



HAL
open science

Ingénierie des propriétés optoélectroniques du graphène

Hakim Arezki

► **To cite this version:**

Hakim Arezki. Ingénierie des propriétés optoélectroniques du graphène. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT: 2016SACLS095. tel-01348940

HAL Id: tel-01348940

<https://theses.hal.science/tel-01348940>

Submitted on 9 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLS095

THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À
L'UNIVERSITÉ PARIS SUD

ECOLE DOCTORALE N° 575
Electrical, optical, bio-physics and engineering

Spécialité de doctorat : Physique

Par

M. Hakim Arezki

Ingénierie des propriétés optoélectroniques du graphène

Thèse présentée et soutenue à Gif sur Yvette, le 13 mai 2016

Composition du Jury :

M. MARANGOLO Massimiliano, Professeur INSP-UPMC, Président
M. VIGNAUD Dominique, Chargé de recherche CNRS-IEMN, Rapporteur
Mme CONTRERAS Sylvie, Chargée de recherche CNRS-UM2, Rapporteur
M. ROCA I CABARROCAS Pere, Directeur de recherche CNRS-LPICM, Examineur
M. KLEIDER Jean-Paul, Directeur de recherche CNRS-GeePs, Directeur de thèse
M. BOUTCHICH Mohamed, Maître de conférences UPMC-GeePs, Co-directeur de thèse



Titre : Ingénierie des propriétés optoélectroniques du graphène

Mots clés : Graphène, Dopage chimique, Hétérostructure Gr/Silicium.

Résumé : Ce travail s'est articulé autour de la modulation des propriétés électroniques du graphène. Un des objectifs visés étant la conception d'électrodes transparentes pour des applications photovoltaïques. Différentes techniques de dopage ont été utilisées pour la modulation du travail de sortie (WF) et de la mobilité électronique comme l'incorporation d'azote *in-situ* lors de la croissance, l'incorporation d'azote *ex-situ* par acide nitrique et acide aurique. Diverses techniques de caractérisation ont été employées notamment la microscopie à force atomique AFM/CPAFM, la spectroscopie Raman, la spectroscopie photoélectronique (XPS et UPS), les mesures de transport électrique par effet Hall et effet de champ. Ces techniques nous ont permis de déterminer l'homogénéité, la qualité cristalline, la variation de

densité de charges électronique, la résistance électrique et la mobilité électronique des différents matériaux intrinsèques et dopés. Par ailleurs, nous avons montré qu'il était possible de moduler le travail de sortie du graphène CVD en déposant par PECVD du silicium amorphe dopé N ou P sans endommager le graphène. Cette approche présente un intérêt particulier pour la substitution de l'ITO par le graphène en tant qu'électrode transparente. Les mesures de transport électronique ont mis en évidence un transfert de charges à l'interface de l'hétérojonction graphène/silicium amorphe. Cette variation dépend non seulement du type du dopage du silicium amorphe mais aussi de la cristallinité de ce dernier, ainsi peut-on espérer réduire la résistivité d'une électrode pour cellule photovoltaïque.

Title : Engineering of graphene optoelectronic properties

Keywords : Graphene, Chemical Doping, Gr/Silicon Heterostructures.

Abstract: This work was structured around the modulation of the electronic properties of graphene obtained via the CVD growth on copper substrate and/or the graphitization of the carbon atoms in the SiC substrate. One of the objectives was the design of electrodes (front or rear) for photovoltaic cells, among other applications. Different doping techniques have been implemented for modulating the work function (WF) and the electron mobility *i.e.* the incorporation of nitrogen *in-situ* during the growth, *ex-situ* incorporation by nitric acid and/or nano gold colloids (AuCl₃). In this work, various characterization techniques were employed including atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, photoelectron spectroscopy (XPS and UPS) and electrical transport measurements by Hall and field effect. These techniques have enabled us to determine the homogeneity, the

crystalline quality of the material, the carrier density, the electrical resistance and the electron mobility of different intrinsic and doped samples. Furthermore, we showed that it is possible to modulate the WF graphene by fabricating a heterostructure composed of PECVD amorphous silicon doped N or P deposited onto the graphene. This approach is of particular interest for replacement of ITO with graphene as transparent electrode. This result was confirmed by the study detailed spectra of the XPS and Raman vibrational states. The electronic transport measurements showed a charge transfer at the interface of the heterojunction graphene/amorphous silicon. The variation observed depends not only on the type of doping of the amorphous silicon but also on the crystallinity of the latter. This approach can readily be adapted to photovoltaic devices.



Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Génie électrique et électronique - Paris (GeePs). Je tiens à remercier le Pr. Claude Marchand directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance aux Dr. Sylvie Contreras et Dr. D. Vignaud d'avoir rapporté ce travail, au Dr. Pere Roca I Cabarrocas et au Pr. Massimiliano Marangolo pour avoir examiné et présidé le jury de soutenance.

Toute ma reconnaissance et ma sympathie vont également à mes encadrants le Dr. Jean-Paul Kleider et Dr. Mohamed Boutchich pour m'avoir accueilli et encadré.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe PHEMADIC en particulier le Dr. José Alvarez, le Dr David Alamarguy, Alexandre Jaffre, Aurore Brézard-Oudot, le Dr. Olivier Schneegans, le Dr Sylvain le Gall pour leur aide précieuse. Mes remerciements vont aussi au pôle administratif et technique du laboratoire, je tiens à remercier particulièrement Olivier Hubert et Alexandra Stabe.

Une partie de ma thèse s'est déroulée au Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN - CNRS), je tiens à remercier le Dr. Ali Madouri et Dr. Antonella Cavanna pour m'avoir accueilli et soutenu. Je remercie également Le Dr. Kamel Mergham, Le Dr. Julien Chaste, le Dr. Stephane Guillet et Christophe Dupuis.

Ces travaux se sont déroulés dans le cadre de projet GraPhic (Graphene Growth Interface and Characterization) financé par le Labex NanoSaclay et 2D Nanotech financé par le Ministère des Affaires Etrangères et Européennes et le CNRS. Je tiens à remercier nos collaborateurs notamment le Pr. Y.H Lee de l'Université Sungkyunkwan (Corée), le Pr. C-S Lai de l'Université de Chang Gung (Taiwan), le Dr. Abdelkarim Ouerghi du LPN et le Dr. Maria-C Asensio du Synchrotron Soleil.

J'associe ma famille, mes ami(es) et tous ceux qui m'ont apporté leurs soutiens.

Abréviations et acronymes anglais

(n)-a-Si:H	Silicium amorphe dopé N
(p)-a-Si:H	Silicium amorphe dopé P
ARPES	Angular-Resolved Photo-Electron Spectroscopy
AR-XPS	Spectroscopie de photoélectrons X à résolution angulaire
BOE	Buffer Oxyde Etching (oxyde gravant tamponné)
CP-AFM	Conducting Probes Atomic Force Microscopy
CVD	Chemical Vapor Deposition
E_{Dirac} (eV)	Énergie au point de Dirac
E_{F} (eV)	Énergie au niveau de Fermi
GFET	Graphene Field Effect Transistor (transistor à Effet de champ à base de graphène)
HR-TEM	Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution
I_{DS} (A)	Courant électrique entre le drain et la source d'un FET
I_{GS} (A)	Courant électrique de fuite entre la grille et la source d'un FET
ITO	Indium Tin Oxide
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
n_{s} (cm^{-2})	Densité de charges
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEEM	Photo-Emission Electron Microscopy
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
R_{DS} (Ω)	Résistance mesurée entre le drain et la source d'un FET
RIE	Reactive-Ion Etching
R_{S} (Ω/\square)	Résistance par carré (Sheet resistance)
SiC	Carbure de silicium
SiO ₂	Dioxyde de silicium
UPS	Spectroscopie de photoélectrons ultra-violets
V_{DS} (V)	Tension électrique entre le drain et la source d'un FET
V_{GS} (V)	Tension électrique entre la grille et la source d'un FET
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
ZnO	Oxyde de zinc
μ_{p} (cm^2/Vs)	Mobilité des porteurs (trous)
μ_{n} (cm^2/Vs)	Mobilité des porteurs (électrons)

Sommaire

<i>Résumé de thèse</i>	<i>iii</i>
<i>Remerciements</i>	<i>v</i>
<i>Abréviations et acronymes anglais</i>	<i>vii</i>
<i>Introduction générale et contexte de la thèse</i>	<i>2</i>
Chapitre I Graphène : Modulation de ses propriétés électroniques	7
1 Généralités sur le graphène	8
2 Principales méthodes de synthèse du graphène	14
3 Modulation des propriétés électroniques du graphène	19
4 Quelques applications potentielles	25
5 Objectifs de ce travail de thèse	31
Chapitre II Les techniques expérimentales	32
1 Fabrication des structures de test en graphène	34
2 Techniques de caractérisation	39
Chapitre III Le graphène sur 4H-SiC (0001) : modulation des propriétés électroniques	64
1 Introduction	66
2 Propriétés structurales du graphène 4H-SiC(0001)	67
3 Dopage in-situ avec l'azote	75
4 Dopage ex-situ par acide nitrique (HNO_3)	83
5 Dopage ex-situ avec AuCl_3	92
6 Conclusions et perspectives	100
Chapitre IV Graphène CVD : caractérisation d'une hétérostructure a-Si :H (n ou p)/graphène encapsulé	101
1 Introduction	102
2 Étude des propriétés électroniques du graphène CVD/ SiO_2	103
3 Étude des propriétés électroniques de l'hétérostructure Gr/a-si :H	115
4 Étude des propriétés électroniques de l'hétérostructure a-Si :H/Gr	121
5 Conclusions	128
Chapitre V Étude des propriétés électronique du graphène multicouche	129
1 Introduction	130
2 Étude par AFM/ HR-STEM	131
3 Études des multicouches par microscopie Raman	133
4 Étude par spectroscopie photoélectronique résolue en angle	141
5 Étude par microscopie de photoémission d'électrons résolue en temps	145
Conclusion générale et perspectives	149
Références	152

Introduction générale et contexte de la thèse

Depuis sa découverte en 2004, le graphène a suscité un très grand intérêt aussi bien auprès de la communauté scientifique internationale que des industriels qui positionnent le graphène sur les feuilles de route comme un matériau d'avenir. Grâce à certaines de ses propriétés originales, le graphène est candidat pour un large spectre d'applications, notamment dans les domaines de l'optoélectronique et de la mécanique. Diverses stratégies sont poursuivies ces dernières années pour synthétiser le graphène. Parmi les méthodes mises en œuvre, l'exfoliation permet d'obtenir du graphène d'excellente qualité. Toutefois, les surfaces effectives sont limitées à quelques μm^2 . Pour envisager son exploitation dans les dispositifs, il est impératif de synthétiser des surfaces plus importantes (plusieurs dizaines de cm^2) présentant des propriétés optimales. De plus, l'ensemble des leviers permettant la modulation des propriétés du matériau synthétisé doit être identifié. Pour répondre à cette demande, Bae *et al.* (Sungkyunkwan University, 2010) ont mis au point une technique de synthèse du graphène par CVD (Chemical Vapor Deposition) ouvrant la voie au développement d'une nanoélectronique intégrée, alors que le groupe de Berger *et al.* (Georgia Tech, 2004) poursuivaient le même objectif mais par la graphitisation du carbure de silicium (SiC). Ces deux méthodes dominent aujourd'hui la technologie graphène et les propriétés électroniques du matériau ainsi obtenu ne cessent de s'améliorer. Le graphène CVD présente l'avantage d'être transférable sur tout type de substrat fonctionnel alors que le graphène issu de la graphitisation du SiC est monolithique au SiC, ce dernier est néanmoins un substrat compatible avec les techniques de fabrication micro/nanoélectronique.

Au-delà de la surface et donc du coût de production, l'intégration du graphène dans diverses applications repose sur la modulation de ses propriétés optoélectroniques. La structure même du graphène (couche de carbone bidimensionnelle) ne permet pas d'exploiter les technologies standards employées dans la nanoélectronique industrielle. Ici la fonctionnalisation sous différentes formes (dopage lors de la croissance, interface chimiques, incorporation d'hétéroatomes...) s'avère technologiquement très différente.

Dans le cadre de nos travaux, la fonction d'électrode nous intéresse particulièrement. Le laboratoire GeePs possède une longue expertise dans la caractérisation d'hétérojonctions pour le photovoltaïque et nous travaillons aux problématiques liées à l'électrode transparente. Le graphène a été pressenti pour remplacer l'ITO (Indium Tin Oxide) qui est l'oxyde transparent le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque, optoélectronique plus généralement. Le marché photovoltaïque et le développement des nouvelles générations d'hétérojonctions ne cessent de croître. Les prix des modules photovoltaïques diminuent, et la course pour l'intégration de nouveaux matériaux (semi-conducteurs et électrodes) accroît la pression sur les matières premières, notamment sur l'ITO. Ce dernier, outre la rareté de l'indium, présente certains désavantages tels que sa fragilité, la diffusion d'espèces ioniques aux interfaces avec les matériaux semi-conducteurs entre autres, ce qui nécessite de trouver une alternative. Il est à noter que cette problématique est aussi présente pour d'autres applications telles que les écrans

plats, les téléphones *etc.*... Le graphène de synthèse, de par ses propriétés de transparence dans le visible et le proche infrarouge et sa tenue mécanique supérieure à celle de l'ITO, se positionne comme un bon candidat de substitution. Par ailleurs, nous sommes aussi impliqués dans l'étude de composants FET et mémoires, et dans ce contexte, nous avons entrepris dans le cadre de collaboration internationale notamment avec Taiwan, la possibilité d'intégrer du graphène multicouche en tant que grille flottante ou milieu de piégeage de charge. Ici, les deux technologies SiC et CVD présentent des avantages tant sur la plan de l'intégration que sur le plan de la modulation des propriétés électroniques notamment le travail de sortie.

Ma thèse s'est déroulée dans le cadre du projet *GraPhIC* (Graphene growth Interfaces and Characterization - 2012-2014) financé par le Labex NanoSaclay, qui portait sur l'étude du graphène CVD et du projet *2D Nanotech 2013-2015* financé par le CNRS et le Ministère des Affaires Etrangères et Européennes (programme STIC ASIE - Tokyo Institute of Technology, Chang Gung University (Taiwan), Chulalongkorn University (Thaïlande)), qui nous a permis de prototyper des composants tests. L'objectif principal de ma thèse est d'étudier les propriétés électroniques du graphène et leurs modulations par différentes techniques de dopage pour les applications citées précédemment.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre nous décrivons les propriétés électroniques du graphène. Nous dressons un état de l'art non exhaustif de la modulation des propriétés (mobilité électronique, densité de charges, travail de sortie), et développons les différentes voies possibles de synthèse du graphène, notamment par voie chimique en phase vapeur (CVD) et par sublimation du SiC, qui nous concernent directement dans ce travail de thèse. Nous concluons en présentant quelques applications typiques de ce matériau en insistant sur les propriétés exploitées.

Le second chapitre est consacré aux principales techniques expérimentales, de nano fabrication et de caractérisations utilisées dans ce travail. Nous y décrivons les étapes de fabrication des structures de test en graphène utilisées dans les chapitres suivants. Les systèmes de caractérisation y sont aussi décrits, en particulier la spectroscopie micro-Raman qui nous a permis d'investiguer les états vibrationnels avant et après dopage mais aussi sur des superstructures constituées de plusieurs couches de graphène. L'AFM couplé au CP-AFM nous a permis d'évaluer l'homogénéité du matériau tant topographique qu'électrique, et ce sur la même surface d'étude. L'XPS/UPS a été utilisé pour l'étude des états électroniques et les éléments chimiques de nos échantillons d'une part, mais aussi pour évaluer le travail de sortie d'autre part. Enfin, les mesures de magnéto-transport ont été effectuées dans la centrale de technologie du Laboratoire de Photonique et des Nanostructures (LPN).

Le troisième chapitre est consacré à la modulation des propriétés électroniques du graphène crû sur SiC, en variant le travail de sortie selon trois méthodologies. Nous nous sommes intéressés au dopage *in-situ* et *ex-situ* en incorporant de l'azote lors de la croissance et via une fonctionnalisation chimique (acide nitrique) mais aussi via des nano colloïdes d'or (chlorure aurique) et nous avons investigué l'impact du dopage sur les propriétés électroniques en

mesurant le travail de sortie mais aussi la résistivité ainsi que la mobilité électronique sur nos dispositifs de test, qui incluent un transistor FET avec grille en face avant. Ces études nous ont permis de moduler le travail de sortie sur une large gamme, en particulier avec le dopage acide de type N vers type P en fonction de la concentration d'acide utilisée.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié les caractéristiques structurales et électroniques du graphène CVD. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du dopage résiduel (l'effet du substrat, les résidus du processus de transfert (PMMA, H₂O/O₂), les ions métallique (Fe, Cu) et étudier la stabilité des composant GFET sous différentes atmosphères (Air et flux d'azote). Nous avons réalisé un dopage par nano colloïdes d'or sur les propriétés électroniques et constatons une réduction notable de la résistivité, ces études ont été faites sur du graphène transféré sur SiO₂. Dans un second temps nous avons étudié une hétérostructure silicium amorphe (n ou p)/graphène d'abord avec le graphène sur le silicium amorphe puis enterré. Cette configuration présente un intérêt particulier pour les dispositifs photovoltaïques (PV) qui utilisent le silicium amorphe pour la passivation du silicium cristallin pour étendre le temps de vie des porteurs. Nous avons montré que le dépôt par PECVD du silicium amorphe sur le graphène n'endommage pas les propriétés électroniques de ce dernier et que le dopage n ou p d'une couche de silicium amorphe induit une modification des propriétés électroniques du graphène. Les mesures montrent une variation notable de la densité de charges et de la résistivité. L'encapsulation nous permet de nous affranchir de la contamination de l'environnement et donc de maintenir le caractère d'anode ou cathode du graphène que l'on peut adapter au semi-conducteur.

Le dernier chapitre propose une étude de superstructures constituées de plusieurs empilements orientés de graphène. Nous avons identifié par spectroscopie Raman les angles d'orientation des empilements et avons tenté d'identifier leurs structures de bandes par l'étude par spectroscopie photoélectronique résolue en angle nano-ARPES (Angle Resolved Photoemission Electron Spectroscopy) en collaboration avec le synchrotron Soleil. Indirectement, cette dernière étude a mis en évidence une interaction forte entre le substrat de cuivre et le graphène qui se traduit par l'apparition d'une hybridation entre le substrat de cuivre et la couche de graphène. Enfin, sur ces mêmes superstructures, en collaboration avec nos partenaires du Tokyo Institute of Technology, nous avons tenté de mesurer les temps de vie des porteurs par une technique de photoémission résolue en temps, cette mesure présente un intérêt pour comprendre la dynamique des porteurs y transitant et la possibilité de piéger les porteurs pour les mémoires notamment.

Ce travail a donné lieu à la production scientifique suivante :

Articles dans des revues avec comité de lecture :

- Arezki H, Boutchich M, Alamraguy D, Madouri A, Alvarez J, Roca i Cabarrocas P, Kleider J-P, Fei Y and Young Hee L 2016 Electronic properties of embedded graphene: doped amorphous silicon/CVD graphene heterostructures J. Phys. Condens. Matter (en revision)

- Chen C, Avila J, Arezki H, Yao F, Hee Lee Y and Asensio M C 2016 Discovery of one hidden phase with giant lattice expansion in monolayer graphene on copper Nat. Mater. (en revision)
- Kuan-I H, Boutchich M, Chaste J, Arezki H and Lai C-S 2016 40nm Transistors with Multilayer graphene/fluorographene heterostructure on 4H-SiC IEEE Trans on Nanotechnology (en revision).
- Gunes F, Arezki H, Pierucci D, Alamarguy D, Alvarez J, Kleider J-P, Dappe Y J, Ouerghi A and Boutchich M 2015 Tuning the work function of monolayer graphene on 4H-SiC (0001) with nitric acid Nanotechnology 26 445702
- Boutchich M, Arezki H, Alamarguy D, Ho K-I, Sediri H, Gunes, Fethullah F, Alvarez J, Kleider J, Lai C and Ouerghi A 2014 Atmospheric pressure route to epitaxial nitrogen-doped trilayer graphene on 4H-SiC (0001) substrate Appl. Phys. Lett. 105 233111
- Othmen R, Arezki H, Ajlani H, Cavanna A, Boutchich M, Oueslati M and Madouri A 2015 Direct transfer and Raman characterization of twisted graphene bilayer Appl. Phys. Lett. 106 103107
- Othmen R, Rezgui K, Cavanna A, Arezki H, Gunes F, Ajlani H, Madouri A and Oueslati M 2014 Improvement of the quality of graphene-capped InAs/GaAs quantum dots J. Appl. Phys. 115 214309

Communications avec actes:

- Arezki, Hakim, Ho, Kuan-I, Jaffre, Alexandre, Alamarguy, David, Alvarez, Jose, Kleider, Jean-Paul, Lai, Chao-Sung, and Boutchich, Mohamed, in AIP Conf. Proc. (Tsukuba, Japan, 2015), pp. 8–13.

Communications orales:

- Hakim Arezki, Mohamed Boutchich, David Alamarguy, and others, ‘Electronic Properties of CVD Graphene Capped with P and N-Type Doped Amorphous Silicon’ (presented at the 26th International Conference on Amorphous and nanocrystalline Semiconductors (ICANS 26), Aachen, Germany, 2015).
- Hakim Arezki, Mohamed Boutchich, Jean-Paul Kleider, and others, ‘Work Function Engineering of Doped Trilayer Graphene Grown on 4H-SiC (0001)’ (presented at the ANM2015, 6th International Conference on Advanced Nanomaterials, Portugal, 2015) <<https://hal-supelec.archives-ouvertes.fr/hal-01257881>> [accessed 25 May 2016].
- Hakim Arezki, Mohamed Boutchich and Jean-Paul Kleider, ‘Raman Spectroscopy on Bi and Trilayer Flakes of Graphene’, in Nano-TN 2015 (Hammamet, Tunisia, 2015) <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01232095>> [accessed 25 May 2016].

Communications visuelles :

- Hakim Arezki and Mohamed Boutchich, 'Role of Anions in the AuCl₃-Doping Trilayers N-Doped Graphene on 4H-SiC (0001). Tsukuba, Japan.' IRAGO 2014, 2014, PP7P8.
- Hakim Arezki, Mohamed Boutchich, David Alamraguy, and others, 'Engineering of CVD Graphene Optoelectronic Properties Application as Transparent Electrode in Solar Cells', Condensed Matter Divisions25(CMD25)-Journées de La Matière Condensée (JMC14), CMD25-JMC14, 2014
- Hakim Arezki, David Alamarguy, Alexandre Jaffré, and others, 'Nitric Acid Doping of Epitaxial Graphene on SiC (0001) Substrate', Graphene 2014, 2014 <Toulouse> [accessed 25 May 2016].

Chapitre I Graphène : Modulation de ses propriétés électroniques

1 Généralités sur le graphène	8
1.1 Structure cristallographique	8
1.2 Propriétés électroniques du graphène	9
2 Principales méthodes de synthèse du graphène	14
2.1 Exfoliation mécanique	14
2.2 Graphitisation d'un cristal de SiC	15
2.3 Dépôt chimique en phase vapeur	16
3 Modulation des propriétés électroniques du graphène	19
3.1 Dopage résiduel	19
3.2 Dopage chimique	20
4 Quelques applications potentielles	25
4.1 Photonique et optoélectronique	25
4.2 Nanoélectronique	29
5 Objectifs de ce travail de thèse	31

Dans ce premier chapitre nous décrivons les propriétés électroniques du graphène. Nous dressons un état de l'art non exhaustif de la modulation des propriétés (mobilité électronique, densité de charge, travail de sortie), et développons les différentes voies possibles de synthèse de graphène, notamment par voie chimique en phase vapeur (CVD) et par sublimation du SiC, qui nous concernent directement dans ce travail de thèse. Nous concluons en présentant quelques applications typiques de ce matériau en insistant sur la ou les propriétés exploitées.

1 Généralités sur le graphène

Le graphène est un matériau strictement bidimensionnel. Il dérive du graphite que l'on connaît depuis l'antiquité et n'a été isolé que très tard en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov [1]. Sa structure cristalline en nid d'abeilles lui confère des propriétés physiques uniques. Depuis le graphène n'a cessé de surprendre par son potentiel d'application dans différents domaines technologiques. Il a d'ailleurs été annoncé comme l'un des potentiels remplaçants du silicium bien que cette qualité reste à démontrer. Néanmoins, l'intérêt que porte la communauté scientifique sur le graphène et par extension aux matériaux bidimensionnels associés ne se dément pas.

1.1 Structure cristallographique

Les atomes de carbone d'un feuillet de graphène sont disposés selon une géométrie en "nid d'abeille", cette dernière est obtenue par juxtaposition d'hexagones réguliers. La Figure I-1 présente un schéma de cet arrangement. Les vecteurs de base dans l'espace réel sont définis comme suit :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad \text{I-1}$$

où « a » est la distance interatomique qui est égale à 1.42 Å et $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = \sqrt{3} a = 2.46 \text{ \AA}$.

Dans l'espace réciproque, on définit les vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 , qui s'écrivent :

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

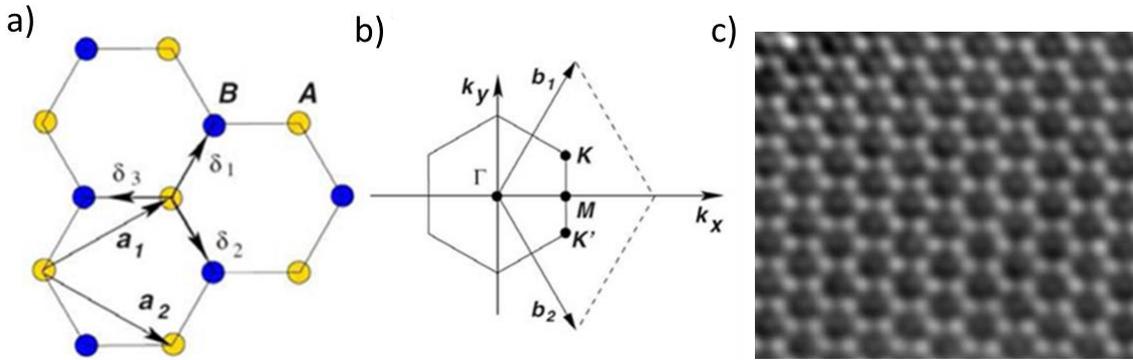


Figure I-1 (a)(b) Réseau direct et réciproque du graphène. Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent le réseau de Bravais. Les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 définissent la première zone de Brillouin [2]. (c) Image HRTEM (Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution) d'une monocouche de graphène [3].

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin pour laquelle on note l'existence des points de haute symétrie, Tableau I-1.

Points	Coordonnées
Γ	(0,0,0)
K	$(0, -\frac{4\pi}{3a}, 0)$
K'	$(0, \frac{4\pi}{3a}, 0)$
M	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0)$

Tableau I-1 Coordonnées des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.

1.2 Propriétés électroniques du graphène

1.2.1 Structure de bande d'une monocouche

Dans le graphène, les orbitales atomiques sont hybridées sp^2 , formant des liaisons covalentes σ orientées selon des angles de 120° . Pour cette hybridation particulière, le quart du nuage électronique (p_z) est à l'origine des propriétés électroniques de la bande de conduction.

La structure électronique du graphène monocouche a été calculée bien avant son isolation en 1947 par Wallace *et al.*[4]. Ces derniers ont appliqué la méthode des liaisons fortes LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) pour l'étude du graphite dans un premier temps. D'autres méthodes existent comme la théorie fonctionnelle de densité utilisant le calcul *ab-initio* [5,6].

Nous allons rappeler ici brièvement le calcul de la structure de bande électronique en utilisant la méthode des liaisons fortes. La fonction d'onde totale du système $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ peut se décrire comme une combinaison linéaire des fonctions d'ondes de Bloch associées aux différents sites atomiques $\Phi_{\vec{k}}^{(A)}(\vec{r})$ et $\Phi_{\vec{k}}^{(B)}(\vec{r})$. Ainsi elle s'écrit :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c_A^{\vec{k}} \Phi_{\vec{k}}^{(A)}(\vec{r}) + c_B^{\vec{k}} \Phi_{\vec{k}}^{(B)}(\vec{r}) \quad \text{I-3}$$

avec

$$\Phi_{\vec{k}}^{(i)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad \text{I-4}$$

où $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_i)$ est l'orbitale $2p_z$ normée et centrée sur l'atome à la position R_i et N désigne le nombre de mailles. $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{I-5}$$

En se limitant à l'interaction des deux premiers proches voisins et en négligeant le recouvrement entre les deux orbitales atomiques A et B, l'Hamiltonien se met sous la forme suivante [7]:

$$\mathcal{H} = t \begin{pmatrix} 0 & f(k) \\ f^*(k) & 0 \end{pmatrix} \quad \text{I-6}$$

« t » désignant l'intégrale de saut entre plus proches voisins et vaut 2, 8 eV.

La relation de dispersion se met sous la forme,

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_0 \pm |t| \sqrt{3 + f(\vec{k})} \quad \text{I-7}$$

avec

$$f(\vec{k}) = 2\cos(k_x a) + 4\cos\left(\frac{3}{2}k_x \frac{a}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \quad \text{I-8}$$

La structure de bandes du graphène est représentée dans la Figure I-2. Contrairement aux semi-conducteurs, la relation de dispersion est linéaire autour des points K et K'. De plus, les bandes de valence et de conduction se touchent en ces points formant un cône dit de Dirac. Dans le cas du graphène intrinsèque, le point de Dirac est à la même énergie que le niveau de Fermi, conférant au graphène un caractère semi-métallique. Le nombre d'états disponibles dans ces deux bandes est égal à $2N$, N étant le nombre de mailles élémentaires dans le cristal que multiplie le nombre de dégénérescence du spin de l'électron. Étant donné qu'il y a deux électrons par maille primitive, la bande de valence est totalement remplie et la bande de conduction est totalement vide. La surface de Fermi (définie comme l'ensemble des états électroniques ayant la plus haute énergie à $T=0$ K°) se réduit alors à six points, dont seulement deux sont des points non équivalents du réseau (K et K').

La linéarité de la relation de dispersion est d'ordinaire obtenue pour des particules ultra-relativistes, comme les photons. Or la vitesse des électrons dans le graphène est trois cents fois inférieure à celle de la lumière. Le comportement des électrons du graphène est ainsi décrit, non pas par l'équation de Schrödinger, mais par celle de Dirac. C'est pour cette raison que nous assimilons les porteurs de charge du graphène à des fermions de Dirac de masse nulle.

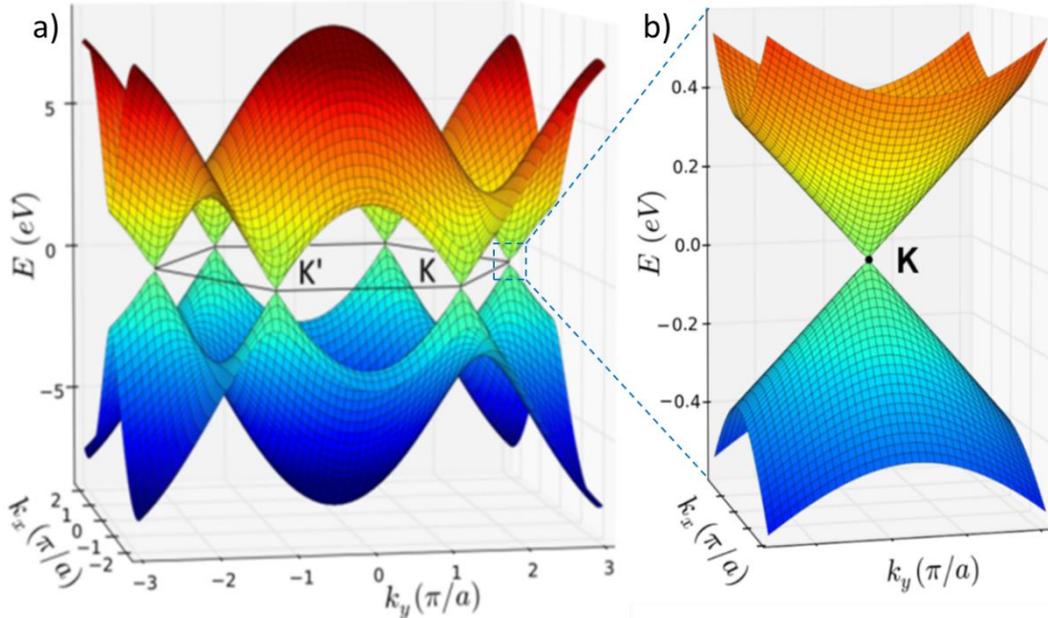


Figure I-2 (a) Structure de bande du graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes. Les deux bandes se touchent aux bords de la première zone de Brillouin. (b) Agrandissement au point K. La structure de bande possède une forme conique [8].

1.2.2 La conductivité électrique du graphène

L'équation de dispersion à proximité des points K ou K' en ne considérant que l'interaction avec les plus proches voisins peut s'écrire sous la forme :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \hbar v_F \|\vec{k}\| \quad \text{I-9}$$

Avec $v_F = \frac{3ta_0}{2\hbar}$ qui est de l'ordre de $10^6 / 10^8 \text{cm.s}^{-1}$.

Selon l'approximation des électrons libres, l'état fondamental du système avec N électrons dans un volume V (c'est-à-dire une densité électronique $n = \frac{N}{V}$) est formé en remplissant à une particule k inférieurs à k_F et laissant inoccupés tous les niveaux à particule avec k supérieur à k_F . La densité électronique des points (K et K') est :

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^2}{\pi} \quad \text{I-10}$$

La vitesse de groupe s'écrit :

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \approx v_F \quad \text{I-11}$$

La masse effective s'écrit alors :

$$m^*(E, k) = \frac{p}{v_g} = \hbar^2 k \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)^{-1} = \frac{\hbar k_F}{v_F} = \frac{\hbar \sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n} \quad \text{I-12}$$

La variation de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi est nulle au voisinage de K et K', ce qui procure au graphène un caractère semi-conducteur. Il peut ainsi être dopé avec des électrons ou des trous (dopage de type n ou p), par transfert de charge provoquant un déplacement du niveau de Fermi [1].

Le transport d'électrons est quant à lui, essentiellement régi par des électrons relativistes (équation de Dirac). Les porteurs de charge dans le graphène imitent les particules relativistes avec une masse au repos nulle et une vitesse de la lumière effective c^* environ 10^6m s^{-1} [9],

Figure I-3-a. La variation de la densité d'états influe également, directement sur les propriétés électroniques du graphène. La Figure I-3-b présente la variation de la conductivité en fonction de niveau de dopage électrostatique. La conductivité du graphène au point zéro est très basse mais ne s'annule pas et reste supérieure au quantum de transport $\frac{h}{2e}$ [9]. Cependant, elle augmente lorsque le niveau de Fermi s'éloigne du point de Dirac (la résistivité diminuant alors). En effet, le dopage p ou n de la couche de graphène décale le niveau de Fermi en K et K' et induit une augmentation de la densité des porteurs qui vont contribuer à la conduction. Cette dernière est une conséquence directe de la faible densité d'état au voisinage du niveau de Dirac à l'origine d'une augmentation de la conductivité électrique (la résistivité diminue).

Ce système à deux dimensions est très intéressant il permet notamment de mettre en évidence des phénomènes d'électrodynamique quantique[10].

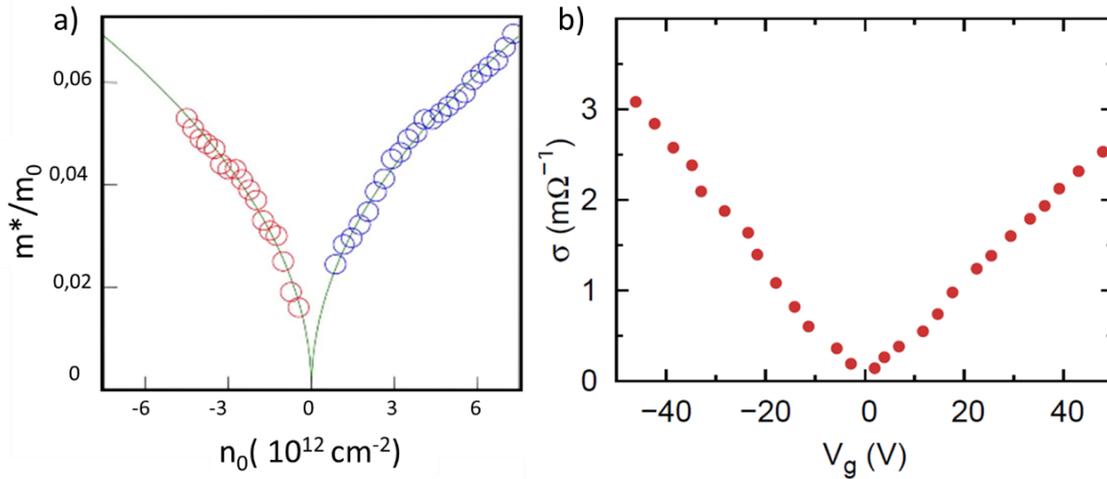


Figure I-3 (a) Masse effective cyclotron des électrons en fonction de la densité des porteurs de charge [9]. (b) Variation de la conductivité électronique du canal d'un transistor à effet de champ en fonction de la tension de grille [1].

1.2.3 Structure de bandes d'une multicouche

Il existe différents types d'empilements des couches de graphène. Il est intéressant d'étudier ces configurations notamment pour les différentes propriétés électroniques qu'elles présentent et leur potentiel pour les dispositifs. La Figure I-4 montre deux diagrammes de structure de bandes électroniques calculées pour une monocouche et pour une bicouche d'empilement AB.

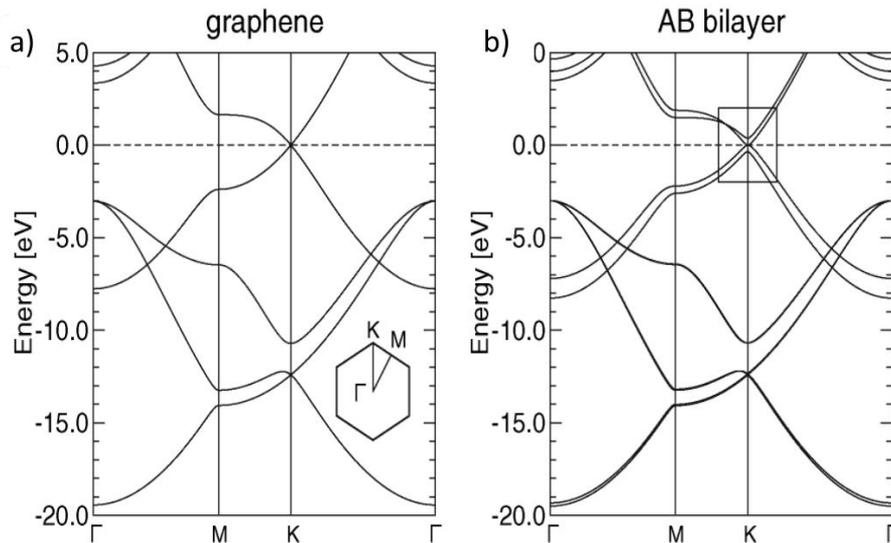


Figure I-4 Structure de bande de graphène mono et bicouche pour les points de haute symétrie (calculées par DFT)[5].

D'autres types d'empilements existent mais présentent moins de symétries caractéristiques, c'est par exemple le cas des systèmes bicouches orientés d'un angle θ , θ étant l'angle de rotation entre les deux mailles hexagonales, variant entre 0° et 30° . Les empilements AA et AB correspondent aux angles $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 60^\circ$ respectivement, Figure I-5.

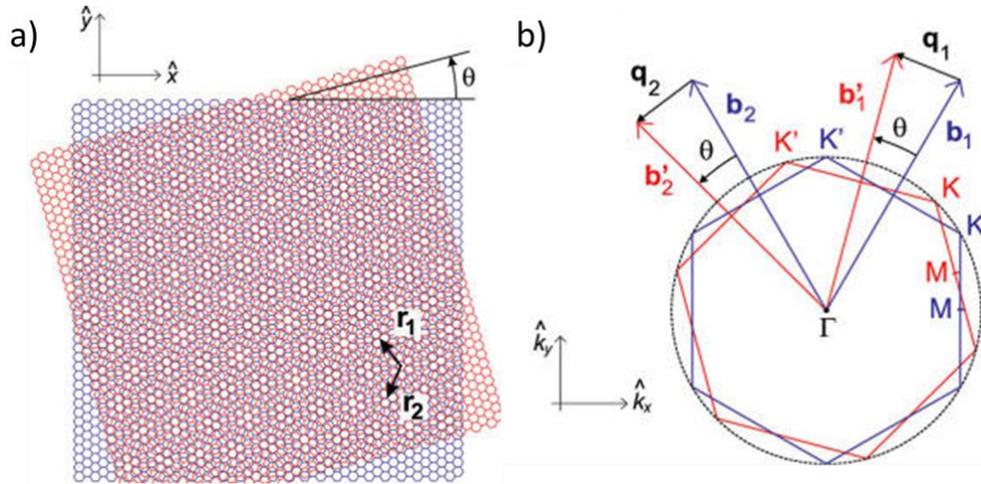


Figure I-5 (a) Bicouches de graphène orienté avec un angle θ . (b) Zone de Brillouin correspondant à un angle θ [11].

Cet empilement de couches différentes modifie les propriétés électroniques de la bicouche de graphène. Par exemple, l'application d'un champ électrique perpendiculaire à la surface de la bicouche d'empilement AB crée une ouverture du gap de l'ordre 250 meV. L'intérêt d'une telle configuration apparaît évident pour la nanoélectronique. Notons comme indiqué sur la Figure I-6 , la variation de la relation de dispersion en fonction de l'angle autour du point K et K'. La vitesse de Fermi qui est proportionnelle à $\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$ diminue avec l'angle de rotation entre les deux couches ce qui affecte la masse effective qui devient de plus en plus importante et réduit la mobilité.

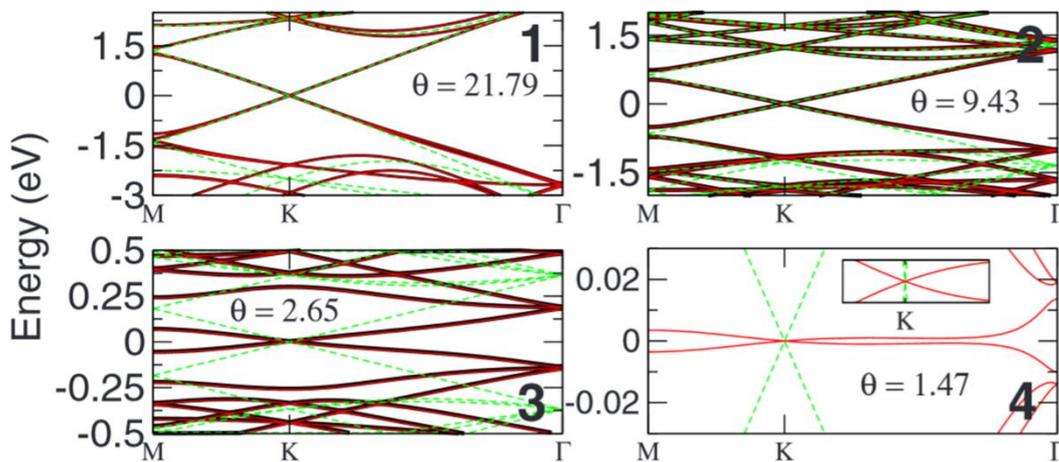


Figure I-6 (1)(2)(3)(4) Structure électronique du graphène bicouche pour les angles de rotation valant respectivement 21.79, 9.43 , 2.65 et 1.47 degrés en rouge, en pointillé, la structure de bande électronique du graphène monocouche [12].

2 Principales méthodes de synthèse du graphène

Suite au succès des nanotubes de carbone pour les composants microélectroniques, les investigations autour des matériaux carbonés ont connu un regain d'activité durant la dernière décennie. La première contrainte étant la fabrication de ces composants, l'équipe de Manchester de Novoselov *et al.* a réussi la séparation d'une monocouche de graphène en 2004 par exfoliation [1]. Une autre équipe à Atlanta a réussi la fabrication de quelques couches de graphène par sublimation des atomes du silicium sur un substrat de carbure de silicium (SiC) [13]. En 2007, du graphène a été obtenu pour la première fois sur un substrat métallique par voie chimique en phase vapeur (CVD). Depuis, d'autres méthodes ont été développées telle que l'exfoliation en phase liquide [14,15] ainsi que le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [16].

Il existe une multitude de méthodes de synthèse du graphène que nous n'évoquerons pas dans ce manuscrit. On renvoie le lecteur à un état de l'art très exhaustif des différentes méthodes de fabrication du graphène connues, proposé par Andrea Ferrari [17]. L'objectif de ce paragraphe est d'exposer brièvement les trois techniques de fabrication les plus répandues, l'exfoliation, la CVD et la graphitisation du carbure du silicium. J'ai utilisé dans le cadre de ma thèse, du graphène issu de ces deux dernières méthodes.

2.1 Exfoliation mécanique

La méthode consiste à arracher une ou plusieurs couches de graphite cristallin (HOPG pour « Highly Ordered Pyrolytic Graphite ») à l'aide d'un ruban adhésif appliqué à plusieurs reprises jusqu'à l'obtention d'une monocouche de taille d'une centaine de microns et ensuite la reporter sur un substrat diélectrique comme l'oxyde de silicium « Figure I-7 ».

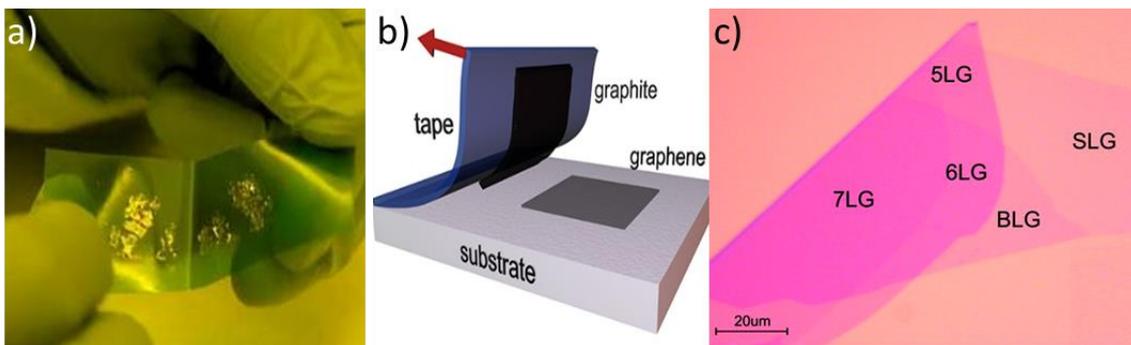


Figure I-7 (a) Exfoliation du graphène à l'aide d'un ruban adhésif d'après [18]. (b) Transfert du graphène sur un substrat isolant d'après [18]. (c) Image optique d'un feuillet multicouche de graphène sur SiO_2 d'après [17]

Cette méthode relativement simple à mettre en œuvre permet d'obtenir du graphène de grande qualité cristalline avec une haute mobilité électronique pouvant atteindre $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour du graphène suspendu par exemple [19]. Cependant elle présente également des inconvénients : elle ne permet pas de produire notamment du graphène homogène de grande surface car limitée par la taille des cristaux de graphite exfoliés qui font au maximum une

centaine de micromètres carrés de surface. De plus, cette méthode ne permet pas non plus de contrôler le nombre de couches et par conséquent la fabrication contrôlée d'un composant demeure aléatoire et fastidieuse.

2.2 Graphitisation d'un cristal de SiC

La synthèse du graphène par graphitisation du carbure de silicium (SiC) est basée sur le principe de sublimation des atomes de silicium à haute température (supérieure à 1100°C), laquelle permet la graphitisation des atomes de carbone. Cette reconstruction dépend de la face sur laquelle s'est effectuée la graphitisation. On distingue deux faces selon la terminaison des atomes : face " silicium " et " carbone " et sont notées respectivement SiC(0001) et SiC(000 $\bar{1}$).

La graphitisation des atomes de carbone fut initialement considérée comme la méthode idéale pour l'électronique car le graphène était déjà déposé sur un substrat isolant, de plus la surface ainsi obtenue peut atteindre celle d'un wafer.

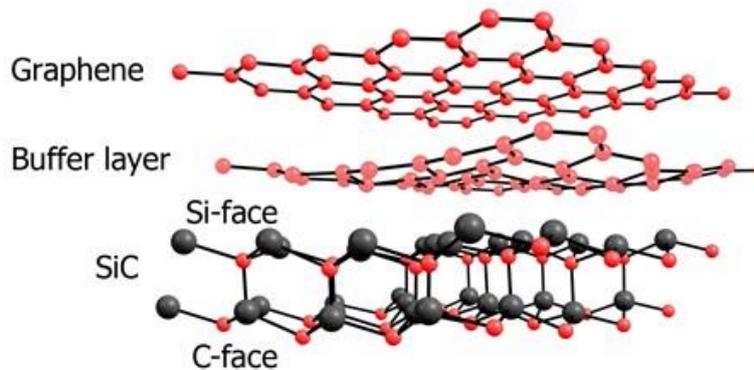


Figure I-8 Mono-couche de graphène sur SiC (face silicium) séparée par une couche-interface [20]

Avant la première phase de graphitisation et suivant la gamme de température mise en jeu, les surfaces du SiC se réorganisent à l'échelle atomique pour former des reconstructions de surface. L'évolution du type de reconstruction en fonction de la température est différente sur les surfaces SiC(0001) et SiC(000 $\bar{1}$). Dans ce qui suit, nous allons exposer brièvement les deux types de graphitisation face C ou Si.

2.2.1 Graphène sur SiC(0001)

Le processus de graphitisation du SiC(0001) a lieu pour des températures autour de 1350°C pour SiC(0001) [21]. La croissance permet de réaliser des mono-domaines de graphène cristallins plus larges. Les mobilités électroniques mesurées sont de l'ordre de 1000 cm² V⁻¹ s⁻¹ pour une densité de porteurs $n=1.10^{13}$ cm⁻² à 300K [22] particulièrement intéressantes pour les composants électroniques.

2.2.2 Graphène sur SiC (000 $\bar{1}$)

Le processus de graphitisation du SiC(000 $\bar{1}$) a lieu pour des températures plus faibles de l'ordre de 1100°C, comparativement au SiC(0001) [23]. Cette méthode permet d'obtenir des

couches de graphène de meilleure qualité et notamment une mobilité l'ordre de $5000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [24].

Beaucoup moins d'études et de caractérisations de cette face ont été menées à ce jour du fait du mauvais contrôle quant au nombre de couches ainsi que du désordre rotationnel des domaines cristallins inhérent au désordre des grains [23].

2.3 Dépôt chimique en phase vapeur

Cette méthode consiste à synthétiser du graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) via des hydrocarbures sur un substrat métallique qui sert de précurseur de nucléation. Les métaux de transition utilisés avec succès par cette méthode sont le cobalt [25], le platine [26], l'iridium [27], le ruthénium [28], le nickel [29,30] et le cuivre [31]. Les hydrocarbures utilisés sont le méthane (CH_4) ou l'éthane (C_2H_6). La croissance se fait par la dissolution puis la ségrégation de ces molécules sur la surface. Ce processus dépend de la solubilité du carbone dans le métal (précurseur) et de la vitesse de refroidissement, Figure I-9.

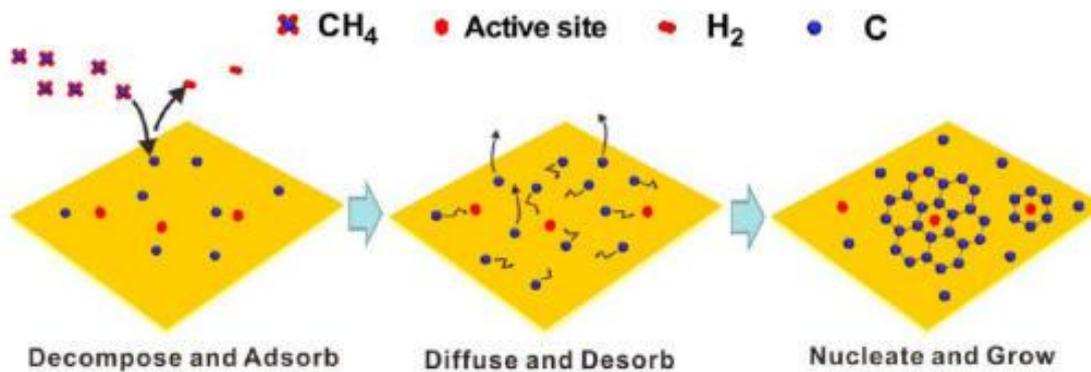


Figure I-9 Processus de décomposition, de diffusion et de pénétration, nucléation aboutissant à la formation de couches de graphène, d'après [32].

Le graphène produit par CVD souffre de plusieurs inconvénients : la mobilité de graphène reste faible comparée à celles mesurées dans l'exfolié et le SiC. Cette dernière est limitée principalement par la taille des domaines cristallins, en effet la taille des domaines cristallins est liée aux nombres de centres de nucléations multiples, et pour réduire ce nombre il est souvent nécessaire de polir le cuivre ou alors l'oxyder [33]. Le graphène est ensuite transféré sur un substrat fonctionnel par différents procédés chimiques qui consistent à suspendre le graphène avec une couche de résine polyméthacrylate de méthyle ou PMMA, tout en gravant le cuivre avec l'une des solutions de gravure *i.e.* l'acide sulfurique H_2SO_4 [34], le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [35] ou le chlorure de fer FeCl_3 [36]. La couche de PMMA qui sert de support mécanique au graphène afin d'éviter les déchirures lors des manipulations sera ensuite dissoute à l'aide d'un solvant.

Beaucoup de travaux ont été menés afin d'éliminer les résidus de PMMA ainsi que les ions de cuivre résiduels (non gravés) qui favorisent la diffusion inélastique ainsi que le piégeage des électrons qui dégradent la mobilité du graphène.

Parmi les solutions proposées : le traitement thermique sous une atmosphère argon/hydrogène pour éradiquer les résidus de PMMA [37], la diminution de la concentration de PMMA [38], en utilisant comme solvant pour le nettoyage le trichlorométhane en plus des bains traditionnels à base d'isopropanol et d'acétone [39]. Ou encore l'utilisation de l'acide fluorhydrique dilué BOE (Buffer Oxide Etch) pour nettoyer les résidus de PMMA [40], en prenant en compte que l'un des réactifs qui compose le BOE, le fluorure d'ammonium NH_4F est un dopant N pour le graphène [41] et peut induire un dopage électronique non intentionnel.

En réduisant le nombre de centres diffuseurs ces méthodes ont permis d'augmenter la mobilité électronique du graphène, ainsi le groupe Liang *et al.* [42] ont multiplié d'un facteur trois la mobilité électronique du graphène en réduisant la densité de charge lié aux défauts et résidus du procès de transfert, en utilisant un nettoyage du type RCA (Radio Corporation of America method, une procédure de nettoyage de substrats de silicium [43]) adapté au graphène. Les densités de charges des composants traités sont plus faibles et plus homogènes comme le montrent les courbes de la Figure I-10.

