

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel –

Faculté des Sciences et de la Technologie



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

En Électronique

Option

Microélectronique

Thème

Modélisation analytique du GFET

Proposé par :

Dr.FATES RACHID

Dr.REMOUCHE RIAD

Réalisé par :

ILHAM MESSAOUDENE

LYNDA HAMMADOU

Année universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENT

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

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

Nos vifs remerciements vont à:

*Notre encadreur **Dr R. FATES** et **Dr R. RAMOUCHE** qui a en l'amabilité de nous encadrer, avec ses orientation, ses conseils judicieux, et les encouragements*

*Nous tenons à formuler mes remerciements les plus sincères à **Mr H.BOURIDAH**, professeur à l'université de Jijel pour avoir accepté le président du jury de ce mémoire et pour l'honneur qu'elle nous a fais par sa présence ainsi que **Mr T.BENKDIDEH**, maitre à l'université de Jijel et le chef de département d'électronique pour avoir accepté d'être membre du jury, avoir examiné et corrigé notre mémoire et nous les remercions aussi pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail.*

Un grand merci à tous les enseignants du département d'Electronique.

DÉDICACE

*Je dédie cet ouvrage de fin d'étude À **MES CHERS PARENTS** Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Mes dédicaces vont aussi à :

- ❖ ma **Grand-mère** et Mon frère **Zakaria** que je les remercie beaucoup pour leur soutiens moral .*
- ❖ Mes sœurs **Nariman** et **Rania** , mes cousines que j'aime et toute ma famille .*
- ❖ la jumelle de mon esprit, mon espérance, mon seul horizon, mon amie intime **Iman** à qui je dit : merci , car ton amour ma donnait le pouvoir et le savoir pour battre la vie .*
- ❖ mes amie qui savaient vraiment les sens de l'amitié et qui a battu beaucoup des choses pour faires mon bonheur .*
- ❖ ma jumelle dans ce modeste travail **LYNDA**.*
- ❖ Tout les étudiants master micro-électronique .*

A Tous , ma gratitude restera sans limite

Ilham

DÉDICACE

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet mon très cher homme AKRAM, qui ma donné toujours la confiance et l'aide, et aussi Mon frère, mes sœurs et n'oublie pas mes chères amis 'HOUDA' et mon binôme 'ILHAM' qui j'ai passé avec elle des beaux moments et des beaux souvenirs

Et en fin je remercie tous mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'estiment.

Lynda

LISTE DES ABREVIATIONS

0D	Zero Dimensional
1D	One Dimensional
2D	Two Dimensional
3D	Tree Dimensional
NCT	Les Nano tubes de carbon
MWCTNS	Multi Wall Carbon Nanotube : Nanotube de carbone multi-paroi
SWCTNS	Single Wall Carbon Nanotube : Nanotube de carbone mono-paroi
RHEED	Reflexion High Energy Electron Diffraction
OLED	Les Diodes Electroluminescentes Organiques
HBN	Hexagonal Bore Nitrogène
ITO	L'oxyde D'indium et D'étain
GFET	'Graphene Field Effect Transistor' ou transistor à effet de Champ en graphène

LA TABLE DES PARAMÈTRES

Nom	Description	Unité
L_g	longueur de la porte supérieure	<i>nm</i>
W_b	Épaisseurs des couches entre le graphène et la porte arrière	<i>nm</i>
W_g	Épaisseurs des couches entre le graphène et la grille supérieure	<i>nm</i>
ae	Constante diélectrique des matériaux entre le canal et les portes	<i>F / m</i>
V_b	La tension de grille arrière	<i>Volt</i>
V_d	Le potentiel du contact de drain,	<i>Volt</i>
V_g	La tension de grille supérieure	<i>Volt</i>
ϕ	Le potentiel électrostatique	<i>V</i>
e	charge élémentaire	<i>coulombs</i>
ψ	Le potentiel électrique	<i>V</i>
v	la vitesse caractéristique de l'électron	<i>Cm / s</i>
Δ	Écart de bande d'énergie	<i>eV</i>
K_B	Boltzmann Constant	<i>m²kg s⁻² K⁻¹</i>
T	Température	<i>Kelvin</i>
J	La densité actuelle	<i>(mA / cm)</i>
I_D	Courant de drain	<i>Amber</i>
V_{DS}	Tension drain – source	<i>Volt</i>
\hbar	la constante de Planck réduite	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Structures cristallines du carbone : (A) diamant, (B) graphite et (C) charbon	3
Figure I.2. Structure du diamant : a) structure tétraédrique, b) structure hexagonal (lonsdaléite).....	4
Figure I.3. Structure cristalline du graphite.....	5
Figure I.4. Structure cristalline du charbon.....	5
Figure I.5. Variétés allotropiques du carbone.....	6
Figure I.6. Structure cristalline du fullerène C ₆₀	7
Figure I.7. Nanotubes de carbone avec (a) une seule paroi et (b) plusieurs parois.....	8
Figure I.8. Structure cristalline du graphène.....	8
Figure I.9. Illustration des différentes orbitales pour un nombre quantique n=2 : (A) Symétrie sphérique de l'orbitale s (t=0), (B) symétrie axiale de l'orbitale p (t=1).....	9
Figure I.10. Représentation des orbitales « P _x », « P _y » et « P _z ».....	10
Figure I.11. Illustration de l'hybridation de l'orbitale S et les orbitales P _x et P _y	10
Figure I.12. Diagramme d'énergie des différents états de formation d'une liaison atomique et apparition de bandes d'énergie dans un cristal (a). Représentation schématique de la structure de bande selon le vecteur d'onde de plusieurs types de matériaux au caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur (b).....	11
Figure I.13. Structure de bande d'énergie du graphène.....	12
Figure I.14. Liaisons « σ » dans le graphène.....	13
Figure I.15. Liaisons « π » dans le graphène.....	14
Figure I.16. Résumé des différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène.....	15

LISTE DES FIGURES /TABLEAUX

Figure I.17. Les étapes de synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch.....	16
Figure I.18. (a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nano ruban et (b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression du nanotube.....	18
Figure I.19. Réseaux (a) direct (les vecteurs a_1 , a_2 de base dans l'espace réel) et (b) réciproque du graphène (les vecteurs de base b_1 et b_2 forment un angle de 120°), les points de Dirac sont situés aux points K et K'	19
Figure I.20. Empilements AA et AB possible du graphene bicouche.....	20
Figure I.21. Représentation des relations de dispersion aux voisinages des points de Dirac dans le cas du graphène (a) monocouche, (b) bicouche, (c) tricouche et (c) du graphite.....	21
Figure I.22. Photo du microscope optique.....	22
Figure I.23. Photo du microscope électronique à balayage MEB FEGSEM ULTRA55 de ZEISS.....	22
Figure I.24. Spectre Raman typique du graphene.....	23
Figure II.1. Structure des GFETs	28
Figure II.2. Principe de transport des porteurs dans le canal du transistor MOS ; a) $V_G > V_T$ transistor bloqué. b) $V_G < V_T$ transistor conducteur; l'orientation des vecteurs des champs est illustrée à droite.....	29
Figure II.3. Illustration d'une structure MOS sur laquelle les tensions V_{DS} et V_{GS} sont appliqués afin d'établir un courant I_{DS}	30
Figure II. 4. Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ à $V_{DS}=10mV$ d'un GFET.....	33
Figure II.5. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ (a) et G_{DS} résistance de sortie associée (b) pour $V_{GS} = [-4; 0] V$	33
Figure II.6. Exemple de caractéristiques d'un GFET en hyperfréquence en terme de fréquences de coupure du gain en courant f_t (a) et fréquence maximale d'oscillation f_{max} (b)	

LISTE DES FIGURES /TABLEAUX

en fonction de la longueur de grille L_g pour différentes technologies telles qu'elles étaient reportées en juillet 2013.....	34
Figure II.7. Géométrie et dimensions caractéristiques des GNR-FETs	36
Figure II.8. Schéma de principe de fonctionnement du GNR-FET	37
Figure II.9. Illustration schématique d'un ruban de graphène tel que dessiné sur le masque.	38
Figure II.10. 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.....	39
Figure II.11. Image d'un Four KOYO en salle blanche.....	40
Figure II.12. 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	41
Figure II.13. 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.....	43
Figure II.14. Equipement de gravure : RIE Oxford.....	44
Figure II.15. Image du métalliseur VACOTEC.....	47
Figure III.1. Vues schématiques de côté (a) et de dessus (b) d'une structure GNR-FET.	51
Figure III.2. Caractéristique du potentiel de surface en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de la tension de drain (V_d).....	57
Figure III.3. Caractéristique du potentiel de surface en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de la tension appliquée à la grille (V_g).....	58
Figure III.4. Distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de la grille inférieure (W_b).....	59

LISTE DES FIGURES /TABLEAUX

Figure III.5. Distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de la grille supérieure (W_g).....	60
Figure III.6. Caractéristique courant de drain en fonction de la tension de drain, pour plusieurs valeurs de la tension de grille arrière (V_b).....	63
Figure III.7. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de la longueur de la grille (L_g).....	63
Figure III.8. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de l'épaisseur l'isolant de la grille supérieure W_g	64
Figure III.9. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la grille inférieure W_b	65
Figure III.10. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} Pour plusieurs valeurs de V_b	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Etat de l'art des performances hyperfréquences des GFET comparées aux composants silicium et III-V	35
---	----

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

Chapitre I: Modélisation d'un GFET

I.1. Introduction..... 3

I.2. Matériaux à base de carbone..... 3

 I.2.1. Formes cristallines du carbone..... 3

 I.2.1.1. Diamant 4

 I.2.1.2. Graphite..... 4

 I.2.1.3. Charbon 5

 I.2.2. Variétés allotropiques du carbone 6

 I.2.2.1. Fullerènes 6

 I.2.2.2. Nanotubes de carbone..... 7

 I.2.2.3. Graphène..... 8

I.3. Structure électronique du carbone 9

I.4. Propriétés du graphène..... 10

 I.4.1. Propriétés électroniques 11

 I.4.1.1. Point de Dirac 12

 I.4.1.2. Liaison « σ »..... 13

 I.4.1.3. Liaison « π »..... 13

 I.4.2. Propriétés mécaniques et thermiques 14

 I.4.3. Propriétés optique..... 14

 I.4.4. Propriétés structurelles 15

I.5. Synthèse du graphène..... 15

 I.5.1. Exfoliation mécanique 15

 I.5.2. Synthèse du graphène par CVD..... 16

 I.5.3. Synthèse du graphène par décomposition thermique de SiC..... 17

 I.5.4. Méthode de coupe de nanotubes de carbone..... 17

I.6. Formes de graphène..... **Erreur ! Signet non défini.**

 I.6.1. Graphène monocouche 18

 I.6.2. Graphène bicouche..... 19

I.6.3. Graphene multicouche	20
I.7. Méthodes de caractérisation du graphene	21
I.7.1. Microscopie optique	21
I.7.2. Microscopie électronique.....	22
I.7.3. Spectroscopie Raman	23
I.8. Domaines d'application et utilisation du graphene	24
I.8.1. Purification de l'eau	24
I.8.2. Electronique.....	24
I.8.3. Matériaux composites	25
I.8.4. Ultrafiltration	25
I.8.5. Cellules photovoltaïques	25
I.8.6. Stockage d'Energie.....	26
I.9. Conclusion	26

Chapitre II : Transistors à base de graphène

II.1. Introduction.....	27
II.2. Graphène FET	27
II.2.1. Définition	27
II.2.2. Principe de fonctionnement	28
II.2.2.1. Effet cham	28
II.2.2.2. Principe de fonctionnement d'un transistor MOS.....	30
II.2.2.3. Principe de fonctionnement du GFET	30
II.2.3. Techniques de fabrication	31
II.2.4. Avantages des transistors en graphène	32
II.2.4.1. Sensibilité.....	32
II. 2.4.2. Aspect 2D du matériau	32
II.2.4.3. Conductivité	32
II.2.5. Caractéristiques électriques.....	32
II.2.5.1 Caractéristique de transfert	32
II.2.5.2 Caractéristique de sortie.....	33
II.3. GFET en hyperfréquence	34

II.4. Le GNRFET	36
II.4.1 Le principe de fonctionnement du GNRFET	37
II.5. Fabrication des rubans de graphene	37
II.5.1. réalisation du masque	37
II.5.2. Etapes du procédé de fabrication	38
II.5.2.1. Nettoyage standard	39
II.5.2.2. Oxydation thermique	40
II.5.2.3. Définition des repères d'alignement	41
II.5.2.3.1. Lithographie	42
II.5.2.3.2. Gravure de l'oxyde	43
II.5.2.4. Transfert du graphène	44
II.5.2.5. Définition des rubans de graphène	44
II.5.2.5.1. Lithographie	44
II.5.2.5.2. Gravure du graphène	45
II.5.2.6. Définition des contacts métalliques avec la technique du lift-off	46
II.5.2.6.1. Lithographie	46
II.5.2.6.2. Métallisation	47
II.5.2.6.3. Lift-off	47
II.6. Conclusion	48

Chapitre III : Modélisation d'un GFET

III.1. Introduction	49
III.2. Structure du dispositif	50
III.3. Modélisation du dispositif	51
III.3.1. Modèle de rubans de graphene	51
III.3.2. Distribution du potentiel	53
III.3.2.1. Densité des porteurs	53
III.3.2.2. Distribution du potentiel pour de faibles tensions de grille	55
III.3.2.3. Distribution du potentiel pour de fortes tensions de grille	56
III.3.3. Caractéristiques courant-tension	60
III.3.3.1. Caractéristique de sortie	61
III.3.3.2. Caractéristique de transfert	62

III.4. Résultats et explications.....	62
III.5 Conclusion	66
Conclusion générale	67
Bibliographie.....	68

Introduction générale

L'industrie de la microélectronique recherche toujours à répondre aux besoins du marché, qui demande des composants de plus en plus performants, ayant une faible consommation d'énergie et un coût compétitif. Ceci relance un défi de taille face auquel la recherche de nouveaux matériaux pour l'électronique devient un enjeu principal dans le but de s'affranchir des limitations technologiques actuelles.

Dans le secteur de la microélectronique, près de 95% des composants électroniques sont à base de silicium. L'évolution de la technologie est basée sur la réduction des échelles, en d'autres termes, les dimensions des composants sont sans cesse réduites pour en augmenter la densité et par conséquent améliorer les performances. Il n'empêche qu'on ne peut pas miniaturiser des composants à l'infini. En effet, la limite ultime des transistors à base de silicium devrait être atteinte d'ici cinq à dix ans, limite imposée par la nature du matériau, d'où la nécessité de rechercher des matériaux alternatifs pouvant repousser les limites physique du silicium.

Les matériaux composés d'atomes de carbone, par exemple les nanotubes de carbone, possèdent des propriétés électriques extraordinaires qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique. De nombreux travaux ont été menés sur les nanotubes de carbone, et des résultats remarquables ont été obtenus [1] [2]. En 2004, Novoselov et al ont synthétisé pour la première fois une nouvelle forme allotropique stable de matériau carboné : le graphène [3].

Le graphène est un matériau deux dimensions ayant une structure cristalline hexagonale, souvent comparée à un réseau en nid d'abeille. Cette structure cristalline fait du graphène un matériau doté de nombreuses propriétés, telles que : la souplesse, une conduction thermique et électrique excellente et la transparence. Comme l'a précisé le comité Nobel : 'Nous ne sommes pas encore au stade des applications commerciales, mais les chercheurs Geim et Novoselov ont obtenu ce prix pour avoir donné la preuve de l'existence d'un film 2D de graphène et mesuré ses caractéristiques exceptionnelles, notamment ses propriétés de transport électronique, qui permettent d'envisager de futures applications innovantes.'

Pourquoi le graphène est-il aussi attractif ? Pour toutes les applications en microélectronique, d'après l'ITRS (International Technology Roadmap for Semi-

conducteurs) : nous sommes arrivés aux limites physiques en ce qui concerne la réduction des dimensions caractéristiques des composants à base de silicium. Des solutions ont déjà été envisagées, mais de par sa finesse et sa grande mobilité de porteurs, le graphène est un bon candidat pour remplacer le silicium dans certains domaines, notamment quand de grandes mobilités tant pour les électrons que pour les trous sont requises.

Le graphène semble également offrir de nombreuses promesses pour toutes les applications de l'électronique flexible. Il existe plusieurs techniques de fabrication du graphène. Historiquement, la première ayant permis d'isoler un domaine unique de graphène repose sur l'exfoliation mécanique d'un cristal de graphite à l'aide de ruban adhésif. Depuis, la technique du dépôt chimique en phase vapeur a été adaptée pour la synthèse du graphène. Par ailleurs, de nombreuses technologies prometteuses sont dorénavant prêtes à employer ce matériau, tels que : Transistors ultra rapides, batteries lithium-ion, cellules solaires et super condensateurs.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, nous allons présenter un état de l'art sur le graphène, où les différentes propriétés, les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation seront passé en revue.

Dans le second chapitre, nous présenteront une vue d'ensemble des dispositifs à base de graphène : fonctionnement, propriétés, caractéristiques électriques, géométrie, etc.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous allons présenter un modèle complet permettant de simuler les caractéristiques électriques d'un transistor à base de graphène à grille supérieure. Parmi les caractéristiques obtenues : la distribution du potentiel le long du canal, les caractéristiques de transfert et de sortie. Nous terminerons le chapitre par la discussion des résultats.

I.1. Introduction

Ces dernières années, les transistors à base de graphène ont bénéficié d'énormes investissements autant sur le plan technologique que "publicitaire", en raison des potentialités de ce matériau.

L'idée initiale de l'intérêt pour ce matériau fut de prouver que le graphène pouvait développer des comportements similaires au silicium dans les transistors MOS. Contrairement, aux semi-conducteurs classiques, comme le silicium, le graphène est apparu alors comme le bon matériau pour remplacer le silicium parce qu'il offrait une propriété de base : la possibilité de contrôler son gap avec un champ électrique transversal.

Dans ce chapitre nous allons présenter un état de l'art du graphène. Nous allons commencer par décrire le graphène du point de vu structural. Ensuite, nous parcourrons les propriétés électriques, thermique, mécanique,... . Puis, nous citerons les différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène, et, les méthodes de caractérisation du graphène.

I.2. Matériaux à base de carbone

I.2.1. Formes cristallines du carbone

Le carbone existe dans la nature sous trois formes cristallines stables : le diamant, le graphite et le charbon. Le diamant représente la forme monocristalline, le graphite possède une structure dite poly-cristalline, enfin le charbon est connu pour sa structure amorphe. Les différentes formes cristallines du carbone sont représentées sur la figure I.1.

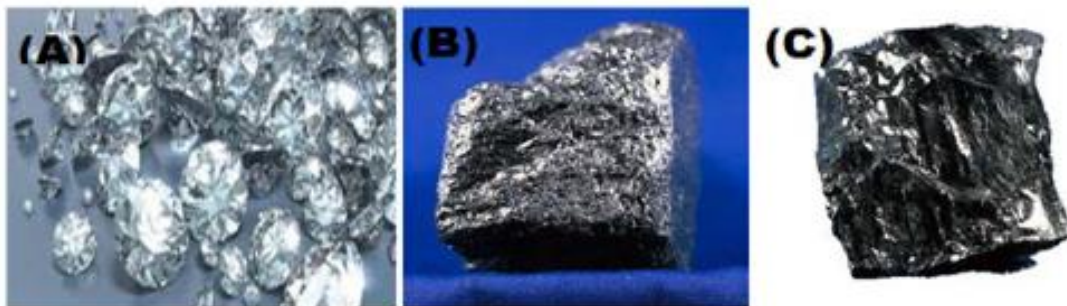


Figure I.1. Structures cristallines du carbone : (A) diamant, (B) graphite et (C) charbon.

I.2.1.1. Diamant

Le diamant est l'une des formes allotropiques du carbone ou les atomes de carbone sont en état d'hybridation sp^3 . Leur disposition spatiale se fait selon une géométrie tétraédrique (tridimensionnelle de structure cubique) et la distance entre 2 atomes de carbone est de 0,154 nm.

Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec l'occupation supplémentaire de 4 des 8 sites tétraédriques. La structure tétraédrique du diamant est illustrée sur figure I.2(a). Le diamant est un matériau transparent possédant des propriétés mécaniques uniques, puisqu'il est le plus dur des matériaux naturels [4].

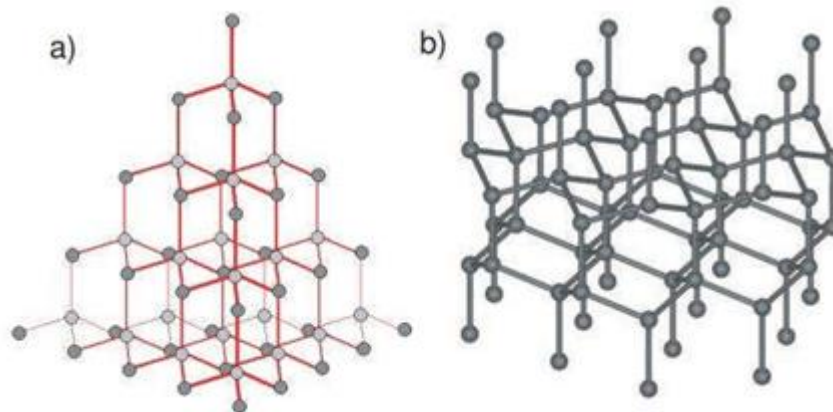


Figure I.2. Structure du diamant : a) structure tétraédrique, b) structure hexagonal (lonsdalite)[5].

I.2.1.2. Graphite

Le graphite est la forme minérale la plus commune du carbone. Elle est constituée de feuillets de graphène empilés. Le feuillet de graphène est composé d'atomes de carbone organisés sur un réseau hexagonal à la manière d'un nid d'abeilles, comme le montre la figure I.3. Les atomes de carbone d'un feuillet de graphène sont hybridés en sp^2 .

