le début l'étape de refroidissement. Les écoulements d'hydrogène et d'argon continuent jusqu'à ce que la température atteigne 100 °C, puis le système va refroidir en dessous de 100 °C dans un environnement d'Ar seulement.

II.1.2. Caractérisation au microscope optique

Le graphène étant transparent à la lumière à 97%, nous ne pouvons pas l'observer au microscope optique. Cependant, on peut oxyder la surface du cuivre non protégée par le graphène. On commence par retirer les substrats de Cu du four (Figure 3.9(a)), ensuite, on les fait passer dans un autre four à 150°C pendant 6-10 min (Figure 3.9(b)) pour oxyder les zones de Cu non protégées par le graphène.

Comme le montre les figures 3.9(c)–(d), on peut distinguer deux zones à la surface des échantillons. Une première zone totalement claire et une seconde zone de couleur légèrement foncée. Les zones claires indiquent la présence de domaines de graphène qui a protégé le Cu en dessous de l'oxydation. Etant donné que le graphène est transparent, les zones claires sur l'image représentent en fait le substrat de Cu. Le reste de la surface ; dépourvue de graphène ; a été oxydée, donc c'est du Cu oxydé.

Sur la figure 3.9(c), les zones de Cu oxydé laissent apparaître plusieurs petits domaines de différentes couleurs. Ce phénomène est dû au fait que les grains du film de Cu aient des textures différentes (des orientations cristallines différentes), et que chaque texture a une vitesse d'oxydation particulière. Ce phénomène n'est pas observé sur les feuilles de Cu, car, les grains dans les feuilles de Cu présentent une texture (100).

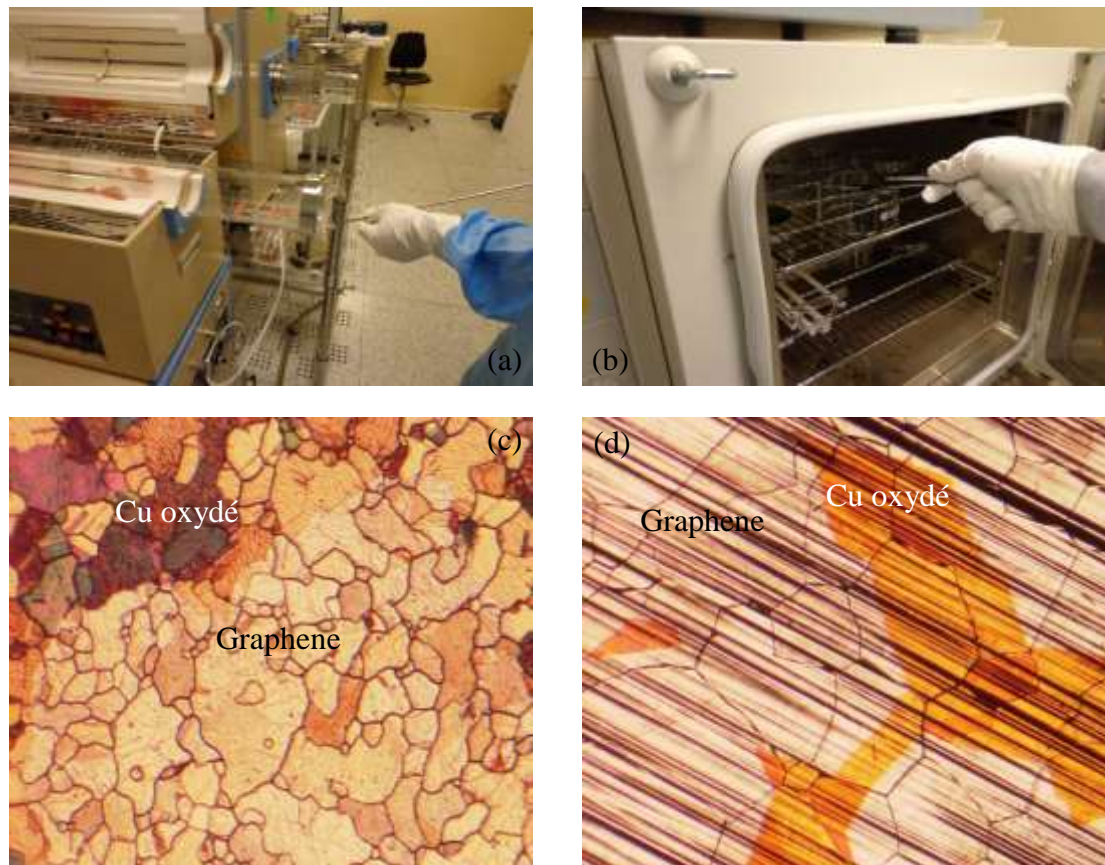


Figure 3.9. Caractérisations optiques du graphène sur Cu. (a) retrait des échantillons du four de dépôt et (b) oxydation du Cu. Images optiques de $100\ \mu\text{m}^2$ de la surface des (c) film et (d) feuille de Cu après oxydation.

II.1.3. Caractérisation au microscope électronique

Afin de pouvoir capturer des images illustrant la forme des domaines de graphène, nous avons réalisé des caractérisations MEB sur les échantillons de graphène avant le transfert.

La figure 3.10 montre des images MEB prises de façon à distinguer les domaines de graphène du substrat de Cu.

Sur les figures 3.10(a)–(b), les domaines de graphène sur film de Cu montrent une densité importante de joint de grains et une taille de grain moyenne d'environ $40\ \mu\text{m}$. Sur la figure 3.10(b), on remarque, des zones de couleurs foncées au niveau des joints de grains, ceci est probablement dû à une accumulation de couche de graphène dans les joints de grain.

Sur les figures 3.10(c)–(d), les domaines de graphène sur les feuilles de Cu sont beaucoup plus larges en les comparant aux films de Cu. La taille des grains de graphène est comprise entre $300\ \mu\text{m}$ et $600\ \mu\text{m}$, et pouvant cependant atteindre plusieurs millimètres. En outre, Nous

observons que les grains de Cu sont plus larges, conduisant à, une faible densité de joint de grain dans le graphène.

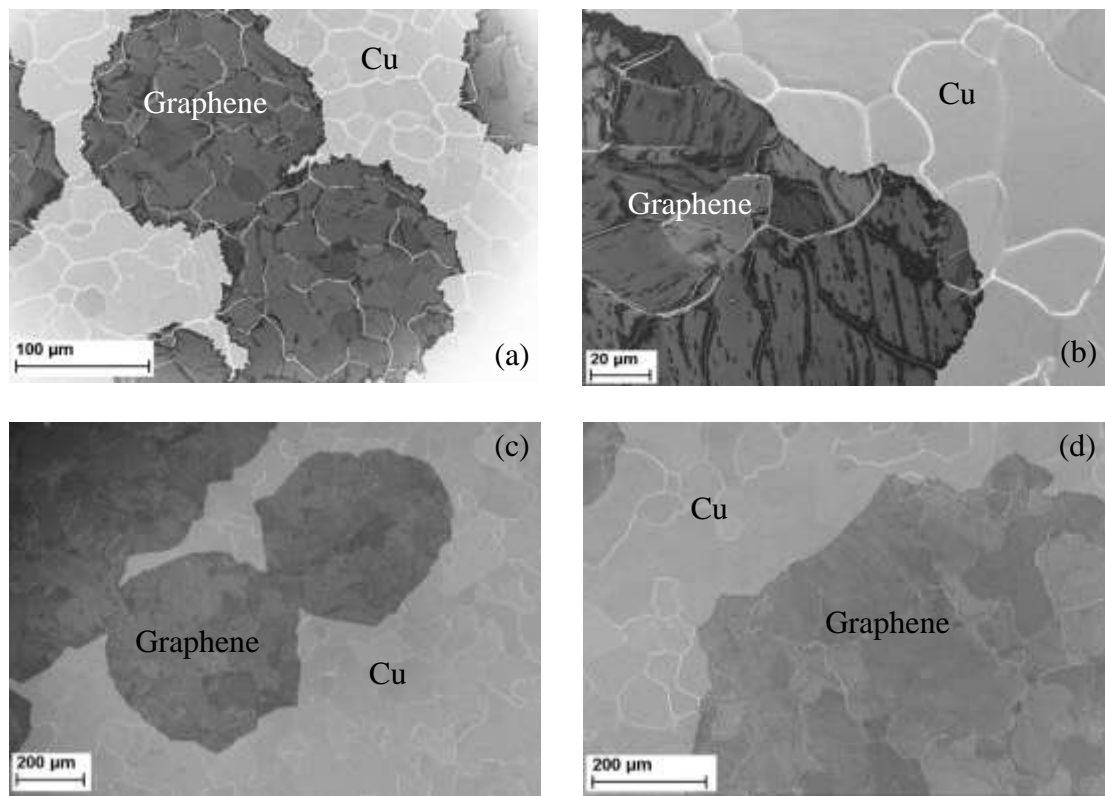


Figure 3.10. Caractérisation MEB des domaines de graphène sur (a)–(b) films et (c)–(d) feuilles de Cu.

II.2. Transfert du graphène sur substrat SiO₂/Si

L'une des parties les plus difficiles dans le processus de fabrication des rubans de graphène est le transfert de graphène sur son substrat final. Dans cette partie, nous décrivons la technique de transfert humide à médiation par PMMA du graphène synthétisé sur une feuille de Cu. Les expériences réalisées pour développer une technique de transfert de graphène fiable et reproductible sont résumées.

On dépose une résine pour protéger les domaines de graphène, un passage de l'échantillon au spin coating permet d'avoir un étalement uniforme de la résine (Figure 3.11(a)). Après, on réalise une gravure plasma de l'autre côté de l'échantillon pour éliminer le graphène résiduel (Figure 3.11(b)).

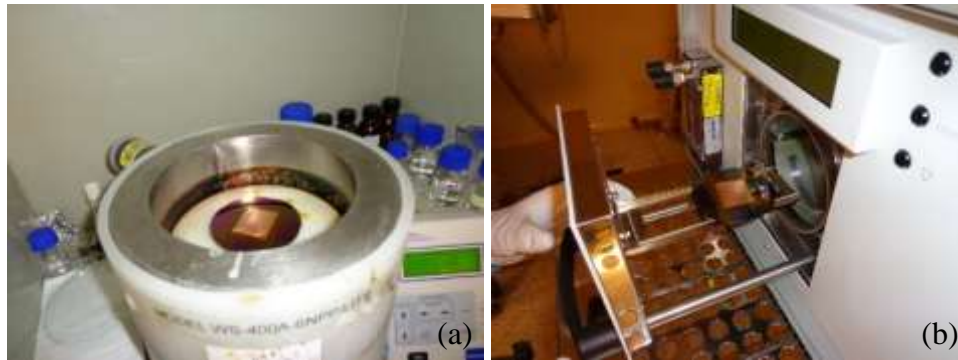


Figure 3.11. Images illustrant les étapes du (a) spin coating et (b) la gravure dans un four à plasma.

L'étape suivante consiste à dissoudre le Cu qui supporte le graphène avec du chlorure de Fer dans un verre de montre. Au fur et à mesure que le Cu se dissout, on commence à apercevoir la feuille de graphène quasi transparente à la surface de la solution. Une fois le substrat de Cu est totalement dissous, on réalise trois bains de la feuille de graphène dans un cristallisateur. Au bout de cette procédure, le graphène est prêt à être transféré. Ces étapes sont résumées en images sur la figure 3.12.

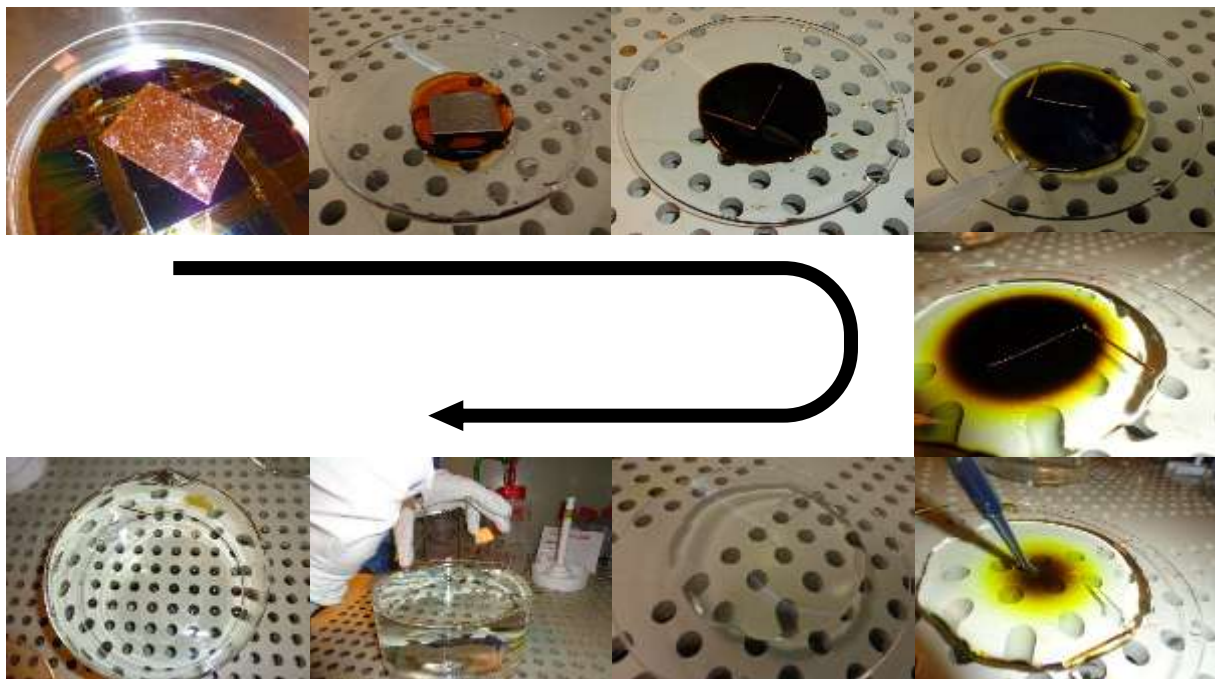


Figure 3.12. Etapes de dissolution du Cu dans du chlorure de Fer jusqu'au bain final de la feuille de graphène.

Durant les expériences précédentes, pendant le transfert du film de graphène ; libéré sur le substrat final SiO_2/Si ; également appelée pêche, nous avons remarqué que certaines parties du

film adhéraient directement sur la plaquette tandis qu'une certaine quantité d'eau était piégée au-dessous d'autres parties du film de graphène. Cela a créé des contraintes supplémentaires dans le graphène et a probablement eu un effet négatif sur sa qualité. Comme, il n'était évidemment pas possible de se débarrasser de l'eau pendant le transfert ; nous avons procédé avant le transfert à un traitement de la surface de la tranche SiO_2/Si qui supportera le graphène dans un cristalliseur, pendant 10 min avec de l'acide sulfurique et du peroxyde d'oxygène pour la rendre plus hydrophile. Cette étape est résumée en images sur la figure 3.13.

A ce stade, nous pouvons transférer le graphène par la technique de pêche du graphène, en plongeant la tranche de SiO_2/Si dans le cristalliseur contenant le graphène, on veille à positionner la feuille de graphène à sa place, enfin, on retire le tout du cristalliseur.

Comme on pouvait s'y attendre, le film d'eau uniforme créé sur la surface de la tranche a permis de réduire la contrainte sous le graphène et d'éviter les gouttelettes d'eau confinées isolées entre le graphène et le substrat. Cependant, la pêche du film était plus difficile parce qu'il glissait plus facilement sur le substrat.

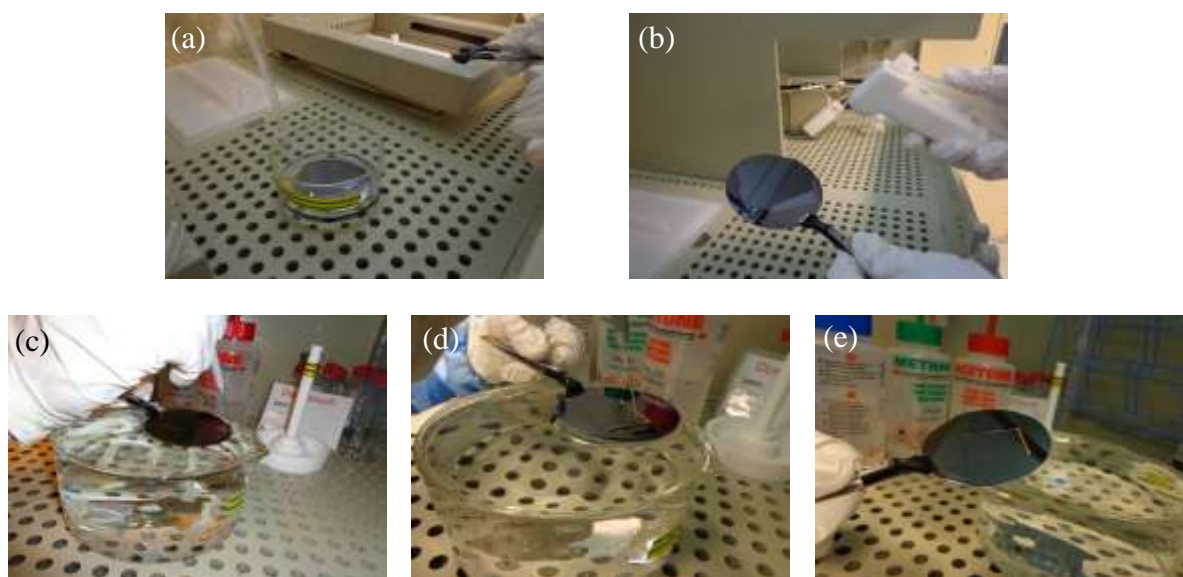


Figure 3.13. Images illustrant : (a) le traitement d'une tranche de SiO_2/Si dans un bain l'acide sulfurique et au peroxyde d'oxygène puis (b) le rinçage. (c)–(d) Transfer du graphène sur le substrat SiO_2/Si .

Les étapes précédentes sont suivies par un passage des échantillons au four pendant quelque minutes à 150°C , puis, un dernier traitement au PMMA pour ramollir le PMMA précédemment déposé sur le graphène avant la gravure plasma, suivi d'un nettoyage à l'acétone, au méthanol et à l'isopropanol pour enlever les derniers résidus. La figure 3.14 résume en image ces étapes.

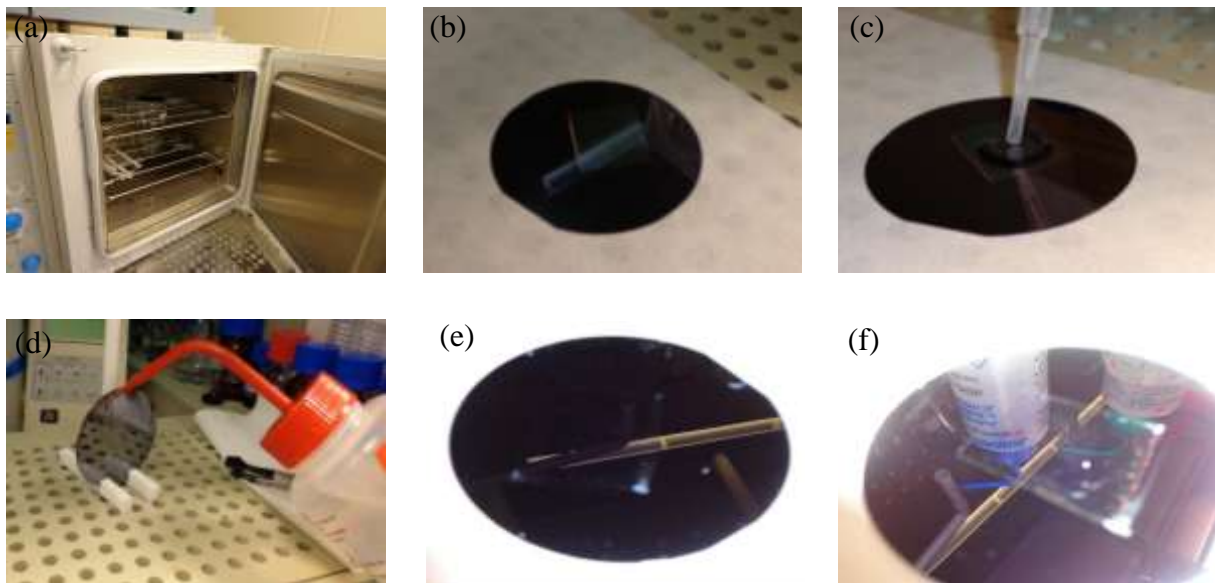


Figure 3.14. (a) passage au four de quelques minutes à 150°C et (b) le résultat. (c) Traitement au PMMA, (d) nettoyage à l'acétone, méthanol et l'isopropanol. (e)–(f) Résultat final.

A ce stade, il est nécessaire de s'assurer qu'il s'agit de graphène monocouche, et surtout de graphène de bonne qualité. Pour ce faire, une série de caractérisations au microscope optique et au Raman est réalisée.

II.3. Caractérisation Raman des domaines de graphène

La figure 3.15 montre des images optiques du graphène sur du SiO₂ de 90 nm d'épaisseur. Une telle épaisseur a été choisie parce que, une précédente étude a démontré que des épaisseurs d'environ 90 nm et 300 nm sont les plus appropriées pour la visibilité optique du graphène [207]. Cependant, nous pouvons distinguer sur les images les domaines de graphène monocouches et multicouches.

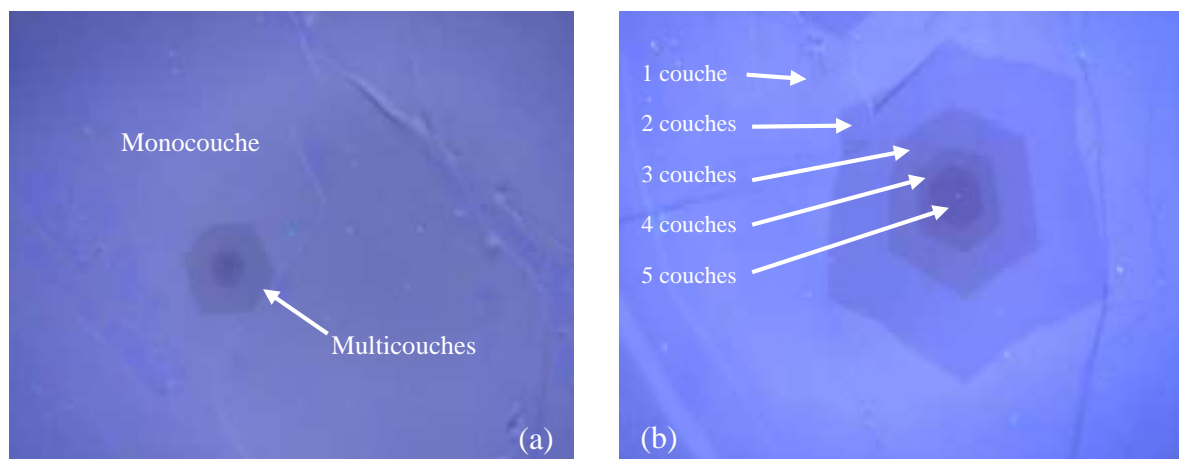


Figure 3.15. Caractérisation optique du graphène transféré sur SiO₂/Si.