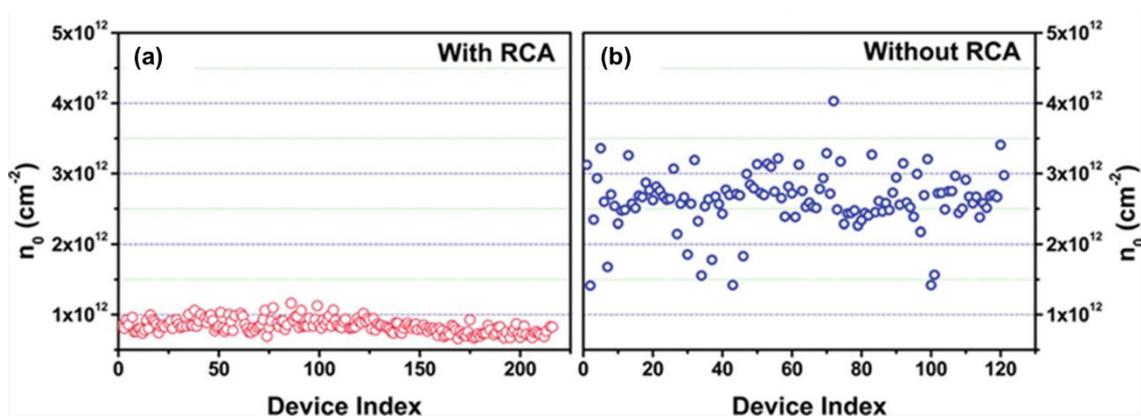


Figure I-10 (a)(b) Variation de de la densité de charges de graphène mesurée d'un GFET avec et sans le RCA [42].

L'avantage de cette méthode de synthèse est que la surface de graphène obtenue est bien plus importante qu'avec les techniques vues précédemment comme l'exfoliation et la graphitisation. En effet, la taille du graphène synthétisé n'est limitée que par la taille du film métallique utilisé, Figure I-11.

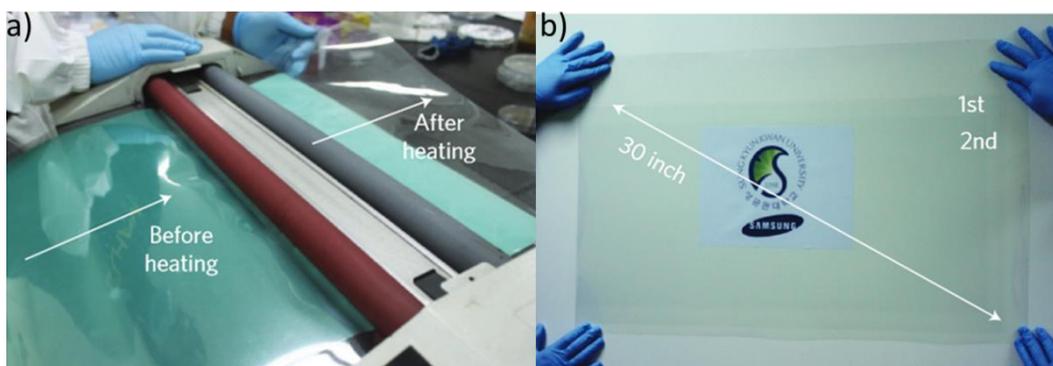


Figure I-11 (a) Processus de transfert roll-to-roll du graphène CVD sur un substrat plastique, (b) Deux larges couches de graphène de $\sim 150 \text{ cm}^2$ sur un substrat plastique [44].

L'autre avantage de cette méthode est son faible coût de fabrication du graphène ainsi que sa reproductibilité. La Figure I-12 montre l'évolution de son prix depuis 2010 et prévoit qu'il coûterait un euro/cm² ce qui correspond au prix actuel du centimètre carré d'ITO.

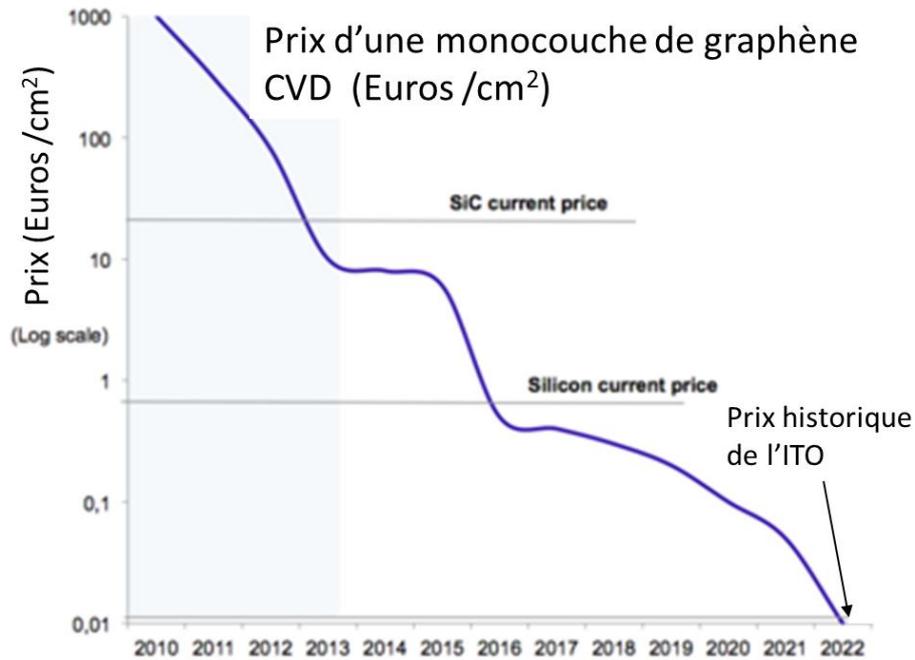


Figure I-12 Évolution du prix au centimètre carré du graphène produit par CVD depuis 2010 [45].

3 Modulation des propriétés électroniques du graphène

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente le graphène est un matériau 2D qui présente des propriétés électroniques exceptionnelles. Néanmoins pour envisager des applications dans l'industrie optoélectronique des semi-conducteurs, ces dernières doivent être modulées. La méthode la plus utilisée est le dopage (chimique ou électrostatique) qui permet de varier le niveau de Fermi et d'ouvrir un gap dans le cas du graphène bicouche [46]. L'ouverture d'un gap est aussi possible par confinement spatial : en réduisant la largeur d'un ruban du graphène [47] ou par l'application de contraintes mécaniques [48].

3.1 Dopage résiduel

Le volume du graphène se réduit à deux interfaces, l'une avec un substrat et l'autre avec l'environnement qui peut être l'air ou une couche fonctionnelle, ceci lui procure une sensibilité accrue à l'environnement. En effet, même avec une faible densité de charges, il suffit d'une lacune dans les interstices ou d'un hétéroatome pour changer localement le nuage électronique ainsi que la densité de charges comme l'a montré le groupe de Martin *et al.*, Figure I-13.

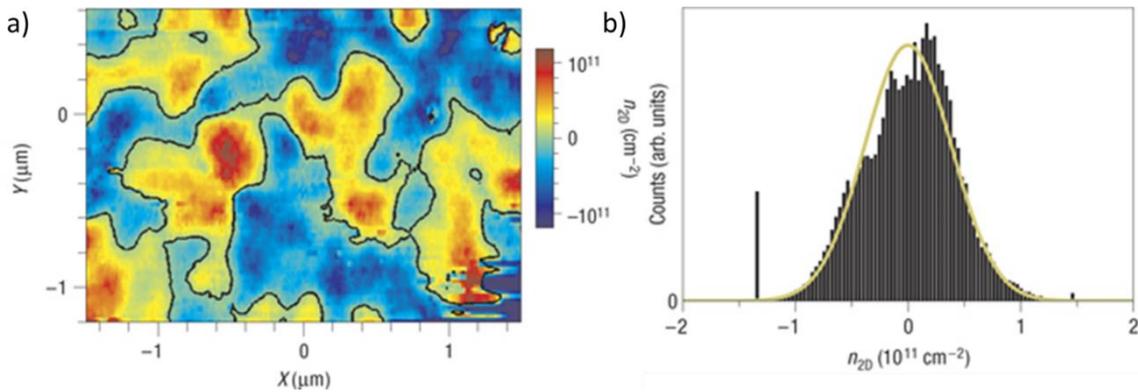


Figure I-13 (a) Cartographie de la densité locale de charge d'une surface d'un feuillet de graphène, les régions rouges correspondent aux électrons et les régions bleues correspondent aux trous. (b) histogramme de la distribution de la densité de charge d'après [49].

La densité de charge du graphène n'est pas seulement modifiée par le substrat qui le supporte mais elle l'est aussi par les molécules de gaz environnantes. Ainsi on remarque une modification de la densité de charges (et donc du niveau de Fermi) d'un transistor à effet de champ (FET) suivant que le composant est sous vide ou exposé à l'air. Le couple oxydant/réducteur H_2O/O_2 [40,50] varie la concentration de charge rendant par conséquent le composant instable à l'air, Figure I-14. Le taux d'humidité induit une adsorption des molécules d'eau H_2O ouvrant un gap de l'ordre 0.2 eV. À noter que cet effet est réversible car il suffit de mettre le graphène sous vide pour réduire son gap à 0.02 eV [51].

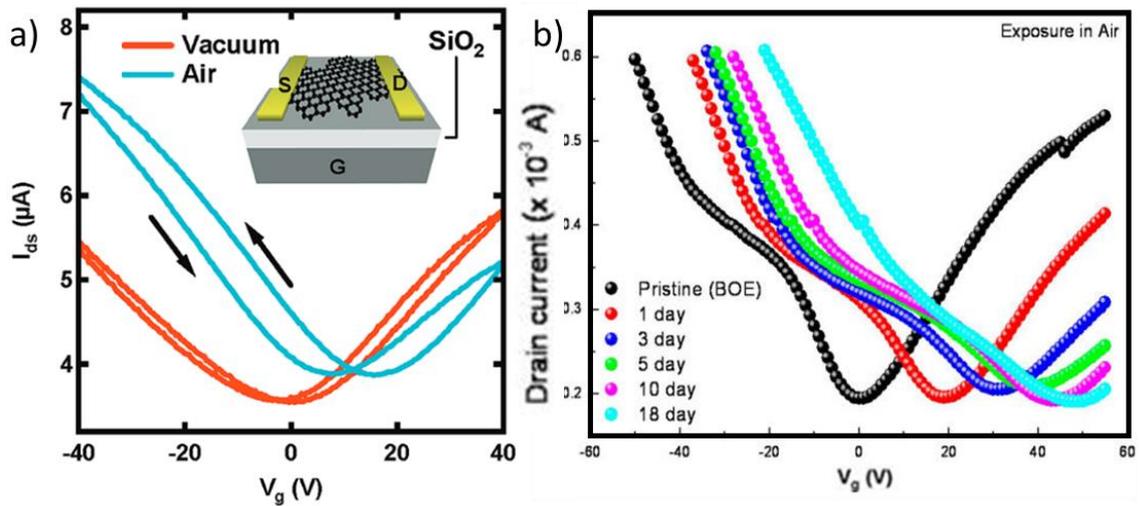


Figure I-14 (a) Fonction de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ d'un FET sous vide et exposé à l'air. Les courbes rouge et bleue sont issues de [50], (b) Variation du courant $I_{DS}(V_{GS})$ d'un FET en fonction de la durée d'exposition à l'air. Travaux issus de [40].

3.2 Dopage chimique

Le graphène en tant que matériau bidimensionnel présente un fort rapport Surface/Volume. Cette propriété lui confère une sensibilité augmentée pour les modifications chimiques interagissant avec sa surface. La densité de charges peut être modifiée par transfert de charges via des trous ou des électrons en utilisant différentes molécules [52], des polymères [46] ou de plasmas favorisant l'incorporation des atomes dopants, créant des liaisons C-dopant comme le graphène chloré C-Cl [53] ou le graphène fluoré. La Figure I-15 montre la variation relative de la résistance du graphène sous différents flux de gaz [54].

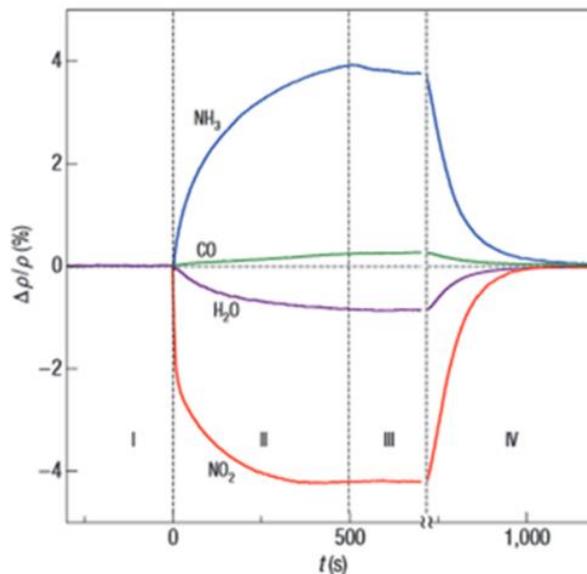


Figure I-15(a) Variation de la résistance relative du graphène en fonction de l'atmosphère : NH₃, CO, H₂O et NO₂. [54]

Les atomes B et N sont les candidats naturels pour le dopage du graphène en raison de leur rayon atomique proche de celui du carbone et de leurs caractères accepteurs et donneurs. Des études théoriques sur cette question ont été produites par [55,56]. D'autres travaux avec le silicium, l'aluminium, le phosphore ont été réalisés par [57], ainsi que le bismuth par [58]. En 2009 le groupe de Liu a synthétisé du graphène CVD dopé N, sous une atmosphère d'ammoniaque NH_3 . Le spectre du niveau de cœur C 1s par spectroscopie de photoélectrons de rayon X (XPS) indique que la majeure partie des liaisons de carbone (C 1s) sont de type C-sp²-C (graphène), présentant également une composante N-1s-C, confirmant par ailleurs par les mesures par effet de champ, Figure I-16. Malgré le succès de la synthèse et du dopage, la mobilité reste faible, de l'ordre de $500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Elle est de plus largement inférieure à la mobilité du graphène SiC qui rappelons-le est de l'ordre de $5000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante [24] et à celle du graphène exfolié intrinsèque suspendu qui est de $\sim 200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mesurée à 5K [59].

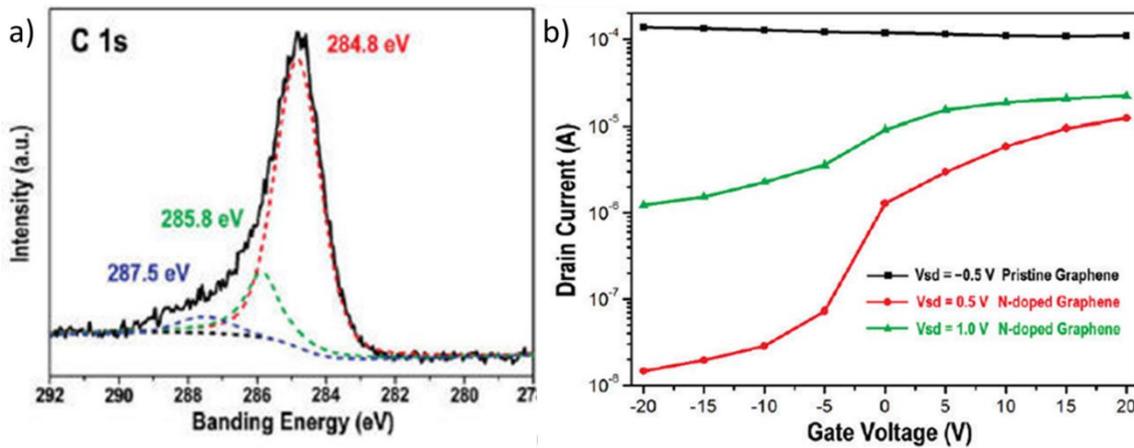


Figure I-16 (a) Spectre XPS du C 1S, déconvolué en trois composantes de liaisons C-C sp² en rouge, N-sp² (b) $I_{DS}(V_{GS})$ d'un FET à base de graphène CVD non dopé à $V_{DS}=0.5 \text{ V}$ (courbe noire) et dopé (courbe rouge et verte) à $V_{DS}=0.5, 1 \text{ V}$ [60].

Plus tard, Zhang *et al.* [61] ont observé l'ouverture d'un gap dans le graphène dopé à l'azote synthétisé via le procédé CVD. L'azote incorporé N/C représente 3 %, les mesures de transport en température ont montré une baisse de la résistance d'un facteur 80 lorsque la température montait de 100 à 300°C ; un comportement de semi-conducteur suivant la relation $R(T) \propto \exp(E_G / 2k_B T)$, suggérant un gap de 160 meV, Figure I-17.

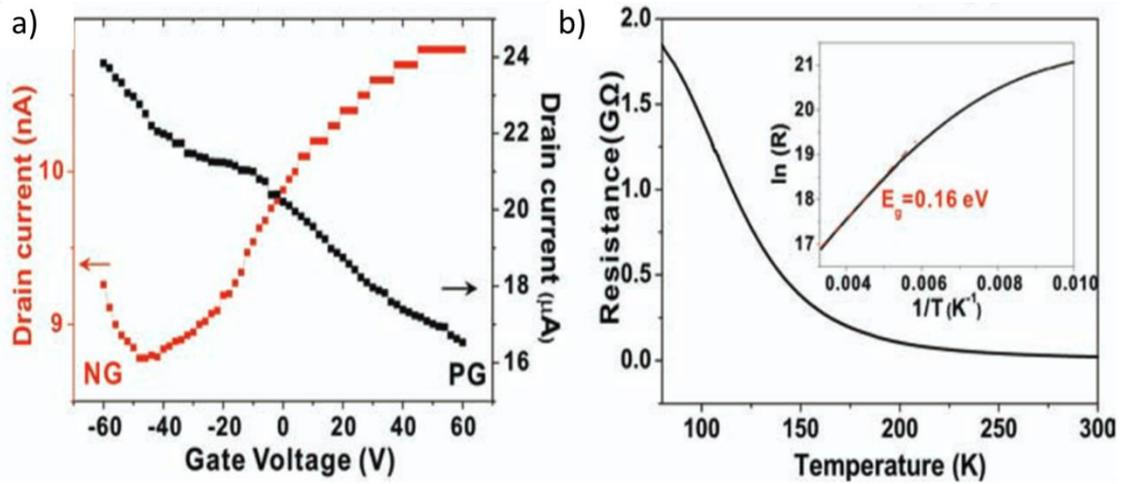


Figure I-17 (a) $I_{DS}(V_{GS})$ d'un FET à base de graphène CVD non dopé à $V_{DS}=0.5$ V (courbe noire) et dopé (courbe rouge) à $V_{DS}=0.5$ V. (b) Résistance électrique de graphène dopé N en fonction de la température, la courbe incrustée représente la variation de $\ln(R)$ en fonction de T^{-1} D'après [61].

Entre temps le groupe Dai *et al.* a réalisé le dopage de graphène CVD via un traitement thermique sous une atmosphère riche en ammoniac NH_3 [62] et aussi le dopage d'oxyde de graphène [63] et de graphène obtenu par sublimation du SiC [64]. Le dopage s'effectue au niveau des bords des nanorubans et améliore le ratio I_{on}/I_{off} jusqu'à environ 10^5 comparativement à celui vierge qui est de l'ordre de 100 [65] et ce pour une mobilité de l'ordre de 1000 $cm^2 V^{-1}s^{-1}$ largement inférieure à la mobilité du graphène non dopé [19].

Le record de mobilité électronique du graphène dopé est obtenu par le groupe de Gong [66], sur un graphène CVD dopé via un traitement thermique sous une atmosphère ammoniacale après une irradiation par des ions N^+ . La mobilité obtenue est de l'ordre de 6000 $cm^2 V^{-1}s^{-1}$ supérieure aux mobilités rapportées pour du graphène CVD non dopé et comparable à celle du graphène exfolié [67], Figure I-18.

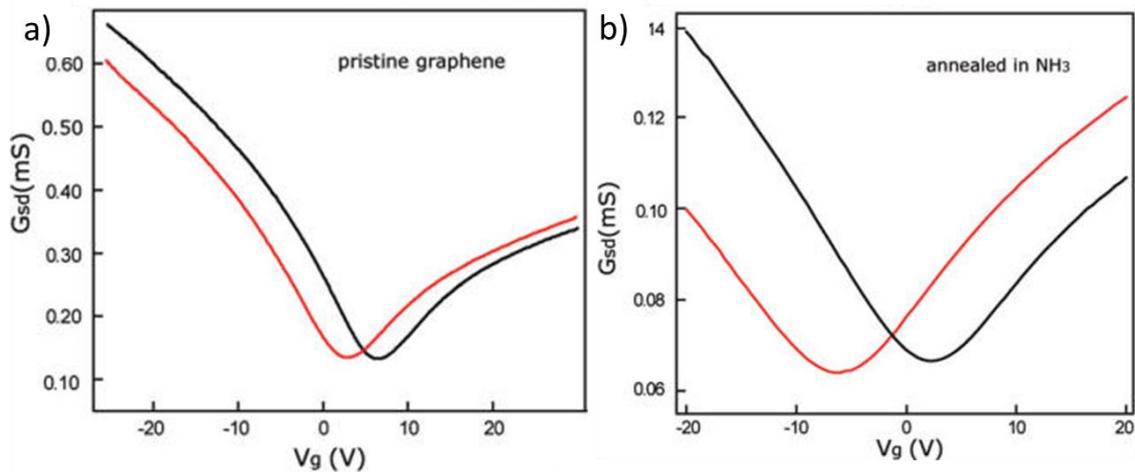


Figure I-18 (a) Variation de la conductance d'un GFET $G_{DS}(V_{DS})$ avec un canal de graphène non dopé, mesuré à l'air et sous vide (respectivement courbes noire et rouge) à $V_{DS}=0.03$ V. (b) Variation de la conductance d'un GFET $G_{DS}(V_{GS})$ avec un canal de graphène dopé (après

traitement thermique sous NH_3), mesuré à l'air et sous vide (respectivement courbes noire et rouge) à $V_{DS}=0.03V$ [66].

Différentes méthodes sont utilisées pour doper le graphène et à différents niveaux, le dopage *in-situ*, consiste à irradier une couche de graphène avec des atomes durant la croissance, en introduisant un gaz dopant N_2 , Cl_2 qui est dissocié en radicaux sous l'effet de la chaleur [68], issue par exemple d'un laser pulsé [69], à un plasma [53], ou à une implantation ionique [70]. Le dopage peut se faire en substituant les atomes de carbone par de l'azote [60,71] durant la croissance du graphène par un procédé CVD ou la graphitisation du SiC [72].

Alors que le dopage *ex-situ* différentes molécules ont démontré leur potentiel pour le dopage du graphène, comme :

- les molécules aromatiques qui peuvent former des liaisons fortes du type π - π avec le graphène entre autres 1,5-naphthalenediamine ($Na-NH_2$), 9,10-dimethylantracene ($An-CH_3$), 9,10-dibromoan-thracene ($An-Br$), tetrasodium 1,3,6,8-pyrenetetrasulfonic acid (TPA) [73].
- Les chlorures métalliques comme le chlorure d'or $AuCl_3$ [36], d'iridium ($IrCl_3$), de molybdène $MoCl_3$, de rhodium comme le montre [74], sont souvent utilisés comme dopants accepteurs pour augmenter le travail de sortie du graphène comme le montre la Figure I-19.

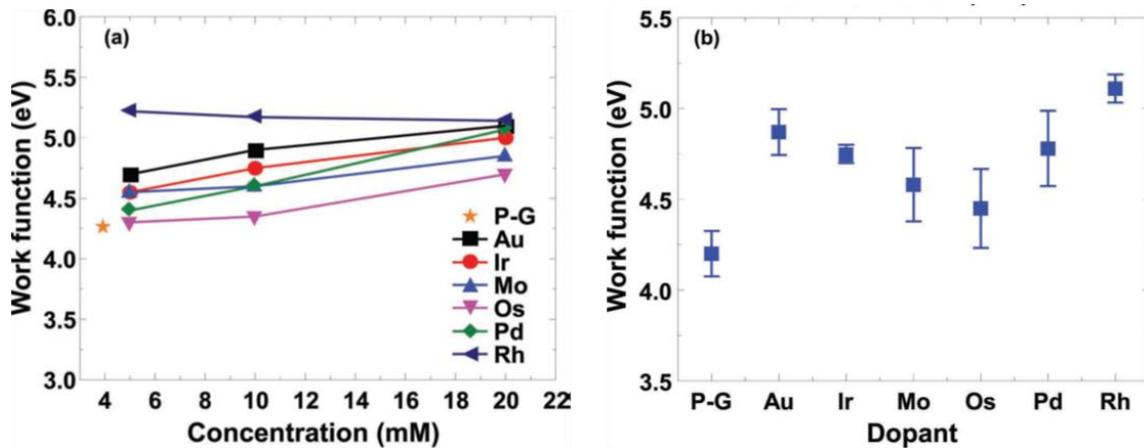


Figure I-19 (a) Variation du travail de sortie d'une monocouche de graphène dopée en fonction de la concentration molaire de la solution du chlorure. (b) Variation du travail de sortie mesuré par UPS d'une monocouche de graphène dopée en fonction du chlorure métallique [74].

- Les acides comme l'acide nitrique (HNO_3), le groupe Das *et al.* [75], à modulé le travail de sortie du graphène CVD, la Figure I-20 montre la variation du travail de sortie mesuré par UPS en fonction de la concentration du HNO_3 dans l'eau.

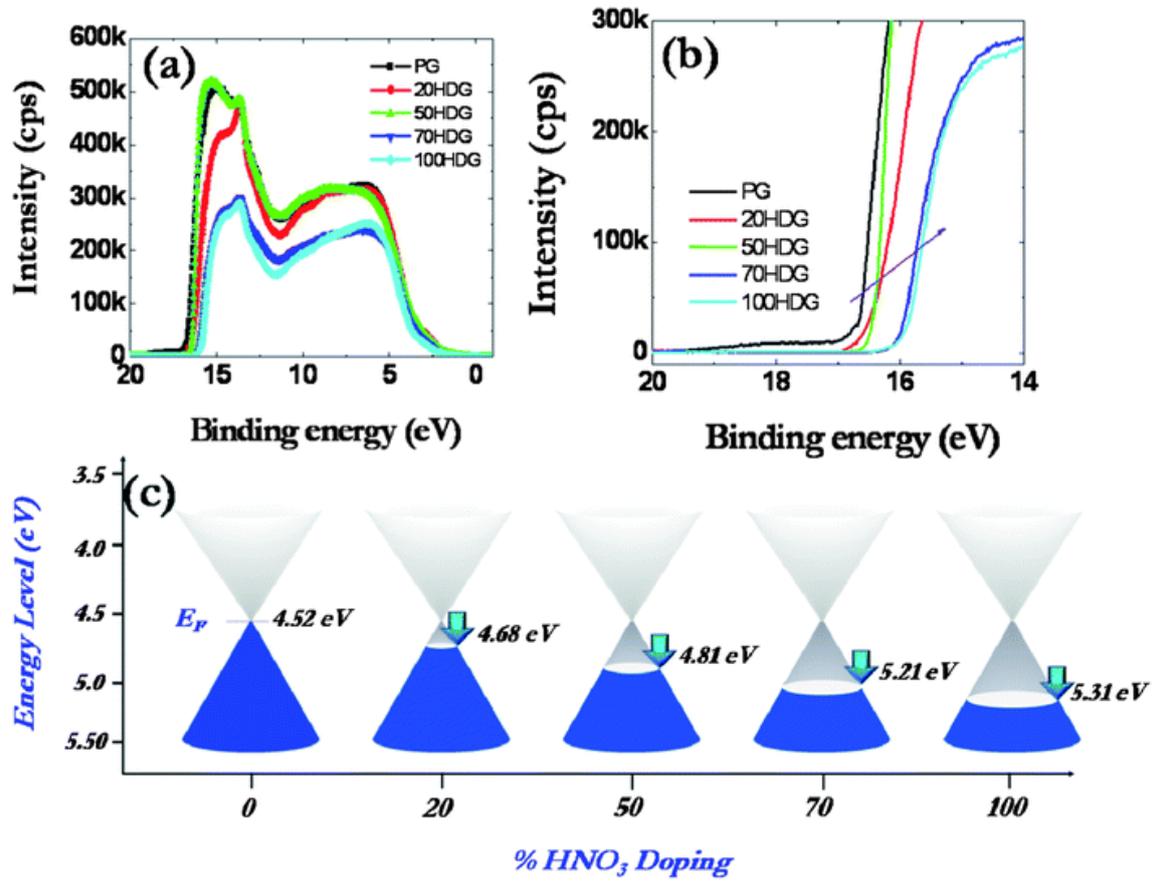


Figure I-20 (a) Spectres UPS du graphène non dope et dope avec différentes concentrations de HNO_3 . (b) Zoom sur le cut-off des spectres UPS. (c) variation du niveau de Fermi du graphène en fonction de la concentration du HNO_3 .

D'autres méthodes plus simple à mettre en œuvre comme le dopage électrochimique permettent d'ajuster le niveau de Fermi du graphène [76,77] et de varier la conductivité des composants GFET.

4 Quelques applications potentielles

Dès la mise en évidence des propriétés physiques atypiques du graphène, la communauté scientifique s'est intéressée à ses différentes applications potentielles. Notons que pour la vaste majorité des travaux publiés, le différentiateur provient du matériau lui-même, de sa synthèse voire de ses propriétés et rarement des concepts étudiés qui sont souvent hérités des travaux antérieurs sur les nanotubes de carbone voire même du silicium. Cette observation souligne l'intérêt d'une telle reproduction pour permettre l'optimisation d'une technologie certes à fort potentiel mais encore immature. Les efforts poursuivis à ce jour consolident certains axes de recherches appliqués et en offrent de nouveaux susceptibles de provoquer une rupture technologique permettant la réalisation de composants et de capteurs aux performances inégalables avec les alternatives connues à ce jour telles que les nanotubes, le diamant entre autres. Les paragraphes qui suivent traiteront de manière *non exhaustive*, des principaux domaines d'applications.

4.1 Photonique et optoélectronique

En plus des propriétés électroniques exploitées pour la nanoélectronique, le graphène présente des propriétés optiques remarquables. Malgré son épaisseur monoatomique, les films de graphène peuvent être observés. D'autre part, la loi de dispersion de type Dirac autorise des applications pour les larges bandes passantes malgré l'absence de gap. Des travaux récents ont été publiés couvrant les domaines d'applications du photovoltaïque, de la photo détection, LED et LCD exploitant les propriétés d'absorption, de transmission et de luminescence.

4.1.1 Conducteurs transparents :

L'ensemble des composants optoélectroniques nécessitent des matériaux avec une forte transmission et une faible résistance carrée R_{\square} . Le graphène présente des caractéristiques intéressantes comparables voire supérieures aux CNTs et à l'ITO entre autres. La Figure I-21 illustre la variation de transparence en fonction de la résistance carrée, l'évolution observée pour le graphène justifie son intégration en tant qu'électrode pour les composants optoélectroniques. Nous sommes directement concernés par ce type d'application que nous développerons au chapitre 4.

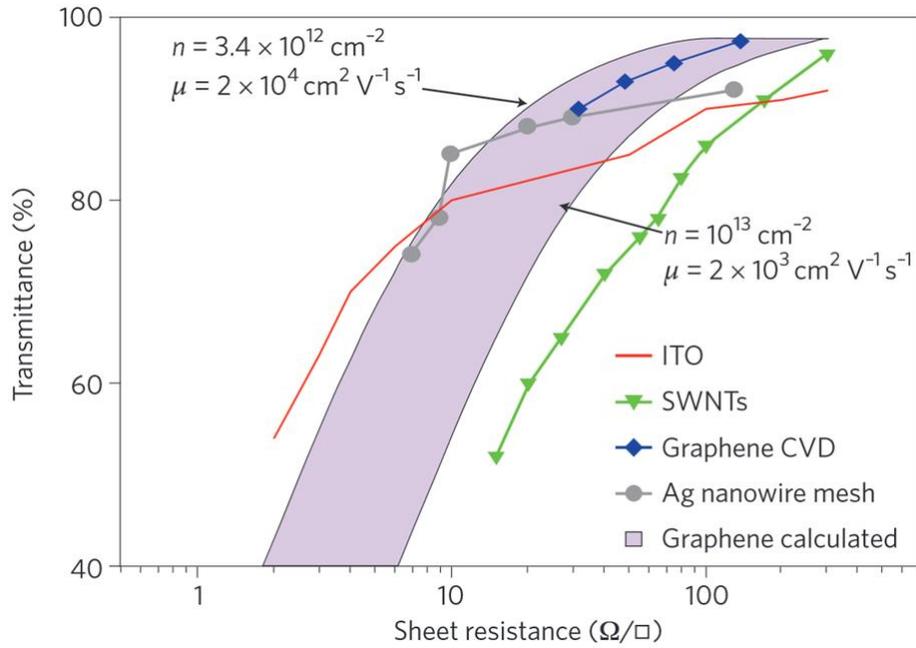


Figure I-21 (a) Transparence en fonction de la résistance R_{\square} carrée pour différents matériaux [78].

4.1.2 Cellules photovoltaïques

À ce jour la technologie silicium domine toujours le secteur des cellules photovoltaïques avec des rendements $\eta \sim 25.6\%$ pour les meilleures réalisations. Les cellules organiques malgré des rendements plus faibles font l'objet d'intenses travaux d'optimisation compte tenu de leur coût de fabrication potentiellement plus bas. Ces dernières requièrent une électrode transparente constituée d'ITO pour les raisons évoquées précédemment. Toutefois l'ITO est un matériau coûteux et fragile inapproprié pour les dispositifs sur substrat flexible en cours de développement. Le graphène est susceptible d'assumer différentes fonctions telles que : électrode transparente, matériau photo actif, canal de transport de charge. La Figure I-22, représente quelques concepts de cellules intégrant le graphène pour la réalisation de diverses fonctions.

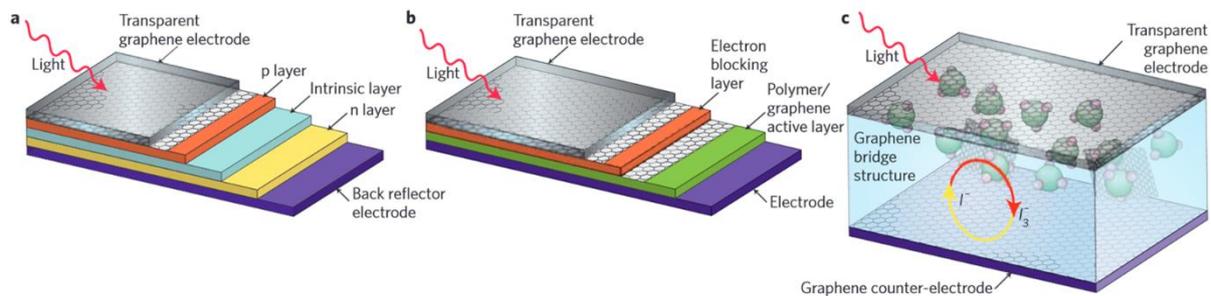


Figure I-22 illustrations de trois concepts photovoltaïques à base de graphène; (a) inorganique, (b) organique, (c) photo active [78].

a. Cellules solaires (électrode transparente)

Quel que soit le concept, les rendements relevés sont très en deçà des valeurs de l'état de l'art tous matériaux confondus. Yong *et al* [79] ont calculé un rendement théorique susceptible

d'atteindre les 12% en utilisant le graphène comme matériau photo actif. *De Arco et al* [80] ont réalisé des cellules sur substrat flexible atteignant des valeurs de rendement de 1.3% avec $R_{\square\text{graphène}}=230 \Omega/\square$ et $T=72\%$. Ces derniers ont démontré la supériorité du graphène pour les applications sur substrats flexibles en comparant le facteur de forme en fonction de la courbure du substrat, Figure I-23 (b, c et d). L'intérêt du graphène provient ici de sa meilleure intégration pour les substrats souples. Néanmoins sur des dispositifs à multi jonctions, les rendements sont susceptibles de devenir compétitifs.

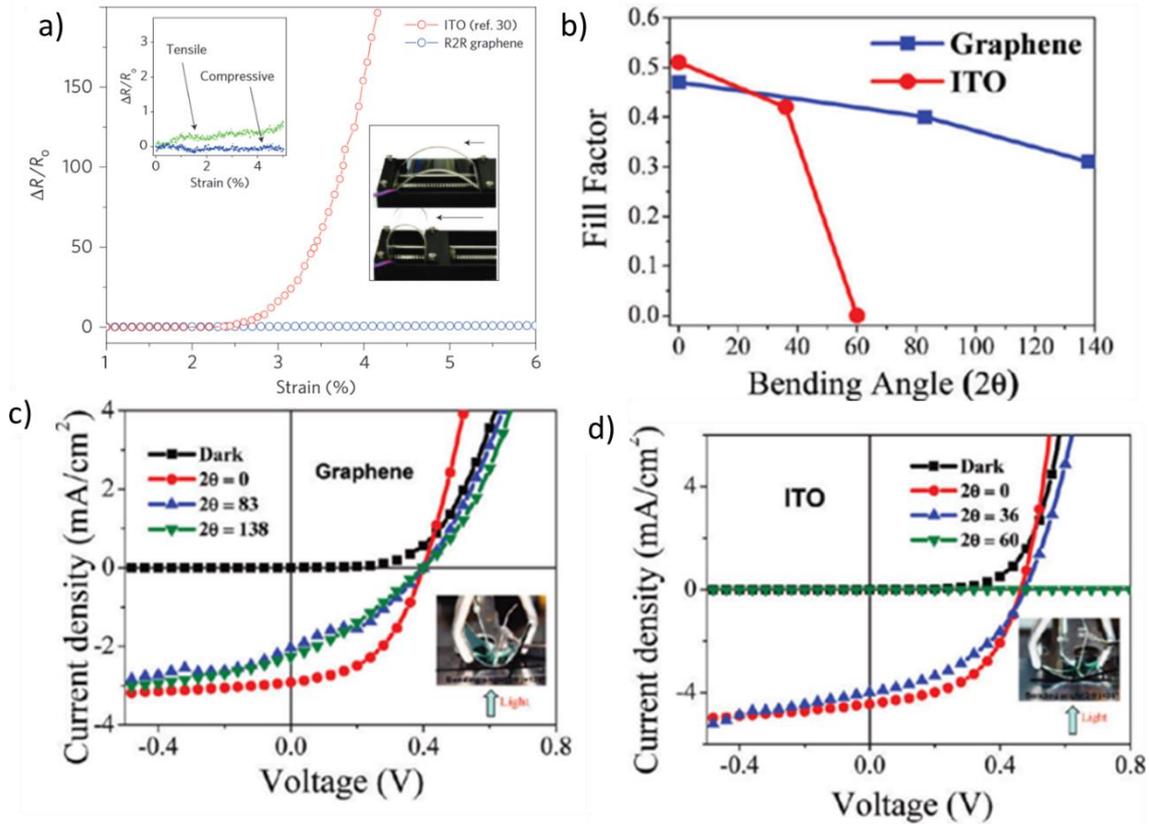


Figure I-23 (a) Variation de la résistance relative $\Delta R/R_0$ du graphène en fonction de la contrainte mécanique appliquée. (b) Facteur de forme d'une cellule solaire à base de graphène et de l'ITO en fonction de l'angle de flexion (c)-(d) I-V graphène CVD et ITO sous obscurité et éclaircissement de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ en fonction de l'angle de flexion [80].

b. Cellules à jonction Schottky

Le contact graphène/semiconducteur permet de former des jonctions de type ohmique ou Schottky selon la hauteur de barrière. Une étude récente [81] a montré qu'une hétérostructure constituée d'une couche de graphène CVD couverte d'une fine couche d'oxyde de titane (Gr/TiOx) forme une électrode transparente photoactive. Le TiOx est un semiconducteur dont le gap et le type dépendent de la stœchiométrie ($x= \text{O}/\text{Ti}=1.9$). Sous éclaircissement AM 1.5 (AM 1.5 est le spectre utilisé pour les tests standardisés des panneaux solaires), les trous photogénérés se recombinent avec les défauts (vacances d'oxygènes) présent dans des états du gap, alors que les électrons atteignent la bande de conduction et transfèrent vers le graphène. La Figure I-24-a montre la caractéristique de transfert d'un FET de graphène pristine, de l'hétérostructure Gr/TiOx sous obscurité et en fonction de la durée de l'éclaircissement. Les

électrons photogénérés dans le TiOx qui dopent le graphène augment en fonction de la durée de l'éclairement jusqu'à saturation *i.e.* les défauts dans le TiOx sont pleins, Figure I-24-b.

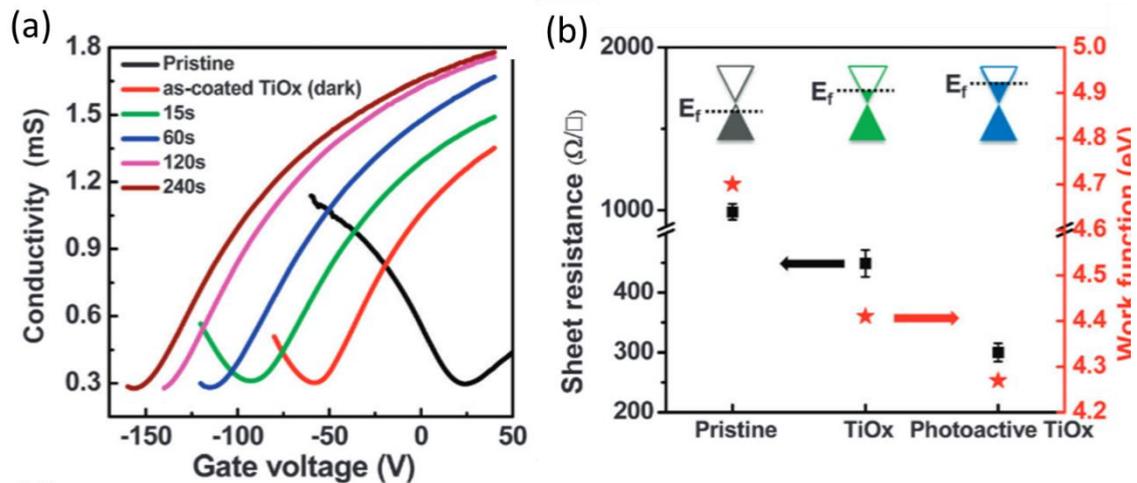


Figure I-24 (a) Caractéristique de transfert de la conductivité du Gr/TiOx en fonction de la tension de grille du FET sous obscurité et en fonction de la durée de l'éclairement (a) Variation de la résistance carrée et du travail de sortie du graphène pristine (noir), de l'hétérostructure Gr/TiOx sous obscurité (vert) et sous éclairement (rouge). [81].

Cette hétérostructure Gr/TiOx est utilisée pour former une jonction Schottky avec une couche de silicium cristallin dopé p (TiOx/Gr/p-Si), Figure I-25-a. Elle permet de moduler le rendement de la cellule Schottky en fonction de la durée de l'éclairement jusqu'à saturation après 5 min pour atteindre un rendement de 8.2%, Figure I-25-b. la variation de l'éclairement (durée ou puissance) permet de moduler le niveau de Fermi de graphène et donc la hauteur de barrière. Cette cellule a été optimisée en ajoutant une couche d'antireflet (PMMA) pour atteindre un rendement de 10%. Des rendements de 14 % ont été atteints sur des hétérojonctions de même type mais avec un graphène dopé N sur un silicium cristallin dopé P [82–84].

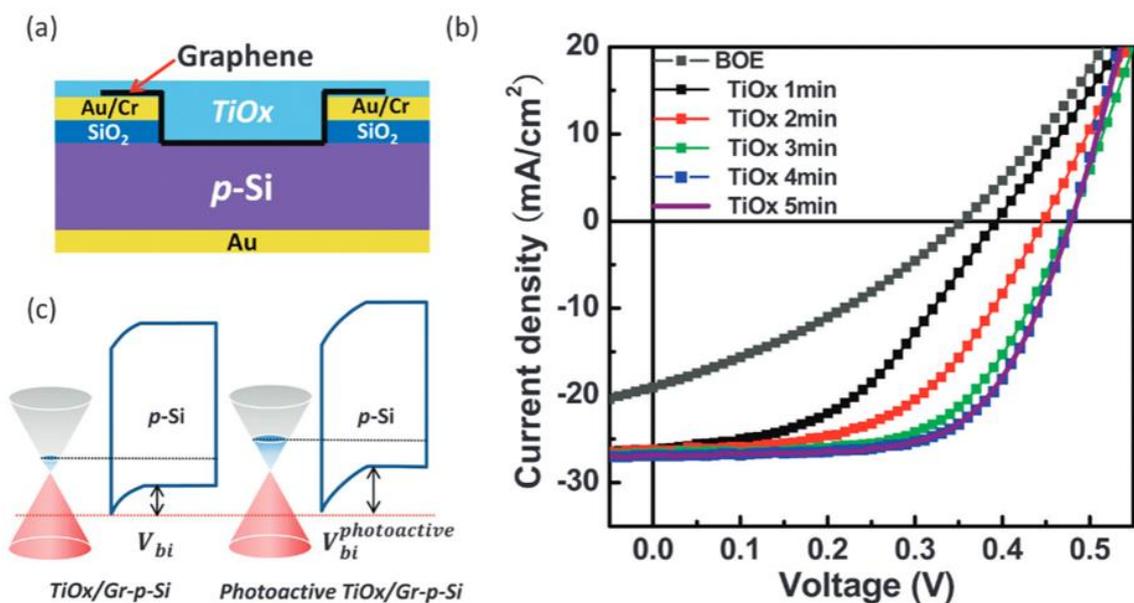


Figure I-25 (a) Vue transversale de la cellule à jonction Schottky TiOx /Gr/Si (b) Caractéristique courant-tension de la jonction TiOx /Gr/Si en fonction de la durée

l'éclairement, le rendement de cellule atteint son maximum au bout de 5 minutes (c) Le diagramme de bande de la jonction Schottky (TiOx/Gr/p-Si) [81].

4.2 Nanoélectronique

Outre la fonction électrode, le graphène a été intégré pour la fabrication de composants nanoélectroniques tels que les FETs, les composants hautes fréquences entre autres. À noter que l'absence de gap dans le graphène ne permet pas des performances optimales néanmoins il est possible d'ouvrir ce gap par confinement spatiale en exploitant une géométrie de nano ruban [85].

4.2.1 Intégration du fluorographène en couche de passivation pour un transistor FET

La fonctionnalisation du graphène revêt une importance particulière pour la modulation des propriétés des composants nanoélectroniques. En exposant du graphène à un environnement fluoré, il est possible de le transformer en semi-conducteur dont le gap varie avec la nature de la fluorisation (ratio C/F [86]). Ainsi, le fluorographène peut être intégré en tant que couche de passivation ou diélectrique de grille pour la fabrication de d'hétérostructures entièrement en graphène. Le canal de conduction d'un transistor FET a été découplé des impuretés présentes dans le substrat d'oxyde de silicium. Ce découplage est possible grâce à une couche de passivation en fluorographène totalement fluorée (ratio $C_{1.1}F_1$) et cela sans optimisation particulière de la taille des grains de graphène CVD. En intégrant cette couche dans un processus de fabrication de transistor à grille auto alignée, la mobilité des porteurs a été substantiellement améliorée. Le gain observé est supérieur à celui atteint en utilisant une passivation à base de molécules auto assemblées. Une amélioration de la synthèse du graphène CVD notamment la taille de grain et la nano structuration du canal, permettra d'atteindre des mobilités et un rapport I_{ON}/I_{OFF} bien supérieurs, Figure I-26.

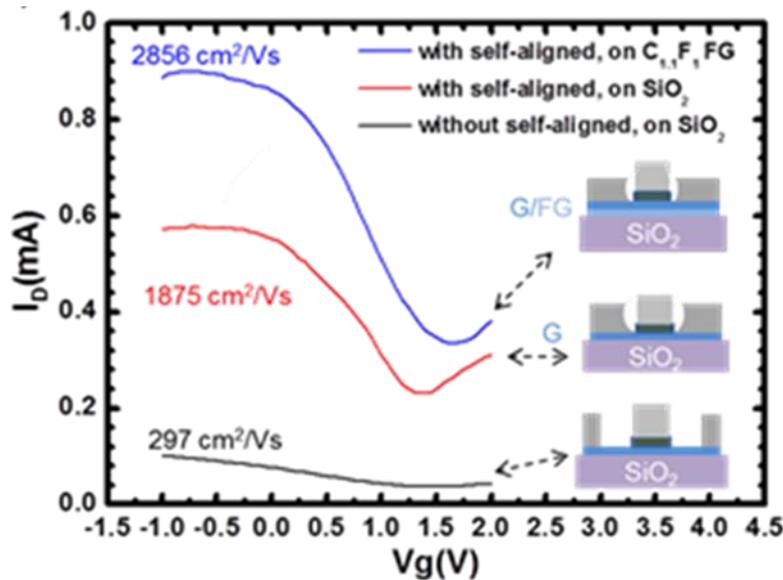


Figure I-26 Caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ avec ou sans la couche de la passivation en fluorographène [87]

Nous avons exploité ce même type d'hétérostructure graphène/fluorographène mais pour la fabrication de nanoruban sur graphène SiC multicouches (8 ML) sur face carbone.

4.2.2 Ouverture d'un gap

Comme indiqué précédemment, le canal conducteur en graphène seul ne peut être fermé à cause de l'absence de gap et par conséquent le rapport I_{on}/I_{off} demeure très faible. Des calculs théoriques ont suggéré qu'il était possible d'ouvrir un gap de quelques meV en appliquant un champ électrique perpendiculaire à une bicouche de graphène. Xia *et al.* [88] a montré expérimentalement qu'il était possible d'atteindre un I_{on}/I_{off} de 100 à température ambiante et 2000 à 20 K dans un transistor double grilles. Ils mesurent un gap d'environ 100 meV, Figure I-27.

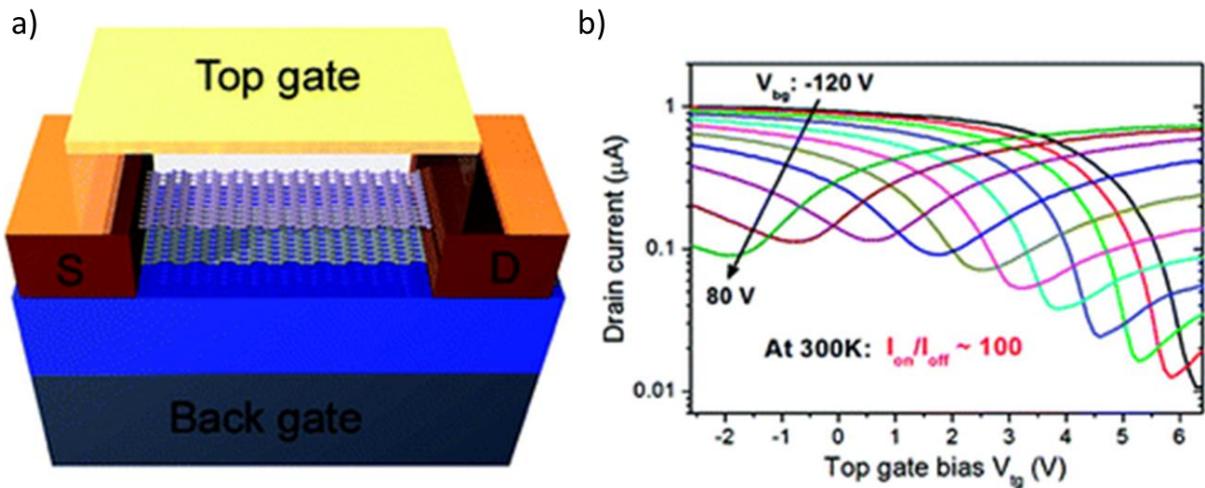


Figure I-27 (a)(b) Schéma d'un transistor de graphène bicouche et sa caractéristique de transfert I_{drain} (tension de la grille face avant) [88].

Les applications du graphène pour l'électronique sont pléthores mais de plus en plus il devient intéressant de coupler le graphène avec un autre cristal bidimensionnel tel que le MoS_2 ou le WS_2 qui grâce à leurs gaps offrent des perspectives de développement d'hétérostructures encore plus intéressantes [89]. En particulier, il devient pertinent de s'intéresser à la modulation des propriétés électroniques du graphène pour permettre l'ajustement des diagrammes de bandes pour une fonction donnée fut elle pour la photo détection, la nanoélectronique ou la conversion d'énergie.

5 Objectifs de ce travail de thèse

Cette étude bibliographique s'est axée sur les travaux autour de la modulation des propriétés électroniques du graphène. Nous avons commencé par rappeler les généralités sur les propriétés électroniques et phononiques du graphène. Ensuite nous avons décrit les méthodes de fabrication de graphène les plus répandues et les techniques de modulation des propriétés électroniques (travail de sortie, mobilité électronique et résistance) utilisant principalement le dopage chimique.

Les travaux cités ont mis en évidence le potentiel du graphène pour des applications optoélectroniques grâce à son travail de sortie modulable, sa faible absorbance (2.3 %) et sa transférabilité sur différents matériaux. Cependant ces propriétés électroniques sont instables à l'environnement (gaz, humidité et température) et la technologie de fabrication n'est pas encore au point pour envisager l'intégration du graphène dans l'industrie optoélectronique.

Le graphène grâce à ses propriétés électroniques est un bon candidat pour remplacer l'ITO (Indium-Tin Oxide) dominant dans le marché de l'optoélectronique. Néanmoins, la notion d'électrode peut s'appliquer à d'autres domaines tels que les électrodes face arrière ou les grilles de transistor FET pour lesquelles il est particulièrement important de moduler les propriétés électroniques notamment les hauteurs des barrières. Dans le cadre de ces travaux de thèse nous nous intéresserons à la modulation des propriétés électroniques du graphène CVD et par sublimation SiC par différentes méthodes de dopage pour des applications photovoltaïques (contact transparent, Schottky) mais aussi la nanoélectronique (canal, contact de grille).