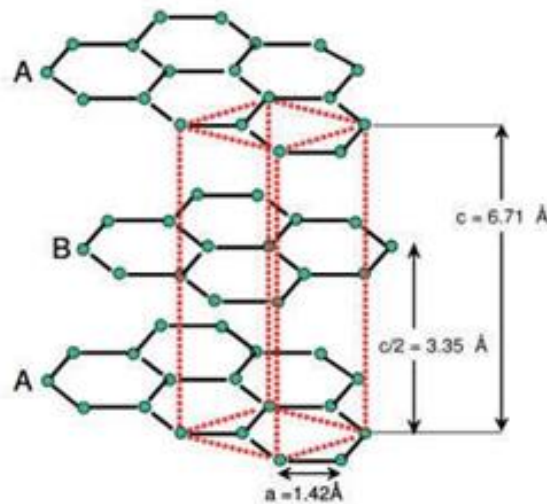


Figure I.3. Structure cristalline du graphite.

Le graphite adopte une structure hexagonale [6,4], avec les paramètres de maille $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ et $c = 6,71 \text{ \AA}$. La distance entre deux feuillets successifs est de $3,35 \text{ \AA}$. La distance entre deux carbones voisins est de $1,42 \text{ \AA}$, comme le montre la figure I.3. Il existe cependant des défauts d'empilement comme dans le graphite turbo statique. La distance inter-feuillets est alors de $3,45 \text{ \AA}$ en moyenne. La cohésion des feuillets de graphène est due aux forces de Van der Waals. Ces forces de cohésions faibles sont à l'origine du caractère friable du graphite. Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et très communément comme mines de crayon [4].

I.2.1.3. Charbon

Le charbon est une forme amorphe du carbone qui est utilisé comme combustible depuis l'antiquité. La structure cristalline du charbon est illustrée sur la figure I.4.

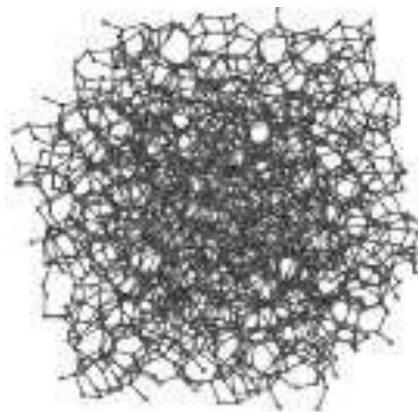


Figure I.4. Structure cristalline du charbon

I.2.2. Variétés allotropiques du carbone

Le carbone est le 15ème élément naturel le plus présent sur terre, c'est un élément de colonne IV du tableau périodique de Mendeleïev. L'atome de carbone possède six électrons ayant la configuration atomique : $1s^2 2s^2 2p^2$. Il se présente sous de nombreuses variétés allotropiques dont la plus anciennement connue est le graphite, extrait des mines de crayon dès le 16ème siècle.

Les différentes variétés allotropiques du carbone sont présentées sur la figure I.5. Ces variétés allotropiques : fullerène (0D), nanotubes de carbone (1D), graphène (2D) et graphite (3D), se distinguent par leurs géométries, et donc le mouvement des porteurs en fonction.

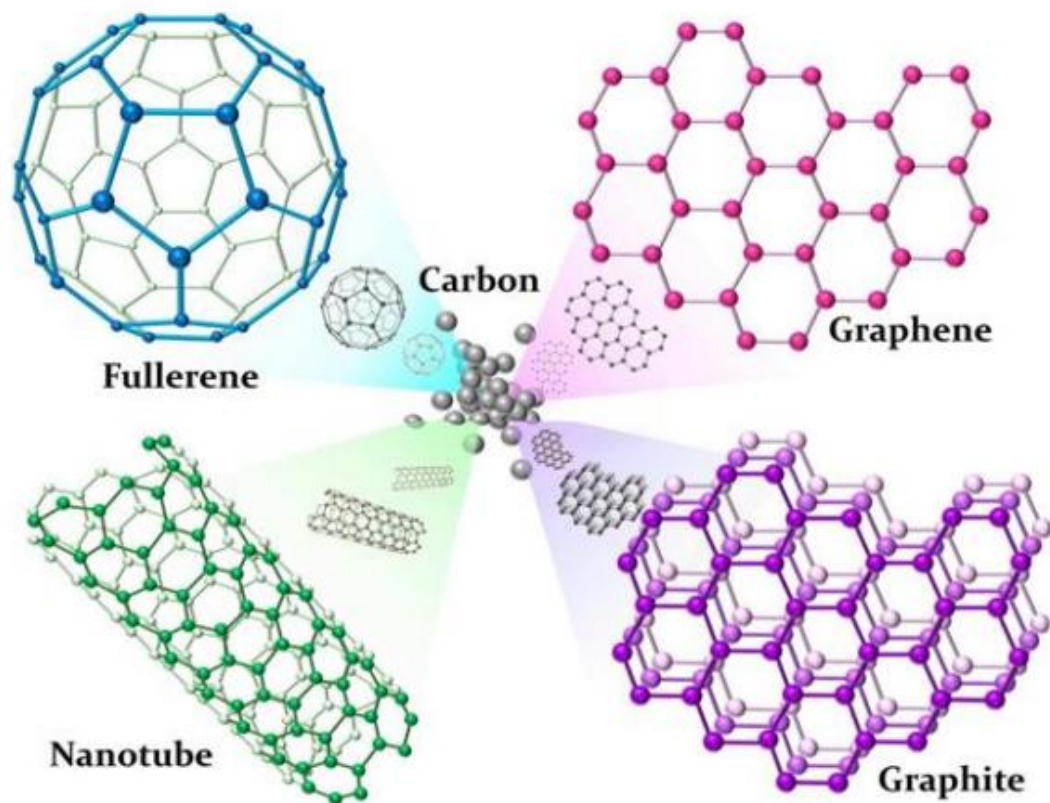


Figure I.5. Variétés allotropiques du carbone [7].

I.2.2.1. Fullerènes

Le Fullerène est une structure tridimensionnelle des atomes de carbone, qui a été découvert en 1985 [8]. Les fullerènes sont obtenus par vaporisation du graphite sous une atmosphère d'hélium ou d'argon. Les fullerènes ont différentes formes, qui sont connus sous la dénotation : C₆₀, C₇₀, C₇₈, C₈₂, C₈₄, C₉₀, C₉₄ et le C₉₆. La structure sphérique du

fullerène la plus connue est la buckyball C60, dont la géométrie est illustrée sur la figure I.6. Cette structure extrêmement stable est composée de 12 pentagones et 20 hexagones.

La structure fullerène est constituée des anneaux de carbone hexagonaux, qui peuvent aussi contenir des anneaux pentagonaux ou heptagonaux. Les fullerènes sont caractérisés par une distance de 1.39 Å entre les deux hexagones, et une distance de 1.43 Å entre les pentagones [9]. Le fullerène a attiré beaucoup d'attention durant cette dernière décennie par ses propriétés électriques qui permettent des applications dans divers domaines, notamment dans les cellules solaires organiques. La structure lubrifiante de cette nanoparticule a aussi un champ d'application dans le domaine pharmaceutique.



Figure I.6. Structure cristalline du fullerène C60 [10].

I.2.2.2. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) ont une géométrie unidimensionnelle (1D) type cylindrique, formés à partir d'un réseau hexagonal de carbone enroulé, ils ont été découverts en 1991 [4]. Le premier nanotube découvert présentait une géométrie avec des parois contenant plusieurs couches de carbone, comme le montre la figure I.7(b). Cette structure est appelée carbone nanotube multi-parois (MWCTNs : Multi-wall carbon nanotubes). Par la suite, on a découvert un autre type de nanotube avec une seule paroi (SWCTNs : Single-wall carbon nanotubes), comme le montre la figure I.7(a). Néanmoins, un grand nombre de propriétés structurales des nanotubes peuvent être dérivées du graphène.

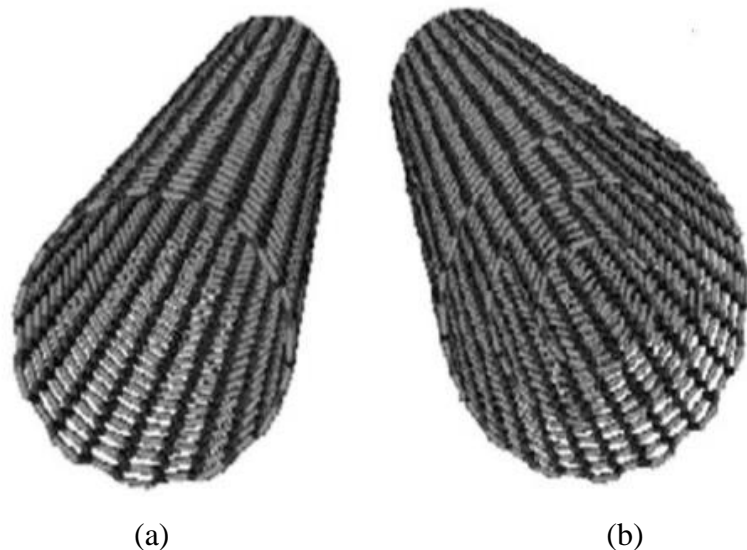


Figure I.5. Nanotubes de carbone avec (a) une seule paroi et (b) plusieurs parois [11].

Depuis leurs découvertes, les nanotubes de carbone ont démontrés des propriétés utiles dans les domaines des matériaux et de la technologie. En particuliers, dans la fabrication des circuits électroniques en raison de leurs propriétés électriques, thermiques et mécanique, qui montre une élasticité et une souplesse très importante [12].

I.2.2.3. Graphène

Le graphène est la variété allotropique bidimensionnelle (2D) du carbone qui présente une structure cristalline hexagonale, comme le montre la figure I.8. Dans le plan du graphène, chaque atome à trois hybridations sp^2 pouvant former trois liaisons σ avec les trois plus proches voisins, ceci impose un réseau cristallin en nid d'abeille. Un quatrième électron se propage par les bandes π dérivées des orbitales P_z perpendiculairement au plan atomique.

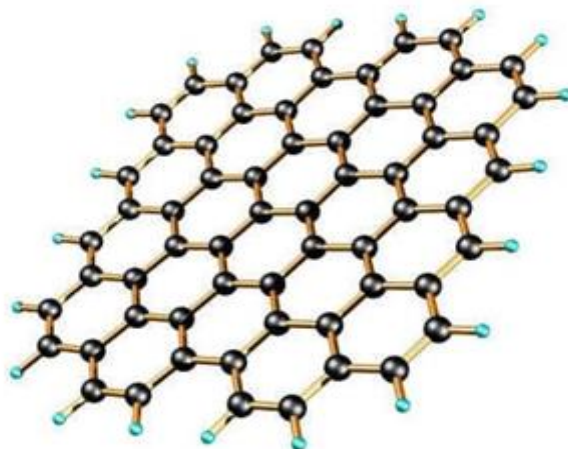


Figure I.8. Structure cristalline du graphène [5].

Le graphène présente d'énormes potentialités dans différents domaines [13]. Ses propriétés électroniques telles que : la mobilité des électrons intrinsèque qui peut atteindre $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à température ambiante, attirent la communauté scientifique [14] [15]. Le graphène détient le record de la conductivité thermique, qui peut aller jusqu'à 2000 W/mK [16]. Ses propriétés mécaniques et sa transparence permettent la conception de couches conductrices transparentes.

I.3. Structure électronique du carbone

L'atome de carbone contient six électrons qui correspondent aux orbitales $1s^2 2s^2 2p^2$. Les orbitales $2s^2$ et $2p^2$ sont les orbitales de valence [17], les plus éloignées du noyau et qui vont servir à créer des liaisons chimiques. Ces liaisons sont importantes, car ce sont elles qui sont à l'origine des propriétés mécaniques et électriques du matériau.

La structure cristallographique du graphène entraîne la présence de liaisons π qui permettent une très grande mobilité des porteurs de charge. Selon sa configuration électronique, le carbone possède 4 électrons de valence qui sont dans le même niveau d'énergie. Ce qui différencie la forme géométrique des orbitales est le nombre quantique azimutal « l » [18]. Lorsque $l=0$, l'orbitale est de symétrie sphérique, et quand $l=1$, l'orbitale est de symétrie axiale, comme le montre la figure I.9.



Figure I.9. Illustration des différentes orbitales pour un nombre quantique $n=2$: (A) Symétrie sphérique de l'orbitale s ($l=0$), (B) symétrie axiale de l'orbitale p ($l=1$).

Il existe plusieurs orientations possibles pour l'orbitale « p », qui sont définies par le nombre quantique magnétique « M ». On note les 3 orientations possibles par : « P_x », « P_y » et « P_z », comme le montre la figure I.10.

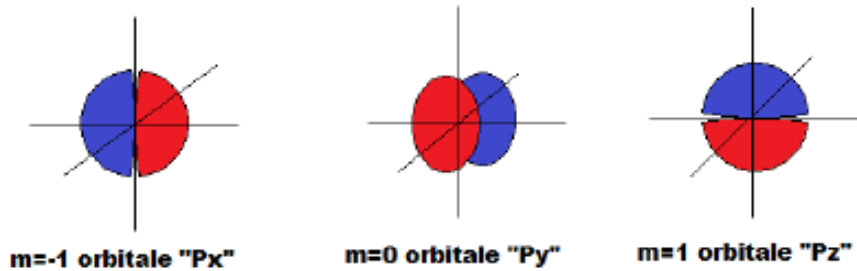


Figure I.10. Représentation des orbitales « P_x », « P_y » et « P_z ».

Enfin, les liaisons covalentes entre atomes de carbone sont des liaisons de type sp^2 . L'hybridation des orbitales S et P de type sp^2 est résumée sur la figure I.11.

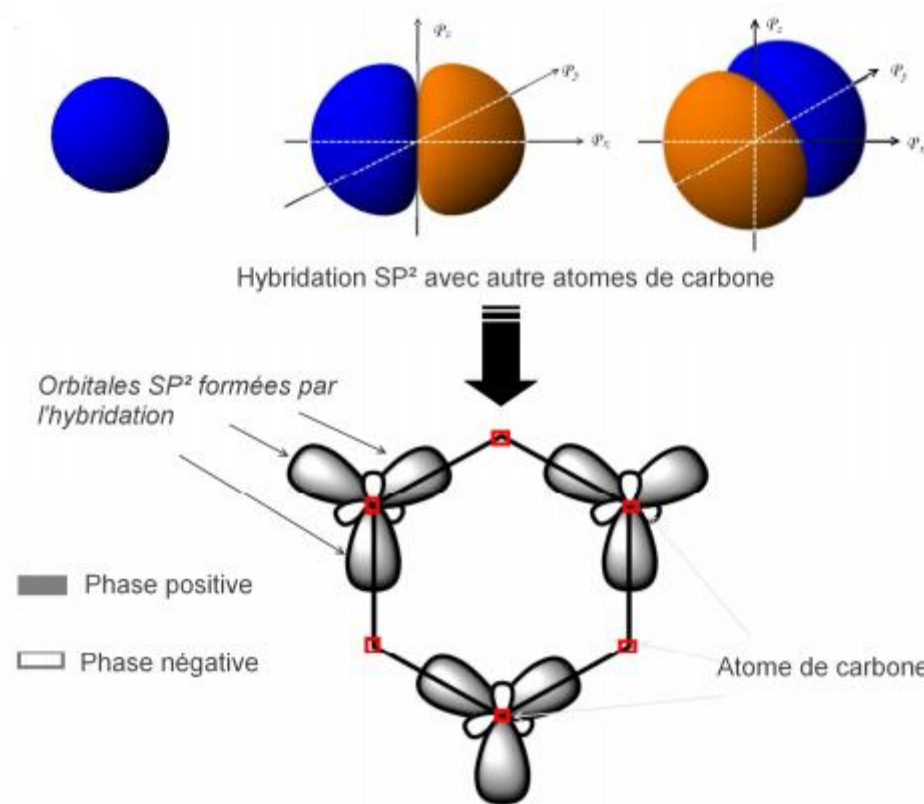


Figure I.11. Illustration de l'hybridation de l'orbitale S et les orbitales P_x et P_y [19].

I.4. Propriétés du graphène

Le carbone possède plusieurs variétés allotropiques dont le graphite, les nanotubes de carbone, le diamant et le graphène qui est le dernier à avoir été découvert en 2004 par Geim et Novoselov [3]. Dans cette partie, nous allons passer en revue les différentes propriétés du graphène.

I.4.1. Propriétés électroniques

Au sein d'un ensemble d'atome, les électrons d'atomes voisins ne peuvent avoir la même énergie. Dans la physique du solide, les électrons de l'ensemble du cristal ne peuvent prendre que des valeurs au sein d'intervalles d'énergie bien précis [20]. En effet au fur et à mesure des liaisons entre les atomes, il y a une levée de dégénérescences successives des états de liaison qui créent des bandes d'énergie et des bandes interdites, comme le montre la figure I.12(a).

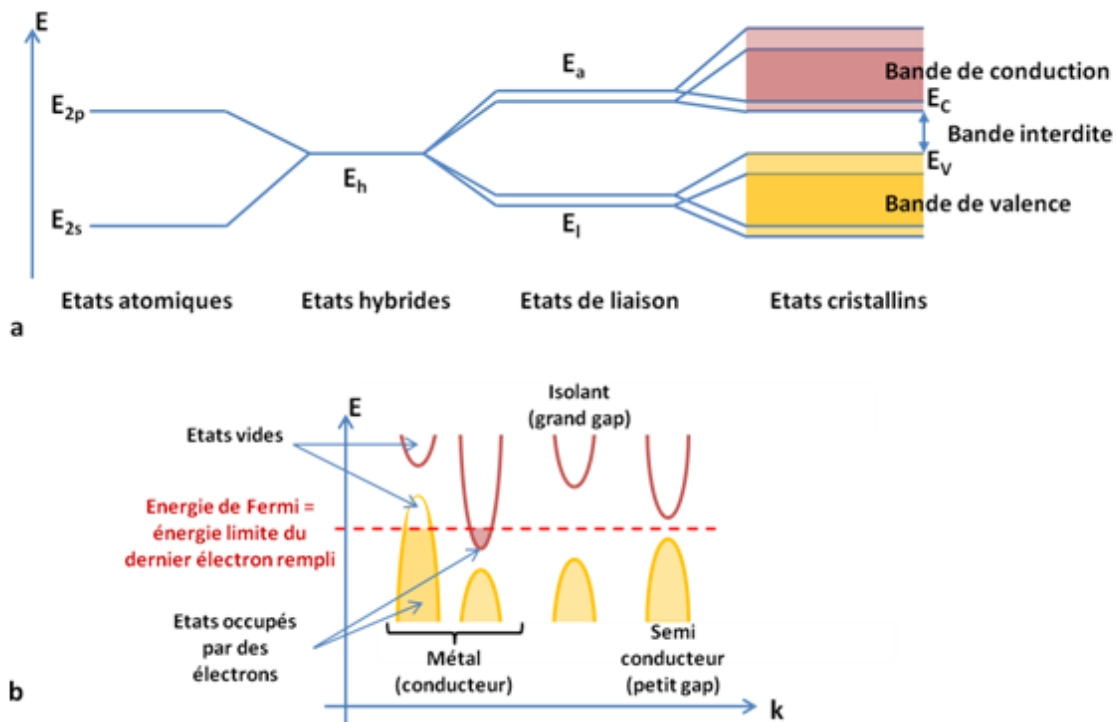


Figure I.12. Diagramme d'énergie des différents états de formation d'une liaison atomique et apparition de bandes d'énergie dans un cristal (a). Représentation schématique de la structure de bande selon le vecteur d'onde de plusieurs types de matériaux au caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur (b)[21].

Il est possible de modéliser ces structures de bande en traçant les niveaux d'énergie permis par le matériau dans le réseau réciproque. Le remplissage de ces électrons dans les différentes bandes du matériau suit la distribution de Fermi-Dirac [20]. C'est la position du niveau de Fermi par rapport au diagramme de bande qui explique la diversité des propriétés électriques des matériaux et leur caractère conducteur (E_F dans une bande permise), isolant ou semi-conducteur (E_F dans une bande interdite), comme le montre la figure I.12(b).

Quand on fait un parallèle en les matériaux semi-conducteurs conventionnels et le graphène, on s'aperçoit que le graphène est totalement différent, est ce en raison de structure de bande et de ces liaisons. Ces différences sont à l'origine de l'une des propriétés principales du graphène qui est la très grande mobilité de ses électrons :

- vitesse des électrons : 1 000 km/s ;
- mobilité électronique : entre 200 000 et 250 000 cm² par volt et par seconde ;

Cette mobilité limite la production de chaleur, permettant d'envisager ainsi une miniaturisation accrue des transistors.

I.4.1.1. Point de Dirac

La relation de dispersion du graphène est calculée en utilisant le modèle de liaisons fortes. On observe six points de Dirac dont deux seulement K et K' sont inégaux comme le montre la figure I.13. La relation de dispersion consiste en deux bandes, la bande rouge inférieure et la bande bleue supérieure. Le niveau de Fermi se situe aux points dits de Dirac auxquels les bandes se touchent.

Les points de Dirac sont spéciaux et en zoomant sur la dispersion d'énergie autour des points K et K', il s'avère que près de ces points, la relation de dispersion d'énergie des quasi-particules est linéaire. C'est la raison pour laquelle le mouvement des porteurs de charge dans le graphène est décrit par l'équation de Dirac plutôt que par l'équation de Schrödinger.

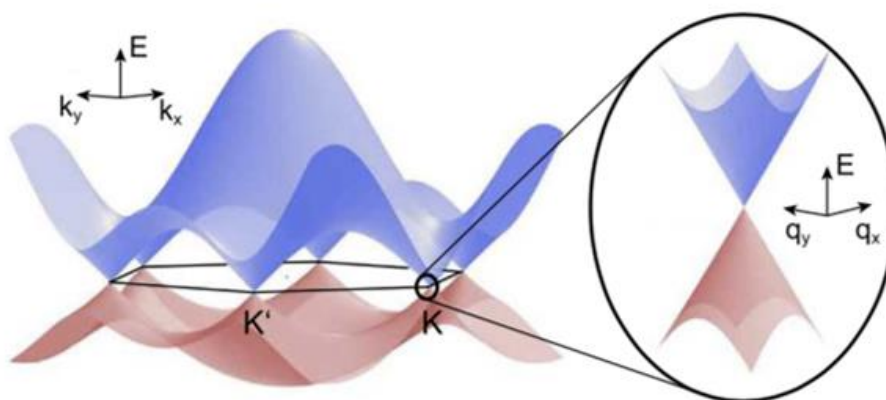


Figure I.13. Structure de bande d'énergie du graphène [22].