On observe sur la figure 3.15(b) plusieurs couches qui se superposent, néanmoins, ce qui attire notre attention est la morphologie de ces couches. En effet, ces couches montrent étrangement une structure en forme hexagonale superposée. Ce phénomène est expliqué par le fait que les bords de ces domaines multicouches sont de forme ZIGZAG. Lors de la croissance des bords des domaines de graphène, les arrangements d'atomes de carbone des bords ayant un alignement en ZIGZAG sont plus solides que les arrangements en forme ARMCHAIR, ce qui produit des domaines en forme d'hexagone.

II.3.1. Graphene monocouche

La spectroscopie Raman est une technique qui s'est révélée très bien adaptée pour la caractérisation des matériaux à base de carbone. En effet, Les travaux de Ferrari et al [208]–[209] et B. Tang et al [210] ont établi que, la spectroscopie Raman est très sensible aux liaisons covalentes d'atomes de carbones. Les liaisons carbone-carbone qui composent le graphène répondent parfaitement à ce critère et, par conséquent, la spectroscopie Raman peut fournir une mine d'informations sur leur structure.

Le graphène étant la brique élémentaire de toute la famille de matériaux carbonés : fullerènes, nanotube et graphite. Les spectres Raman de ces éléments présentent des similitudes. En particulier, les spectres Raman du graphène monocouche et multicouches jusqu'au graphite possèdent certains pics communs remarquables tel que le pic G qui est l'identifiant de l'espèce chimique (carbone) et le pic 2D (appelé également G'). La figure 1.8 montre l'allure typique d'un de ces spectres avec la dénomination des principaux pics.

La figure 3.16 illustre le spectre Raman collecté sur la zone monocouche de l'échantillon présenté sur la figure 3.15. Nous observons essentiellement deux réponses spectrales dans un intervalle de $1000-3000\text{ cm}^{-1}$, le pic G à $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ et le pic 2D à $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ d'intensité plus importante.

D'après Ferrari et al [209], en raison du fait que le pic 2D provient d'un processus d'émission satisfait par deux phonons avec des vecteurs d'onde opposés, aucun défaut n'est nécessaire pour son activation et il est donc toujours présent.

La figure 3.16 montre l'allure typique par approximation Lorentzienne d'un spectre de graphène idéale.

L'identification du graphène monocouche se fait exclusivement via le pic 2D, en fonction du nombre des raies qui compose le pic et de son intensité par rapport au pic G. En se référant à l'allure de l'approximation, celle-ci correspond parfaitement au spectre mesuré.

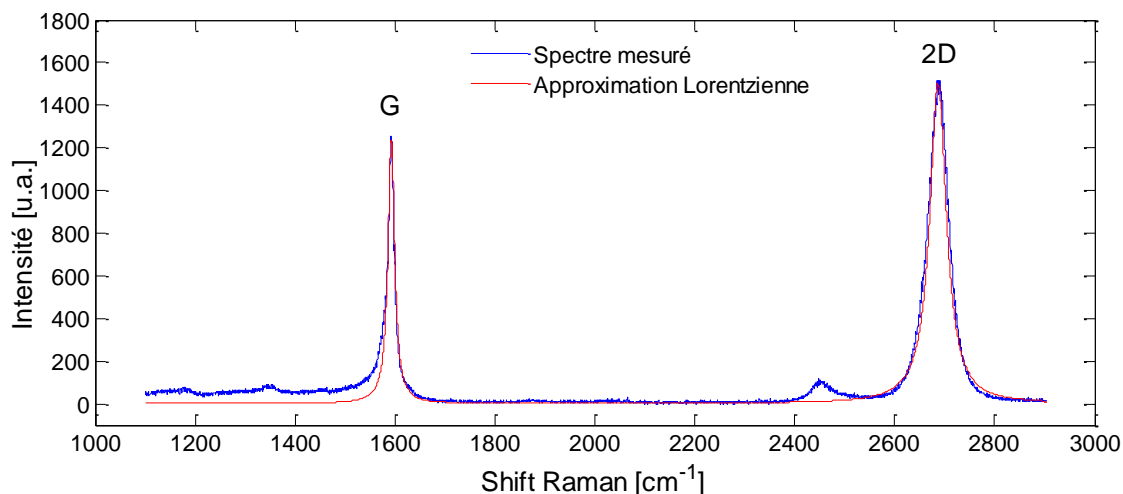


Figure 3.16. Spectre Raman des domaines de graphene monocouche.

II.3.2. Graphene multicouches

On a procédé à la caractérisation Raman des domaines de graphene multicouches illustrés sur la figure 3.15. Les mesures collectées sont tracées sur la figure 3.17.

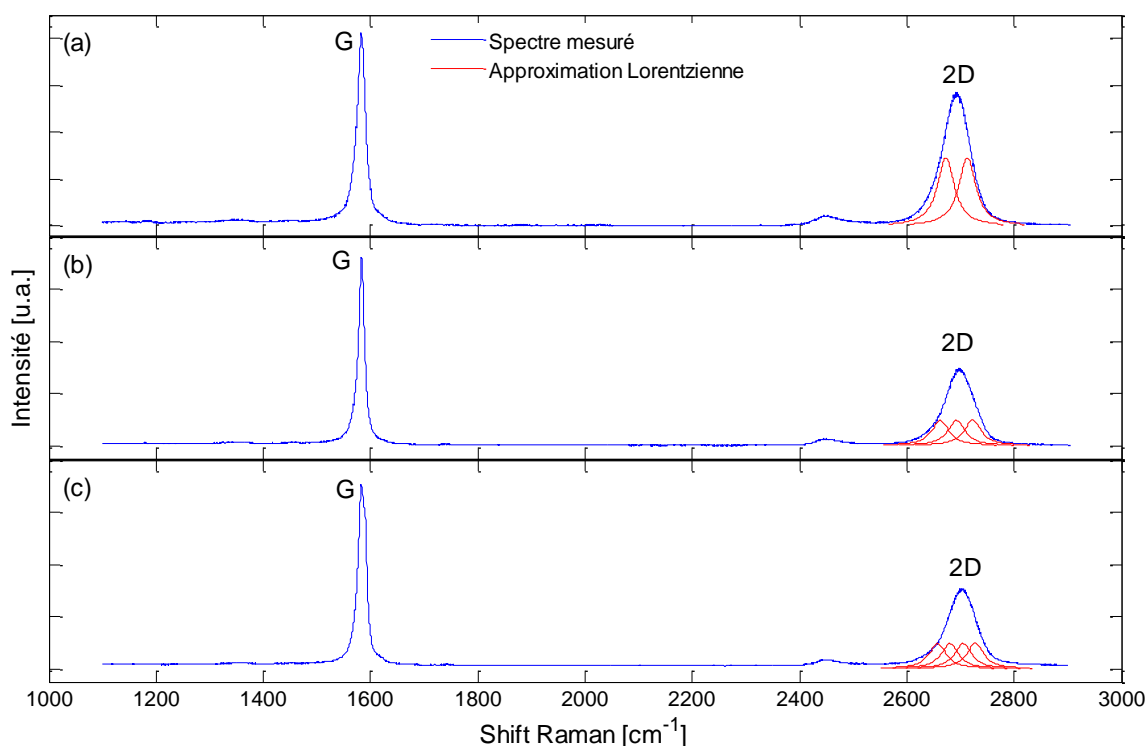


Figure 3.17. Spectres Raman des domaines de graphene de (a) 2 couches, (b) 3 couches et (c) 4 couches.

Les spectres de la figure 3.17 montrent que la bande 2D présente à la fois une intensité plus faible et une largeur plus importante, au fur et à mesure que le nombre de couche augmente.

Pour ces spectre, il n'a pas été possible de faire l'approximation des bandes 2D par une seule raie Lorentzienne.

Cependant, la déconvolution des spectres mesurés montre une approximation en plusieurs Lorentziennes qui correspondent en fait au nombre de couches de graphène sur lesquelles la mesure a été réalisée.

Sur la figure 3.18, nous présentons une comparaison entre des spectres Raman du graphène de haute qualité (idéale) en fonction du nombre de couche.

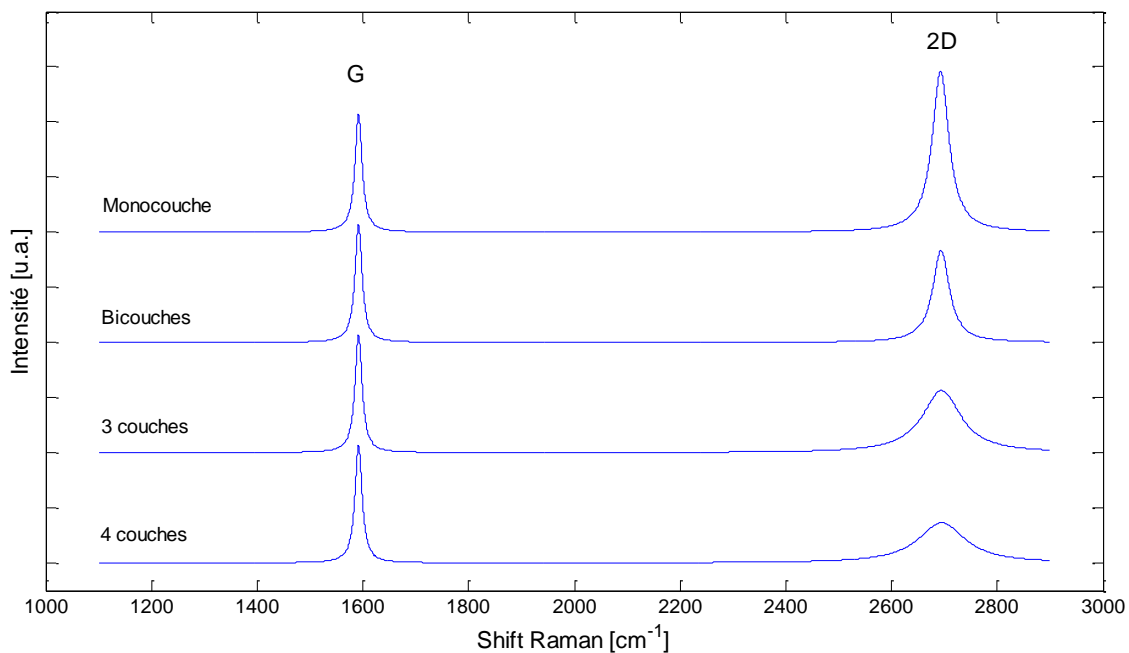


Figure 3.18. Spectres Raman du graphène de haute qualité en fonction du nombre de couches.

On observe une tendance assez intéressante du pic 2D par rapport au pic G. En effet, au fur et à mesure que le nombre de couche augmente, le pic 2D est fortement influencé en termes d'intensité et de largeur. Pour des structures à nombre de couches supérieures, le graphène perd ses propriétés électroniques et devient du graphite en volume.

III. Fabrication des rubans de graphène

III.1. Réalisation du masque

Dans cette partie, nous décrivons la conception des masques optiques utilisés pour la fabrication des rubans de graphène. Le dispositif de base a été dessiné par le logiciel CADENCE, le dessin a été ensuite dupliqué plusieurs centaines de fois sur une grille (matrice cadence) de 0,6 mm × 0,6 mm. Cette grille est à son tour répétée plusieurs fois sur le masque final de telle façon à

avoir à la fin du processus de fabrication plusieurs tranches de $0,6 \text{ mm}^2$ contenant les mêmes dispositifs. La structure du dispositif est illustrée sur la figure 3.19.

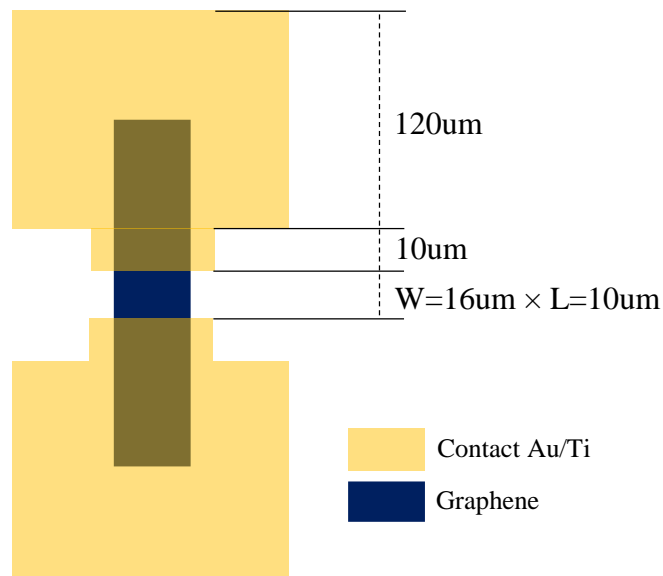


Figure 3.19. Illustration schématique d'un ruban de graphene tel que dessiné sur le masque.

III.2. Etapes du procédé de fabrication

Dans cette section, nous présentons les étapes successives réalisées en salle blanche pour fabriquer les rubans de graphène sur un substrat SiO_2/Si . Les particularités du processus sont mises en évidence et les principales observations sont données. Les principales étapes du procédé de fabrication sont illustrées sur la figure 3.20.

A partir d'un substrat de silicium, un oxyde thermique (SiO_2) a d'abord été développé sur le dessus de la tranche de silicium. Les marques d'alignement globales ont ensuite été gravées dans l'oxyde. Après cela, une monocouche de graphène a été transférée sur l'oxyde thermique. Les rubans de graphène ont ensuite été gravés et des contacts de 10 nm de Ti et de 90 nm d'Au ont été déposés par évaporation thermique dans un four de métallisation. Les étapes mentionnées ci-dessus sont décrites plus en détail dans les parties suivantes.

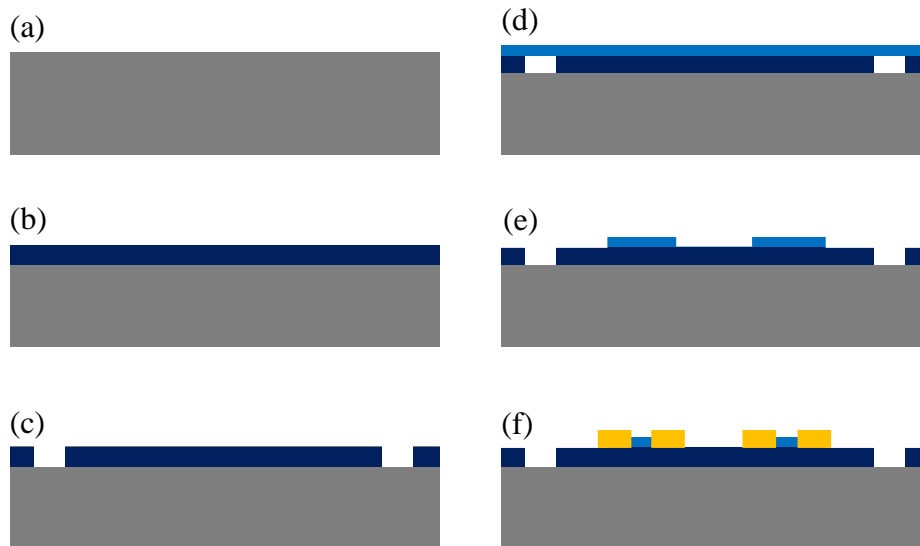


Figure 3.20. Résumé des étapes de fabrication des rubans de graphène. (a) A partir d'une simple plaquette de silicium, (b) on fait croître un oxyde thermique sur le dessus de la tranche. (c) Gravure des marques d'alignement. (d) Transfert du graphène. (e) Gravure des rubans de graphène. (f) Dépôt des contacts métalliques.

III.2.1. Nettoyage standard

Avant de commencer le procédé, il est nécessaire de se débarrasser des impuretés et de l'oxyde natif inévitablement présent sur le substrat de silicium. Par conséquent, un nettoyage standard a dû être fait. Il se déroule en plusieurs étapes :

1. Plonger la tranche de silicium pendant dix minutes dans un bain de piranha, c'est-à-dire un mélange de deux septièmes de peroxyde d'oxygène (H_2O_2 : 31%) et cinq septièmes de solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 : 96%) afin d'éliminer les résidus organiques sur le silicium.
2. Rincer le silicium dans un bain d'eau dé-ionisée ²² pendant dix minutes, en même temps, on verse de l'eau dans le bain en continu.
3. Plonger la tranche de silicium dans un bain d'acide fluorhydrique (HF à 0,02%) pendant 15 secondes afin d'éliminer l'oxyde natif sur le silicium.
4. Rincer la tranche de silicium dans un bain d'eau dé-ionisée, finalement, on sèche la tranche à l'aide d'un séchoir.

La tranche propre est maintenant prête pour l'oxydation thermique.

²² dé-ionisée ou déminéralisée

III.2.2.Oxydation thermique

Une couche isolante est nécessaire sur le dessus des tranches de Si pour isoler le substrat de Si conducteur des dispositifs fabriqués. Une oxydation humide ; c'est-à-dire en présence de H₂O pendant le processus d'oxydation ; a été réalisée dans un four KOYO à 1000 °C. Le temps d'oxydation est de 11 minutes pour une épaisseur d'oxyde de 90 nm. Cela dit, une épaisseur d'oxyde de 90 nm est suffisante pour une bonne isolation.



Figure 3.21. Image d'un Four KOYO en salle blanche.

Bien évidemment, sur le plan expérimental, l'oxyde va se former de chaque côté de la tranche. Il est donc nécessaire de retirer la couche d'oxyde inférieure pour pouvoir appliquer une tension de grille arrière aux dispositifs. Pour ce faire, on a réalisé une gravure de l'oxyde arrière avec du BHF²³ (HF moins réactif) pendant 3 min. Le BHF au lieu du HF parce que sa vitesse de gravure est plus faible, ce qui a pour résultat un meilleur contrôle du procédé. On peut vérifier que le silicium est atteint car la couleur de l'oxyde (violet) est différente de celle du silicium (gris).

Après cette étape, un autre nettoyage dans un bain de piranha a été réalisé pour enlever les dernières impuretés.

²³ BHF : Buffered Hydrofluoric Acid

III.2.3. Définition des repères d'alignement

Pour pouvoir aligner les masques utilisés pour la définition des rubans graphène et des contacts métalliques, il a fallu définir quelques repères (marques) d'alignement sur les tranches. Les différentes marques d'alignement utilisées pour ce processus sont illustrées à la figure 3.22. Les premières marques d'alignement sont gravées dans le SiO_2 , ils sont ensuite utilisées comme référence pour l'alignement x et y pendant les deux lithographies optiques qu'on va réaliser.

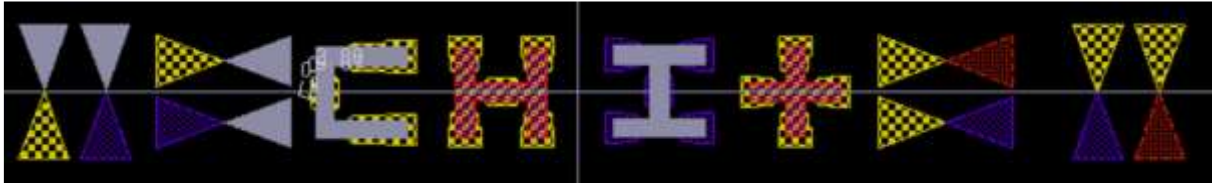


Figure 3.22. Image de l'éditeur de plan Cadence des repères d'alignement utilisés pour la fabrication des rubans de graphène. Les marques en noir et jaune sont celles gravées dans le SiO_2 , les marques en rouge sont définies dans le graphène et les marques en gris et en bleu sont définies pour les contacts métalliques.

Du fait des petites dimensions des rubans de graphène, même de faibles erreurs d'alignement pourraient avoir des conséquences dramatiques, ce qui rend ces étapes d'alignement aussi importantes que délicates. Les différentes étapes pour la définition de ces marques sont résumées ci-après.

- Revêtement de l'oxyde par la centrifugation (Figure 3.23(a)) pour un spin coating d'une résine photosensible.
- Exposition aux rayons UV à travers le masque.
- Développement du motif puis nettoyage avec de l'eau de-ionisée.
- Gravure dans le SiO_2 .
- Suppression de la résine avec le piranha.

Les marques d'alignement correspondent, en fait, à trois lignes de repères d'alignement définis sur toute la tranche.

III.2.3.1. Lithographie

Pour définir le modèle, une lithographie positive (Figure 3.23(b)) a été réalisée en utilisant une résine photosensible positive ²⁴ AZ6612.

²⁴ La résine photosensible positive perd sa résistance lorsqu'elle est exposée à une intense lumière, appelée également photoresist (photosensitive resist).

Quelques heures avant la lithographie, la tranche a été placée dans un four à dégazage à 120 °C, dans le but d'éliminer complètement l'humidité. Cela permet d'obtenir une lithographie aussi précise que possible. Ensuite, la résine a été déposée sur la tranche par spin coating à 4000 tr/min pour obtenir une épaisseur d'environ 1,2 µm.

On a ensuite cuit à 110 °C la tranche pendant 90s. Puis, la résine a été exposée à la lumière UV à travers le masque avec le motif des repères d'alignement. La puissance de l'illumination est de 220W et sa durée 3.2s, équivalente à une exposition de 32mJ/cm². Comme les zones d'une résine photosensible positive exposée à la lumière UV deviennent solubles dans un révélateur, le masque était entièrement opaque²⁵ à l'exception des marques d'alignement. Après le développement avec un révélateur (AZ-726MIF) pendant 90s et le rinçage de la tranche avec de l'eau dé-ionisée, un autre recuit à 130 °C pendant 90s est réalisé aussi, les zones correspondantes aux repères d'alignement sont bien définies. En d'autres termes, la résine est supprimée là où les marques d'alignement devaient être gravées.

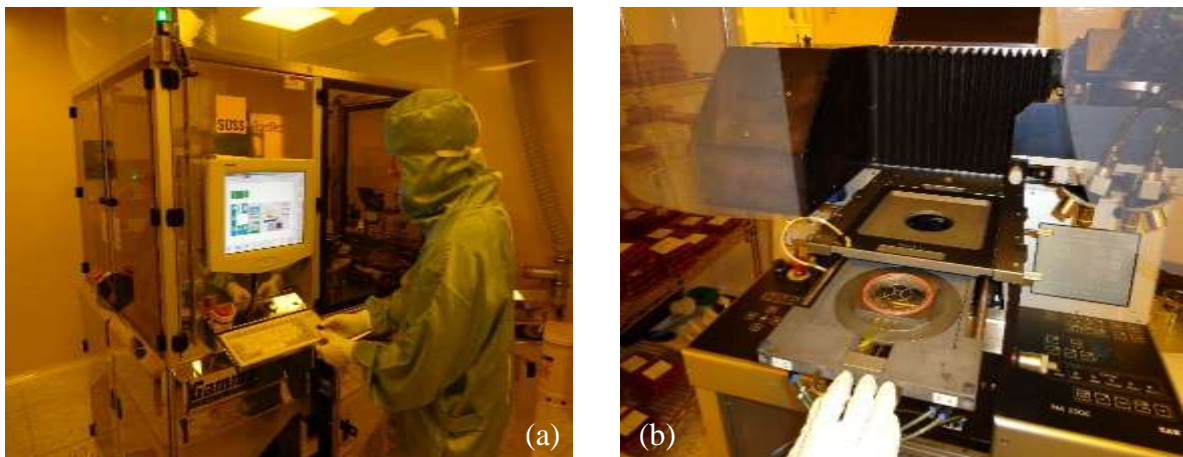


Figure 3.23. Images des équipements en salle blanche : (a) la centrifugeuse et (b) l'équipement de lithographie optique. Les deux équipements sont placés dans une salle éclairée par de la lumière jaune.