Chapitre II **Les techniques expérimentales**

1 Introduction	66
2 Propriétés structurales du graphène 4H-SiC(0001)	67
2.1 Analyse STEM	67
2.2 Analyse AFM /CPAFM du graphène/SiC(0001)	68
2.3 Étude des états vibrationnels par cartographie Raman	70
2.4 Conclusions	74
3 Dopage in-situ avec l'azote	75
3.1 Processus de dopage	75
3.2 Caractérisation par microscopie Raman	76
3.3 Caractérisation par photoémission du dopage azote	77
3.4 Caractérisation d'un composant FET en graphène tricouche dopé azote	79
3.5 Conclusion	81
4 Dopage ex-situ par acide nitrique (HNO₃)	83
4.1 Procédé du dopage du graphène/4H-SiC(0001)	83
4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman : Effet de la concentration HNO ₃	83
4.3 Caractérisation photo électronique du dopage du graphène par HNO ₃	85
4.4 Calcul ab-initio	89
4.5 Mesure par effet Hall de la mobilité et la densité de charge :	91
4.6 Conclusion	91
5 Dopage ex-situ avec AuCl₃	92
5.1 Procédé du dopage	92
5.2 Caractérisation par microscopie Raman	92
5.3 Caractérisation photo électronique	93
5.4 Conclusion	99
6 Conclusions et perspectives	100

Dans ce chapitre, nous présentons les principales techniques de nano fabrication et expérimentales utilisées dans ce travail. La fabrication des structures de test en graphène ainsi que les mesures de magnéto transport ont été effectuées dans la centrale de technologie du Laboratoire de Photonique et des Nanostructures (LPN). Le graphène utilisé pour ce travail provient de différentes sources : la synthèse du graphène par CVD a été réalisée au LPN [90,91] mais aussi par notre partenaire Sud-Coréen de l'Université Sunkyunkwan [36,92]. Les échantillons de graphène obtenus par sublimation du SiC proviennent exclusivement du LPN (Dr A.Ouerghi) [93,94]. Pour ma part, j'ai effectué l'ensemble des étapes de transfert pour le graphène CVD et les étapes de nanofabrication et de caractérisations : spectroscopie Raman, analyse des spectres XPS/UPS, AFM/CPAFM, la conception et l'alignement des marques pour

la lithographie électronique et mesures de transport. J'ai été secondé pour la caractérisation MEB, et la caractérisation STEM a été effectuée par Dr G. Patriarche du LPN.

1 Fabrication des structures de test en graphène

Dans cette partie, nous présentons la méthode de transfert du graphène CVD utilisée ainsi que les procédés de fabrication des différents dispositifs à caractériser.

1.1 Croissance et transfert du graphène CVD

Le substrat de cuivre est soumis à un recuit à 1100 °C sous une atmosphère d'hydrogène et un polissage mécano-chimique avec une solution de gravure de chlorure de fer (FeCl_3) afin d'augmenter la taille des domaines cristallins du cuivre, Figure II-1-a et b. La croissance se fait ensuite en utilisant l'un des deux gaz précurseurs, le méthane (CH_4) ou le propane (C_3H_8), dilués dans de l'hydrogène (H_2) au sein du réacteur de croissance. Le diagramme de la Figure II-1-c résume les différentes étapes de croissance.

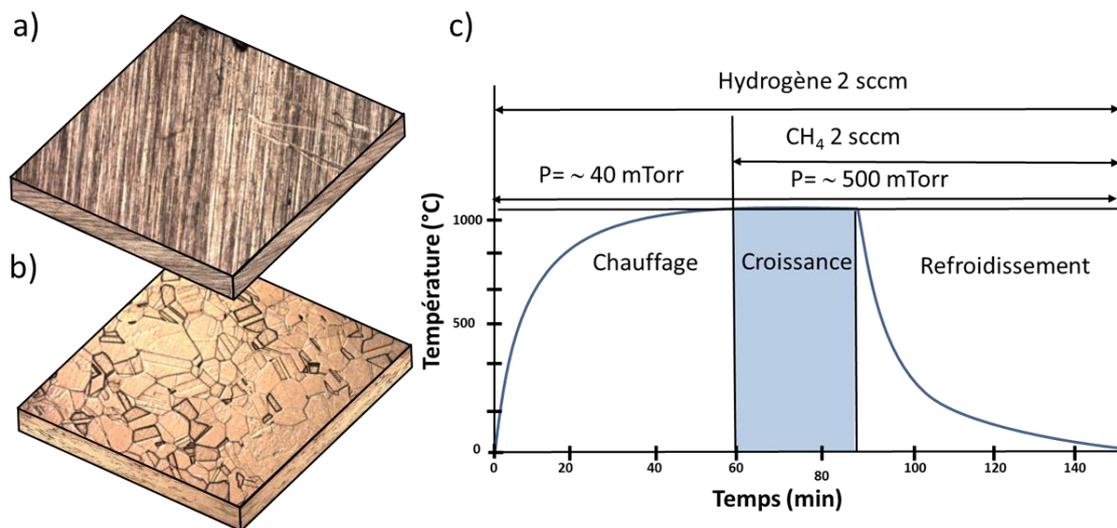


Figure II-1 (a) Substrat catalyseur (cuivre), (b) substrat catalyseur (cuivre) après recuit et polissage, (c) diagramme de la croissance du graphène.

Le transfert du graphène sur un substrat fonctionnel (dioxyde de silicium sur silicium cristallin ($\text{SiO}_2/\text{c-Si}$), silicium amorphe sur verre ($\text{a-Si} : \text{H} / \text{verre}$)) consiste à graver le substrat métallique qui sert de support, *i.e* le cuivre. Afin de le dissoudre, on utilise une solution de chlorure de fer. L'échantillon de graphène est ensuite enduit avec une couche de résine polyméthacrylate de méthyle ou PMMA au moyen d'une tournette. Cette couche de PMMA sert de support mécanique au graphène afin d'éviter les déchirures lors des manipulations. Le film de graphène-PMMA est ensuite transféré et est soumis à un recuit de dix minutes à 90°C. Ce dernier est réalisé afin d'augmenter l'adhérence du graphène au substrat, en évaporant les molécules d'eau à l'interface. Le PMMA est finalement dissout avec des solvants : trichloréthylène chaud et acétone. La Figure II-2 résume les étapes de l'opération de transfert.

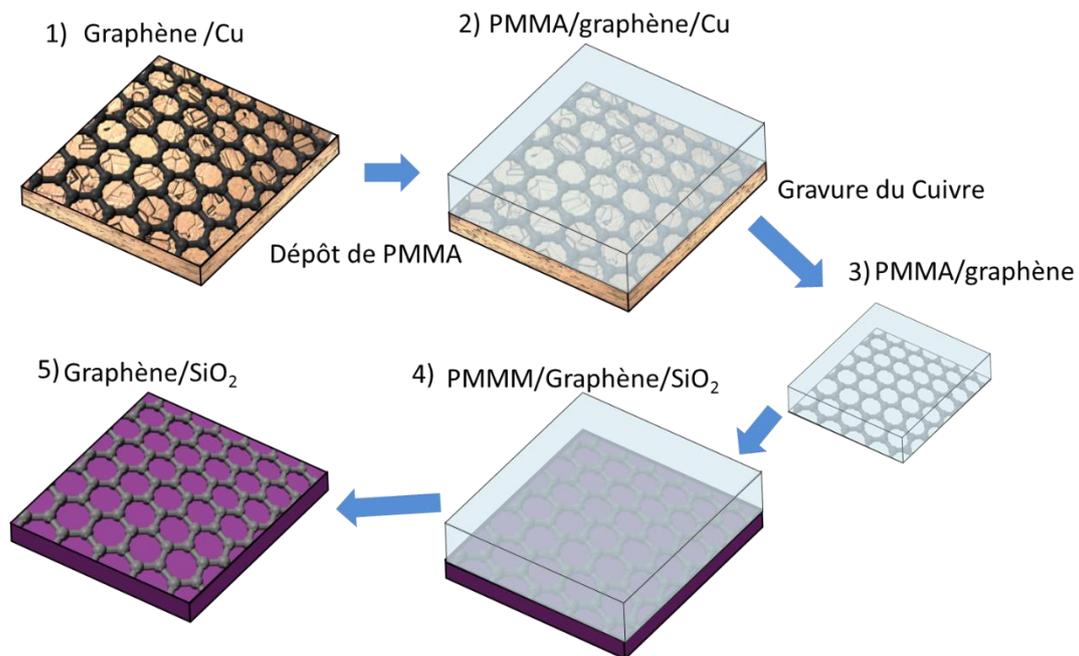


Figure II-2 Processus du transfert du graphène utilisant la gravure chimique.

1.2 Processus de fabrication des dispositifs électroniques

La fabrication des structures de test comme les barres de Hall ou les transistors en graphène présentés dans la Figure II-3 nécessite plusieurs étapes technologiques :

- une lithographie
- une gravure
- le dépôt des contacts métalliques
- le montage des puces sur des circuits d'accès pour la caractérisation électrique.

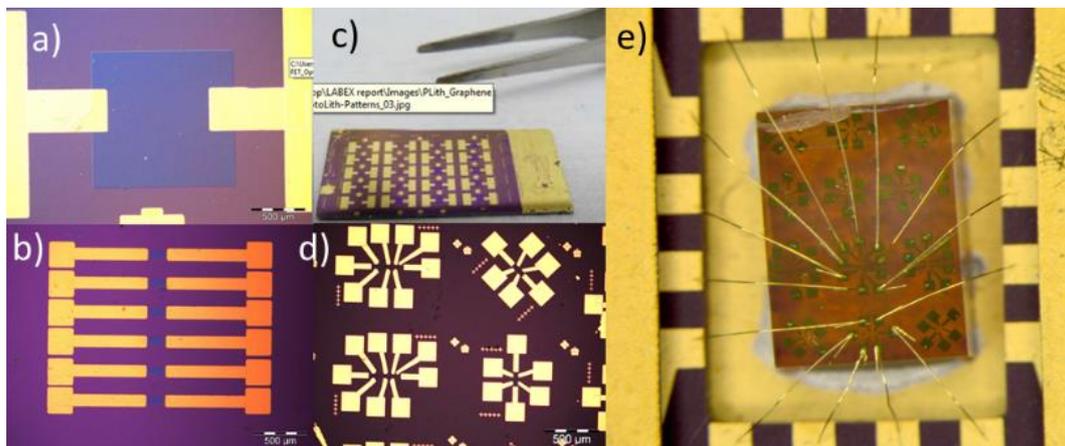


Figure II-3 (a)(b)(c) Différents transistors à base de graphène. (d) barres de Hall de graphène. (e) barres de Hall de graphène montées sur un support de test pour les mesures de magnéto transport.

Nous allons passer en revue dans ce qui suit, les principales étapes technologiques nécessaires pour la fabrication des deux dispositifs précédemment évoqués. Le processus nécessite globalement trois niveaux de lithographie et peut être découpé en cinq étapes comme indiqué sur la Figure II-4 :

1. La réalisation de contacts supérieurs sur le graphène
2. La réalisation de contacts supérieurs sur le substrat
3. La définition d'un canal
4. La réalisation de contacts en face arrière sur silicium
5. Le montage sur un circuit de test électronique

Dans cette partie nous allons détailler chacune des 5 étapes de fabrication technologique.

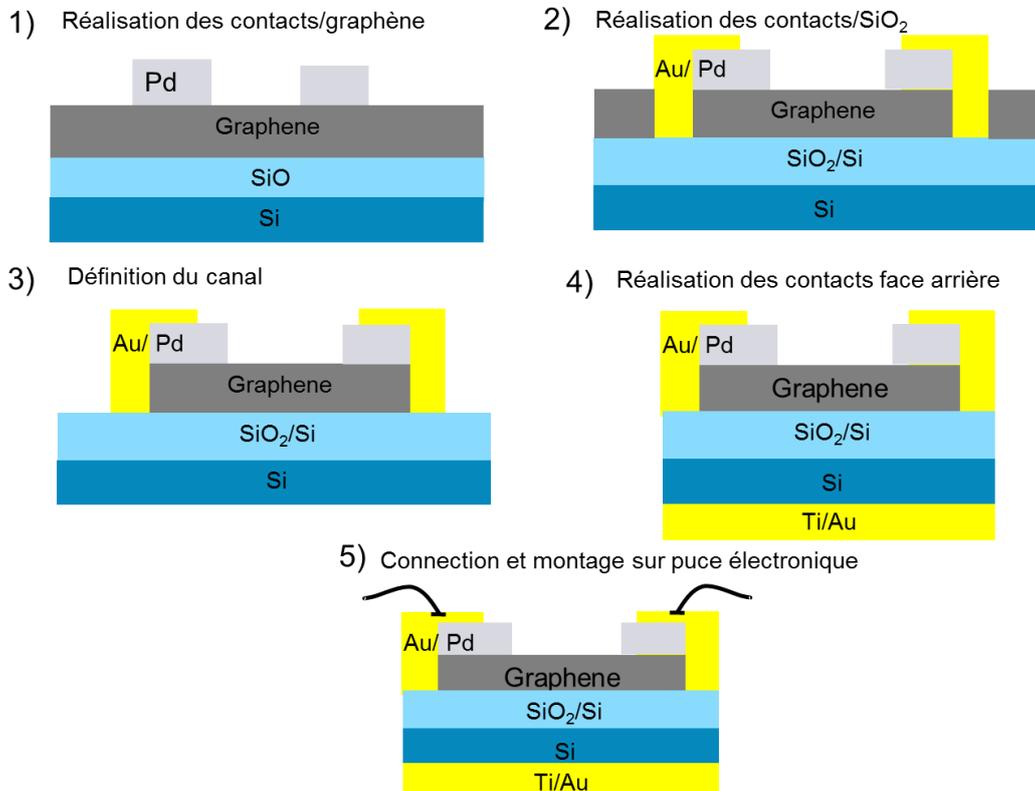


Figure II-4 Étapes technologiques pour la réalisation des composants électroniques en graphène utilisés dans ce travail

1.2.1 La réalisation des contacts supérieurs (sur le graphène)

La définition des zones sur lesquelles sont déposés les contacts est effectuée par lithographie optique. Pour la réalisation de tels contacts présentant une taille micrométrique, nous avons utilisé un aligneur Suss-Microtec de type MBJ4 qui possède une résolution de $0.7 \mu\text{m}$. Pour des tailles submicrométriques, nous avons eu recours à la lithographie électronique notamment pour délimiter des zones de graphène : nanomasqueur électronique de type ISTECH EBPG 5000 (ex LEICA). La métallisation a été effectuée par évaporation de type à canon à électrons, les différents métaux comme le titane, le palladium et l'or peuvent être déposés ainsi.

Nous avons constaté au cours de mes travaux que la lithographie était une étape clé et délicate à mettre en œuvre afin de fabriquer des dispositifs à base de graphène. Différentes recettes ont été explorées en ce sens, utilisant différentes résines photosensibles ou photo-résines. Des résines négatives (NLOF 2070), positives (AZ5214), épaisses ou fines ont été testées afin d'optimiser la révélation et la vitesse du lift off des couches métalliques déposées. La

principale difficulté de notre processus de fabrication provient de la révélation de la photo résine. Cette dernière ne peut être complètement nettoyée selon les procédés standards de type plasma oxygène qui détruiraient le graphène. Par conséquent, des résidus de la photo résine sont souvent observés sur le graphène.

1.2.2 La réalisation des contacts supérieurs (sur l'oxyde de silicium)

Cette étape supplémentaire permet de réaliser un deuxième contact sacrificiel sur lequel on peut réaliser des microsoudures sans porter atteinte au contact fragile à l'interface avec le graphène. La couche de graphène et les résidus de photo résine sont gravés par une gravure ionique réactive appelée RIE (Reactive-Ion Etching) utilisant un plasma d'oxygène de 20 secondes avant la métallisation.

1.2.3 La définition du canal

La définition spatiale du canal en graphène consiste à définir une zone avec la photo résine (AZ5214) et à graver tout autour afin de bien la délimiter. La photo résine est ensuite dissoute avec de l'acétone. Néanmoins une fine couche résiduelle de photo résine persiste et couvre le canal. Cela est dû principalement à la forte interaction au niveau de l'interface avec le graphène et la photo résine qui sont tous les deux des matières carbonées, *Figure II-5*.

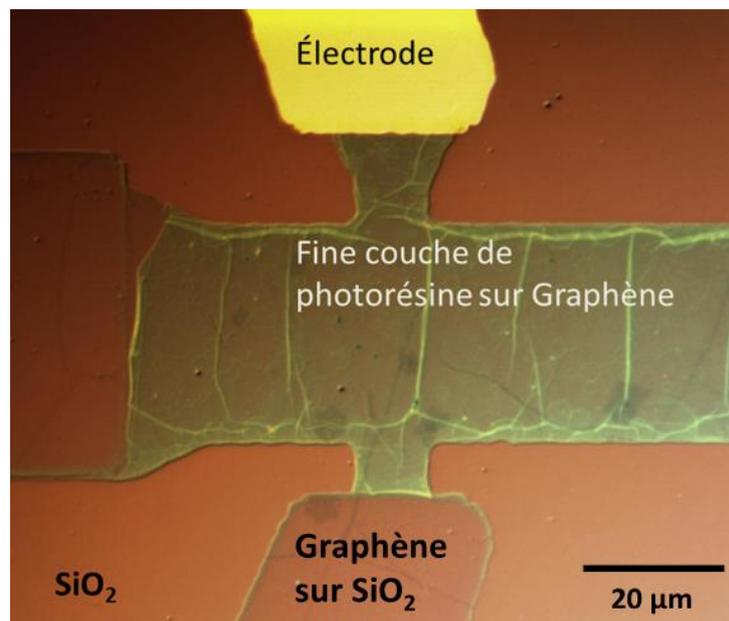


Figure II-5 Image optique d'un transistor de graphène couvert d'une fine couche de photorésine (AZ5214)

Nous avons développé plusieurs procédés technologiques afin d'éviter la formation de cette couche résiduelle et utilisé différents solvants en ce sens, sans jamais y parvenir complètement. La solution optimale que nous avons implémentée consiste à inverser le masque, utilisant une résine négative (AZ5214 inversée). La *Figure II-6-a* représente des canaux de graphène après l'élimination de la photo résine positive (AZ5214), une couche de photo résine demeure accrochée au graphène. Alors que cette couche disparaît avec la photo résine inversée, *Figure*

II-6-b. ici, l'interface du graphène et de la photorésine négative est plus exposée à l'acétone, ce qui facilite sa dissolution.

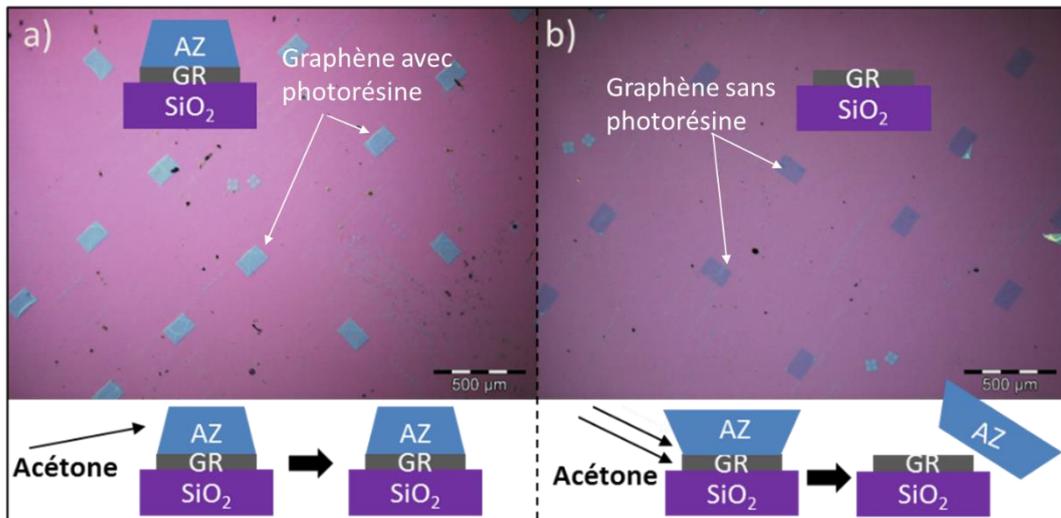


Figure II-6 Graphène sur SiO_2 après révélation (a) résine positive (b) résine négative

1.2.4 La réalisation des contacts faces arrière sur silicium

Cette étape clé est réalisée de préférence avant le transfert du graphène sur le dioxyde de silicium. Elle consiste à désoxyder la face arrière du substrat pour effectuer le contact. On dépose une couche de photo résine sur la face avant pour que la gravure à l'aide du fluorure d'hydrogène HF ou BOE soit effective. Ces deux derniers attaquent la couche d'oxyde située sur la face arrière non-protégée par la résine. La résine est ensuite dissoute de la surface avec de l'acétone.

1.2.5 Le montage sur une puce électronique

Cette étape consiste à tester les composants opérationnels en mesurant leur résistance de contact et leurs caractéristique courant-tension, $I(V)$. Pour ce faire, nous avons utilisé une station sous-pointe Süss Microtec PM5 et un testeur Tektronix. Les composants fonctionnels sont ensuite montés sur un circuit d'accès connectés pour les mesures de transport sous cryostat [95].

2 Techniques de caractérisation

Comparativement à d'autres matériaux, la caractérisation du graphène est relativement simple à mettre en œuvre. Il est possible de sonder ses propriétés structurales, électroniques et chimiques via des méthodes non-destructives. La difficulté principale réside dans la sensibilité du graphène à son environnement. Cette caractéristique rend intrinsèquement difficile l'interprétation des résultats d'un échantillon à un autre et d'une technique de mesure à une autre.

Dans cette partie nous présentons les principales techniques de caractérisation de surface utilisées dans la cadre de ma thèse ::

- la microscopie optique classique
- la microscopie en champs proche « AFM et CPAFM »
- la spectroscopie Raman

D'autres caractérisations électriques ont été également réalisées incluant :

- des mesures par effet Hall
- des mesures électriques I-V, C-V

2.1 Microscopie optique

La visualisation d'une couche de graphène est difficile du fait de sa transmittance de l'ordre de 97% [96] et la distinction de plusieurs couche l'est davantage. Cependant, des études sur les effets d'interférence de la lumière dans le dioxyde de silicium ont permis la visualisation de la couche de graphène et ont même permis d'identifier le nombre de couches par simple observation du changement de contraste de la lumière réfléchi. Le contraste optique varie en fonction de l'épaisseur de l'oxyde et de la longueur d'onde de l'éclairage [97,98]. Le contraste optique est maximal pour des épaisseurs de dioxyde de silicium au voisinage de 90 ou 290 nm pour une longueur d'onde égale à 600 nm. Ainsi le changement du contraste des couleurs des images optiques lié à des variations d'absorption permet d'identifier les couches de graphène. La *Figure II-7* montre deux couches de graphène-CVD transféré sur SiO₂ d'épaisseur 90 nm (*Figure II-7-a*) et 280 nm (*Figure II-7-b*). Pour du vert (longueurs d'onde autour de 532 nm) le contraste est plus important pour une couche d'oxyde d'épaisseur de 90 nm que pour une épaisseur de 280 nm. Cela permet de mieux distinguer les bicouches et tricouches ainsi que les résidus de résine PMMA restés sur la surface.

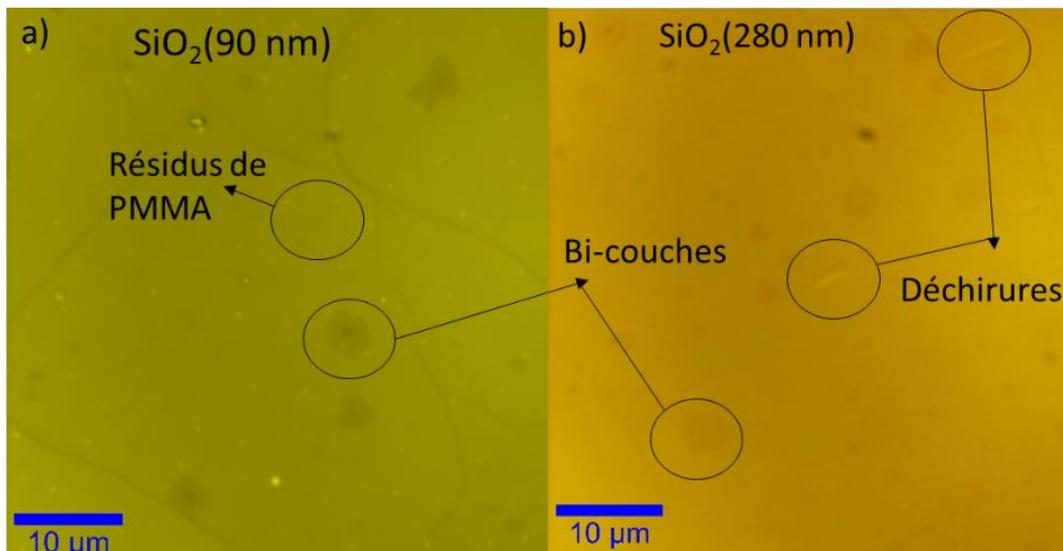


Figure II-7 (a)(b) Couches de graphène CVD transférées sur oxyde de silicium d'épaisseur de 90 nm et 280 nm respectivement.

2.2 Microscopie en champs proche

La microscopie en champ proche a été développée dans les années quatre-vingt avec la mise en place d'un microscope à effet tunnel (STM). Elle permet notamment de former des images à l'échelle atomique pour l'analyse des surfaces conductrices. En 1986, Binnig, Quate et Gerber ont élaboré le premier prototype de Microscope à Force Atomique (AFM) [99]. L'équipe Contacts Électriques du Laboratoire GeePs a développé une technique AFM originale qui permet d'enregistrer simultanément des images topographiques et des cartographies de résistances électriques locales des surfaces. Ce dispositif est baptisé résiscope [100–102].

Initialement, cette technique a été couplée sur un Nanoscope III de la société Digital instruments, en utilisant une pointe conductrice comme le silicium dopé N revêtu de diamant dopé P. Cette pointe est polarisée par l'application d'une tension comprise entre 1 et 10V, l'échantillon étant relié à la masse. Le courant électrique est alors mesuré, la variation de la résistance est le rapport entre la variation du courant et la tension. L'information traitée permet de générer des cartographies topographiques de surfaces via l'AFM et des images électriques qui donnent une information sur la micro-résistivité locale de la surface, comme indiqué schématiquement sur la Figure II-8.

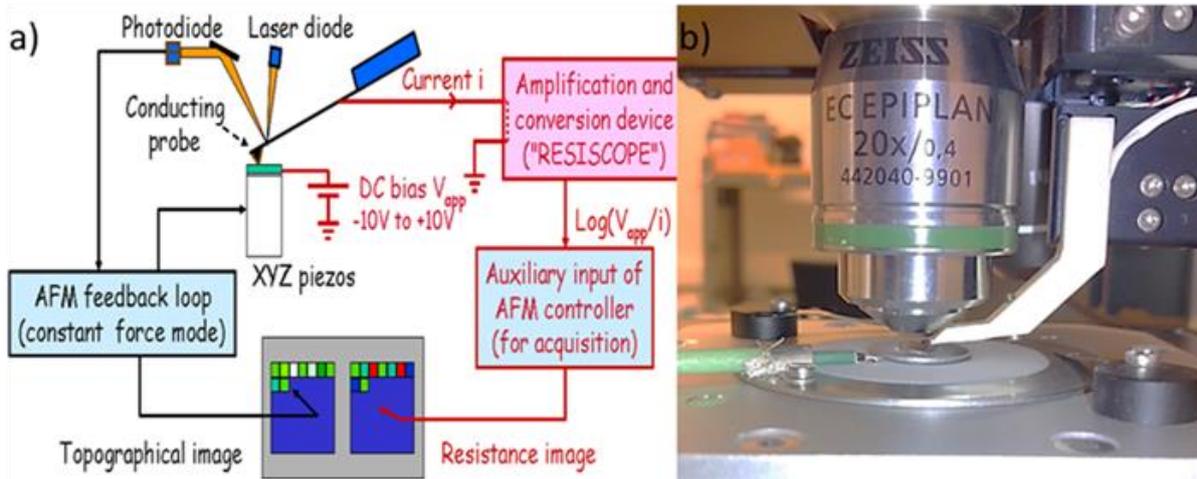


Figure II-8 (a)(b) Schéma du résiscope couplé à l'AFM et Raman du système Witec d'après [103], GeePS.

La résistance totale mesurée est l'addition des différentes résistances en série :

$$R_T = R_{POINTE} + R_C + R_{Film} + R_{Système} \quad \text{II-1}$$

Où R_T , est la résistance totale mesurée, R_C est la résistance de contact pointe/film,

Parmi ces différentes résistances, la résistance du système et celle la pointe sont souvent négligeables par rapport à la résistance de contact et du film. Dans le cas particulier d'un film très conducteur (film métallique) la résistance de contact domine.

La résistance de contact dite de constriction, dans le cas d'un modèle simple sphère/plan (pointe/matériaux) cette résistance est décrite par la loi de Holm [104] :

$$R_C = \frac{\rho}{2a} \quad \text{II-2}$$

R_C : résistance de constriction,

ρ est la résistivité du matériau,

a est le rayon de contact électrique.

Dans le cas particulier où le libre parcours moyen des électrons est grand devant le rayon de contact électrique, le régime de conduction devient balistique et la résistance de constriction s'écrit selon la formule de Sharvin :

$$R_C = \frac{4\rho e}{3\pi a^2} \quad \text{II-3}$$

La résistance de film R_{FILM} dépend de la résistivité :

$$R_{FILM} = \frac{\rho e}{\pi a^2} \quad \text{II-4}$$

« e » est l'épaisseur du film.

Les résistances R_C et R_{FILM} dépendent du rayon de contact électrique. Le rayon de contact électrique dépend de la pression du cantilever de la pointe et de la rugosité de la surface du matériau. Il ne s'agit pas de déterminer le rayon de contact électrique pour déterminer la résistivité du matériau mais d'établir des cartographies et de comparer les résistances d'un même échantillon dans les mêmes conditions de mesure.

Le couplage de l'extension du résiscope au système Raman/AFM Witec permet de coupler simultanément les mesures de caractéristiques topographiques, électriques et structurale (Raman et photoluminescence) de la surface d'un matériau.

La Figure II-9 montre un exemple de deux cartographies l'une topographique et l'autre électrique acquises sur une couche de graphène CVD sur cuivre. La cartographie électrique permet de distinguer les couches de graphène discontinues qui ont une résistance de l'ordre $10^6 \Omega$ et la surface de cuivre oxydé qui a une résistance de l'ordre $10^{10} \Omega$. Cette technique nous permet de constater la discontinuité du graphène sans avoir à le transférer sur du SiO_2 .

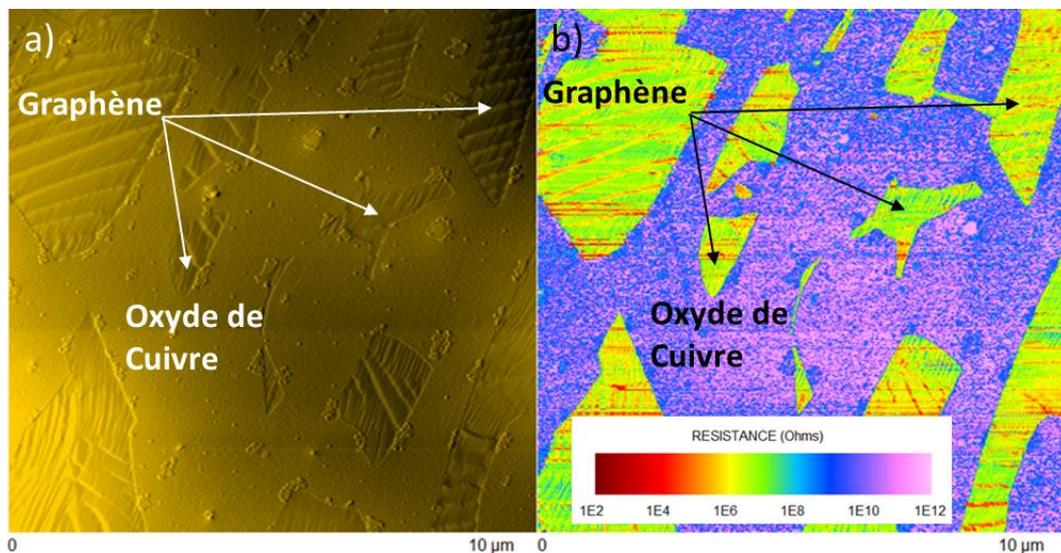


Figure II-9 (a)(b) Cartographies topographique et électrique d'une couche de graphène CVD sur cuivre oxydé.

2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est l'une des méthodes les plus utilisées pour sonder les propriétés électroniques et la composition chimique du graphène. Elle exploite le phénomène physique de diffusion inélastique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière qui s'y propage. Ce décalage en fréquence observé correspond à un échange d'énergie entre l'onde incidente et le milieu, et donne la signature vibrationnelle de ce dernier. Ce décalage est représenté en nombre d'ondes dans une gamme de 0 à 4000 cm^{-1} . Dans cette partie nous rappelons rapidement le principe de l'effet Raman. Nous nous attarderons également sur le dispositif que nous avons utilisé et sur l'utilité de cette technique pour la caractérisation du graphène.

2.3.1 Approche macroscopique de la diffusion Raman

Il existe plusieurs approches qui permettent d'expliquer le phénomène Raman : l'action d'une lumière incidente sur un matériau étendu génère la création d'un vecteur de polarisation macroscopique. Considérons un milieu infini avec une constante diélectrique ϵ_r et une susceptibilité α . Le dipôle électrique induit peut s'exprimer aisément en fonction du champ électrique E de la lumière incidente sur le support.

En considérant qu'il s'agit d'une onde électromagnétique avec un moment dipolaire \vec{P} et un champ électromagnétique incident :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad \text{II-5}$$

Alors que le moment dipolaire est égal à :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad \text{II-6}$$

α désignant le tenseur de susceptibilité diélectrique.

la vibration harmonique d'une molécule diatomique de pulsation ω_v , le déplacement peut s'exprimer sous la forme :

$$\vec{q}_v = \vec{q}_0 \cos(\omega_v t) \quad \text{II-7}$$

Étant donné que la polarisabilité est fonction des déplacements intermoléculaires, pour une molécule, la susceptibilité α peut être développé en série de Taylor comme :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq_v}\right)_0 q_v + \dots \quad \text{II-8}$$

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq_v}\right)_0 c \cos(\omega_0 t) = \alpha_0 + \alpha_1 q_v \quad \text{II-9}$$

En négligeant les ordres supérieurs, la polarisation se met alors sous la forme :

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} = (\alpha_0 + \alpha_1 q_v) \vec{E}_0 \cos(\omega t) = (\alpha_0 + \alpha_1 q_v \cos(\omega_v t)) \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad \text{II-10}$$

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \alpha_1 q_v \vec{E}_0 \cos(\omega_v t) \cos(\omega t) \quad \text{II-11}$$

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha_1 q_v \vec{E}_0 \cos((\omega + \omega_v)t) + \frac{1}{2} \alpha_1 q_v \vec{E}_0 \cos((\omega - \omega_v)t) \quad \text{II-12}$$

Le second terme et le troisième représentent la diffusion Raman anti-Stokes ($\omega + \omega_v$) et Stokes ($\omega - \omega_v$), Figure II-10. La position des décalages Raman est donnée en (cm^{-1}) par la relation suivante :

$$\bar{\omega} = \frac{1}{\lambda_{\text{incident}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{diffusé}}} \quad \text{II-13}$$

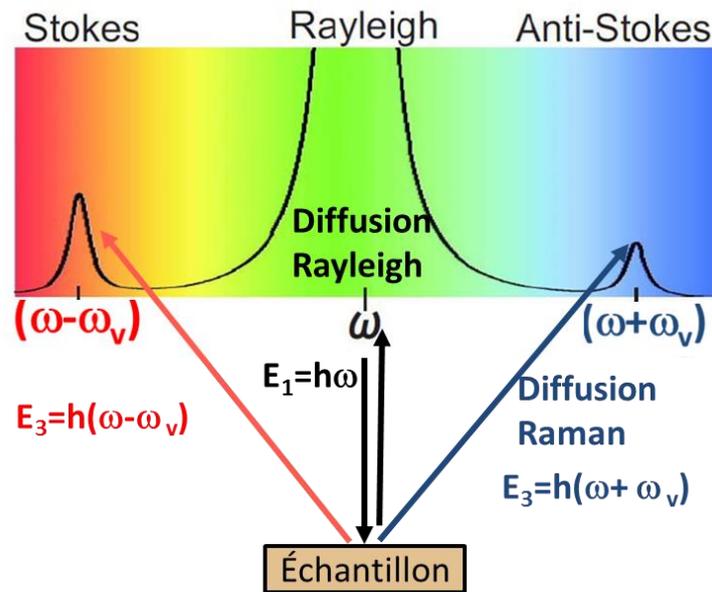


Figure II-10 Schéma de différentes configurations de la diffusion de la lumière avec une fréquence ω , diffusion Rayleigh et Raman, adapté de [105].

2.3.2 Spectroscopie Raman du graphène

La spectroscopie Raman est la technique la plus utilisée pour la caractérisation des propriétés structurales et électroniques des matériaux de carbone, spécialement ceux ayant des liaisons sp^2 comme le graphène [106].

a. Dispersion phononique du graphène

La dispersion des phonons dans les systèmes à base de graphène monocouche ou multicouches a été l'objet d'études théoriques notamment *ab-initio* [107] et de mesures expérimentales utilisant la technique de diffusion inélastique des rayons X (IXS) [108]. Les modes de vibrations sont déterminés aisément en utilisant l'approximation harmonique, dans laquelle les forces agissant sur chaque atome, lorsque les plus proches voisins sont déplacés de leurs positions d'équilibre, sont proportionnelles aux déplacements de ces derniers. Rappelons toutefois que cette approximation n'est justifiée que pour des oscillations de faibles amplitudes par rapport à la distance interatomique. Les phonons sont les constituants élémentaires des vibrations d'une molécule, leurs natures déterminent l'essentiel des propriétés thermiques et mécaniques dans le cristal.

Le graphène comporte deux atomes par maille primitive et il possède six branches de phonons : 3 branches acoustiques (A) et 3 branches optiques (O). Ces branches sont réparties en branches transverses et longitudinales selon l'orientation de la vibration, parallèlement ou perpendiculairement à la direction des atomes A et B. En outre, ces modes de vibrations peuvent être répartis suivant le mouvement des deux sous réseaux. Pour toute vibration atomique perpendiculaire au plan du graphène, la vibration est considérée hors du plan et notée (o), alors que les vibrations dans le plan du graphène sont notées (i). Ainsi, les courbes de dispersion sont réparties selon le type et l'orientation de la branche en "oLO, oTO, oTA, iT0,

iLA et iTA''. Comme indiqué sur la Figure II-11, trois modes optiques de centre de zone sont permis, où les phonons LO et iTO sont dégénérés avec une énergie valant 1580 cm^{-1} . Un autre mode oTO apparaît avec une énergie égale à 850 cm^{-1} .

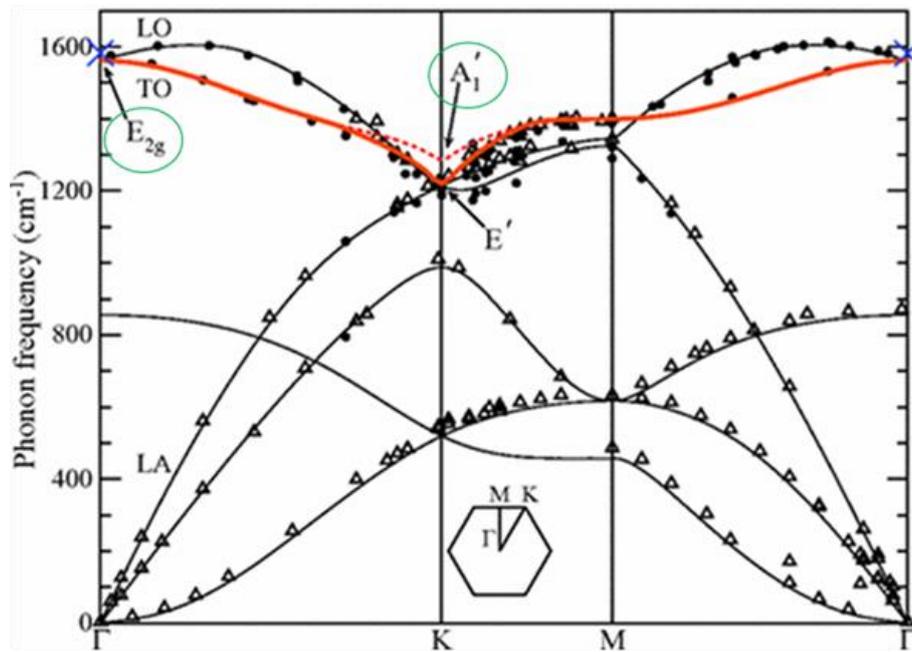


Figure II-11 Bande de dispersion phononique calculée par [107] pour les branches LO, iTO, oTO, LA, iTA. Les triangles représentent des mesures expérimentales effectuées par [108].

b. Les pics Caractéristiques

Le graphène est caractérisé par plusieurs modes Raman : D, G, 2D. Ces modes changent de fréquence en fonction du nombre de couches de graphène, du dopage, aussi des contraintes mécanique donc du substrat sur lequel le graphène est transféré. On distingue les modes de premier ordre (G) et de second ordre (D, D', 2D, D+ D' et (D+G), Figure II-12.

Les contributions les plus importantes dans le spectre Raman du graphène sont caractérisées par la présence de trois pics, D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) et 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Nous nous contenterons de décrire ces trois pics, et renvoyons le lecteur vers des références plus détaillées [109,110].

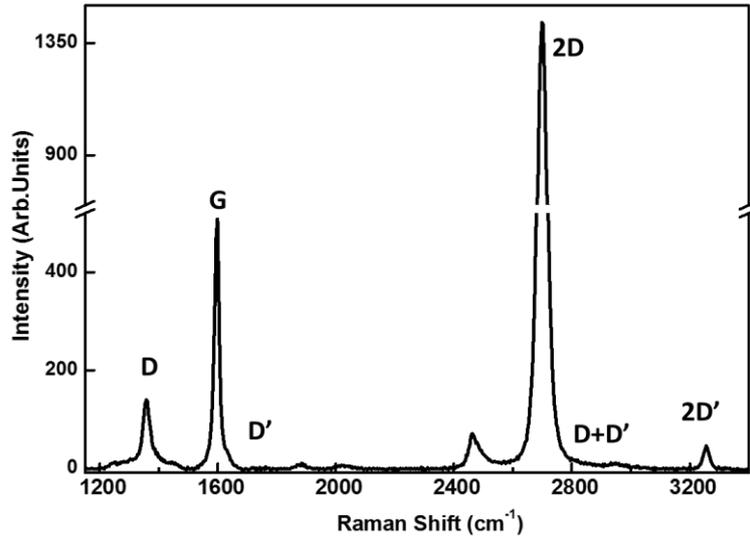


Figure II-12 Spectre Raman d'une bicouche de graphène CVD.

- Pic D

Le pic D est visible à la fréquence 1350 cm^{-1} . Il est le résultat de deux processus de diffusion de natures différentes. En effet, l'électron subit une dispersion inélastique avec un phonon ou un défaut de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie E_{phonon} qui le transfère du cône de Dirac \mathbf{K} vers \mathbf{K}' de vecteur d'onde $(\mathbf{K}+\mathbf{q})$. L'électron est dispersé (rediffusé) vers l'état \mathbf{K} et émet un photon d'énergie égale à la différence entre l'énergie du laser et l'énergie du phonon (TO) en se recombinant avec un trou de ce même état \mathbf{K} [109], Figure II-13-a.

- Pic G

Le pic de fréquence proche de 1580 cm^{-1} noté G est associé à un processus Raman de premier ordre provenant de deux différents types d'étirement (longitudinal et transversal) de la liaison sp^2 (C-C) dans le plan du graphène. La structure de bande phononique montre bien l'existence de ces deux modes qui sont deux fois dégénéré (TO et LO) au centre de zone de Brillouin. Il est aussi noté E_{2g} en référence à ses symétries selon la théorie des groupes. L'électron excité diffuse de manière inélastique en restant dans la même bande électronique du cône de Dirac en émettant ainsi un phonon d'énergie (1580 cm^{-1}) dans le réseau cristallin. Puis cet électron se recombine de manière radiative en émettant un photon d'énergie égale à $(E_{\text{laser}} - E_{\text{PhononTO/LO}})$, Figure II-13-b.

- Pic 2D

La bande 2D apparaît autour de 2700 cm^{-1} . Contrairement au pic D les deux processus de diffusion sont inélastiques associant deux phonons TO du cristal. Ce processus de double résonance est un processus inter-vallées. L'électron excité subit une dispersion inélastique avec un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie ($E_{\text{phonon}}=1350 \text{ cm}^{-1}$) qui le transfère du cône de Dirac \mathbf{K} vers \mathbf{K}' . L'électron effectue le processus inverse et revient à la bande proche du point \mathbf{K} en émettant un deuxième phonon de même énergie ($E_{\text{phonon}}=1350 \text{ cm}^{-1}$). L'électron se recombine en émettant un photon d'énergie égale à $(E_{\text{laser}} - 2E_{\text{PhononTO/LO}})$. La notation 2D est

due à sa fréquence de vibration qui est le double de la fréquence de la bande D, Figure II-13-c.

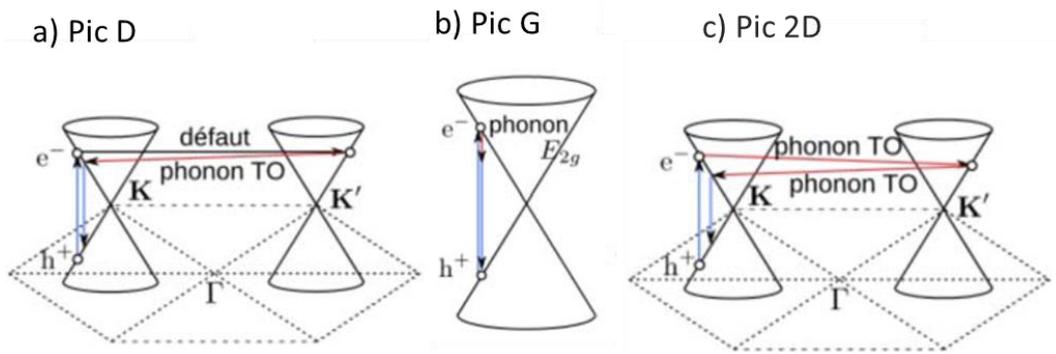


Figure II-13 Processus Raman pour les pic D, G et 2D [109,111].

Plusieurs informations peuvent être déduites du spectre Raman du graphène, l'intensité des pics ainsi que leurs fréquences et décalages relatifs nous renseignent sur la présence de défauts, du niveau de Fermi ainsi du nombre de couches et leurs orientations.

c. L'effet du désordre

Le pic D est la signature du désordre dans une couche de graphène. L'intensité relative du pic D par rapport au pic G s'accroît avec le nombre de défauts structuraux dans le graphène. La Figure II-14 montre le ratio des intensités I_D/I_G en fonction la distance séparant deux défauts. Une faible intensité du pic D dans le cas d'une monocouche est synonyme de bonne qualité cristalline.

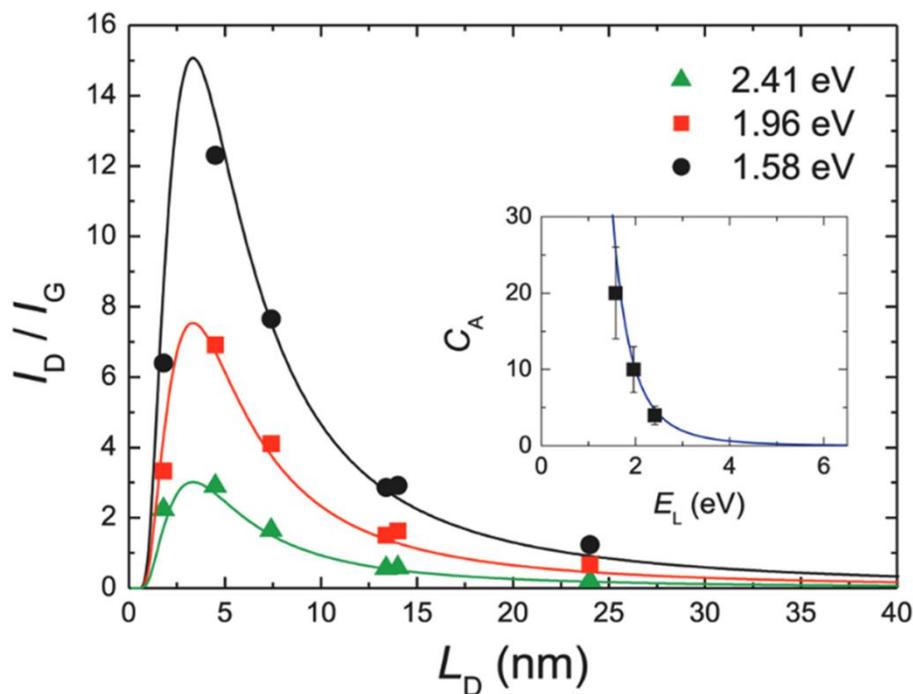


Figure II-14 Variation de l'intensité I_D/I_G en fonction la distance entre les défauts, pour différentes énergies d'excitation Raman [112].

d. L'effet du dopage

Afin d'évaluer l'influence du dopage (variation du niveau de Fermi) sur le spectre Raman du graphène, Das *et al.* [113] ont mesuré les spectres Raman d'un canal de transistor de graphène avec une grille face arrière en modulant la densité de charge. La Figure II-15-a présente la modification des pics G et 2D en fonction de la densité de charge n_s . (On rappelle que n_s est proportionnelle à la tension de grille).

Ces décalages relatifs entre les pics G et 2D peuvent nous indiquer de façon qualitative le sens de la variation du niveau de Fermi, en l'occurrence un dopage p ou n mais aussi permettre d'estimer la variation du niveau de Fermi. À partir de la Figure II-15-b, Pisana *et al.* ont approximé le niveau de dopage de graphène (ΔE_F) en fonction de la position du pic G (ω_G) par une fonction linéaire $\Delta E_F = \alpha \Delta \omega_G$, α étant la pente utilisée dans le modèle [114].

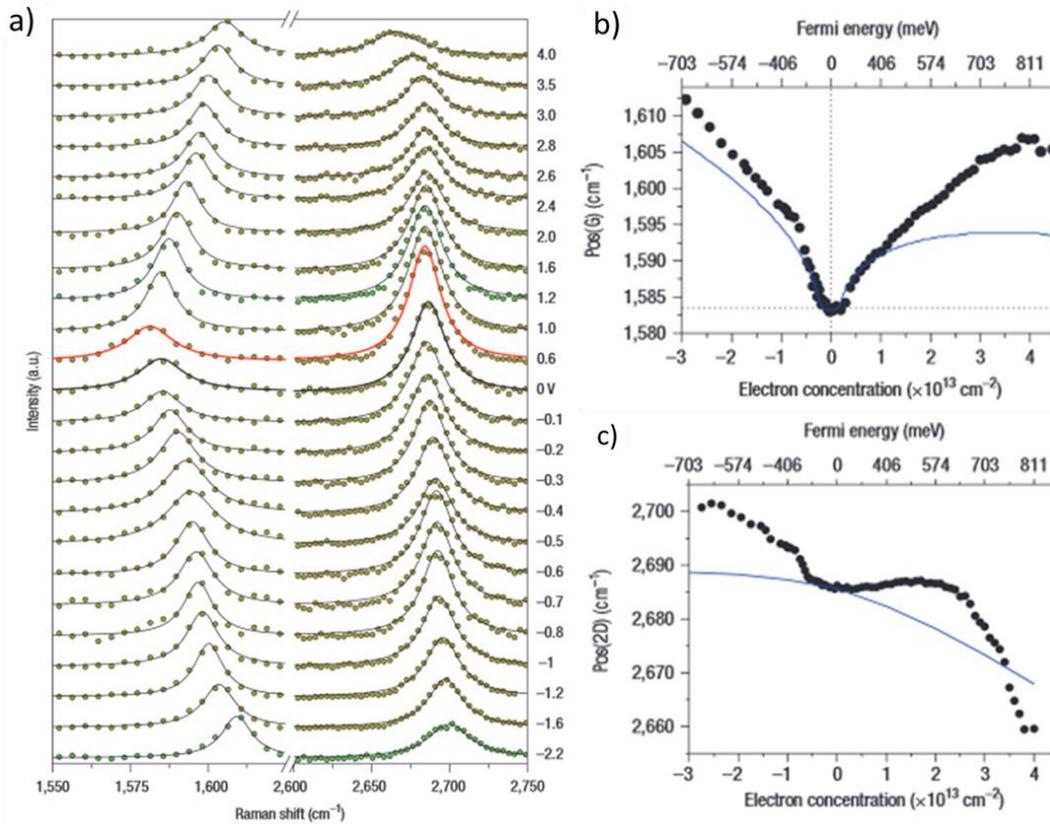


Figure II-15 (a) Modification et décalage des pics G et 2D en fonction la densité de charge, (b) (c) décalage des pics G et 2D en fonction du niveau de Fermi [113].

En plus des décalages des positions des pics G et 2D, le rapport des intensités des I_{2D}/I_G varie en fonction du dopage, la Figure II-16. Ce rapport est maximal pour un niveau de Fermi proche de zéro, en s'éloignant l'intensité diminue voire s'inverse suivant une relation $\sqrt{\frac{I(G)}{I(2D)}} \propto |E_F|^{-1}$ [115].

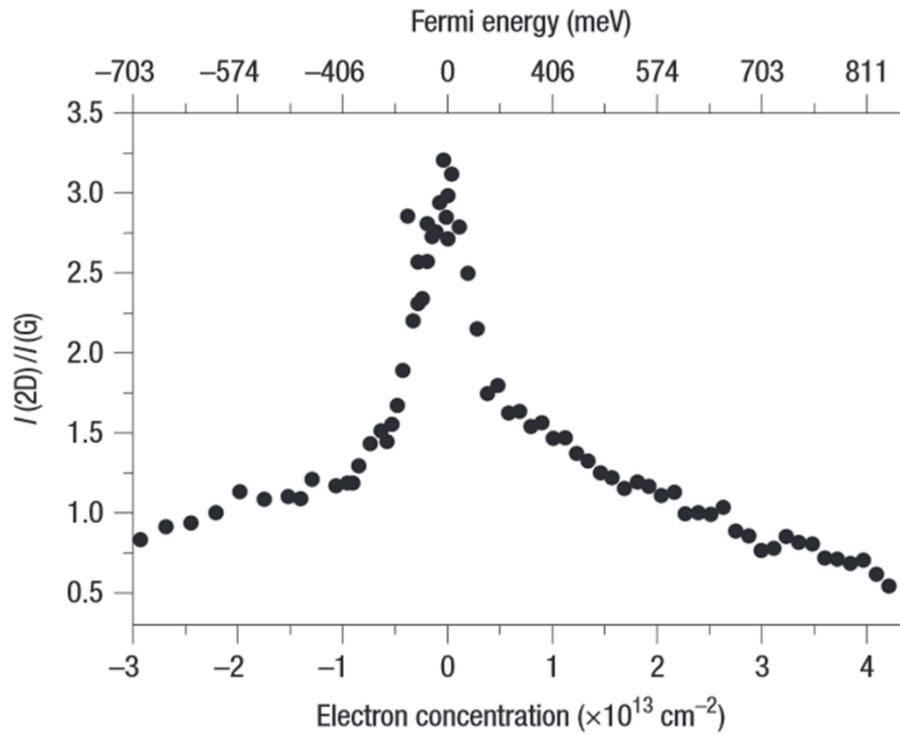


Figure II-16 Variation du ratio des intensités I_{2D}/I_G en fonction du niveau de Fermi [113].

e. L'effet de l'empilement

La structure de bande phononique est affectée par l'empilement d'une deuxième couche de graphène mais aussi par l'angle de rotation entre celles-ci. Ainsi par analogie aux structures de bande électronique pour une bicouche de graphène orientée d'un angle θ , différents types de branches de modes hybrides de phonons apparaissent notamment en raison de la réduction de la taille de zone de Brillouin et des variations dans les directions de haute symétrie. Ces modes peuvent se manifester comme de nouveaux pics actifs secondaires dans le spectre Raman et peuvent donc être utilisés pour la caractérisation et l'identification des bicouches orientées. En effet, certaines fréquences de vibrations de bicouches orientées sont tabulées, ce qui nous permet d'analyser les spectres et d'identifier les mécanismes physiques du système. La Figure II-17 montre des courbes de dispersion phononique de bicouches de graphène orientées d'un angle θ .