Dans le graphène, l'énergie correspond à la vitesse multipliée par la quantité de mouvement, ce qui n'apparaît pas comme une particule massive, mais comme une particule

de lumière. Dans le graphène non dopé, l'énergie de Fermi se situe exactement au point de Dirac et cette dispersion particulière n'est valable que pour les basses énergies [22].

I.4.1.2. Liaison « σ »

Lorsque deux atomes fournissent une paire d'électron, ils forment soit une liaison « σ ». La liaison « σ » est le recouvrement de façon axiale des orbitales atomiques de chaque atome qui garde la même orientation qu'à l'origine, comme le montre la figure I.14. Ce sont des liaisons fortement énergétiques ($>348\text{kJ/mol}$). La répartition des électrons se fait de façon symétrique dans le cylindre formé par les orbitales.

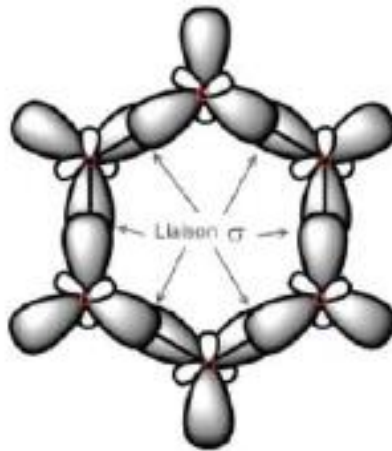


Figure I.14. Liaisons « σ » dans le graphène [19].

I.4.1.3. Liaison « π »

Cette liaison est à l'origine de la formation des liaisons entre les atomes de carbone pour construire des matériaux comme le graphène multicouche, ou encore les nanotubes. Les liaisons « π », de par leur recouvrement sont moins énergétiques ($\sim 250\text{kJ/mol}$) que des liaisons « σ », ce qui les rend plus faciles à casser. C'est grâce à ce phénomène que le graphène possède des électrons quasiment libres qui lui confèrent ces propriétés électroniques. Les liaisons π sont représentées sur la figure I.15.

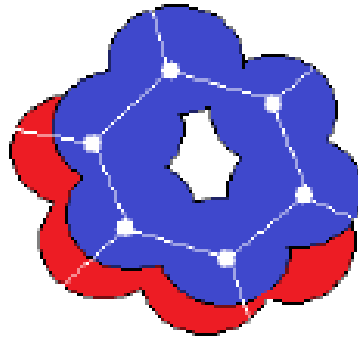


Figure I.15. Liaisons « π » dans le graphène [19].

I.4.2. Propriétés mécaniques et thermiques

Peu de temps après la découverte du graphène et de ses remarquables propriétés de transport électronique [3], une étude de 2008 publie de nouveaux records mais cette fois-ci pour ses propriétés mécaniques et thermiques [23]. Du fait de son épaisseur monoatomique et des fortes liaisons sp^2 qui composent sa maille cristalline, le graphène exhibe une force de rupture 2D de plus de 40 N/m^2 et un module de Young d'environ 1 TPa qui lui permettent de s'étirer jusqu'à 20% sans se rompre [24], ce qui en fait un matériau plus résistant encore que l'acier ou le diamant (à épaisseur égale). Une image introduite par le prix Nobel, Novoselov lui-même, pour illustrer les propriétés mécaniques du graphène consiste à imaginer qu'un hamac d'un mètre carré de graphène, d'un poids d'à peine 0.77 mg, pourrait supporter le poids d'un chat de 4 Kg en son centre sans se briser [3].

Autre avantage du graphène rapporté en 2008, sa conductivité thermique d'environ 5000 W/mK [25], en fait le matériau le plus conducteur de chaleur.

I.4.3. Propriétés optique

Le graphène présente une autre propriété attrayante, sa haute transparence optique. Ce matériau étant constitué d'une couche mince d'atome de carbone, les photons peuvent passer facilement à travers sa maille. Il absorbe 2.3% de la lumière blanche incidente et 2,8% de la lumière verte. Ceci est une conséquence liée à la structure de bande conique particulière du graphène avec une structure électronique de faible énergie.

I.4.4. Propriétés structurelles

Le graphène est un matériau 2D, il possède une très grande surface, largement supérieure à celles des autres variétés allotropiques du carbone. Par conséquent, il pourrait être un très bon matériau pour absorber des molécules, ou faire de la catalyse hétérogène, ou diverses réactions de surface.

I.5. Synthèse du graphène

Le graphène peut être synthétisé en utilisant différentes techniques, dont Plusieurs ressemblent aux méthodes utilisées pour la synthèse des fullerènes et des nanotubes de carbone.

La majorité des techniques sont dites physiques, puisqu'elles impliquent le traitement de sources de carbone à de très hautes températures. Les différentes méthodes exploitées à ce jour sont résumées sur la figure I.16.

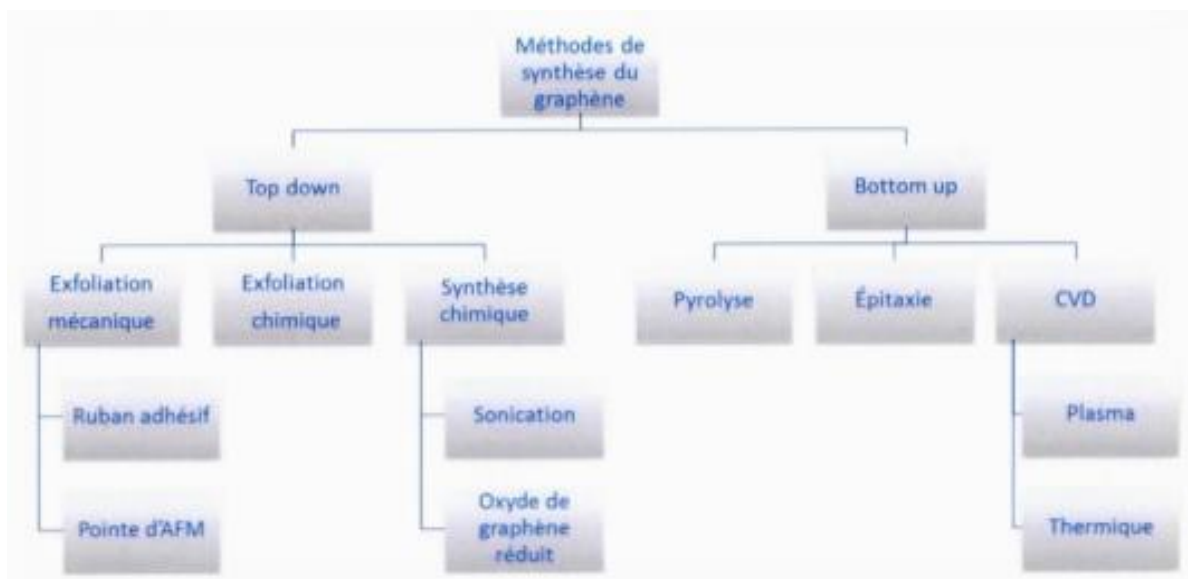


Figure I.16. Résumé des différentes méthodes utilisées pour la synthèse du graphène.

I.5.1. Exfoliation mécanique

Cette méthode est basée sur l'approche Top-Down où les feuillets de graphène peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite ou de graphite oxydé. La méthode dite d'exfoliation au scotch du graphite ou clivage micromécanique du graphite constitue la première méthode expérimentale qui a été utilisée pour la production de nano feuillets de graphène, un résumé de cette technique est résumé sur la figure I.17.

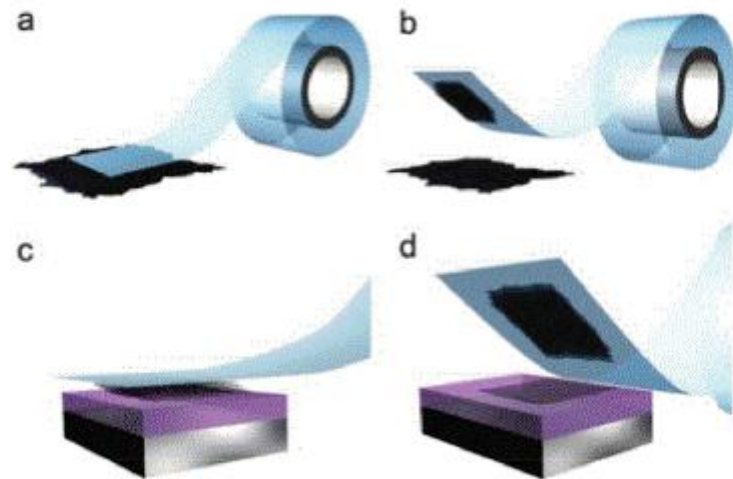


Figure I.17. Les étapes de synthèse du graphène à partir de l'exfoliation du graphite avec du scotch [26].

Cette découverte a été réalisée par Novoselov et al. en 2004 [27]. L'approche est effectivement très efficace pour obtenir des nano feuillets avec une excellente qualité cristalline mais son rendement extrêmement faible fait qu'il est impossible d'envisager une production à une échelle industrielle.

I.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) [28]–[29].

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 [28] [30].

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.

I.5.3. Synthèse du graphène par décomposition thermique de SiC

Une troisième méthode de synthèse de graphène décrite dans la littérature consiste à faire chauffer la surface d'un substrat en carbure de silicium SiC dans un bâti sous ultra vide (UHV) jusqu'à une température voisine de 1250°C de manière à faire sublimer le silicium [31, 32]. Il est alors possible d'observer la formation in situ de graphène par RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) [33]. Cette méthode est reproductible et la croissance du graphène est maîtrisable en ajustant le temps et la température dans le bâti. De plus, le graphène synthétisé par cette méthode est plus homogène que celui obtenu par la méthode CVD : la surface de SiC est totalement recouverte par le graphène grâce aux multiples reconstructions de surface [33]. Le substrat de SiC est isolant donc on n'a pas besoin de transférer les couches de graphène sur un autre support.

I.5.4. Méthode de coupe de nanotubes de carbone

La coupe de nanotubes de carbone est également une méthode expérimentale pour produire des rubans de graphène. Un procédé dans lequel le permanganate de potassium et l'acide sulfurique incisent la paroi des nanotubes de carbone [34], comme le montre la figure I.18. Un autre procédé utilise une gravure plasma (gravure plasma) noyée dans une partie du polymère nanotubes [35].

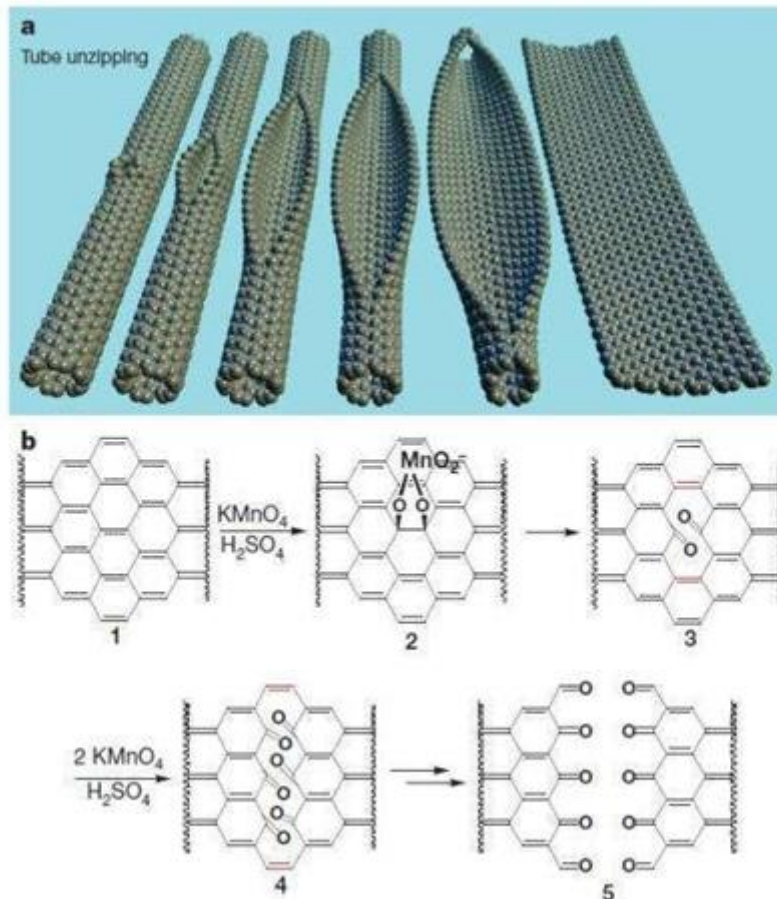


Figure I.18. (a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nano ruban et (b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression du nanotube [5].

I.6. Formes de graphène

Le graphène peut être classé en 3 catégories : monocouche, bicouche et multicouche. Les formes de graphène bi- et multicouche disposent pour leur part d'autres propriétés. Plus le nombre de couches augmente, moins il est coûteux à produire.

I.6.1. Graphène monocouche

Le graphène monocouche constitue la forme la plus pure, et présente des propriétés particulières, qui en font un matériau attractif pour un grand nombre d'applications.

Le graphène monocouche est un système électronique bidimensionnel composé d'une seule couche atomique (2D), le mouvement des porteurs de charges est donc confinée dans la troisième dimension du système. La structure cristallographique du graphène ne correspond pas directement à un réseau de Bravais bidimensionnel, c'est-à-dire un arrangement

périodique de points dans le plan. Pour décrire la structure cristallographique du graphène il faut y associer un réseau de Bravais et un motif contenant plusieurs atomes de carbone. En choisissant un réseau de Bravais hexagonal primitif avec un motif de deux atomes, on obtient la représentation la plus simple illustrée sur la figure I.19. Les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis par a_1 et a_2 :

$$\vec{a}_1 = d_2(\sqrt{3}, 3) \quad \vec{a}_2 = -d_2(\sqrt{3}, 3) \tag{I.1}$$

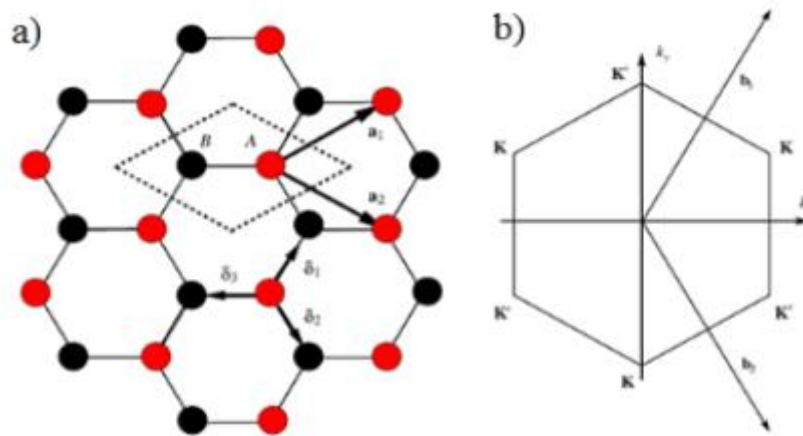


Figure I.19. Réseaux (a) direct (les vecteurs a_1 , a_2 de base dans l'espace réel) et (b) réciproque du graphène (les vecteurs de base b_1 et b_2 forment un angle de 120°), les points de Dirac sont situés aux points K et K' [36].

I.6.2. Graphène bicouche

Le graphène bicouche est constitué d'une superposition de deux couches de graphène avec quatre atomes dans la cellule unitaire a_1 - b_1 de la couche supérieure et a_2 - b_2 de la couche inférieure. On distingue deux types d'empilements : direct AA où les couches sont latéralement identiques et bernal AB où les couches sont adjacentes, la distance inter-couche est similaire à celle du graphite [37]. Les deux motifs d'empilement sont représentés sur la figure I.20.

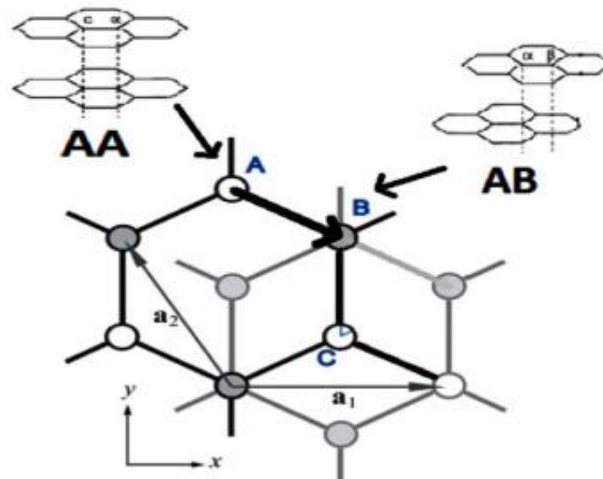


Figure I.20. Empilements AA et AB possible du graphène bicouche [38].

I.6.3. Graphène multicouche

Pour parvenir à ouvrir un gap dans le graphène, il est donc primordial de briser cette dépendance linéaire de la relation de dispersion en redonnant aux électrons une masse non nulle [39].

L'une des premières techniques pour recourber la relation de dispersion au voisinage des points de Dirac est de ne plus considérer le graphène comme un plan unique d'atomes de carbone mais de revenir à un empilement multi-feuillet constitué de seulement deux couches [40] [41]. En effet, les interactions entre électrons à travers les feuillets modifient les structures de bande. Dans le cas de bicouche, la relation de dispersion se change en deux formes paraboliques légèrement superposées aux points K et K' figure I.21 (b) [42] [43]. Il est alors possible d'imposer une différence de potentiel entre ces deux feuillets par l'application d'un champ électrique, ce qui permet de réaliser un dopage électrostatique et ouvrir d'un gap d'énergie. Ce gap d'énergie peut théoriquement atteindre une valeur de 250 meV [44] [45] mais dans la pratique, seulement 130 meV ont été reportés par effet de champ [46].

Le cas de la structure de bande électronique du graphène tri-couche est lui aussi intéressant car on y retrouve le cône des électrons sans masse du graphène monocouche mêlé cette fois à deux autres courbes paraboliques au voisinage des points K et K', comme le montre la figure I.21(c) [47] [48]. Par empilements successifs la structure de bande d'un multicouche de graphène adoptera une forme de plus en plus proche de celle du graphite, comme le montre la figure I.21(d).

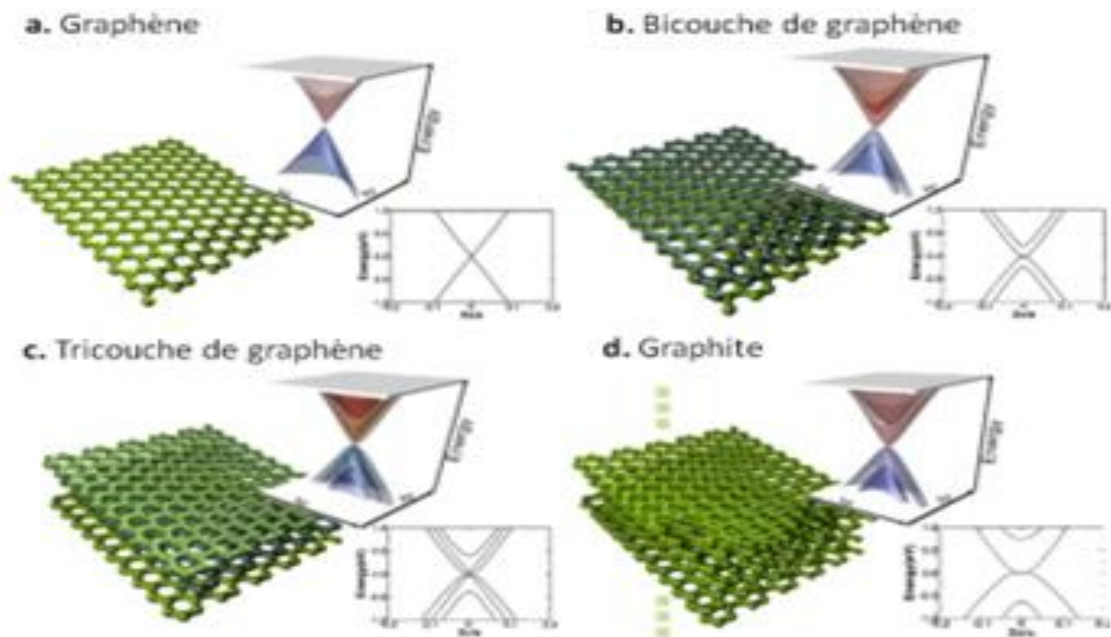


Figure I.21. Représentation des relations de dispersion aux voisinages des points de Dirac dans le cas du graphène (a) monocouche, (b) bicouche, (c) tri couche et (c) du graphite [47].

I.7. Méthodes de caractérisation du graphène

I.7.1. Microscopie optique

Le graphène monocouche est un matériau transparent qui absorbe la lumière à hauteur de 3%.

Cependant, pour l'apercevoir au microscope optique figure I.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) [49].



Figure I.22. Photo du microscope optique [49].

I.7.2. Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour la caractérisation des structures de surfaces de façon rapide et efficace, telles que, les substrats catalyseurs métalliques pour la synthèse du graphène. Sur la figure I.23, une photo du MEB FEGSEM ULTRA55 de ZEISS [49].