III.2.3.2. Gravure de l'oxyde

Les marques d'alignement ont ensuite été définies sur la tranche en utilisant une gravure ionique réactive anisotrope (RIE²⁶) avec du CHF₃ et de O₂ pour éliminer complètement le SiO₂ dans les zones non protégées par la résine. L'équipement en salle blanche permettant ce type de gravure est le RIE Oxford, une image de cet équipement est illustrée sur la figure 3.24. La réaction a

²⁵ Qui ne laisse pas passer la lumière

²⁶ anisotropic reactive ion etching

été réalisée en présence du H_2 et de l'Ar. Les paramètres du procédé sont les suivants : CHF_3 (40 sccm), O_2 (5 sccm), Ar/ H_2 (10 sccm), la pression est de 20 mTorr, puissance RF appliquée est de 60W, une polarisation de 392 V et une vitesse de gravure de 24.4 nm/min. Avec cette vitesse de gravure, le temps nécessaire pour graver 90 nm de SiO_2 est de 3min40s.

Il n'y a pas d'observation particulière, si ce n'est que le silicium en dessous a été un peu gravé aussi. Finalement, la résine a été enlevée en utilisant un nettoyage au piranha standard.



Figure 3.24. Equipement de gravure : RIE Oxford.

III.2.4. Transfert du graphène

L'étape suivante consiste à transférer une couche de graphène sur la tranche de silicium oxydée. C'est l'une des étapes les plus délicates du processus. Les expériences et les caractérisations du graphène transféré sont détaillées dans la partie 2 de ce chapitre.

III.2.5. Définition des rubans de graphène

Le graphène a été gravé à son tour avant le dépôt des contacts métallique et la définition des dispositifs. Une lithographie a d'abord été réalisée pour protéger les zones de graphène qui n'avaient pas à être gravées, c'est-à-dire les rubans, et un plasma d' O_2 a ensuite été utilisé pour graver le reste du graphène. Cela dit, un essai a été réalisé sur une tranche sans graphène pour s'assurer que le processus fonctionnait correctement avant de l'appliquer sur la tranche contenant du graphène.

III.2.5.1. Lithographie

La lithographie effectuée pour cette étape est positive et similaire à celle déjà décrite, à l'exception du masque utilisé, sur lequel les zones opaques correspondent aux rubans de graphène. De plus, pour éviter que le graphène ne soit contaminé par la résine, une couche de PMMA de 300 nm d'épaisseur a été déposée avant la lithographie. Les structures en jaune et les structures en rouge sur la figure 3.22, qui sont visibles sur le masque, ont été alignées aussi précisément que possible à l'aide d'un microscope. Un désalignement de 2 à 4 μm était inévitable. Ce n'est pas un problème car une plus grande tolérance au désalignement a été incluse lors de la conception des masques. Cependant, plusieurs couleurs (rose et vert) peuvent être observées dans les zones où la résine a été développée parce que son uniformité n'est pas parfaite.

III.2.5.2. Gravure du graphène

Une fois le motif défini, la couche de PMMA et le graphène en dessous du motif ont été gravées en utilisant un plasma inductif à l' O_2 (ICP²⁷). Le plasma d'oxygène est créé en exposant l'oxygène gazeux à basse pression à des ondes radio à forte puissance, ce qui l'ionise. L'oxygène entre en collision avec la résine photosensible, cette interaction produit des cendres qui sont évacués avec une pompe à vide. La gravure au plasma a été réalisée en salle blanche par le RIE Oxford dont une image est illustrée sur la figure 3.24.

Les paramètres du processus sont décrits comme suit : Le temps de la gravure est de 8 min, 50 sccm d' O_2 , la pression est de 20 mTorr, la puissance RF appliquée est de 30 W, une température de 6 °C et la polarisation DC appliquée est de 99 V, telle que :

- ICP: la puissance du plasma est utilisée pour produire les ions, ce qui donne un minimum de contrôle de la densité ionique.
- La puissance RF: la puissance RF est appliquée à l'électrode de substrat pour contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat.
- Polarisation DC: la tension de polarisation continue à l'électrode inférieure est utilisée pour surveiller l'énergie ionique.

Les puissances ICP et RF sont maintenues volontairement faibles pour que la résine ne soit pas brûlée trop rapidement. Des essais antérieurs de gravure au PMMA qui ont été réalisés avec ces paramètres indiquaient une vitesse de gravure d'environ 50 nm/min pour le PMMA (estimée

²⁷ ICP : inductive coupled plasma

par ellipsométrie). Quelques secondes suffisent généralement pour graver la couche de graphène. De plus, il est probable que le PMMA et la résine se mélangent à leur interface pour former une mince couche intermédiaire qui doit être gravée. Nous avons ainsi choisi un temps total de gravure de 8 minutes pour éliminer la couche intermédiaire et la couche PMMA d'épaisseur 300 nm.

Après cette étape, les résines sont éliminées dans un bain d'acétone. Toutefois, comme l'AZ6612 pourrait contaminer fortement le graphène si elle n'est pas éliminée correctement, une option plus sûre a été préférée, la tranche a été à nouveau exposée à travers un masque transparent pour rendre la résine photosensible restante soluble dans un révélateur. De cette manière, la plus grande partie de la résine pourrait être enlevée. Finalement, le PMMA restant a été dissous dans un bain d'acétone pendant 20 minutes, puis 10 minutes dans un bain de méthanol et 10 minutes dans un bain d'eau.

III.2.6. Définition des contacts métalliques avec la technique du lift-off

A ce stade, les rubans de graphène définis, la métallisation peut être faite sur la tranche. Les contacts sont définis à l'aide de la technique de lift-off ou décollage. Cette technique implique une lithographie optique, un dépôt du métal par évaporation thermique sur toute la tranche et la dissolution de la couche de résine sacrificielle pour enlever le métal du reste des zones couverte.

III.2.6.1. Lithographie

Pour définir le modèle des contacts, une lithographie négative a été effectuée. Pour cela, la résine AZ-5214 a été utilisée. Il s'agit en fait d'une résine photosensible positive, mais elle permet de définir le modèle inverse d'un masque. Pour cette lithographie, il n'a pas été possible de protéger le graphène avec du PMMA car des contacts doivent être déposés sur le SiO₂ et le graphène.

Après séchage de la tranche dans un four à 120°C pendant quelques heures. La résine photosensible a été déposée directement par spin coating à une vitesse de 4000 tr/min pour obtenir une épaisseur d'environ 1.4 µm. Comme l'épaisseur du contact était de 100 nm, elle était suffisante pour permettre un lift-off facile. La résine a ensuite été précurée à 110 °C pendant 90s. Ensuite, la tranche a été exposée à une lumière UV d'une puissance de 220W pendant 2 secondes à travers un masque avec un profil opaque des contacts. Une procédure d'alignement a été nécessaire à nouveau. La tranche a ensuite été cuite à nouveau à 120 °C pendant 90s. L'éclairement et le réchauffage rendent les zones exposées de la résine presque insoluble. Une

exposition UV supplémentaire avec un masque entièrement transparent a été réalisée pendant 6s, pour rendre le reste de la résine soluble, et le développement a été réalisé pendant 90s avec le révélateur AZ-726MIF. Finalement, les plaquettes ont été nettoyées avec de l'eau déminéralisée (mais pas encore cuite comme pour une lithographie positive), et le motif inverse du masque, c'est-à-dire le motif positif des contacts a été bien développé.

III.2.6.2. Métallisation

La métallisation des contacts a été réalisée par évaporation par faisceau électronique des métaux dans une chambre VACOTEC. Une image de cet équipement est illustrée sur la figure 3.25. Le principe de cette opération est de focaliser un canon à faisceau électronique à haute intensité sur le métal pour le chauffer et le faire évaporer sur la tranche. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir une épaisseur de métal très uniforme sur toute la tranche ; 10 nm de Titane (Ti pour l'adhérence des contacts avec le SiO_2) et 90 nm d'Or (Au) ont été déposés. Le contact bicouche Ti/Au a été choisie parce qu'elle est la plus couramment utilisée comme électrode.



Figure 3.25. Image du métalliseur VACOTEC.

III.2.6.3. Lift-off

Pour terminer le processus, il a fallu se débarrasser des couches superposées de métal et ne garder que les contacts déposés sur la tranche. C'était l'étape réelle de "lift-off", pour laquelle la tranche a été immergée dans un bain d'acétone pour éliminer la résine. Après 3 heures dans

un bain d'acétone, la majeure partie du métal restait encore sur la tranche. Il était donc nécessaire de produire quelques mouvements dans le fluide avec une seringue pour faciliter le décollage. Quand tout le métal semblait être enlevé. La tranche a été ensuite nettoyée avec du méthanol et de l'eau dé-ionisée.

A l'issue de toutes ces étapes, nos dispositifs sont enfin prêts à être mesurés et caractérisés. Ceci fera l'objet du chapitre 4.

IV. Conclusion

Ce chapitre s'intéresse aux différentes étapes menant à la fabrication des transistors à base de rubans de graphène. En effet, nous avons présenté dans un premier temps la technique du dépôt chimique en phase vapeur (utilisée dans ce travail) du graphène sur un substrat métallique. Il s'avère que le dépôt du graphène sur un substrat métallique est soumis à l'influence de nombreux paramètres expérimentaux tels que : les paramètres cinétiques, thermodynamiques, morphologiques et cristallographiques.

La fabrication avec succès des transistors à base de rubans de graphène a nécessité plusieurs étapes expérimentales pouvant être résumées en deux grandes parties, à savoir, une première partie concernant la synthèse du graphène et son transfert sur un substrat SiO_2 , et une seconde partie concernant l'ensemble des étapes d'ingénierie pour la fabrication des dispositifs.

En premier lieu, nous avons exposé la synthèse du graphène par APCVD sur Cu et son transfert sur un substrat SiO_2 pour le faire fonctionnaliser. Les caractérisations optiques et MEB du graphène synthétisé et transféré ont révélé la structure des domaines de graphène et leurs dimensions. Les caractérisations Raman ont apporté plus d'informations sur le graphène en termes de qualité et de nature.

En second lieu, les étapes expérimentales de la fabrication du dispositif final sont présentées, à savoir : les lithographies optiques, les gravures plasma et la métallisation par évaporation thermique.

Il s'avère qu'un choix rigoureux des différents paramètres expérimentaux est primordial pour l'aboutissement d'un processus de fabrication respectant les critères visés.

CHAPITRE 4

Etude des comportements du transport électronique dans un système nanocristallin 2D : Transistors à base de rubans de graphène.

Depuis l'isolation effective d'une feuille de carbone bidimensionnelle en 2004 [9], la découverte du graphène a généré d'intenses recherches fondamentales et appliquées dans ce nouveau système électronique à base de carbone bidimensionnel. L'intérêt scientifique et technologique pour le graphène a été en grande partie guidé par ses propriétés physiques, qui font de ce matériau la structure physique la plus fine qui soit, avec des applications potentielles dans l'électronique [211]–[214]. D'un point de vue électronique, le graphène est un matériau prometteur pour des échelles de plus en plus réduites, il a été suggéré comme matériau de canal pour la prochaine génération de transistors à effet de champ (FET) [94].

Les propriétés physiques du graphène sont les plus explorées pour de nouvelles perspectives scientifiques fondamentales [215]. Pour les structures à base de rubans de graphène, la densité de porteurs à l'intérieur de la structure peut jouer un rôle crucial pour les propriétés de transport, il est donc intéressant de les caractériser afin d'apporter au mieux des données expérimentales pouvant servir à améliorer les étapes de fabrication. La spectroscopie Raman peut apporter des informations sur la densité de porteurs sur une grande surface [208]–[209] [216]–[218]. Cette technique de caractérisation non destructive, peut également être utilisée comme support afin de mettre en évidence l'influence de la densité de porteurs localisée sur le transport de porteurs de charge.

Le comportement électrique non linéaire a été déjà rapporté pour des rubans de graphène monocouches à température cryogénique critique [219]. Le comportement électrique non linéaire à la température cryogénique dans les courbes $I_{ds}-V_{ds}$, a été attribué à la présence d'une énergie de gap dans la monocouche de graphène, agissant comme une barrière de potentiel pour les porteurs. D'un autre côté, Y. Jun Shin et al [220] ont rapporté que les comportements électriques non linéaires dans les rubans de graphène sont dus au dopage. Cette conclusion a été rapportée après avoir effectué des mesures en deux étapes : les premières mesures étaient non linéaires, après un traitement thermique en soumettant les dispositifs à un fort courant, les

courbes avaient une forme linéaire, ce changement de comportement électrique a été attribué à la désorption¹ de dopants.

Pour les dispositifs à base de ruban graphène, de nombreux travaux de recherches ont étudié le comportement électrique du contact métal/graphène [215] [221]–[223] en raison de son importance pour les applications FET. Néanmoins, des études expérimentales ont rapporté que, pour du graphène monocouche dopé jusqu'à 10^{13}cm^{-2} , le contact métal-graphène produit un comportement ohmique [222]–[223]. De plus, en termes de théorie et modélisation des dispositifs à base de graphène [224]–[226], il est primordiale d'avoir des contacts métal/graphène ohmiques, afin d'étudier au mieux la fonction électronique que peut produire le graphène comme matériau actif dans les dispositifs à effet de champs.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons en particulier à l'étude des comportements électriques des rubans de graphène. On mènera cette étude en fonction de deux paramètres physiques et technologiques pertinents, à savoir, la température et la densité de porteurs. En effet, une série de mesures électriques et Raman a été réalisée sur des centaines de dispositifs dans le but de mettre en évidence l'influence de la densité de porteurs de charges sur le transport électronique dans les rubans de graphène.

I. Etude du transport électronique dans les rubans de graphene

I.1. Techniques de caractérisation électriques

I.1.1. Mesures DC automatiques

Les mesures automatiques des rubans de graphene ont été utiles pour fournir des données statistiques sur les propriétés électriques des dispositifs. Ce type de mesure est réalisé par la station de mesure DC automatique (Prober PA200) de la plateforme technologique WELCOME² de l'université catholique de Louvain, une image de cette station est illustrée sur la figure 4.1(a). Cette étape permet de gagner en temps pour identifier les dispositifs pleins, et ainsi, déterminer les meilleures matrices de dispositifs qui feront l'objet de mesures plus poussées. Sur la figure 4.1(b) une image MEB (Microscope Electronique à Balayage) montrant deux matrices contenant des dispositifs pleins et des dispositifs vides.

¹ La désorption ou la résorption.

² Wallonia Electronics & Communications Measurements

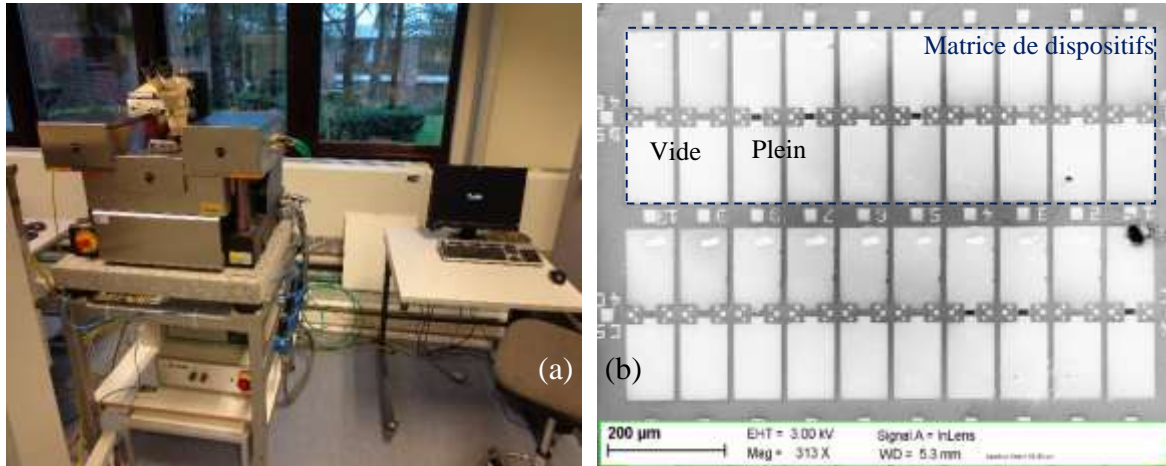


Figure 4.1. (a) Photo de la station de mesure DC automatique. (b) Image MEB de deux matrices de dispositifs montrant des dispositifs pleins et vides.

En se servant de cette technique, on a pu mesurer les caractéristiques de transfert $I_{ds}-V_{gs}$ de l'ensemble des dispositifs fabriqués.

I.1.2. Mesures DC thermiques

Les mesures thermiques ont été réalisées avec la station CPX Cryogénique à 6 sondes. Une image de l'ensemble de l'équipement qui compose cette station est illustrée sur la figure 4.2. Les mesures électriques des dispositifs à ruban de graphène à température ambiante ont été testées sous vide, avec une pression de chambre inférieure à 10^{-5} Torr, atteinte avec une pompe turbo à vide. Les échantillons ont été maintenus sous vide pendant 6 heures pour le test et un jour avant les mesures pour minimiser tout effet résultant de toute particule adsorbée sur la surface du graphène. Les mesures courant-tension dépendant de la température ont été réalisées dans la plage de température 77-300 K en utilisant la chambre thermique située à l'intérieur de la chambre à vide. Les données des mesures ont ensuite été collectées par un analyseur de semi-conducteurs Agilent-K4200-SCS.

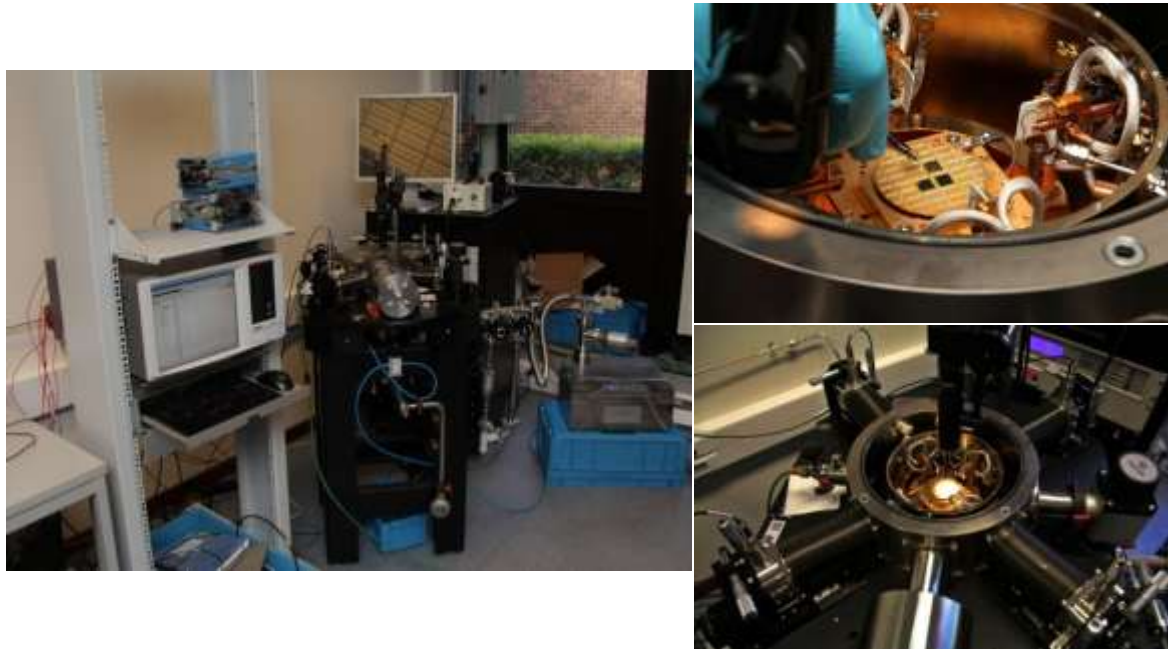


Figure 4.2. Station CPX de mesures Cryogéniques.

I.2. Identification des comportements électriques

I.2.1. Description des rubans de graphene

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3, les dispositifs à ruban graphène ; à deux contacts supérieurs faisant office de contacts de source et de drain avec une grille inférieure ; sont fabriqués sur un substrat en silicium classique, recouvert d'un dioxyde de silicium thermique de 90 nm d'épaisseur. Une vue en perspective en 3 dimensions (3D) est illustrée sur la figure 4.3.

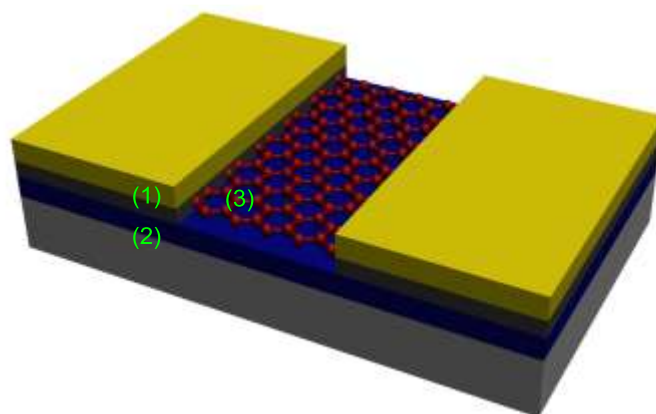


Figure 4.3. Vue en perspective en 3D d'un ruban de graphene avec grille arrière. Avec (1) le contact Ti/Au, (2) le substrat SiO_2/Si et (3) le ruban de graphene.

I.2.2. Caractérisations structurelles

Les dispositifs ont une longueur de 10 μm et une largeur de 16 μm . Sur les figures 4.4(a)–(b), des images MEB prises respectivement par les détecteurs Inlens et SE2. Nous pouvons distinguer le ruban de graphène entre les contacts métalliques de source et drain. Avec le détecteur SE2, nous pouvons distinguer l'extension du ruban de graphène sous les contacts métalliques.

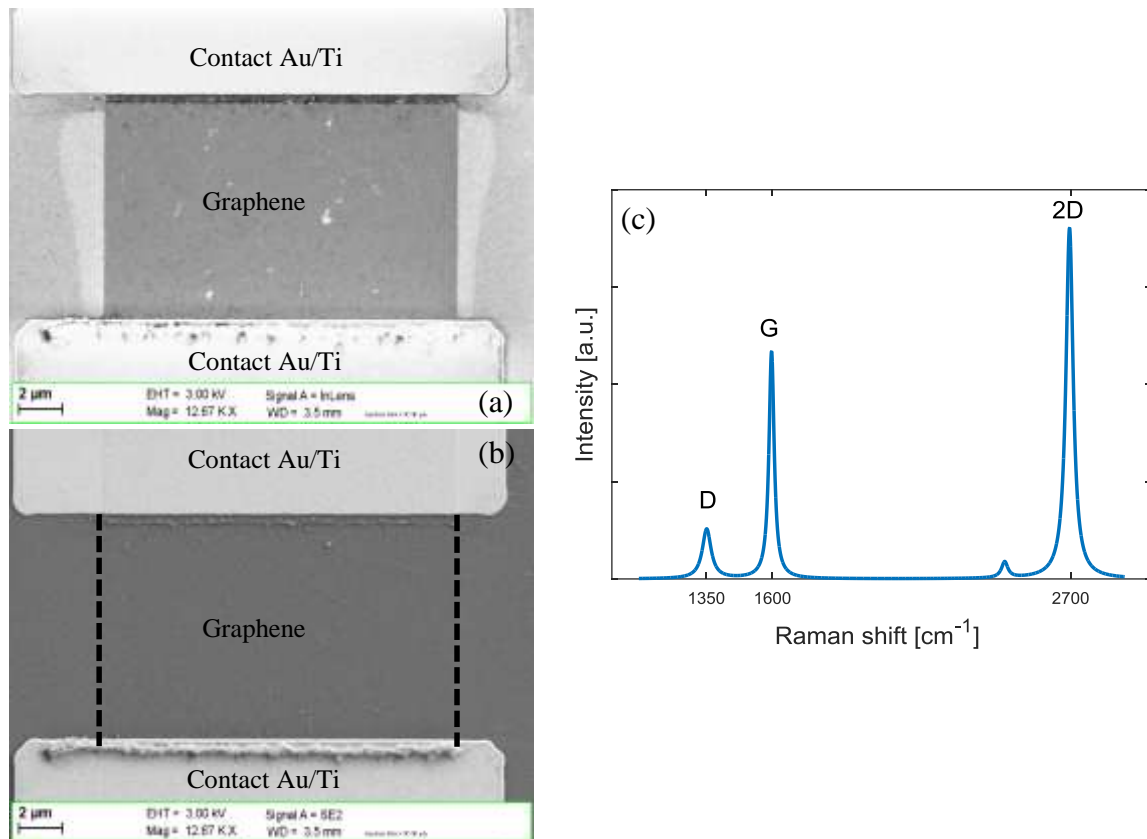


Figure 4.4. Images MEB avec les détecteurs (a) Inlens et (b) SE2. (c) Spectre Raman du ruban de graphène.