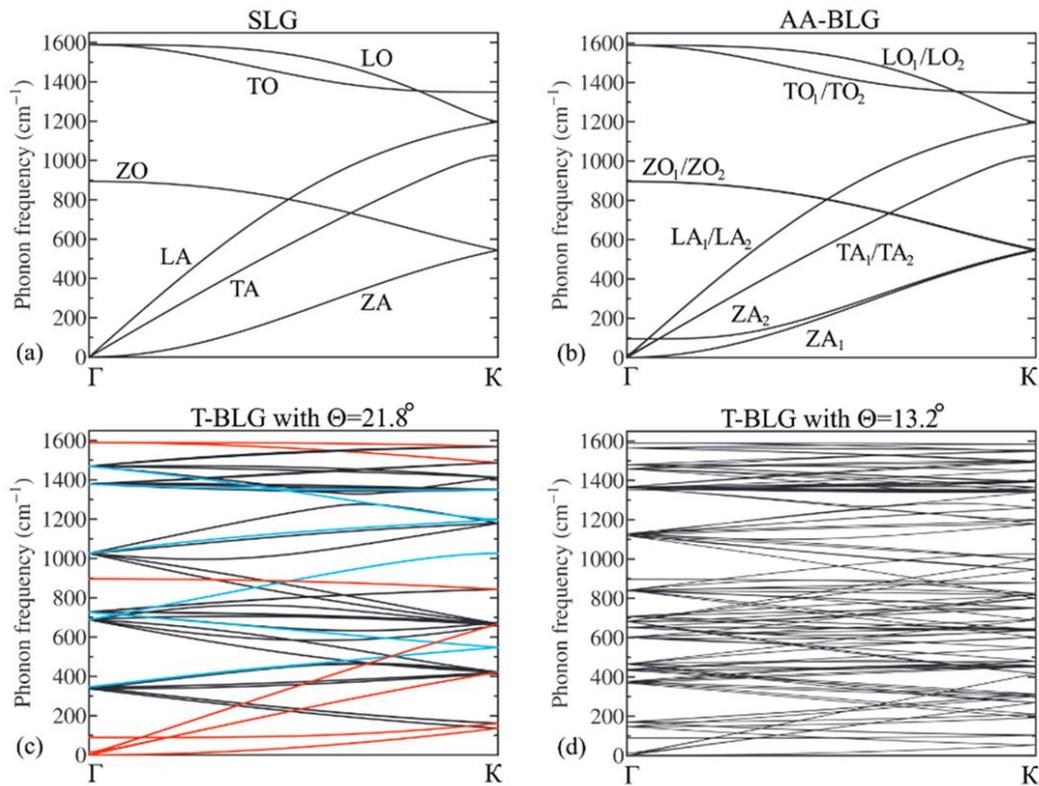


Figure II-17 (a) Structure de bande phononique d'une monocouche de graphène. (b) Bicouche constituée d'un empilement AA. (c)(d) Bicouches orientées d'un angle $\theta=21.8^\circ$ et $\theta=13.2^\circ$ [116]

Dans le cas du graphite HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) ou le graphite pyrolytique hautement orienté, les plans de graphène sont empilés suivant l'orientation ABA ou ABC, le rapport des aires sous les courbes des pics 2D sur G augmente en fonction du nombre de couches de graphène, la Figure II-18 montre la variation des pics G et 2D en fonction du nombre de couches.

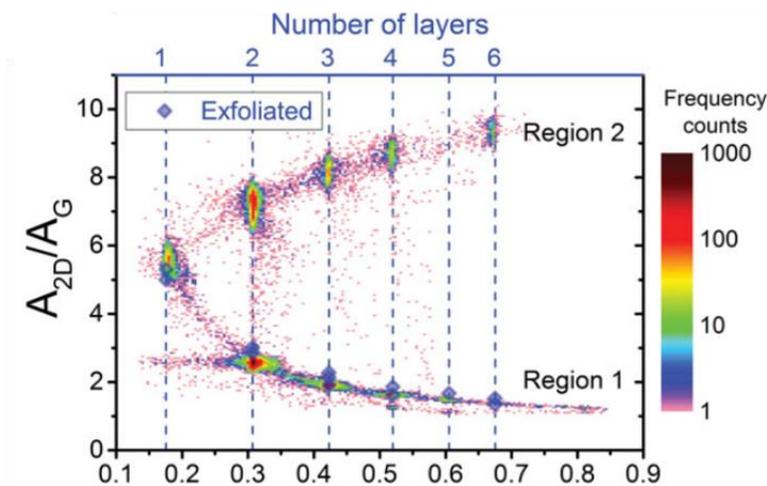


Figure II-18 Variation du ratio des aires des pics Raman 2D/G en fonction du nombre de couches [117].

Contrairement aux bicouches de graphène avec un empilement AA et AB correspondant aux angles 0° et 60° , les tBLG (twisted bilayers graphene) sont constituées de deux monocouches

orientées d'un angle quelconque θ . Dans le cas d'une bicouche de graphène transférée sur couche de dioxyde de silicium et pour une acquisition des spectres Raman utilisant un spectromètre, les spectres Raman des t-bicouches dépendent principalement des angles, ainsi on peut voir l'amplification du pic G ou 2D. Ces indications nous permettent de classer les caractéristiques Raman des t-BLG en deux catégories :

- $I_G / I_{2D} < 1$ et correspondent aux t-bicouches avec un angle ($\theta > \theta_c$)
- $I_G / I_{2D} > 1$ et correspondent aux t-bicouches avec un angle ($\theta < \theta_c$)

θ_c étant l'angle θ de résonance Raman qui est liée à l'énergie d'excitation par l'équation (II-14) [118].

$$\theta_c = \frac{3aE_{laser}}{\hbar v_f 4\pi} \quad \text{II-14}$$

où a est le paramètre de maille du graphène ($a = 2,46 \text{ \AA}$), \hbar est la constante de Planck réduite, v_F la vitesse de Fermi dans le graphène monocouche (10^6 m/s).

En conséquence, le graphène selon sa configuration présente des signatures très spécifiques en spectroscopie Raman, c'est donc une méthode très efficace pour l'identifier et le caractériser [14] notamment lorsqu'il est transféré sur d'autres substrats.

2.3.3 Appareillage utilisé

Le microscope Raman utilisé pendant ce travail de thèse est un microscope confocal fibré alpha 300 de la marque Witec représenté sur la Figure II-19 . Il utilise un laser de longueur d'onde égale à 532 nm avec une puissance d'entrée ajustable allant jusqu'à 20mW. Le faisceau laser est focalisé à l'aide d'un objectif de microscope d'ouverture numérique (NA) pouvant varier de NA=0.4 à 0.9 pour des grossissements de 20x et 100x. La lumière diffusée recueillie à l'aide du même objectif et rétrodiffusée vers un monochromateur équipé d'un réseau de diffraction ayant une densité de 600 ou 1800 lignes par millimètre avec une résolution spectrale pour le décalage Raman respectivement de 4 cm^{-1} et de 1 cm^{-1} . Le signal est collecté via une caméra Andor CDD DV401A puis traité avec le logiciel Witec project. Pour effectuer les mesures de cartographie, le système est équipé d'une platine piézoélectrique qui permet des déplacements de pas nanométriques. Malgré l'existence de cette platine piézoélectrique la résolution spatiale Raman est limitée par la diffraction de la lumière rétrodiffusée et NA. À titre d'exemple pour la longueur d'onde d'excitation à 532 nm et pour les NA précédemment cités la résolution spatiale est dans la gamme 360nm à 1 μm .

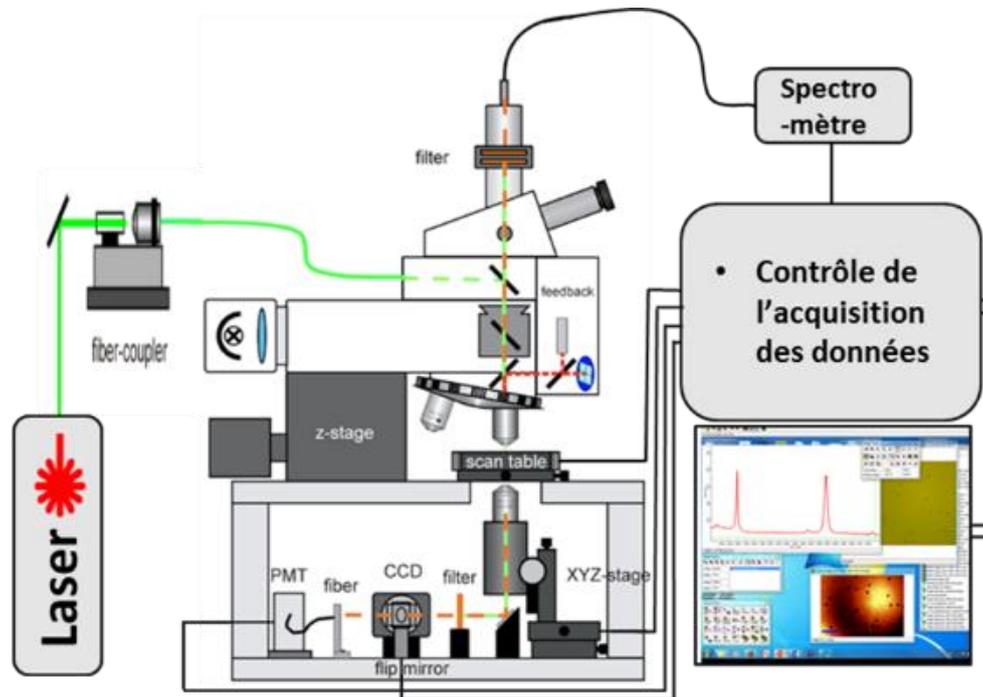


Figure II-19 Schéma du système Raman Alpha 300AR [103], GeePs.

Le système d'imagerie confocal couplé à un microscope Raman et AFM nous permet de faire des cartographies Raman et AFM sur les mêmes zones, ce qui facilite l'interprétation des résultats. La Figure II-20 est un exemple de cartographie AFM d'une couche discontinue de graphène, en effet les images AFM nous renseignent sur les résidus de PMMA invisible au microscope optique.

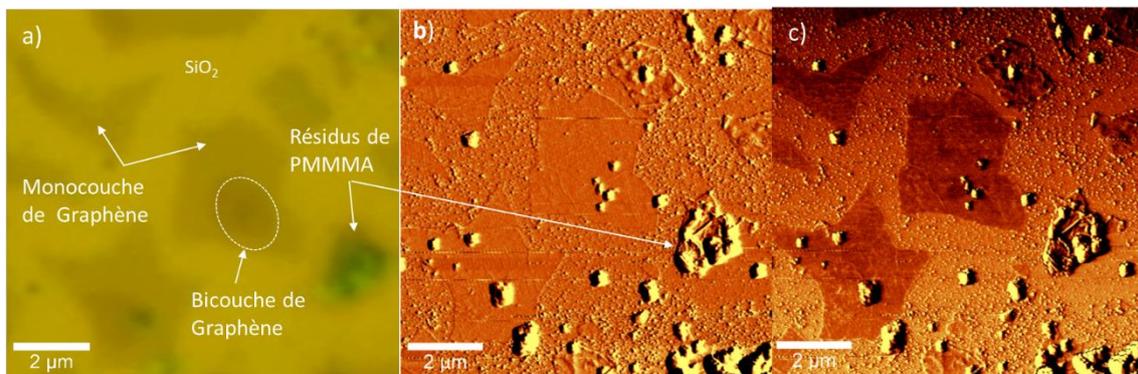


Figure II-20 (a) Image optique d'une couche discontinue de graphène sur SiO_2 . (b) Topographie AFM (c) Cartographie AFM de phase (mode AC).

La Figure II-21 représente des cartographies Raman de l'intensité des différents pics caractéristiques du graphène, D, G et 2D.

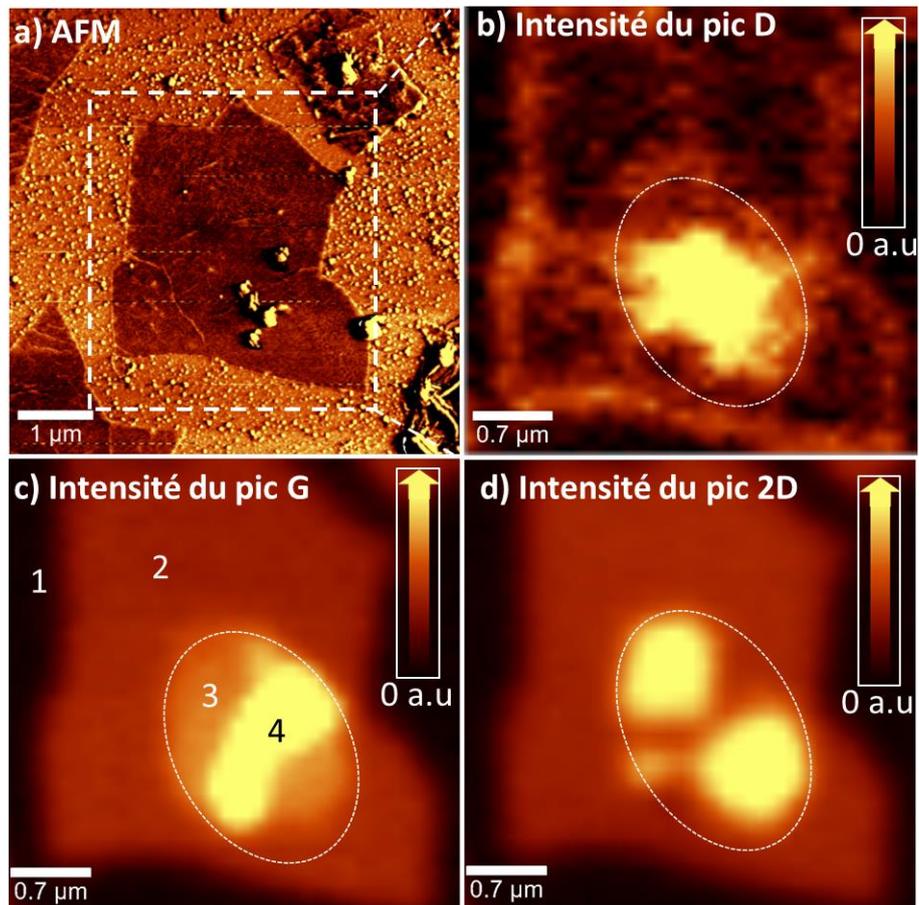


Figure II-21 (a) Cartographie AFM phase du graphène sur SiO_2 . (b)(c)(d) Cartographies de l'intensité des pics Raman D, G et 2D du graphène de la même zone.

À partir des spectres moyens de chaque zone on peut identifier la zone 1 comme SiO_2 , la zone 2 comme une monocouche de graphène et la zone 3 et 4 comme des bicouches avec un angle θ différent entre les deux couches.

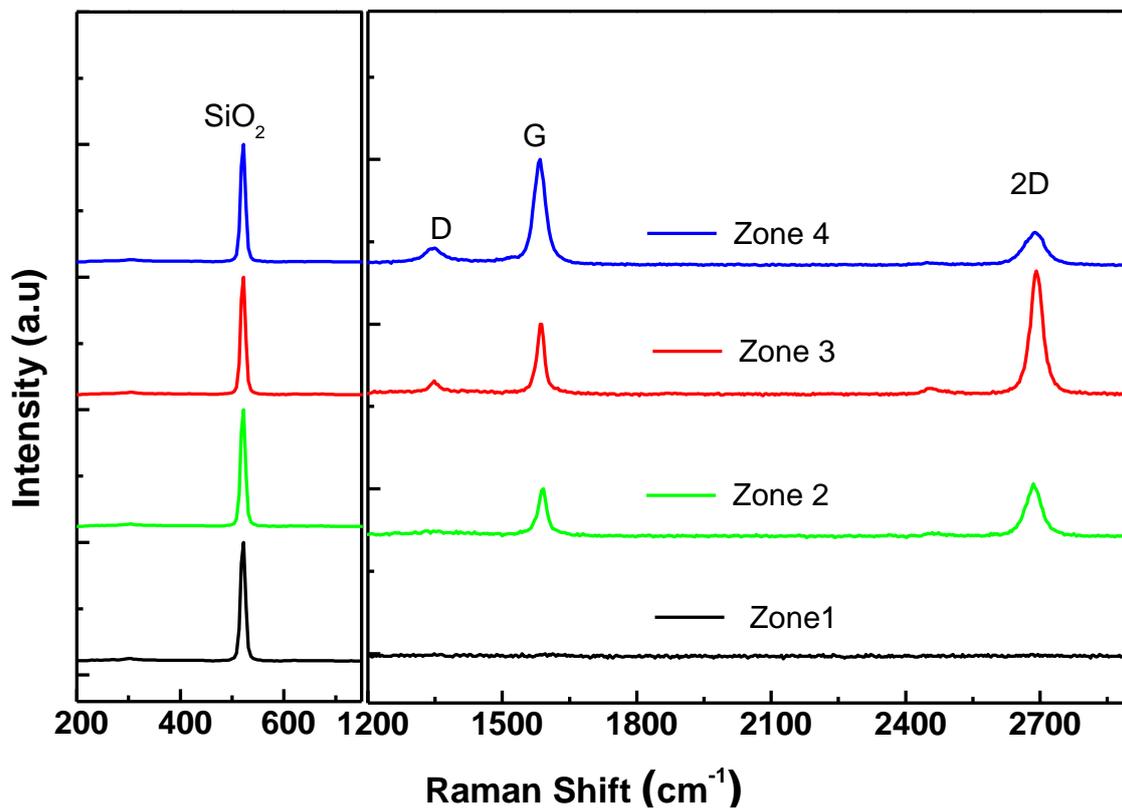


Figure II-22 Spectres moyens des zones cartographiées de la Figure II-21.

2.4 Spectroscopie photo électronique

La spectroscopie de photoélectrons ou « Photo-Electronic Spectroscopy » (PES) est l'une des techniques de caractérisation les plus utilisées pour la détermination de la composition chimique des surfaces. Elle se base le principe de la photo ionisation obtenue en irradiant le matériau avec un rayonnement d'énergie $E=h\nu$ et en mesurant l'énergie cinétique des électrons éjectés « Figure II-23 ». L'énergie des électrons peut s'exprimer comme :

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \phi_{sp}$$

Où

- E_l est l'énergie de liaison de l'électron référencée par rapport au niveau de Fermi
- $h\nu$ est l'énergie du photon incident
- E_{cin} est l'énergie cinétique de l'électron
- ϕ_{sp} est le travail de sortie du spectromètre.

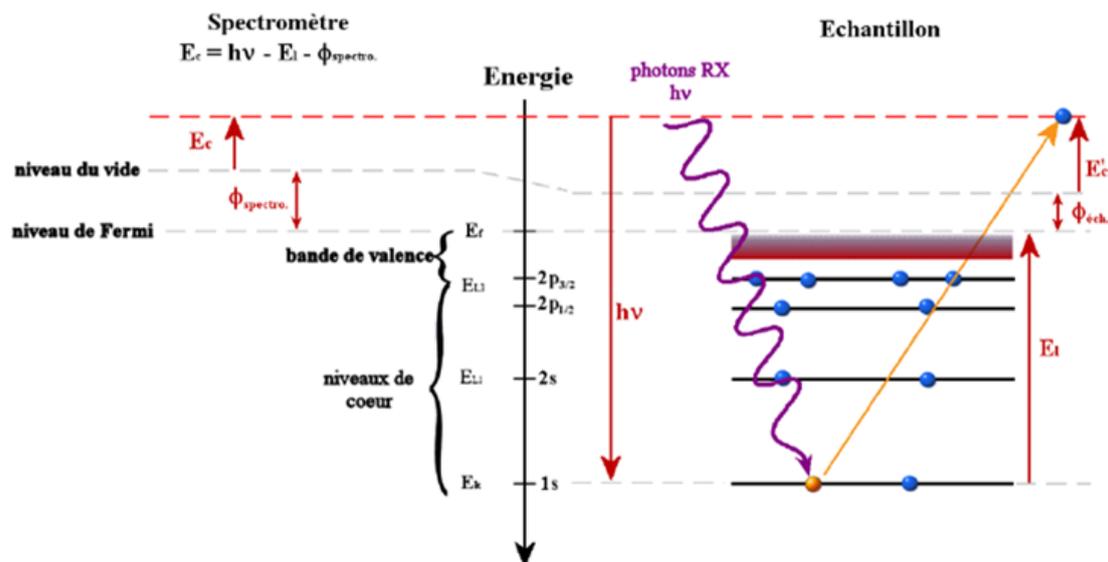


Figure II-23 Principe de la photoémission à l'origine de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS): Schéma des niveaux d'énergie dans l'échantillon et dans le spectromètre, d'après [119].

Le choix de l'énergie incidente nous spécifie les niveaux d'énergies qui seront sondés ainsi que la profondeur de pénétration des photons. Les deux rayonnements qui sont utilisés sont respectivement, le rayonnement X qui est adapté à l'excitation des électrons de cœur des atomes et le rayonnement ultra-violet qui est adapté à l'excitation des électrons de la bande de valence.

Suite à la photo ionisation le système final ionisé retrouve son état fondamental par différentes voies : l'électron d'une orbitale extérieure comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus périphérique lequel est éjecté à son tour de l'ion formé. On parle de l'effet Auger. L'autre possibilité est sa désexcitation par émission d'un rayonnement X.

2.4.1 Appareillage utilisé

L'appareil de spectroscopies électroniques utilisé est un Versaprobe Phi5000 de Physical Electronics, Figure II-24. Les analyses sont faites sous ultravide (10^{-10} mbar) obtenu par pompage ionique et par sublimation de titane.



Figure II-24 Plateforme de spectroscopies électroniques XPS/Auger/UPS « Phi 5000 Versaprobe », GeePs.

a. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les spectres XPS ont été mesurés à l'aide d'une micro-sonde X monochromatique correspondant à la raie K_{α} de l'aluminium d'énergie 1486.6 eV. Le diamètre du faisceau X incident est variable, entre 10 et 200 μm , correspondant respectivement à une puissance comprise entre 1 et 50 W. Une telle puissance est obtenue en appliquant une tension de 15 kV. L'analyseur d'électrons est de forme hémisphérique et dispose de 16 électro-multiplicateurs. Par défaut, l'angle d'émission des électrons détectés par l'analyseur est de 45° par rapport à la normale au plan de l'échantillon, Figure II-25. Les spectres globaux, représentant l'intégralité de la fenêtre énergétique accessible ont été obtenus en utilisant une fenêtre énergétique de 187,85 eV, un pas de 0,4 eV et un temps/pas de 20 ms. Ces spectres sont constitués des pics des photoélectrons de cœur et de valence ainsi que des groupes de transitions Auger issus des processus de désexcitation atomique. Les spectres détaillés réalisés autour des pics caractéristiques de chaque élément détecté, ont été obtenus en utilisant une fenêtre énergétique de 23,5 eV, un pas de 0,1 eV et un temps/pas de 50 ms. Un double système de neutralisation de charge est utilisé afin de compenser les effets de charge observés sur les matériaux isolants, qui peuvent augmenter les énergies de liaison et éventuellement la largeur des pics. Ce dernier comporte un faisceau d'électrons ainsi qu'un faisceau d'ions Ar d'énergie respectivement égale à 1 eV et 6 eV.

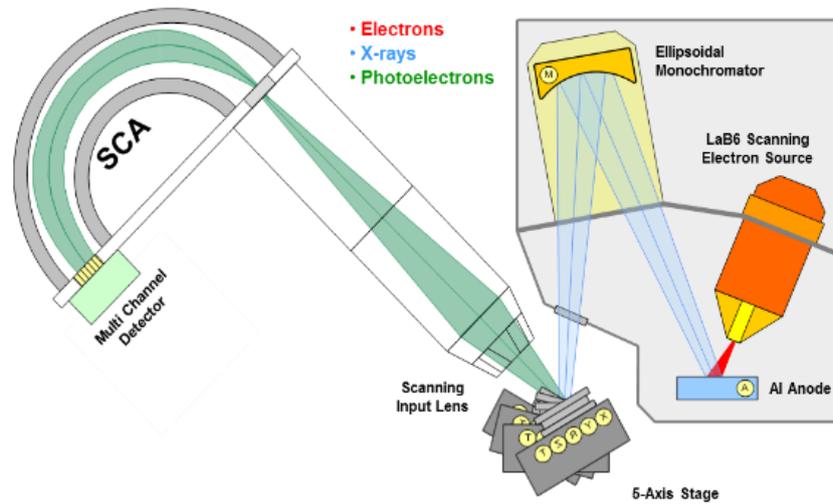


Figure II-25 Principe de fonctionnement de la spectroscopie de photoélectrons X

b. Spectroscopie de photoélectrons X à résolution angulaire (AR-XPS)

Le photoélectron émis traverse une partie du solide juste avant d'être libéré dans le vide. Les électrons analysés ont traversé au maximum une distance égale à 3λ avec λ désignant le libre parcours moyen des photoélectrons, qui se définit comme la distance moyenne parcourue par un électron émis sans perte d'énergie dans une matrice donnée [120]. La technique ARXPS est basée sur la détection de photoélectrons induits par un faisceau de rayons X à des angles variables. Elle permet d'accéder notamment à des données quantitatives comme la composition et l'épaisseur des premières couches atomiques de surface. L'épaisseur analysée dépend de l'angle d'émission θ , angle défini par la surface de l'échantillon et le spectromètre, selon l'équation suivante :

$$d = \lambda \sin(\theta) \quad \text{II-15}$$

où

- d est l'épaisseur de la couche analysée
- θ l'angle d'émission des électrons par rapport au plan de l'échantillon

L'épaisseur analysée est maximale pour $\theta=90^\circ$, la diminution de l'angle d'émission conduit à la diminution de l'épaisseur et donc augmente la sensibilité à la surface, Figure II-26.

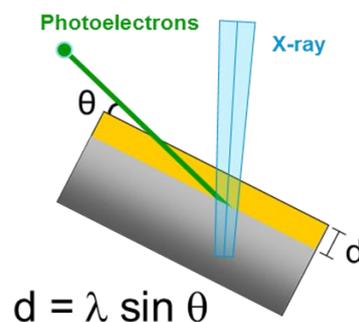


Figure II-26 Variation du plan d'inclinaison de l'échantillon par rapport au détecteur.

c. Spectroscopie de photoélectrons ultra-violet (UPS)

Les spectres UPS sont obtenus à l'aide d'une onde monochromatique UV correspondant à la raie He I de l'hélium. Cette dernière présente une énergie égale à 21.2 eV. Le diamètre du faisceau UV utilisé est de 5 mm. Les spectres ont été obtenus en utilisant une fenêtre énergétique de 1.175 eV, un pas de 0,01 eV et un temps/pas de 20 ms. Ces spectres sont constitués des pics associés aux électrons de valence autour du niveau de Fermi. L'échantillon est polarisé négativement à -9 V afin de permettre d'extraire les électrons qui ont une énergie cinétique inférieure au travail de sortie du spectromètre. La position du niveau de Fermi de l'échantillon à étudier est alignée sur le niveau de Fermi d'un échantillon d'or préalablement décapé par abrasion ionique et connecté électriquement à ce dernier.

$$WF = h\nu - E_{\text{cut-off}} - E_F \quad \text{II-16}$$

où

- WF est le travail de sortie
- $h\nu$ est l'énergie de la source
- $E_{\text{cut-off}}$ est l'énergie correspondant à la limite d'émission des électrons secondaires
- E_F est le niveau de Fermi de l'échantillon d'or

La méthode utilisée pour déterminer la position de l'énergie $E_{\text{cut-off}}$ et l'énergie E_F est la suivante : l'énergie de cut-off correspond à l'énergie du point d'intersection de l'extrapolation linéaire du bruit de fond de la partie haute de l'énergie de liaison du spectre avec la tangente du début de spectre [121], Figure II-27-a. L'énergie de Fermi de l'échantillon correspond au point à mi-hauteur de la partie la plus faible [122], Figure II-27-b.

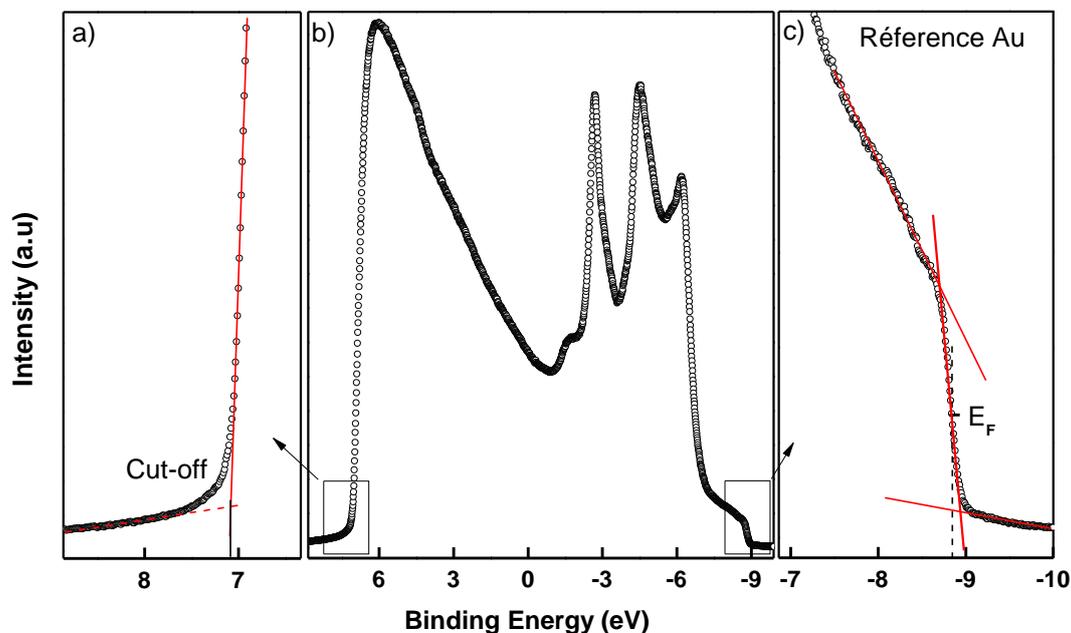


Figure II-27 Spectre UPS d'un échantillon d'or.

d. Acquisition et traitement des données

Le système d'acquisition des données enregistre le nombre de photoélectrons détectés en fonction de leur énergie cinétique. Le traitement de ces données est assuré par le logiciel Multipak développé par Ulvac-Phi. L'analyse quantitative XPS se fait par calcul de l'aire des pics, après la soustraction préalable du fond continu selon la méthode de Shirley qui est pondérée par un coefficient de sensibilité caractéristique de l'orbitale atomique. Ce dernier est défini à partir des valeurs des sections efficaces d'ionisation établies par Wagner et Scofield [123]. On obtient ainsi des quantités relatives, par comparaison avec d'autres éléments observés lors de la même analyse. L'analyse moléculaire d'un pic large se fait par recombinaison à l'aide de composantes, à base de fonctions symétriques de type Gaussienne/Lorentzienne, représentatives des liaisons possibles et cohérentes avec les autres éléments détectés.

2.5 Caractérisations électriques

Afin de discuter les propriétés de transport (conductivité électrique, mobilité électronique et densité de charges) du graphène, nous avons effectué des mesures de magnéto-transport ainsi que des mesures électriques de type I-V, C-V. Dans ce paragraphe, nous présentons les bancs et les techniques de mesure utilisés.

2.5.1 Mesures de transport par effet Hall

Nous utilisons le modèle de Drude pour déterminer les principales grandeurs électroniques qui caractérisent nos échantillons, à savoir la densité de porteurs de charges et la mobilité électronique. On définit la conductivité de Drude σ_0 à champ nul comme $\sigma_0 = \mu n_s e$ avec μ et n_s désignant respectivement la mobilité et la densité des porteurs de charges.

Dans le régime de l'effet Hall classique, la densité n_s s'exprime à partir de la résistance de Hall à faible champ magnétique comme :

$$n_s = \frac{1}{e R_{Hall}} \quad \text{II-17}$$

Où R_{Hall} est la pente de la résistance transversale linéaire à faible champ :

$$R_{Hall} = \frac{\Delta V_{XY}}{I \Delta B} \quad \text{II-18}$$

La mobilité μ des porteurs de charges est ensuite déduite à partir de la relation suivante :

$$\mu_s = \frac{\sigma_0}{n_s e} \quad \text{II-19}$$

$$\sigma_0 = \frac{\Delta V_{XX}}{I} \quad \text{II-20}$$

Le schéma de mesure utilisé est représenté dans la Figure II-28-a. Les mesures de magnéto-transport ont été effectuées à la fois à température ambiante et en fonction de la température dans un cryostat à hélium liquide. Le champ magnétique est généré par un électro-aimant constitué de deux bobines en série. Les deux bobines sont alimentées par un courant continu

réglable pouvant aller jusqu'à 10 A. Le champ magnétique est mesuré et étalonné par un gaussmètre placé à proximité de l'échantillon. Ce dernier est placé entre les deux bobines, Figure II-28-b.

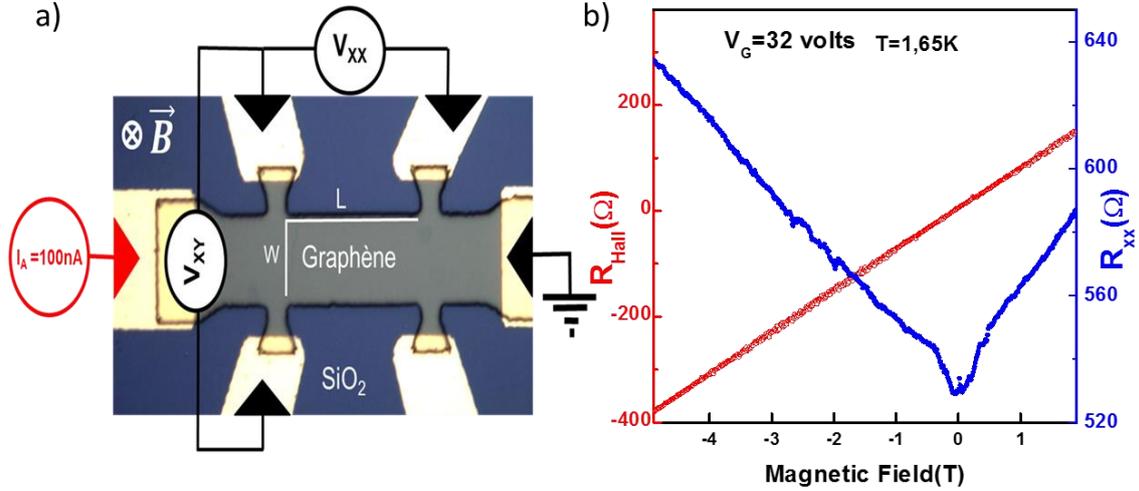


Figure II-28 (a) Image optique d'une barre de Hall et principe de mesures. Les tensions longitudinales (V_{XX}) et transversales (V_{XY}) sont mesurées pour un courant constant, (l'intensité de courant utilisée est $I=100$ nA) en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement au graphène. (b) Variation de la résistance Hall (rouge) et résistance longitudinale (bleu) en fonction du champ magnétique B appliqué.

2.5.2 Mesures à effet de champ

Nous considérons un échantillon de graphène sur une couche de SiO₂ obtenue sur un substrat de silicium de type p fortement dopé servant d'électrode de grille. Lorsque l'on applique une tension entre le substrat et le graphène, on crée un effet capacitif électrostatique on déplace le niveau de Fermi. En appliquant le théorème de Gauss, on peut montrer que la densité de porteurs est directement proportionnelle à la tension V_G appliquée entre le substrat et le graphène de sorte que :

La tension de grille et la densité de charge n_s sont reliées par :

$$V_{GS} - V_{Dirac} = \frac{E_F - E_{Dirac}}{e} + \frac{en_s}{C_{OX}} \quad \text{II-21}$$

$$|E_F - E_{Dirac}| = \frac{\hbar v_F}{e} \sqrt{\pi n_s} \quad \text{II-22}$$

$$V_{GS} = \frac{E_F}{e} + \phi = 1.17 * 10^{-7} \sqrt{n} + 1.4 * 10^{-11} n \quad \text{II-23}$$

Où E_F est le niveau de Fermi, $v_F=10^6$ m/s, $C_{ox}/e = \epsilon_r \epsilon_0 / ed$, $\epsilon_r \epsilon_0 = 3.9 \times 8.85 \times 10^{-12}$ Fm⁻¹ est la constante diélectrique du SiO₂, d est l'épaisseur du SiO₂, Figure II-29.

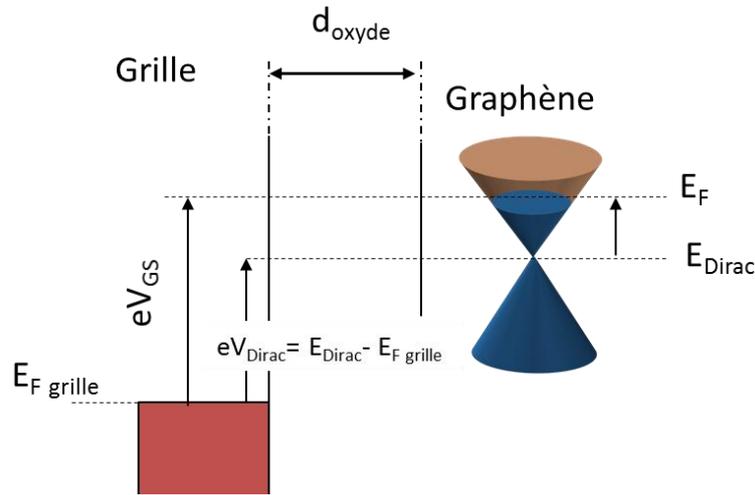


Figure II-29 Diagramme de bande du graphène avec grille d'oxyde.

Pour des valeurs de n comprises entre 10^{11} et 10^{13} cm^{-2} , le premier terme en \sqrt{n} est négligeable devant le second [113].

Pour le reste de cette étude nous négligerons ce terme. La densité de s'écrit :

$$n_s = \left| \frac{C_{OX}}{e} (V_{GS} - V_{Dirac}) \right| \quad \text{II-24}$$

La mobilité des porteurs de charges peut être calculée à partir de la formule de Drude en remplaçant n_s par l'équation II-24. Il suffit d'extraire la pente de la zone linéaire de I_{DS} (V_{GS}) pour des V_{DS} fixés, de part et d'autre de V_{Dirac} pour les trous et les électrons [124] :

$$\mu_s = \frac{\sigma_0}{n_s e} = \frac{1}{R_{\square} n_s e} = \frac{1}{\frac{W}{L} \times \frac{V_{DS}}{I_{DS}} \times \frac{C_{OX} \times \Delta V_{GS}}{d}} = \frac{L \times d}{W \times V_{DS}} \times \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_{GS}} \quad \text{II-25}$$

L et W sont la longueur et la largeur du canal de graphène, V_{DS} est la tension appliquée entre le drain et la source. La Figure II-30 représente un transistor à base de graphène avec une grille face arrière et sa caractéristique $I_{DS}(V_{GS})$.

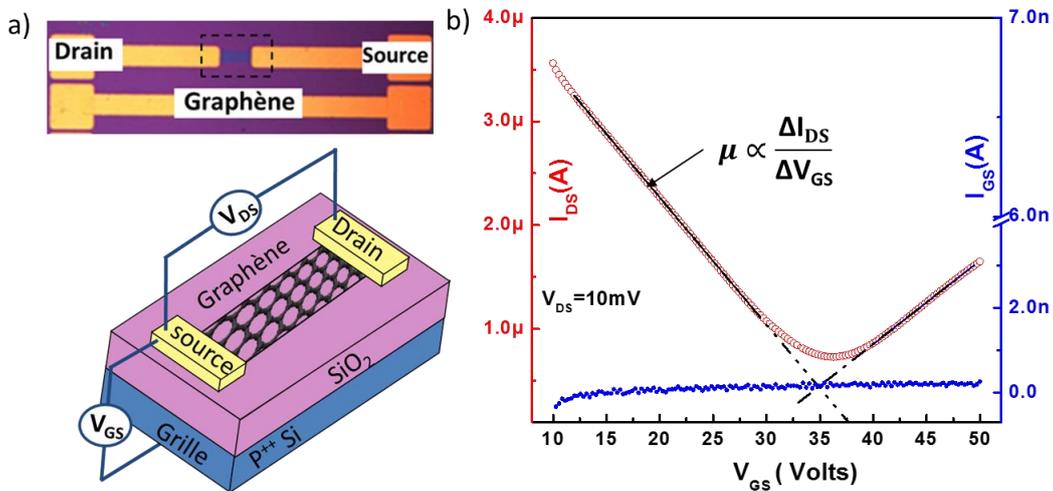


Figure II-30 (a) Transistor avec un canal à base de graphène (b) Caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$

Afin d'obtenir la caractéristique $I_{DS}(V_{GS})$ on utilise deux source-mètres Keithley 2400 et 2450 afin de polariser respectivement la grille et le drain et collecter leurs courants respectifs. L'échantillon est placé dans un cryostat, sous vide et régulé en température. Grâce à un refroidissement à l'azote liquide, la température peut être contrôlée de 80K à 500K. La température est régulée grâce à un flux d'azote constant et à une résistance chauffante comme indiqué sur la Figure II-31.

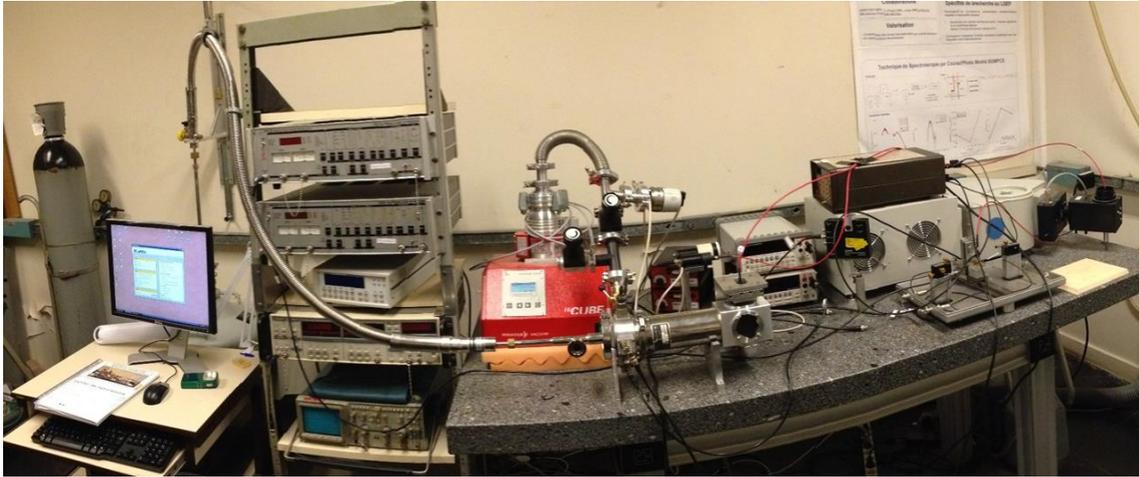


Figure II-31 Banc de mesure courant-tension et capacité-tension sous cryostat. Les mesures peuvent être effectuées sur une plage de température de 80 K à 500°K, GeePs.

Chapitre III Le graphène sur 4H-SiC (0001) : modulation des propriétés électroniques

1 Introduction	66
2 Propriétés structurales du graphène 4H-SiC(0001)	67
2.1 Analyse STEM	67
2.2 Analyse AFM /CPAFM du graphène/SiC(0001)	68
2.3 Étude des états vibrationnels par cartographie Raman	70
2.4 Conclusions	74
3 Dopage in-situ avec l'azote	75
3.1 Processus de dopage	75
3.2 Caractérisation par microscopie Raman	76
3.3 Caractérisation par photoémission du dopage azote	77
3.4 Caractérisation d'un composant FET en graphène tricouche dopé azote	79
3.5 Conclusion	81
4 Dopage ex-situ par acide nitrique (HNO₃)	83
4.1 Procédé du dopage du graphène/4H-SiC(0001)	83
4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman : Effet de la concentration HNO ₃	83
4.3 Caractérisation photo électronique du dopage du graphène par HNO ₃	85
4.4 Calcul ab-initio	89
4.5 Mesure par effet Hall de la mobilité et la densité de charge :	91
4.6 Conclusion	91
5 Dopage ex-situ avec AuCl₃	92
5.1 Procédé du dopage	92
5.2 Caractérisation par microscopie Raman	92
5.3 Caractérisation photo électronique	93
5.4 Conclusion	99
6 Conclusions et perspectives	100

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la modulation des propriétés électroniques du graphène monocouche et tricouche. Nous avons articulé nos travaux suivant trois parties :

- 1) L'étude du graphène tricouche dopé par insertion d'azote lors de la croissance nous a permis de montrer que l'azote inséré ne diffuse pas à l'interface graphène/SiC(0001) et par conséquent ne crée pas de défauts limitant la mobilité des porteurs.

- 2) *l'étude du dopage par acide nitrique (HNO_3) a permis de moduler le travail de sortie (WF) sur une large gamme de type N à un type P. Nous avons mis en évidence un résultat qui tranche avec les études sur graphène CVD qui montraient une variation du WF monotone vers le type P.*
- 3) *Enfin, dans le cas de fonctionnalisation par les ions $AuCl_3$, nous avons investigués la nature du dopage observé sur le graphène tricouche et la possible intercalation des agrégats d'or.*

Dans les trois cas de figure, nous avons mesuré le travail de sortie mais aussi la résistivité ainsi que la mobilité électronique via des structures de test ou des composants FET.

1 Introduction

Le graphène épitaxié est parmi les technologies de synthèse sur grande surface celle qui offre à ce jour les meilleures performances du point de vue des propriétés électroniques (mobilité, taille des domaines). Par conséquent, il présente un intérêt majeur pour les applications opto- et nano-électroniques pour ses propriétés intrinsèques d'une part mais aussi pour la possibilité de croissance sur un substrat SiC compatible avec les procédés de fabrication micro/nanoélectronique. D'un point de vue technologique, il permet des études plus systématiques compte tenu du nombre de composants ou des structures de test réalisables par cm^2 . Sur le plan économique, la grande surface de croissance potentielle revêt un intérêt évident notamment compte tenu du coût du substrat de SiC(0001).

Cette technologie offre des opportunités qui permettent d'envisager l'intégration du graphène pour un large spectre d'applications telles que celles mentionnées dans la section 1.2. Néanmoins, et ce quelle que soit l'application envisagée, la viabilité repose sur la possibilité de moduler les propriétés optoélectroniques du matériau, rendant de ce fait le dopage indispensable.

Les dopants peuvent être introduits selon différents mécanismes comme par exemple la fonctionnalisation chimique qui consiste à interfacier un composé chimique avec le graphène. Le dopage intrinsèque est inhérent au processus de croissance notamment aux terminaisons du substrat SiC en ce qui concerne le graphène alors que le dopage électrostatique repose quant à lui sur l'application d'un champ électrique qui met en évidence le caractère ambipolaire du matériau.

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés au dopage *in-situ* et *ex-situ* en incorporant de l'azote lors de la croissance et via une fonctionnalisation chimique respectivement (acide nitrique et chlorure aurique). L'azote représente en effet un élément intéressant compte tenu de sa présence dans plusieurs processus de fabrication de divers composants. Il représente un candidat idéal de par son caractère donneur (un électron de valence de plus que le carbone). Parmi les propriétés les plus recherchées, le travail de sortie (WF) revêt une importance particulière et notamment dans les applications que nous envisageons : cellules solaires, canal ou de grilles de composants FET. Cette propriété gouverne l'alignement des bandes électroniques afin de faciliter le transport des électrons ou des trous. Les performances des composants envisagés reposent en partie sur une modulation du WF.

2 Propriétés structurales du graphène 4H-SiC(0001)

L'ensemble des échantillons ont été fabriqués selon le même processus de croissance par l'équipe du Dr. A. Ouerghi au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN/CNRS). Nous avons étudié l'effet de l'azote introduit lors du processus de croissance du graphène 4H-SiC(0001), Figure III-1. Le substrat de SiC est décomposé en surface à l'aide d'un chauffage thermique. Ce dernier permet d'atteindre des températures allant de 1200 à 1400°C. Les atomes de silicium se subliment et seul subsiste en surface la reconstruction d'un réseau de graphène.

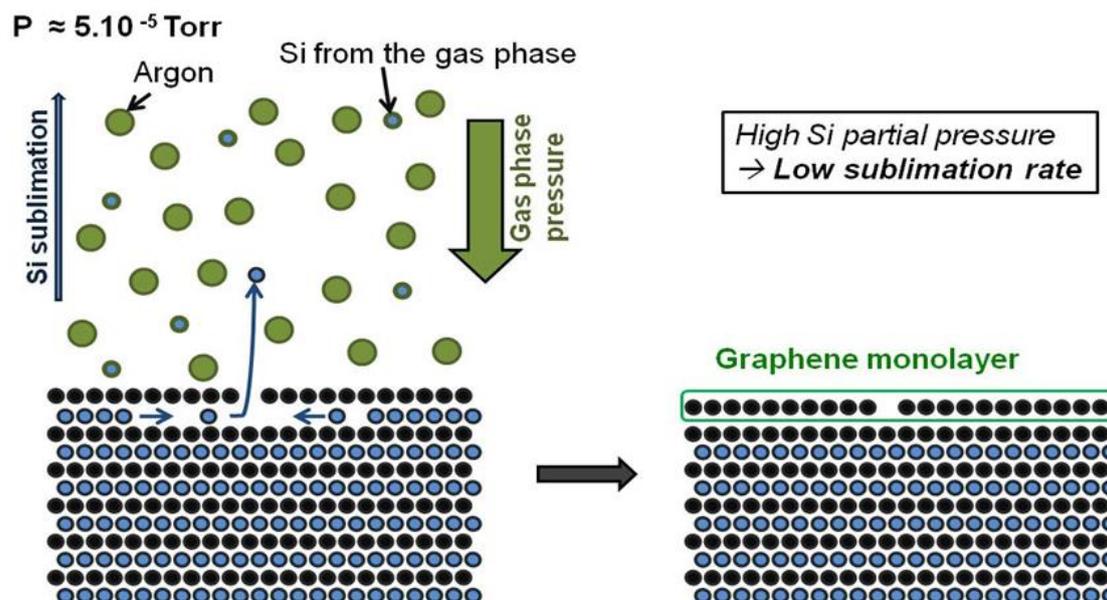


Figure III-1 Processus de croissance du graphène sur SiC (figure imprimée de [125]).

Les propriétés structurales des échantillons non dopés ont été étudiées par diverses méthodes à savoir les microscopies AFM/CP-AFM et TEM. Les mesures ont été systématiquement effectuées sur des substrats de dimensions égales à 1x1cm². Dans un premier temps, nous nous sommes assurés de l'intégrité du matériau et de sa topographie par AFM.

2.1 Analyse STEM

Afin d'observer l'interface entre le substrat et le graphène ainsi que l'épaisseur du graphène, nous avons procédé à l'analyse d'une coupe transverse par microscopie STEM. Cette analyse a été effectuée par le Dr G. Patriatche du LPN/CNRS. La coupe illustrée sur la Figure III-2 montre des plans du substrat 4H-SiC ainsi que trois plans de carbone, équidistants et parallèles à la surface à l'échelle atomique et ce sur plusieurs dizaines de nm. La distance inter-couche des plans de graphène est de 0.34 ± 0.01 nm. Cette analyse est très localisée (une centaines de nanomètres) et ne représente pas la répartition du nombre de couches de graphène à travers l'ensemble du substrat.

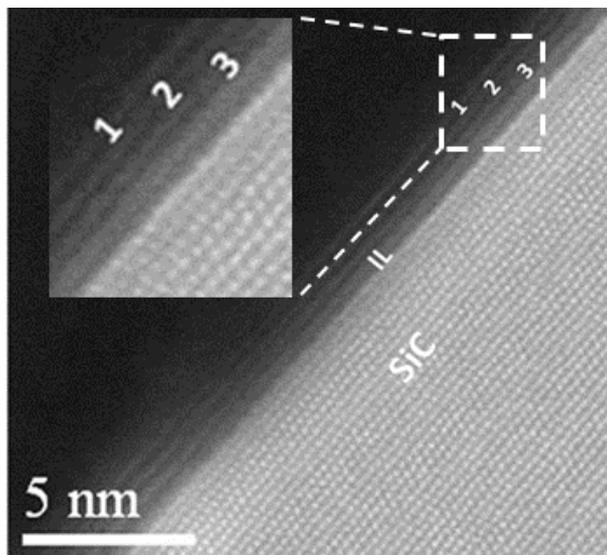


Figure III-2 Image HR-STEM du Graphène tricouche sur 4H-SiC(0001).

2.2 Analyse AFM /CPAFM du graphène/SiC(0001)

Les cartographies topographiques et électriques AFM/CPAFM montrent une variation significative de la résistance suivant les régions, Figure III-3. On distingue notamment une région majoritaire (colorée en jaune-orangé) qui est plus conductrice associée à une résistance de l'ordre de 10^5 ohms ainsi que des régions plus résistives (colorées en vert) où la résistance est de l'ordre 10^7 ohms. On observe aussi en bleu des résistances élevées de l'ordre de 10^9 ohms. Enfin, d'autres régions colorées en violet sont totalement isolantes et possèdent une résistance de l'ordre 10^{12} ohms. La grande surface scannée qui possède des dimensions de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ ne nous permet pas ici de corréler le profil topographique avec le profil électrique.