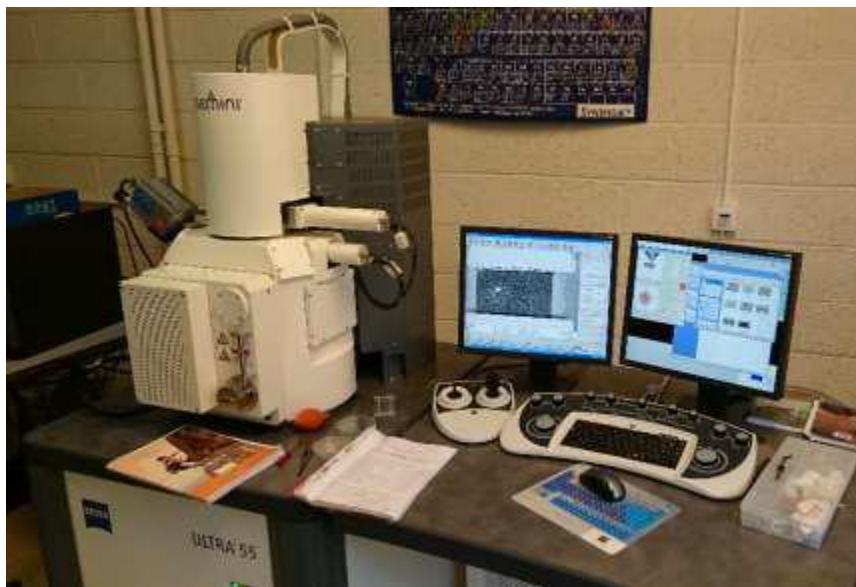


Figure I.23. Photo du microscope électronique à balayage MEB FEGSEM ULTRA55 de ZEISS [49].

I.7.3. 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 ces formes [50].

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 [49].

La spectroscopie Raman est un moyen efficace pour déterminer le nombre de couches de graphène. Les avantages de cette technique, par rapport à l'AFM par exemple, sont nombreux. Pour en citer quelques-uns : elle est non destructive, rapide, simple à mettre en œuvre, et ne nécessite qu'une faible quantité de matière [51].

Les spectres Raman du graphène monocouche et multicouches jusqu'au graphite possèdent un certain nombre de pics communs remarquables. La figure I.24 montre l'allure typique d'un spectre Raman du graphène, avec la dénomination des principaux pics tel que le pic G qui est l'identifiant de l'espèce chimique (carbone) et le pic 2D (appelé également G').

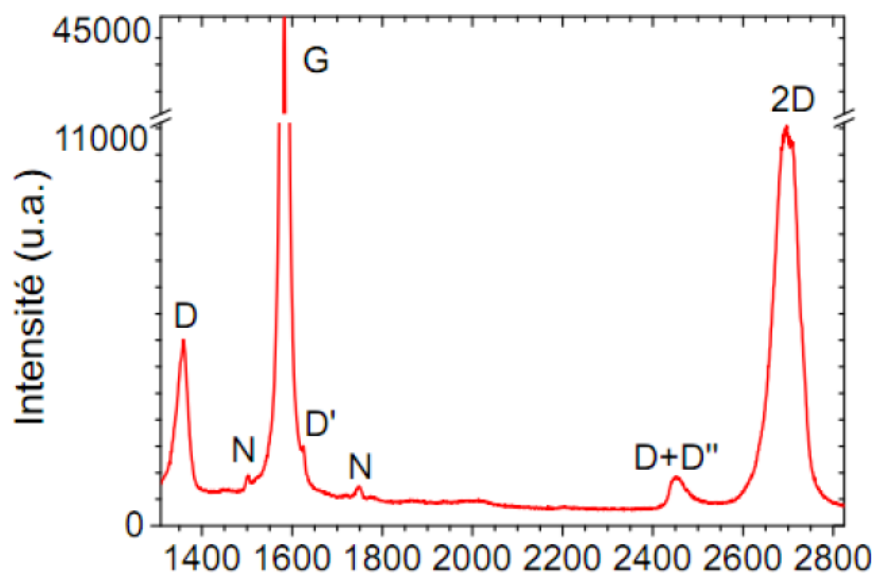


Figure I.24. Spectre Raman typique du graphène.

Pic D (environ 1350 cm^{-1}) est lié aux défauts dans le graphène. Il vient du phonon autour du point de la zone de Brillouin K et est activé par double résonance.

Pic G caractéristique de l'espèce chimique qui est (d'environ 1580 cm^{-1}), résulte de la vibration du mode des phonons au centre de la zone de Brillouin.

Pic 2D caractéristique de l'aspect 2D matériau (environ 2700 cm^{-1}) est le deuxième ordre de D.

I.8. Domaines d'application et utilisation du graphène

I.8.1. Purification de l'eau

Le film de graphène peut être utilisé comme filtre à eau. Un tel filtre est capable de réduire énormément les coûts de l'énergie.

I.8.2. Electronique

Un domaine particulier dans lequel nous commencerons bientôt à voir le graphène utilisé à l'échelle commerciale est celui de l'optoélectronique ; en particulier les écrans tactiles et les diodes électroluminescentes organiques (OLED). Pour qu'un matériau puisse être utilisé dans des applications optoélectroniques, il doit pouvoir transmettre plus de 90% de la lumière et présenter également des propriétés conductrices électriques de qualité supérieure et donc une faible résistance électrique. Le graphène est un matériau presque complètement transparent et est capable de transmettre jusqu'à 97,7% de la lumière. Il est également très conducteur, comme nous l'avons déjà mentionné, par conséquent, c'est un candidat idéal pour les applications optoélectroniques telles que les écrans tactiles des smart phones, tablettes, ordinateurs et téléviseurs.

Actuellement, le matériau le plus largement utilisé est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), et le développement de la fabrication d'ITO au cours des dernières décennies ont abouti à un matériau qui peut très bien fonctionner dans cette application. Cependant, des tests récents ont montré que le graphène est potentiellement capable de correspondre aux propriétés de l'ITO, même dans les états actuels (relativement sous-développés). En outre, il a récemment été montré que l'absorption optique du graphène peut être modifiée en ajustant le niveau de Fermi. Bien que cela ne ressemble pas beaucoup à une amélioration par rapport à ITO, le graphène affiche des propriétés supplémentaires qui peuvent permettre de développer une technologie très intelligente en optoélectronique en remplaçant l'ITO par du graphène, du fait que le graphène de haute qualité a une très haute résistance à la traction [5].

En termes d'applications électroniques potentielles dans le monde réel, nous pouvons nous attendre à voir des appareils tels que le papier électronique à base de graphène avec la

possibilité d'afficher des informations interactives et modifiables et des appareils électroniques flexibles comprenant des ordinateurs portables et des télévisions.

I.8.3. Matériaux composites

Le graphène est résistant, rigide et très léger. Actuellement, les ingénieurs de l'aérospatiale intègrent la fibre de carbone dans la production d'avions, car ces fibres sont aussi très solides et légères. Cependant, le graphène est beaucoup plus fort tout en étant aussi beaucoup plus léger. En fin de compte, on s'attend à ce que le graphène soit utilisé (probablement intégré dans les plastiques tels que l'époxy) pour créer un matériau capable de remplacer l'acier dans la structure des avions, améliorant ainsi le rendement énergétique, la portée et le poids. En raison de sa conductivité électrique, il pourrait même être utilisé pour enduire les surfaces de l'aéronef afin d'éviter les dommages électriques causés par la foudre. Dans cet exemple, le même revêtement de graphène pourrait également être utilisé pour mesurer le taux de déformation, en informant le pilote de tout changement dans les niveaux de contrainte subis par les ailes de l'avion.

I.8.4. Ultrafiltration

Une autre propriété remarquable du graphène est que, même s'il laisse passer l'eau, il est presque complètement imperméable aux liquides et aux gaz (même les molécules d'hélium relativement petites). Cela signifie que le graphène pourrait être utilisé comme un milieu d'ultrafiltration pour agir comme une barrière entre deux substances. L'avantage de l'utilisation du graphène est qu'il est seulement 1 atome unique d'épaisseur et peut également être développé comme une barrière qui mesure électroniquement la tension et les pressions entre les 2 substances (parmi beaucoup d'autres variables) [5].

I.8.5. Cellules photovoltaïques

Le graphène offre de très faibles niveaux d'absorption de la lumière (environ 2,7% de la lumière blanche) tout en offrant une mobilité élevée des électrons, le graphène peut être utilisé comme alternative au silicium ou à l'ITO dans la fabrication de cellules photovoltaïques. Le silicium est actuellement largement utilisé dans la production de cellules photovoltaïques, cela dit, les cellules de silicium sont très coûteuses à produire, par contre, les cellules à base de graphène sont potentiellement beaucoup moins cher. Lorsque des matériaux tels que le silicium transforment la lumière en électricité, ils produisent de la chaleur, ceci signifie qu'une quantité importante d'énergie est perdue sous forme de chaleur. Des recherches

publiées récemment ont prouvé que lorsque le graphène absorbe un photon, il génère en réalité plusieurs électrons. De plus, alors que le silicium est capable de générer de l'électricité à partir de certaines bandes de longueurs d'onde, le graphène est capable de fonctionner sur toutes les longueurs d'onde, ce qui signifie que le graphène a le potentiel d'être aussi efficace, sinon plus, que le silicium, l'ITO ou l'arséniure de gallium (également largement utilisé). Le fait que le graphène soit flexible et mince signifie que les cellules photovoltaïques à base de graphène pourraient être utilisées dans les vêtements ; pour aider à recharger votre téléphone portable, ou même utilisé comme écrans ou rideaux photovoltaïques rétro-équipés pour aider à alimenter votre maison [52].

I.8.6. Stockage d'Energie

Alors que tous les domaines de l'électronique ont progressé à un rythme très rapide au cours des dernières décennies (en référence à la loi de Moore qui stipule que le nombre de transistors utilisés dans les circuits électroniques doublera tous les 2 ans). Les solutions de stockage d'énergie se sont développées à un rythme beaucoup plus lent. Le problème est le suivant : une batterie peut potentiellement contenir beaucoup d'énergie, mais cela peut prendre beaucoup de temps à charger, un condensateur, par contre, peut être chargé très rapidement, mais ne peut pas contenir autant d'énergie (comparativement parlant). Le graphène pourrait être utilisées dans le stockage de l'énergie, en vue d'accélérer le rythme de développement des solutions de stockage [4].

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble du graphène comme étant le matériau leader pour des applications en électronique. Le graphène présente de propriétés tellement importantes, qu'il dépasse de loin les matériaux de sa catégorie aussi bien 2D que 3D. Par ailleurs, nous avons présenté l'intérêt du matériau dans différents domaines d'utilisation.

II.1. Introduction

Depuis sa découverte en 2004 [3], puis la mise en évidence d'un effet de champ en 2007 [53], le graphène est très vite passé à l'un des matériaux prometteurs pour des applications micro et nanoélectronique [54].

Dans ce chapitre, nous verrons comment et par quels mécanismes le graphène peut être intégré dans les dispositifs micro-électronique, tel que les transistors à effet de champ (FET). De par les spécificités du graphène, nous verrons pourquoi celui-ci se prête plus favorablement à des applications hautes fréquences. Cette étude permettra de pointer certains points clés (comme la mobilité, la densité de courant, la largeur de grille ou encore la qualité de l'oxyde de grille) susceptibles d'améliorer les performances de cette technologie émergente. Cette partie sera également l'occasion de présenter un état de l'art des performances hyperfréquences des technologies graphène.

II.2. Graphène FET

II.2.1. Définition

Le graphène est en train de révolutionner l'électronique depuis 2004 [3], quand André Geim et Kostya Novoselov sont parvenus à déterminer comment retirer du graphite une couche unique d'atomes de carbone. Les avancées réalisées sur les transistors à effet de champ à base de graphène (GFET) n'auraient pas été possibles sans les deux dernières décennies de recherche. Tout cela témoigne des qualités intrinsèques du graphène, ce qui signifie que les GFET peuvent être utilisés dans diverses technologies, y compris les capteurs biologiques et chimiques. Sur la figure II.1, nous présentons un exemple de GFET à grille inférieure.

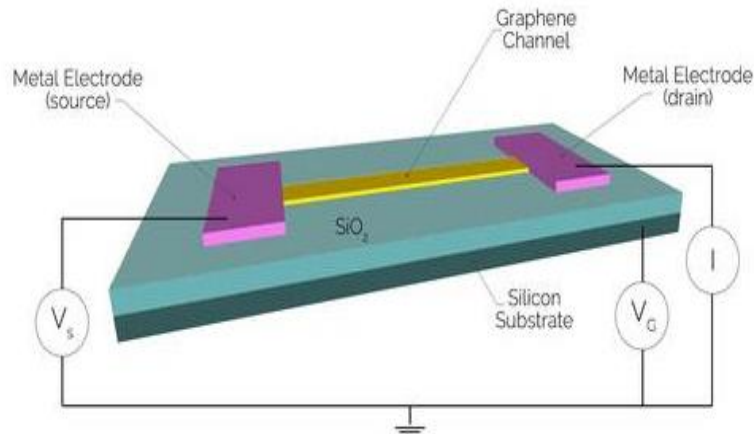


Figure II.1. Structure de GFET à grille inférieure [55].

II.2.2. Principe de fonctionnement

II.2.2.1. Effet de champ

Le transistor MOS, tire son appellation de sa structure verticale (Métal/Oxyde/Semi conducteur). L'application d'une tension sur l'électrode de grille crée un champ vertical qui, par l'intermédiaire de la capacité MOS (grille- oxyde- substrat), module la densité de porteurs libres à l'interface substrat/oxyde permettant ainsi de commander sa conductivité. Ce phénomène est appelé « effet de champ ».

La diminution de l'épaisseur de la couche isolante augmente l'intensité du champ électrique, ce qui conduit à une plus grande densité de charges dans la couche active du dispositif, et par conséquent, à une résistance plus faible. Il en résulte des caractéristiques électriques améliorées. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité du champ électrique à travers l'isolant peut détériorer les propriétés du matériau, et causer une diminution des performances du dispositif. Pour chaque génération de transistor MOS, l'épaisseur de l'oxyde est ajustée de façon à conserver le même champ électrique maximal. Le transport des porteurs dans le transistor MOS repose sur la possibilité de modifier localement la nature du dopage du canal (inversion), en appliquant un champ électrique "transversal" E_{\perp} , comme illustré sur la figure II.2.

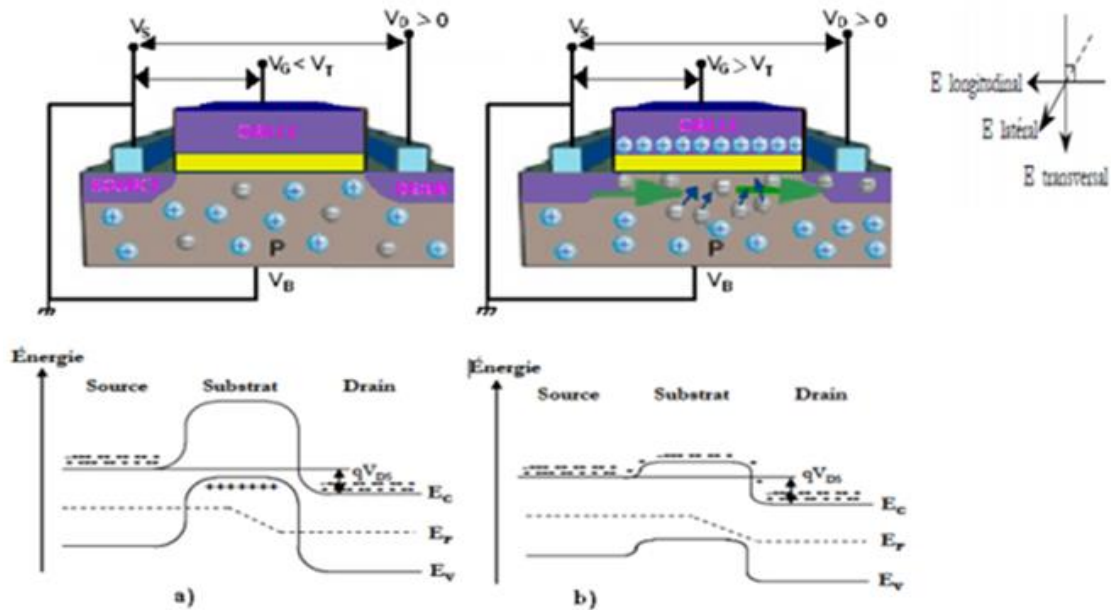


Figure II.2. Principe de transport des porteurs dans le canal du transistor MOS. (a) pour $V_G < V_T$, le transistor est en accumulation. (b) pour $V_G > V_T$, le transistor est en inversion. L'orientation des vecteurs des champs est illustrée en haut à droite [56].

Dans le cas idéal, lorsque la tension de grille appliquée est inférieure la tension de seuil V_T (figure II.2(a)), le champ électrique E^{\perp} est insuffisant pour former le canal de conduction. L'existence d'une barrière de potentiel entre la source et le substrat empêchant les électrons de circuler de la source vers le drain. Le courant de drain I_{DS} est alors nul. Toutefois, une faible concentration de porteurs est toujours présente dans le canal: c'est le régime de faible inversion, un courant de fuite noté I_{OFF} est donc inéluctable. D'un autre côté, en présence d'une tension de grille V_{GS} supérieure à V_T figure II.2(b), les électrons minoritaires du substrat sont fortement attirés à la surface du substrat, sous l'oxyde de grille, formant ainsi un canal.

La source va donc pouvoir injecter des porteurs dans le substrat par abaissement de la barrière de potentiel de la jonction source/substrat. La circulation d'un courant I_{DS} entre la source et le drain est alors possible, et se fait sous un effet de champ électrique longitudinal E_{\parallel} induit par la différence de polarisation V_{DS} . À partir d'une tension de drain supérieure à la tension de grille (moins la tension de seuil), le champ électrostatique entre le substrat et la grille s'inverse localement au voisinage du drain. Le canal d'électrons y disparaît, et le courant I_{DS} (ou encore appelé I_{ON}) sature à une valeur dépendant de V_{GS} [56].

II.2.2.2. Principe de fonctionnement d'un transistor MOS

Les transistors à effet de champ à base de semi-conducteurs conventionnels est similaire au fonctionnement des transistors de type MOS ¹. La polarisation d'un transistor MOS est illustrée sur la figure II.3. L'idée de base est de contrôler, via une grille métallique isolée par un matériau diélectrique, le passage d'un courant I_{DS} dans un canal entre une source et un drain.

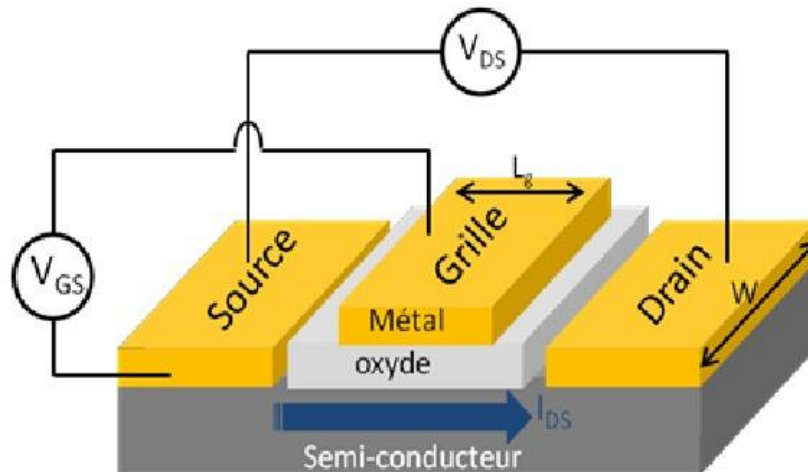


Figure II.3. Illustration d'une structure MOS sur laquelle les tensions V_{DS} et V_{GS} sont appliquées afin d'établir un courant I_{DS} [57].

Dans le cas d'un FET traditionnel, ce contrôle du courant du canal par une tension de grille débouche sur deux applications essentielles de la micro-électronique. En effet, le transistor peut agir comme un interrupteur en laissant passer un fort courant, c'est un état « ON », dans ce cas $V_{DS} = I_{ON} \times R_{DS(on)}$ (où V_{DD} est la tension maximale appliquée au composant). D'un autre côté, le transistor peut bloquer le passage du courant, c'est un état « OFF ».

II.2.2.3. Principe de fonctionnement du GFET

Dans le cas d'un GFET, le canal n'est pas constitué d'un semi-conducteur classique mais est constitué de graphène au comportement semi-métallique. L'application d'un champ électrique perpendiculaire à ce plan permet de déplacer la position du niveau de Fermi dans le cône de Dirac et donc de moduler la densité de porteur de charge [58]. Cette variation du nombre de porteurs couplée à une différence de potentiel entre la source et le drain

¹ Ou MOSFET de l'anglais Métal Oxyde Semi-conducteur Field Effect Transistors

agit sur les caractéristiques de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ et de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ en établissant un courant I_{DS} semblable au régime linéaire du MOSFET tel que [57].

$$I_{DS} = \mu C_{ox} \frac{W}{L_g} V_{DS} \quad (\text{II.1})$$

Dans ce régime de fonctionnement, les facteurs les plus importants pour obtenir un courant I_{DS} sont une haute mobilité μ du matériau et une faible longueur de grille L_g . De ce fait, l'intérêt du graphène est bien entendu sa très haute mobilité, qui permet à ses porteurs de charge de suivre une variation de tension imposée par la grille à de très hautes fréquences.

La différence majeure entre le MOSFET et le GFET est que le graphène ne possède pas de bande interdite d'énergie. Dans le cas du graphène idéal, la modulation du courant I_{DS} ne peut donc se faire que par le contrôle du nombre des porteurs [57].

II.2.3. Techniques de fabrication

Les GFETs sont généralement fabriqués sur un substrat Si/SiO₂ avec des contacts métalliques. Le graphène est déposé sur du cuivre puis transféré sur une tranche de Si/SiO₂. La première étape du procédé CVD est la décomposition de la source de carbone à haute température.

Dans les deux étapes du processus de production, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur tel que le cuivre ou le nickel à des températures de 1000 °C. En utilisant cette méthode, une seule couche continue de graphène peut être formée en moins temps que prévu, en fonction du rapport de débit de gaz et de la taille de la couche requise. Cependant, il faut veiller à ce que le catalyseur ne crée pas d'impuretés dans le graphène.

La couche de graphène est transférée du substrat de dépôt et superposée sur une tranche qui est typiquement en silicium. Ensuite, des électrodes métalliques sont déposées sur du graphène par lithographie, tandis qu'une lithographie supplémentaire est utilisée pour façonner les canaux de graphène eux-mêmes à la taille et à la forme souhaitées [55].