Le spectre Raman est représenté sur la figure 4.4(c), le pic 2D³ est ajusté par une seule composante Lorentzienne indiquant que le ruban graphène est monocouche. On observe un troisième pic situé à 1350 cm^{-1} , noté pic D pour Défauts. L'intensité du pic D peut nous renseigner sur le degré des défauts à la zone caractérisée, donnant ainsi des informations préliminaires sur la qualité du graphène. Ces défauts peuvent se présenter comme des dopants, des impuretés ou encore des discontinuités dans le réseau cristallin. L'intensité du pic D donnent

³ Le pic G' est également appelé 2D en référence à son décalage Raman, qui est d'environ deux fois celui du pic D, cependant, cette bande est totalement indépendante de toutes sortes de défauts.

des informations également sur le type de bords de graphène. En théorie, les bords en zig-zag purs ne contribuent pas au pic D, à l'opposé des bords armchair. [226].

I.2.3. Résultat et discussion

Nous avons réalisé des mesures sur plus d'une centaine de dispositifs. On a distingué deux mesures typiques. Pour chaque type, on a désigné un dispositif témoin, qui peut représenter tous les dispositifs ayant le même comportement (allure). Les mesures prélevées sur le dispositif (A) présentent un comportement non linéaire (que nous noterons NL), tandis que, sur le dispositif (B), les mesures prélevées présentent un comportement linéaire (que nous noterons L). Le résumé de ces comportements électriques est montré la figure 4.5.

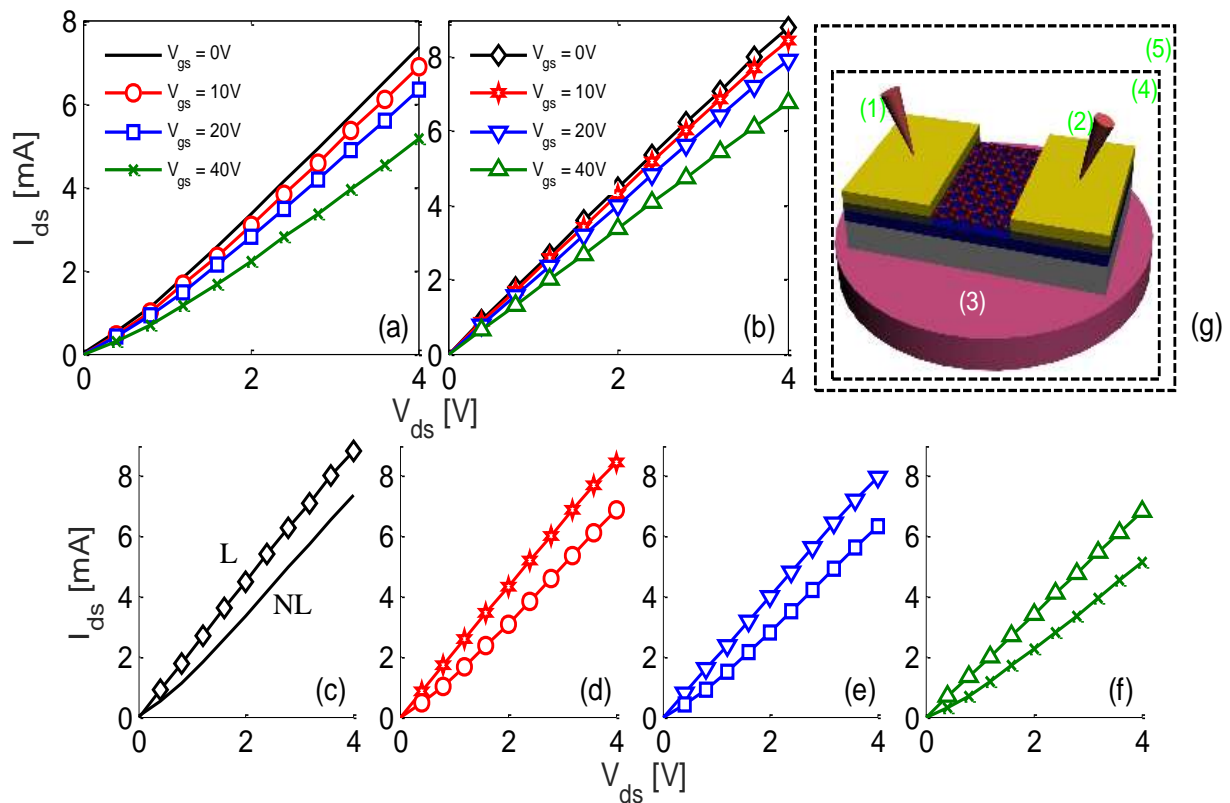


Figure 4.5. Mesures des caractéristiques de sortie illustrant les comportements électriques (a) Non Linéaire et (b) Linéaire. Comparaison entre les comportements électriques NL et L pour (c) $V_{gs} = 0V$, (d) $V_{gs} = 10V$, (e) $V_{gs} = 20V$ et (f) $V_{gs} = 40V$. (g) Représentation schématique en 3D des mesures effectuées avec : (1) la sonde de source, (2) la sonde de drain, (3) le support d'échantillons qui fait office de sonde de grille, (4) la chambre thermique et (5) l'enceinte globale qui fait office de chambre à vide.

Comme rapporté par Shin et al [220], nous avons réalisé des mesures avant et après un traitement thermique, en appliquant un fort courant aux rubans dans le but de produire une sorte de recuit thermique. Les résultats observés sont identiques à ceux résumés sur la figure 4.5.

A partir des figures 4.5(a)–(b), bien que la tension de la grille (V_{gs}) varie de 0V à 40V, la résistance du dispositif augmente de façon monotone, cette évolution montre que les rubans sont de type p. En fait, le graphène étant une couche atomique, il est beaucoup plus sensible aux variations de la densité de porteurs que les semi-conducteurs tels que le silicium [216]. D'après I. Meric et al [226], sous l'effet de champ les impuretés de surface peuvent être piégées à l'interface oxyde-graphène. Ceci donne lieu à une décroissance de la densité de population de surface, il en résulte, une diminution du courant. Ceci pourrait expliquer les tendances observées sur les figures 4.5(a)–(b). Dans la section II de ce chapitre, nous rapportons une étude sur l'influence de la grille arrière sur la densité de porteurs de surface du graphène.

Sur les figures 4.5(c)–(f), nous comparons les caractéristiques de sortie à température ambiante pour chaque valeur de V_{gs} . La comparaison entre les deux comportements révèle l'existence d'un comportement de transport de courant différent pour chaque type de dispositifs, NL et L. Nous pouvons facilement différencier deux pentes à partir des caractéristiques de sortie NL. Une première pente à basse tension de drain, pour $V_{ds} < 0,8V$, définissant un régime linéaire basse tension. La deuxième pente ayant une inclinaison plus large, pour $V_{ds} > 0,8V$, montre un effet kink, définissant un régime à forte tension de drain. Mathématiquement, les deux pentes se croisent à un point d'inflexion définissant un changement de régime.

Ces comportements sont fortement similaires au comportement ohmique qui présente une fonction électrique linéaire, et au comportement métal/semiconducteur (Schottky) qui présente une fonction électrique non linéaire. Par conséquent, le comportement linéaire est attribué au fait que le graphène soit fortement dopé au cours du procédé de fabrication, ce qui a pour résultat un contact métal/graphène ohmique. Cependant, plusieurs travaux ont étudié le contact métal/graphène [215] [221], en traitant la dépendance à la température de la résistivité du contact métal/graphène. On a rapporté que la qualité du graphène joue un rôle décisif dans la réponse électrique de la jonction métal/graphène. Cependant, le comportement électrique non linéaire causé par le contact métal/graphène n'a pas été décelé. Par ailleurs, les hypothèses déjà défendues et les résultats observés, ne nous permettent pas d'expliquer la différence entre les comportements électriques de deux ensembles de dispositifs identiques.

I.3. Caractérisation Raman

I.3.1. Evolution du shift Raman

Dans cette partie, nous visons à identifier comment le shift Raman évolue de manière localisée sur toute la surface du ruban. On a investi les deux dispositifs typiques NL et L avec la spectroscopie Raman. La longueur d'onde du laser utilisée est 514,5 nm (vert) avec un filtre de puissance de 1% afin d'éviter d'endommager le graphène. Les spectres Raman ont été collectés avec un objectif $\times 100$, la grille du spectromètre est de 2400 lignes/mm et une résolution de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Selon A. C. Ferrari et al [209], le pic 2D est indépendant des défauts, il est donc toujours présent. De plus, la forme du pic 2D est le moyen le plus efficace pour identifier le nombre de couche dans le graphène. Pour ces raisons, nous avons effectué des mesures Raman sur les dispositifs NL et L étudiés, en particulier sur le pic 2D afin de définir l'évolution de la position du pic 2D sur toute la surface du ruban.

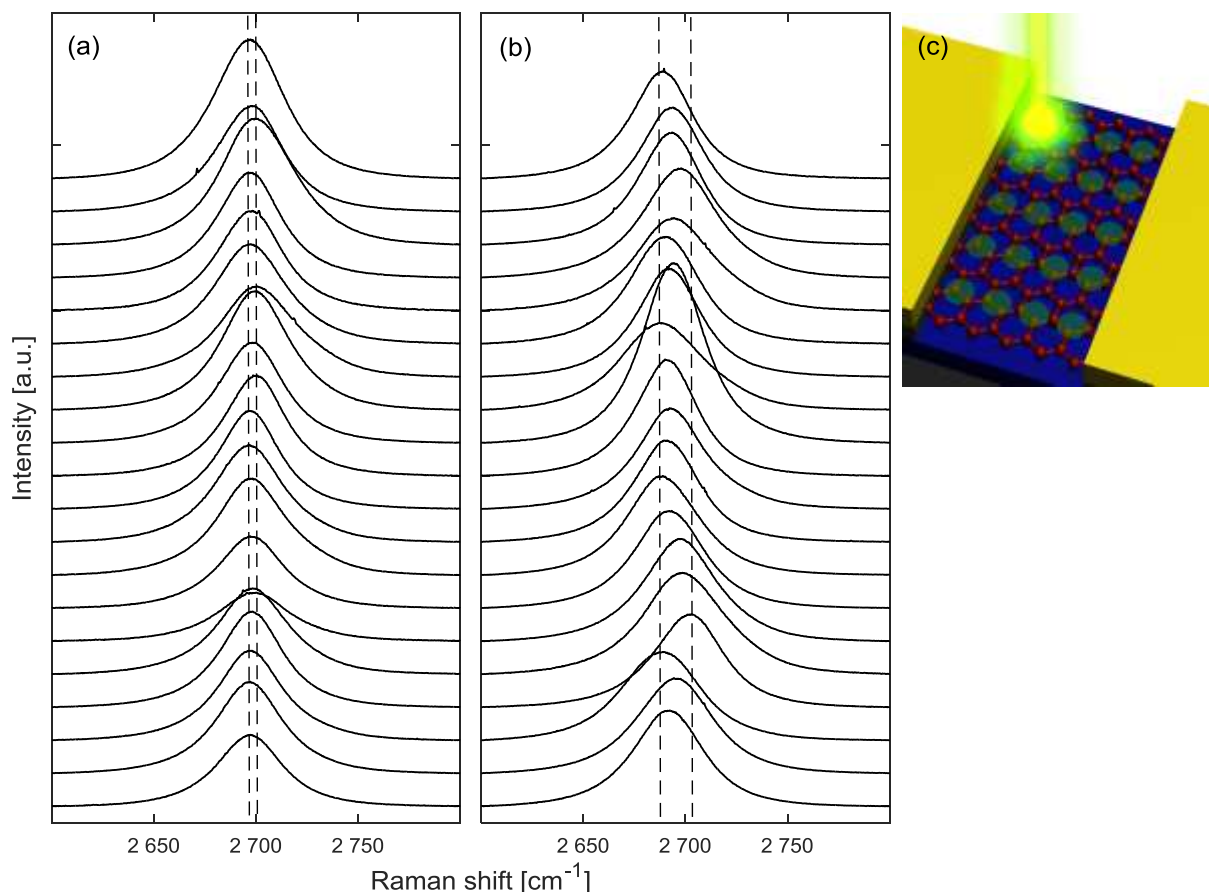


Figure 4.6. Spectres Raman Collectés sur les dispositifs (a) L et (b) NL montrant l'évolution du pic 2D. (c) Représentation schématique en 3D des mesures Raman effectuées selon une grille de 4×5 points de mesure parcourant la totalité du ruban.

Comme nous l'avons déjà montré sur la figure 4.5, le comportement non linéaire est indépendant de la tension appliquée à la grille arrière, donc, les mesures Raman ont été réalisées sans aucun potentiel appliqué. Pour plus de précision, nous présentons les mesures d'origine et sans aucun recours aux fonctions de post-traitement des mesures, telles que : approx ou fit. Les spectres Raman sont illustrés sur la figure 4.6. Sur la figure 4.6(a), les positions des pics 2D pour le dispositif L sont illustrées suivant la grille des points de mesure comme le montre la figure 4.6(c). Nous observons un léger décalage des spectres, de 2697 cm^{-1} à 2700 cm^{-1} . Tandis que pour les spectres mesurés sur le dispositif NL illustrés sur la figure 4.6(b), on observe un intervalle de variation des pics 2D plus significatif, de 2686 cm^{-1} à 2704 cm^{-1} .

I.3.2. Evaluation de la densité de porteurs

L'influence de la densité de population sur les spectres de Raman a déjà été rapportée dans la littérature [209] [216]–[218]. Notons que la spectroscopie Raman s'est révélée être une excellente technique pour estimer la densité de population dans le graphène.

Les résultats observés sur la figure 4.6 sont comparables à ceux obtenus en appliquant une tension sur la grille [217]–[218]. En effet, le décalage Raman s'est révélé être proportionnel, d'une part à la tension de la grille appliquée, et d'autre part à la densité de population et donc au niveau de Fermi. Néanmoins, dans le cas de la figure 4.6(b), un large plateau sans aucune polarisation a pu être obtenu. En l'absence d'une tension de grille arrière, la densité de porteurs a des valeurs à la fois différentes et localisées à travers la surface du ruban, ceci montre une variation non-uniforme de la densité de population. Sachant que, les positions des pics 2D peuvent être associées à des valeurs approximatives des densités de porteurs [217], l'évolution des spectres pour le dispositif L correspond approximativement à une concentration de porteurs d'environ $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Pour le dispositif NL, l'évolution des spectres correspond approximativement à un intervalle de valeurs allant de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Par conséquent, la différence dans les positions de pics 2D révèle qu'il existe différents niveaux de densité de porteurs le long du ruban de graphène. J. S. Moon et al [222] ont rapporté que, pour une densité de population de $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, le contact métal/graphène-monocouche est un contact ohmique. Dans ce cas, les travaux de sortie du métal et du graphène sont alignés, et les porteurs franchissent aisément la barrière de potentiel. Dans ce cas, la structure se comporte comme un simple contact ohmique. Cela dit, dans notre cas, nous avons veillé à ce que les contacts métalliques déposés soient des contacts ohmiques. Néanmoins, afin de confirmer ce point, expérimentalement, on a réalisé plusieurs points de mesures sur les contacts métalliques, et en

régime de fortes tensions. Les résultats obtenus sont strictement identique, ce qui appui le fait que le dopage du graphene au contact du métal est bien plus important que les estimations faites à partir des mesures Raman. Ceci est expliqué par le fait que durant la phase de métallisation des contacts, le graphene non protégé par la résine a été exposé à plus de sources de dopage.

I.4. Influence de la température

Pour des mesures basses températures, la station de mesure est raccordée à une source d'azote liquide. Sur la figure 4.7, le setup de mesure présenté sur la figure 4.2 est raccordé au conteneur d'Azote liquide.

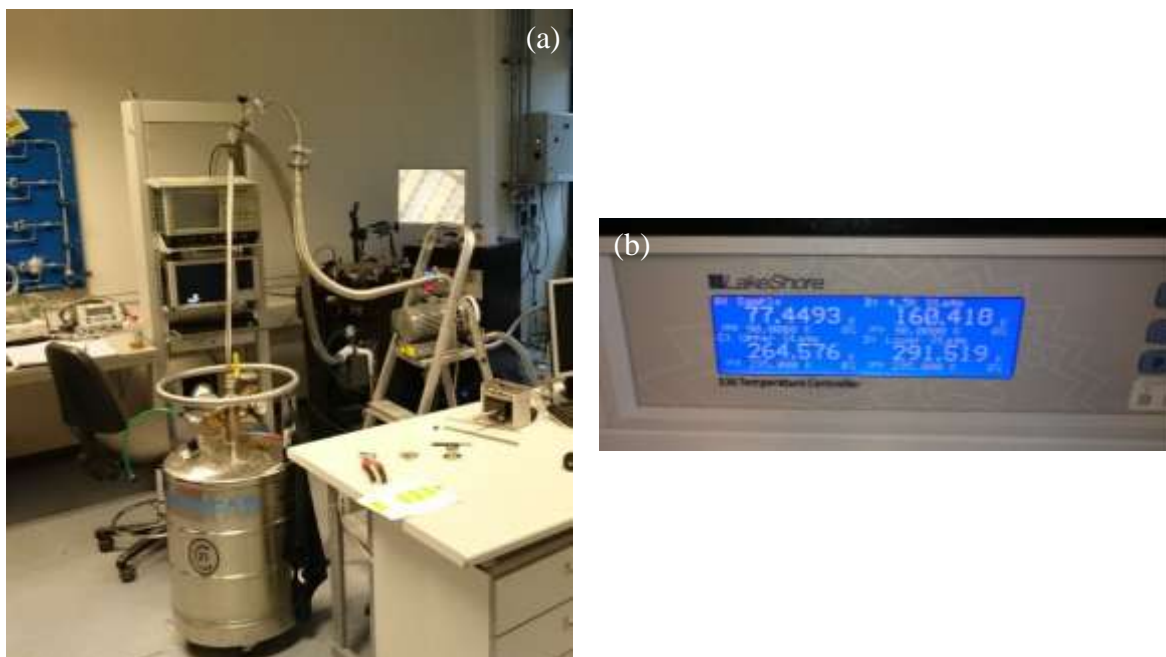


Figure 4.7. (a) Installation de l'équipement de mesure à basse température et (b) indicateur de température à l'intérieur de la chambre thermique.

La dépendance à la température des caractéristiques électriques des dispositifs NL et L a été réalisé dans les même conditions de vide, en plus de la descente en température jusqu'à 77K qui prend environ 2h30min. L'ensemble des résultats de mesure est présenté sur la figure 4.8. Nous observons sur la figure 4.8, que lorsque la température diminue, les caractéristiques de sortie varient dans les deux cas, mettant en évidence l'influence de la température sur les caractéristiques courant-tension des dispositifs. A 77K, le courant de drain est plus faible qu'à 300K, c'est-à-dire, la résistance du graphène augmente en fonction de la chute de la température. Ce résultat montre que les porteurs de charge sont thermiquement activés, entraînant un courant toujours moins prononcé malgré l'augmentation de la tension de la grille arrière.

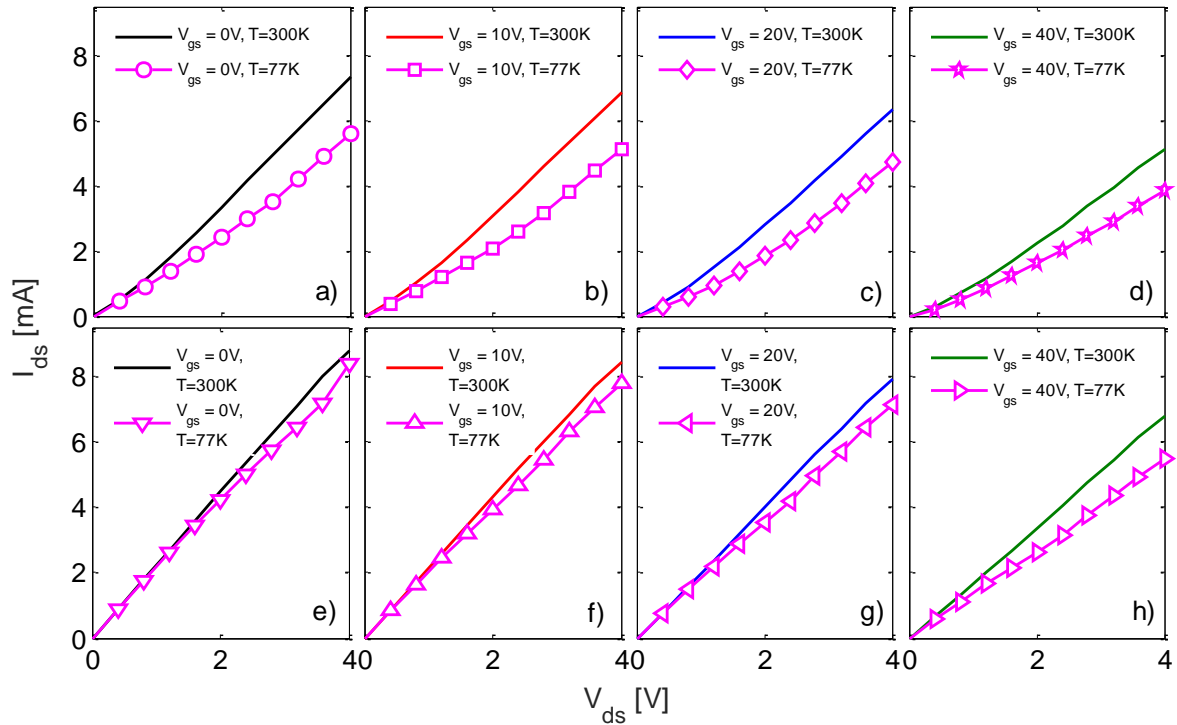


Figure 4.8. Comparaison des mesures des caractéristiques de sortie pour les dispositifs (a)–(d) NL et (e)–(h) L à 300 K et 77 K pour des tensions de grille allant de 0V à 40V.

En outre, on observe une tendance similaire entre les comportements électriques à 77K pour les dispositifs NL et L par rapport à ceux observés à température ambiante. C'est-à-dire, en termes d'allure des courbes, les comportements NL et L sont observés à 77K. Dans ce cas, les deux comportements électriques paraissent indépendants de la température, ceci est dû au fait que les rubans de graphène sont relativement fortement dopés. Par conséquent, ces résultats suggèrent que le contact métal/graphène-dopé est ohmique et que le comportement électrique non linéaire est lié au matériau actif, c'est-à-dire au ruban de graphène.