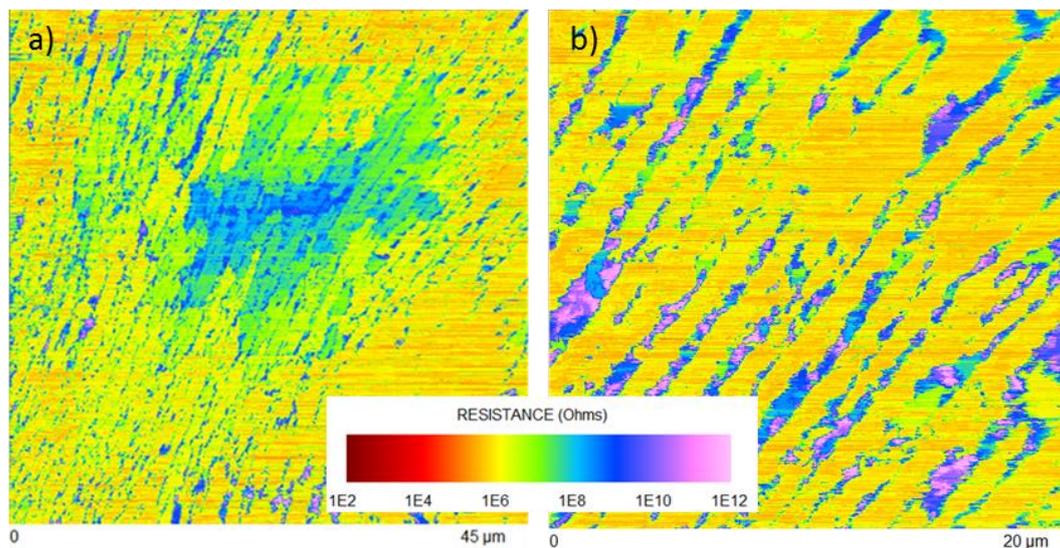


Figure III-3 (a)(b) Cartographie de résistance des couches de graphène épitaxié sur SiC de différentes surfaces ($45 \times 45 \mu\text{m}^2$ et $20 \times 20 \mu\text{m}^2$).

La Figure III-4 montre un autre exemple de cartographie plus résolue en utilisant des pointes Pt-Cr plus fines avec un rayon de courbure de 10 nm et une résistance de 100 ohms. Les cartographies des zones plus petites sont de bien meilleure résolution et montrent des zones de

couleurs différentes relatives à l'ordre de grandeur de la résistance locale du graphène, On remarque une corrélation entre les zones de topographie importante *i.e.*

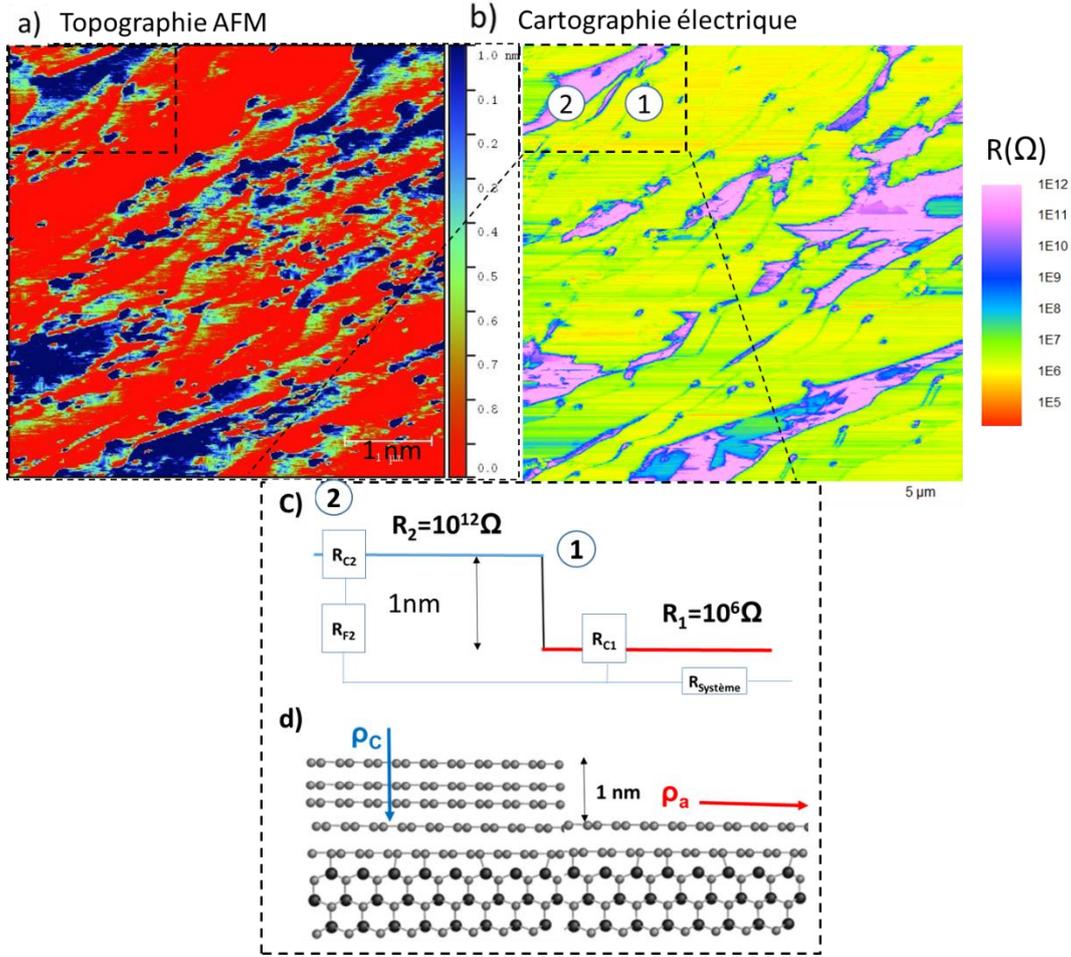


Figure III-4 (a)(b) Cartographies respectives en AFM/CPAFM de la topographie et de la résistance du graphène/SiC. (c)(d) Schéma électrique et représentation structurale des régions zoomées (1) et (2).

Les régions encadrées 1 et 2 sur la Figure III-4-b. Sur ces deux zones, on mesure deux résistances locales R1 et R2, qui sont l'addition des différentes résistances explicitées dans le chapitre 2, R_C : résistance de constriction selon la formule de Sharvin, R_F : la résistance du film de rayon de contact électrique « α ».

$$\begin{aligned} R_1 &= R_C + R_{F1} \\ R_2 &= R_C + R_{F2} + R_{F1} \end{aligned} \quad \text{III-1}$$

En supposant que le rayon de contact électrique est le même dans les deux régions, le rapport des résistances totales de ces deux régions peut s'exprimer en rapport de résistivités ρ_a(parallèle) et ρ_c (perpendiculaire) [126] .

$$\frac{R_1}{R_2} \approx \frac{\rho_a}{\rho_c} \approx 10^{5-6} \quad \text{III-2}$$

Un examen des cartographies nous permet de conclure que le graphène est majoritairement composé de monocouche avec des îlots de graphène multicouches.

2.3 Étude des états vibrationnels par cartographie Raman

Nous avons étudié les propriétés vibrationnelles par spectroscopie micro-Raman afin d'observer l'homogénéité de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées à une longueur d'onde de 532 nm. Les cartographies ont été acquises avec une résolution spatiale de 250 nm. La puissance incidente du laser Raman a été adaptée afin de ne pas provoquer d'échauffement local qui perturberait les mesures en induisant une variation des vibrations Raman. Nous avons ainsi collecté sur plusieurs μm^2 des informations issues d'une large surface de l'échantillon. L'énergie, l'intensité ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics de phonons nous ont permis de déduire entre autres : le nombre de couches et le type de dopage. Dans le cas du graphène 4H-SiC, la difficulté majeure provient des phonons de second ordre issus du SiC qui perturbent le spectre du graphène entre 1500 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} . Nous avons étudié en priorité les pics D à 1349 cm^{-1} , G à 1585 cm^{-1} et le pic 2D à 2700 cm^{-1} . Le pic G provient des phonons de symétrie E_{2g} proche du point Γ alors que le pic 2D est associé à un processus de diffusion de second ordre (double résonance) par deux phonons de symétrie A_{1g} , lesquels sont proches du point K. La bande D quant à elle n'est associée qu'à un seul de ces phonons A_{1g} proche du point K. Cette transition n'est activée qu'en présence de défauts dans le matériau.

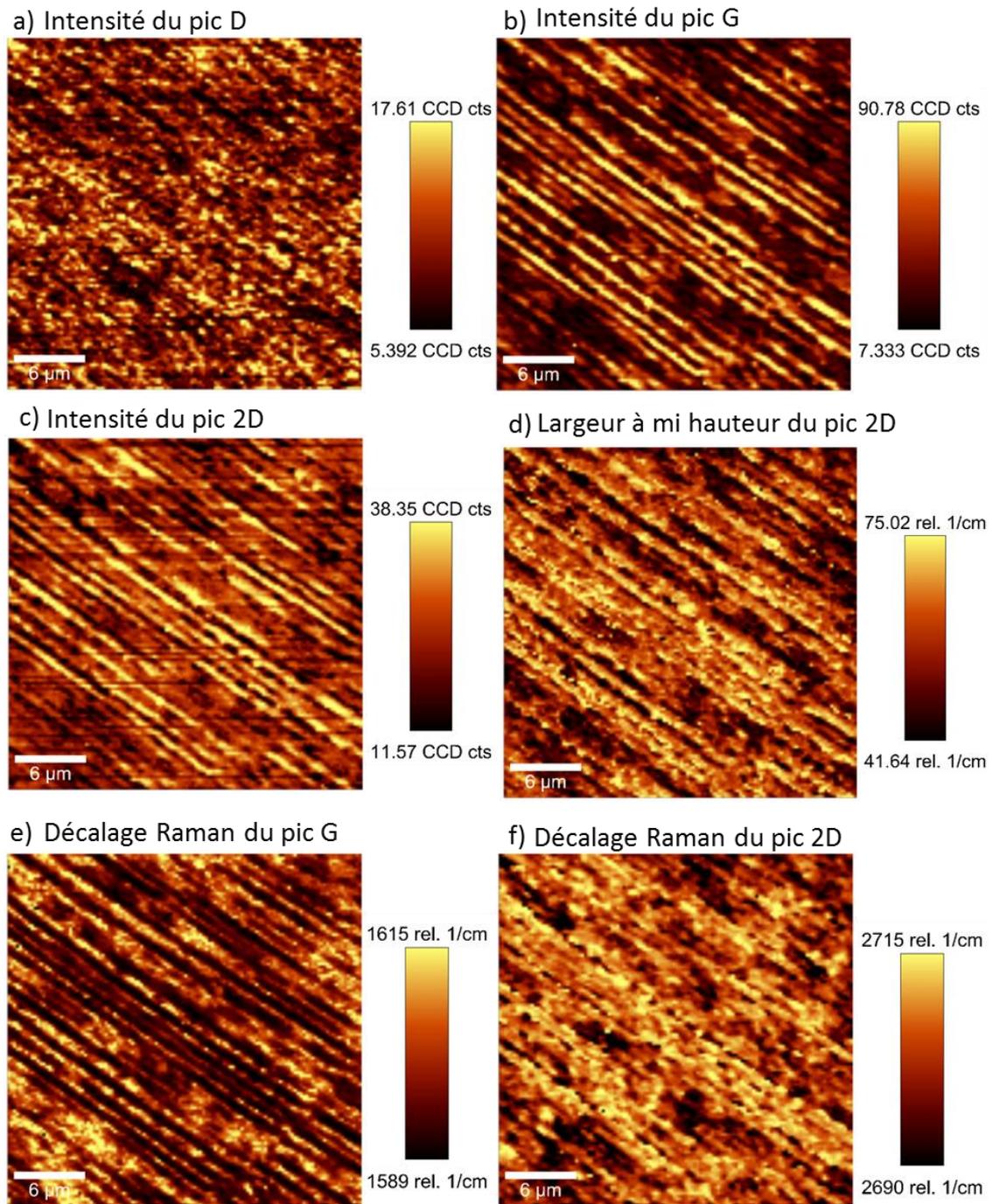


Figure III-5 (a) Cartographie de l'intensité du pic D, (b) Cartographie du pic G, (c) Cartographie du pic 2D, (d) Cartographie de la largeur à mi-hauteur du pic 2D, (e) Cartographie de la position du pic G, (f) Cartographie du décalage du pic 2D.

Pour rendre compte de cette distribution sur une grande surface, nous avons cartographié l'échantillon sur des régions de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. La Figure III-5 représente les cartographies en intensité des pics D, G et 2D ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic 2D. Les cartographies de l'intensité des pics G et 2D, Figure III-5-b et c, présentent des variations allant jusqu'à une décade et suivent la même variation topographique déjà constatée par AFM. Cette succession de franges sombres et brillantes correspond à des zones à dominance mono-couche ou multicouches. Cette interprétation est confortée par la variation des décalages similaires des

pics G et 2D ainsi que par la largeur à mi-hauteur du pic 2D, (d , e et f). En effet pour le graphène multicouche, le pic 2D subit un décalage vers les hautes et s'élargit [127,128].

La Figure III-6-a montre les spectres correspondant à deux régions : des régions multicouches et mono-couches ainsi que leur répartition sur le substrat SiC. Ne prenant comme seul critère que le ratio des intensités du pic G sur 2D, il est possible d'établir la cartographie de ces différentes régions. Les Figure III-6-b et -c représentent le ratio des cartographies Raman des intensités des pics G et 2D (I_G/I_{2D}), le choix de l'échelle nous permet d'isoler les zones correspondantes à un ratio supérieur à 1 (multicouche, Figure III-6-b) et inférieur à 1 (monocouche, Figure III-6-c)

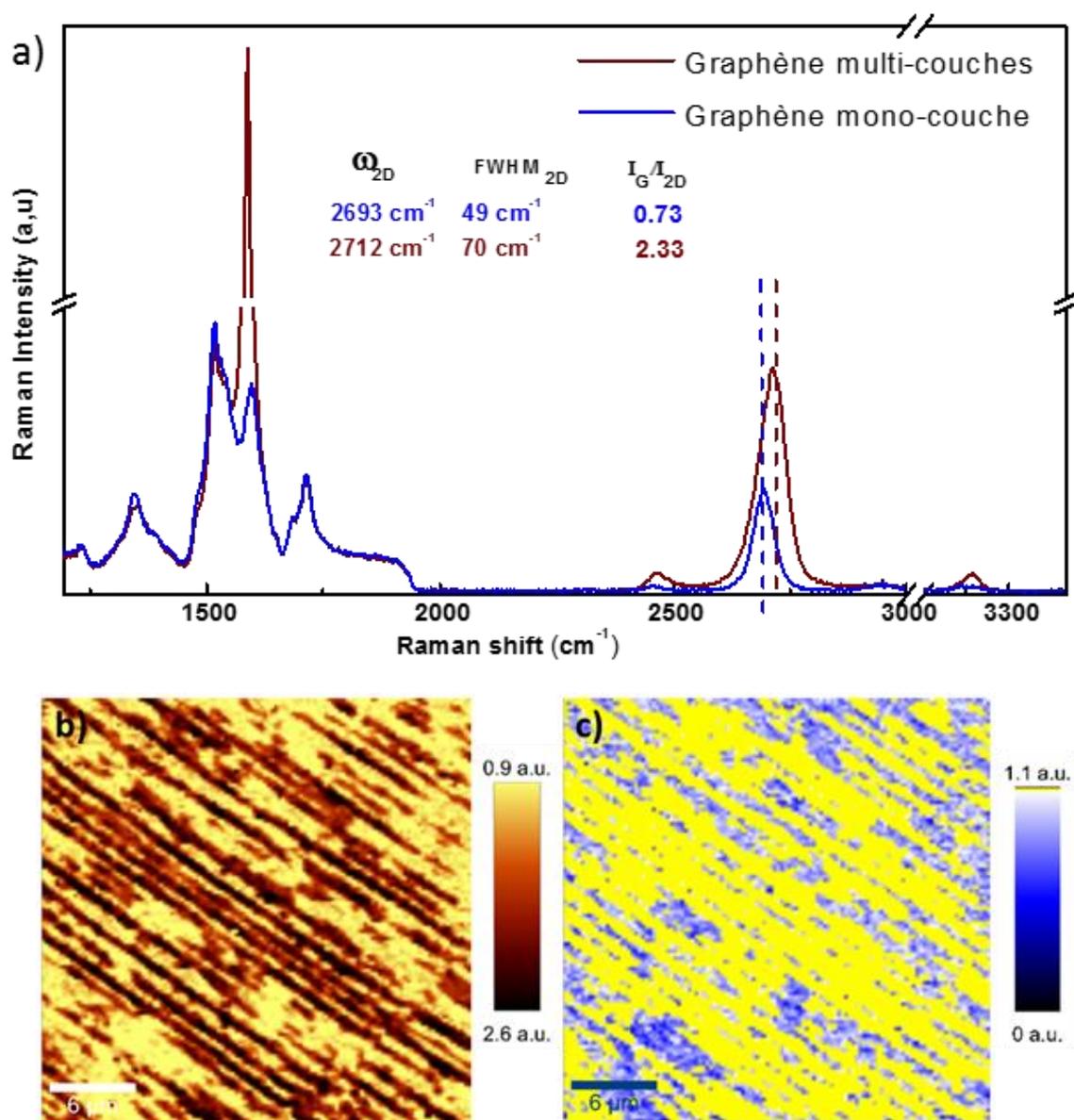


Figure III-6 (a) Spectres Raman des zones de graphène monocouche et multicouche. (b)(c) Cartographies du rapport des intensités des pics G et 2D avec des échelles différentes permettant de mieux mettre en évidence les zones de graphène multicouches ($I_G/I_{2D} > 1$) et monocouche ($I_G/I_{2D} < 1$).

Par ailleurs, d'autres échantillons avec des terrasses encore plus larges ont été étudiés. La Figure III-7 représente l'image topographique d'une terrasse dans un tel cas. L'image de phase délimite deux zones distinctes correspondant à des micro-rubans multicouches localisés sur la marche de graphène alors que la terrasse est d'une grande homogénéité, plate à l'échelle atomique avec une largeur de quelques micromètres. Les cartographies Raman montrent des zones multicouches (3 couches) encore plus homogènes sous la forme de rubans micrométriques espacés de régions sans graphène comme le montre la Figure III-8 représentant la cartographie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D ainsi que les spectres correspondant à chaque zone.

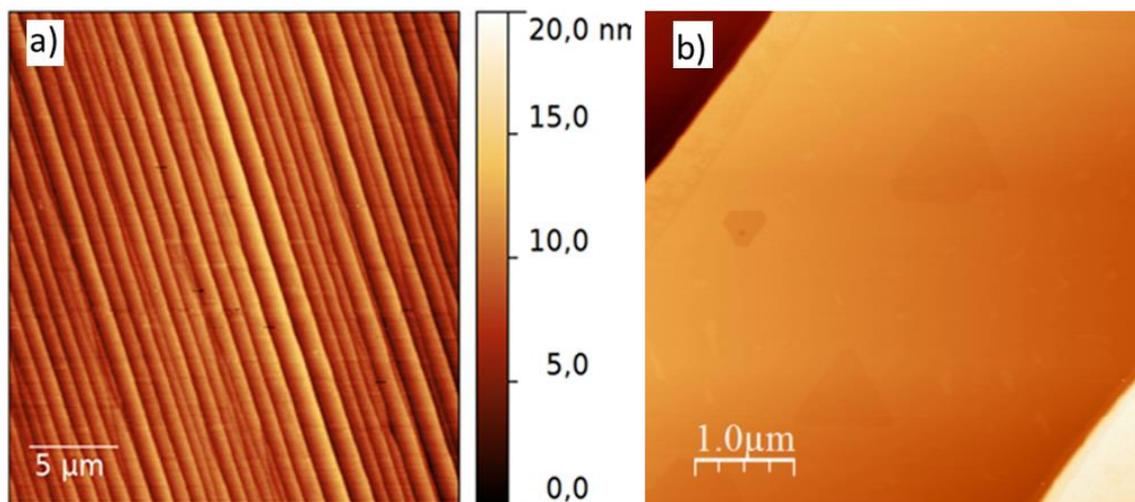


Figure III-7 (a) Cartographie topographique AFM « en mode contact » du graphène sur 4H-SiC(0001) ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$) (b) Cartographie topographique d'une terrasse ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) « AFM en mode sans contact ».

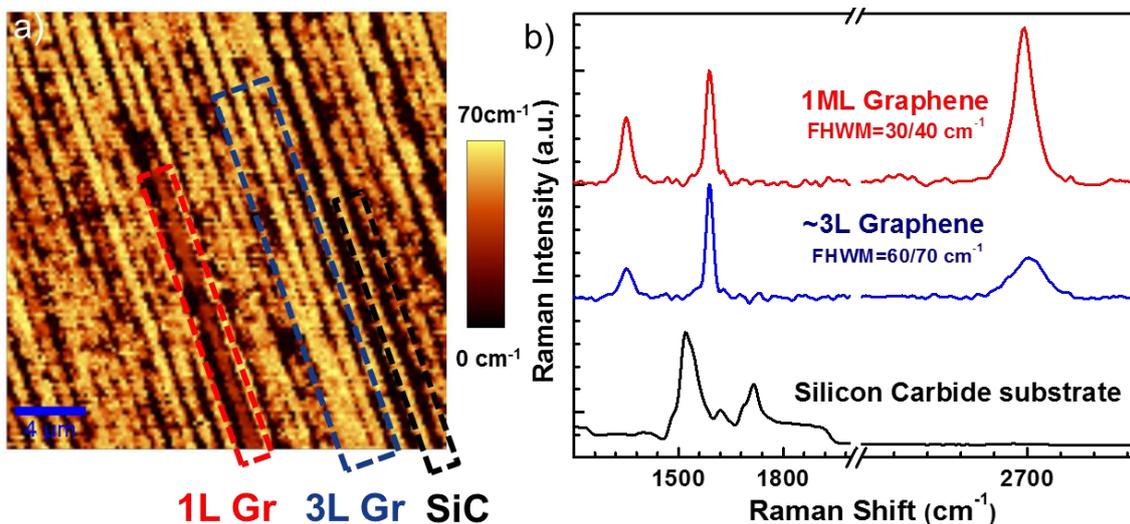


Figure III-8 (a) Cartographie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D (b) Spectres Raman correspondants aux zones monocouche, multicouches et sans graphène, après soustraction du signal Raman SiC.

2.4 Conclusions

Dans cette partie nous avons observé les propriétés structurales et vibrationnelles de différents types d'échantillons de graphène en nous basant uniquement sur les différentes cartographies obtenues en microscopie AFM/CPAFM et à l'aide de la spectroscopie Raman.

Les mesures par AFM/CPAFM montrent l'existence d'une anisotropie électrique sur différentes régions présentant des conductions relatives différentes selon le nombre de couches scannées. Les cartographies Raman nous ont permis quant à elles d'identifier et corrélérer les différentes régions monocouche et multicouches et sans graphène. Enfin, l'analyse de l'échantillon en microscopie électronique à transmission nous a permis de confirmer les mesures Raman et de déterminer le nombre de couches de graphène qui est majoritairement de trois. Les expérimentations présentées par la suite ne concernent que des échantillons avec des terrasses micrométriques telles que celles observées sur la Figure III-7.

3 Dopage *in-situ* avec l'azote

Dans cette partie, nous étudions le graphène tricouche présenté précédemment. Nous mettons en évidence les signatures du dopage et des défauts induits par spectroscopie Raman. Les mesures par photoémission X et UV nous permettent d'étudier la nature des liaisons de l'azote incorporé lors de la croissance à pression ambiante du graphène d'une part, et la modulation du travail de sortie WF d'autre part. L'azote possède un électron de valence de plus que le carbone et par conséquent un dopage de type N est attendu. Enfin, nous avons réalisé un composant FET avec une grille en face avant sur ce graphène tricouche dopé azote.

3.1 Processus de dopage

Compte tenu de la structure bidimensionnelle du graphène, il est important d'adapter la méthode de dopage pour une activation optimale. Parmi les approches possibles, une première consiste à incorporer de l'azote durant la croissance. Ce dernier migre alors vers l'interface pour former des liaisons Si-N-C qui sont responsables des mécanismes de diffusions de porteurs de charge réduisant ainsi la mobilité. Une seconde approche consiste à recuire l'échantillon après la croissance sous une atmosphère azotée. Là encore, cette technique accroît de manière substantielle la création de défauts et réduit ainsi la mobilité.

Dans notre étude, nous avons eu recours à des substrats commerciaux de SiC 4H-SiC (0001) chauffés à 1550°C sous une atmosphère riche en argon au sein d'un réacteur à recuit rapide. Ce recuit s'effectue pendant une durée de 10 min sous une pression inférieure à 800 mbar. Afin de doper le graphène de manière *in-situ*, l'échantillon a été refroidi sous une atmosphère azotée de 1550°C vers la température ambiante en quinze minutes. Ces échantillons seront intitulés NG par la suite, Figure III-9.

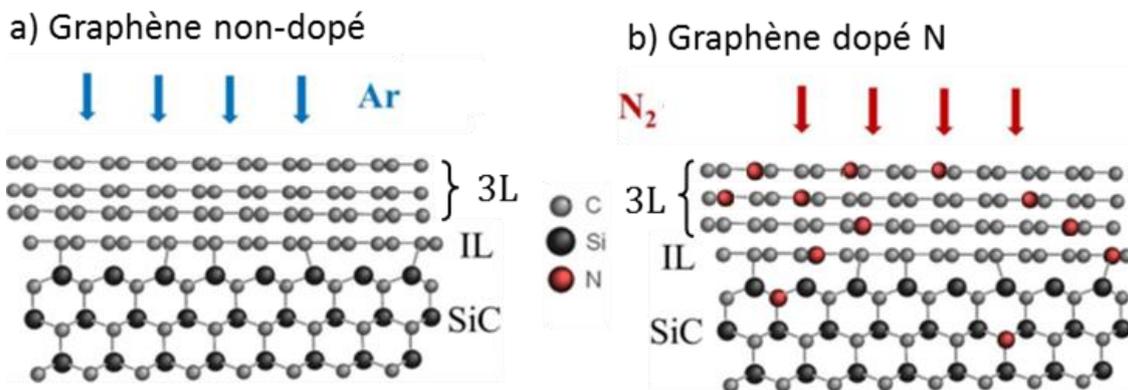


Figure III-9 (a)(b) Processus de refroidissement sous flux d'argon et d'azote pour l'obtention de graphène non-dopé et dopé N [129].

Il est à noter que le graphène SiC ainsi synthétisé présente un dopage non-intentionnel résiduel de type N qui est dû au transfert de charges provenant du substrat de SiC à travers la couche d'interface [130].

3.2 Caractérisation par microscopie Raman

À la suite de la croissance, nous avons analysé l'échantillon dopé à l'aide de la spectroscopie Raman. La Figure III-10 présente les spectres Raman obtenus pour un échantillon non-dopé intitulé *pristine* et pour un échantillon dopé. Les spectres du graphène dopé ont été acquis sur deux régions différentes du même échantillon afin d'observer la variation de la densité de défauts créés au sein d'une même terrasse. Les signatures présentent l'ensemble des pics caractéristiques du graphène à savoir les pics D, G et 2D. Il est à noter la présence de la signature du SiC entre 1200 et 1600 cm^{-1} qui perturbe notamment quelque peu l'analyse des bandes D et G. L'échantillon non-dopé présente quant à lui, une bande D de faible amplitude, ce qui traduit une faible densité de défauts. Au contraire, l'échantillon dopé, selon la zone d'étudiée, présente une bande D plus importante. Cette dernière, traduit le désordre induit par les hybridations sp^2 du carbone en présence de défauts. La présence de cette bande ainsi que l'amplitude croissante du pic D pour l'échantillon dopé nous permet de supposer que la présence d'azote rompt la symétrie locale de la maille de graphène. Enfin, l'intensité du pic 2D diminue et sa largeur à mi-hauteur s'élargit en moyenne de 40 cm^{-1} à 70 cm^{-1} , indiquant la présence du désordre et probablement de dopants.

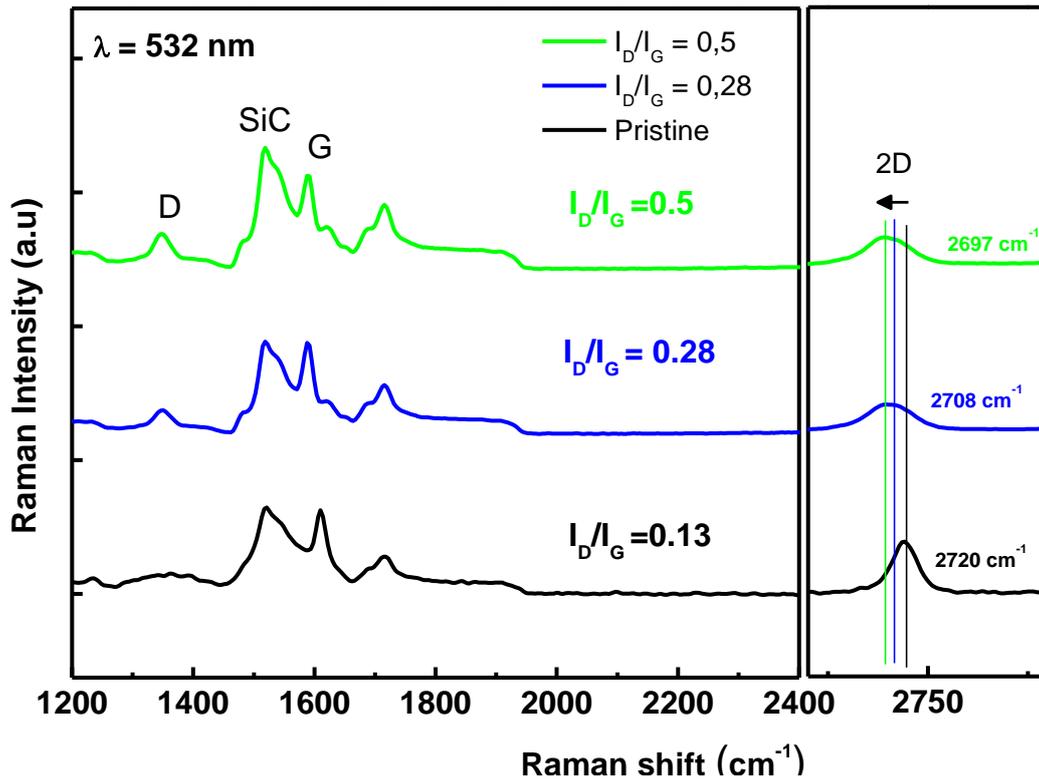


Figure III-10 Spectres Raman du graphène non-dopé et dopé mesurés en différents points d'une terrasse.

Le degré de désordre peut être évalué par le rapport des intensités des pics D et G *i.e.* I_D/I_G . Ce rapport varie de manière significative selon la position sur l'échantillon. Il indique donc un désordre plus ou moins localisé et par conséquent une distribution de l'azote non-uniforme sur le graphène tricouche. Cependant, quelques précautions sont de rigueur pour cette

observation. En effet, l'incorporation d'atomes d'azote dans la maille du graphène induit nécessairement une contrainte mécanique qui affecte à la fois la position énergétique du phonon mais aussi son intensité. L'une des méthodes pour discerner l'effet du dopage chimique (trous et électrons) des contraintes mécaniques consiste à étudier la tendance des variations 2D versus G avant et après dopage [131], dans notre contexte nous n'avons pas pu faire mener cette étude. Nous verrons par la suite que des mesures UPS et électriques viennent confirmer notre observation, c'est à dire traduisent effectivement un dopage de type N du graphène. Enfin, bien que la surface du SiC présente une morphologie régulière, la distribution des dopants n'est pas uniforme. Afin de confirmer la présence d'azote et d'établir la nature des liaisons créées avec le carbone, nous avons effectué des mesures de photoémission en spectroscopie XPS.

3.3 Caractérisation par photoémission du dopage azote

3.3.1 XPS

La Figure III-11-a illustre la déconvolution du pic C-1s et fait apparaître quatre composantes aux énergies de liaisons respectivement égales à 283.7, 284.6, 285.4 et 286.5 eV. Ces composantes correspondent respectivement au substrat SiC (dénové SiC), au graphène (G), à la couche d'interface (IL) [132] et aux liaisons C-N. Le pic de faible intensité centré à une énergie de 286.5 eV suggère la formation de liaisons entre l'azote et le carbone hybridé sp^2 ou sp^3 . La Figure III-11-b représente la déconvolution de la composante du Si -2p. Cette composante est dominée par un pic centré à 101.1 eV correspondant au silicium et présente un épaulement aux hautes énergies. Cet épaulement est constitué d'une contribution à 102.0 eV que l'on attribue à la couche d'interface IL. Cette dernière se situe entre le graphène et le substrat SiC. Un pic supplémentaire est observé et est attribué à la rupture des agrégats de liaisons Si-C lors du processus de graphitisation [133]. Enfin, la Figure III-11-c représente la déconvolution du pic N-1s. La concentration du pic N1s est 0.6 %, la fraction atomique de l'azote rapportée à la concentration atomique du carbone est de 0.6/69.4 soit 0.9 %. Ce pic est constitué de trois composantes centrées aux énergies respectivement égales à 398.2 eV, 399.6 eV et 401.4 eV et que l'on attribue respectivement aux configurations pyridiniques, pyrroliques et graphitiques [134]. Pour les configurations pyridinique et pyrrolique, l'azote se lie à deux atomes de carbone dans un cycle de 6 atomes et de 5 atomes respectivement alors que l'azote graphitique est une substitution directe d'un atome de carbone par un atome d'azote, Figure III-11-d. Dans notre cas de figure, les configurations pyridiniques et pyrroliques sont prépondérantes. Il est communément admis que la configuration de type graphitique contribue principalement au dopage. Cependant un dopage dû aux liaisons sp_z des autres configurations ne peut être ici exclu. Il est à noter, que nous n'observons pas de liaisons Si-N-C. Cela indique que l'azote est principalement lié au graphène de la couche supérieure et aux bords des marches et qu'il n'a pas diffusé vers l'interface. Il est fort probable que cette diffusion ait pu être empêchée par le caractère tricouche du graphène.

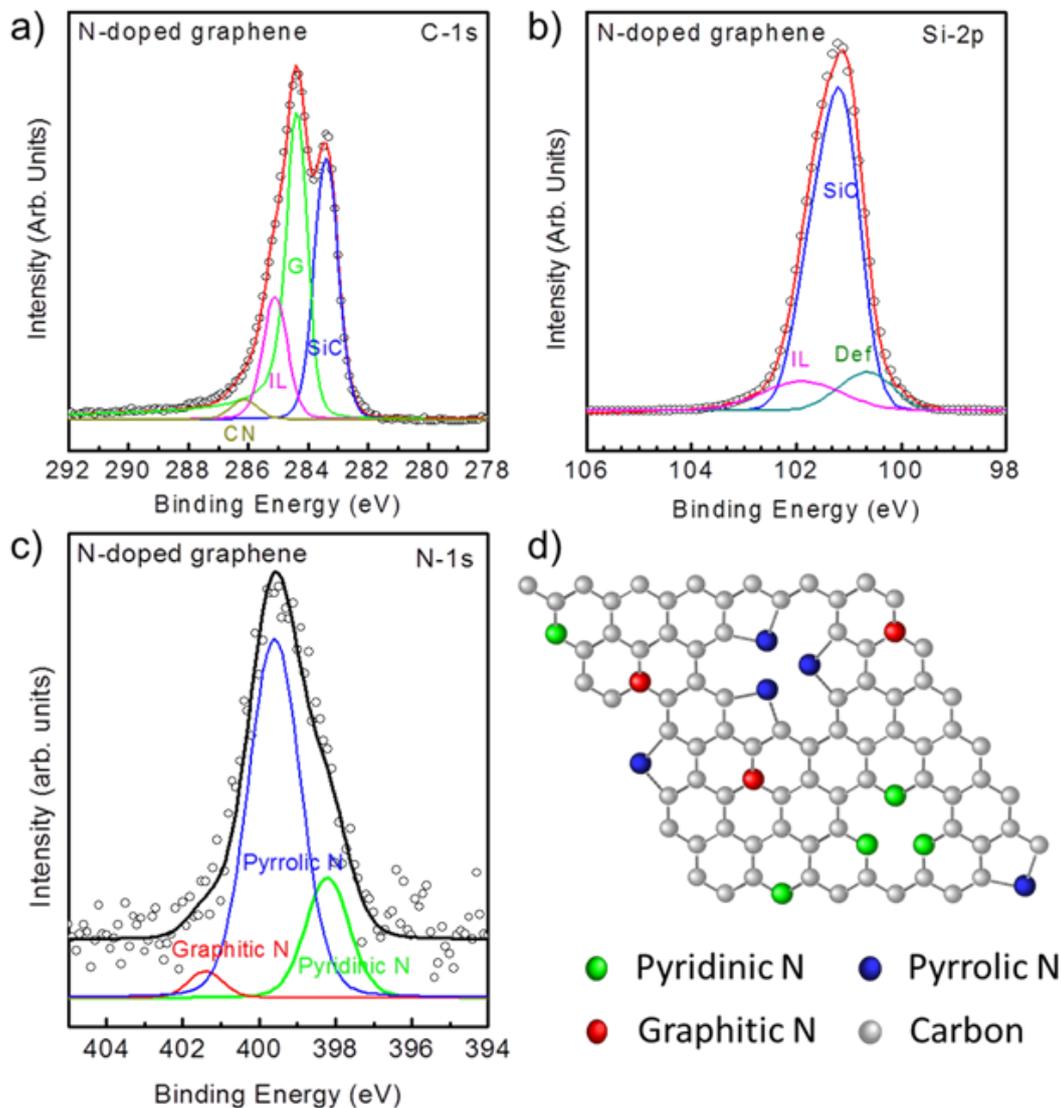


Figure III-11 (a) Spectre XPS C-1s déconvolué en quatre composantes : SiC, C-C, IL, C-N. (b) Spectre XPS Si-2p déconvolué en trois composantes : SiC, Déf, IL (couche d'interface) (c) Spectre XPS N-1s déconvolué en trois composantes : pyridiniques, pyrroliques, graphitiques. (d) La configuration atomique des liaisons N-C pyridiniques, pyrroliques et graphitiques.

3.3.2 Mesure du travail de sortie par UPS

Les mesures en spectroscopie UPS nous permettent de mesurer la position du niveau de Fermi et par conséquent de déduire le travail de sortie (WF). Les mesures ont été effectuées sur plusieurs positions à travers l'échantillon. Sur la Figure III-12 nous représentons le seuil de détection des électrons secondaires pour les échantillons non-dopés et dopés. La référence utilisée est un échantillon non-dopé présentant un travail de sortie WF de 4.3 eV. Nous mesurons un WF pour les échantillons dopés de 4.1 eV. Nous pouvons donc affirmer que notre méthode de dopage *in-situ* sur du graphène tricouche a induit une variation du travail de sortie WF de ~ 0.2 eV à une valeur de 4.1 eV correspondant un dopage de type N.

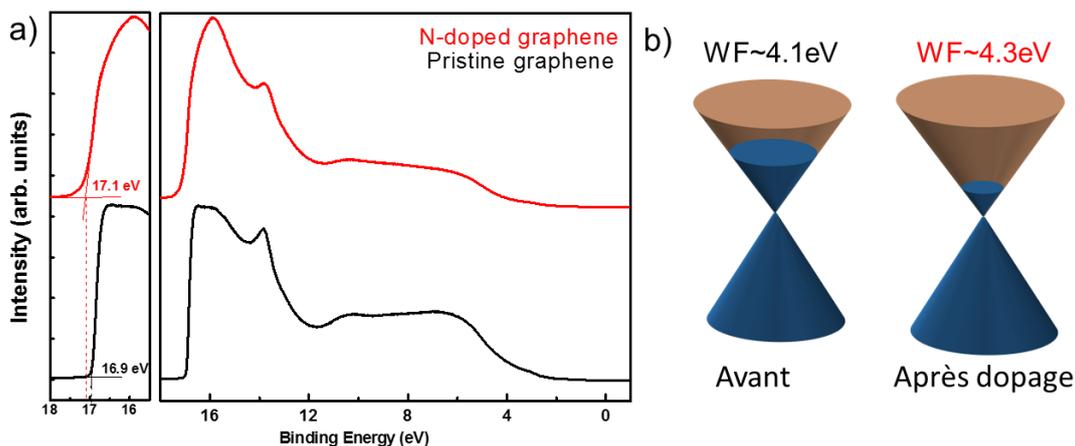


Figure III-12 (a) Spectres UPS du graphène avant et après dopage (b) Niveaux de Fermi du graphène sur le cône de Dirac avant et après dopage.

3.4 Caractérisation d'un composant FET en graphène tricouche dopé azote

Pour étudier les caractéristiques électriques du graphène tricouche dopé N sur un composant électronique, nous avons réalisé et testé un transistor à effet de champ (FET) avec une grille métallique en face avant. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe du Pr. Lai au Semiconductors Lab de l'Université de Chang Gung à Taiwan et les mesures à GeePs.

Le composant a été fabriqué sur un échantillon de surface égale à $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Les contacts source/drain ont d'abord été définis par lithographie optique suivis d'une évaporation de Cr/Ni. L'oxyde de grille a été réalisé par le dépôt de 7 nm d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) formé à partir de l'oxydation d'une couche d'aluminium. La dernière étape permet la définition d'une grille métallique en aluminium via une lithographie et une évaporation, Figure III-13-a et -b.

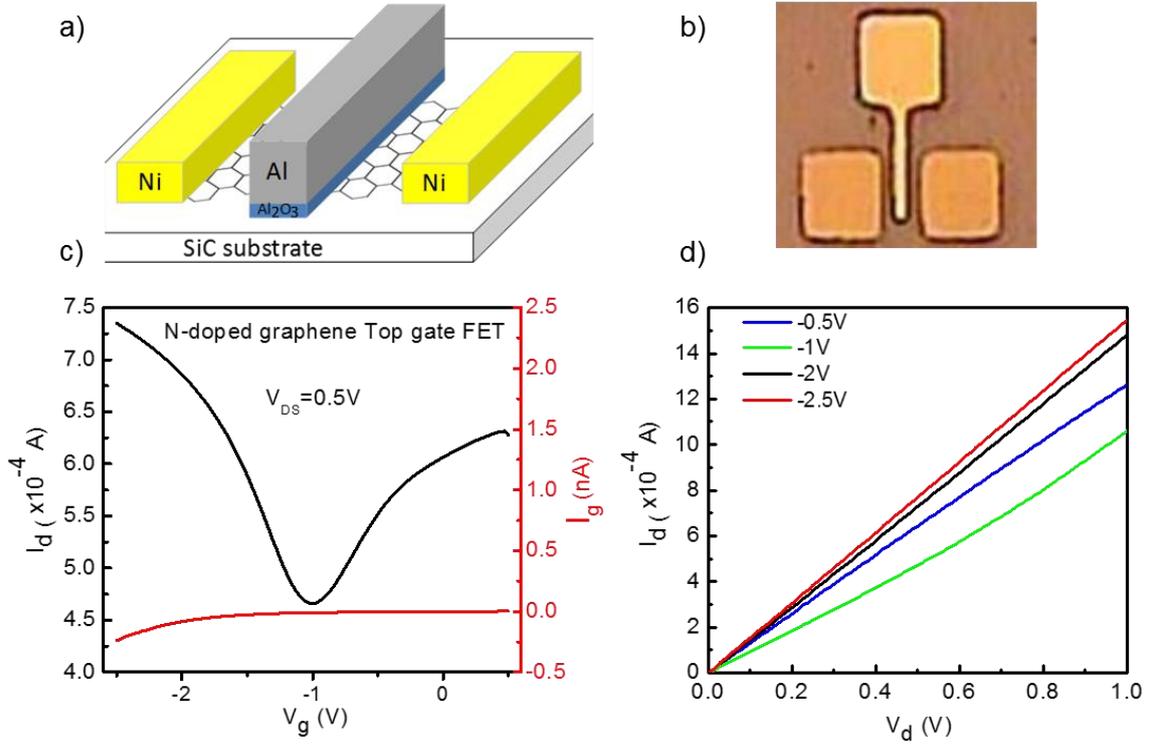


Figure III-13 (a) Schéma du GFET sur SiC avec une grille en avant (b) Image optique du GFET (c) Caractéristique de transfert courant de drain en fonction de la tension de grille : $I_{DS}(V_{GS})$ (d) Caractéristique courant-tension : $I_{DS}(V_{DS})$.

Les Figure III-13-c et -d représentent respectivement les caractéristiques du courant de drain en fonction de la tension de grille $I_{DS}(V_{GS})$ ainsi que le courant de drain en fonction de la tension de drain $I_{DS}(V_{DS})$. Aucune saturation n'est observable sur cette dernière. Ces caractéristiques montrent le caractère bipolaire du graphène tricouche et un courant minimal au point de neutralité de Dirac (V_{Dirac}) qui est situé en moyenne autour de -1.5 V. Ce composant se comporte donc comme un FET à canal de type P pour une tension de polarisation $V_{GS} < V_{Dirac}$ ou comme un FET à canal de type N pour $V_{GS} > V_{Dirac}$. Une tension V_{Dirac} négative indique clairement un dopage de type N pour le graphène tricouche et confirme les observations précédentes quant à l'incorporation de l'azote. Il est à noter que le courant de fuite, lui, reste faible de l'ordre de $\sim 10^{-12}$ A à 10^{-10} A pour des tensions de grilles plus élevées. La mobilité électronique des porteurs de charges a également été extraite par la pente de la zone linéaire de part et d'autre de V_{Dirac} pour les trous et les électrons [124] (III-3):

$$\mu_s = \frac{L}{C_g \times W \times V_{DS}} \times \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_{GS}}, \quad \text{III-3}$$

avec C_g désignant la capacité de grille par unité de surface (ca. 200nF/cm² mesurée par C-V), L et W sont respectivement les longueurs et largeurs respectivement égales à 20 μ m et 50 μ m. La tension de drain utilisée pour ces mesures était de 0.5 V. La mobilité pour les trous et les électrons est de 1300 cm²/V s et 850 cm²/V s mais celles-ci saturent respectivement pour des tensions inférieures à -2 V et au-delà de 0 V. La concentration de porteurs est estimée à $n_s \sim 2 \times 10^{12}$ cm⁻² (III-4).

$$qn_s = c_g (V_{GS} - V_{Dirac}) \quad \text{III-4}$$

Cette valeur est relativement basse comparée à des mesures antérieures sur des échantillons monocouche présentant une densité $n_s \sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ soit un ordre de grandeur en deçà. Une interprétation possible provient de la nature de l'oxyde de grille. En effet, celui-ci a été formé par un processus d'oxydation donc riche en oxygène. L'oxygène est un dopant de type P qui est susceptible de compenser le dopage N induit par l'incorporation in-situ de l'azote. Ce point est de plus, conforté par les mesures de photoémission en spectroscopie XPS qui ont mis en évidence la prédominance des configurations pyridiniques et pyrroliques qui toutes deux présentent des liaisons sp_z pendantes favorisant une fonctionnalisation par l'oxygène. Dans [130] il a été démontré qu'une oxydation successive du graphène avec une concentration égale à $n_s \sim 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ réduisait la différence énergétique entre le point neutre E_D et le niveau de Fermi E_F provoquant alors la chute à $n_s \sim 1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ soit une valeur très proche de notre mesure. Néanmoins, la caractéristique la plus marquante provient de la mobilité des porteurs de charge notamment les trous qui présentent une mobilité à température ambiante aussi élevée que celle d'échantillons monocouches non-dopés qui ont été mesurés au LPN par effet Hall à 4K et sans oxyde de grille [135]. Le graphène tricouche a empêché la diffusion de l'azote vers la couche d'interface et a ainsi permis de réduire les centres de diffusion dus à la liaison Si-N-C dans le canal. Ce point pourrait être mis à profit pour la réalisation de nano rubans dopés. Les composants vieillissent très mal à l'air à cause de l'humidité. En effet, les molécules H_2O/O_2 sont adsorbées par le graphène et modifient ses propriétés électroniques en le dopant et ouvrant un gap [40] provoquant la dégradation rapide du composant, Figure III-14.

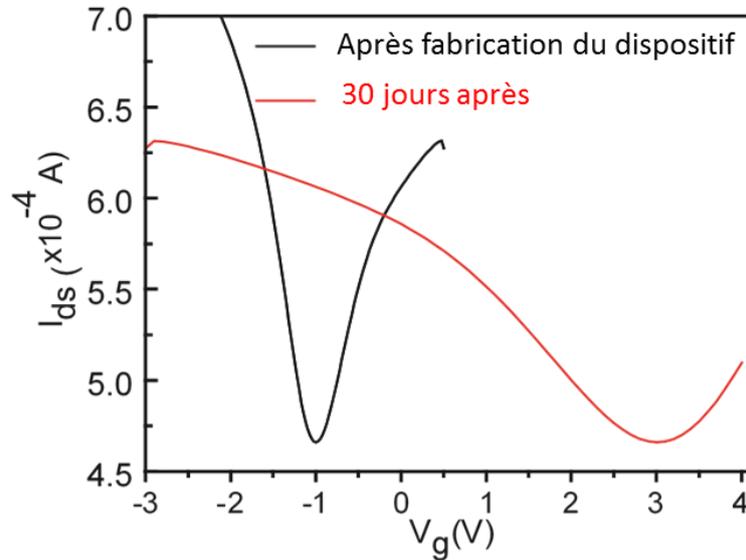


Figure III-14 Caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$.

3.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'impact du dopage à l'azote *de manière in-situ* du graphène tricouche [72]. Nous avons mis en évidence par spectroscopie micro-Raman une distribution de dopants non uniforme à travers l'échantillon associée à une plus forte

concentration sur les bords des marches. Les mesures de photoémission en spectroscopie XPS/UPS ont permis d'identifier les configurations pyridiniques, pyrroliques et graphitiques de l'azote suite à son incorporation en surface. Le travail de sortie WF a pu ainsi être modulé de 0.2 eV. Enfin, nous avons réalisé et testé un composant FET avec grille. La densité de porteurs issue de l'incorporation de l'azote a été partiellement compensée par le processus de fabrication de grille riche en oxygène. Néanmoins, l'absence de liaisons Si-N-C observée par spectroscopie en photoémission traduit la non-diffusion de l'azote vers l'interface avec le substrat. Cette diffusion probablement empêchée par le caractère tricouche de l'échantillon réduit ainsi les centres de diffusion et de recombinaison susceptibles d'affecter la mobilité. Les mobilités calculées à température ambiante $1300 \text{ cm}^2/\text{V s}$ et $850 \text{ cm}^2/\text{V}$ pour les trous et les électrons respectivement sont tout à fait compétitives par rapport aux mesures réalisées sur du graphène monocouche à 4K.

4 Dopage *ex-situ* par acide nitrique (HNO₃)

Il a été rapporté que l'acide nitrique (HNO₃) introduit un dopage de type P dans les matériaux de type graphitiques [75,136] ce qui améliore considérablement la conductivité au sein des structures carbonées. De plus, cette approche semble stable d'un point de vue thermique ce qui présente un intérêt certain pour les électrodes [137,138].

Dans le cas du dopage *in-situ* à l'azote, nous avons montré que le processus de dopage permet une variation de travail de sortie WF de l'ordre de 0.2 eV pour 0.9 % d'azote incorporé. Bien que la variation observée soit remarquable, la technique de dopage employée ne permet qu'une variation monotone du travail WF et exclusivement un dopage de type N. Une variation du type N vers le type P et vice versa présente un intérêt particulier pour augmenter l'activité électro-catalytique d'électrodes en graphène pour la réalisation de composants divers pour la conversion d'énergie, le stockage voire la modulation du travail de sortie WF d'une grille de transistor. Notre étude se distingue des travaux antérieurs par l'utilisation du graphène SiC que l'on a fait croître selon le procédé établi dans la première partie. Nous avons étudié l'évolution des propriétés électroniques pour différentes concentrations de HNO₃ par des mesures de spectroscopie Raman et de photoémission XPS/UPS. Enfin, un calcul *ab-initio* par la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) présente en partie la même tendance que le travail de sortie WF observé expérimentalement.

4.1 Procédé du dopage du graphène/4H-SiC(0001)

Pour cette étude, nous avons utilisé du graphène monocouche synthétisé selon le processus décrit en section 1, à partir d'un substrat SiC (0001). Le substrat a ici été refroidi à température ambiante en l'absence cette fois d'une atmosphère azotée pour ne pas incorporer un dopage de type N initial trop important. Les échantillons de surface 1x1 cm² sont ensuite trempés dans une solution de HNO₃ diluée : 15 vol% (NA15), 30 vol% (NA30), 70 vol% (NA70) et 100% (NA100) pendant une durée de 2 min.

4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman : Effet de la concentration HNO₃

La Figure III-15 présente les signatures Raman caractéristiques de pics situés entre 1200 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ pour les échantillons respectivement non-dopés et dopés. Afin de réduire l'erreur sur les écarts énergétiques mesurés et les variations d'intensité dues à de possibles inhomogénéités, nous avons collecté un spectre moyen sur une surface de 1 x 1 μm² au sein de chacun des échantillons. Nous observons les pics caractéristiques du graphène D, G et 2D ainsi que ceux du second ordre du SiC [109,139]. Les échantillons non-dopés, ne présentent pas de pic D proéminent indiquant une faible densité de défauts et une bonne qualité cristalline du matériau via un ratio $I_D/I_G \sim 0.13$. Les échantillons dopés à l'inverse présentent tous un pic D émergent croissant avec la concentration jusqu'à atteindre un rapport $\langle I_D/I_G \rangle \sim 2.5$ ce qui confirme l'altération structurelle du graphène dopé. De plus, on note l'émergence d'un pic (D+G) ~ 2950 cm⁻¹ provenant du désordre induit par les hybridations sp^2 et associé à un défaut

inhérent au processus de dopage *i.e.* la substitution d'un atome d'azote. La largeur à mi-hauteur FWHM augmente en moyenne de 35 cm^{-1} jusqu'à 42 cm^{-1} pour les échantillons NA15, NA30 et NA70 et même au-delà jusqu'à 50 cm^{-1} pour la concentration maximale NA100. La position relative des pics G et 2D permet notamment de déduire la nature N ou P du dopage [113].

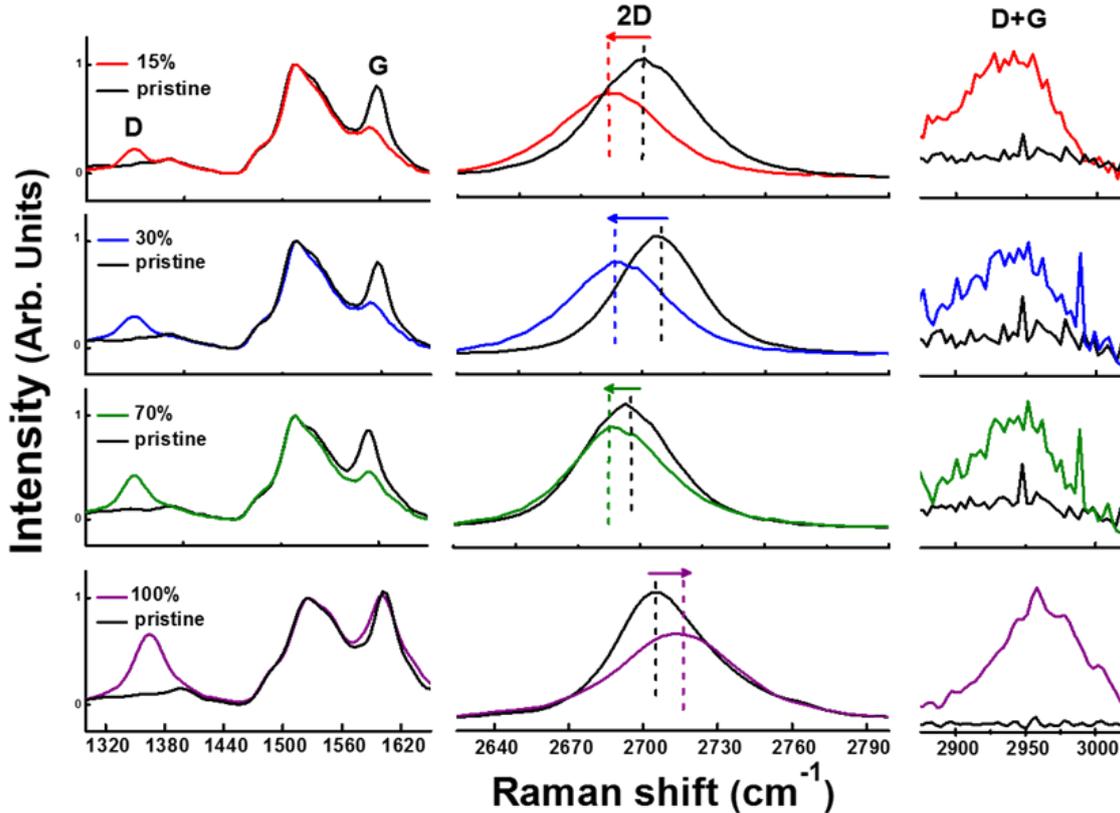


Figure III-15 Spectres Raman des échantillons de graphène dopé N15, N30, NA70, NA100.