II.2.4. Avantages des transistors en graphène

II.2.4.1. Sensibilité

La structure bidimensionnelle du graphène présente de nombreux avantages par rapport aux semi-conducteurs en volume, tels que le silicium, utilisé dans les MOSFET standard. La plupart des capteurs à semi-conducteurs à transistors étant tridimensionnels, les changements de charge électrique à la surface du canal ne pénètrent pas toujours profondément dans le dispositif. Cela peut limiter considérablement la sensibilité de réponse du D'autre part, comme le graphène dans un GFET n'a qu'un seul atome de carbone, le canal entier est maintenant à la surface, ce qui l'expose directement aux molécules présentes dans l'environnement proche [55].

II. 2.4.2. Aspect 2D du matériau

Les semi-conducteurs tels que le silicium sont inefficaces lorsqu'ils sont aussi fins que le graphène. Cela est dû au fait que les défauts de surface, ou liaisons pendantes, tendent à dominer à ces épaisseurs, ce qui limite la sensibilité globale du dispositif. De telles liaisons créent des défauts supplémentaires dans le canal semi-conducteur du capteur et rendent possibles des liaisons non spécifiques, donnant lieu à de faux positifs. Cela diffère du graphène qui peut être produit en une seule couche avec un degré élevé de précision. En outre, un matériau bidimensionnel tel que le graphène, produit efficacement, aura beaucoup moins de liaisons superficielles pendantes [55].

II.2.4.3. Conductivité

Les GFET ont également une plus grande mobilité des porteurs que les FET traditionnels, atteignant souvent des niveaux supérieurs à $100\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le graphène CVD monocristallin encapsulé dans du HBN. Ces dispositifs ont également une densité de porteurs de charge résiduelle de l'ordre de $5 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ [55].

II.2.5. Caractéristiques électriques

II.2.5.1 Caractéristique de transfert

Les mesures en régime statique permettent de déterminer la réponse de transfert $I_{DS}=f(V_{GS})$ à V_{DS} constant, c'est-à-dire le pouvoir de la grille à contrôler les charges du canal. Cette caractéristique permet pour une valeur de V_{DS} donnée d'observer le minimum de courant

I_{DS} à $V_{GS} = V_{DIREC}$ où le comportement ambipolaire du graphène bascule d'un mode de conduction à un autre figure II.4.

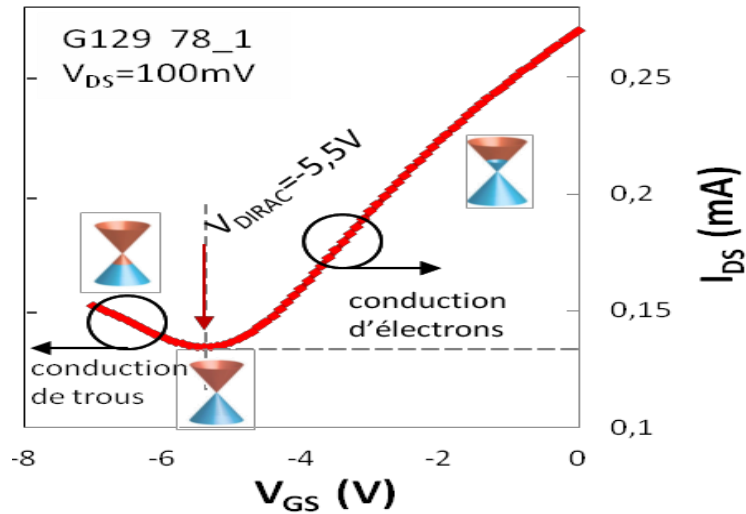


Figure II. 4 .Caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ à $V_{DS}=10mV$ d'un GFET [57].

II.2.5.2 Caractéristique de sortie

La caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour différentes valeurs de V_{GS} figure II.5.a permet de déterminer le régime de fonctionnement des transistors à effet de champ et de calculer la résistance de sortie figure II.5.b par la relation :

$$g_{DS} = \left. \frac{dI_{DS}}{dV_{DS}} \right|_{V_{GS}=c.ste} = \frac{1}{R_{DS}} \tag{II.2}$$

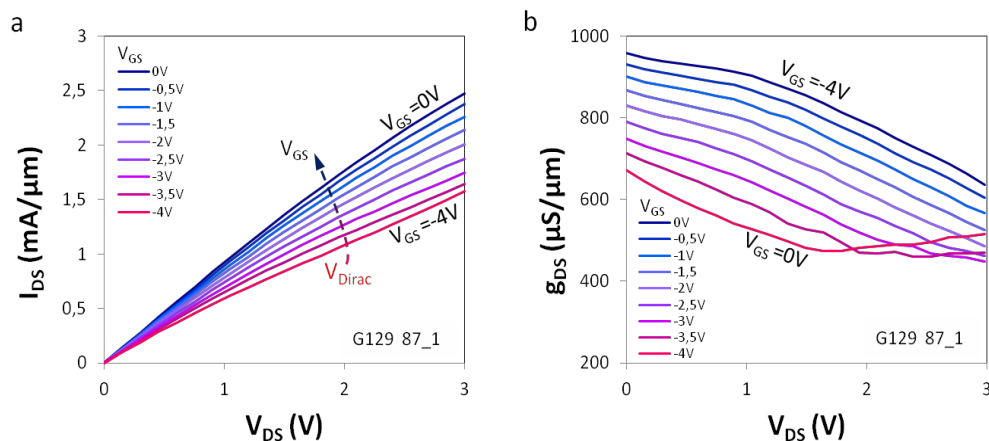


Figure II.5. Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ (a) et g_{DS} résistance de sortie associée (b) pour $V_{GS} = [-4; 0] V$ [57].

Cette caractéristique de sortie montre bien qu'en absence de gap dans le graphène, le GFET n'opère pas en régime de saturation. Le courant de drain I_{DS} étant fortement dépendant de la tension drain-source ce la entraîne des fortes valeurs de g_{DS} figure II.5.b. Rappellent les propriétés ambipolaires du graphène. En effet, à mesure que l'on s'approche du point de Dirac, l'évolution I_{DS} de plus en plus faible jusqu'à être minimum $V_{GS} = V_{DIREC}$. En dépassant ce point, le mode de conduction change et l'évolution I_{DS} de raugmente avec un nouveau type de porteur de charge [57].

II.3. GFET en hyperfréquence

En régime petit signal, dresser un état de l'art des composants hyperfréquences revient souvent à reporter la fréquence de transition (ou fréquence de coupure du gain en courant f_t) et la fréquence maximale d'oscillation (f_{max}) qui en constituent les deux principales les figures de mérite [59]. Ces termes symbolisent respectivement les fréquences maximales pour les quelles il est encore possible pour le composant de fournir un gain en courant et en puissance. Le premier transistor de type GFET dans le domaine des radiofréquences a été démontré en 2008 par le laboratoire de recherche d'IBM. Ce premier résultat présentait des fréquences de coupure f_t de 25GHz pour du graphène reporté sur SiO_2 avec une largeur de grille de 150nm [60]. Depuis, de nombreuses équipes de recherche tendent à repousser toujours plus loin les performances HF des GFET. Aujourd'hui, les meilleurs résultats intrinsèques montrent des f_t de 427GHz[61] et des f_{max} de 70GHz [62] dont les différentes caractéristiques sont croisées avec d'autres filières technologiques dans le Tableau II.1 et la figure II.6.

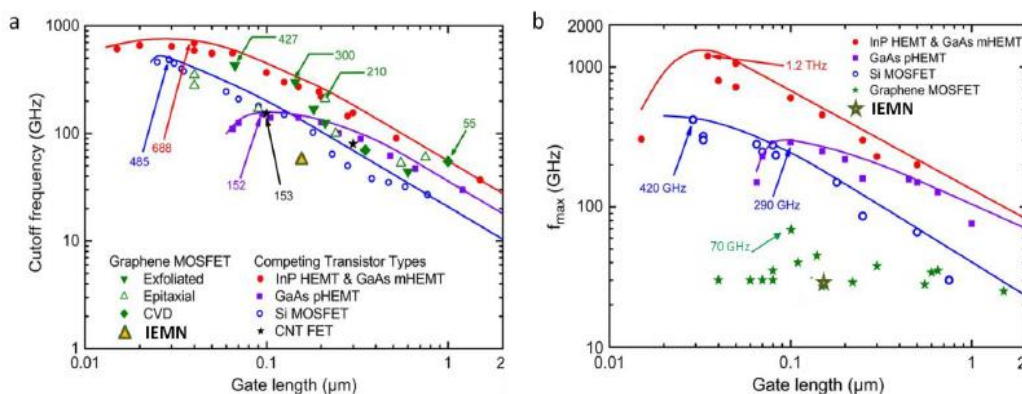


Figure II.6. Exemple de caractéristiques d'un GFET en hyperfréquence en terme de fréquences de coupure du gain en courant f_t (a) et fréquence maximale d'oscillation f_{max} (b) en fonction de la longueur de grille L_g pour différentes technologies telles qu'elles étaient reportées en juillet 2013 (d'après [63])

	Transistor	f_t (GHz)	f_{max} (GHz)	g_m (mS/ μ m)	L_g (nm)	μ (cm ² /V ¹ s ⁻¹)	Réf
GRAPHÈNE	CVD	427	-	1,33	67	2000	Cheng [9]
	Exfolié	300	-	1,27	nanofil	3300	Liao [12]
	Epitaxié	350	42	-	-	3000	Wu [13]
	CVD	300	44	-	-	3000	
	Epitaxié	110	70	0.25	100	8700	Guo [10]
	Epitaxié GNRFET (IEMN)	60	30	0,9	150	460	Meng [4]
SI	Silicium	485	-	1.3	29	1400	Kim [7]
	ITRS 2014	480	540	-	18	-	
III-V	InP	385	>1100	1,2	<50	15000	Kim [7]
	InAs	628	331	1,62	30	13200	

Tableau II.1. Etat de l'art des performances hyperfréquences des GFET comparées aux composants silicium et III-V [57].

Les composants III-V remplissent pour l'instant parfaitement les conditions imposées par l'ITRS mais comme toutes technologies, aussi matures qu'elles soient, elles atteindront tôt ou tard leurs limites de fonctionnement. Les propriétés de transport et notamment la très forte mobilité du graphène promettent de repousser un peu plus les limites de fonctionnement fréquentielles. Mais de manière générale, si les f_t commencent à montrer un fort potentiel des GFETs pour des applications hautes fréquences, ceux ci souffrent toujours de faibles fréquences maximales d'oscillation pour y parvenir. Néanmoins certaines feuilles de route [54] prévoient à partir de 2021, l'arrivée progressive de composants graphène, ce qui peut sembler donc tout aussi optimiste que réaliste [57]

Du fait de son absence de gap, un FET à base de graphène rend très difficile l'établissement d'un régime de saturation -sur lequel le point de fonctionnement sera optimal (g_m/g_{DS}) le plus grand possible). Il est donc nécessaire d'ouvrir un gap pour s'approcher le plus possible de ce régime saturé afin d'augmenter les performances hyperfréquences des composants. C'est pourquoi nous proposons dans ces travaux de thèse la réalisation de transistor GNRFET, à base de nano-rubans de graphène afin de tendre vers un comportement semi-conducteur et d'y observer d'éventuelles améliorations des performances de nos composants par rapport aux GFET réalisés à partir de graphène plein semi-métallique [57].

II.4 Le GNRFET

L'objectif de ces transistors à base de nano-rubans de graphène est, en cherchant à imposer un comportement semi-conducteur au graphène, d'observer une amélioration des performances des composants par rapport aux GFETs. L'architecture des transistors GNRFETs représentée dans la figure II.7 est identique à celle des GFET à ceci près que le canal de graphène est nanostructuré en une multitude de rubans de largeur W_{ruban} (de 20 à 50nm) séparés par des espacements notés d_{ruban} (de 20 à 50nm). Rapportée au développement W total du transistor, la largeur effective de graphène est telle que $W_{\text{GNR}} = \sum W_{\text{ruban}}$. Ces rubans s'étendent au centre du canal sur une longueur de 300nm inférieure à L_{DS} (c'est-à-dire $L_r = 0,3\mu\text{m}$ et $0,8\mu\text{m}$).

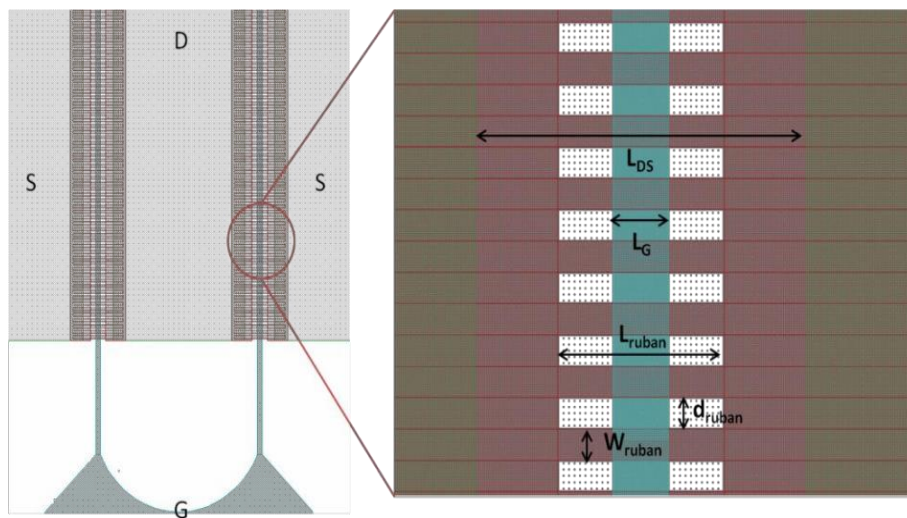


Figure II. 7. Géométrie et dimensions caractéristiques des GNRFETs [57].

II.4.1 Le principe de fonctionnement du GNFET

Le GNFET que nous avons fabriqué est un transistor de type MOSFET. Avec une grille métallique déposée sur une fine couche d'oxyde, via l'effet de champ, la grille commandée par une tension extérieure V_{GS} , module la densité de charge dans le canal. Un schéma simplifié est présenté dans la figure II.8.

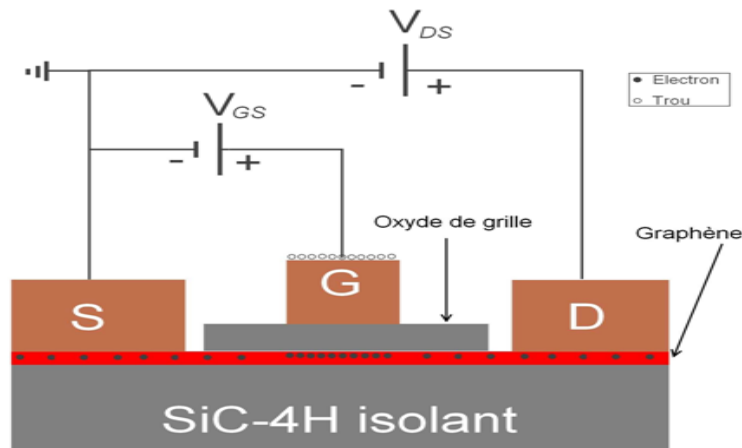


Figure II. 8. Schéma de principe de fonctionnement du GNFET [57]

Le principe de fonctionnement de GNFET est similaire à celui d'un MOSFET classique. La tension de grille commande la densité de charge dans la zone active du transistor par l'effet de champ, le courant dans le canal est alors modulé par cette commande.

II.5. Fabrication des rubans de graphène

II.5.1. 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 $0,6 \text{ mm} \times 0,6 \text{ mm}$. 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 II.9 [49].

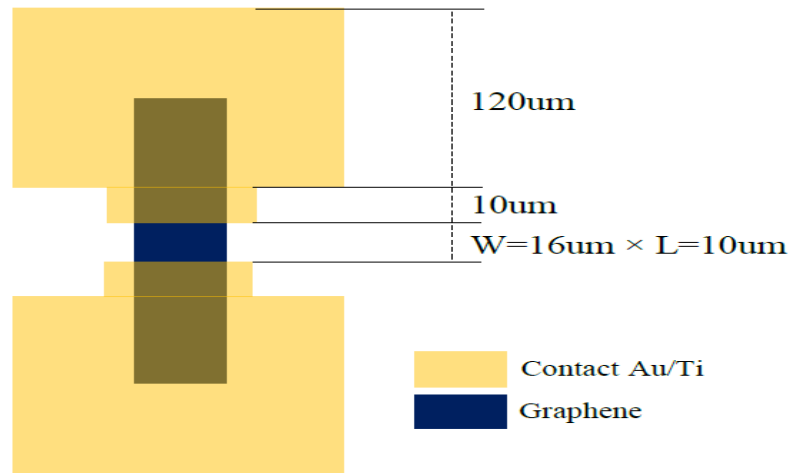


Figure II.9. Illustration schématique d'un ruban de graphène tel que dessiné sur le masque [49].

II.5.2. Etapes du procédé de fabrication

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 II.10.

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 [49].

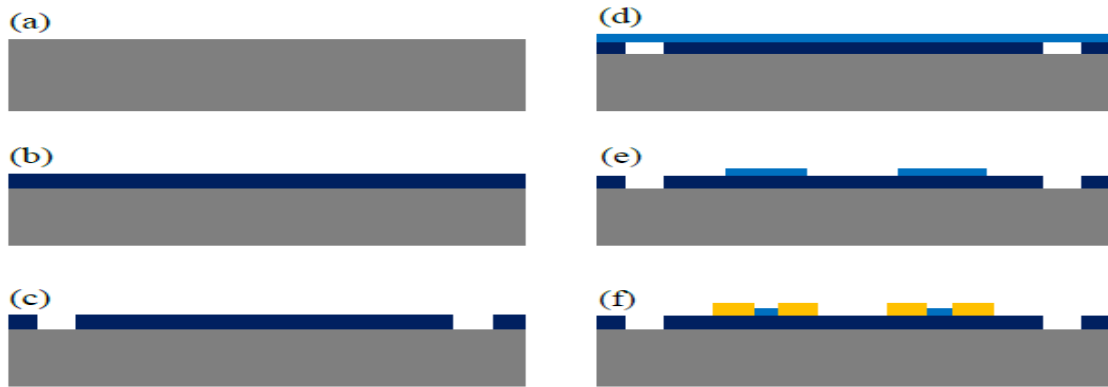


Figure II.10. Résumé des étapes de fabrication des rubans de graphène. (a) A partir d'une simple plaquette de silicium, (b) on fait croître un oxyde thermique sur le dessus de la tranche. (c) Gravure des marques d'alignement. (d) Transfert du graphène. (e) Gravure des rubans de graphène. (f) Dépôt des contacts métalliques [49].

II.5.2.1. 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 ² 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 [49].

² dé-ionisée ou déminéralisée

II.5.2.2. 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 H_2O 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 [49].



Figure II.11. Image d'un Four KOYO en salle blanche [49].

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 BHF³ (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 [49].

³ BHF : Buffered Hydrofluoric Acid

II.5.2.3. 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 II.12. 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 [49].



Figure II.12. 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 [49].

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 II.13(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 [49].

II.5.2.3.1. Lithographie

Pour définir le modèle, une lithographie positive figure II.13(b) a été réalisée en utilisant une résine photosensible positive⁴ AZ6612

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 opaque⁵ 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 [49].

⁴ La résine photosensible positive perd sa résistance lorsqu'elle est exposée à une intense lumière, appelée également photoresist (photosensitive resist).

⁵ Qui ne laisse pas passer la lumière

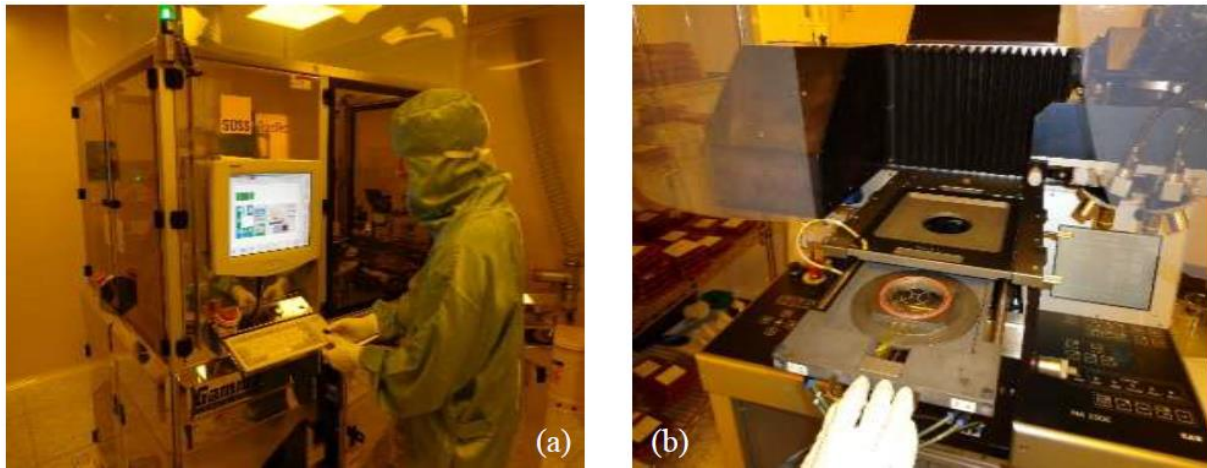


Figure II.13. Images des équipements en salle blanche : (a) la centrifugeuse et (b) l'équipement de lithographie optique. Les deux équipements sont placés dans une salle éclairée par de la lumière jaune [49].

II.5.2.3.2. Gravure de l'oxyde

Les marques d'alignement ont ensuite été définies sur la tranche en utilisant une gravure ionique réactive anisotrope (RIE⁶) avec du CHF_3 et de O_2 pour éliminer complètement le SiO_2 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 II.14. La réaction a 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. [49]

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.

⁶ anisotropic reactive ion etching



Figure II.14. Equipement de gravure : RIE Oxford [49].

II.5.2.4. 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 [49].

II.5.2.5. 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 [49].

II.5.2.5.1. 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 II.12, 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 [49].

II.5.2.5.2. 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'O₂ (ICP⁷). 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 II.14.

Les paramètres du processus sont décrits comme suit : Le temps de la gravure est de 8 min, 50 sccm d'O₂, 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 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,

⁷ ICP : inductive coupled plasma

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 [49].