I.5. Influence de la densité de population

Pour étudier l'influence de la densité de porteurs sur le comportement électrique des rubans de graphène, nous procédons dans cette partie à un travail de simulation afin de renforcer les résultats expérimentaux.

Le modèle suivant est inspiré des études réalisées sur les transistors à effet de champ à canal à base de graphène (GFET) et le GFET à double grille (DG-GFET) [224]–[225]. Nous impliquons le modèle pour les rubans de graphène à grille arrière. L'approche est basée sur l'extraction du modèle équivalent en petits signaux des dispositifs étudiés dans le cadre de ce travail. La figure 4.9 illustre le modèle équivalent.

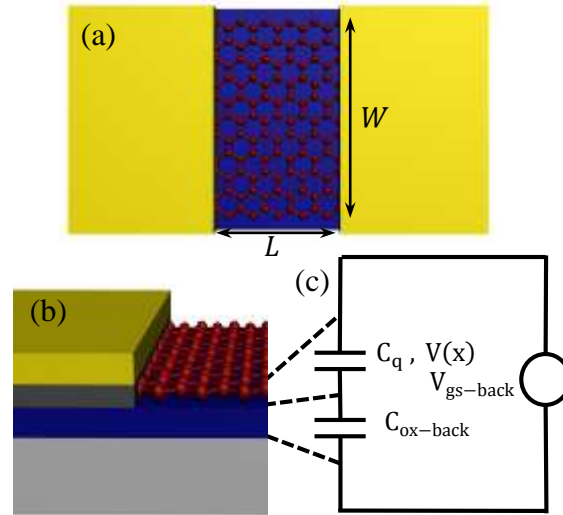


Figure 4.9. (a) Vue de dessus, (b) vue de face et (c) circuit équivalent en petits signaux d'un ruban de graphène. Notons que $V(x)$ est l'évolution du potentiel entre les contacts métalliques et C_q est la capacité quantique du graphène.

L'expression du courant peut être définie comme suit [224] :

$$I_{ds} = -q\mu W \left(\int_0^{V_{ds}} n_{rib} dV \right) \left(L - \mu \int_0^{V_{ds}} \frac{1}{v_{sat}} dV \right)^{-1} \quad (4.1)$$

où q est la charge de l'électron, μ est la mobilité des porteurs, W et L sont la largeur et la longueur du ruban respectivement, v_{sat} est la vitesse de saturation des porteurs, V_{ds} est la tension appliquée entre la source et le drain et n_{rib} est la densité de porteurs le long du ruban. La densité de porteurs n_{rib} est exprimée par [226] :

$$n_{rib} = \frac{1}{q} \left| -\frac{1}{2} C_q V_{rib} \right| + n_{min} \quad (4.2)$$

avec n_{min} la densité de porteurs minimale correspondante au point de neutralité des charges (CNP) ou point de Dirac, C_q est la capacité quantique, introduite pour la première fois par D. L. John et al [227] pour les dispositifs à semi-conducteurs, elle est définie comme la dérivée d'une charge localisée par rapport au potentiel électrostatique V_{rib} associé, elle fut utilisé par la suite pour les dispositifs à base de graphène [224] [228]. Pour une énergie de gap nulle, l'expression de la capacité quantique en fonction de la température T et V_{rib} est donnée :

$$C_q = \frac{2q^2 k_B T}{\pi (\hbar v_F)^2} \ln \left[2 + 2 \cosh \left(\frac{q V_{rib}}{k_B T} \right) \right] \quad (4.3)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, \hbar est la constante de Planck réduite et v_F est la vitesse de Fermi. En appliquant la loi de Kirchhoff au circuit décrit sur la figure 4.9, V_{rib} peut être exprimée comme suit :

$$V_{rib} = [V_{gs-back-eff} - V(x)] \frac{C_{ox-back}}{C_{ox-back} + C_q} \quad (4.4)$$

où $C_{ox-back}$ est la capacité de l'oxyde de grille par unité de surface, $V_{gs-back-eff} = V_{gs-back} - V_{gs-Dirac}$ est la tension effective de la grille arrière avec $V_{gs-Dirac}$ la tension de la grille arrière correspondante au CNP et $V(x)$ est l'évolution du potentiel entre la source et le drain.

L'expression (4.2) indique que, non seulement le transport des porteurs dans le ruban de graphène dépend du dopage de celui-ci, mais il est également influencé par la densité de charge électrostatique de l'oxyde $C_q V_{rib}$, donc celle-ci participe également au transport électronique dans le graphène.

I.5.1. Caractéristiques de transfert

A partir des mesures des caractéristiques de transfert, il est possible d'extraire le CNP et définir la valeur de la densité de porteurs minimale. En parallèle, sur la figure 4.10(a), nous simulons les caractéristiques de transfert à partir du modèle capacitif équivalent décrit précédemment pour le dispositif NL, nous comparons également les simulations aux données mesurées. La figure 10(b) représente le profil du niveau de Fermi E_F associé aux caractéristiques de transfert, tel que, $E_F - E_{F0} = qV_{rib}$ avec E_{F0} est le niveau de Fermi au niveau du CNP.

Sur la figure 4.10(a), les simulations sont en bon accord avec les mesures. Le courant de drain diminue avec l'augmentation de la tension de la grille arrière jusqu'à atteindre une valeur minimale correspondant au CNP à V_{gs} égale à 39V, cette variation reflète un ruban de type p. En effet, le niveau de Fermi correspondant au même plateau de V_{gs} est situé dans la bande de valence comme le montre la figure 4.10(b). Pour les valeurs de V_{gs} supérieures à 39V, le niveau de Fermi se situe dans la bande de conduction, ainsi, le courant est en proportion directe avec la tension de la grille. Ce résultat montre l'influence de la tension de la grille sur le comportement ambipolaire (ambivalent) du graphène.

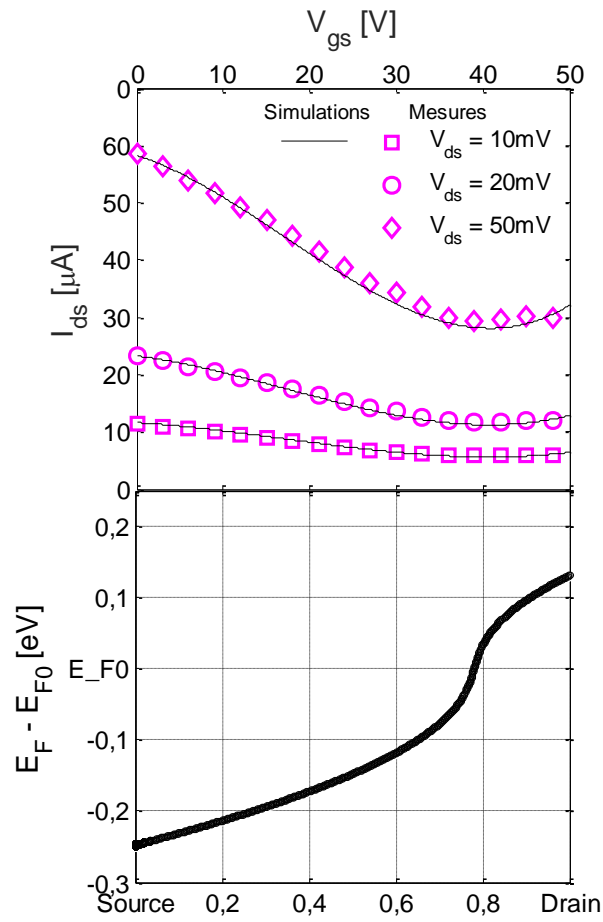


Figure 4.10. (a) Caractéristiques de transfert du dispositif NL et (b) le profil du niveau de Fermi correspondant, avec $n_{min} = 3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et la mobilité est de $560 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

A partir des mesures collectées sur le dispositif L et tracées sur la figure 4.11, il est clair que le CNP est situé au-delà de 60V. Le ruban ne peut pas résister au-delà de cette plage de tension, donc, nous ne pouvons pas définir le CNP avec précision. Cependant, la comparaison de ces mesures avec celles de la figure 4.10(a) révèle que le dispositif L est plus dopé que le dispositif NL. Par conséquent, ces résultats suggèrent que la différence dans les deux comportements électriques est liée à la position du CNP, c'est-à-dire liée à la densité des porteurs de charge dans le graphène.

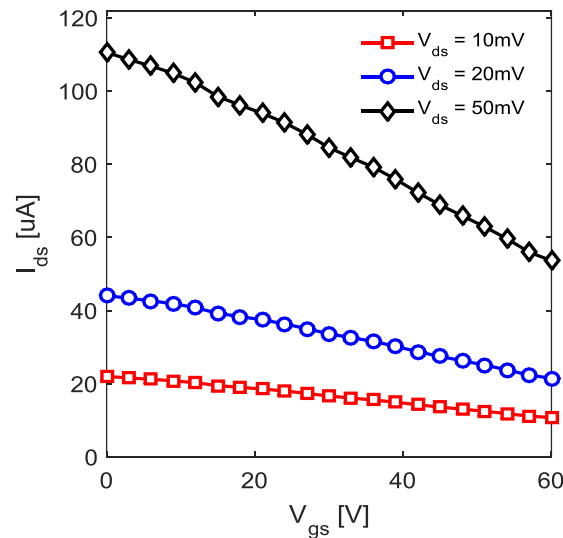


Figure 4.11. Mesures des caractéristiques de transfert pour le dispositif L.

I.5.2. Caractéristiques de sortie

Afin de simuler les caractéristiques de sortie, avec une tension de grille arrière constante, nous avons procédé d'abord par identifier le paramètre technologique qui contrôle la pente de courant, c'est-à-dire n_{rib} . Suivant l'équation (4.2), n_{rib} dépend de la densité de la charge statique de l'oxyde de grille $C_q V_{rib}$ et de la charge minimale n_{min} du ruban de graphène résultant d'un dopage environnemental pendant le procédé de fabrication.

Lors de l'application de la tension de drain, nous étudions l'évolution du potentiel local le long du ruban de $x = 0$ à $x = L$. Lorsque la tension de grille est constante, $C_q V_{rib}$ ne dépend que de la tension de drain. Puisque expérimentalement on ne peut pas contrôler le profil de la densité de porteurs du ruban de graphène, théoriquement, cela équivaut à l'hypothèse que n_{min} n'a pas la même valeur en différents points le long du ruban. Dans ces conditions, l'estimation de la densité de porteurs n_{rib} est obtenue en imposant une convergence maximale des simulations aux mesures $I_{ds}(V_{ds})$. Ainsi, nous avons développé une routine de simulation intelligente qui prend en compte des valeurs adaptatives de la densité de porteurs minimale par rapport à l'évolution du potentiel le long du ruban, de telle sorte que l'algorithme ajuste les valeurs de n_{min} pour une convergence maximale avec les données mesurées en chaque point le long du ruban. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12(a).

Pour supporter cette hypothèse, nous supposons que pour une concentration de porteurs au niveau du ruban de graphène supérieure à $7.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [222]–[223], le contact graphène/Ti/Au est ohmique.

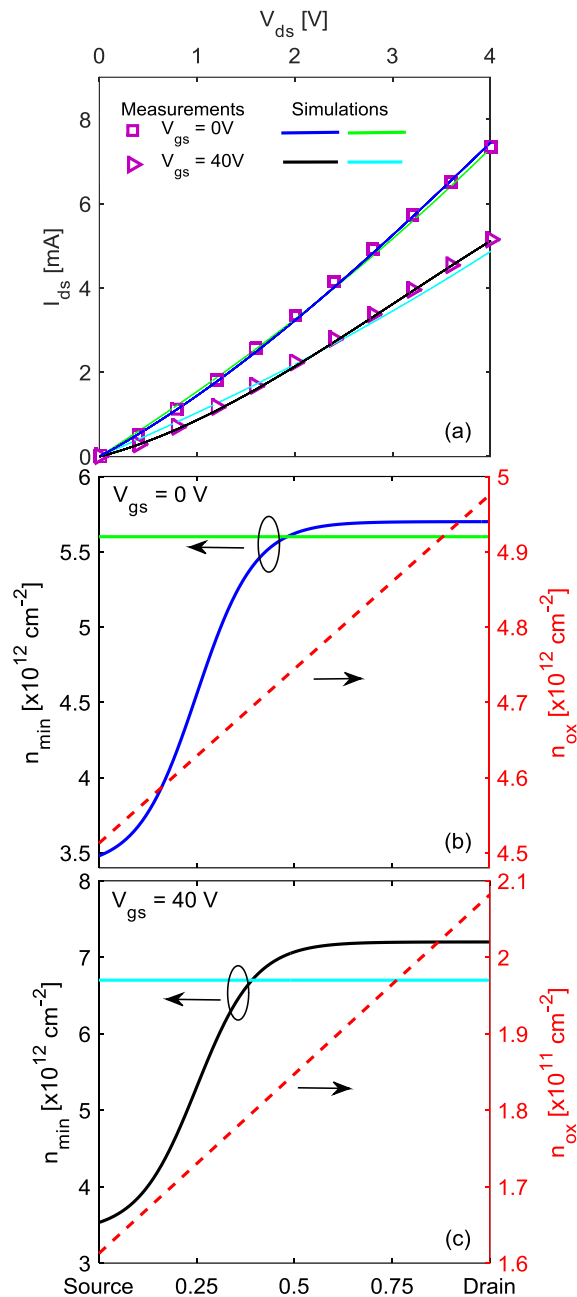


Figure 4.12. (a) Mesures et simulation des caractéristiques de sortie pour le dispositif NL, avec les profils de densité de porteurs associés pour (b) $V_{gs} = 0V$ et (c) $V_{gs} = 40V$. Les mesures sont les mêmes que celles présentées dans la figure 4.5(a). Notons que $n_{ox} = (1/q) |-0.5C_qV_{rib}|$ est la densité de porteurs de l'oxyde de grille.

Pour avoir une idée plus claire de l'approche, nous présentons sur la figure 4.12(a) les caractéristiques de sortie pour une valeur moyenne de n_{min} . Pour chaque caractéristique de sortie simulée, le profil de la densité de porteurs correspondant est de la même couleur sur les figures 4.12(b)–(c).

A partir des profils sur les figures 4.12(b)–(c), on peut facilement distinguer les niveaux de concentration des porteurs pour lesquels les caractéristiques de sorties simulées sont en accord avec les mesures. Ces résultats mettent en évidence le fait que la répartition de la concentration des porteurs le long du ruban n'a pas un profil constant.

Par analogie avec la figure 4.12(a), l'évolution de $V(x)$ de la source vers le drain révèle que, dans la plage $0.6\text{V} < V_{ds} < 1.6\text{V}$, les valeurs correspondantes de n_{min} évoluent d'une manière localisée, cela signifie que les régions de faible densité de porteurs agissent comme des barrières de potentiel. Pour $V_{ds} \geq 1.6\text{V}$, n_{min} prend une valeur constante, cela signifie que les porteurs ont suffisamment d'énergie pour traverser ces barrières.

Pour les simulations réalisées pour $V_{gs} = 40\text{V}$, une différence significative entre les deux profils considérés est observée. En effet, pour le profil n_{min} constant, la non-linéarité est moins prononcée que pour le profil n_{min} adaptatif. Ce qui n'est pas le cas pour $V_{gs} = 0\text{V}$, la différence entre les courbes simulées correspondantes aux deux profils est très faible, car l'intervalle d'évolution de n_{ox} est comparable à celui de n_{min} . Ce résultat suggère que la non-linéarité est liée à l'effet de champ électrostatique dépendant des charges de l'oxyde de grille.

D'un point de vue physique, pour toutes les énergies qV_{rib} de $x = 0$ à $x = L$ qui sont plus importantes que l'énergie thermique $k_B T$, le ruban de graphène est en régime hors-équilibre, c'est-à-dire que nous n'avons pas le même niveau de Fermi partout, donc, pas la même densité de population.

D'un point de vue théorique/simulation, la prise en compte d'une valeur moyenne de la densité de porteurs est plus souvent utilisée dans la littérature, néanmoins, les résultats des figures 4.12(b)–(c) démontrent une différence évidente.

Pour le dispositif L, expérimentalement le CNP est situé au-delà de $V_{gs} = 60\text{V}$, par conséquent, nous ne pouvons pas définir la valeur du CNP, n_{min} et la mobilité. Néanmoins, théoriquement, nous pouvons optimiser la simulation pour obtenir un bon accord avec les mesures comme le montre la figure 4.13(a), avec le CNP = 78V, la mobilité est de $380\text{ cm}^2/\text{Vs}$ et les densités de porteurs correspondantes pour chaque valeur de V_{gs} sont tracées sur la figure 4.13(b).

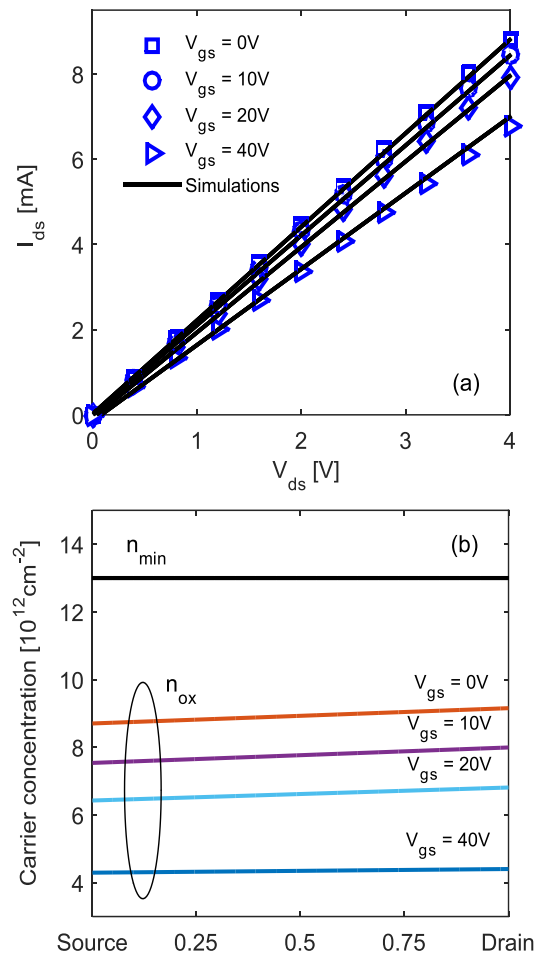


Figure 4.13. (a) Comparaison des caractéristiques de sortie simulées et mesurées pour le dispositif L et (b) les profils de densité de porteurs associés.

Les profils de densité de porteurs montrent que, graduellement, à mesure que la tension de grille augmente, n_{min} présente un profil constant à $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, tandis que les profils de n_{ox} diminuent. Pour $V_{gs} = 0V$, n_{ox} évolue de $8,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à $9,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, cet intervalle est plus significatif par rapport à $V_{gs} = 40V$, où n_{ox} évolue de $4,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à $4,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Ces variations signifient qu'au fur et à mesure que la tension de grille augmente, le champ électrostatique diminue et l'effet du champ de grille devient dominant. De plus, on observe que les densités de porteurs dans le dispositif L sont plus importantes que pour le dispositif NL.

En terme de simulations, pour $V_{gs} = 0V$, la différence majeure entre les simulations pour le dispositif NL (figure 4.12) et le dispositif L est identifiée par les valeurs du CNP et de n_{min} , et par conséquent n_{rib} . En terme de mesures expérimentales, tous les dispositifs ayant un CNP supérieur à 60V présentent un comportement linéaire. En revanche, tous les dispositifs présentant un comportement non linéaire ont un CNP dans le plateau 39V–50V.

Sommairement, ces résultats suggèrent que la densité de porteurs joue un rôle important en termes de concentration et de profil dans les deux cas. Sur les figures 4.12 et 4.13, n_{rib} évolue de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ à $1,05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et de $2,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ à $2,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ respectivement pour les dispositifs NL et L. Par conséquent, pour le dispositif L, n_{rib} simulée est en accord avec la valeur expérimentale estimée par les mesures Raman. Alors que, pour le dispositif NL, n_{rib} simulée est incluse dans la plage des mesures Raman.

Ces résultats montrent que le comportement électrique dans le ruban de graphène est fortement lié à la densité de population du ruban. Y. Jun Shin et al [220] attribuent la non-linéarité dans le ruban de graphène monocouche au dopage. Par conséquent, nos mesures et résultats n'appuient pas cette conclusion. En effet, les mesures du dispositif L attestent que nous pouvons obtenir un comportement linéaire pour un ruban de graphène dopé.

II. Etude de l'influence de la polarisation du dispositif sur la densité des porteurs

Dans cette partie, nous menons une étude particulièrement intéressante sur l'influence de la polarisation des dispositifs sur la densité des porteurs participant au transport dans le graphène.

II.1. Caractérisation Raman avancées

Pour cette étude, nous avons monté le stage thermique sur la nacelle du Raman. Cet équipement, nous a permis de brancher deux générateurs de tension continu, afin d'appliquer une différence de tension entre la grille arrière et un contact métallique au-dessus du graphène. Le montage expérimental est illustré sur la figure 4.14.

Notre but est de réaliser des mesures Raman en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux contacts polarisés. Pour ce type de mesures, le Raman a été calibré sur un objectif $\times 50$.

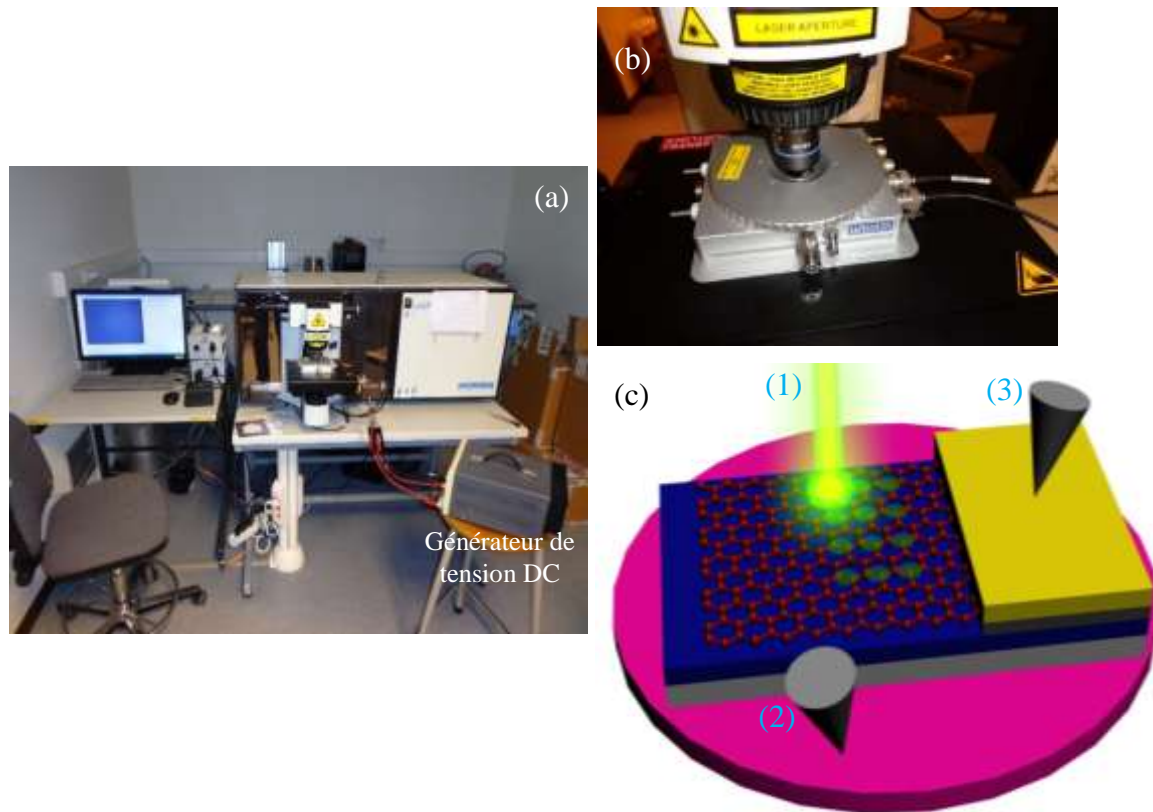


Figure 4.14. (a) Montage expérimental de mesure. (b) Stage thermique du Raman raccordé au générateur de tension. (c) illustration 3D de l'échantillon à l'intérieur du stage avec : (1) la source Laser, (2) la sonde de grille et (3) la sonde du contact de dessus le graphène.