Pour l'échantillon NA15, nous observons que la position du pic G avant et après dopage dans la résolution de l'appareil est située à $\sim 1\text{ cm}^{-1}$. Néanmoins, nous mesurons un écart de 14 cm^{-1} (décalage vers le rouge ou *red-shift*) pour le pic 2D. Le sens de cette variation indique clairement un dopage de type N. Pour l'échantillon NA30, nous observons une variation dans le même sens pour les pics G et 2D respectivement de 8 cm^{-1} et 19 cm^{-1} . La valeur ainsi mesurée implique un plus fort dopage N. Le pic D pour l'échantillon NA30 s'intensifie par rapport à l'échantillon non-dopé ce qui indique la création de défauts. L'échantillon NA70 ne présente pas d'écart pertinent sur la bande G. Cependant, nous observons une variation de 6 cm^{-1} (*red shift*) inférieure à celle observée pour l'échantillon NA30. Cette observation semble indiquer une réduction ou une compensation du dopage N. Enfin, l'échantillon NA100 présente une variation en sens opposé : la position du pic G demeure stable alors que la position du pic 2D présente une variation de 11 cm^{-1} vers les hautes énergies (décalage vers le bleu ou *blue-shift*). Nous observons pour ce dernier un dopage de type P. Nous supposons que pour la concentration associée à l'échantillon NA100, il se produit un équilibre entre deux mécanismes simultanés : un dopage de type N résultant de la nitruration des bords de marche pour les faibles concentrations puis le dopage de type P résultant de la physisorption des molécules de HNO_3 .

4.3 Caractérisation photo électronique du dopage du graphène par HNO₃

4.3.1 Mesures XPS

Afin de déterminer la composition et la nature des liaisons chimiques produites par cette technique de dopage, nous avons procédé à des analyses spectroscopiques XPS sur les échantillons non-dopés, NA15, NA30 et NA70. Les spectres bruts ont été déconvolués suivant une combinaison de fonctions Gaussiennes et Lorentziennes. La Figure III-16 présente le spectre du C-1s. Pour l'échantillon non-dopé, on distingue quatre composantes aux énergies de liaisons respectivement égales à 283.7, 284.6, 285.4 et 286.5 eV correspondant respectivement au substrat de SiC (SiC), au graphène (G), à la couche d'interface (IL) et aux liaisons C-N/C-OH. Les échantillons dopés NA quant à eux peuvent être déconvolués selon les mêmes composantes mais avec quelques différences sur les énergies de liaisons. En effet, celles-ci valent désormais respectivement 283.5, 284.6, 285.2, et 286.5 eV pour SiC, G, IL et C-N/C-OH. La légère contribution à 286.5 eV suggère la formation de liaisons de type sp² avec l'azote ou de type sp³ avec l'oxygène. On notera que les contributions SiC et IL du C-1s pour les échantillons dopés se déplacent vers les basses énergies de liaisons comparativement à l'échantillon non-dopé.

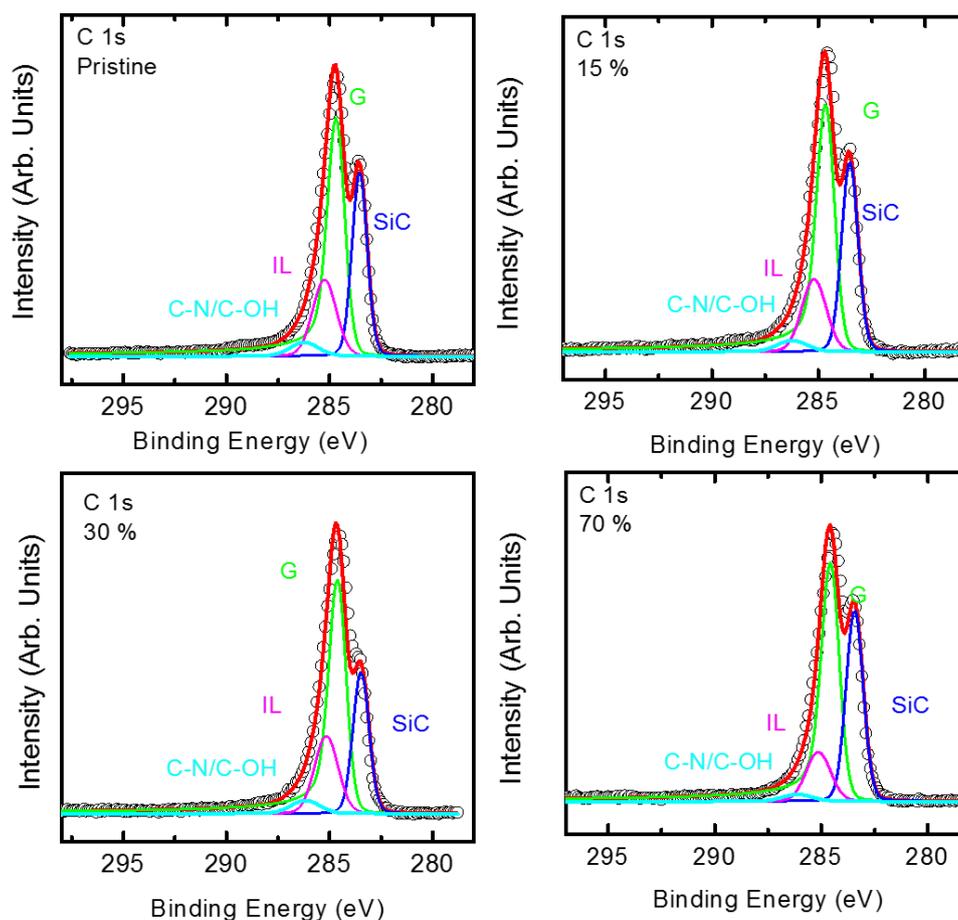


Figure III-16 Pics XPS détaillés du C-1s sur des échantillons non-dopés et dopés respectivement à 15%, 30% et 70%. Les pics mesurés sont déconvolués en trois composantes SiC, IL et C-OH/C-N.

La Figure III-17 représente les pics d'azote avant et après dopage, l'azote présent sur l'échantillon crée des liaisons uniquement avec le carbone sous trois configurations représentées des électrons pyridiniques, pyrroliques et graphitiques qui sont centrés autour des énergies égales à 398.2 eV, 399.6 eV et 401.4 eV. Ces observations traduisent la présence de liaisons C-N et par conséquent l'incorporation d'azote.

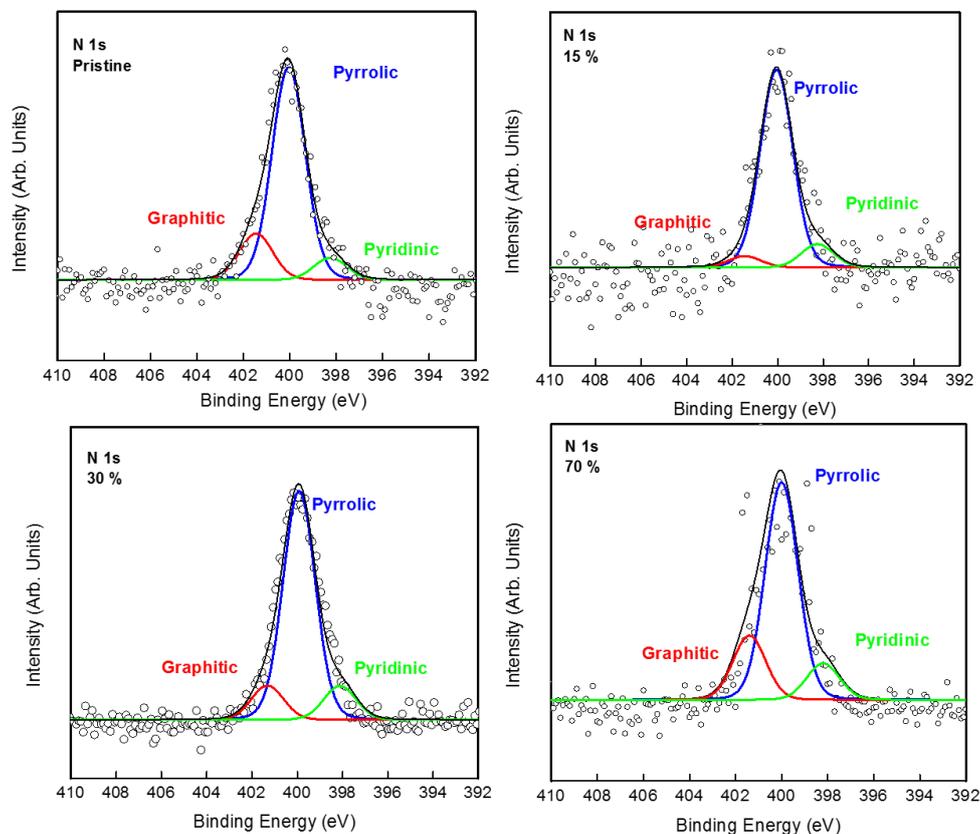


Figure III-17 Pics XPS détaillés du N-1S sur des échantillons non-dopés et dopés respectivement à 15%, 30% et 70%. Les pics mesurés sont déconvolués en trois composantes : pyridiniques, pyrroliques, graphitiques.

La Figure III-18 présente les déconvolutions du niveau de cœur Si-2p pour l'ensemble des échantillons. Le pic Si-2p est constitué du doublet dû au couplage spin-orbite et les énergies de liaisons sont données par rapport à la position du pic Si $-2p_{3/2}$. L'ensemble des spectres sont constitués d'une contribution dominante à 101.5 eV. Un léger épaulement à 102.1 eV est observé et est à attribuer à la couche d'interface alors que la contribution à 100.9 eV est quant à elle à attribuer à la présence de clusters de Si formés lors de la rupture des liaisons Si-C qui font suite à la graphitisation du substrat de SiC. À partir de 30% les échantillons dopés présentent une contribution supplémentaire à 103.1 eV que l'on peut attribuer à la présence de liaisons d'oxyde de silicium (SiO_x). On constate de plus, que cette dernière composante croît avec la concentration en HNO_3 . Cette observation indique que l'oxygène diffuse jusqu'à l'interface graphène/SiC.

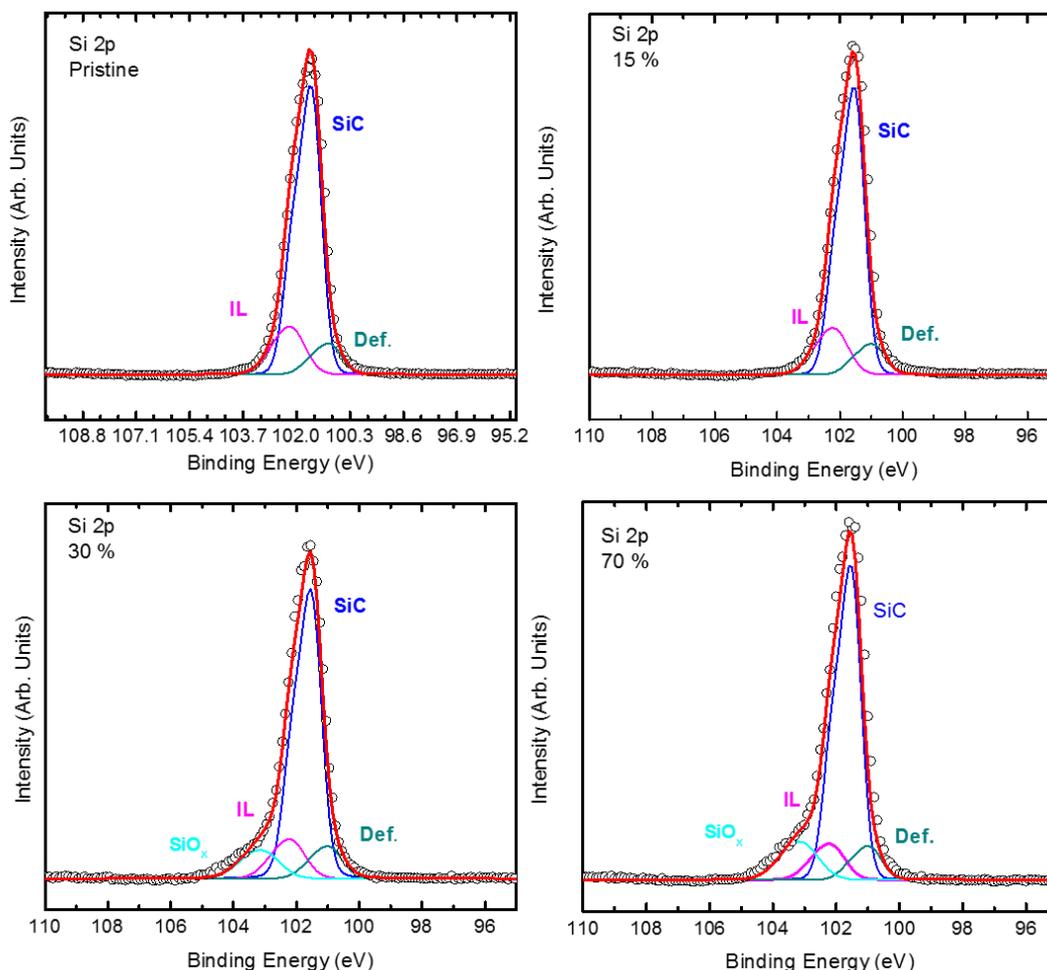


Figure III-18 Pics XPS détaillés du Si-2p sur des échantillons non-dopés et dopés respectivement à 15%, 30% et 70%. Les pics mesurés sont déconvolués en quatre composantes SiC, Def, IL et SiO_x.

La présence de défauts à l'interface facilite l'incorporation de l'azote. De plus, le substrat SiC utilisé pour la croissance du graphène est terminé par les liaisons Si ce qui facilite la création d'oxyde. Par conséquent, nous pouvons considérer que la couche supérieure de graphène est découplée du substrat grâce au SiO₂. Ce découplage est susceptible d'affecter le transfert de charge du substrat vers le graphène mais aussi réduire la diffusion des porteurs à l'interface et par conséquent maintenir une mobilité raisonnable pour les applications électroniques.

4.3.2 Modulation de travail de sortie du graphène : Étude UPS

Nous avons effectué des mesures de spectroscopie UPS afin de déterminer l'évolution du travail de sortie WF avec la concentration en acide. Nous avons utilisé la même procédure de détermination que pour le dopage *in-situ*. La figure III-23-a présente les spectres UPS mesurés sur l'ensemble des échantillons. La figure III-23-b illustre la position du niveau de Fermi et le travail de sortie WF en fonction de la concentration en HNO₃. La décomposition des molécules de HNO₃ intervient au contact du graphène. La concentration augmente, le nombre d'espèces physisorbées sur le graphène augmente également. Le travail de sortie WF de l'échantillon non-dopé est initialement mesuré à 4.3 eV. En augmentant la concentration, ce dernier décroît de

4.3 eV à 4.05 eV pour l'échantillon NA15 puis vers 3.8 eV pour l'échantillon NA30. Notons que cette réduction implique effectivement un dopage N par ailleurs supporté par les écarts énergétiques observés sur les signatures Raman, Figure III-15. Au-delà de 30%, le travail de sortie augmente d'abord à 4.05 eV à 70% puis atteint 4.41 eV pour du HNO₃ pur soit une tendance de type P qui compense le dopage N initial. Cette tendance a aussi été observée lors des mesures spectroscopie Raman.

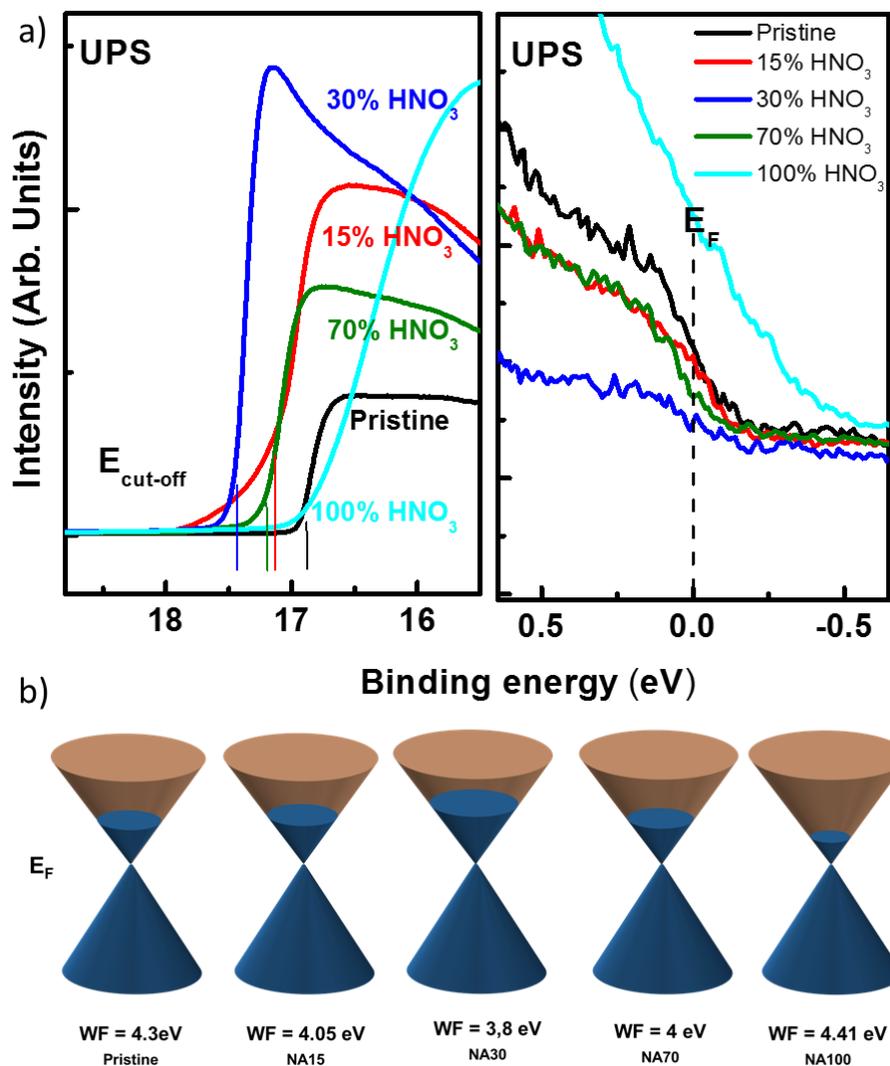


Figure III-19 (a) Travaux de sortie des échantillons en fonction de la concentration du HNO₃ (b) Position des niveaux de Fermi sur le cône de Dirac.

Ces résultats indiquent clairement que pour des faibles concentrations en HNO₃, la nitruration joue un rôle prépondérant induisant un dopage N et réduisant par conséquent le travail de sortie alors que la concentration d'azote augmente parallèlement dans l'échantillon. La tendance observée tranche nettement avec les travaux antérieurs notamment avec ceux de Das *et al* [75], réalisés sur du graphène CVD où il a été observé une croissance monotone du travail de sortie en fonction de la concentration. Le modèle que nous proposons repose sur une dissociation des molécules de HNO₃ pour les faibles concentrations. Ces espèces saturent les centres de défauts présents sur les bords des marches et les inhomogénéités à travers l'échantillon, Figure III-15. Ainsi l'azote incorporé, et ce notamment dans la configuration

graphitique, permet le dopage N du graphène (NA15, NA30) et par conséquent la réduction du travail de sortie à 3.8 eV. Au-delà de 30%, les molécules de HNO_3 ne se dissocient plus et sont physisorbées à la surface du graphène induisant une augmentation du travail de sortie WF.

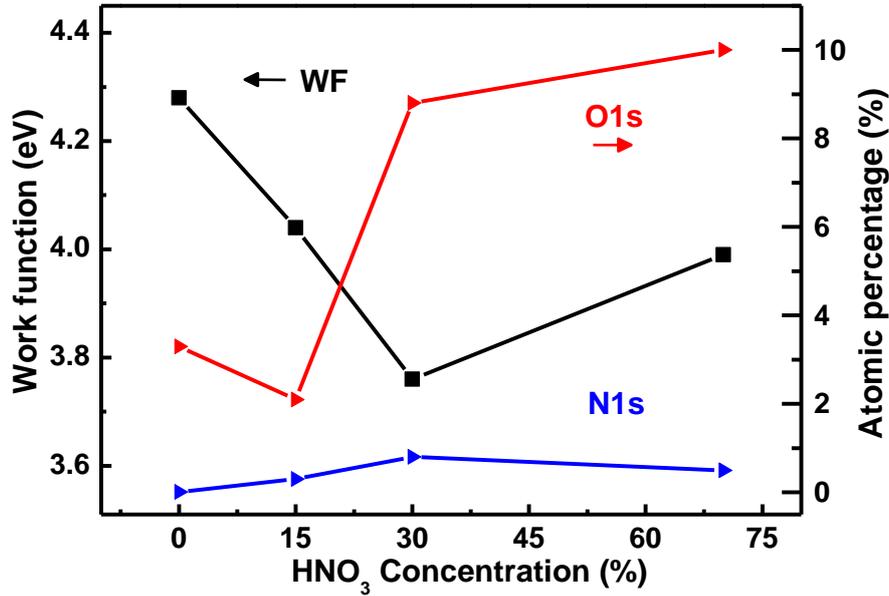


Figure III-20 Variation du travail de sortie (noir), des concentrations atomiques de l'oxygène (rouge) et de l'azote (bleu) en fonction de la concentration de HNO_3

La morphologie de notre second échantillon diffère quelque peu de l'échantillon précédent compte tenu de la variation des paramètres de croissance. Les terrasses observées sont uniformes et s'étendent sur plus de 50 μm en longueur avec une largeur de $\sim 3 \mu\text{m}$ et une hauteur de 1.8 nm. Compte tenu de la technique de dopage *ex-situ* utilisée ici, il est très probable que les bords de marche soient particulièrement réactifs. En effet, la courbure du plan de graphène aux bords des marches induit une contrainte mécanique locale élevée sur les atomes de carbone. Ces derniers présentent alors une réactivité chimique accrue sur ces sites. Plusieurs travaux ont d'ailleurs émis l'hypothèse que le dopage du graphène SiC s'effectuait préférentiellement à ce niveau [140].

4.4 Calcul *ab-initio*

Les tendances précédentes ont été confirmées via des calculs *ab-initio* décrivant la structure électronique du graphène sur le SiC et son interaction avec les molécules de HNO_3 . Ces calculs ont été réalisés par la méthode de la fonctionnelle de densité et de dynamique moléculaire (FIREBALL) en collaboration Dr Y. Dappe de l'équipe DSM/IRAMIS/SPEC au CEA. Pour ce faire, des orbitales numériques de type sp^3 pour C, N, O et Si, et de type s pour H ont été utilisées avec un rayon de coupure spatial (en unité atomique) respectivement égaux à $s = 4.8$, $p = 4.5$ (C), $s = 4.2$, $p = 4.2$ (N), $s = 3.3$, $p = 3.8$ (O), $s = 4.8$, $p = 5.4$ (Si) et $s = 4.1$ (H). Dans cette étude, nous avons considéré une super cellule formée de 5 monocouches de SiC (0001), avec une couche d'interface de graphène (buffer layer) et un plan de graphène suivant l'empilement AB par rapport à la couche d'interface. La dimension latérale de la structure

considérée est d'environ 4 x 4 cellules unités de graphène. La couche inférieure a été saturée avec des atomes d'hydrogène. La face supérieure de la super cellule a été fonctionnalisée à l'aide d'une à quatre molécules de HNO_3 par cellule unité pour simuler le dopage en fonction de la concentration moléculaire, Figure III-21-a b et c.

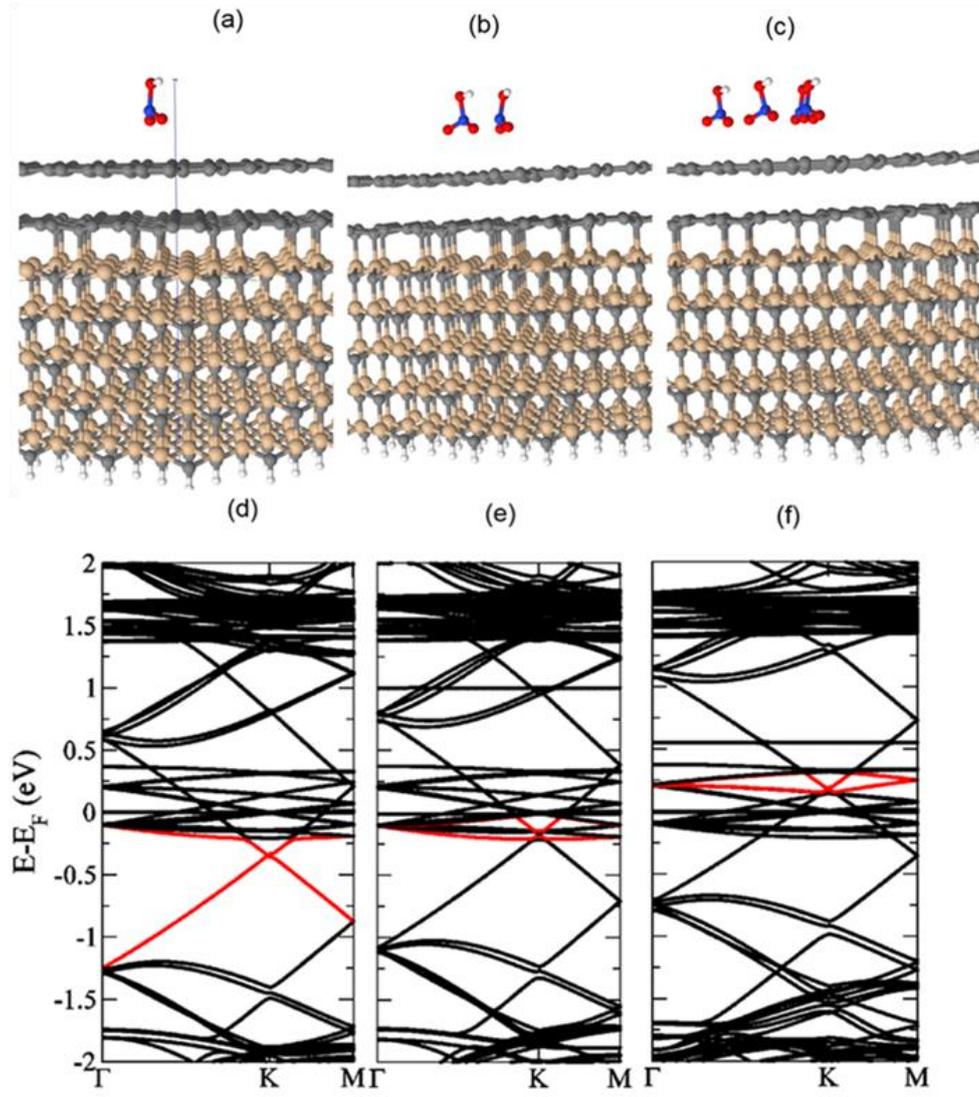


Figure III-21 (a)(b)(c) super-cellules fonctionnalisées à l'aide d'une à quatre molécules de HNO_3 (d)(e)(f) Structures de bande calculées correspondant aux cellules.

La géométrie de ces systèmes a été optimisée à 0 K en utilisant un échantillon de 32 points k dans la première zone de Brillouin. Les trois couches inférieures du SiC ont été fixées dans leur configuration volumique. L'équilibre du système est atteint lorsque les forces sont inférieures à 0.01 eV \AA^{-1} . La distance entre les molécules et le plan de graphène a été déterminée suivant le formalisme LCAO-S² + vdW qui tient compte des interactions de Van der Waals dans le cadre de la DFT. Enfin, un échantillon de 300 points k particuliers selon la direction Γ -K-M pour le calcul de la structure de bandes a été utilisé. Ces calculs avaient pour objectif de traduire la physisorption induisant la tendance du dopage p dans la mesure où nous n'avons pas modélisé les terrasses sur lesquelles la chimisorption de l'azote a lieu préférentiellement.

Sur la Figure III-21-d e et f, on peut observer une variation de - 350 meV pour une molécule (ce qui traduit déjà un type p par rapport à l'état initial non dopé situé à - 400 meV), à - 180 meV pour 2 molécules, et jusqu'à + 190 meV pour 4 molécules. Ce modèle est en accord avec les mesures de spectroscopie UPS et confirme notre hypothèse de la physisorption pour des concentrations au-delà de 30%.

4.5 Mesure par effet Hall de la mobilité et la densité de charge :

Nous avons enfin déterminé la concentration des porteurs et la mobilité pour l'échantillon dopé ainsi que l'échantillon NA100 par effet Hall sur des structures Van Der Pauw à température ambiante. Le tableau III-1 regroupe les différentes grandeurs. La mobilité électronique la plus faible mesurée est de $1400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300 K. Ces données indiquent clairement que malgré l'altération du réseau de graphène, le dopage implémenté maintient le matériau électroniquement exploitable.

	R_s (Ω/\square)	N_s (cm^{-2})	μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Pritine	800	$9 \cdot 10^{12}$	2500
Dopé NA100	500	$6 \cdot 10^{12}$	1700

Tableau III-2 Résistances par unité de surface, densités de charge par unité de surface et mobilités électroniques (électrons) des échantillons non-dopés et dopés à 100%.

4.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié le dopage *ex-situ* du graphène SiC (0001) monocouche par l'acide nitrique. Les mesures micro Raman confirment le dopage induit par les différentes concentrations d'acide utilisées et par conséquent l'incorporation d'azote dans le réseau carboné. Les mesures XPS mettent en évidence les différentes liaisons et espèces présentes dans le graphène ainsi qu'à l'interface graphène/substrat SiC notamment dans les configurations pyrroliques, pyridiniques et graphitiques pour l'azote. De plus, la diffusion d'oxygène induit la croissance de SiO_2 à l'interface qui découple ainsi le graphène du substrat. Enfin, les mesures UPS ont mis en évidence une large modulation possible du travail de sortie de 4.1 eV à 3.8 eV pour un dopage de type N puis de 3.8 eV à 4.41 eV pour un dopage de type P. Cette dernière observation est en accord la tendance observée théoriquement par calculs *ab-initio*.

Cette technique de dopage très simple à mettre en œuvre permet la conception d'électrodes en ajustant la barrière pour l'injection de porteurs. De plus, elle peut être modulée sur une large gamme et maintient des mobilités de porteurs relativement élevées ce qui présente un intérêt certain pour les composants électroniques.

5 Dopage *ex-situ* avec AuCl_3

L'intérêt du dopage à l'aide de chlorures métalliques s'est avéré très efficace pour ajuster les propriétés électroniques des matériaux carbonés [74]. En effet, le chlorure d'or ou chlorure aurique, permet un dopage P et est considéré comme l'un des chlorures métalliques les plus efficaces avec le chlorure de rhodium [74]. Le graphène dopé peut être utilisé comme une électrode transparente dans le cas du graphène CVD c'est à dire qu'il est transférable sur une cellule solaire [36,141] ou alors comme une électrode face-arrière pour laquelle il est possible d'ajuster les hauteurs de barrières.

Dans cette partie nous exposons la procédure utilisée pour le dopage du graphène sur SiC à l'aide de colloïdes d'or, des mesures de spectroscopie Raman, des mesures réalisées en spectroscopie UPS et XPS afin d'évaluer le travail de sortie ainsi que le type de liaisons du carbone avec l'or. Enfin des mesures de spectroscopie AR-XPS ont été effectuées pour évaluer la profondeur d'incorporation des colloïdes d'or à travers le graphène.

5.1 Procédé du dopage

Pour cette étude, nous avons utilisé un graphène synthétisé à partir d'un substrat SiC (0001). La préparation de la solution est réalisée via la dissolution de poudre d' AuCl_3 dans un solvant de nitrométhane (CH_3NO_2) avec une concentration de 10mM. La solution est ensuite déposée à l'aide d'une tournette à une vitesse de 2000 tours/min pendant une durée de 1 min.

5.2 Caractérisation par microscopie Raman

La Figure III-22 présente les spectres Raman entre 1200 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} pour les échantillons non-dopés et dopés. Afin de réduire l'erreur sur les écarts énergétiques mesurés et les variations d'intensité dues à de possibles inhomogénéités, nous avons collecté un spectre moyen sur $0.7\text{ }\mu\text{m}^2$ au sein de chacun des échantillons. Dans le cas de l'échantillon dopé, la présence d'un pic D plus important indique l'augmentation du désordre induit par les hybridations sp^3 et sont associées aux défauts inhérents au processus de dopage. Les pic 2D des spectres de l'échantillon dopé présentent un faible décalage vers les basses fréquences et un élargissement qui laisse supposer un faible dopage [113].

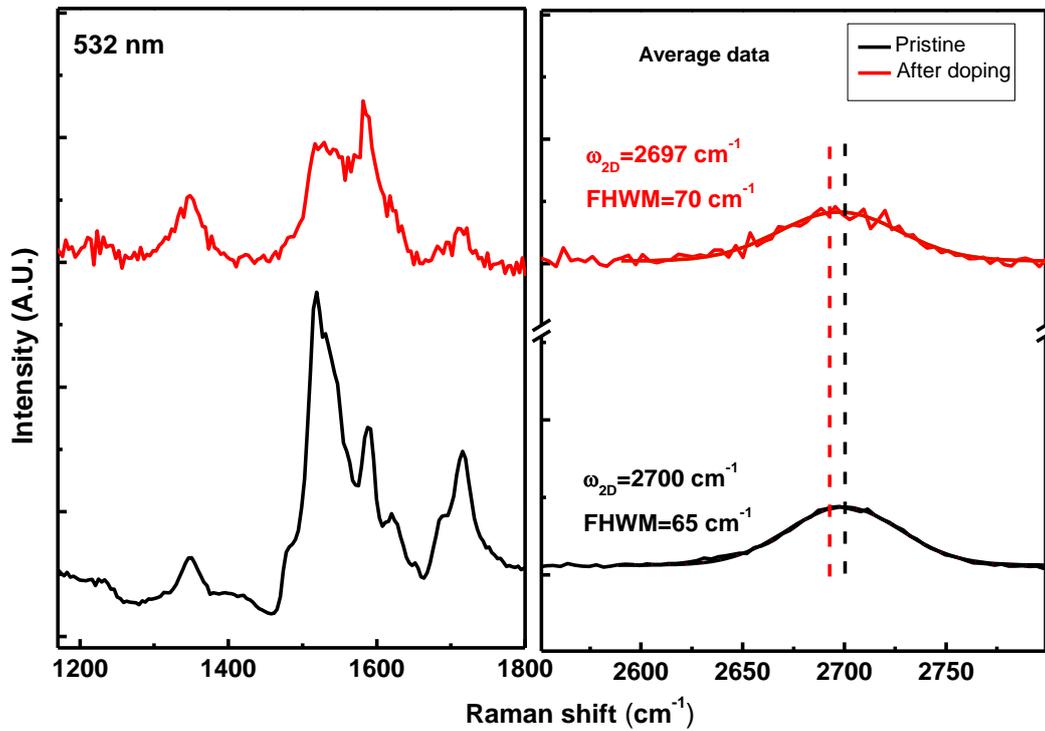


Figure III-22 Spectres Raman des échantillons du graphène avant et après dopage

5.3 Caractérisation photo électronique

Afin de confirmer la présence ou non de l'or et de déterminer la nature des liaisons créées avec le carbone, nous avons effectué des mesures de photoémission en spectroscopie XPS. Nous avons au préalable mesuré un spectre large en énergie pour détecter la présence de l'or. En plus des contributions du SiC observées pour l'échantillon non dopé, nous avons observé l'émergence d'un pic Au autour de 84 eV (doublet Au4f) ce qui confirme la présence de l'or sur le graphène, Figure III-23.

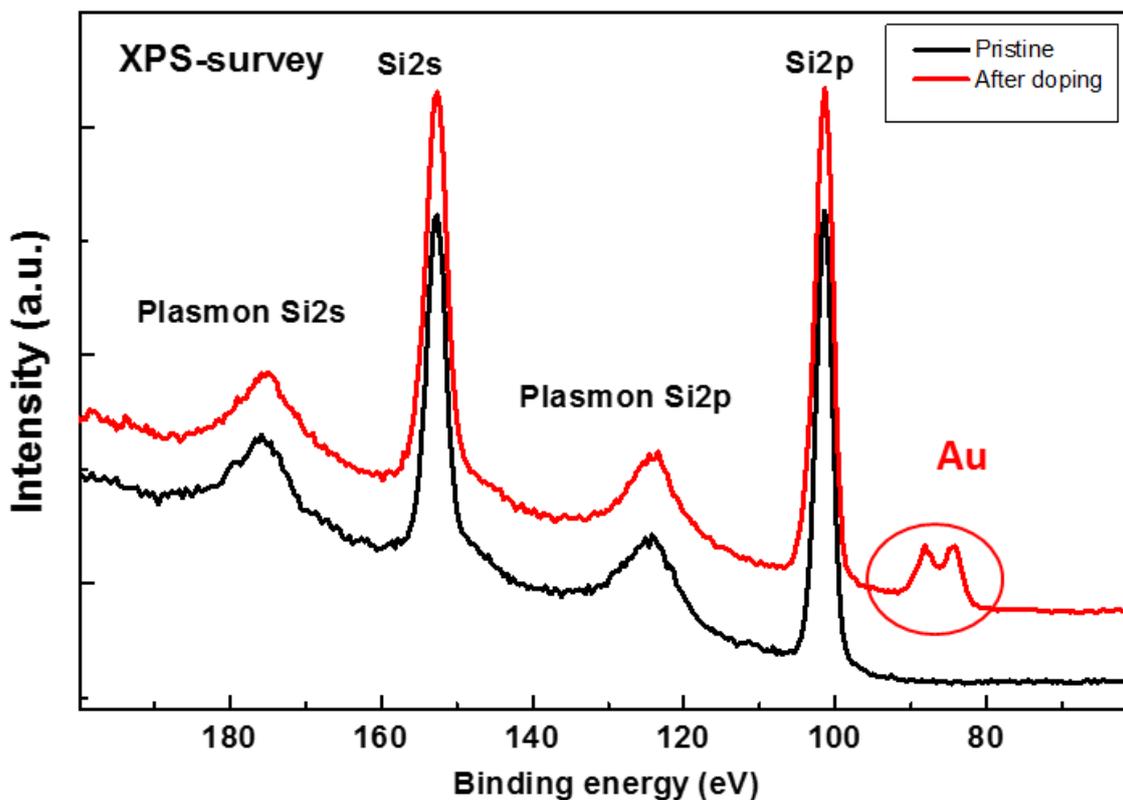


Figure III-23 Spectre large XPS des éléments présents sur le graphène avant et après dopage.

5.3.1 UPS

Les mesures en spectroscopie UPS nous permettent de mesurer la position du niveau de Fermi et par conséquent de déduire le travail de sortie (WF). Les mesures ont été réalisées sur plusieurs positions à travers l'échantillon. Sur la Figure III-24-a nous observons la limite d'émission des électrons secondaires (cut-off) pour les échantillons respectivement non-dopés et dopés. La position du niveau de Fermi a été au préalable calibrée avec un échantillon d'or.

Les travaux de sortie de nos échantillons avant et après dopage correspondent respectivement à 4.1eV et 3.8 eV. Notre méthode de dopage du graphène tricouche a induit une variation du travail de sortie WF de ~ 0.3 eV pour une valeur de 3.8 eV soit un travail de sortie de type N.

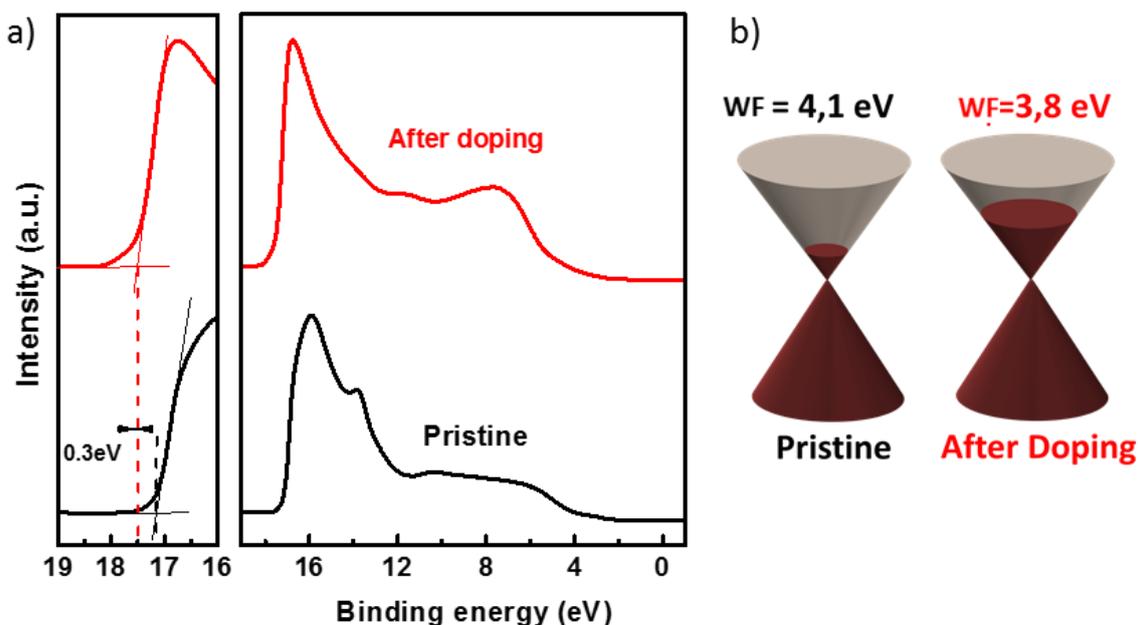


Figure III-24 Spectres UPS du graphène avant et après dopage (b) Niveaux de Fermi du graphène sur le cône de Dirac avant et après dopage.

5.3.2 XPS

Afin de déterminer la composition et la nature des liaisons chimiques créées entre l'or et le reste de son environnement, nous avons procédé à la déconvolution du spectre détaillé du pic $Au4f_{7/2}$. La déconvolution a été effectuée en respectant le caractère métallique du pic Au^0 à 84 eV [142,143]. L'ajustement laisse apparaître une composante Au-Si autour de 84.5 eV [144,145] ainsi qu'une seconde composante autour de 85 eV correspondant à de l'or oxydé Au-Ox réduit de façon incomplète ou à un agrégat d'atomes[146,147], Figure III-25 .

Suivant la réaction de réduction en postulant que les électrons proviennent principalement du graphène (III-5).



La composante majoritaire Au^0 à 70% laisse supposer que le graphène a été dopé en trous par les colloïdes d'or. Une telle observation vient contredire les mesures UPS effectuées précédemment.

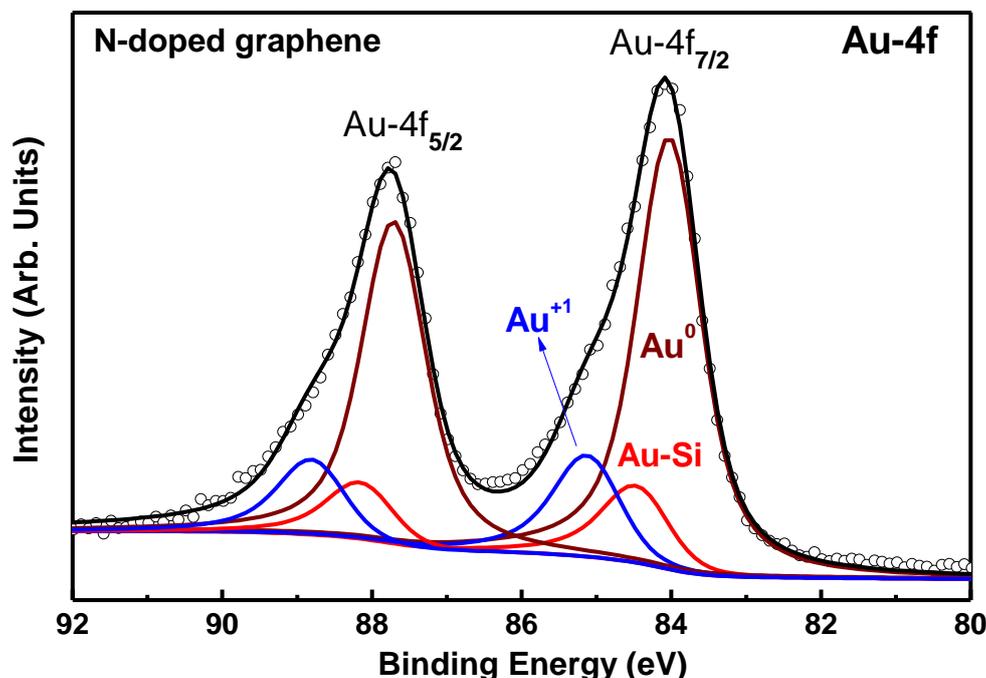


Figure III-25 Spectre XPS du niveau de cœur Au-4f déconvolué en trois composantes Au^0 , $Au-Si$ et Au^{+1}

En observant de plus près les pics d'azote avant et après dopage, on note les mêmes configurations des liaisons électroniques observées dans les études précédentes à savoir : des électrons pyridiniques, pyrroliques et graphitiques qui sont centrés autour des énergies égales à 398.2 eV, 399.6 eV et 401.4 eV, Figure III-26. Néanmoins la fraction atomique d'azote présent sur l'échantillon a doublé passant de 0.6% à 1.2%. De plus, la fraction atomique de l'azote rapportée à la concentration atomique du carbone est de 0.6/69.4 dans le cas de l'échantillon non dopé contre 1.2/56.4 pour l'échantillon dopé. L'efficacité du dopage dépend du rapport entre les liaisons C-N et les liaisons C-C sp^2 . On remarque que la concentration atomique en azote rapportée à la concentration du carbone a doublé alors que les liaisons C-N créées après le dopage sont trois fois plus importantes. Il s'avère en réalité que nous avons donc procédé à un dopage de type N via l'azote présent dans le solvant. Cela explique en grande partie le dopage électronique constaté par UPS. Cette interprétation étant d'autant plus justifiée que tout l'azote présent sur l'échantillon crée des liaisons uniquement avec le carbone sous trois configurations représentées sur la Figure III-26. Le *Tableau III-3* résume les concentrations atomiques de l'élément azote présent sur le graphène ainsi que les liaisons C-N/C-OH qui sont comparées aux liaisons C-C sp^2 (graphène).

Échantillon	N/C (%)	C-N&C-OH / C-C sp^2 (%)
Non-dopé	0.6/69.4 = 0.86 %	2.1/43.9 = 4.7 %
Dopé ($AuCl_3$)	1.2/56.4 = 2.1 %	3.9/25.5 = 15.3 %

Tableau III-3 Fractions atomiques de l'azote ainsi que des liaisons atomiques comparées au carbone avant et après dopage.

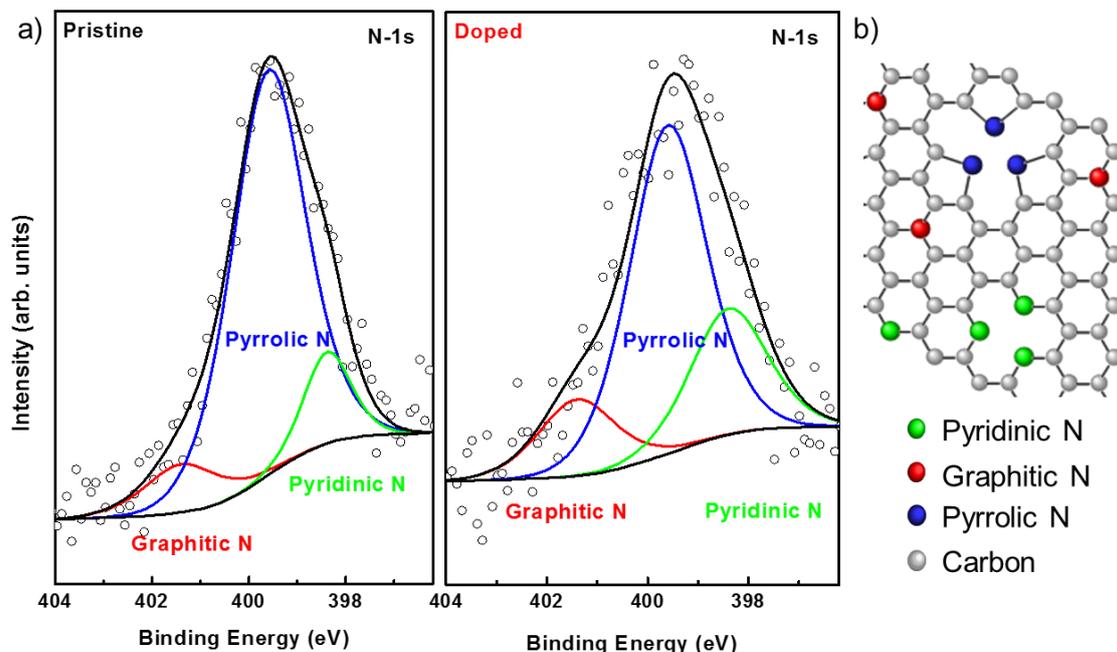


Figure III-26 (a) Spectre XPS du niveau de cœur N-1s après dopage $AuCl_3$ (en pointillé) déconvolué en trois composantes : pyridiniques, pyrroliques, graphitiques. (d) La configuration atomique des liaisons N-C pyridiniques, pyrrolique et graphitiques.

5.3.3 AR-XPS (XPS résolu en angle)

Pour ce type de mesure, l'épaisseur analysée dépend de l'angle θ d'émission de l'électron par rapport à la surface de l'échantillon. La diminution de l'angle d'émission conduit à la diminution de l'épaisseur analysée et augmente par conséquent la sensibilité à la surface [148] (cf. chapitre 2).

La déconvolution du pic C-1s fait apparaître cinq composantes aux énergies de liaisons respectivement égales à 283.3, 284.4, 285.1, 286.1 et 287.2 eV. Ces composantes correspondent au substrat SiC (dénote SiC), au graphène (G), à la couche d'interface (IL) [132], aux liaisons C-N et C-OH [149] et aux liaisons C=O [150] respectivement. L'évolution de l'intensité des composantes associées aux énergies de liaison en fonction de l'angle d'émission nous renseigne précisément sur l'emplacement de ces dernières. On constate sur la Figure III-27 que pour l'inclinaison rasante ($\theta=10^\circ$) les composantes correspondant au graphène et à la couche d'interface dominent. Les composantes relatives aux liaisons de C-N et C=O sont plus importantes pour l'inclinaison rasante et s'atténuent pour des inclinaisons égales à 45° et 80° au détriment de la composante du substrat SiC.

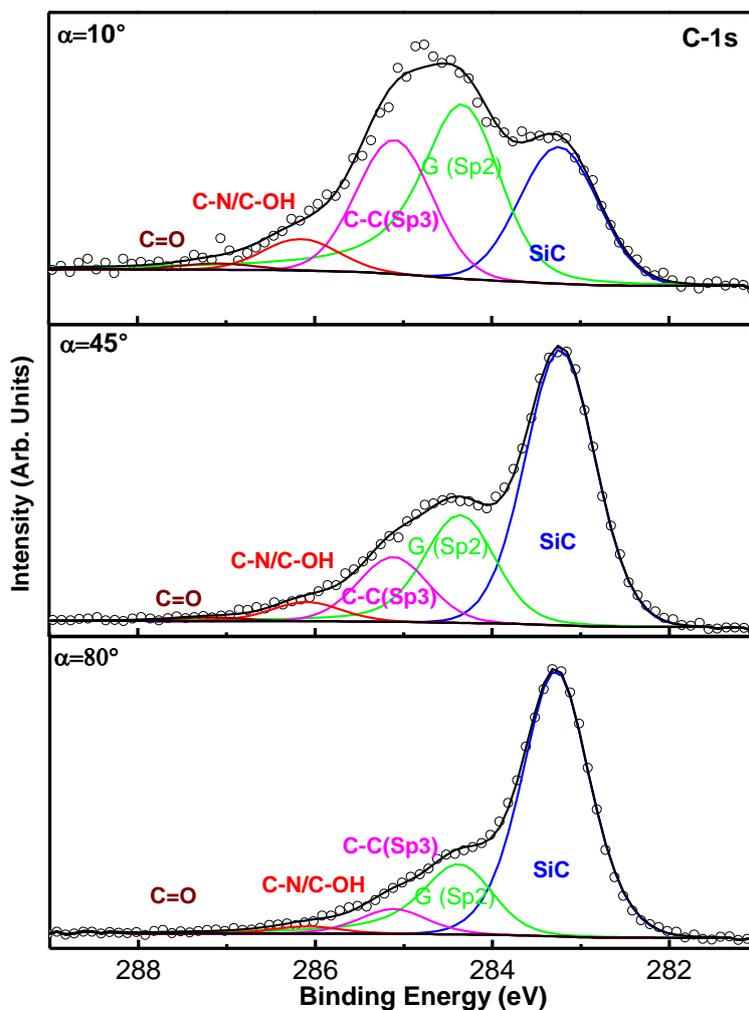


Figure III-27 Spectre XPS du niveau de cœur C-1S (en pointillé) déconvolué en cinq composantes : SiC, C-C (graphène, Sp₂), C-C(Sp₃), C-N/C-OH et C=O en fonction de l'angle d'émission $\theta=10^\circ$, 45° et 80° .

La liaison C-C(Sp₃) peut provenir à la fois de la couche d'interface et de la couche de contamination [151,152] .

L'analyse de l'évolution des différentes liaisons (Au°, SiC, SiOx, C-N/C-OH etc.) en fonction de l'angle d'émission (Figure III-28-a) nous permet d'établir la répartition dans l'épaisseur des différents éléments ainsi que leur incorporation en surface, Figure III-28-b.