II.5.2.6. 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 [49].

II.5.2.6.1. 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 [49].

II.5.2.6.2. Métallisation

La métallisation des contacts a été réalisée par évaporation par faisceau électronique des métaux dans une chambre VACOTECH. Une image de cet équipement est illustrée sur la figure II.15. 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 [49].



Figure II.15. Image du métalliseur VACOTECH [49].

II.5.2.6.3. 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 [49].

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une vue d'ensemble des transistors à base de graphène, leur fonctionnement, leurs applications en électronique et leurs avantages. Par ailleurs, nous avons donné les caractéristiques électriques pour des transistors à ruban de graphène typiques. Enfin, nous avons passé en revue les différentes étapes de fabrication des rubans de graphène.

III.1. Introduction

Le graphène est un nouveau matériau à base de carbone purement bidimensionnel découvert il y a seulement six ans [64]. Il présente une multitude de propriétés fascinantes et perspectives dont la mobilité de porteurs ultra-supérieurs à celles des semi-conducteurs classiques [64, 65,66]. Ceci a motivé le travail intensif axé sur le développement de transistors MOSFET à effet de champ à base de graphène [67,68]. Si le graphène est rétréci en nanoparticule de graphène mince (GNR), une bande interdite importante ouvre [69,70]. Des MOSFET en graphène avec des canaux GNR montrant un basculement complet et de larges variations ont été démontrés sont considérés comme un bloc de construction possible pour les futurs circuits logiques. Dans ce qui suit, l'abréviation GFET sera: être utilisée pour les MOSFET de graphène avec un canal de graphène sans grandes surfaces, alors que les MOSFET de graphène avec des semi-conducteurs Les canaux GNR seront désignés comme MOSFET GNR. Pour faciliter les applications étendues de GFET, des modèles analytiques pour le courant de drain, la transconductance, la tension de seuil et la fréquence de coupure sont indispensables.

Le modèle de courant de drain est l'un des plus importants. Thiele et al [71] utilisé une approche de modélisation quasi-analytique pour calculer le courant (IV) les caractéristiques. Jimnez et moldave [76]. A utilisé une approche de transport par transporteur à la dérive pour obtenir un courant de drain explicite modèle.

Wang et al [72] a présenté un modèle (IV) de source virtuelle. Bien que les modèles actuels de drainage mentionnés ci-dessus conviennent avec les expériences, ils incluaient tous de nombreux paramètres de réglage et se présentaient sous une forme assez compliquée.

L'objectif de ce modèle était supposé fusionner les mérites et les avantages de tous les modèles précités, mais en raison du besoin de nombreux paramètres de réglage dans chacun de ces modèles, ce qui en rend la tâche si difficile. Dispositifs , chacun se concentrant sur un point de vue spécifique de la modélisation du comportement des FET de graphène, par exemple la (dérive-di usions approche de transporteur)

L'ingénierie du graphène par des bandes interdites pourrait ne pas être nécessaire, ce qui est un bon point de ce modèle, mais c'est tellement compliqué à modeler. En ce qui concerne le modèle (I-V) de source virtuelle, le problème est qu'il s'agit d'un modèle itératif. Qui doivent être résolus de manière cohérente pour atteindre la valeur de l' I_{DS} , de sorte que

les calculs prennent beaucoup de temps. L'opération des G-FET s'accompagne de la formation du n-p-n latéral (ou p-n-p) jonction sous la porte de contrôle (supérieure) et la barrière d'énergie pertinente. Le courant à travers cette barrière peut être associé à la fois aux processus thermo-ioniques et à la tunnelisation. Utilisation du graphène à motifs constituant un ensemble de bandes de graphène suffisamment étroites (nano rubans) offre la possibilité de concevoir la structure de bande pour obtenir les paramètres de périphérique optimaux. En particulier, correctement en choisissant la largeur des nano rubans, on peut fabriquer les structures en graphène avec une bande interdite relativement large mais plutôt mobilité élevée des électrons (trous) [73].

III.2. Structure du dispositif

Dans ce rapport, nous présentons un modèle de dispositif analytique pour un FET graphène-nano ruban (GNR-FET). Le GNR-FET sous la considération est basée sur une couche de graphène à motifs qui constitue un réseau dense de nano rubans parallèles de largeur d avec l'espacement entre les nano rubans D_s . Les bords du nano ruban sont reliés aux plages conductrices servant du transistor source et drain. Un substrat très conducteur joue le rôle de la porte arrière, tandis que la porte supérieure sert pour contrôler le courant source-drain. La structure du dispositif est schématisée dans la figure III.1.

Nous calculons les distributions de potentiel dans le GNR-FET en fonction des tensions de grille arrière, de grille supérieure et de drain, V_b, V_g et V_d (calculé à partir du potentiel du contact source), respectivement, et des caractéristiques du GNR-FET en courant continu. Cela correspond à un GNR-FET dans le circuit à source commune. Par souci de précision, la tension de grille arrière V_b et la tension de grille supérieure V_g sont supposés être respectivement positifs et négatifs ($V_b > 0$ $V_g < 0$) par rapport au potentiel du contact source, nous considérons donc les GNR-FET avec le canal de type n.

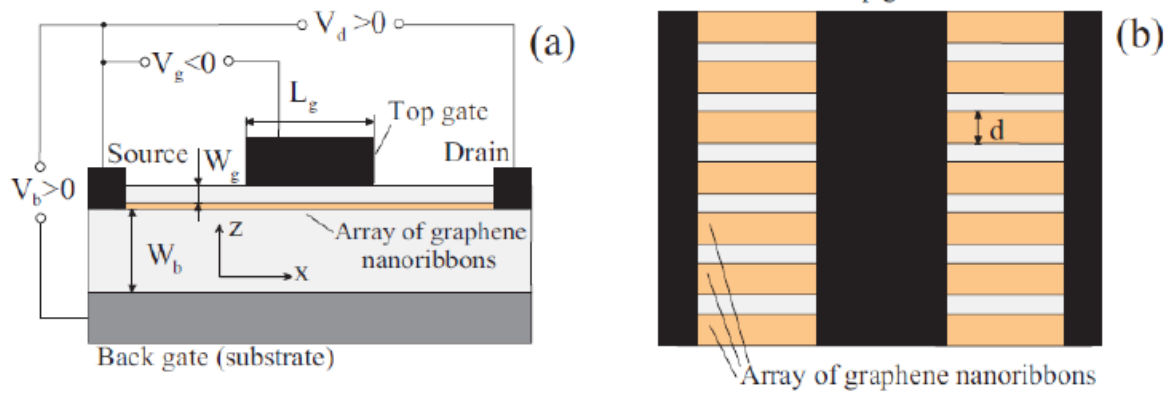


Figure III.1. Vues schématiques de côté (a) et de dessus (b) d'une structure GNR-FET.

III.3. Modélisation du dispositif

III.3.1. Modèle de rubans de graphène

Les bandes de graphène (nano rubans) présentent le spectre d'énergie avec un intervalle entre les bandes de valence et de conduction en fonction sur la largeur du nano ruban d :

$$\varepsilon_{p,n}^{-1} = \pm v \sqrt{P^2 + (\pi \hbar / d)^2 n^2} \quad (\text{III.1})$$

Ici $v = 10^8 \text{ cm/s}$ est la vitesse caractéristique du spectre des électrons (signe supérieur) et du trou (signe inférieur), p est la quantité de mouvement le long du nano Les bandes de graphène (nano rubans) présentent le spectre d'énergie avec un intervalle entre les bandes de valence et de conduction en fonction sur la largeur du nano ruban d , \hbar est la constante de Planck réduite, et $n = 1; 2; 3 \dots$ est l'index de la sous-bande.

La quantification correspondante à l'équation III.1 des spectres d'énergie des électrons et des trous dans les nano ruban en raison du confinement des électrons et des trous dans un des directions latérales donne lieu à l'apparition de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction et à une la densité d'états (DOS) en fonction de l'énergie. Contrairement au graphène à gap d'énergie nul, l'électron (trou) gaz dans des nano rubans relativement étroits avec un spectre d'énergie quantifié et le fossé énergétique pertinent entre les sous-bandes de la bande de valence et de conduction peut dégénérer à des tensions de grille arrière assez élevées. Dans notre modèle, nous nous limitons en tenant compte du fonctionnement du GNR-FET à condition que le gaz d'électrons dans le canal ne dégénère

pas. Ainsi, on suppose que la tension de la grille arrière n'est pas excessivement élevée, de sorte que la densité électronique est modérée, le gaz électronique dans le canal n'est pas dégénéré et les électrons n'occupent que la sous-bande la plus basse ($n = 1$) de la bande de conduction nano rubans. Les sections de canal adjacentes aux contacts de source et de drain sont hautement conductrices, de sorte que ces sections sont équipotentielles

Les potentiels sont égaux aux potentiels des contacts de source et de drain, c'est-à-dire, égal à $\phi = 0$ et $\phi = V_d$, respectivement. La région GNR-FET située sous la porte supérieure (la région active du périphérique) est définie comme suit: $L_g \leq x \leq L_g / 2, W_b \leq z \leq W_g$, où L_g Est la longueur de la grille supérieure W_b et W_g sont les épaisseurs des couches entre le graphène et le haut et le bas portes, respectivement. Pour trouver la distribution potentielle le long du canal, nous utilisons l'équation suivante :

$$\frac{(W_b + W_g)}{3} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{\phi - V_b}{W_b} - \frac{\phi - V_g}{W_g} = 4\pi e(\Sigma_- - \Sigma_+) \quad (III.2)$$

Avec les conditions aux limites

$$\phi|_x = -L_g / 2 = 0 \quad \phi|_x = -L_g / 2 = V_d \quad (III.3)$$

Ici, Σ_- et Σ_+ sont les densités d'électrons et de feuilles de trous dans le canal, e est la charge d'électrons et la constante diélectrique du matériau séparant le canal des portes. l'équation (III.2), qui régit le potentiel électrique, $\phi = \phi(x) = \psi(x,0)$, dans le canal est une conséquence de l'équation de Poisson à deux dimensions pour le potentiel électrique $\psi = \psi(x, z)$ pour le région active considérée dans l'approximation faible de non-localité [74, 75] cette équation fournit des solutions, qui peut être obtenu à partir de la solution exacte du Poisson bidimensionnel par le développement en puissances du paramètre $\delta = [W_b^3 + W_g^3 / 45(W_b + W_g)L^2]$ ce qui est beaucoup plus petit que l'unité dans la situation considérée. Le plus bas l'approximation dans un tel développement correspond à l'approximation dite graduelle de canal proposée par Shockley, dans lequel le premier terme dans la partie gauche de l'équation (III.2) est négligé, de sorte que la relation entre le potentiel dans le canal et la charge des électrons et des trous devient locale. Ainsi, l'équation (III.2) peut être utilisé lorsque $\delta < 1$ et, par conséquent, lorsque $L \geq \max(W_b, W_g)$. La mise en œuvre de l'approximation considérée permet notamment d'étudier des lois essentiellement non uniformes les distributions de potentiel dans le canal GNR-FET et les effets de porte courts

analytiquement. Depuis l'espacement, D_s entre les nano rubans est petit, nous ignorons une non-uniformité à petite échelle de la distribution du potentiel électrique dans la direction dans le plan y .

III.3.2. Distribution du potentiel

Considérant que les gaz des électrons et des trous ne sont pas dégénérés, les fonctions de distribution des électrons et des trous dans les sous-bandes avec $n = 1$ près de la source et du drain est donné par :

III.3.2.1. Densité des porteurs

L'application d'une tension de grille supérieure négative conduit à la formation d'une barrière de potentiel dans le canal sous cette porte.

Cette barrière, déterminée par la tension de grille, contrôle le courant source-drain et est donc responsable du fonctionnement de l'appareil comme un transistor [76] [77].

$$f_b^{\mp} \cong \exp\left(\frac{e \pm \phi \pm \varepsilon_f - \sqrt{v^2 P^2 + \Delta^2 / 4}}{K_B T}\right) \quad (\text{III.4})$$

Où "F est l'énergie de Fermi calculée à partir du milieu de la bande interdite et $\Delta = \varepsilon_{0,1}^+ - \varepsilon_{0,1}^- = 4\pi\hbar / d$ est la valeur de la bande interdite énergétique, du potentiel électrique, des densités électroniques et des énergies de Fermi dans les régions de source et de drain (marqués par les indices supérieurs s et d , respectivement) sont liés entre eux comme

$$\Sigma_{\mp}^s = \frac{4k_B T}{\pi\hbar dv} \exp\left(\pm \frac{\varepsilon_f^s + e\phi}{K_B T}\right) \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \frac{\xi \exp(-\xi)}{\sqrt{\xi^2 - \xi_m^2}} d\xi = \frac{2\Delta}{\pi\hbar dv} \exp\left(\pm \frac{\varepsilon_f^s + e\phi}{k_B T}\right) K_1\left(\frac{2\Delta}{2K_B T}\right) \quad (\text{III.5})$$

$$\Sigma_{\mp}^d = \frac{4k_B T}{\pi\hbar dv} \exp\left(\pm \frac{\varepsilon_f^s + e(\phi - V_d)}{K_B T}\right) \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \frac{\xi \exp(-\xi)}{\sqrt{\xi^2 - \xi_m^2}} d\xi = \frac{2\Delta}{\pi\hbar dv} \exp\left(\pm \frac{\varepsilon_f^s + e(\phi - V_d)}{k_B T}\right) K_1\left(\frac{2\Delta}{2K_B T}\right) \quad (\text{III.6})$$

Ici, $\xi_m = \Delta / 2K_B T$ et $k_1(\xi)$ est la fonction de Bessel modifiée. Prise en compte du comportement asymptotique du Bessel fonction en $\xi \gg 1$, à savoir, $k_1(\xi) = (\pi / 2 \exp(\xi))$, pour $\Delta \gg 2K_B T$, on obtient

$$\Sigma_{\mp}^s = \frac{2\sqrt{2\Delta K_B T}}{\sqrt{\pi}\hbar dv} \exp\left(\pm \frac{\varepsilon_f^s + e\phi}{k_B T} - \frac{\Delta}{2K_B T}\right), \quad \Sigma_{\mp}^d = \frac{2\sqrt{2\Delta K_B T}}{\sqrt{\pi}\hbar dv} \exp\left(\pm \frac{\varepsilon_f^s + e(\phi - V_d)}{k_B T} - \frac{\Delta}{2K_B T}\right) \quad (\text{III.7})$$

Considérant que quand $\phi = 0$ et $\phi = V_d, \Sigma_{-,0}^S - \Sigma_{+,0}^S = aeV_d / 4\pi eW_b$ et $\Sigma_{-,0}^S - \Sigma_{+,0}^S = ae(V_d V_b) / 4\pi eW_b$, respectivement, où les quantités d'indice 0 sont les densités d'électrons et de trous dans le voisinage immédiat de la source et du drain. Contacts, on arrive à l'équation suivante:

$$\sinh\left(\frac{\mathcal{E}_f^S}{K_B T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta}{2K_B T}\right) \times \left[\frac{ae}{16\pi} \frac{eV_b}{\sqrt{\Delta K_B T}} \left(\frac{d}{W_b}\right) \left(\frac{\hbar v}{e^2}\right) \right] \quad (\text{III.8})$$

$$\sinh\left(\frac{\mathcal{E}_f^d}{K_B T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta - 2eV_d}{2K_B T}\right) \times \left[\frac{ae}{16\pi} \frac{eV_b - V_d}{\sqrt{\Delta K_B T}} \left(\frac{d}{W_b}\right) \left(\frac{\hbar v}{e^2}\right) \right] \quad (\text{III.9})$$

Lorsque $V_b = V_g = V_d = 0$, on obtient $\Sigma_f^s = \Sigma = 0_f^d = 0$ pour que les densités d'électrons et de trous soient égales à leur valeur thermique

$$\Sigma_T = \frac{2\sqrt{\Delta K_B T}}{\sqrt{\pi v}} \exp\left(-\frac{\Delta}{2K_B T}\right) \quad (\text{III.10})$$

Cela nécessite l'application d'une tension de grille arrière suffisamment élevée. Si

$$\exp\left(-\frac{\Delta}{2K_B T}\right), \ll \frac{V_b}{V_F}, \frac{V_b - V_d}{V_F} < 1 \quad (\text{III.11})$$

Où

$$V_F = \frac{\sqrt{\Delta K_B T}}{e} \left[\frac{8\sqrt{\pi}}{ae} \left(\frac{W_b}{d}\right) \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right) \right] \quad (\text{III.12})$$

$$\mathcal{E}_F^S \cong \frac{\Delta}{2} + K_B T \ln\left(\frac{V_b}{V_F}\right) \quad \mathcal{E}_F^d \cong \frac{\Delta}{2} + K_B T \ln\left(\frac{V_b - V_d}{V_F}\right) \quad (\text{III.13})$$

À l'étude, la densité électronique dans les sections pertinentes du canal, comme indiqué dans les équations suivantes: (III.6) et (III.12), sont donné par

$$\mathcal{E}_-^S \cong \frac{aeV_b}{4\pi eW_b} \exp\left(\frac{e\phi}{k_B T}\right) \quad \mathcal{E}_-^d \cong \frac{aeV_b}{4\pi eW_b} \exp\left(\frac{e\phi - V_d}{k_B T}\right) \quad (\text{III.14})$$

Comme à $V_b > 0$, la densité électronique dépasse nettement la densité de trous, on peut négliger Σ_h . Dans la partie droite d'équation (III.2). En considérant les relations entre la densité électronique et le potentiel électrique, à partir de l'équation (III.2), on peut arriver aux équations suivantes régissant la distribution potentielle dans la région active:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{3}{W_b W_g} \phi = -\frac{3(V_b / W_b + V_g / W_g)}{(W_b + W_g)} + \frac{3V_b}{(W_b + W_g)W_b} \exp\left(\frac{e\phi}{K_B T}\right) \quad (III.15)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{3}{W_b W_g} (\phi - V_d) = -\frac{3(V_b / W_b + V_g / W_g)}{(W_b + W_g)} + \frac{3V_b}{(W_b + W_g)W_b} \exp\left(\frac{e\phi - V_d}{K_B T}\right) \quad (III.16)$$

Les dépendances exponentielles dans la partie droite des équations. (III.15) et (III.16) sont valables à condition que l'inégalité (III.11) soit satisfaite, en particulier, si le gaz d'électrons n'est pas dégénéré. La valeur de seuil de la tension de grille arrière, à laquelle la dégénérescence du gaz électronique se produit, peut être estimée comme $V_b.V_F$:

III.3.2.2. Distribution du potentiel pour de faibles tensions de grille

Lorsque la porte supérieure est négative ($V_g < 0$) et que sa valeur absolue $|V_g|$ est suffisamment petite, le module du potentiel $|\phi|$ peut être pas si grand. Dans ce cas, nous pouvons linéariser les équations (III.15) et (III.16) et présentent ces équations sous la forme suivante [76] [77] :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{3}{W_b W_g} \left[1 + \frac{W_g}{W_b + W_g} \frac{eV_b}{K_B T}\right] \phi = -\frac{3v_g}{(W_b + W_g)W_g} \quad (III.17)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{3}{W_b W_g} \left[1 + \frac{W_g}{W_b + W_g} \frac{e(V_b - V_d)}{K_B T}\right] \phi = -\frac{3(v_g / W_g - V_d / W_b)}{(W_b + W_g)W_g} \quad (III.18)$$

$V_g < 0$. À $V_d = 0$, équations. (III.17) et (III.18) donnent

$$\phi \cong \frac{V_d W_b}{W_b + W_g} \left[\left(1 - \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(L_g/2\lambda)}\right) / \left(1 + \frac{W_g eV_b}{(W_b + W_g)K_B T}\right) \right] \quad (III.19)$$

Où

$$\lambda = \Lambda / \sqrt{1 + \frac{W_g}{W_b + W_g} \frac{eV_b}{K_B T}} = \Lambda / \sqrt{1 + \frac{W_g}{W_b + W_g} \frac{eV_b}{K_B T}} \quad (III.20)$$

Est-ce que la longueur de dépistage et $\Lambda = \sqrt{(W_b W_g) / 3}$ pour $V_d = 0$, comme suit de équations. (III.18), la fonction présente un minimum $\phi = \phi_{m0}$ à $x = 0$ avec

$$\phi_{m0} \cong \frac{V_g W_g}{W_b + W_g} \left[\left(1 - \frac{1}{\cosh(L_g / 2\lambda)} \right) / \left(\sqrt{1 + \frac{W_g}{W_b + W_g} \frac{eV_b}{K_B T}} \right) \right] \cong \frac{V_g W_b K_B T}{V_b W_g e} \quad (\text{III.21})$$

Ici, nous avons pris en compte que normalement $V_b \gg K_B T / e$ et $L_g \gg (\text{avec} <)$

$$\phi_m \cong \phi_{m0} \cong \frac{V_g W_b K_B T}{V_b W_g e} \quad (\text{III.22})$$

Comparer $e|\phi_m|$ donné par équations. (III.20) avec $k_B T$, nous trouvons que les équations (III.16) - (III.19) sont valides lorsque $|V_g| \leq V_b W_g / W_b$

III.3.2.3. Distribution du potentiel pour de fortes tensions de grille

Aux hautes tensions de grille arrière, la quantité jouant le rôle de la longueur de filtrage est plutôt petite. Dans ce cas, la longueur des régions proches des points $x = L_g / 2$, dans lesquelles le potentiel change de $\phi = 0$ à $|\phi| > K_B T$ et de $|\phi| = V_d$ à $|0\phi V_d| > K_B T$, est faible par rapport à la longueur de la grille supérieure L_g dans les régions voisines de $x = \pm L_g / 2$, le potentiel la distribution peut encore être décrite par équations. (III.18). Cependant, dans une partie importante de la région active, la charge en électrons, qui est dans une telle situation exponentiellement petite, peut être ignoré et les derniers termes (exponentiels) dans les équations. (III.15) et (III.16) peuvent être omis. En prenant cela en compte, à la haute porte supérieure Voltages, équations. (III.15) et (III.16) dans la région centrale peuvent être présentés dans le formulaire suivant [76] [77] :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{3}{W_b W_g} \phi = - \frac{3(V_g / W_g + V_b / W_d)}{(W_b + W_g)} \quad (\text{III.23})$$