II.2. Préparation des échantillons

Etant donné que l'équipement ne dispose pas de sondes micrométriques mais de sondes millimétriques ordinaires, nous n'avons pas pu être en mesure de faire ce type de mesure sur les dispositifs à rubans de graphène. Cela dit, nous avons dû faire des mesures sur des échantillons ayant des contacts métalliques plus larges. Pour ce faire, nous avons eu recours à un nouveau procédé de fabrication comprenant :

1. La synthèse du graphène sur feuille de Cu.
2. Le transfert sur substrat SiO_2/Si de 90nm.
3. La métallisation.

Une image de l'un des échantillons fabriqués pour cette étude est illustrée sur la figure 4.15.



Figure 4.15. Image d'un échantillon de 1.5cm×1cm.

II.3. Résultats et discussion

Pour cette étude, nous avons réalisé des mesures sur une grille de 4×3 points comme le montre la figure 4.14(c). Pour chaque point de mesure, l'intervalle de tension couvert varie de -20V à 40V. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 4.16.

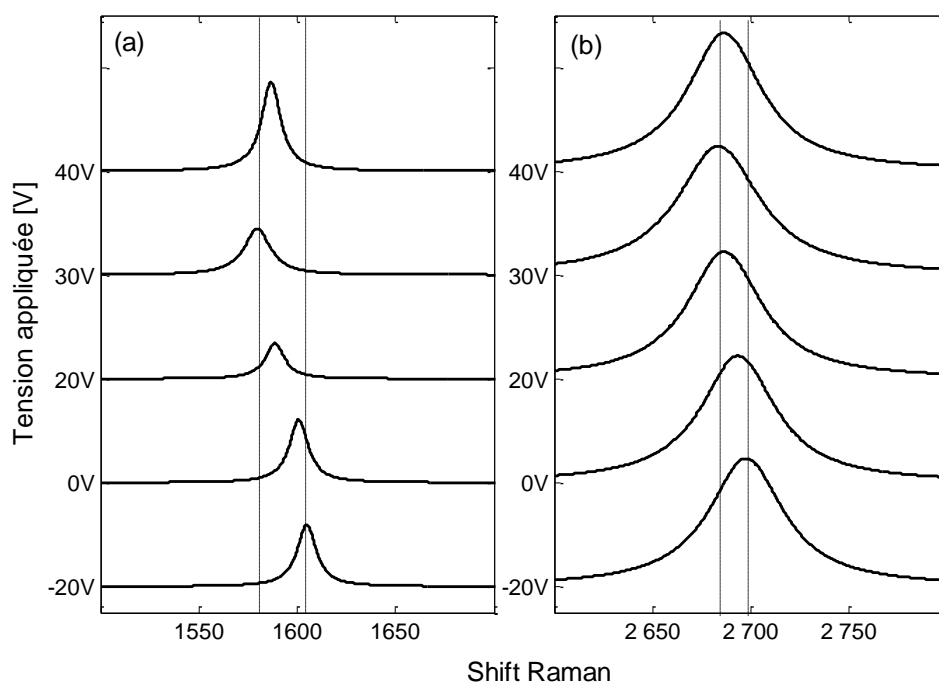


Figure 4.16. Influence de la polarisation de la grille sur le décalage Raman pour les pics (a) G et (b) 2D.

On observe sur les figures 4.16(a)–(b) que le décalage Raman évolue en fonction de la tension appliquée à la grille arrière, à la fois pour le pic G et le pic 2D.

L'évolution des pics G commence à 1604 cm^{-1} pour une tension de -20V , jusqu'à 1584 cm^{-1} pour une tension de 30V , puis elle repart dans l'autre sens à 1591 cm^{-1} pour une tension de 40V . A côté de cela, les spectres 2D évoluent de $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ pour une tension de -20V , jusqu'à $\sim 2687\text{ cm}^{-1}$ pour une tension de 30V . Pour des tensions plus importantes, le décalage Raman des spectres 2D se stabilise à $\sim 2685\text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats mettent en évidence le rôle mais aussi l'efficacité de la grille arrière dans la modulation de la densité des porteurs du graphène.

Les tendances présentées sur la figure 4.16 ont été déjà discutées, en effet A. Das et al [217] ont rapporté des mesures expérimentales sur l'influence de la polarisation sur la densité de population dans le graphène. Notre étude confirme les expériences antérieures, et étend les données à une gamme de tension beaucoup plus large, et pour du graphène dopé.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, les mesures électriques réalisés sur plusieurs centaines de rubans de graphène avec une grille arrière nous ont permis d'introduire deux catégories de comportement de transport de porteurs. La dépendance à la température et à la densité de porteurs a été discutée. Pour ce type de structures, la densité de porteurs localisée le long du ruban peut jouer un rôle crucial dans les propriétés de transport électronique, il est donc intéressant de la caractériser pour mettre en évidence son influence sur les caractéristiques électriques. L'analyse par spectroscopie Raman a fourni des preuves solides de la dépendance du comportement électrique sur la densité de porteurs du ruban de graphène. La caractérisation Raman sur une grille de 4×5 points sur toute la surface des rubans de graphène révèle que le comportement linéaire est un caractère ohmique, alors que le comportement non linéaire est fortement lié à la différence de densités de porteurs localisées en termes de concentration et de profil. Nous avons accompagné notre étude par la simulation d'un modèle capacitif équivalent aux dispositifs mesurés. Pour cette tâche, des simulations adaptatives du paramètre densité de population ont été adoptées pour une convergence maximale aux mesures. Les profils des densités de population que nous avons pu extraire montrent des profils non uniformes pour le dispositif NL et des profils uniformes pour le dispositif L. Les résultats des simulations sont finalement alignés avec les conclusions faites sur les caractérisations Raman. Pour compléter notre étude, nous avons mené des mesures Raman en présence d'une polarisation. Il s'avère que le shift Raman du graphène évolue en fonction de la polarisation de la grille arrière (champ électrique). Ceci met en avant le rôle de la polarisation de la grille dans la modulation de la densité de porteurs du graphène.

Conclusion générale

Ce travail de thèse concerne l'étude théorique et expérimentale des systèmes 3D et 2D dont les matériaux leader sont respectivement le silicium nanocristallin et le graphène.

Dans le cas des systèmes 3D, notre étude menée d'un point de vue théorique ciblait l'application du silicium nanocristallin comme couche active dans les transistors en couche mince. Nous avons montré que les caractéristiques électriques d'un transistor en couche mince étaient fortement liées d'une part à la morphologie et à la tailles des nanocristallites du silicium formant le canal, et d'autre part, aux effets quantiques qui influencent fortement la constante diélectrique et la bande interdite du silicium nanocristallin. En effet, dans la gamme de taille des grains allant de 1nm à 7nm, nous avons constaté une dépendance significative du potentiel de surface aux effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite. Toutefois, pour une gamme de taille des cristallites supérieure à 7nm, l'influence de la géométrie des cristallites prend le dessus. En effet, dans cette gamme de taille des cristallites, l'influence des effets quantiques disparaît, et le potentiel de surface évolue au rythme du modèle décrivant la géométrie sphérique des nano-cristaux.

Dans la seconde partie de notre travail qui concerne les systèmes 2D, nous avons mené notre étude, sur les transistors à base de rubans de graphène monocouche. Nous avons initié notre étude par une partie expérimentale, comprenant à la fois la synthèse du graphène par dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique sur cuivre, et le transfert du graphène sur un substrat SiO₂/Si pour sa fonctionnalisation.

A chaque étape expérimentale, toute une batterie mesure a été réalisée, de manière à faire un suivi de la qualité du graphène.

Une fois le graphène transféré sur son substrat final qui offre la possibilité de le faire fonctionnaliser, nous avons procédé à la fabrication des rubans de graphène. Pour ce faire, tout une série d'étapes expérimentales, contenant : des lithographies optiques, des gravures plasma et une métallisation, a été respectée.

Une fois le procédé de fabrication terminé avec succès, nous avons soumis les dispositifs à plusieurs batteries de mesure électriques à température ambiante, et en descente en température jusqu'à 77K.

La caractérisation électrique de plusieurs centaines de rubans de graphène à 300K et à 77K, a montré deux catégories typiques de transport électroniques, respectivement, linéaire et nonlinéaire. Les rubans de graphène ont ensuite été soumis à des caractérisations Raman. Les résultats des caractérisations Raman ont montré une dépendance significative du comportement électrique à la densité de population localisée du graphène. En effet, nous avons observé un léger décalage des spectres 2D, de 2697cm^{-1} à 2700cm^{-1} pour le dispositif linéaire, par contre, pour les spectres mesurés sur le dispositif non linéaire, un intervalle de variation des spectres 2D plus significatif, de 2686cm^{-1} à 2704cm^{-1} , a été observé. Les résultats des mesures Raman ont été par la suite confirmés par les mesures des caractéristiques de transferts des dispositifs. Le comportement électrique linéaire a été attribué à la fois à un comportement ohmique du contact métal/graphène et un fort dopage uniforme du ruban, supérieur à 10^{13}cm^{-2} . Par ailleurs, le comportement électrique non linéaire s'est avéré fortement lié à un gradient de concentration des porteurs inférieur à 10^{13}cm^{-2} dans les rubans de graphène, c'est-à-dire, au dopage localisé tout le long des rubans.

Par ailleurs, nous avons procédé à la simulation des deux comportements électriques à l'aide d'un modèle capacitif équivalent aux dispositifs mesurés. Pour une convergence maximale aux mesures, des simulations adaptatives du paramètre densité de population du ruban de graphène ont été réalisées. Les résultats des simulations ont montré un profil uniforme de la densité de population pour le dispositif linéaire, tandis que pour le dispositif non linéaire, la convergence des simulations a été possible pour un profil de densité de population non-uniforme.

Pour chaperonner notre étude, nous avons réalisés des mesures Raman en présence d'une tension de polarisation de la grille arrière. Les résultats ont montré une évolution des pics G qui commence à 1604cm^{-1} pour une tension de -20V , jusqu'à 1587cm^{-1} pour une tension de 30V , puis elle repart dans l'autre sens à 1591cm^{-1} pour une tension de 40V . A côté de cela, les spectres 2D évoluent de $\sim 2700\text{cm}^{-1}$ pour une tension de -20V , jusqu'à $\sim 2684\text{cm}^{-1}$ pour une tension de 30V . Pour des tensions plus importantes, le décalage Raman des spectres 2D se stabilise à $\sim 2685\text{cm}^{-1}$. Ces résultats mettent en évidence le rôle mais aussi l'efficacité de la grille arrière dans la modulation de la densité des porteurs de charges du graphène.

En perspective de ce travail, nous proposons d'apporter une continuité sur les phénomènes physiques qui régissent le transport des porteurs dans les systèmes nanocristallin 3D et 2D, en abordant les points suivants :

Le développement d'un modèle intégral décrivant les caractéristiques de transfert et de sortie, pour un transistor en couche mince, en considérant une morphologie sphérique des cristallites

qui forment le canal, et en tenant compte des effets quantiques sur la constante diélectrique et la bande interdite.

Le développement de routines de simulation atomistique du transport dans les rubans de graphène avec les logiciels PENELOPE et KWANT, en considérant une structure atomique ayant des géométries prédéfinies par des lacunes potentielles dans le réseau cristallin du graphène, dans le but d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans le graphène, qui reste sujet à de nouvelles explorations en matière de phénomènes quantiques qui participent au transport de porteurs.

Bibliographie

- [1] M. Waldrop, The chips are down for Moore's law, *Nature*, Vol. 530, 145–147, 2016.
- [2] J. P. Colinge, C. A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [3] Y. Gogotsi, *Nanomaterials Handbook*, Taylor & Francis Group, 2006.
- [4] W. S. Wong, A. Salleo, *Flexible Electronics: Materials and Applications*, Springer Science+Business Media LLC, 2009.
- [5] E. Moulin, J.-W. Schüttauf, C. Ballif, Amorphous and Nanocrystalline Silicon Solar Cells, *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*, 215–225, 2017.
- [6] A. Chowdhury, S. Mukhopadhyay, S. Ray, Fabrication of thin film nanocrystalline silicon solar cell with low light-induced degradation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, 597–603, 2009.
- [7] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T. F. Krauss, Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics, *Nature Nanotechnology*, Vol. 9, 19–32, 2014.
- [8] N. Daldosso, L. Pavesi, Nanosilicon photonics, *Laser & Photonics Reviews*, Vol. 3, 508–534, 2009.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, Vol. 306, 666–669, 2004.
- [10] Q. Tang, Z. Zhou, Graphene-analogous low-dimensional materials, *Progress in Materials Science*, Vol. 58, 1244–1315, 2013.
- [11] P. Avouris, Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices, *Nano Letters*, Vol. 10, 4285–4294, 2010.
- [12] N. O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Graphene: An Emerging Electronic Material, Vol. 24, 5782–5825, 2012.
- [13] H. Aoki, M. S. Dresselhaus, *Physics of Graphene*, Springer International Publishing Switzerland, 2014.
- [14] L. W. Wang, A. Zunger, Dielectric Constants of Silicon Quantum Dots, *Physical Review Letters*, Vol. 73, 1039–1042, 1994.

-
- [15] X. Peng, S. Ganti, P. Sharma, A. Alizadeh, S. Nayak, S. Kumar, Novel Scaling Laws for Band Gaps of Quantum Dots, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, Vol. 2, 469–472, 2005.
- [16] C. S. Allen, J. H. Warner, *Properties of Graphene, Graphene: Fundamentals and Emergent Applications*, 61–127, 2013.
- [17] S. K. Tewksbury, *Microelectronics*, second edition, Taylor & Francis Group LLC p 1–21, 2006.
- [18] T. Hiramoto, *Silicon Nanoelectronics*, Taylor & Francis Group LLC, pp. 89–103, 2006.
- [19] M. D. Ventra, S. Evoy, J. R. Heflin Jr., *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [20] David, Ian, John & Margaret Millar, *The cambridge dictionary of Scientists*, Second Edition, Cambridge University Press, 2002.
- [21] H. Mehrer, *Diffusion in Solids, Fundamentals, methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [22] M. J. Jackson, *Microfabrication and Nanomanufacturing*, Taylor & Francis Group LLC, 2006.
- [23] D. Kovalev, M. Fujii, *Silicon Nanophotonics, Basic Principles, Present Status and Perspectives*, Pan Stanford Publishing, 397–421, 2009.
- [24] Y. T. Tan, T. Kamiya, Z. A. K. Durrani, H. Ahmed, Room temperature nanocrystalline silicon single-electron transistors, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, 633–637, 2003.
- [25] S. Wagner, H. Gleskova, I-C. Cheng, M. Wu, Silicon for thin-film transistors, *Thin Solid Films*, Vol. 430, 15–19, 2003.
- [26] C. B. Lioutas, N. Vouroutzis, I. Tsiaoussis, N. Frangis, S. Gardelis, A. G. Nassiopoulou, Columnar growth of ultra-thin nanocrystalline Si films on quartz by Low Pressure Chemical Vapor Deposition: accurate control of vertical size, *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 205, 2615–2620, 2008.
- [27] D. Mowbray, *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, 130–201, 2005.
- [28] J. M. Martínez-Duart, R. J. Martín-Palma, F. Agulló-Rueda, *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*, Elsevier B.V, 2006.
- [29] S. Das, S. K. Lahiri, A Large-Bias Conduction Model of Polycrystalline Silicon Films, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 41, 524–532, 1994.
- [30] H. Mizuta, K. Nishiguchi, S. Oda, *Silicon Nanoelectronics*, Taylor & Francis Group LLC, 105–129, 2006.

-
- [31] J. Cunningham, Two Frontiers of Electronic Engineering: Size And Frequency, *Advances in Nanoengineering Electronics, Materials and Assembly, Royal Society Series on Advances in Science*, Vol. 3, 195–216, 2007.
- [32] R. Crook, Erasable Electrostatic Lithography to Fabricate Quantum Devices, *Advances in Nanoengineering Electronics, Materials and Assembly, Royal Society Series on Advances in Science*, Vol 3, 217–264, 2007.
- [33] S. M. Goodnick, *Nanoelectronics and Photonics, From Atoms to Materials, Devices, and Architectures*, Springer Science + Business Media LLC, 114–169, 2008.
- [34] J. Krinke, M. Albrecht, W. Dorsch, A. Voigt, H.P. Strunk, B. Steiner, G. Wagner, Grain Boundaries in Silicon: Microstructure and Minority Carrier Recombination, *IEEE Conference Publications, PVSC*, 473–476, 1996.
- [35] V. K. Khanna, Physics of carrier-transport mechanisms and ultra-small scale phenomena for theoretical modelling of nanometer MOS transistors from diffusive to ballistic regimes of operation, *Physics Reports*, Vol. 398, 67–131, 2004.
- [36] S. Gibilisco, *The Illustrated Dictionary of Electronics*, Eighth Edition, McGraw-Hill, 2001.
- [37] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [38] L. P. Scheller, N.H. Nickel, Charge carrier transport in solid state crystallized poly-Si films on glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, doi :10.1016, 2012.
- [39] A. Nakajima, Y. Sugita, K. Kawamura, H. Tomita, N. Yokoyama. Microstructure and optical absorption properties of Si nanocrystals fabricated with low pressure chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, 4006–4011, 1996.
- [40] T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, Silicon quantum dot nucleation on Si_3N_4 , SiO_2 and SiO_xN_y substrates for nanoelectronic devices, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 209, 1004–1008, 2000.
- [41] M. Künlea, T. Kaltenbacha, P. Löpera, A. Hartela, S. Janza, O. Eiblb, K.-G. Nickelc, Si-rich a-SiC:H thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing, *Thin Solid Films*, Vol. 519, 151–157, 2010.
- [42] J. BARBÉ, Fabrication et caractérisation de nanocristaux de silicium encapsulés dans des matrices siliciées amorphes : rôle des interfaces et de la matrice sur les propriétés structurales, optiques et électriques, thèse de l'université Toulouse III Paul Sabatier.
- [43] White Paper Introduction to Intel's 32nm Process Technology, Intel Corporation, 2010.
- [44] L. Pavesi, R. Turan, *Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications*, Wiley-VCH, 2010.
-

-
- [45] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, K. Chan, A silicon nanocrystals based memory, *Applied Physics Letters*, Vol. 68, 1377–1379, 1996.
- [46] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, Visible photoluminescence in amorphous SiN_x thin films prepared by reactive evaporation, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, 3499, 2000.
- [47] A. Zelenina, S. A. Dyakov, D. Hiller, S. Gutsch, V. Trouillet, M. Bruns, S. Mirabella, P. Löper, L. López-Conesa, J. López-Vidrier, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, J. Bläsing, A. Krost, D. M. Zhigunov, M. Zacharias, Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si₃N₄ matrix: The nature of photoluminescence peak shift, *Journal of Applied Physics*, Vol. 114, 184311, 2013.
- [48] M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, Springer, 2003.
- [49] A. Marti, N. Lopez, E. Antolin, E. Cánovasa, C. Stanleyb, C. Farmerb, L. Cuadrac, A. Luquea, Novel semiconductor solar cell structures: The quantum dot intermediate band solar cell, *Thin Solid Films*, Vol. 511–512, 638–644, 2006.
- [50] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, Multiple Exciton Generation in Colloidal Silicon Nanocrystals, *Nano letters*, Vol. 7, 2506–2512, 2007.
- [51] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, D. Mansfield, Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells, *Thin Solid Films*, Vol. 516, 6748–6756, 2008.
- [52] S. Alwarappan, A. Kumar, *Graphene based materials: science and technology*, Taylor & Francis Group, LLC, 2014
- [53] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, Vol. 438, 197–200, 2005.
- [54] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Elsevier Science, 1996.
- [55] F. Cataldo, T. D. Ros, *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, *Carbon Materials: Chemistry and Physics*, Springer Science, 2008.
- [56] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. Philip Wong, S. Mitra, Carbon nanotube computer, *Nature*, Vol. 501, 526–530, 2013.
- [57] F. Léonard, *The Physics of Carbon Nanotube Devices*, William Andrew Inc, 2009.
- [58] S. Saito, A. Zettl, *Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene*, Elsevier B.V., 2008.
-

-
- [59] V. N. Popov, P. Lambin, *Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology*, Springer, 2006.
- [60] S. V. Rotkin, S. Subramoney, *Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices*, Springer Verlag Berlin, 2005.
- [61] V. N. Popov, *Carbon Nanotubes: Properties and Application*, *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 43, 61–102, 2004.
- [62] L. D. Landau, E. Lifshitz, *Statistical Physics, Third Edition, Part 1*, Vol. 5, Butterworth-Heinemann, 1980.
- [63] A Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons
- [64] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Devices and Nanophysics*, Springer, 2006.
- [65] A.V. Rozhkova, G. Giavaras, Y. P. Bliokh, V. Freilikher, F. Nori , *Electronic properties of mesoscopic graphene structures: Charge confinement and control of spin and charge transport*, *Physics Reports*, Vol. 503, 77–114, 2011.
- [66] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer, 2014.
- [67] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *The Electronic Properties of Graphene*, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, 109–162, 2009.
- [68] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, *Physical Review*, Vol. 71, 622–634, 1947.
- [69] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejon, *Tight-binding description of graphene*, *Physical Review B*, Vol. 66, 035412, 2002.
- [70] R. S. Deacon, K. Chuang, R. J. Nicholas, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, *Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers*, *Physical Review B*, Vol. 76, 081406, 2007.
- [71] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, *Nature Materials*, Vol. 6, 183–191, 2007.
- [72] X.-L. Wang, S. X. Dou, C. Zhang, *Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics*, *NPG Asia Materials*, Vol. 2, 31–38, 2010.
- [73] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*. *Proceedings of the National Academy of Science USA*, Vol. 102, 10451–10453, 2005.
- [74] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, et J. Kong, *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*, *Nano Letters*, Vol. 9, 30–35, 2009.
-

-
- [75] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong, et J. Ahn, Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films, *Nano Letters*, Vol. 10, 490–493, 2010.
- [76] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, et R. S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, Vol. 324, 1312–1314, 2009.
- [77] I. V. Antonova, Chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrates: current trends, *Physics – Uspekhi*, Vol. 56, 1013–1020, 2013.
- [78] C. Faugeras, A. Nerriere, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, W. A. de Heer, Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, 011914, 2008.
- [79] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud, E. H. Conrad, Why Multilayer Graphene on 4H SiC(0001) Behaves Like a Single Sheet of Graphene, *Physics Review Letters*, Vol. 100, 125504, 2008.
- [80] C. Casiraghi, Raman Spectroscopy of graphene, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds : Techniques, Materials and Applications*, Royal Society of Chemistry, Vol. 43, 29–56, 2012.
- [81] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors, *Physical Review Letters*, Vol. 100, 206803, 2008.
- [82] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening, *ACS Nano*, Vol. 2, 2301–2305, 2008.
- [83] S. Y. Zhou, G. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene, *Nature Materials*, Vol. 6, 770–775, 2007.
- [84] K.A. Ritter, J.W. Lyding, The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons, *Nature Materials*, Vol. 8, 235–242, 2009.
- [85] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically Derived Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors, *Science*, Vol. 319, 1229–1232, 2008.
- [86] V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons, *Nano Letters*, Vol. 6, 2748–2754, 2006.
- [87] Y. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature*, Vol. 444, 347–349, 2006.