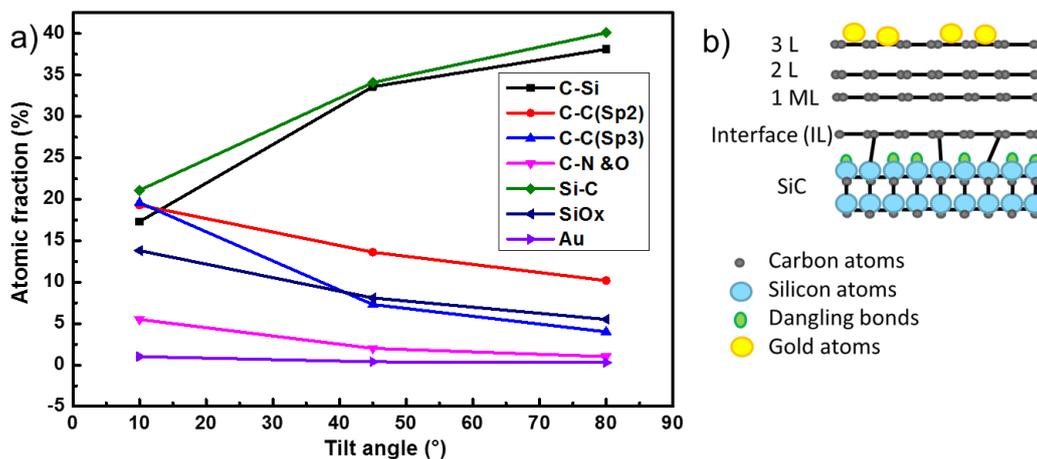


Figure III-28 (a) Évolution du pourcentage atomique des liaisons en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons (b) Schéma représentatif de la partition des éléments de l'échantillon.

5.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié l'impact du dopage de l'acide aurique sur le graphène tricouche. Les mesures Raman mettent en évidence un dopage N. Le décalage observé n'est que de 3 cm^{-1} et correspond à l'erreur expérimentale intrinsèque aux mesures Raman. Ces dernières n'auront finalement pas été concluantes. Les mesures en spectroscopie UPS montrent un décalage du niveau de Fermi de l'ordre de 0.3 eV attribué à un dopage de type N ce qui est contraire aux observations de la littérature pour des colloïdes d'or sur du graphène [36,141,153].

Il apparaît par mesures XPS que la composante majoritaire présente est l'or réduit Au^0 et permet de confirmer la présence d'un transfert de charge électronique du graphène vers les ions Au^{+3} provoquant alors un excès de charges positives *i.e.* un dopage de type P pour le graphène. Néanmoins l'augmentation significative après le dopage de la fraction atomique de l'azote rapportée au carbone traduit une compensation du dopage P (induit par la réduction de l'or) par l'azote présent dans le solvant de l'acide aurique. Il en résulte un dopage de type N indirect.

La méthode de spectroscopie non destructive AR-XPS nous a permis d'établir la répartition des éléments dans la tricouche de graphène en fonction de l'angle d'émission.

Cette technique de dopage permet de moduler de plus le travail de sortie du graphène en ajustant la concentration d'acide aurique et d'envisager d'utiliser les agrégats d'or (10 nm de diamètre) comme catalyseurs pour la croissance de nanofils sur graphène pour des applications optoélectroniques. Un récent travail a démontré la faisabilité de ce type de croissance de nanofils sur graphène [154].

6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons investigué sur une structure de graphène épitaxié différentes méthodes de dopage : le dopage azote *in-situ* ou *ex-situ* via l'acide nitrique et le chlorure aurique. Nous avons sondé l'impact sur les propriétés électroniques notamment le travail de sortie. Les propriétés électroniques du matériau sont modifiées par l'incorporation d'azote selon les différentes méthodes. L'exploitation des cartographies en microscopie AFM/CP-AFM et en spectroscopie Raman nous a permis de déterminer la nature du dopage, la distribution des dopants et le nombre de couches dans le graphène. Les mesures photo électroniques nous ont permis de déterminer la nature et la position des liaisons créées par les atomes incorporés. On constate la présence systématique des trois configurations inhérentes à la présence d'azote : graphitique, pyridinique et pyrrolique, et ce quelle que soit la méthode utilisée. Ces configurations sont toutes responsables de la fonctionnalisation du graphène qui peut être selon les liaisons établies de type N ou P.

Dans le cas du dopage *in situ*, l'azote a été incorporé lors de la croissance et permet une réduction du travail de sortie de 4.3 eV à 4.1 eV avec des mobilités à température ambiante de 1300 cm²/Vs pour les trous et 850 cm²/Vs pour les électrons.

Pour le dopage à l'acide nitrique, la modulation du travail de sortie passe par un minimum pour une concentration en acide de 30%. En effet nous observons une compensation entre dopage N et P selon la concentration. Cette étude tranche avec la littérature et offre une perspective intéressante pour ajuster les barrières d'injections pour les électrodes et grilles de composants électroniques.

Enfin, pour le dopage par le chlorure aurique, la modulation observée est du même ordre que celle obtenue avec le dopage azote *in situ*. Les mesures XPS et XPS résolues en angle nous ont permis d'établir que l'or se maintenait en surface et que le dopage est aussi compensé par l'azote présent dans le solvant de la solution de chlorure aurique. Cette approche présenterait un intérêt pour la croissance de nanofils sur graphène, la faisabilité d'une telle approche a récemment été démontrée.

Ici la concentration en acide aurique permettrait d'une part de moduler le travail de l'électrode et d'autre part de répartir les colloïdes d'or (10nm) sur le graphène. Toutefois, pour une modulation du WF plus efficace et fiable, on optera plutôt pour un dopage acide.

On notera que ces méthodes simples à mettre en œuvre, permettent une modulation du travail de sortie sur une large gamme tout en maintenant des mobilités électroniques tout à fait compétitives.

Chapitre IV Graphène CVD : hétérostructure a-Si:H : H (n ou p)/graphène encapsulé

1 Introduction	102
2 Étude des propriétés électroniques du graphène CVD/SiO₂	103
2.1 Croissance du graphène par CVD	103
2.2 Transfert et caractérisation par microscopie optique	103
2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman	104
2.4 Dispositifs électroniques	105
2.5 Dopage avec des colloïdes d' AuCl ₃	112
2.6 Discussion	114
3 Étude des propriétés électroniques de l'hétérostructure Gr/a-si :H	115
3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman	115
3.2 Caractérisation par spectroscopie photo électronique	117
3.3 Caractérisation électrique	119
3.4 Discussion	119
4 Étude des propriétés électroniques de l'hétérostructure a-Si :H/Gr	121
4.1 Dépôt du silicium et fabrication des barres de Hall	121
4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman	121
4.3 Caractérisation électrique	123
4.4 Discussion	125
5 Conclusions	128

Dans ce chapitre, nous présentons une hétérostructure constituée de graphène CVD et de silicium amorphe. Cette interface présente un intérêt particulier pour les dispositifs photovoltaïques (PV). En effet, les hétérojonctions PV à base de silicium cristallin (c-Si) sont essentiellement passivées avec du silicium amorphe (a-Si:H). Ce matériau déposé à basse température par PECVD présente des propriétés remarquables et permet de réduire substantiellement les recombinaisons aux interfaces. Dans notre cas de figure, nous envisageons d'intégrer le graphène pour la fonction de contact (avant ou arrière) et d'électrode transparente. Les échantillons de graphène étudiés dans cette partie ont été produits par notre partenaire Sud-Coréen par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à l'Université Sunkyunkwan. Le silicium amorphe quant à lui a été déposé au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM de l'École Polytechnique). Le transfert, le dopage, la fabrication des dispositifs électroniques ainsi que leurs caractérisations ont été réalisées au laboratoire de Génie Électrique et Électronique de Paris (GeePs).

1 Introduction

La technologie CVD permet de faire croître du graphène monocouche ou bicouche homogène à 99% [155]. L'avantage du graphène CVD par rapport aux autres méthodes de croissance est la grande surface, sa transférabilité sur d'autres substrats fonctionnels et potentiellement son faible coût. Les propriétés électroniques peuvent être modulées via différentes méthodes citées dans le chapitre 1.

Toutefois afin d'envisager des applications fiables, il faut s'assurer de la reproductibilité et de la stabilité des propriétés électroniques du graphène en fonction des différentes méthodes de transfert et de fabrication de composants mais aussi les conditions du fonctionnement et du vieillissement (la pression de l'air, la température et la durée de vie des porteurs).

Un domaine qui nous intéresse particulièrement est le contact transparent pour cellules photovoltaïques. Les prix des modules photovoltaïques diminuent, et la course pour l'intégration de nouveaux matériaux (semi-conducteurs et électrodes) accroît la pression sur les matières premières notamment l'ITO (Indium Tin Oxide). Ce dernier est aujourd'hui le conducteur transparent le plus utilisé tant pour les filières organiques qu'inorganiques. Outre la rareté de l'indium, l'ITO présente certains désavantages tels que sa fragilité, la diffusion d'espèces ioniques aux interfaces avec les matériaux semi-conducteurs entre autres, ce qui nécessite de trouver une alternative. Il est à noter que cette problématique est aussi présente pour d'autres applications telles que les écrans plats, les téléphones *etc...*

Une alternative viable doit présenter une transparence et une conductivité électrique comparables à celles de l'ITO, l'électrode représente donc un enjeu majeur pour la recherche et l'industrie des semi-conducteurs toutes filières confondues. Les options déjà à l'étude, telles que le ZnO dopé (oxyde de zinc) ou les nanotubes de carbone, souffrent de limitations technologiques. Le ZnO est particulièrement sensible à l'environnement, de plus sa gravure demeure complexe. Enfin pour pouvoir obtenir des résistivités comparables à l'ITO, des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres sont nécessaires.

Ces travaux s'articulent pour l'essentiel autour de la modulation de la résistivité par transfert de charge via une interface en silicium amorphe. En particulier, nous nous sommes attachés à relever l'évolution des propriétés électroniques sur une passivation à base de a-Si:H dopé n et p à l'instar des interfaces utilisées pour les cellules PV.

2 Étude des propriétés électroniques du graphène CVD/SiO₂

Afin de caractériser les propriétés électroniques du graphène CVD ainsi crû, ce dernier doit être transféré sur le dioxyde de silicium (SiO₂) pour une caractérisation préalable par microscopie optique et spectroscopie Raman qui déterminera l'homogénéité, la continuité et la qualité cristalline du graphène et par suite réaliser des dispositifs électroniques. Dans cette partie nous présenterons les étapes de fabrication et les résultats des différentes caractérisations.

2.1 Croissance du graphène par CVD

La croissance du graphène a été effectuée sur un substrat de cuivre de 100 µm (Nilaco, 99.96 %). Ce substrat est recuit à 1075 °C sous 1000 sccm d'argon (Ar) et 500 sccm d'hydrogène (H₂) pendant deux heures dans le réacteur CVD et sous pression atmosphérique. Les substrats recuits sont ensuite polis par polissage chimique (CMP 6 ml de FeCl₃ dans 100ml d'eau). Le film de cuivre est ensuite placé dans un tube de quartz (2" de diamètre) puis chauffé à 1075 °C sous 1000 sccm d'Ar et 500 sccm d'H₂ pour décontaminer la surface du cuivre. Pendant la croissance du graphène CVD, la pression d'H₂ est réduite à 170 sccm et 200 sccm de méthane (CH₄) (0.1% dilué dans Ar) sont injectés. Au bout de 25 min, le flux de CH₄ est interrompu et le tube refroidi à température ambiante.

2.2 Transfert et caractérisation par microscopie optique

L'étape de transfert du graphène sur SiO₂ est essentielle pour explorer ses propriétés électroniques. La technique de transfert a déjà été présentée dans la section 2 du 2^{ème} chapitre. La Figure IV-1 montre une monocouche de graphène CVD transférée sur SiO₂ et parsemée de zones plus réduites constituées de bicouche et tricouche. La couche de graphène est propre et ne contient pas de résidus de PMMA ni de déchirures liées au transfert. Cette étape est importante pour le reste des caractérisations.

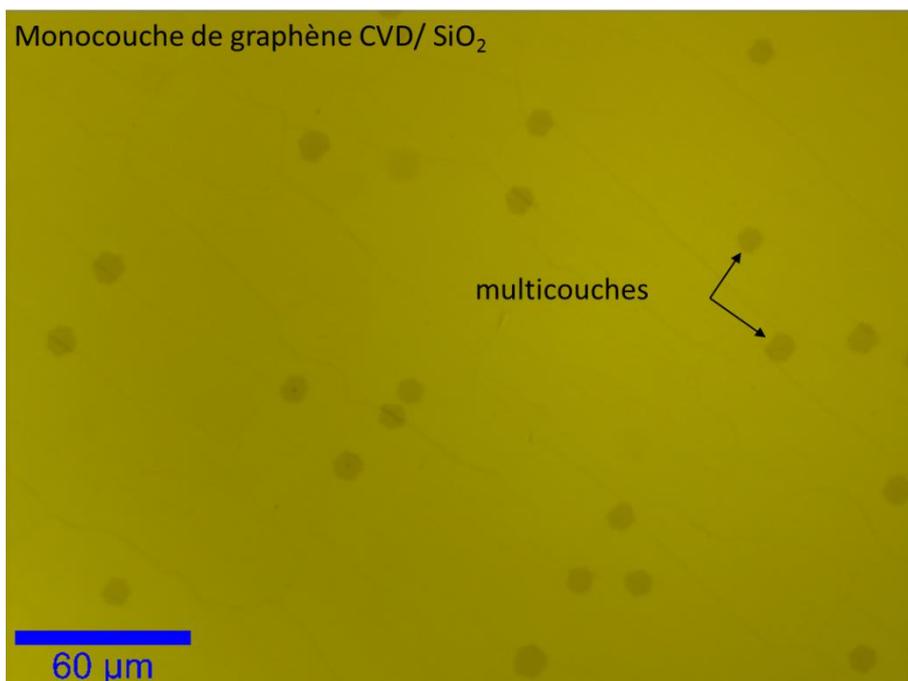


Figure IV-1 Image optique du graphène CVD transféré sur du SiO₂

2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure IV-2 représente un spectre Raman moyen d'une monocouche de graphène transférée sur SiO₂. L'absence du pic D ainsi que le ratio de l'intensité des pics 2D/G indiquent que le graphène contient peu de défauts structuraux [113]. Le spectre est inséré sur une image MEB (Microscopie Électronique à Balayage) du même graphène qui montre une surface plane sur laquelle on distingue aussi les joints de grains du cuivre.

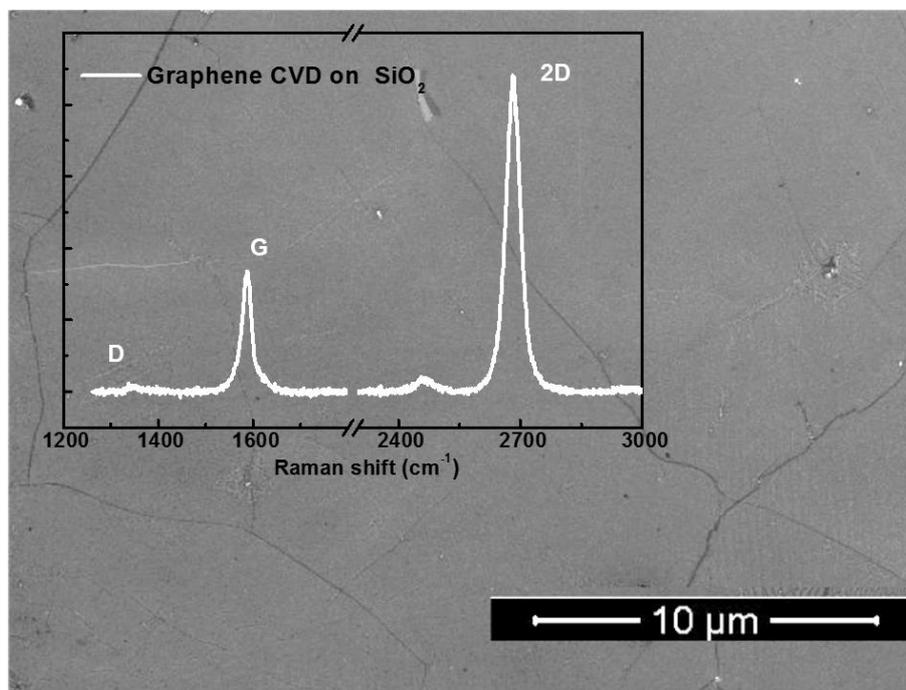


Figure IV-2 Image MEB d'une mono-couche de graphène transférée sur SiO₂ avec le spectre Raman correspondant.

2.4 Dispositifs électroniques

Afin de déterminer, la mobilité électronique, la densité de charge et le niveau de Fermi, nous avons fabriqué des structures de tests standards telles que des barres de Hall et/ou des transistors FET (GFET). Les composants sont fabriqués à partir du graphène CVD transféré sur du SiO₂, les contacts sources/drains ou le canal sont définis par la lithographie optique suivie d'une évaporation métallique Ti/Au. Nous présentons ici les résultats des caractérisations électriques sur des GFET et des mesures par effet Hall.

2.4.1 Transistors à base de graphène GFET

La Figure IV-3 présente les différentes caractéristiques de transfert du GFET testé : courant de drain en fonction de la tension de grille $I_{DS}(V_{GS})$ en rouge, le courant de fuite $I_{GS}(V_{GS})$ en bleu, et le courant de drain en fonction de la tension de drain $I_{DS}(V_{DS})$ en noir. Ces caractéristiques montrent le caractère ambipolaire du graphène monocouche avec un courant minimal pour le point de neutralité de Dirac (V_{Dirac}) situé en moyenne autour de 35 V, ce point de Dirac n'est pas constant, il varie en fonction des échantillons (dopage intrinsèque), de l'environnement ainsi que de la température de fonctionnement. Ce composant se comporterait en FET à canal de type P pour une tension de polarisation $V_{GS} < V_{Dirac}$ ou en FET à canal de type N pour $V_{GS} > V_{Dirac}$. Le courant de fuite est faible $\sim 10^{-10}$ A pour 300 nm d'oxyde.

La mobilité des porteurs de charges peut être calculée à partir de la formule de Drude. Elle est extraite de la pente de la zone linéaire de part et d'autre de V_{Dirac} pour les trous et les électrons, IV-1:

$$\mu_s = \frac{\sigma_0}{n_s e} = \frac{L}{W \times C_{OX} \times V_{DS}} \times \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_{GS}} \quad \text{IV-1}$$

L et W sont la longueur et la largeur du canal de graphène, respectivement 180 μm et 50 μm . La tension de drain utilisée pour ces mesures est de 0.01 V. La mobilité extraite pour les trous et les électrons est respectivement de 3840 cm^2/Vs et 2520 cm^2/Vs .

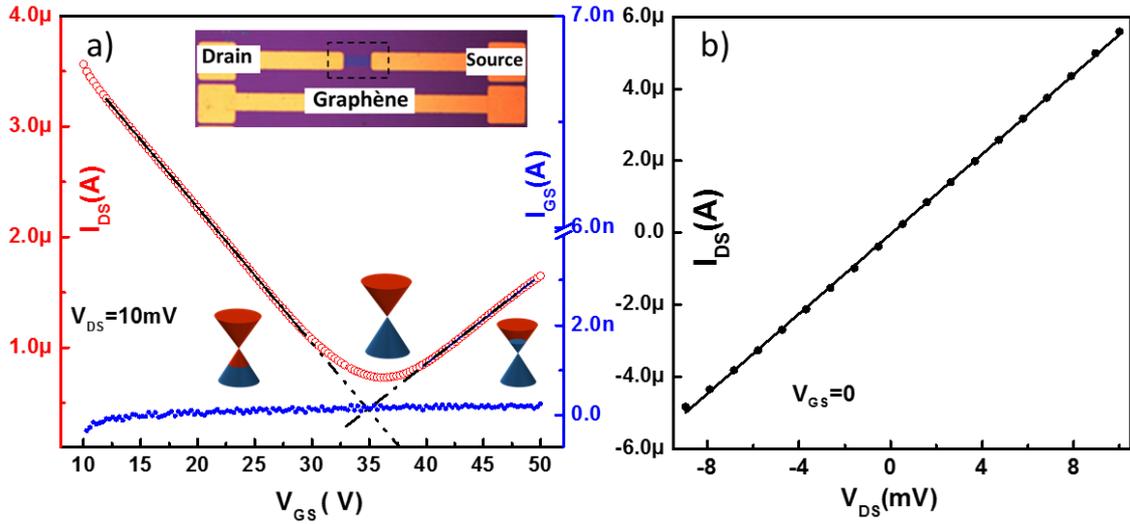


Figure IV-3 (a) Caractéristique de transfert courant de drain en fonction de la tension de grille $I_{DS}(V_{GS})$ en rouge et courant de fuite $I_{GS}(V_{GS})$ en bleu. En insert une image optique du composant. (b) Caractéristique du courant de drain en fonction de la tension drain $I_{DS}(V_{DS})$ montrant le régime linéaire.

Nous observons qu'après plusieurs cycles de chauffage sous vide, le point de neutralité de Dirac (V_{Dirac}) se décale vers 15V, divisant par deux la densité de charges et améliorant considérablement la mobilité du graphène. Le Tableau IV-1 présente les mobilités électroniques des trous à 300K ainsi que des électrons et la densité de charge des trous proportionnelle à $(V_{GS} - V_{Dirac})$ avant et après un cycle de chauffage à 460K.

Mobilité électronique (300k)	Avant	Après chauffage
μ_p (cm ² /Vs)	3840	5820
μ_n (cm ² /Vs)	2520	3020
n_s (cm ⁻²)	2.59E+12	1.08+12
$E_F - E_{Dirac}$ (eV)	0.188	0.121

Tableau IV-1 Propriétés électroniques (mobilités, densités de charge et niveau de Fermi) avant et après chauffage.

Il a été démontré dans des études précédentes que les propriétés électroniques du graphène sont influencées par l'environnement direct *e.g.* l'air ou gaz. En effet ceci est dû à la désorption des molécules H₂O/O₂ et de N₂ ou d'autres résidus de carbone[40,50,51].

La Figure IV-4 montre la fonction de transfert $R_{DS}(V_{GS})$ d'un GFET respectivement exposé à l'air, sous vide à une pression décroissante jusqu'à 10⁻⁷ mbar et sous une atmosphère d'azote (N₂) avec une pression croissante. Les résistances en fonction de la tension de grille ont été ajustées pour extraire la mobilité ainsi que la densité minimale de conduction au point de Dirac (équation IV-5).

La conductance de graphène selon le modèle de Drude s'écrit sous la forme [156]:

$$G = \frac{1}{R - Rc} = n_{tot} e \mu_s \frac{W}{L} \quad \text{IV-2}$$

$$n_{tot} = \sqrt{n_0^2 + n^2} \quad \text{IV-3}$$

$$E_F - E_{Dirac} = \hbar v_F \sqrt{\pi n} \quad \text{IV-4}$$

En reformulant les équations (IV-1) et (IV-2), on obtient :

$$R = \frac{L}{W \mu_s e \sqrt{n_0^2 + (C_{OX} (V_{GS} - V_{Dirac}))^2}} + Rc \quad \text{IV-5}$$

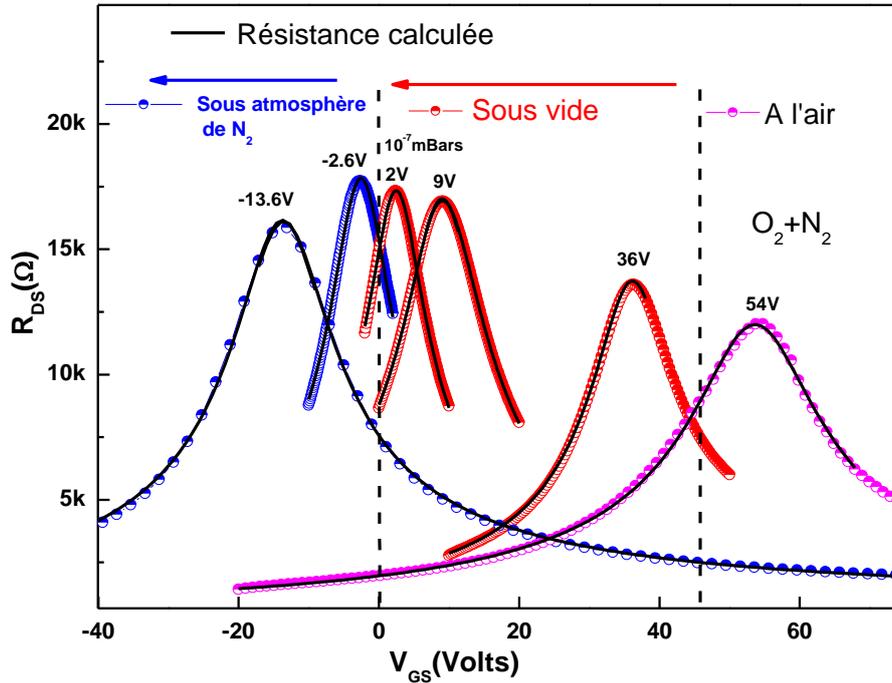


Figure IV-4 Fonction de transfert $R_{DS}(V_{GS})$ d'un GFET, à l'air (en rose), sous vide (en rouge), sous atmosphère d'azote (en bleu). En noir : les courbes des résistances ajustées selon l'équation IV-5.

La Figure IV-5 montre la variation des mobilités et densités de charges minimales en fonction du de niveau Fermi. La mobilité des trous dans le graphène augmente en diminuant la pression de l'air, en même temps que la densité de charge minimale n_0 diminue de $6.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ à l'air à $2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ sous vide. Cette densité de charge minimale nous renseigne sur les impuretés présentes sur le graphène [157,158].

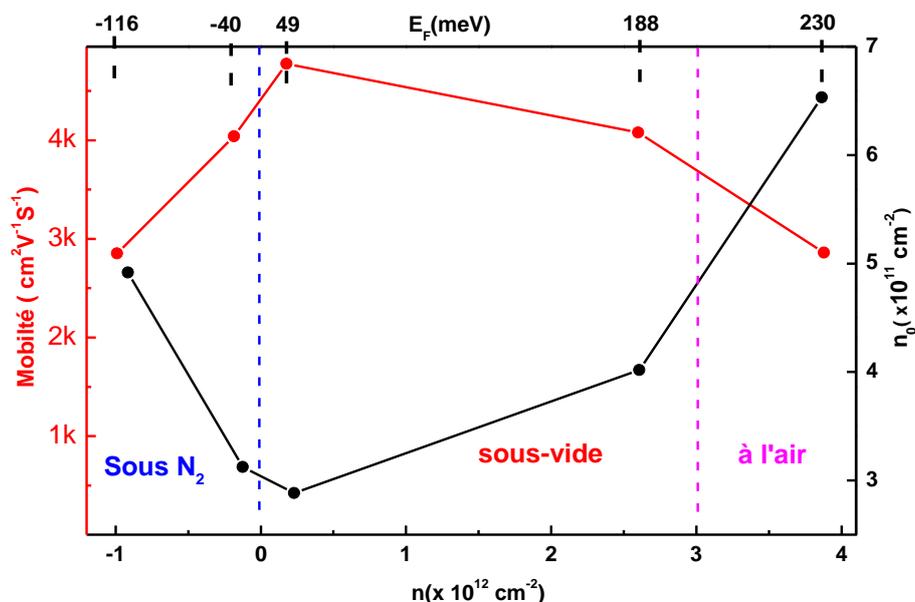


Figure IV-5 Variation de la mobilité des trous μ_p (noir) et de la densité de charge n_0 minimale au point de Dirac en fonction de la densité de charges de la grille.

La mobilité des trous est souvent supérieure à celle des électrons dans les GFET à cause des défauts d'interface présents dans les diélectriques à base d'oxyde comme le (SiO_2) qui dope le graphène par un transfert de charge de trous et qui piègent les électrons [124]. Cette asymétrie est due aussi à l'alignement du niveau de Fermi du graphène et avec les différents contacts métalliques en fonction de leurs travaux de sortie [159].

La Figure IV-6 présente la variation de la fonction de transfert $I_{\text{DS}}(V_{\text{GS}})$ en fonction de la température. On remarque que pour des températures supérieures 260 K la mobilité des électrons diminue contrairement à celles des trous.

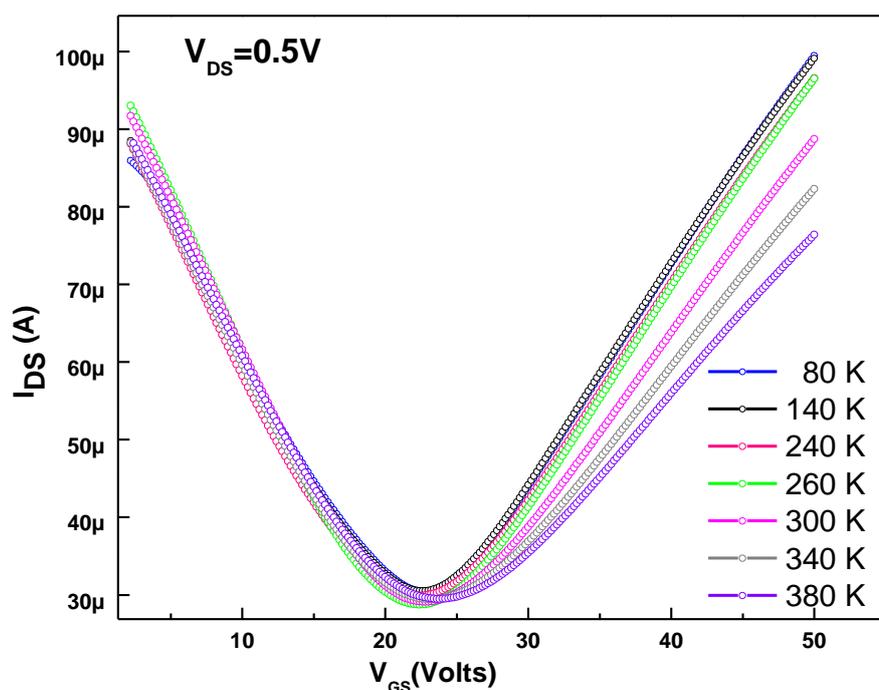


Figure IV-6 Caractéristique de transfert courant de drain en fonction de la tension de grille $I_{DS}(V_{GS})$ en fonction de la température.

La conduction des électrons dépend beaucoup des résidus et défauts (contaminations et pièges à électrons) présents à l'interface du graphène et du SiO_2 et des résidus de la photo résine. La Figure IV-7 illustre la conduction d'un GFET en fonction du niveau de Fermi. Nous identifions 5 zones de conduction distinctes.

- La 1ère zone : le niveau de Fermi est inférieur au point de Dirac et la conduction se fait par les trous, en augmentant la tension de la grille on se rapproche du point de Dirac.
- La 2ème zone : le niveau de Fermi est au point de Dirac avec une conduction minimale.
- La 3ème zone : le courant électronique sature à cause d'une recombinaison des électrons avec les défauts d'interfaces.
- La 4ème zone : les défauts sont remplis et la conduction électronique continue d'augmenter.
- La 5ème zone : en augmentant la température les défauts sont passivés, la conduction électronique ne subit pas d'inflexion et ou de saturation mais on observe une chute de la mobilité.

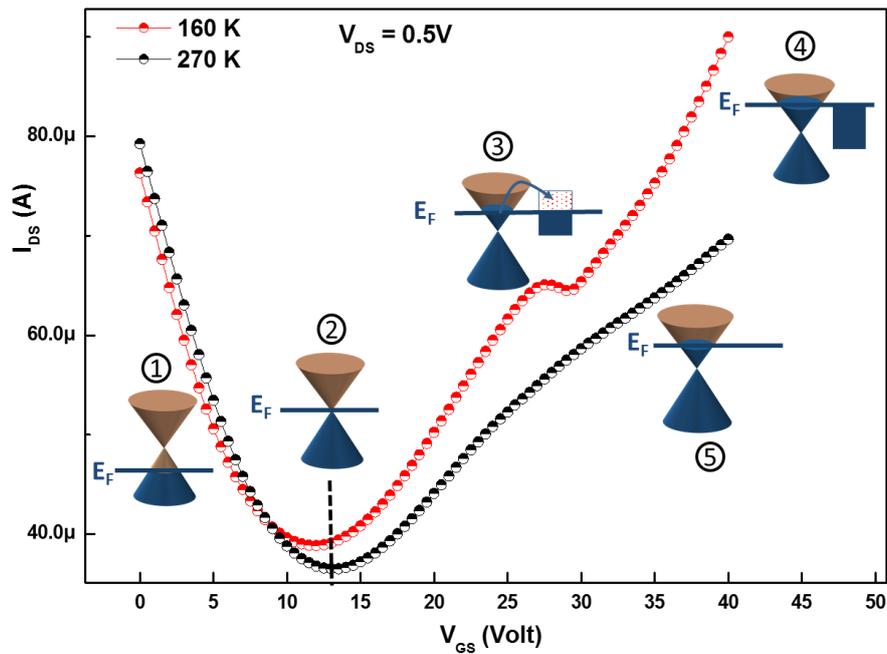


Figure IV-7 Caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ en fonction de la température.

La Figure IV-8 représente la variation de la caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ en fonction de la température. Comme observé auparavant, cette caractéristique montre qu'en plus d'être asymétrique, la mobilité des électrons diminue lorsque la température augmente. Ceci est dû principalement aux résidus carbonés inhérents des procédés de transfert et de fabrication (PMMA et photo résine AZ5214) [39]. Ces défauts sont essentiellement de type P est par conséquent ils n'affectent que le courant d'électrons. Cependant on note qu'au-delà de 350 K, le courant semble recouvrir sa valeur à 300 K mais sature en deçà. Nous avons observé sur le même échantillon mais sur un GFET différent une asymétrie similaire et une baisse monotone de la mobilité cependant celle-ci ne recouvrait pas sa valeur à 300 K. Il est probable que la tendance observée Figure IV-8 soit due à une concentration de défauts très localisés due par exemple à des résidus de résine.

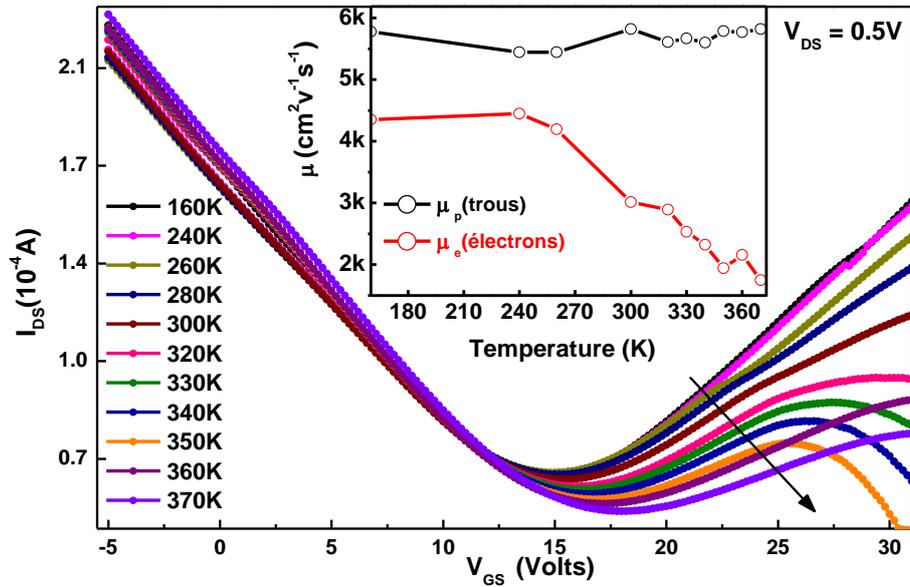


Figure IV-8 Caractéristique de transfert courant de drain en fonction de la tension de grille I_{DS} (V_{GS}) en fonction de la température.

2.4.2 Mesures de magnéto transport

Afin de déterminer les caractéristiques de transport nous avons effectué des mesures par effet Hall sur des barres de $30\ \mu\text{m}$ de large et $70\ \mu\text{m}$ de longueur, les détails expérimentaux sont indiqués dans la partie expérimentale (chapitre 2). La Figure IV-9 présente la variation de la résistance (rouge), la mobilité des trous (noir) et la densité de charges (bleu) en fonction de la température. Les mesures confirment celles effectuées sur le GFET à savoir que le graphène est dopé P avec une densité de charge de l'ordre de $10^{13}\ \text{cm}^{-2}$ et une mobilité moyenne de $1500\ \text{cm}^2\cdot\text{v}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

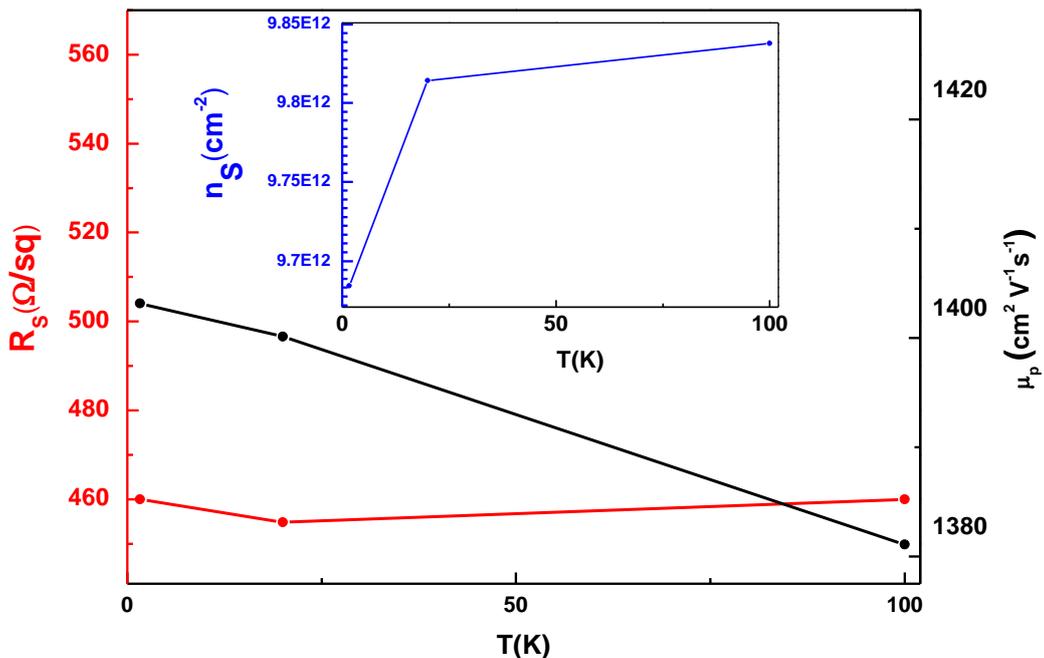


Figure IV-9 Résistance par carré (rouge), mobilité des trous (noire) et densité de charges (bleu) en fonction de la température.

La densité de charges étant très élevée, nous avons essayé de la réduire pour l'effet Hall quantique en variant la tension de grille hélas sans succès. La Figure IV-10 présente la variation de la densité de charges en fonction de la tension de grille V_{GS} à $T=1.65$ K. On remarque que la densité de trous baisse de 10^{13} cm^{-2} à $V_{GS} = -30$ Volts à 8×10^{12} cm^{-2} se rapprochant ainsi du point de Dirac, tandis que la mobilité et la résistance augmentent, un résultat déjà constaté sur les GFET.

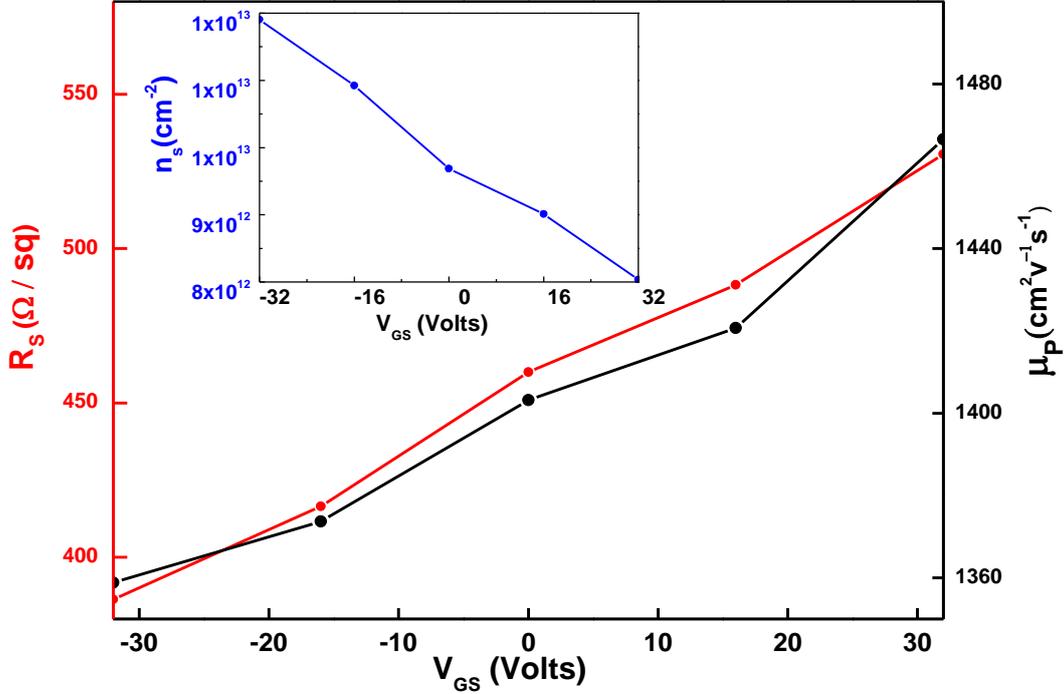


Figure IV-10 Caractéristiques électroniques de transport Résistance par carré (rouge), mobilité des trous (noir) et densité de charge (bleu).

Le tableau suivant résume les variations de la densité de trous ainsi que le niveau de Fermi à partir de l'équation IV-4.

V_{GS} (volts)	-30	0	30
$n_s(\text{cm}^{-2})$	1.2×10^{13}	9.7×10^{12}	8.0×10^{12}
$E_F - E_{\text{Dirac}}(\text{eV})$	0.40	0.37	0.33

Tableau IV-2 Variation de la densité de charge (trous) et niveau de Fermi en fonction de la tension de grille V_{GS} à $T=1.65$ K.

La tension de grille qu'il faut appliquer pour atteindre V_{Dirac} est de 135 volts (pour une épaisseur diélectrique SiO_2 de 300 nm), à partir de l'équation II.19, ce qui n'était pas possible sur notre système de mesure.

2.5 Dopage avec des colloïdes d' AuCl_3

Dans le cas du graphène SiC, nous avons déjà montré l'intérêt du dopage par des colloïdes d'or. Nous avons voulu reproduire cet effet sur un échantillon plus résistif $\sim 1200 \Omega/\square$ de taille

(5x5 mm²) puis nous avons caractérisé l'échantillon par effet Hall [160]. Nous avons observé l'effet du dopage non pas sur le travail de sortie mais sur la densité de charges n_s et la résistance surfacique R_s , ce que nous n'avions pas pu effectuer pour le graphène SiC.

Cette approche s'est avérée très efficace pour ajuster les propriétés électroniques du graphène, la Figure IV-11 présente la variation de la densité de charges et de la résistance en fonction de la température avant et après dopage.

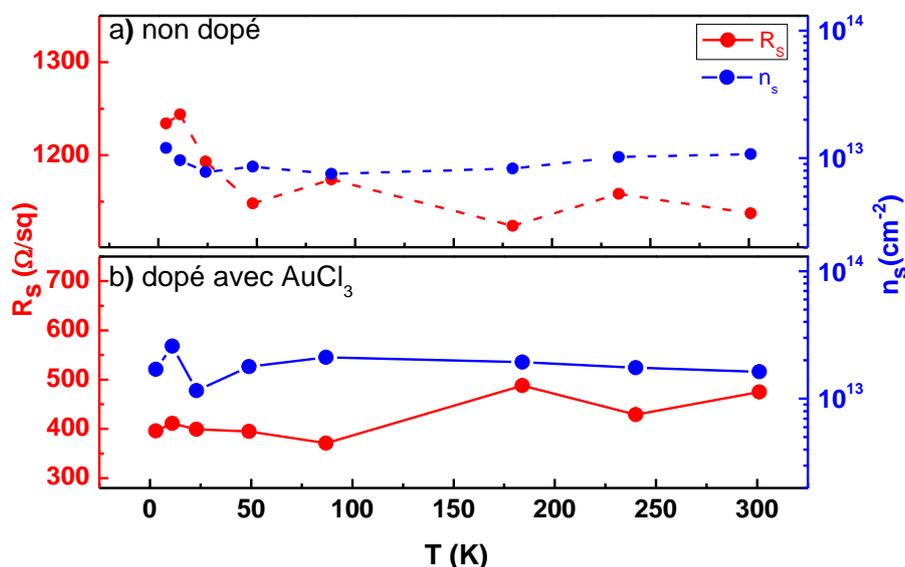


Figure IV-11 Résistance par carré (rouge) et densité de charges (bleu) (a) pour du graphène non dopé et (b) pour du graphène dopé par AuCl_3 en fonction de la température.

On constate ainsi que R_s est réduit d'un facteur 2 à $\sim 480 \text{ } \Omega/\square$. Les mobilités étant du même ordre, $750 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avant le dopage et $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ après. À 300K la différence de résistivité est due à la différence entre la densité de charges qui est $1.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ contre $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ avant dopage, Tableau IV-3.

Gr/SiO ₂	Avant dopage	Après dopage Aucl ₃
$R_s(\Omega/\square)$	1050	480
$n_s(\text{cm}^{-2})$	1.0×10^{13}	1.7×10^{13}
$E_F - E_{\text{Dirac}}(\text{eV})$	0.369	0.481

Tableau IV-3 Résistance surfacique, densité de charges et niveau de Fermi avant et après dopage

Cet ordre de grandeur pour R_s bien qu'encore éloigné des valeurs de l'ITO qui est de $30 \text{ } \Omega/\square$, devient intéressant et peut encore être réduit en optimisant le dopage.

2.6 Discussion

Dans cette étude nous avons exploré les propriétés électriques d'échantillons de graphène monocouche transférés sur SiO₂, les mesures Raman présentant un faible pic Raman D ont confirmé la qualité du transfert.

Les mesures électriques $I_{DS}(V_{GS})$ ont montré que le graphène CVD est dopé P (un excès de charge positive) dû principalement aux résidus chimiques des procédés de transfert et de fabrication (FeCl₃ +photorésine AZ5214), en plus de l'excès de trous du dioxyde de silicium vers le graphène qui implique une asymétrie de la caractéristique de transfert favorisant la mobilité des trous [39,159,159].

Les échantillons sont particulièrement sensibles à leur environnement (H₂O/O₂) qui modifie leur densité de charge ainsi que leurs niveaux de Fermi. Le niveau de Fermi diminue de 200 meV lorsque l'on passe de la pression atmosphérique à 10⁻⁷ mbar. Sous une atmosphère d'azote l'échantillon devient de type N avec un niveau de Fermi à 123 meV au-dessus du point de Dirac.

Les mesures de magnéto-résistance ont confirmé le type de porteurs majoritaires *i.e.* le graphène CVD est dopé P, en dopant avec de l'acide aurique (AuCl₃), le niveau de Fermi a augmenté de 120meV au-dessous du point de Dirac et la résistance surfacique a baissé d'un facteur 2.

3 Étude des propriétés électroniques de l'hétérostructure Gr/a-si :H

Afin d'étudier les hétérojonctions de graphène/a-Si : H, une monocouche de graphène CVD est transférée sur une couche de silicium amorphe comme indiqué dans le chapitre 2. En plus de l'utilisation de chlorure de fer pour graver le cuivre, nous avons désoxydé la couche de silicium amorphe avec de l'acide fluorhydrique dilué (BOE). La couche d'a-Si:H est déposée sur un substrat de verre par PECVD à basse température (100°C) sous une atmosphère de silane (SiH_4) et d'hydrogène (H_2) [161]. La Figure IV-12 représente les barres de Hall réalisées par lithographie optique sur du graphène transféré sur silicium amorphe.

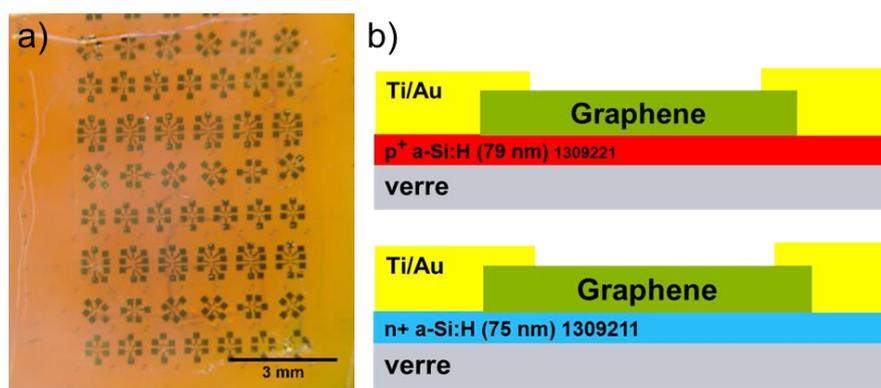


Figure IV-12 (a) Barres de Hall de graphène sur silicium amorphe, (b) vue transversale d'une barre Hall de graphène sur une couche de silicium dopé n et p.

3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

Nous avons étudié l'évolution des propriétés vibrationnelles par spectroscopie Raman afin d'observer l'homogénéité de l'échantillon. Une attention particulière a été portée sur la puissance incidente pour éviter la cristallisation locale du a-Si:H à l'interface avec le graphène. Afin de s'assurer de la puissance du laser optimale, nous avons acquis une série de mesures en fonction de la puissance du laser. L'intensité du signal étant proportionnelle à la puissance du laser, nous avons procédé à des acquisitions lentes accumulées pour maximiser le rapport signal-bruit. Les spectres présentés sur la Figure IV-13 représentent une moyenne de dix acquisitions d'une durée de 5 secondes chacune.

Pour des puissances inférieures à 2.15 mW, on observe un pic autour de 480 cm^{-1} caractéristique du silicium amorphe [162] et des pics proches de 2000 cm^{-1} et 2100 cm^{-1} signatures des liaisons Si-H et Si-H₂ [163]. Au-delà de 2.15 mW le silicium amorphe change de phase et se cristallise (courbe rouge), l'agrandissement de cette courbe indique la présence de deux pics correspondant au silicium amorphe (470 cm^{-1}) et des grains cristallins (500 cm^{-1}), ces valeurs sont en deçà des fréquences standards qui sont de l'ordre de 480 cm^{-1} amorphe et de $510\text{-}515$ pour le microcristallin à cause des contraintes mécaniques [164]. Pour une minute sous excitation, la composante à 500 cm^{-1} devient majoritaire confirmant le caractère microcristallin du silicium alors que les pics Si-H et Si-H₂ disparaissent.

Bien que la visibilité du graphène (transparence de 97 %) est très atténuée à cause de la faible réflectivité de la couche de silicium amorphe (80 nm), il est néanmoins toujours possible d'observer les pics caractéristiques du graphène D, G et 2D. La présence du pic de défaut ($I_D/I_G > 50\%$) relatif au désordre indique une forte présence de défauts.

On observe aussi que les pics G et 2D se décalent vers les basses fréquences de de 20 cm^{-1} et 40 cm^{-1} respectivement. Ces décalages sont attribués à l'interaction du graphène avec le substrat (a-Si:H). En effet, le graphène subit les modifications structurales du silicium amorphe (cristallisation) ce qui se traduit par une contrainte mécanique. La contrainte maximale est atteinte lors du changement de phase à la puissance de 2.15mW.

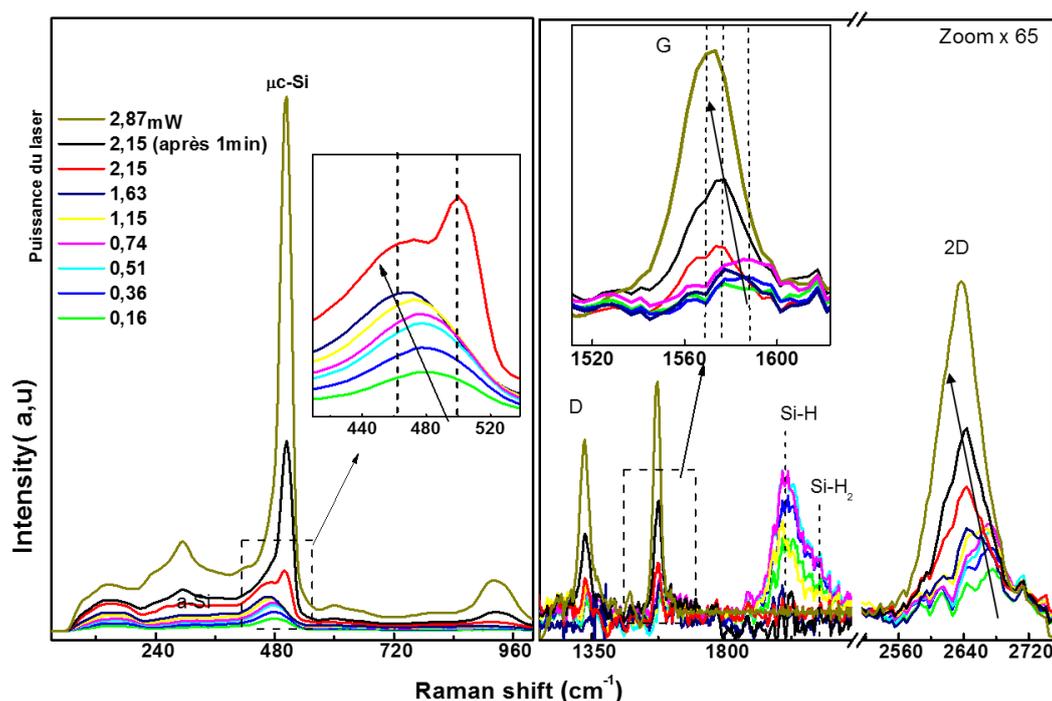


Figure IV-13 Spectres Raman du graphène sur silicium amorphe en fonction de la puissance laser

Pour la suite des mesures sur ces hétérostructures Gr/a-Si:H, nous avons maintenu la puissance en deçà de 2.15 mW afin d'éviter la cristallisation du silicium amorphe. Nous avons poursuivi notre étude sur deux substrats dopés n et p d'a-Si:H.

La Figure IV-14 montre les deux spectres du graphène transféré sur différents substrats dopés respectivement p et n. On observe clairement la phase amorphe avec un pic a-Si:H à 480 cm^{-1} , les pics Raman G et 2D du graphène transféré sur une couche de silicium dopé (p)-a-Si:H montrent des décalages de 7 cm^{-1} (de 1585 cm^{-1} à 1595 cm^{-1}) pour le pic G et de 3 cm^{-1} (de 2691 cm^{-1} à 2688 cm^{-1}) pour le pic 2D vers les hautes fréquences. Ces décalages indiquent que le graphène transféré sur (p)-a-Si:H a légèrement été dopé n.