Résoudre des équations (III.22) utilisant toujours les conditions aux limites données par équations (III.3), on arrive à

$$\phi = (V_g + V_b \frac{W_g}{W_b}) \frac{W_b}{(W_b + W_g)} \left[1 - \frac{\cosh(x / \Lambda)}{L_g / 2\Lambda} \right] + V_d \frac{\sin(x + L_g / 2) / \Lambda}{\sinh(L_g / \Lambda)} \quad (\text{III.24})$$

À $V_d = 0$, ϕ présente un minimum à $x = 0$ et

$$\phi_{m0} \cong (V_g + V_b \frac{W_g}{W_b}) \frac{W_b}{(W_b + W_g)} [1 - \frac{1}{\cosh(L_g / 2\Lambda)}] \quad (\text{III.25})$$

À des valeurs raisonnables de la tension de drain V_d (suffisamment petite par rapport à V_d), équations (III.22) donne

$$\phi_m \cong (V_g + V_b \frac{W_g}{W_b}) \frac{W_b}{(W_b + W_g)} [1 - \frac{1}{\cosh(L_g / 2\Lambda)}] + \frac{V_d}{2 \cosh(L_g / 2\Lambda)} \quad (\text{III.26})$$

Dans la région active (sous la porte supérieure) calculée pour un GNR-FET avec $W_b = 100\text{nm}$, $W_g = 30\text{nm}$, et $L_g = 300\text{nm}$ à

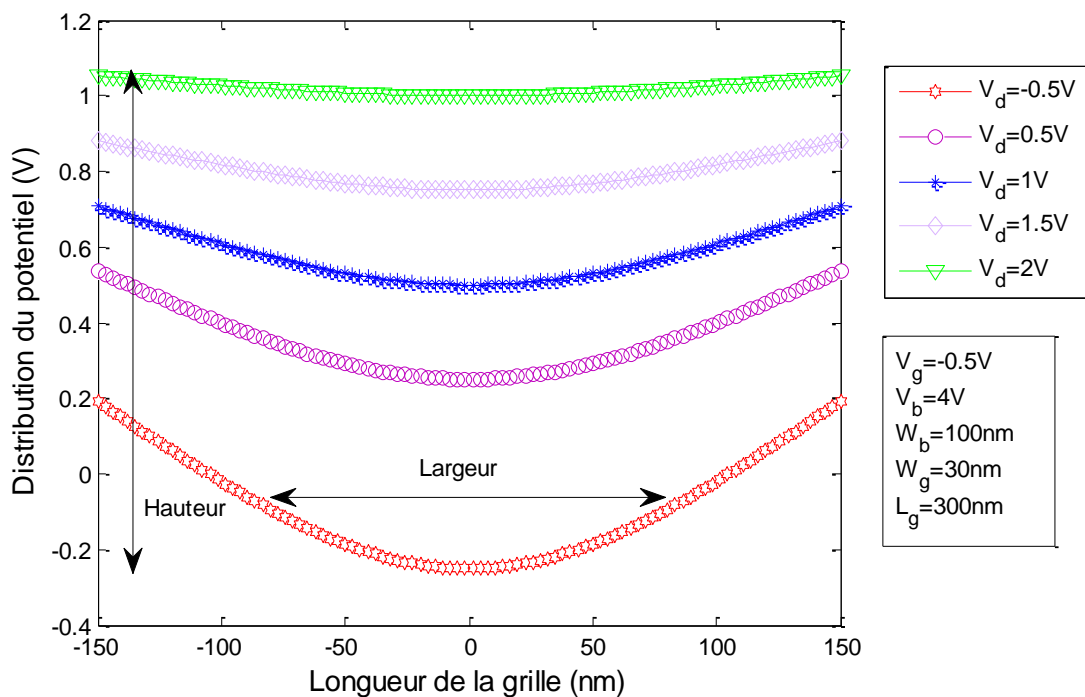


Figure III.2. Caractéristique du potentiel de surface en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de la tension de drain (V_d).

La figure III.2 montre la variation de la distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de V_d . On constate que la distribution du potentiel ϕ_m diminue au fur et à mesure qu'on avance le long du canal, jusqu'à atteindre une valeur minimale qui se situe à 150 nm (au milieu de la grille). A partir de 150 nm, la distribution augmente. Cette distribution est observée pour différentes valeurs de V_d .

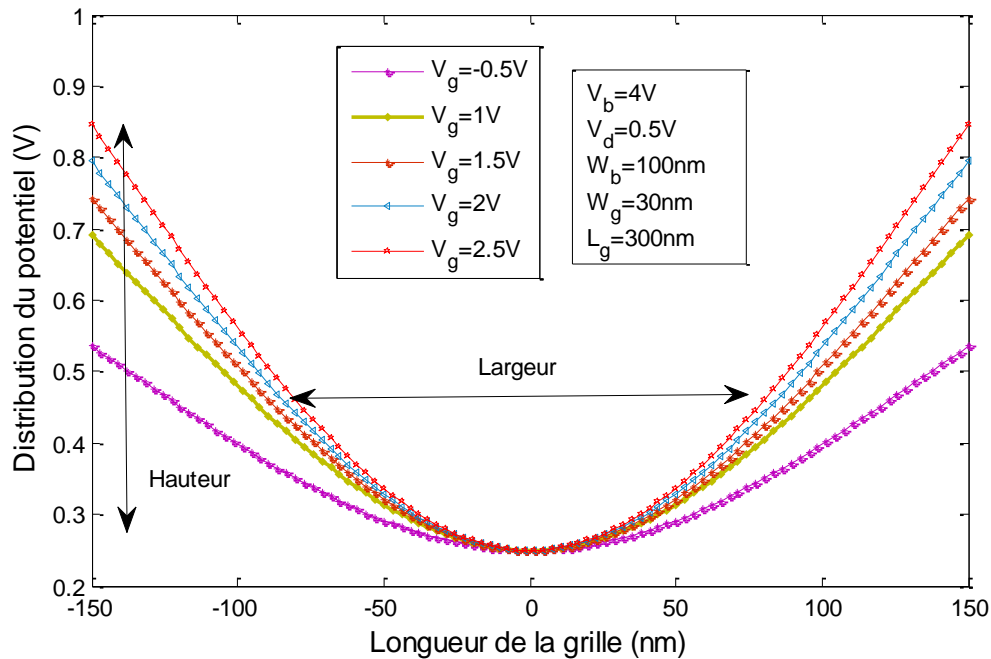


Figure III.3. Caractéristique du potentiel de surface en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de la tension appliquée à la grille (V_g).

La figure III.3 montre la variation de la distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de V_g . Le potentiel de surface affiche une dépendance moyenne pour la variation de la tension appliquée à la grille. Il est à noter que le potentiel de surface atteint également son minimum au centre de la grille, à 150 nm.

Pour la même tension de la grille arrière $V_b = 4\text{ V}$ et pour différentes valeurs de la tension de grille supérieure V_g figure III.3 et de la tension de drain V_d figure III.2. La distribution de potentiel s'affaïsse nettement et la hauteur de la barrière pour les électrons près du centre augmente avec la valeur absolue croissante du potentiel de grille supérieure $|V_g|$.

La figure III.3 montre en particulier que dans le GFET avec le paramètre choisi la valeur minimale du potentiel ϕ_m et, par conséquent, la hauteur de la barrière de potentiel est $-e\phi_m$. Notant que les électrons se propageant à partir de la source sont pratiquement insensibles à la tension de drain. L'approche utilisée dans notre modélisation est valide lorsque $e|\phi_m| \gg K_B T$ c'est-à-dire, lorsque $|V_g| - V_b W_g / W_b \gg K_B T (W_b + W_g) / e W_b \approx K_B T / e$.

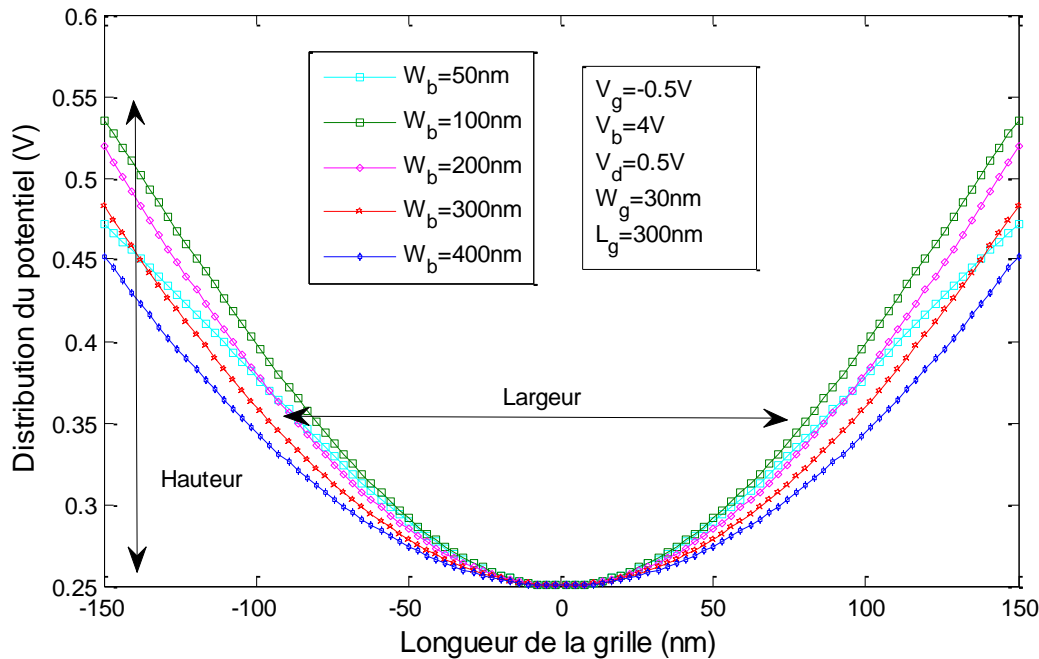


Figure III.4. Distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de la grille inférieure (W_b).

La figure III.4 illustre la variation du potentiel de surface en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de la grille inférieure (W_b). On remarque des tendances similaires aux résultats obtenus sur la figure III.2. Le potentiel de surface atteint une valeur minimale unique située au milieu de la grille (aux alentours de 150 nm) quelque soit la valeur de l'épaisseur de l'oxyde. Le potentiel de surface augmente à mesure qu'on s'éloigne du milieu de la grille marquant une évolution distinguée pour chaque valeur de l'épaisseur de l'oxyde. D'un autre côté, la figure III.5 montre que l'influence de la variation de l'épaisseur de l'oxyde de la grille supérieure sur le potentiel de surface est relativement importante en comparaison avec la variation de l'épaisseur de l'oxyde de la grille inférieure. En effet, les tendances des distributions illustrées sur la figure III.5 montrent une différence conséquente des potentiels de surface pour différentes valeurs W_g .

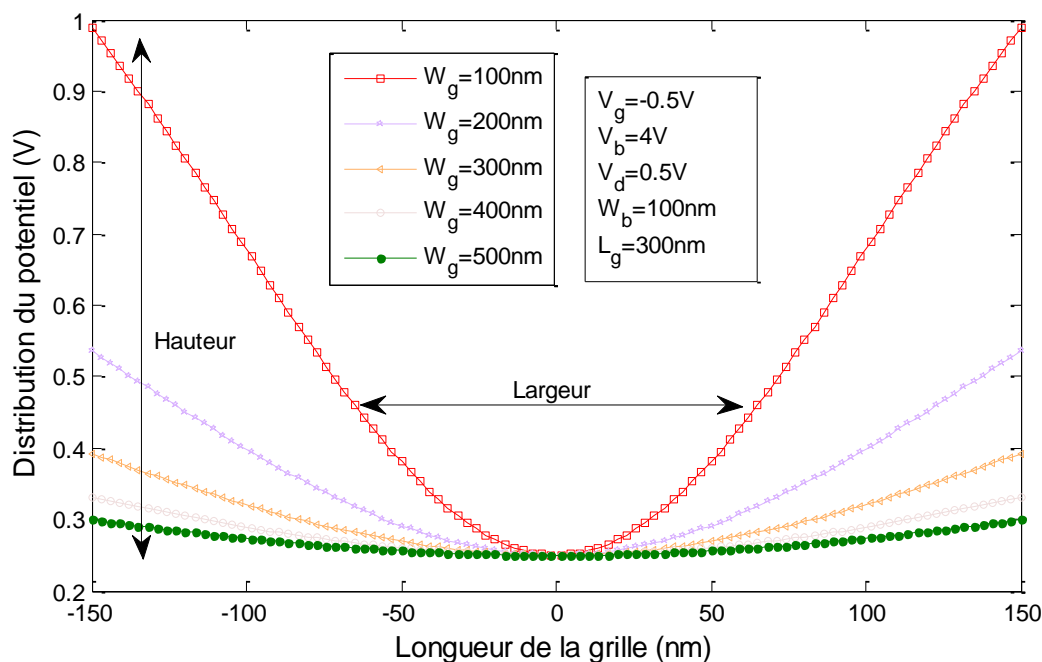


Figure III.5. Distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de l'oxyde de la grille supérieure (W_g).

La figure III.5 montre la variation de la distribution du potentiel en fonction de la longueur de la grille pour plusieurs valeurs de W_g . On constate que la distribution du potentiel ϕ_m diminue au fur et à mesure qu'on avance le long du canal, jusqu'à atteindre une valeur minimale qui se situe à 150 nm (au milieu de la grille). A partir de 150 nm, la distribution augmente. Cette distribution est observée pour différentes valeurs de W_g .

III.3.3. Caractéristiques courant-tension

Considérant que le courant source-drain est déterminé par les électrons surmontant la barrière de potentiel sous la grille supérieure, on peut utiliser la formule suivante pour la densité de courant (par unité de longueur) [76] [77] :

$$J = \frac{2e}{\pi \hbar d} \left(\int_{P_m^s}^{\infty} v_P f_p^s dp - \int_{P_m^d}^{\infty} v_P f_p^d dp \right) \quad (\text{III.27})$$

Où

$$v_P = \frac{\varepsilon_{P,0}^+}{dP} v^2 \frac{P}{\sqrt{v^2 P^2 + \Delta^2 / 4}} \quad (\text{III.28})$$

Notons que la vitesse de l'électron avec la quantité de mouvement p dans la sous-bande la plus basse de la bande de conduction du nano rubans et P_m^S et P_m^d sont les moments des électrons avec les énergies $e|\phi_m|$ et $e|\phi_m + V_d|$, respectivement. En considérant une distance très faible entre les rubans, l'équation III.27 peut être réduite à l'équation rapportée par les références :

$$J = v \left(\frac{ae}{2\pi^{3/2}W_b} \right) \sqrt{\frac{K_B T}{\Delta}} \exp\left(\frac{e\phi_m}{K_B T}\right) \times [V_b - (V_b - V_d) \exp(-\frac{eV_d}{K_B T})] \quad (III.29)$$

III.3.3.1. Caractéristique de sortie

La dépendance du courant source-drain à la tension de drain est associée à la dépendance de ϕ_m à cette tension donné par les équations (III.21) et (III.25) et la dépendance en tension au facteur [76] [77] :

$$[V_b - (V_b - V_d) \exp(-\frac{eV_d}{K_B T})]$$

Pour de faibles tensions de la grille supérieure ($|V_g| \leq v_g W_g / W_b$), en utilisant des équations (III.21) et (III.29), on obtient :

$$J\alpha [V_b - (V_b - V_d) \exp(-\frac{eV_d}{K_B T})] \quad (III.30)$$

C'est-à-dire $J\alpha V_d$ si $V_d < K_B T / e$ et $J = \text{cost}$ si $(K_B T / e \ll V_d < v_g W_g / W_b)$. Pour de faibles tensions de grille supérieures, lorsque ϕ_m est donné par l'équation (III.27), on aboutit à la dépendance suivante :

$$J\alpha \exp\left[\frac{eV_d}{2K_B T \cosh(L_g / 2\Lambda)}\right] \times [V_b - (V_b - V_d) \exp(-\frac{eV_d}{K_B T})] \quad (III.31)$$

Pour $V_d \leq K_B T / e$, l'équation (III.32) produit la même dépendance linéaire de la tension de drain que celle décrite par l'équation. (III.30). Quand $V_d \gg K_B T / e$, on a la simplification suivante :

$$J\alpha \exp\left[\frac{eV_d}{2K_B T \cosh(L_g / 2\Lambda)}\right] \quad (III.32)$$

III.3.3.2. Caractéristique de transfert

Comme suit des équations (III.21), (III.25) et (III.28), le courant source-drain en fonction de la tension de grille supérieure est décrit par les relations suivantes [76] [77] :

$$J \propto \exp\left[\frac{V_g W_b}{V_b W_g}\right] \quad (\text{III.33})$$

à $|V_g| \leq V_b W_g / W_b$

$$J \propto \exp\left[\frac{eV_g W_b}{K_B T(W_b + W_g)} \left(1 - \frac{1}{\cosh(L_g / 2\Lambda)}\right)\right] \quad (\text{III.34})$$

A $|V_g| > V_b W_g / W_b$

Comme suit des équations (III.33) et (III.34), la dépendance du courant source-drain sur la tension de grille supérieure est beaucoup plus forte dans le gamme hautes tensions de grille supérieure $|V_g| \geq V_b W_g / W_b$ par rapport à $|V_g| \leq V_b W_g / W_b$, c'est-à-dire lorsque la région centrale du canal devient essentiellement appauvri. Le courant source-drain par rapport à la dépendance de la grille arrière aux tensions de grille supérieure et de drain supérieures est donné par

$$J \propto V_b \exp\left[\frac{eV_g W_b}{K_B T(W_b + W_g)} \left(1 - \frac{1}{\cosh(L_g / 2\Lambda)}\right)\right] \quad (\text{III.35})$$

Le courant source-drain augmente avec la tension de grille arrière en raison de l'augmentation pertinente de la densité électronique dans toutes les régions du canal.

III.4. Résultats et explications

La dépendance de J par rapport à la tension de la grille arrière V_b pour un GFET est représentée sur la figures III.6. Les équations (III.26) et (III.28) ont été utilisés pour les calculs.

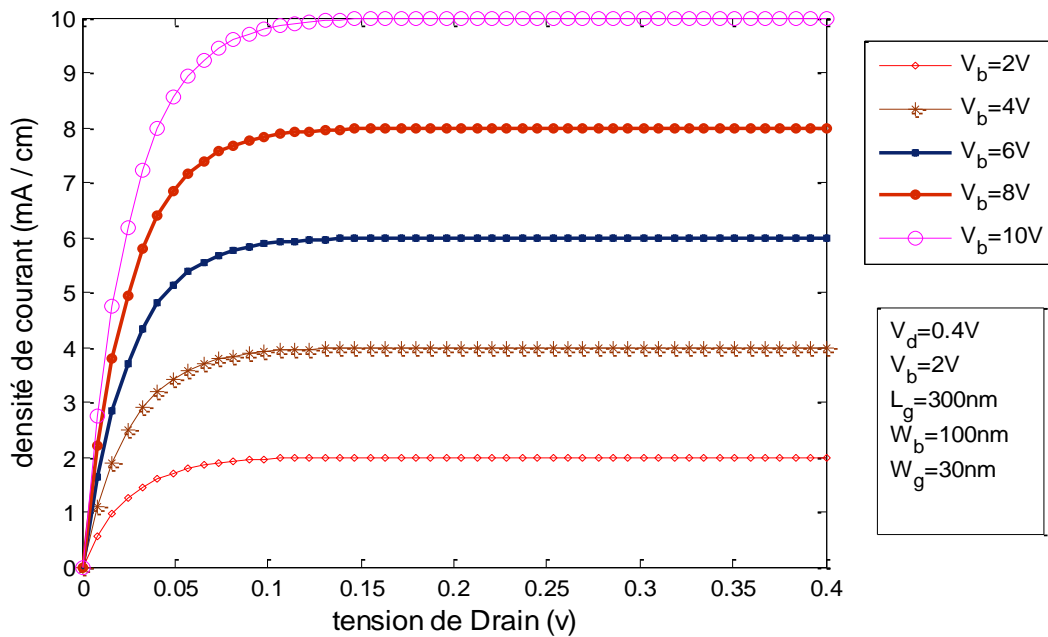


Figure.III.6. Caractéristique courant de drain en fonction de la tension de drain, pour plusieurs valeurs de la tension de grille arrière (V_b).

On remarque sur la figure III.6 que le courant I_{DS} en fonction de la tension du drain V_{ds} augmente d'une manière linéaire pour des faibles tensions du drain. Pour $V_{DS} > 0.1$ V, la caractéristique est en saturation. On a deux zones : la zone de fonctionnement linéaire (0-0.1 V) et la zone de fonctionnement saturation (0.1-0.4 V).

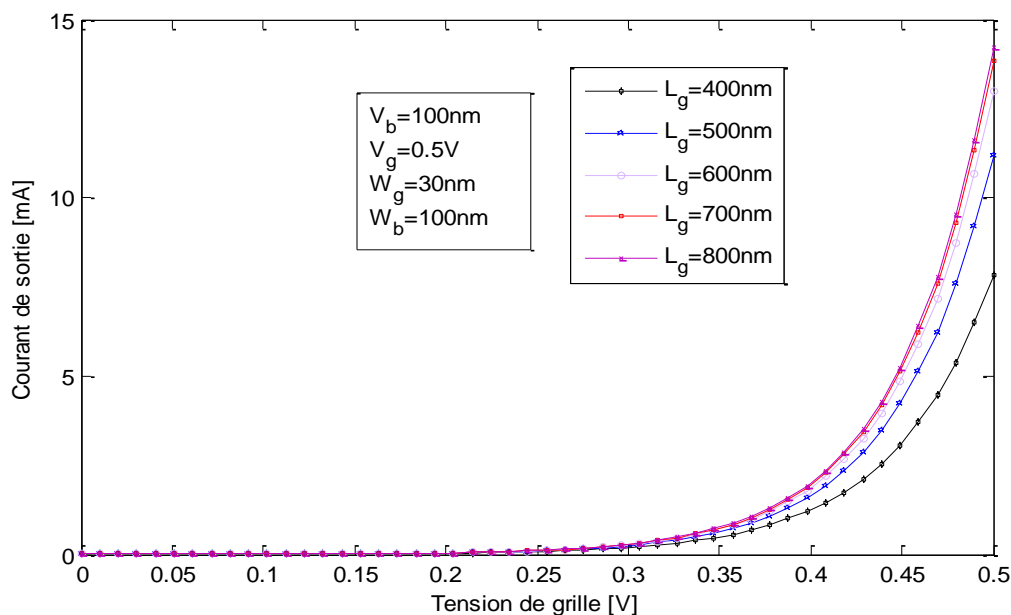


Figure III.7. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de la longueur de la grille (L_g).