-
- [88] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons, *Physical Review Letters*, Vol. 98, 206805, 2007.
- [89] P. Wagner, C. P. Ewels, J.-J. Adjizian, L. Magaud, P. Pochet, S. Roche, A. Lopez-Bezanilla, V. V. Ivanovskaya, A. Yaya, M. Rayson, P. Briddon, B. Humbert, Band Gap Engineering via Edge-Functionalization of Graphene Nanoribbons, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, 26790–26796, 2013.
- [90] S.-M. Choi, S.-H. Jhi, Y.-W. Son, Controlling Energy Gap of Bilayer Graphene by Strain, *Nano Letters*, DOI: 10.1021/nl101617x.
- [91] T. Low, F. Guinea, M. I. Katsnelson, Gaps tunable by electrostatic gates in strained graphene, *Physical Review B*, Vol. 83, 195436, 2011.
- [92] Y. Lu, J. Guo, Band Gap of Strained Graphene Nanoribbons. *Nano Research*, Vol. 3, 189–199, 2010.
- [93] F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering, *Nature Physics*, Vol. 6, 30–33, 2010.
- [94] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, A Chemical Route to Graphene for Device Applications, *Nano Letters*, Vol. 7, 3394–3398, 2007.
- [95] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. C. Neto, Biased Bilayer Graphene : Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect, *Physical Review Letters*, Vol. 99, 216802, 2007.
- [96] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene, *Science*, Vol. 313, 951–954, 2006.
- [97] T. (Aliyeva) Anutgan, M. Anutgan, I. Atilgan, B. Katircioglu, Capacitance analyses of hydrogenated nanocrystalline silicon based thin film transistor, *Thin Solid Films*, Vol. 519, 3914–3921, 2011.
- [98] S. Wagner, H. Gleskova, I. C. Cheng, M. Wu, Silicon for thin-film transistors, *Thin Solid Films*, Vol. 430, 15–19, 2003.
- [99] M. Cuscuna, G. Stracci, A. Bonfiglietti, A. di Gaspare, L. Maiolo, A. Pecora, L. Mariucci, G. Fortunato, Annealing temperature effects on the electrical characteristics of p-channel polysilicon thin film transistors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, 1723–1727, 2006.
- [100] N. Archontas, N. Georgoulas, C. A. Dimitriadis, F. Templier, M. Oudwan, G. Kamarinos, Two dimensional simulation and modeling of the electrical behavior in nanocrystalline silicon thin-film transistors, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, 104507, 2008.
-

-
- [101] I. C. Cheng, S. Wagner, E. Vallat-Sauvain, Contact Resistance in Nanocrystalline Silicon Thin-Film Transistors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 55, 973–977, 2008.
- [102] A. T. Hatzopoulos, N. Arpatzanis, D. H. Tassis, C. A. Dimitriadis, F. Templier, M. Oudwan, G. Kamarinos, Effect of Channel Width on the Electrical Characteristics of Amorphous/Nanocrystalline Silicon Bilayer Thin-Film Transistors, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 54, 1265–1269, 2007.
- [103] W. Wu, R. Yao, X. Zheng, A new analytical threshold voltage model for the doped polysilicon thin-film transistors, *Solid-State electronics*, Vol. 53, 607–612, 2009.
- [104] S. S. Chen, F. C. Shone, J. B. Kuo, A closed form inversion type polysilicon thin film transistor DC/AC model considering the kink effect, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77, 1776–1784, 1995.
- [105] S. Qureshi, M. J. Siddiqui, A DC charge sheet turn-on model for the I–V characteristics of doped polysilicon thin film transistors, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 17, 526–533, 2002.
- [106] P. S. Lin, J. Y. Guo, C. Y. Wu, A Quasi-Two-Dimensional Analytical Model for the Turn-On Characteristics of Poly silicon Thin-Film Transistors, *IEEE Transactions Electron Devices*, Vol. 37, 666–674, 1990.
- [107] L.-F. Mao, The quantum size effects on the surface potential of nanocrystalline silicon thin film transistors, *Thin Solid Films*, Vol. 518, 3396–3401, 2010.
- [108] J. P. Walter, M. L. Cohen, Wave-Vector-Dependent Dielectric Function for Si, Ge, GaAs, and ZnSe, *Physical Review B*, Vol. 2, 1821–1826, 1970.
- [109] S. Baroni and R. Resta, Ab initio calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon, *Physical Review B*, Vol. 33, 7017–7021, 1986.
- [110] J. F. Harvey, H. Shen, R. A. Lux, M. Dutta, J. Pamulapati, R. Tsu, Raman and Optical Characterization of Porous Silicon, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, Vol. 256, 175–178, 1992.
- [111] K. B. Kahen, J. P. Leburton, and K. Hess, General model of the transverse dielectric constant of GaAs-AlAs superlattices, *Superlattices and Microstructures*, Vol. 1, 289–294, 1985.
- [112] R. Tsu, L. Ioriatti, J. F. Harvey, H. Shen, R. A. Lux, Quantum Confinement Effects on the Dielectric Constant of Porous Silicon, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, Vol. 283, 437–440, 1993.
- [113] A. D. Yoffe, Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems, *Advances in Physics*, Vol. 42, 173–262, 1993.
-

-
- [114] D. R. Penn, Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors, *Physical Review*, Vol. 128, 2093–2097, 1962.
- [115] G. Zhang, M.-B. Yu, C.-H. Tung, G.-Q. Lo, Quantum Size Effects on Dielectric Constants and Optical Absorption of Ultrathin Silicon Films, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 29, 1302–1305, 2008.
- [116] Y. Kayanuma, Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Physical Review B*, Vol. 38, 9797–9805, 1988.
- [117] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 90, 2555–2560, 1986.
- [118] N.-M. Park, T.-S. Kim, S.-J. Park, Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, 2575–2577, 2001.
- [119] Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo, Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures, *Physical Review B*, Vol. 62, 5109–5116, 2000.
- [120] R. Fates, H. Bouridah, R. Remmouche, Theoretical determination of the impact of channel morphology and quantum size effects on the surface potential of nanocrystalline silicon thin film transistors, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 24, 278–281, 2014.
- [121] L.-F. Mao, Quantum size impacts on the threshold voltage in nanocrystalline silicon thin film transistors, *Microelectronics Reliability*, Vol. 53, 1886–1890, 2013.
- [122] M. Aliofkhaezai, N. Ali, W. I. Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, J. L. Gervasoni, *Graphene Science Handbook : Nanostructure and Atomic Arrangement*, CRC Press, 2016.
- [123] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 46, 2329–2339, 2013.
- [124] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD Synthesis of Graphene, *Chemical Vapor Deposition*, Vol. 19, 297–322, 2013.
- [125] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, Vol. 324, 1312–1314, 2009.
- [126] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Letters*, Vol. 9, 30–35, 2009.
- [127] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, Vol. 457, 706–710, 2009.
-

-
- [128] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff, Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, *Nano Letters*, Vol. 9, 4268–4272, 2009.
- [129] M. Kalbac, O. Frank, L. Kavan, The control of graphene double-layer formation in copper-catalyzed chemical vapor deposition, *Carbon*, Vol. 50, 3682–3687, 2012.
- [130] J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, Graphene Islands on Cu Foils : The Interplay between Shape, Orientation, and Defects, *Nano Letters*, Vol. 10, 4890–4896, 2010.
- [131] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition, *Carbon*, Vol. 49, 4122–4130, 2011.
- [132] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. Won Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E. M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo, R. S. Ruoff, Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process, *Nano Letters*, Vol. 10, 4328–4334, 2010.
- [133] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, 20836–20843, 2011.
- [134] R. F. GRAF, *Modern Dictionary of Electronics*, 7th edition, 1999.
- [135] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, Theoretical calculations of CH₄ and H₂ associative desorption from Ni(111): Could subsurface hydrogen play an important role ?, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 124, 044706, 2006.
- [136] G.-C. Wang, J. Nakamura, Structure Sensitivity for Forward and Reverse Water-Gas Shift Reactions on Copper Surfaces: A DFT Study, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 1, 3053–3057, 2010.
- [137] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 17782–17787, 2011.
- [138] N. M. Galea, D. Knapp, T. Ziegler, Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: Suggestions for coke reduction, *Journal of Catalysis*, Vol. 247, 20–33, 2007.
- [139] C.-T. Au, C.-F. Ng, M.-S. Liao, Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A Theoretical Study, *Journal of Catalysis*, Vol. 185, 12–22, 1999.

- [140] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, Computational Investigation of Thermochemistry and Kinetics of Steam Methane Reforming on Ni(111) under Realistic Conditions, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, 4898–4908, 2009.
- [141] H. Chen, W. Zhu, Z. Zhang, *Physical Review Letters*, Contrasting Behavior of Carbon Nucleation in the Initial Stages of Graphene Epitaxial Growth on Stepped Metal Surfaces, Vol. 104, 186101, 2010.
- [142] A. V. Zeigarnik, R. E. Valdés-Pérez, O. N. Myatkovskaya, C–C Bond Scission in Ethane Hydrogenolysis, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, 10578–10587, 2000.
- [143] L.-Q. Lee, D.-H. Shi, Y.-J. Zhao, P.-L. Cao, Acetylene adsorption on Cu(111) and stepped Cu(111): theoretical study, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 7, 6449–6458, 1995.
- [144] M. Witko, K. Hermann, Different adsorbate binding mechanisms of hydrocarbons: Theoretical studies for Cu(111)–C₂H₂ and Cu(111)–C₂H₄, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 172, 85–95, 1998.
- [145] P. Wu, W. Zhang, Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, 071101, 2010.
- [146] S. Riikonen, A. V. Krashennnikov, L. Halonen, R. M. Nieminen, The Role of Stable and Mobile Carbon Adspecies in Copper-Promoted Graphene Growth, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, 5802–5809, 2012.
- [147] J. Gao, J. Zhao, F. Ding, Transition Metal Surface Passivation Induced Graphene Edge Reconstruction, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, 6204–6209, 2012.
- [148] T. Wu, G. Ding, H. Shen, H. Wang, L. Sun, D. Jiang, X. Xie, M. Jiang, Triggering the Continuous Growth of Graphene Toward Millimeter-Sized Grains, *Advanced Functional Materials*, Vol. 23, 198–203, 2013.
- [149] Z. Yan, J. Lin, Z. Peng, Z. Sun, Y. Zhu, L. Li, C. Xiang, E. L. Samuel, C. Kittrell, J. M. Tour, Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils, *ACS Nano*, Vol. 6, 9110–9117, 2012.
- [150] S. Chen, H. Ji, H. Chou, Q. Li, H. Li, J. W. Suk, R. Piner, L. Liao, W. Cai, R. S. Ruoff, Millimeter-Size Single-Crystal Graphene by Suppressing Evaporative Loss of Cu During Low Pressure Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials*, Vol. 25, 2062–2065, 2013.
- [151] J. Hofrichter, B. N. Szafranek, M. Otto, T. J. Echtermeyer, M. Baus, A. Majerus, V. Geringer, M. Ramsteiner, H. Kurz, Synthesis of Graphene on Silicon Dioxide by a Solid Carbon Source, *Nano Letters*, Vol. 10, 36–42, 2010.

-
- [152] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, 574–578, 2010.
- [153] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst, *Nano Letters*, Vol. 10, 4128–4133, 2010.
- [154] S. Lee, K. Lee, Z. Zhong, Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, Vol. 10, 4702–4707, 2010.
- [155] H. J. Park, J. Meyer, S. Roth, V. Skakalova, Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition, *Carbon*, Vol. 48, 1088–1094, 2010.
- [156] Z. Luo, Y. Lu, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith, A. T. C. Johnson, Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure, *Chemistry of Materials*, Vol. 23, 1441–1447, 2011.
- [157] A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabrid, J. Guillemetted, H. S. Skulasond, T. Szkopekd, M. Siaja, Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors, *Carbon*, Vol. 49, 4204–4210, 2011.
- [158] H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, C. W. Lai, C.-S. Khe, C. H. Voon, U. Hashim, N. M. S. Hidayah, Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development, *Procedia Chemistry*, Vol. 19, 916–921, 2016.
- [159] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature*, Vol. 468, 549–552, 2010.
- [160] W. An, X. C. Zeng, C. H. Turner, First-principles study of methane dehydrogenation on a bimetallic Cu/Ni(111) surface, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 131, 174702, 2009.
- [161] I. Vlassiuk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene, *ACS Nano*, Vol. 5, 6069–6076, 2011.
- [162] L. Gao, W. Ren, J. Zhao, L. P. Ma, Z. Chen, H. M. Cheng, Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, Vol. 97, 183109, 2010.
- [163] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, 2816–2819, 2011.
-

-
- [164] B. Zhang, W. H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, H. Ji, R. S. Ruoff, Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene from Toluene on Electropolished Copper Foils, *ACS Nano*, Vol. 6, 2471–2476, 2012.
- [165] M. Ahmed, N. Kishi, R. Sugita, A. Fukaya, I. Khatri, J. Liang, S. M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo, Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 24, 2151–2155, 2013.
- [166] H. Liu, N. Kishi, T. Soga, Synthesis of thiolated few-layered graphene by thermal chemical vapor deposition using solid precursor, *Materials Letters*, Vol. 159, 114–117, 2015.
- [167] S. M. Wang, Q. Gong, Y. Y. Li, C. F. Cao, H. F. Zhou, J. Y. Yan, Q. B. Liu, L. Y. Zhang, G. Q. Ding, Z. F. Di, X. M. Xie, A novel semiconductor compatible path for nano-graphene synthesis using CBr_4 precursor and Ga catalyst, *Scientific Reports*, Vol. 4, 4653, 2014.
- [168] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeno, Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chemical Physics Letters*, Vol. 430, 56–59, 2006.
- [169] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour. Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature*, Vol. 468, 549–552, 2010.
- [170] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J. M. Tour, Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste, *ACS Nano*, Vol. 5, 7601–7607, 2011.
- [171] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bare_no, V. Gambin, I. Petrov, S. Kodambaka, Growth of Semiconducting Graphene on Palladium, *Nano Letters*, Vol. 9, 3985–3990, 2009.
- [172] E. Loginova, N. C. Bartelt, P. J. Feibelman, K. F. McCarty, Factors influencing graphene growth on metal surfaces, *New Journal of Physics*, Vol. 11, 063046, 2009.
- [173] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Zhiyong Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, H.-M. Cheng, Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum, *Nature Communications*, Vol. 3, 699, 2012.
- [174] C. Mattevi, H. Kima, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, 3324–3334, 2011.
- [175] Y. Xue, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, L. Jiang, J. Chen, D. Geng, Y. Liu, W. Hu, G. Yu, *Nano Research*, Synthesis of large-area, few-layer graphene on iron foil by chemical vapor deposition, Vol. 4, 1208–1214, 2011.
- [176] M. Zheng, K. Takei, B. Hsia, H. Fang, X. Zhang, N. Ferralis, H. Ko, Y.- L. Chueh, Y. Zhang, R. Maboudian, A. Javey, Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene, *Applied Physics Letters*, Vol. 96, 063110, 2010.
-

- [177] Z. R. Robinson, P. Tyagi, T. M. Murray, C. A. Ventrice Jr, S. Chen, A. Munson, C. W. Magnuson, R. S. Ruoff, Substrate grain size and orientation of Cu and Cu–Ni foils used for the growth of graphene films, *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 30, 011401, 2012.
- [178] R. S. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Ducati, C. Baehtz, R. Schlogl, S. Hofmann, In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth, *Nano Letters*, Vol. 11, 4154–4160, 2011.
- [179] S. K. Jerng, D. S. Yu, Y. S. Kim, J. Ryou, S. Hong, C. Kim, S. Yoon, D. K. Efetov, P. Kim, S. H. Chun, Nanocrystalline Graphite Growth on Sapphire by Carbon Molecular Beam Epitaxy, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 4491–4494, 2011.
- [180] K. B. Kim, C. M. Lee, J. Choi, Catalyst-Free Direct Growth of Triangular Nano-Graphene on All Substrates, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 14488–14893, 2011.
- [181] C. M. Lee, J. Choi, Direct growth of nanographene on glass and postdeposition size control, *Applied Physics Letters*, Vol. 98, 183106, 2011.
- [182] L. Zhang, Z. Shi, Y. Wang, R. Yang, D. Shi, G. Zhang, Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates, *Nano Research*, Vol. 4, 315–321, 2011.
- [183] X. Ding, G. Ding, X. Xie, F. Huang, M. Jiang, Direct growth of few layer graphene on hexagonal boron nitride by chemical vapor deposition, *Carbon*, Vol. 49, 2522–2525, 2011.
- [184] M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, A. Scott, F. Borner, J. H. Warner, V. Hoffman, J. H. Lin, G. Cuniberti, B. Beuchner, Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator, *ACS Nano*, Vol. 4, 4206–4210, 2010.
- [185] L. Zhao, K. T. Rim, H. Zhou, R. He, T. F. Heinz, A. Pinczuk, G. W. Flynn, A. N. Pasupathy, Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene, *Solid State Communications*, Vol. 151, 509–513, 2011.
- [186] L. Gao, J. R. Guest, N. P. Guisinger, Epitaxial Graphene on Cu(111), *Nano Letters*, Vol. 10, 3512–3516, 2010.
- [187] B. Hu, H. Ago, C. M. Orofeo, Y. Ogawa, M. Tsuji, On the nucleation of graphene by chemical vapor deposition, *New Journal of Chemistry*, Vol. 36, 73–77, 2012.
- [188] J. D. Wood, S.W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop, J. W. Lyding, Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, Vol. 11, 4547–4554, 2011.
- [189] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, 17782–17787, 2011.

-
- [190] D. Chatain, V. Ghetta, P. Wynblatt, Equilibrium Shape of Copper Crystals Grown on Sapphire, *Interface Science*, Vol. 12, 7–18, 2004.
- [191] H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire, *ACS Nano*, Vol. 4, 7407–7414, 2010.
- [192] T. Iwasaki, H. J. Park, M. Konuma, D. S. Lee, J. H. Smet, U. Starke, Long-Range Ordered Single-Crystal Graphene on High-Quality Heteroepitaxial Ni Thin Films Grown on MgO(111), *Nano Letters*, Vol. 11, 79–84, 2011.
- [193] B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, S. Mizuno, Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD, *Carbon*, Vol. 50, 57–65, 2012.
- [194] K. M. Reddy, A.D. Gledhill, C. H. Chen, J. M. Drexler, N. P. Padturea, High quality, transferrable graphene grown on single crystal Cu(111) thin films on basal-plane sapphire, *Applied Physics Letters*, Vol. 98, 113117, 2011.
- [195] C. V. Van, A. Kimouche, A. R. Plantey, O. Fruchart, P. B. Guillemaud, N. Bendiab, J. Coraux, Epitaxial graphene prepared by chemical vapor deposition on single crystal thin iridium films on sapphire, *Applied Physics Letters*, Vol. 98, 181903, 2011.
- [196] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller, Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts, *Nature*, Vol. 469, 389–392, 2011.
- [197] S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, K. F. McCarty, Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111), *Physical Review B*, Vol. 84, 155425, 2011.
- [198] A. W. Robertson, J. H. Warner, Hexagonal Single Crystal Domains of Few-Layer Graphene on Copper Foils, *Nano Letters*, Vol. 11, 1182–1189, 2011.
- [199] W. Wu, Q. Yu, P. Peng, Z. Liu, J. Bao, S.-S. Pei, Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes, *Nanotechnology*, Vol. 23, 035603, 2012.
- [200] W. T. S. Ramos, T. H. R. Cunha, I. D. Barcelos, D. R. Miquita, G. A. Ferrari, S. de Oliveira, L. M. Seara, E. G. S. Neto, A. S. Ferlauto, R. G. Lacerda, The role of hydrogen partial pressure on the annealing of copper substrates for graphene CVD synthesis, *Materials Research Express*, Vol. 3, 045602, 2016.

-
- [201] I. A. Kostogrud, K. V. Trusov, D. V. Smovzh, Influence of Gas Mixture and Temperature on AP-CVD Synthesis of Graphene on Copper Foil, *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 3, 1500823, 2016,
- [202] D. H. Jung, C. Kang, M. Kim, H. Cheong, H. Lee, J. S. Lee, Effects of Hydrogen Partial Pressure in the Annealing Process on Graphene Growth, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, 3574–3580, 2014.
- [203] H. Zhang, Y. Zhang, B. Wang, Z. Chen, Y. Sui, Y. Zhang, C. Tang, B. Zhu, X. Xie, G. Yu, Z. Jin, X. Liu, Effect of Hydrogen in Size-Limited Growth of Graphene by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, 79–86, 2015.
- [204] D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu, Y. Liu, Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, Vol. 109, 7992–7996, 2012.
- [205] Y. Zhang, L. Zhang, P. Kim, M. Ge, Z. Li, C. Zhou, Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties, *Nano Letters*, Vol. 12, 2810–2816, 2012.
- [206] H. Wang, G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie, W.-J. Zhang, Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, 3627–3630, 2012.
- [207] P. Blake, E. Hill, A. C. Neto, K. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. Booth, A. Geim, Making graphene visible, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, 063124, 2007.
- [208] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, Vol. 97, 187401, 2006.
- [209] A. C. Ferrari, D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology*, Vol. 8, 235–246, 2013.
- [210] B. Tang, H. Guoxin, H. Gao, Raman Spectroscopic Characterization of Graphene, *Applied Spectroscopy Reviews*, Vol. 45, 369–407, 2010.
- [211] F. schwierz, Graphene Transistors, *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, 487–496, 2010.
- [212] L. Vicarelli, M. S. Vitiello, D. Coquillat, A. Lombardo, A. C. Ferrari, W. Knap, M. Polini, V. Pellegrini, A. Tredicucci, Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors, *Nature Materials*, Vol. 11, 865–871, 2012.
- [213] S. Srisonphan, Y. S. Jung, H. K. Kim, Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with a vacuum channel, *Nature Nanotechnology*, Vol. 7, 504–508, 2012.

-
- [214] A. Westlund, M. Winters, I. G. Ivanov, J. U. Hassan, P.-Å. Nilsson, E. Janzén, N. Rorsman, J. Grahn, Graphene self-switching diodes as zero-bias microwave detectors, *Applied Physics Letters*, Vol. 106, 093116, 2015.
- [215] F. Xia, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, Y. Wu, P. Avouris, The origins and limits of metal graphene junction resistance, *Nature Nanotechnology*, Vol. 6, 179–184, 2011.
- [216] R. Beams, L. G. Cançado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 27, 083002, 2015.
- [217] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, 210–215, 2008.
- [218] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, Raman imaging of doping domains in graphene on SiO₂, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, 241907, 2007.
- [219] P.-H. Wang, F.-Y. Shih, S.-Y. Chen, A. B. Hernandez, P.-H. Ho, L.-Y. Chang, C.-H. Chen, H.-C. Chiu, C.-W. Chen, W.-H. Wang, Demonstration of distinct semiconducting transport characteristics of monolayer graphene functionalized via plasma activation of substrate surfaces, *Carbon*, Vol. 93, 353–360, 2015.
- [220] Y. J. Shin, K. Gopinadhan, K. Narayanapillai, A. Kalitsov, C. S. Bhatia, H. Yang, Stochastic nonlinear electrical characteristics of graphene, *Applied Physics Letters*, Vol. 102, 033101, 2013.
- [221] F. A. Chaves, D. Jiménez, A. W. Cummings, S. Roche, Physical model of the contact resistivity of metal-graphene junctions, *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, 164513, 2014.
- [222] J. S. Moon, M. Antcliffe, H. C. Seo, D. Curtis, S. Lin, A. Schmitz, I. Milosavljevic, A. A. Kiselev, R. S. Ross, D. K. Gaskill, P. M. Campbell, R. C. Fitch, K.-M. Lee, P. Asbeck, Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistors, *Applied Physics Letters*, Vol. 100, 203512, 2012.
- [223] K.-E. Byun, H.-J. Chung, J. Lee, H. Yang, H. Song, J. Heo, D. H. Seo, S. Park, S. W. Hwang, I. K. Yoo, K. Kim, Graphene for True Ohmic Contact at Metal–Semiconductor Junctions, *Nano Letters*, Vol. 13, 4001–4005, 2013.
- [224] S. A. Thiele, J. A. Schaefer, F. Schwierz, Modeling of graphene metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with gapless large-area graphene channels, *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, 094505, 2010.
-

- [225] G. M. Landauer, D. Jiménez, J. L. González, an Accurate and Verilog-A Compatible Compact Model for Graphene Field Effect Transistors, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, Vol. 13, 895–904, 2014.
- [226] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, K. L. Shepard, Current saturation in zero-bandgap, top gated graphene field effect transistor, *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, 654–659, 2008.
- [227] D. L. John, L. C. Castro, D. L. Pulfrey, Quantum capacitance in nanoscale device modeling, *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, 5180, 2004.
- [228] T. Fang, A. Konar, H. Xing, D. Jena. Carrier statistics and Quantum capacitance of graphene sheets and ribbons, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, 092109, 2007.

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

Figure 1.1. (a) illustration en 3D de la structure cristalline tétraédrique du silicium. (b) structure du réseau cristallin du silicium.	5
Figure 1.2. Les défauts dans les semiconducteurs : les défauts (a) de Schottky et (b) de Frenkle.	6
Figure 1.3. Tailles des grains pour les différentes gammes de silicium utilisées dans les TFTs avec la mobilité des porteurs et les traitements thermiques associés.	7
Figure 1.4. Vue de dessus d'un matériau nanocristallin.	8
Figure 1.5. Structures 3D (a) granulaire et (b) colonnaire du nc-Si.	9
Figure 1.6. Illustration de l'effet des dimensions du système sur le transport dans un système nanométrique. L et W représentent la longueur et la largeur du système. Le libre parcours moyen élastique est désigné par l .	12
Figure 1.7. Différentes structures de la répartition des nano-cristaux de silicium dans les canaux des dispositifs électroniques. (a) Répartition aléatoire avec une large gamme de taille des nanocristallites. (b) Répartition aléatoire avec une taille dominante des nanocristallites. Les répartitions aléatoires favorisent des densités et des largeurs de joints de grains plus importantes. (c) Répartition uniforme avec une taille unique type super-réseau.	13
Figure 1.8. Densités des états au niveau du joint de grain avec une distribution en forme U. (a) Etats superficiels dit en queue de bande et (b) les états profond.	14
Figure 1.9. Schéma typique d'un Four CVD.	15
Figure 1.10. Illustration d'une structure MOS à grille flottante (a) standard en polysilicium et (b) à base de nanocristaux de silicium.	16
Figure 1.11. Schéma d'une cellule tandem.	19
Figure 1.12. Illustration des types de matériaux à base de carbone : (a) le diamant, (b) le graphite et (c) le charbon. (d)–(f) sont respectivement les arrangements atomiques du diamant, graphite et charbon.	20
Figure 1.13. Illustration des structures formées à partir à partir du réseau cristallin 2D de carbone : (a) les fullerènes, (b) les nanotubes et (c) le graphite.	21
Figure 1.14. Illustration des différentes formes d'orbitales dans le cas du carbone : (a) orbitale S et (b) orbitale P.	23
Figure 1.15. Représentation des orbitales $P_{x,y,z}$ selon les différentes valeurs de m.	23
Figure 1.16. Illustration de la combinaison de l'orbitale S avec deux orbitales P pour produire trois orbitales hybrides SP^2 , plus une seule orbitale P, chacune contenant un seul électron.	24
Figure 1.17. Illustration de la formation des liaisons sigma. L'orbitale d'un atome de carbone se recouvre axialement avec celui de son voisin.	25
Figure 1.18. Illustration de la formation de la liaison Pi entre deux atomes de carbone, dans la structure hexagonale du graphène.	26
Figure 1.19. Arrangement des atomes de carbone dans le graphène : (a) réseau cristallin direct et (b) réseau réciproque.	27
Figure 1.20. Structure de bande d'énergie du graphène.	29
Figure 1.21. Classification des matériaux dans la microélectronique.	29
Figure 1.22. Photo du microscope optique.	32

Figure 1.23. Photo du microscope électronique à balayage MEB FEGSEM ULTRA55 de ZEISS.	32
Figure 1.24. Images photographiques (a) du Raman HR800 HORIBA et (b) de la nacelle et des objectifs $\times 100$ et $\times 50$ de caractérisation.	34
Figure 1.25. Représentation schématique du réseau atomique du graphène illustrant la distinction entre les bords (Edges) armchair et zigzag des rubans de graphène.	35
Figure 1.26. Evolution de l'énergie de gap en fonction de la largeur du ruban de graphène. Les dispositifs P1–P4 ont des largeurs allant de 15 à 90 nm et les dispositifs D1–D2 ont des orientations cristallographiques différentes.	36
Figure 2.1. Différentes configurations des TFTs : (à gauche) à grille inférieure et (à droite) à grille supérieure.	39
Figure 2.2. Caractéristiques (a) de sortie et (b) de transfert d'un TFT à canal en silicium nanocristallin et à grille supérieure. W et L sont respectivement la longueur et la largeur de la couche active.	40
Figure 2.3. Différents types de transistors MOS.	40
Figure 2.4. Effet de champ dans une structure MOS.	41
Figure 2.5. Diagrammes de bandes d'énergies d'une structure MOS (A) en bandes d'énergie plates, (B) en accumulation, (C) en déplétion et (D) en inversion.	42
Figure 2.6. Evolution de la concentration des électrons et des trous en fonction de Φ_S .	44
Figure 2.7. Illustration des charges dans une structure MOS (A) en bandes plates, (B) en accumulation, (C) en déplétion et (D) en Inversion. Notons que x_d est la profondeur de déplétion.	45
Figure 2.8. Morphologies des nano-cristaux de silicium de géométrie sphérique.	46
Figure 2.9. Permittivité en fonction de la taille des grains du silicium nanocristallin.	47
Figure 2.10. Evolution des effets quantiques sur la bande interdite en fonction de la taille des grains dans le silicium nanocristallin.	49
Figure 2.11. Effets quantiques sur la bande interdite du silicium nanocristallin. Comparaison entre le modèle analytique de X. Peng et al et les résultats de N.-M. Park et al et Y. M. Niquet et al.	50
Figure 2.12. Illustration du phénomène d'inversion dans un TFT à canal en poly-silicium, telle que décrit dans la littérature.	51
Figure 2.13. Représentation du système nanocristallin pour un transistor en couche mince avec (a) la section transversale de la couche d'inversion au contact de l'oxyde de grille et (b) l'illustration en 3D de tout le système.	53
Figure 2.14. Potentiel de surface et les solutions χ_0 en fonction du diamètre des grains. Les valeurs paramètres utilisées pour les simulations sont : $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $t_{ox} = 100 \text{ nm}$, $k = 8.5 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$, $\epsilon_{r-ox} = 3.9$, $E_g = 1.15 \text{ eV}$, $V_G = 10 \text{ V}$, $V_{fb} = -1.1 \text{ V}$.	57
Figure 2.15. Comparaison entre le modèle de potentiel de surface développé et le modèle de L.F. Mao. Les valeurs des paramètres utilisées pour les simulations sont : $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $t_{ox} = 100 \text{ nm}$, $k = 8.5 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$, $\epsilon_{r-ox} = 3.9$, $E_g = 1.15 \text{ eV}$, $V_G = 10 \text{ V}$, $V_{fb} = -1.1 \text{ V}$.	59
Figure 2.16. Evolution de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur de l'oxyde de grille pour différentes valeurs de la densité de pièges, avec $N_a = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $L_g = 5 \text{ nm}$ et $V_G = 10 \text{ V}$.	60
Figure 2.17. Evolution de la tension de seuil en fonction du dopage du canal pour différentes valeurs de l'oxyde de grille, avec $L_g = 5 \text{ nm}$.	61
Figure 2.18. Tension de seuil en fonction de la taille moyenne des grains qui forment le canal.	61
Figure 2.19. Evolution du potentiel de surface en fonction de la tension de la grille.	62
Figure 3.1. Diagramme schématique du procédé CVD thermique du graphène à partir du mélange méthane/hydrogène (CH_4/H_2).	66
Figure 3.2. Illustration de la cinétique de la croissance du graphène produit par CVD. Cas du méthane sur Ni et sur Cu.	69

Figure 3.3. Illustration des mécanismes des réactions chimiques dans la synthèse du graphène par CVD sur un catalyseur métallique.	71
Figure 3.4. Images MEB de la surface (a) d'un film et (b) d'une feuille de Cu montrant la taille moyenne des grains. Ces images ont été réalisées sur les échantillons que nous avons utilisés dans nos expériences.	82
Figure 3.5. Images montrant (a) le film et (b) la feuille de Cu que nous avons utilisé dans nos expériences pour la synthèse du graphène.	84
Figure 3.6. Images optiques de $50\mu\text{m}^2$ illustrant à la fois la rugosité et la texture des grains des (a) films et (b) feuilles de Cu. Ces images ont été prises sur nos échantillons après la synthèse et l'oxydation de la surface du Cu.	86
Figure 3.7. Photos de $100\mu\text{m}^2$ de la surface (a) du film et (b) de la feuille de Cu, prises au microscope optique, illustrant des structures hexagonales de graphène synthétisé par APCVD. Ces images ont été réalisées sur nos échantillons après la synthèse du graphène et l'oxydation de la surface de Cu non protégée par le graphène.	88
Figure 3.8. Four CVD tubulaire à écoulement horizontal et à paroi chaude utilisé dans le cadre de notre étude pour la synthèse du graphène.	91
Figure 3.9. Caractérisations optiques du graphène sur Cu. (a) retrait des échantillons du four de dépôt et (b) oxydation du Cu. Images optiques de $100\mu\text{m}^2$ de la surface des (c) film et (d) feuille de Cu après oxydation.	93
Figure 3.10. Caractérisation MEB des domaines de graphène sur (a)–(b) films et (c)–(d) feuilles de Cu.	94
Figure 3.11. Images illustrant les étapes du (a) spin coating et (b) la gravure dans un four à plasma.	95
Figure 3.12. Etapes de dissolution du Cu dans du chlorure de Fer jusqu'au bain final de la feuille de graphène.	95
Figure 3.13. Images illustrant : (a) le traitement d'une tranche de SiO_2/Si dans un bain l'acide sulfurique et au peroxyde d'oxygène puis (b) le rinçage. (c)–(d) Transfert du graphène sur le substrat SiO_2/Si .	96
Figure 3.14. (a) passage au four de quelques minutes à 150°C et (b) le résultat. (c) Traitement au PMMA, (d) nettoyage à l'acétone, méthanol et l'isopropanol. (e)–(f) Résultat final.	97
Figure 3.15. Caractérisation optique du graphène transféré sur SiO_2/Si .	97
Figure 3.16. Spectre Raman des domaines de graphène monocouche.	99
Figure 3.17. Spectres Raman des domaines de graphène de (a) 2 couches, (b) 3 couches et (c) 4 couches.	99
Figure 3.18. Spectres Raman du graphène de haute qualité en fonction du nombre de couches.	100
Figure 3.19. Illustration schématique d'un ruban de graphène tel que dessiné sur le masque.	101
Figure 3.20. Résumé des étapes de fabrication des rubans de graphène. (a) A partir d'une simple plaquette de silicium, (b) on fait croître un oxyde thermique sur le dessus de la tranche. (c) Gravure des marques d'alignement. (d) Transfert du graphène. (e) Gravure des rubans de graphène. (f) Dépôt des contacts métalliques.	102
Figure 3.21. Image d'un Four KOYO en salle blanche.	103
Figure 3.22. Image de l'éditeur de plan Cadence des repères d'alignement utilisés pour la fabrication des rubans de graphène. Les marques en noir et jaune sont celles gravées dans le SiO_2 , les marques en rouge sont définies dans le graphène et les marques en gris et en bleu sont définies pour les contacts métalliques.	104
Figure 3.23. Images des équipements en salle blanche : (a) la centrifugeuse et (b) l'équipement de lithographie optique. Les deux équipements sont placés dans une salle éclairée par de la lumière jaune.	105
Figure 3.24. Equipement de gravure : RIE Oxford.	106
Figure 3.25. Image du métalliseur VACOTEC.	109
Figure 4.1. (a) Photo de la station de mesure DC automatique. (b) Image MEB de deux matrices de dispositifs montrant des dispositifs pleins et vides.	113
Figure 4.2. Station CPX de mesures Cryogéniques.	114

- Figure 4.3. Vue en perspective en 3D d'un ruban de graphene avec grille arrière. Avec (1) le contact Ti/Au, (2) le substrat SiO₂/Si et (3) le ruban de graphene. 114
- Figure 4.4. Images MEB avec les détecteurs (a) Inlens et (b) SE2. (c) Spectre Raman du ruban de graphene. 115
- Figure 4.5. Mesures des caractéristiques de sortie illustrant les comportements électriques (a) Non Linéaire et (b) Linéaire. Comparaison entre les comportements électriques NL et L pour (c) $V_{gs} = 0V$, (d) $V_{gs} = 10V$, (e) $V_{gs} = 20V$ et (f) $V_{gs} = 40V$. (g) Représentation schématique en 3D des mesures effectuées avec : (1) la sonde de source, (2) la sonde de drain, (3) le support d'échantillons qui fait office de sonde de grille, (4) la chambre thermique et (5) l'enceinte globale qui fait office de chambre à vide. 116
- Figure 4.6. Spectres Raman Collectés sur les dispositifs (a) L et (b) NL montrant l'évolution du pic 2D. (c) Représentation schématique en 3D des mesures Raman effectuées selon une grille de 4×5 points de mesure parcourant la totalité du ruban. 118
- Figure 4.7. (a) Installation de l'équipement de mesure à basse température et (b) indicateur de température à l'intérieur de la chambre thermique. 120
- Figure 4.8. Comparaison des mesures des caractéristiques de sortie pour les dispositifs (a)–(d) NL et (e)–(h) L à 300 K et 77 K pour des tensions de grille allant de 0V à 40V. 121
- Figure 4.9. (a) Vue de dessus, (b) vue de face et (c) circuit équivalent en petits signaux d'un ruban de graphene. Notons que $V(x)$ est l'évolution du potentiel entre les contacts métalliques et C_q est la capacité quantique du graphène. 122
- Figure 4.10. (a) Caractéristiques de transfert du dispositif NL et (b) le profil du niveau de Fermi correspondant, avec $n_{min} = 3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et la mobilité est de $560 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 124
- Figure 4.11. Mesures des caractéristiques de transfert pour le dispositif L. 125
- Figure 4.12. (a) Mesures et simulation des caractéristiques de sortie pour le dispositif NL, avec les profils de densité de porteurs associés pour (b) $V_{gs} = 0V$ et (c) $V_{gs} = 40V$. Les mesures sont les mêmes que celles présentées dans la figure 4.5(a). Notons que $n_{ox} = (1/q) |-0.5C_q V_{rib}|$ est la densité de porteurs de l'oxyde de grille. 126
- Figure 4.13. (a) Comparaison des caractéristiques de sortie simulées et mesurées pour le dispositif L et (b) les profils de densité de porteurs associés. 128
- Figure 4.14. (a) Montage expérimental de mesure. (b) Stage thermique du Raman raccordé au générateur de tension. (c) illustration 3D de l'échantillon à l'intérieur du stage avec : (1) la source Laser, (2) la sonde de grille et (3) la sonde du contact de dessus le graphene. 130
- Figure 4.15. Image d'un échantillon de 1.5cm×1cm. 131
- Figure 4.16. Influence de la polarisation de la grille sur le décalage Raman pour les pics (a) G et (b) 2D. 131

Liste des Tableaux

- Tableau 1.1. Nombres quantiques. 23
- Tableau 3.1. Résumé des conditions et techniques CVD rapporté dans la littérature. 75

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique et expérimentale des nanostructures semi-conductrices 3D et 2D dont les matériaux leader sont respectivement le silicium nanocristallin et le graphène. Cette étude cible deux types d'applications, à savoir, les transistors en couche mince à canal en silicium nanocristallin et les transistors à base de ruban de graphène. Nous rapportons dans ce manuscrit une étude sur les phénomènes qui peuvent impacter le transport des porteurs dans les systèmes nanocristallins 3D et 2D. Dans le cas d'un système 3D, nous avons modélisé le potentiel de surface et la tension de seuil pour un transistor en couche mince ayant une structure nanocristalline. A cet effet, nous avons pris en compte dans notre approche une géométrie sphérique des grains de silicium, ainsi que deux types d'effets quantiques ; sur la constante diélectrique et la bande interdite ; qui découle de la taille et la géométrie des grains. Les résultats de nos simulations et la comparaison avec ceux de la littérature ont mis en évidence une dépendance significative du potentiel de surface aux effets quantiques et à la géométrie des grains. Dans le cas d'un système 2D, nous avons menées une étude en deux parties. Une première partie expérimentale dédiée à la fabrication et à la caractérisation de plusieurs centaines de transistors à base de ruban de graphène. La caractérisation électrique a montré deux types de comportement électriques des rubans de graphène, respectivement, linéaire et nonlinéaire. La caractérisation Raman des composants typiques a montré une dépendance significative du comportement électrique à la fois au gradient de concentration et à la densité de porteurs localisée tout le long du ruban de graphène. La seconde partie concerne la simulation du transport électronique le long du ruban de graphène. Un bon accord des résultats de simulation avec les mesures a été observé. En effet, les simulations tiennent compte d'une adaptation du paramètre densité de porteurs pour une convergence maximale aux données mesurées. Cette technique de simulation a montré des profils de densité de porteurs uniforme et non-uniforme respectivement pour les comportements linéaire et nonlinéaire.

Mots clés

Système nanocristallin 3D, système nanocristallin 2D, silicium nanocristallin, graphène, ruban de graphène, graphène monocouche, transistors en couche mince, transistors à base de rubans de graphène, propriétés électriques, transport électronique, densité de porteurs, caractérisation électrique, caractérisation optique, caractérisation Raman, potentiel de surface, tension de seuil, effets quantiques, constante diélectrique, bande interdite, géométrie des nanocristaux de silicium.

Summary

This work reports a theoretical and experimental investigation of the 3D and 2D semiconductor nanostructures of which the leader materials are nanocrystalline silicon and graphene respectively. This study targets two types of applications, nanocrystalline silicon thin film transistors and graphene ribbons based transistors. A study on the phenomena that can impact the carriers transport in 3D and 2D nanocrystalline systems were reported in the present manuscript. For a 3D system, a simulation model is proposed for the calculation of the surface potential and the threshold voltage of thin-film transistor with a nanocrystalline channel structure. For this purpose, we have taken into account in our approach a spherical geometry of the silicon nanocrystals and two quantum effects ; on dielectric constant and band gap ; which arises from the grains size and geometry. The simulations results and the comparison with the existing model in the literature revealed a significant dependence of the surface potential on the quantum effects and the grains geometry. For a 2D system, we led our study in two parts. A first experimental part dedicated to the fabrication and characterization of several hundred graphene ribbon devices. The electrical characterization showed two categories of electrical behavior in graphene ribbons, respectively, linear and nonlinear. The typical devices Raman characterization showed a significant dependence of the electrical behavior on both the concentration gradient and the local carrier density along the ribbon. The second part concerns the simulation of the carriers transport along the graphene ribbon. A good agreement of the simulation results with the measurements was observed. Indeed, the simulations take into account an adaptive evolution of the carrier's density parameter for a maximum convergence to the measured data. This simulation technique showed a uniform and non-uniform carrier density profiles for the linear and nonlinear electrical behaviors, respectively.

Keywords

3D nanocrystalline system, 2D nanocrystalline system, nanocrystalline silicon, graphene, graphene ribbon, monolayer graphene, thin film transistors, graphene ribbon based transistors, electrical properties, electron transport, carrier density, electrical characterization, Raman characterization, surface potential, threshold voltage, quantum effects, dielectric constant, band gap, silicon nanocrystals geometry.

ملخص

يتطرق هذا العمل إلى دراسة نظرية وتجريبية على المواد الشبه ناقلية D3 و D2 في سلم نانومتري، من بينها المواد الأكثر استعمال في الصناعات الإلكترونية هي على الترتيب: السيليسيوم والغرافين. هذه الدراسة تستهدف نوعين من التطبيقات: المقاحل الرقيقة بالسيليسيوم النانوكريستالين والمقاحل بأشرطة الغرافين. في هذه المذكرة، وردت دراسة على الظواهر التي يمكن أن تؤثر على نقل حوامل الشحنات في أنظمة نانوكريستالينية D3 و D2. بالنسبة لأنظمة D3، نقترح نموذج لحساب الكمون السطحي والكمون العتبي للمقاحل الرقيقة. لهذا الغرض، اخذنا بعين الاعتبار في نموذجنا هندسة كروية لبلورات السيليسيوم، ونوعين من الاثار الكمومية: على ثابت العزلة وعلى فجوة الحزمة للسيليسيوم، هذه الاثار الكمومية هي نتيجة سلم وهندسة البلورات. مقارنة نتائجنا من نماذج المجالات المنشورة، بينت مفعول هندسة البلورات والآثار الكمومية على الكمون السطحي. بالنسبة لأنظمة D2، جُريت الدراسة في جزئين: جزء أولي تجريبي مخصص في تصنيع وتوصيف عدة مئات من المقاحل بشريط الغرافين. أظهر التوصيف الكهربائي فئتين من السلوك الكهربائي في أشرطة الغرافين، على التوالي، الخطية وغير الخطية. أظهرت التوصيفات من النوع RAMAN للأجهزة النموذجية تبعية كبيرة للسلوك الكهربائي على التركيز وكثافة الشحنات المحلية على طول الشريط. الجزء الثاني يتعلّق بتمثيل نظري لنقل الشحنات على طول أشرطة الغرافين. لوحظ توافق جيد لنتائج المحاكمة مع القياسات.

الكلمات الدالة

نظام نانوكريستالين ثنائي الأبعاد، السيليسيوم نانوكريستالين، الغرافين، شريط الغرافين، الغرافين أحادية الطبقة، مقاحل رقيقة، الخصائص الكهربائية، نقل الإلكتروني، كثافة الشحنات، توصيفات الكهربائية، توصيف RAMAN، كمون سطحي، كمون عتبي، ثابت العزل الكهربائي، هندسة بلورات السيليسيوم.