La figure III.7 montre la Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de L_g . Quand on fait varier la longueur de la grille, on remarque que le courant de sortie I_{DS} augmente de façon exponentielle la longueur de la grille. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la largeur de la grille induit un effet de champs étendu sur le canal, ce qui entraîne un courant plus important.

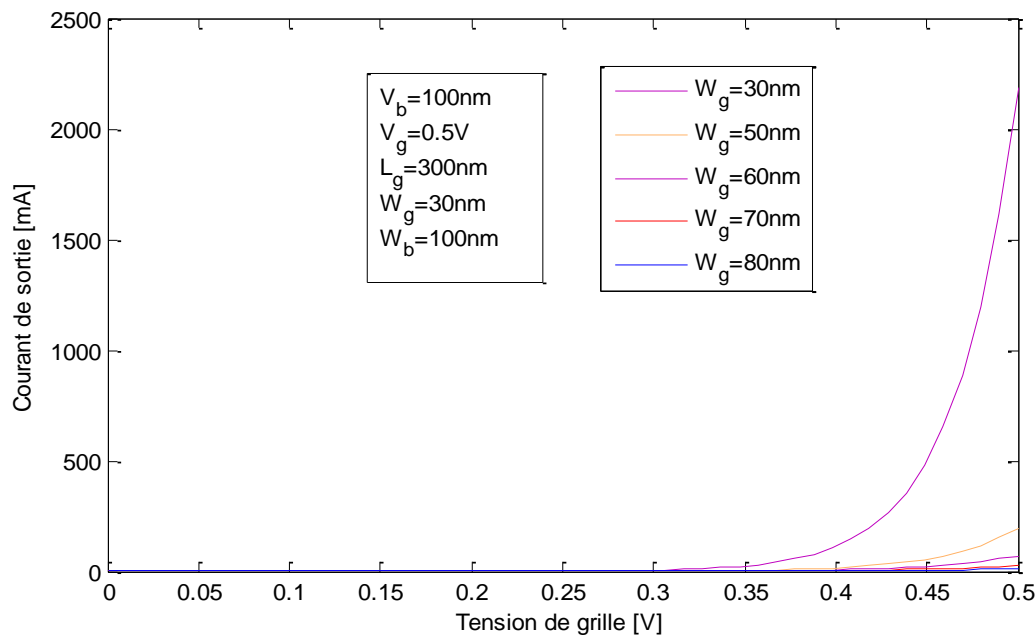


Figure.III.8. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de l'épaisseur l'isolant de la grille supérieure W_g .

La figure III.8 présente la caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$. En absence d'effet de champs, le courant augmente de façon exponentielle avec la tension de la grille V_{GS} . En faisant varier le paramètre W_g qui contrôle l'épaisseur de l'isolant de la grille supérieure, on remarque que le courant de sortie décroît avec l'augmentation de W_g . Ceci est expliqué par le fait que l'épaisseur de l'isolant de grille contrôle l'effet de champs et donc contrôle la densité de porteurs qui participe à la conduction.

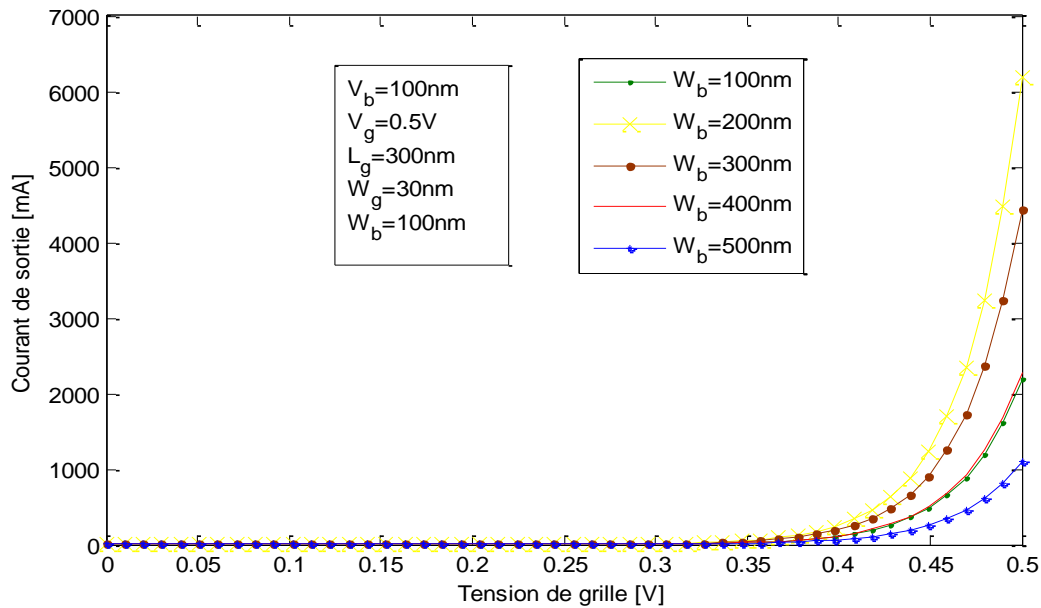


Figure III.9. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la grille inférieure W_b .

La figure III.9 montre la caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$. Pour plusieurs valeurs de l'épaisseur de la grille inférieure. Les tendances des courbes de la figure III.9 sont comparables aux courbes des figures III.7 et III.8. Ceci montre que les paramètres W_g , W_b et L_g ont une influence similaire l'effet de champs.

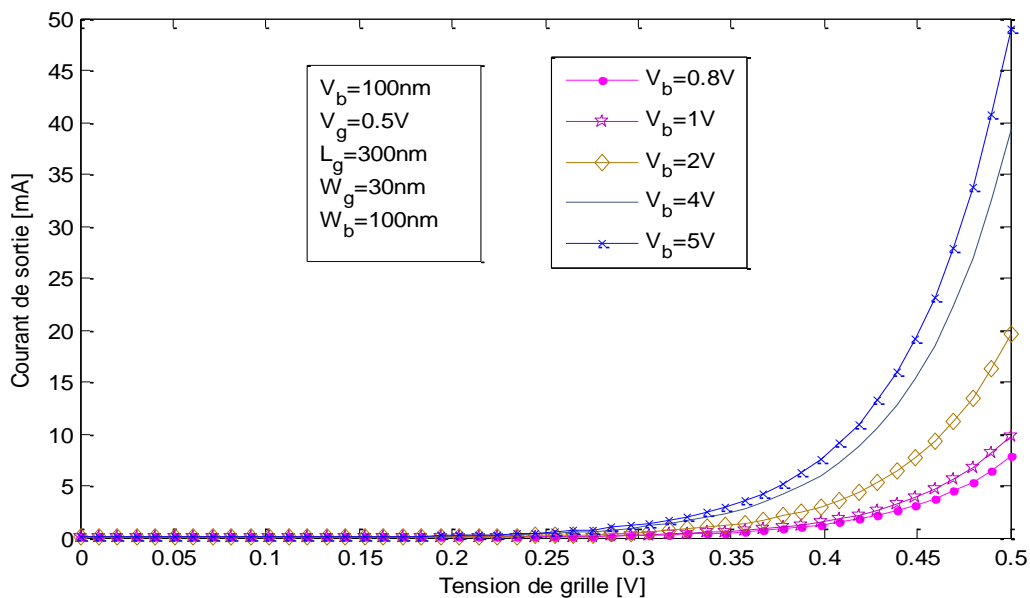


Figure III.10. Caractéristique de transfert I_{DS} en fonction de la tension de grille V_{GS} Pour plusieurs valeurs de V_b

La figure III.10 présente la caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$. D'un coté, le courant de sortie I_{DS} évolue de façon exponentielle avec la tension de grille. D'un autre coté, plus la tension appliquée à la grille inférieure est importante, plus le courant est important. Ceci est expliqué par le fait que la tension appliquée à la grille inférieure augmente la densité de porteurs qui participe à la conduction par effet de champs. Dans le modèle simulé, la saturation du courant est dépendante en partie de la longueur de la grille. En se référant aux équations (III.31) et (III.34), dans un GNR-FET avec une longue grille supérieure, le courant source-drain sature lorsque v_b devient plus grand que $K_B T / e$, alors que dans un GNR-FET avec L_g comparable à Λ , le courant source-drain augmente avec v_b et sature moins rapidement.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps un modèle de dispositif analytique pour un GFET à nano ruban (GNR-FET). Par la suite, nous avons discuté les résultats de simulation numérique pour le modèle présenté. Enfin, nous avons aboutit au fait que les paramètres technologiques et physiques ont une influence non négligeable sur l'effet de champs, qui à son tour impact la densité de porteurs et donc le courant de sortie.

Conclusion générale

Le travail que nous avons mené le long de ce mémoire de Master concerne la modélisation des caractéristiques électriques d'un transistor MOS/MIS (Métal Isolant Semi-conducteur) à base de graphène. Le graphène présente de propriétés tellement importantes, qu'il dépasse de loin les matériaux de sa catégorie aussi bien 2D que 3D.

Dans le premier chapitre, nous avons tout d'abord présenté la structure cristalline du graphène. Ce matériau possède une structure deux dimensions unique en forme hexagonale, ce qui confère à ce matériau des propriétés uniques. En suite, nous avons abordé les propriétés électriques, physiques, optiques, électroniques et mécaniques du graphène, en vue de présenter au mieux le graphène, que la communauté scientifique considère comme étant un matériau leader pour des applications en électronique. Dans la troisième partie du chapitre, on a discuté des principales techniques de synthèse du graphène : exfoliation mécanique, le dépôt CVD et l'épitaxie. Dans la dernière partie du chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de caractérisation du graphène, ainsi que les applications des dispositifs à base de graphène.

Dans le second chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs à base de graphène et leurs fonctionnements. On a cité plusieurs avantages du graphène par rapport aux matériaux semi-conducteurs conventionnels. Nous avons terminé ce chapitre par les étapes de fabrication des dispositifs à base de graphène.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté un modèle analytique permettant la simulation des caractéristiques électriques d'un transistor à base de rubans de graphène. Les résultats obtenus nous ont permis de mieux comprendre de fonctionnement des GFET en termes de paramètres physiques et technologiques qui contrôlent l'effet de champs et par conséquent la densité de porteurs qui participe à la conduction dans ce type de dispositif. Les résultats obtenus montre que le modèle peut être adopté pour des logiciels de simulation analytiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, M. Goffrman, et J. Bourgoïn, «An 8-GHz ft carbon nanotube field-effect transistor for gigahertz range applications, » *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 27, no.8,p. 681-683. 2006.
- [2] L. Nougrat, H. Happy, , G. Dambrine, V. Derycke, J. Bourgoïn, A.A.Green, et M.C. Hersam, «80 GHz field-effect transistor produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes», *Applied Physics Letters*, vol.94, no.24, p. 243505-3, juin. 2009.
- [3] 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.
- [4] M. Chorro, «Système unidimensionnel de fullerène C60 confinés dans les nanotubes de carbone,» Université de Paris 6, Orsay, 2008.
- [5] N. Boudra, H. Hachech, «caractérisation de l’oxyde du graphène,» Université de Béjaïa, 2018.
- [6] G. DAVID, «Observation au moyen d'électrons de faible energie de cristaux de graphite et de molybdenite., Application a l'etude de l'oxydation du graphite,» *Doct.-ing. Strasbourg*, 1968.
- [7] L.-C. Cheng, X. Jiang, J. Wang, C. Chen, et R.-S. Liu, « Nano–bio effects: interaction of nanomaterials with cells », *Nanoscale*, vol. 5, no 9, p. 3547, 2013.
- [8] H. Bares, «Fonctionnalisation chimique du graphène, vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l’électronique moléculaire,» *Chimie organique. Université de Bordeaux, France*, 2015.
- [9] H. W. Kroto, A. W. Allaf, et S. P. Balm, « C60: Buckminsterfullerene », *Chem. Rev.*, vol. 91, no 6, p. 1213–1235, 1991.
- [10] Philipp WAGNER, « Modélisation du graphène avec les techniques ab initio », *UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES, France*, 2013

- [11] I.M. Sadiq, A.M. Mohammad, M.E. El-Shakre and M.S. El-Deab, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 68-77.
- [12] X. Li, A. Dhanabalan and C. Wang, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 9625-9630.
- [13] T. B. Martins, R. H. Miwa, A. J. R. da Silva, et A. Fazzio, « Electronic and Transport Properties of Boron-Doped Graphene Nanoribbons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no 19, mai 2007.
- [14] A. Eatemadi *et al.*, « Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no 1, p. 393–393, 2014.
- [15] J. Moser, A. Barreiro, et A. Bachtold, « Current-induced cleaning of graphene », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no 16, p. 163513, oct. 2007
- [16] A. A. Balandin et al., « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, no 3, p. 902-907, mars 2008.
- [17] S. N. F. Mott et H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Courier Corporation, 1958.
- [18] E. Schrodinger, *Memoires sur la mecanique ondulatoire*, Librairie Felix Alcan. Paris, 1988.
- [19] N.Meng, « fabrication et caractérisation de transistors a base de graphéne nano ruban en vue d’application haute fréquence », thèse doctorat, université Lille science et technologies, 2011
- [20] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons, 1996
- [21] M.David, « fabrication et caractérisation de transistors a base de graphéne nano ruban en vue d’application haute fréquence », thèse doctorat, université Lille science et technologies, 2014
- [22] J. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, M. Goffrman, et J. Bourgoin, « An 8-GHz ft carbon nanotube field-effect transistor for gigahertz range applications, » *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 27, no.8,p. 681-683. 2006

- [23] S. Novoselov, « The Nobel Prize in Physics 2010 honours two scientists, who have made the decisive contributions to this development. They are Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov, both at the University of Manchester, UK. They have succeeded in producing, isolating, identifying and characterizing graphene. », 2010.
- [24] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, et J. Hone, « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science*, vol. 321, n° 5887, p. 385-388, juill. 2008.
- [25] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et C. N. Lau, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 902-907, mars 2008.
- [26] X. Y. Yang, X. Y. Zhang, Y. F. Ma, Y. Huang, Y. S. Wang and Y. S. Chen, *J. Mater. Chem*, 2009, 19, 2710
- [27] B. Kong, J. Geng and H. Jung, *Chem. Commun*, 2009, 2174.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] I. V. Antonova, Chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrates: current trends, *Physics – Uspekhi*, Vol. 56, 1013–1020, 2013.
- [31] A.P.LaGrow, B. Ingham, S. Cheong, G.V.M. Williams, C.Dotzler and M.F. Toney, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 855-858.
- [32] X. Li, A. Dhanabalan and C. Wang, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 9625-9630.
- [33] H. Inoue, Y. Namba and E. Higuchi, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 6239-6244.
- [34] G. Brumfiel, «Nanotubes cut to ribbons New techniques open up carbon tubes to create ribbons,» *Nature*, 2009.

- [35] J. Liying et al, «Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 458 (7240), p. 877, 2009
- [36] M. L. Ould NE, M. Boujnah, A. Benyoussef, et A. E. Kenz, « Electronic and Electrical Conductivity of AB and AA-Stacked Bilayer Graphene with Tunable Layer Separation », *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, no 5, p. 1263-1267, mai 2017.
- [37] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009
- [38] M. Birowska, K. Milowska, et J. A. Majewski, « Van Der Waals Density Functionals for Graphene Layers and Graphite », *Acta Phys. Pol. A*, vol. 120, no 5, p. 845-848, nov. 2011.
- [39] Yinxiao Yang et R. Murali, « Impact of Size Effect on Graphene Nanoribbon Transport », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, n° 3, p. 237-239, mars 2010.
- [40] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n° 1, p. 109-162, janv. 2009.
- [41] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, et E. Rotenberg, « Controlling the electronic structure of bilayer graphene », *Science*, vol. 313, n° 5789, p. 951–954, 2006.
- [42] Y. H. Ho, J. Y. Wu, Y. H. Chiu, J. Wang, et M. F. Lin, « Electronic and optical properties of monolayer and bilayer graphene », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, n° 1932, p. 5445-5458, déc. 2010.
- [43] A. S. Mayorov, D. C. Elias, M. Mucha-Kruczynski, R. V. Gorbachev, T. Tudorovskiy, A. Zhukov, S. V. Morozov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, et K. S. Novoselov, « Interaction-driven spectrum reconstruction in bilayer graphene », *Science*, vol. 333, n° 6044, p. 860–863, 2011.

- [44] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, et F. Wang, « Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene », *Nature*, vol. 459, n° 7248, p. 820-823, juin 2009.
- [45] Y. Guo, W. Guo, et C. Chen, « Tuning field-induced energy gap of bilayer graphene via interlayer spacing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 24, p. 243101, 2008.
- [46] F. Xia, D. B. Farmer, Y. Lin, et P. Avouris, « Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 2, p. 715-718, févr. 2010.
- [47] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. LópezUrías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier, et H. Terrones, « Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications », *Nano Today*, vol. 5, n° 4, p. 351-372, août 2010.
- [48] T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, et P. Jarillo-Herrero, « Quantum Hall effect and Landau-level crossing of Dirac fermions in trilayer graphene », *Nat. Phys.*, vol. 7, n° 8, p. 621-625, juin 2011.
- [49] R. Fates, « contribution à l'étude theorique et expérimentale des nanostructures semiconductrices 2D et 3D », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Seddik Benyahya-Jijel, 2017
- [50] C. Casiraghi, « Raman Spectroscopy of graphene, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compound : Techniques », Materials and Applications, Royal Society of Chemistry, 2012.
- [51] G. Froehlicher, «Etude par spectroscopie Raman de monocouches de graphène intégrées dans des transistors à effet de champ », ENS de Cachan, France, 2013.
- [52] H. Hubert, B. Michael, M. Peter et G. Thilo, «Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells,» *Applied Energy*, vol. 115, pp. 216-225, 2014.
- [53] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus et H. Kurz, «A Graphene Field-Effect Device», *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 28, N°4, p. 282-284, 2007.

- [54] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab et K. Kim, «A roadmap for graphene», *Nature*, Vol. 490, N° 7419, p. 192-200, 2012.
- [55] <https://www.graphenea.com/pages/what-are-graphene-field-effect-transistors-gfets>
- [56] R. BENSEGUENI, « Contribution à l'étude du transport électrique à travers des oxydes très minces (<10nm) dans des structures MOS », Thèse Pour obtenir le grade de Docteur en sciences en électronique, université frères mentouri Constantine, 2016 .
- [57] M. David, «Développements de dispositifs à base de graphène pour des applications hautes fréquences», Thèse de doctorat, Université de Lille1, France, 2014.
- [58] F. Schwierz, « Graphene transistors », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 7,p.487-496, mai 2010.
- [59] K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-H. Cho, et H.-J. Chung, « A role for graphene in silicon-based semiconductor devices », *Nature*, vol. 479, n° 7373, p. 338-344, nov. 2011.
- [60] Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, et P. Avouris,«Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies », *Nano Letters*, vol. 9, n° 1, p. 422-426, janv. 2009.
- [61] R. Cheng, J. Bai, L. Liao, H. Zhou, Y. Chen, L. Liu, Y. C. Lin, S. Jiang, Y. Huang, et X. Duan,«High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, n° 29, p. 11588–11592, 2012.
- [62] Z. Guo, R. Dong, P. S. Chakraborty, N. Lourenco, J. Palmer, Y. Hu, M. Ruan, J. Hankinson, J. Kunc, J. D. Cressler, C. Berger, et W. A. de Heer, « Record Maximum Oscillation Frequency in C-Face Epitaxial Graphene Transistors », *Nano Lett.*, févr. 2013.
- [63] F. Schwierz, «Graphene Transistors: Status, Prospects, and Problems», *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, n° 7, p. 1567-1584, juill. 2013.
- [64] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [65] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* 6, 183 (2007).
- [66] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* 3, 206 (2008).

- [67] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, *IEEE Electron Device Lett.* 28, 282 (2007).
- [68] I. Meric, N. Baklitskaya, P. Kim, and K. L. Shepard, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. 2008*, 21.2.
- [69] M. Han, B. zyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 98, 206805 (2007).
- [70] S. A. Thiele, J. A. Schaefer, and F. Schwierz, Modeling of graphene metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with gapless large-area graphene channels, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 9, pp. 094505-1094505-8, May 2010.
- [71] D. Jimnez and O. Moldovan, Explicit drain-current model of graphene field-effect transistors targeting analog and radio-frequency applications, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, n° 11, pp. 40494052, Nov. 2011.
- [72] H. Wang, A. Hsu, J. Kong, D. A. Antoniadis, and T. Palacios, Compact virtual-source current-voltage model for top-and back-gated graphene field-effect transistors, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, n° 5, pp. 15231533, May 2011.
- [73] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, *PhysicaE* 40, 228 (2007)
- [74] A. A. Sukhanov and Yu. Ya. Tkach, *Sov. Phys. Semicond.* 18, 797 (1984).
- [75] V. I. Ryzhii and I. I. Khmyrova, *Sov. Phys. Semicond.* 22, 807 (1988).
- [76] T. Manku and A. Nathan, "Electron Drift Mobility Model for Devices Based on Unstrained and Coherently Strained- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Grown on (001) Silicon Substrate," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 39, no. 9, pp. 2082-2089, 1992.
- [77] I. Balslev, "Inuence of Uniaxial Stress on the Indirect Absorption Edge in Silicon and germanium," *Phys. Rev.*, vol. 143, pp. 636-647, 1966.