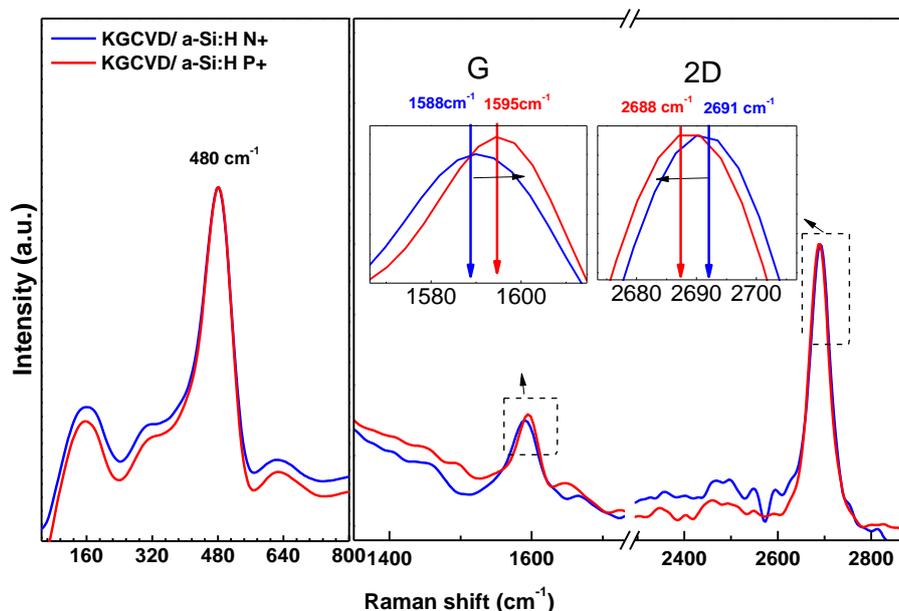


Figure IV-14 Spectre Raman du graphène transféré sur du silicium amorphe p et n.

Ces décalages peuvent être dus à un transfert de charge entre le substrat et le graphène mais aussi en provenance des résidus chimiques présents à l'interface lors des processus de transfert ou de fabrication.

3.2 Caractérisation par spectroscopie photo électronique

Les mesures de photoémission XPS effectuées avant chaque mesure UPS de travaux de sortie WF permettent de déterminer la nature des éléments présents sur le graphène. La Figure IV-15 montre un exemple d'un spectre large d'une mesure XPS sur un échantillon de graphène transféré sur une couche de silicium amorphe. On remarque parmi les éléments détectés en plus de l'oxygène, la présence des atomes d'azote, de fluor et de chlore. Ces éléments proviennent des résidus chimiques des différents procédés de fabrication et sont des dopants reconnus pour le graphène. Le FeCl_3 est un dopant P pour le graphène [165] alors que le fluorure d'ammonium NH_4F est un dopant N [41]. Ces éléments résiduels sont incontrôlables et leurs taux de présence sur du graphène varie d'un échantillon à un autre quelles que soient les précautions prises pour les atténuer et prévenir la compensation du transfert de charge entre la couche de silicium amorphe et le graphène qui fait l'objet de cette étude.

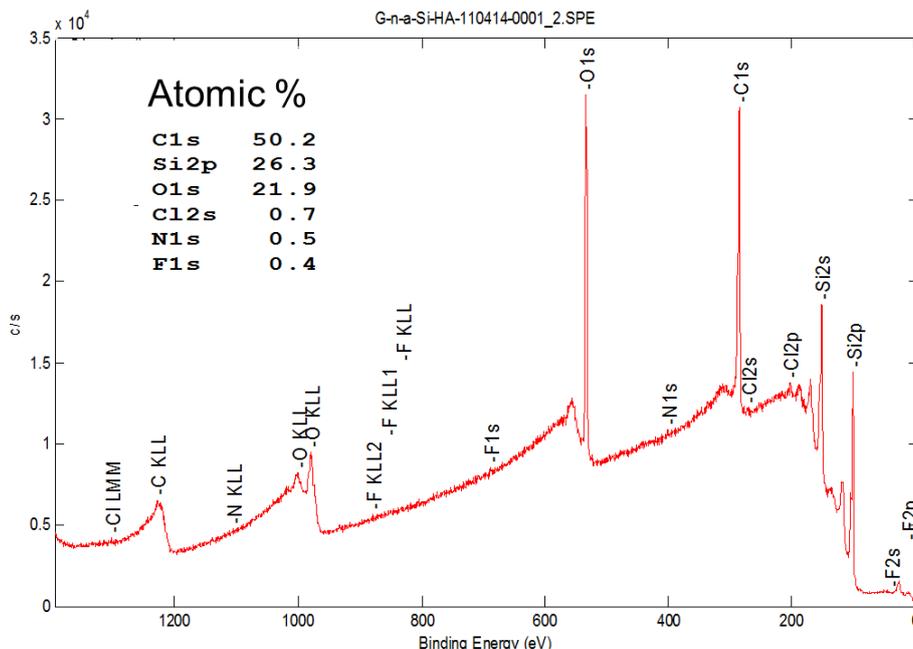


Figure IV-15 Spectre XPS large des éléments présent sur le graphène/a-Si:H

3.2.1 Mesures UPS

Les mesures UPS effectuées sur les deux échantillons nous ont permis de déterminer le travail de sortie. La Figure IV-16 représente les spectres de photoémission des électrons de valence des deux échantillons, Gr/(p)-a-S:H et Gr/(n)-a-S:H. Les mesures indiquent une différence de travail de sortie de 0.2 eV entre les deux échantillons.

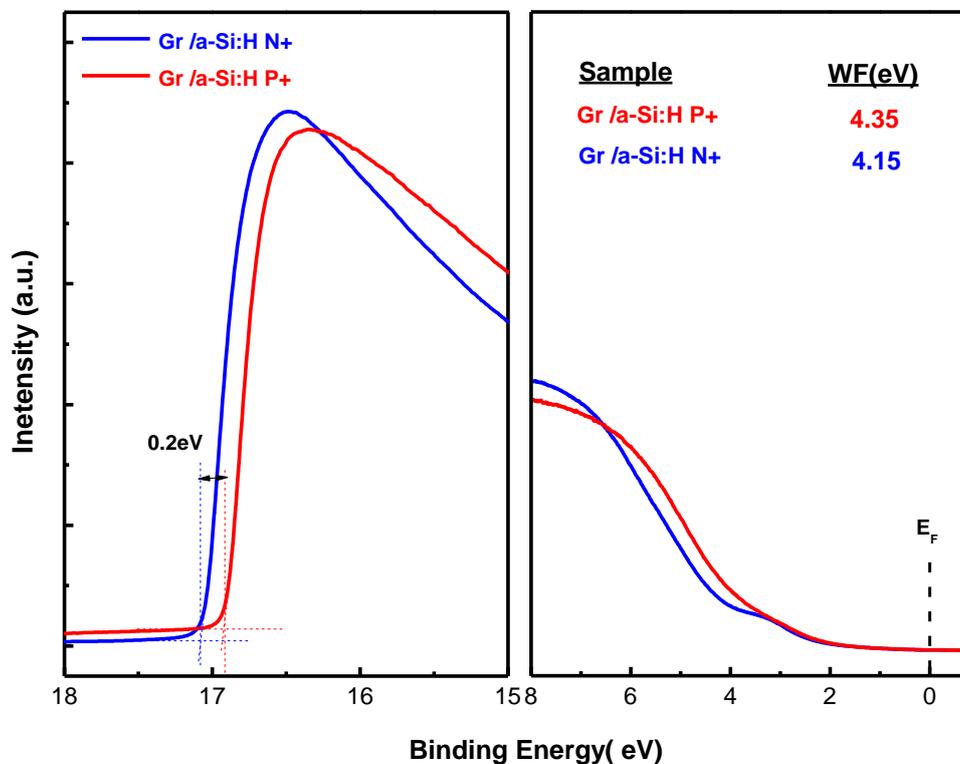


Figure IV-16 Travail de sortie du graphène transféré sur silicium amorphe dopé n et p.

3.3 Caractérisation électrique

Les mesures par effet Hall ont été effectuées sur des barres réalisées sur les deux échantillons de la Figure IV-12 suivant la méthode présentée dans le chapitre 2. Les propriétés de transport (conductivité électrique, mobilité électronique et densité de charges) extraites à partir de ces mesures en fonction de la température sont présentées dans la Figure IV-17. On note que les deux échantillons ont une haute mobilité pour les porteurs majoritaires « trous » de l'ordre de 1800 et 2000 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ quasi indépendant de la température pour des densités de charges de l'ordre de 4 à $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Les mobilités étant similaires, la différence des résistivités entre les échantillons, 750 Ω/\square et 450 Ω/\square pour Gr/(p)-a-Si:H et Gr/(n)-a-Si:H, respectivement, provient essentiellement de la variation de densité de charges.

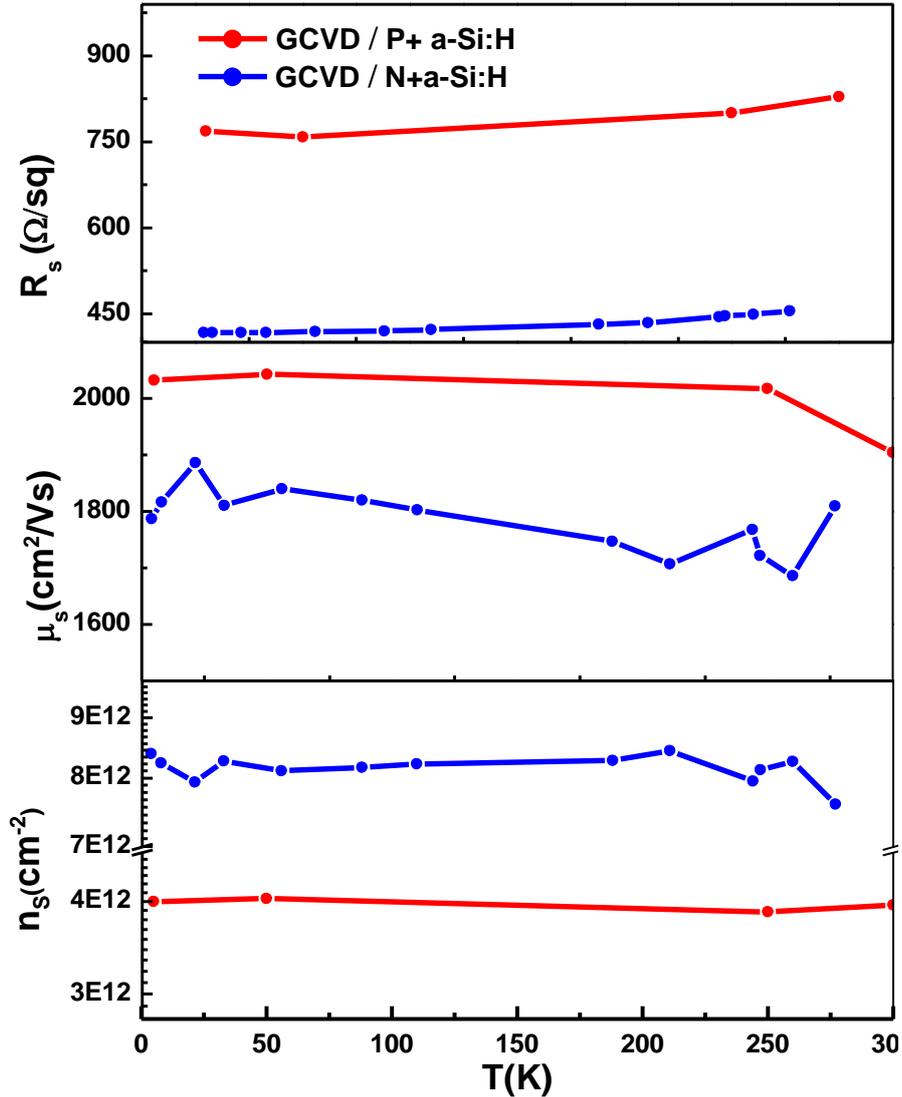


Figure IV-17 (a)(b)(c) Caractéristiques électroniques (résistance par carré, mobilité et densité de charges) du graphène transféré sur a-Si:H dopé P (en rouge) et a-Si:H dopé N (en bleu).

3.4 Discussion

Le Tableau IV-4 résume les résultats des mesures du travail de sortie par UPS ou calculées à partir de la densité de charges n_s (Hall) en considérant l'approximation linéaire de la variation

du niveau de Fermi en fonction du décalage de la fréquence Raman G [114]. Les mesures Raman et les mesures Hall indiquent que les deux échantillons sont plutôt dopés P alors que les mesures UPS indiquent plutôt que les deux échantillons sont dopés N.

Type de caractérisation	Gr/(n)-a-Si	Gr/(p)-a-Si	$\Delta E_F = E_F(\text{Gr/(n)-a-Si}) - E_F(\text{Gr/(p)-a-Si P})$	Environnement des mesures
Raman	--	--	+ 0.19 eV	à l'air
Mesures Hall $E_F - E_{Dirac} = \frac{\hbar v_F}{e} \sqrt{\pi n_{Hall}}$	0.34 eV	0.20 eV	+ 0.14 eV	à l'air
UPS	4.15 eV	4.35 eV	- 0.20 eV	10 ⁻¹⁰ mbar

Tableau IV-4 Mesure du travail de sortie et niveaux de Fermi du graphène avec différentes méthodes Raman, UPS et Mesure Hall.

Le changement de signe observé peut s'expliquer en prenant en compte l'environnement de mesure. On note toutefois que les mesures à l'air aboutissent à une différence ΔE_F relativement proche. En effet, pour les deux mesures à l'air (Raman et effet Hall) le graphène est dopé par les molécules H₂O/O₂. Nous avons déjà constaté lors de précédentes mesures que la densité de charges d'un GFET à l'air se réduit considérablement et le niveau de Fermi diminuait de 0.2 eV à 10⁻⁷ mbar. Les mesures UPS sont opérées sous un ultravide de 10⁻¹⁰ mbar ce qui évite de toute contamination susceptible d'affecter le niveau de Fermi.

4 Étude des propriétés électroniques de l'hétérostructure a-Si:H/Gr

Afin de nous affranchir de la contamination à l'air, nous avons encapsulé le graphène directement sous la couche de silicium amorphe.

4.1 Dépôt de silicium et fabrication des barres de Hall

Le dépôt de silicium amorphe s'est fait par PECVD dans les conditions indiquées précédemment. Au préalable, le graphène est transféré sur un substrat SiO_2 sur lequel des contacts et des marques d'alignements métalliques en palladium sont déposés. Ceci nous permet d'obtenir une interface graphène/contact plus propre. Une couche de silicium amorphe de 10 nm est déposée directement sur le graphène puis le motif est gravé avec un plasma de silane, Figure IV-18.

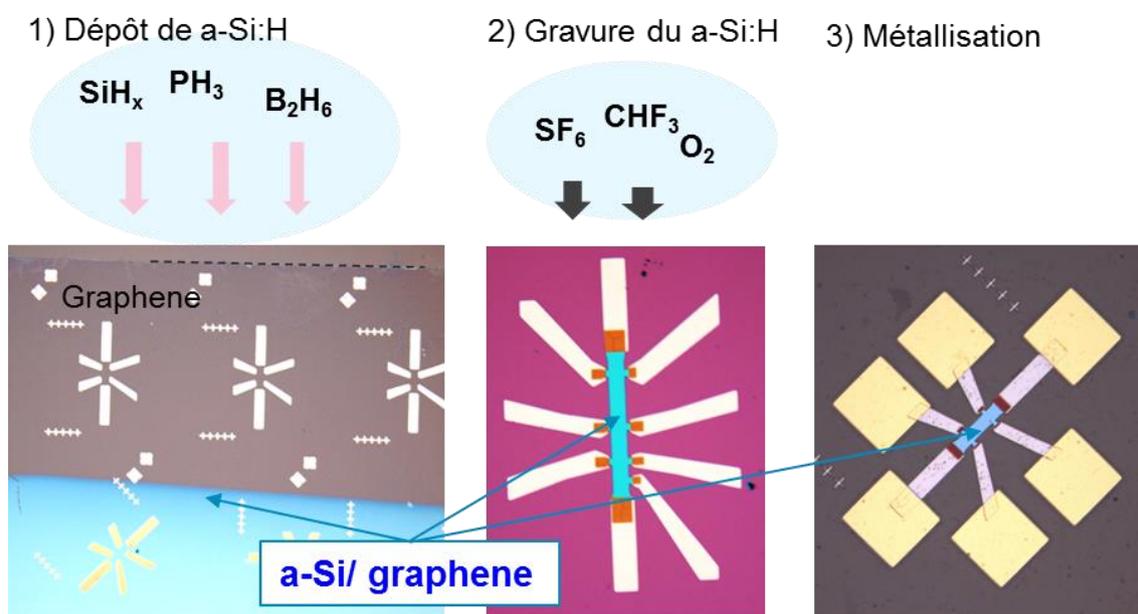


Figure IV-18 Réalisation d'une barre de Hall en graphène encapsulé par du a-Si:H

4.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure IV-19 montre la couche de silicium amorphe déposée sur le graphène transféré sur SiO_2 .

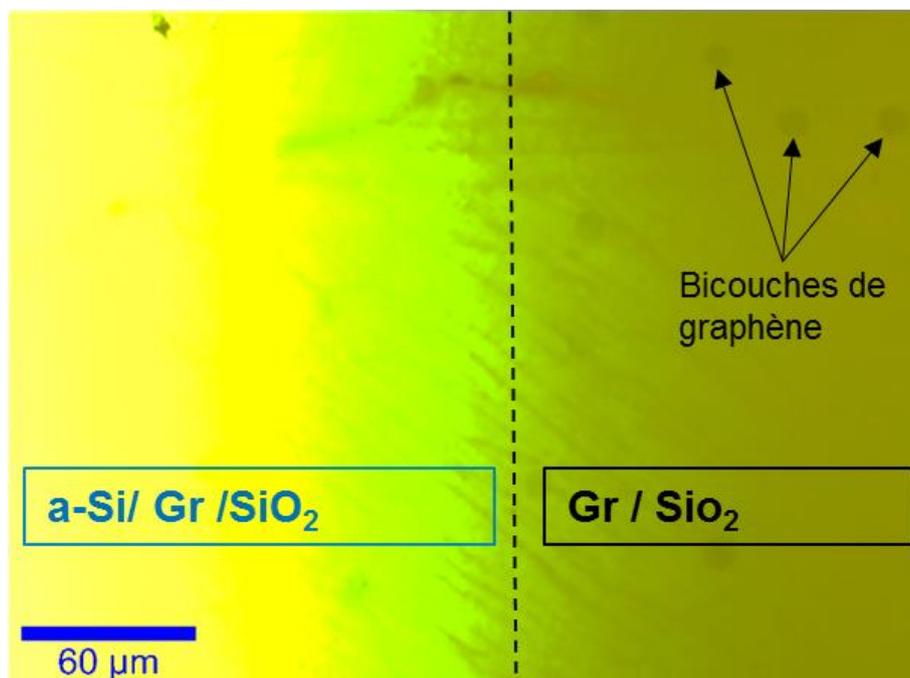


Figure IV-19 Couche de silicium amorphe déposée sur graphène transféré sur SiO₂

Les mesures de spectroscopie Raman sont effectuées sur le canal des barres Hall directement sur les différents échantillons. La Figure IV-20 montre les spectres mesurés sur les différents échantillons : graphène sur SiO₂, (p)-a-Si:H/Gr et (n)-a-Si:H/Gr. On note une intensité du pic D plus importante pour le graphène encapsulé par une couche de a-Si:H dopé n (la courbe en bleu) ce qui indique que cet échantillon est plus affecté par le dépôt de la couche d'amorphe. Les pics G et 2D ne montrent pas de décalage par rapport au graphène « pristine ». Quant au graphène sous une couche de a-Si:H dopé p (la courbe en rouge), le rapport des pic G et 2D est inversé indiquant un fort dopage [113], par contre le pic 2D subit un décalage vers les basses fréquences attribués aux contraintes mécaniques.

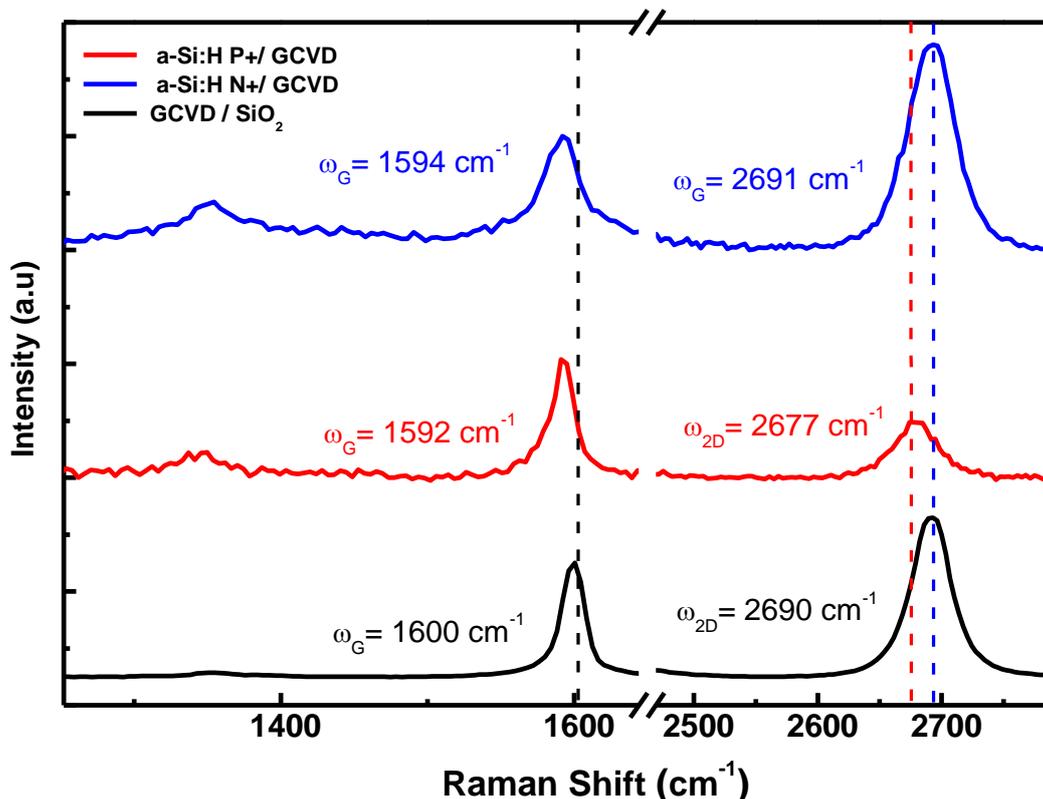


Figure IV-20 Spectres Raman du graphène/ SiO_2 (noir), sous des couches de a-Si:H dopé P (rouge) et a-Si:H dopé N (bleu)

4.3 Caractérisation électrique

Nous avons effectué des mesures de résistance 4 points pour différents échantillons pour prendre en compte le dopage indésirable et non contrôlé inhérent aux processus de transfert et de fabrication. Les résistances surfaciques présentées dans la Figure IV-21 sont calculées en normalisant les résistances mesurées par le facteur géométrique (W/L) des barres de Hall du graphène encapsulé sous le silicium amorphe dopé n (bleu) et p (rouge).

On observe, que les résistances surfaciques mesurées sur le graphène sous une couche de silicium amorphe dopé N sont plus hautes avec une moyenne autour de $1200 \Omega/\square$ et varient substantiellement d'un échantillon à l'autre avec un écart $\Delta R/R_{\text{MOYENNE}} \approx 25\%$ alors que les résistances mesurées pour du graphène encapsulé d'une couche de silicium amorphe dopé P (p)-a-Si:H/Gr sont de l'ordre de $300 \Omega/\square$ avec un écart $\Delta R/R_{\text{MOYENNE}} \approx 15\%$.

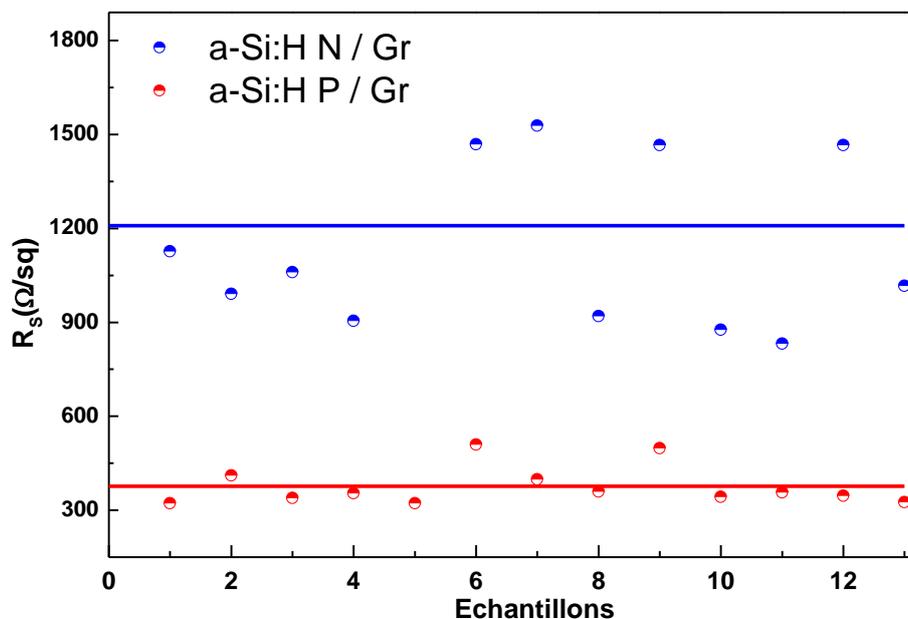


Figure IV-21 Résistance surfacique du graphène sous a-Si:H dopé P (rouge) et a-Si:H dopé N (bleu)

4.3.1 Mesures de transport

Les mesures par effet Hall ont été effectuées sur des barres réalisées sur les deux échantillons de la Figure IV-18. Les propriétés de transport (conductivité électrique, mobilité électronique et densité de charges) sont présentées dans la Figure IV-22. Le transport dans le graphène se fait pour les deux échantillons par les trous avec des densités de charges de l'ordre de $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ pour (p)-a-Si:H/Gr (la courbe en rouge) et 8×10^{12} pour (n)-a-Si:H/Gr (la courbe en bleu). On comprend ainsi la réduction substantielle de la résistivité du (p)-a-Si:H/Gr à $350 \text{ } \Omega/\square$ contre $1250 \text{ } \Omega/\square$. Néanmoins la différence constatée entre les deux résistances n'est pas due seulement à la différence de densité de charges mais aussi à la différence des mobilités qui est de $1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'échantillon (p)-a-Si:H/Gr et de $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'échantillon (n)-a-Si:H/Gr. La faible mobilité du (n)-a-Si:H/Gr contribue ainsi notablement à l'écart observé sur les résistivités entre les deux types d'échantillons.

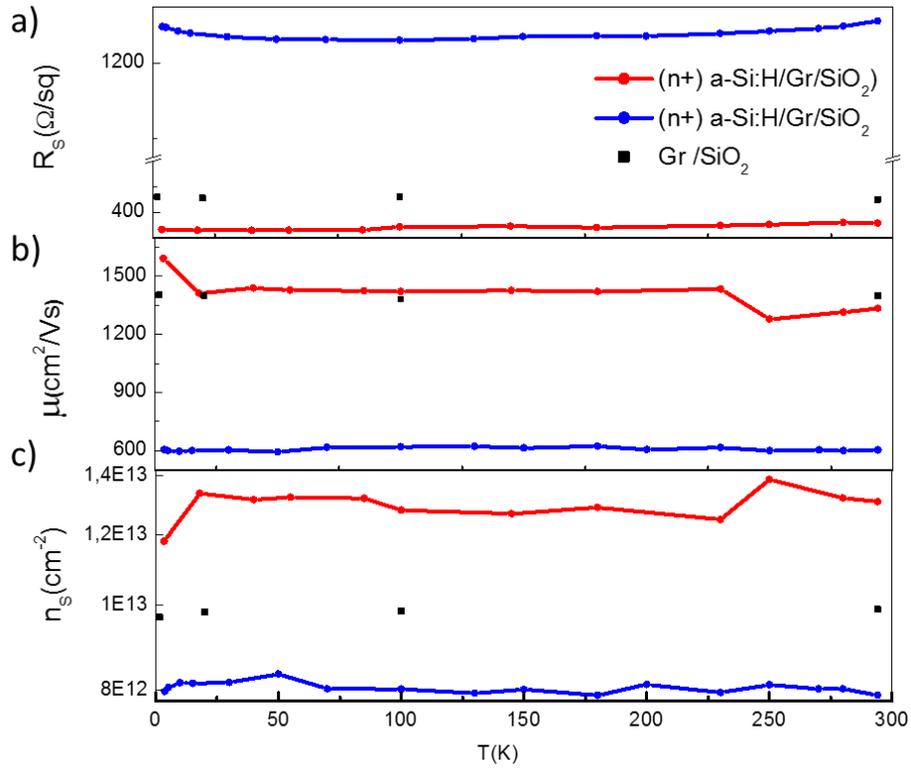


Figure IV-22 (a)(b)(c) Caractéristiques électroniques (résistance par carré, mobilité et densité de charges) de l'hétérojonction (p)-a-Si:H/Gr (rouge) et (n)-a-Si:H/Gr (bleu) comparées aux graphène sur SiO₂ (--- noir)

4.4 Discussion

Les mesures Raman et les mesures par effet Hall indiquent que les deux échantillons sont plutôt dopés P avec un excès de trous dans le graphène sous la couche de silicium amorphe dopé P. La différence du niveau de Fermi entre les deux échantillons est de 0.3 eV, cette différence peut être due à un transfert de charge de la couche du silicium amorphe comme elle peut être due aux résidus de FeCl₃. Nous ne sommes pas en mesure de discriminer à ce stade une mesure UPS étant impossible compte tenu de l'encapsulation du graphène.

Type de caractérisation	(p)-a-Si /Gr	(n)-a-Si N/Gr	ΔE_F	Environnement des mesures
$E_F - E_{Dirac} = \frac{\hbar v_F}{e} \sqrt{\pi n_{Hall}}$	0.65 eV	0.33 eV	+ 0.32 eV	À l'air

Tableau IV-5 Niveau de Fermi calculé à partir de la densité de charge Hall.

4.5 L'effet de cristallisation du silicium amorphe

En plus des différents résidus qui peuvent modifier le dopage, les contraintes mécaniques dues au changement de phase du a-Si:H induisent aussi une modification des spectres. La cristallisation se fait en chauffant localement le silicium amorphe à l'aide d'un faisceau laser.

La Figure IV-23 est un exemple des spectres Raman du a-Si:H/Gr/SiO₂, les courbes rouge et bleu (trait continu) représentent les spectres Raman de graphène et du silicium avant la cristallisation. Les spectres Raman en pointillé représentent les spectres Raman après cristallisation. On remarque que dans les deux hétérostructures (p)-a-Si:H/Gr et (n)-a-Si:H/Gr après cristallisation les pics caractéristiques du silicium amorphe à 480 cm⁻¹ et 2000 cm⁻¹ disparaissent au profit du pic caractéristique du silicium microcristallin à 510 cm⁻¹.

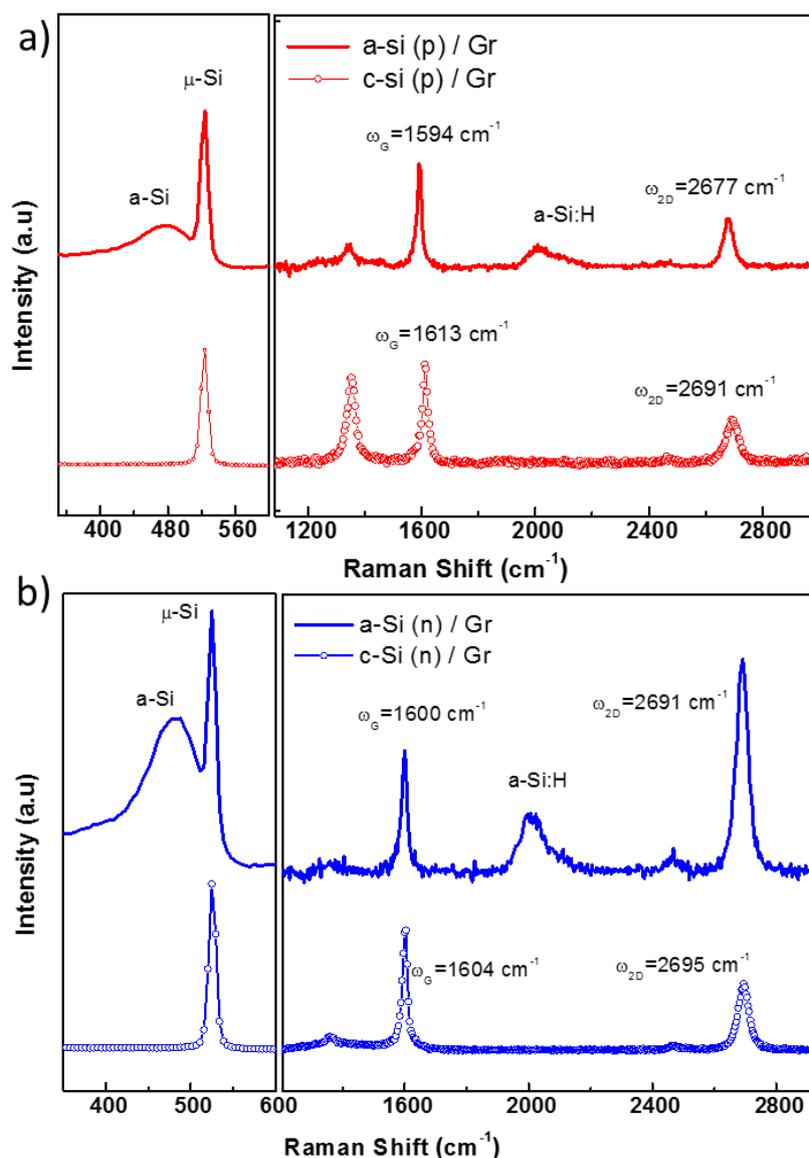


Figure IV-23 (a)(b) Spectres Raman du graphène sous des couches de (p)-a-Si:H/Gr et (n)-a-Si:H/Gr avant (continu) et après cristallisation (pointillé).

Dans le cas de l'hétérostructure (p)-a-Si:H/Gr, après cristallisation les deux pics Raman G et 2D subissent un déplacement vers les hautes fréquences, ce qui indique une relaxation (moins de contrainte) liée à la cristallisation de la couche amorphe à l'interface $\sim 14 \text{ cm}^{-1}$ du pic 2D. Une telle amplitude est plus susceptible de traduire une relaxation plutôt qu'un dopage P sur un échantillon déjà fortement P. Cette hypothèse est confortée par l'augmentation de l'intensité du pic D après cristallisation.

Dans le cas de l'hétérostructure (n)-a-Si:H/Gr, après cristallisation les deux pics Raman G et 2D subissent un déplacement similaire vers les hautes fréquences mais de moindre amplitude, de 4 cm^{-1} pour G et 2D respectivement. Toutefois on note une inversion du rapport I_{2D}/I_G avant et après cristallisation. Là encore la relaxation semble présente, néanmoins on note la constance du pic qui traduit la présence des défauts structurels. Pour élucider la contribution due au dopage ou à la contrainte mécanique, il aurait fallu poursuivre les mesures par effet Hall sur ces mêmes structures. Malheureusement la fiabilité des contacts ne nous a pas permis de poursuivre.

5 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons exploré dans un premier temps, les propriétés électriques d'échantillons de graphène monocouche transférés sur SiO₂. Les mesures électriques $I_{DS}(V_{GS})$ et magnétoélectriques ont montré que le graphène CVD est dopé P dû principalement aux résidus chimiques du procédé de transfert et de fabrication. De plus, les échantillons de graphène sont particulièrement sensibles à l'environnement, l'énergie $E_F - E_{Dirac}$ diminue de 200 meV de la pression atmosphérique à 10⁷ mbar. Au contraire sous une atmosphère d'azote l'échantillon devient de type N avec un niveau de Fermi de 123 meV au-dessus du point de Dirac. Un dopage par nano colloïdes d' AuCl₃ a permis de diminuer la résistance surfacique d'un facteur 2 à 470 ohm/sq pour une mobilité de 750 cm².V⁻¹.s⁻¹.

Nous avons caractérisé les hétérostructures de graphène et silicium amorphe dopé P et N par spectroscopie Raman, UPS et par des mesures de transport. Les mesures électriques Hall (n_s) et de travaux de sortie WF indiquent que les propriétés électroniques du graphène dépendent du type de dopage du silicium amorphe mais aussi de la phase du matériau (cristalline ou amorphe). Les résistivités obtenues sont certes loin des valeurs de l'ITO néanmoins les propriétés du graphène peuvent être modulées par les dopages présentés dans les chapitres précédents, préalablement au dépôt du silicium amorphe. Cette hétérostructure présente néanmoins l'avantage d'encapsuler le graphène sans l'endommager, la PECVD du silicium amorphe n'ayant que peu d'impact sur le matériau. Une modulation du niveau de Fermi par dopage permettrait la réalisation d'une des structures illustrées, Figure IV-24. En effet, de récentes études ont montré que ce type d'hétérostructures a des applications potentielles notamment pour le photovoltaïque [81,166].

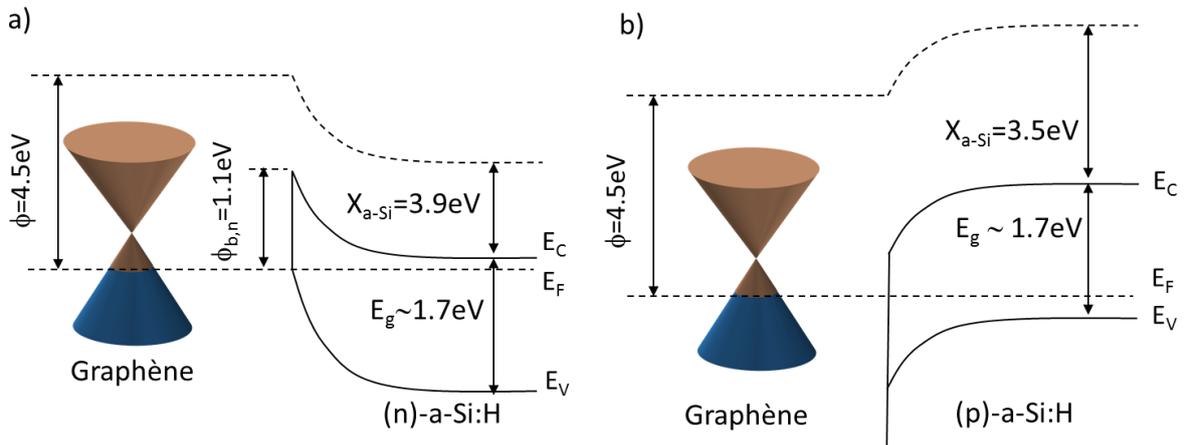


Figure IV-24 (a)(b) Diagrammes de bande des hétérostructures graphène/a-Si dopé n et p.

Chapitre V Étude des propriétés électronique du graphène multicouche

<i>1 Introduction</i>	<i>130</i>
<i>2 Étude par AFM/ HR-STEM</i>	<i>131</i>
<i>3 Études des multicouches par microscopie Raman</i>	<i>133</i>
3.1 Cartographies Raman des multicouches	133
3.2 Études des bicouches par spectroscopie Raman polarisée	134
3.3 Fabrication des dispositifs électroniques et mesures de magnéto transport	138
<i>4 Étude par spectroscopie photoélectronique résolue en angle</i>	<i>141</i>
4.1 Distribution des niveaux de cœur	141
4.2 Structures de bandes et hybridation par nano-ARPES	142
4.3 Structures de bandes et dopage au Rb	143
<i>5 Étude par microscopie de photoémission d'électrons résolue en temps</i>	<i>145</i>
5.1 Dispositif expérimental	145
5.2 Mesures de temps de vie par fs-PEEM	147

Dans ce chapitre nous avons étudié les caractéristiques structurelles et électroniques du graphène CVD multicouche. Ces études ont porté notamment sur le dopage et les mesures de transport, les signatures Raman de superstructures constituées de plusieurs empilements mais aussi l'observation des structures de bandes originales observées par nano-ARPES avant et après dopage.

1 Introduction

Dans cette partie nous allons étudier les propriétés électroniques et vibrationnelles des multicouches localisées observées sur le graphène CVD majoritairement monocouche. Les observations expérimentales rapportées dans la littérature indiquent que la formation de ces multicouches de graphène CVD est due essentiellement aux défauts de la surface du cuivre, où le carbone peut être piégé puis rediffusé à la surface. Par conséquent des multicouches de graphène se forment sous la monocouche aux points de nucléation des grains de graphène. Un polissage mécanique ou encore un flux de gaz CH_4/H_2 pulsé pendant la croissance pour éviter la formation de ces multicouches ont été proposés [167]. Néanmoins, ces superstructures peuvent présenter un intérêt par exemple pour la fabrication d'une grille flottante pour les mémoires non volatile avec une densité d'états pour le stockage d'électrons croissante avec le nombre de couches.

La Figure V-1 illustre une couche de graphène CVD transférée sur un substrat SiO_2 avec une épaisseur de 90 nm. On observe un contraste plus sombre des bicouches et tricouches, les marques métalliques serviront pour la localisation de ces structures lors des mesures.

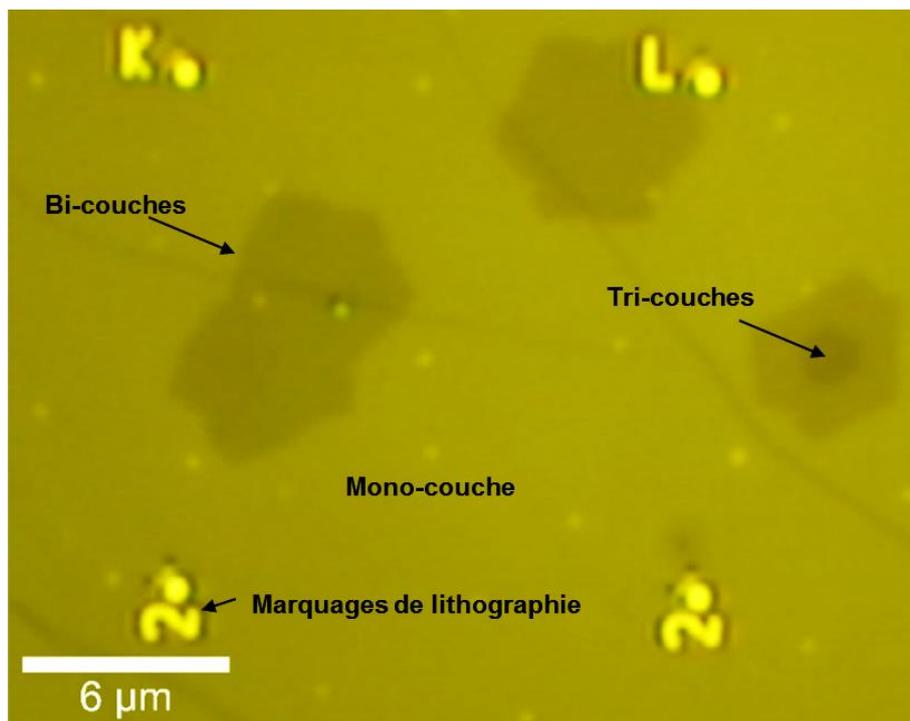


Figure V-1 Couche de graphène CVD transférée sur SiO_2 présentant des superstructures constituées de bi ou tricouches

2 Étude par AFM/ HR-STEM

Afin d'établir la structure de ces multicouches nous avons réalisés des mesures AFM ainsi que HR-STEM (Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution). La Figure V-2 montre un profil topographique AFM du graphène CVD transféré sur SiO₂ superposé sur une image optique présentant des multicouches (bi-tricouches). On observe clairement la superposition des couches avec une épaisseur de 0.35 nm typique d'une monocouche de graphène.

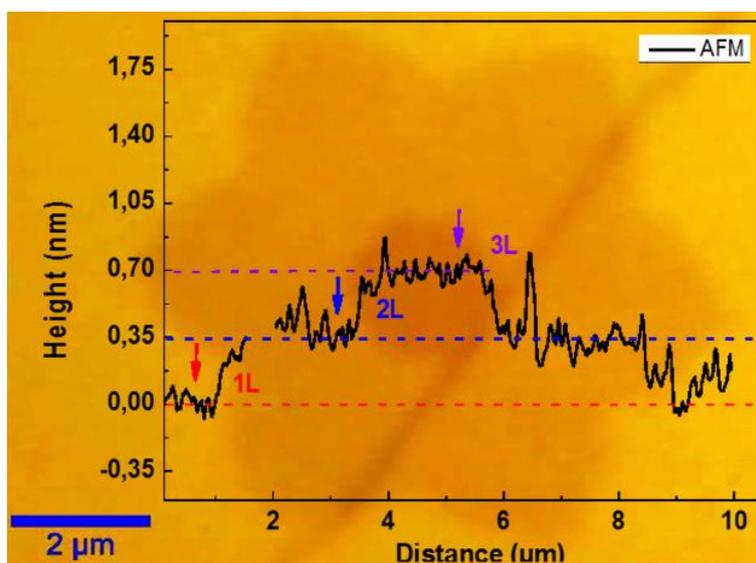


Figure V-2 Profil topographique AFM superposé sur image optique d'un multicouche de graphène sur SiO₂.

La Figure V-3 présente un exemple d'image HR-TEM réalisée par G. Patriarche (LPN/CNRS), la couche de graphène CVD a été transférée sur une grille TEM en cuivre.

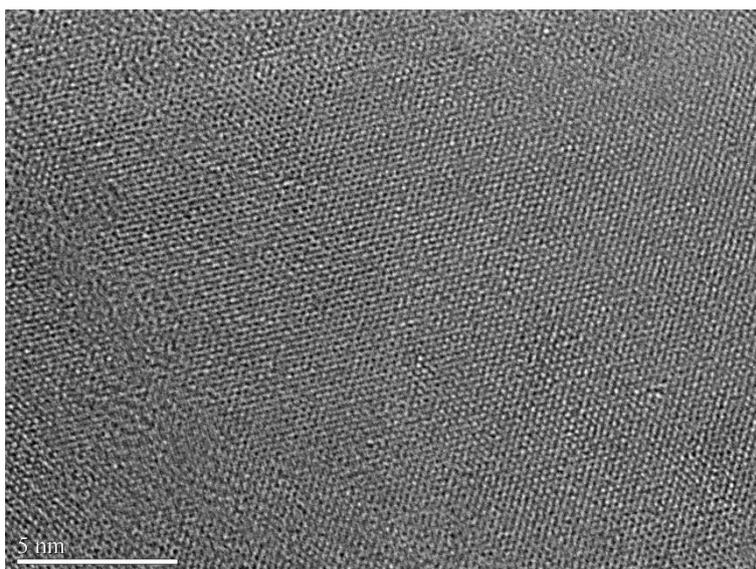


Figure V-3 Images HR-TEM d'une couche de graphène transféré sur des grilles de cuivre.

La Figure V-4-a montre une transformée de Fourier d'une image HR-TEM, où on retrouve la structure cristalline du graphène monocouche. Les clichés de diffraction électronique Figure

V-4-b, c et d nous renseignent sur l'angle entre les différentes multicouches ; on appellera t-BLG (twisted Bi-Layer Graphene) une bicouche orientée d'un angle (θ).

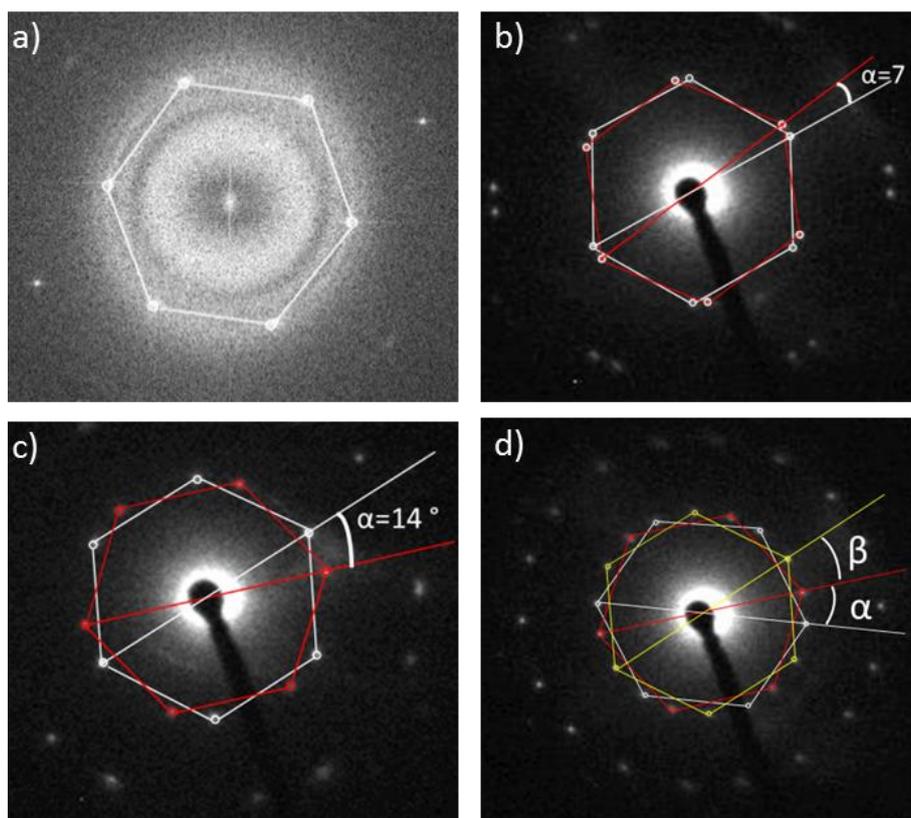


Figure V-4 (a) FFT de l'image HR-TEM d'une monocouche de graphène CVD. (b)(c)(d) clichés de diffractions électronique du graphène multicouche avec différents angles entre les couches superposées.

D'autres études ont été effectuées sur les t-BLG sur leurs structures de bande en fonction l'angle de rotation (θ) [168], ainsi que sur la répartition statistiques de ces angles. Le groupe de Lu *et al.* a montré grâce à des mesures de diffraction électronique que 50% des t-BLG ont un angle de rotation $\theta=60^\circ$ (empilement AB), 30% ont un angle de 30° et 20% ont des angles des angles de rotation $\theta \leq 30^\circ$ [169].

3 Études des multicouches par microscopie Raman

Nous présentons des mesures de la diffusion Raman effectuées sur des multicouches (bicouche et tricouche) localisées grâce des marques d'alignement métalliques.

3.1 Cartographies Raman des multicouches

La Figure V-5-a présente une image optique de trois zones de graphène mono, bi et tricouche, (nommées 1L, 2L et 3L) sur lesquelles nous avons effectué des mesures Raman. On remarque sur la cartographie de l'intensité du pic 2D, Figure V-5-b que son intensité n'est pas constante pour toute la bicouche. En effectuant le ratio de l'intensité des pics 2D/G, on distingue en plus des trois zones correspondant à 1L, 2L et 3L, une zone sombre en forme de trèfle que l'on notera $2L(\theta)$ et la zone claire qu'on notera $2L(\theta')$, Figure V-5-c. Les spectres moyens extraits de chaque zone sont présentés dans la Figure V-5-d, les décalages des pics des différentes couches (1L, 2L et 3L) confirment la variation du nombre de couches, le pic 2D subit un décalage vers les hautes fréquences et s'élargit [139].

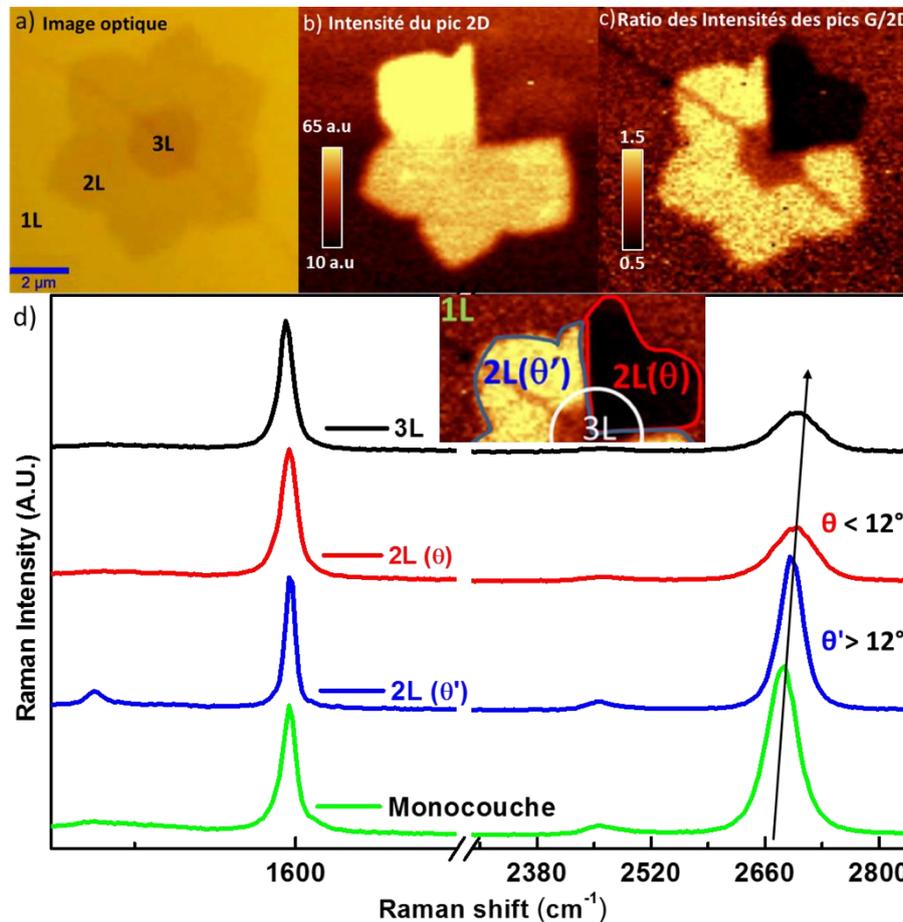


Figure V-5 (a) Image optique d'une structure tricouche de graphène. (b) cartographie de l'intensité du pic 2D. (c) cartographie Raman représentant le ratio des intensités des pics G/2D. (d) spectres Raman des différentes régions monocouche (vert), bicouche avec $\theta > 12^\circ$ (bleu), bicouche $\theta < 12^\circ$ (rouge) et tricouche (noire).

Le ratio I_G/I_{2D} des zones $2L(\theta)$ indique que l'angle θ est inférieur à l'angle critique θ_c alors que pour $2L(\theta')$, θ' est supérieur à θ_c . L'angle θ_c (équation II-14 citée dans le chapitre 2, page 54) est égal à 12° pour une excitation à 532 nm.

D'autres cartographies Raman sur des t-BLG ont été acquises, et l'on peut y discerner sur les zones correspondantes à des angles différents ($\theta < \text{ou} > 12^\circ$) entre les deux couches t-BLG. La Figure V-6 illustre un exemple de cartographies en intensité des pics G et 2D ainsi que leur ratio. On remarque deux zones distinctes délimitées par la variation du ratio des intensités des pics G/2D, Figure V-6-d.

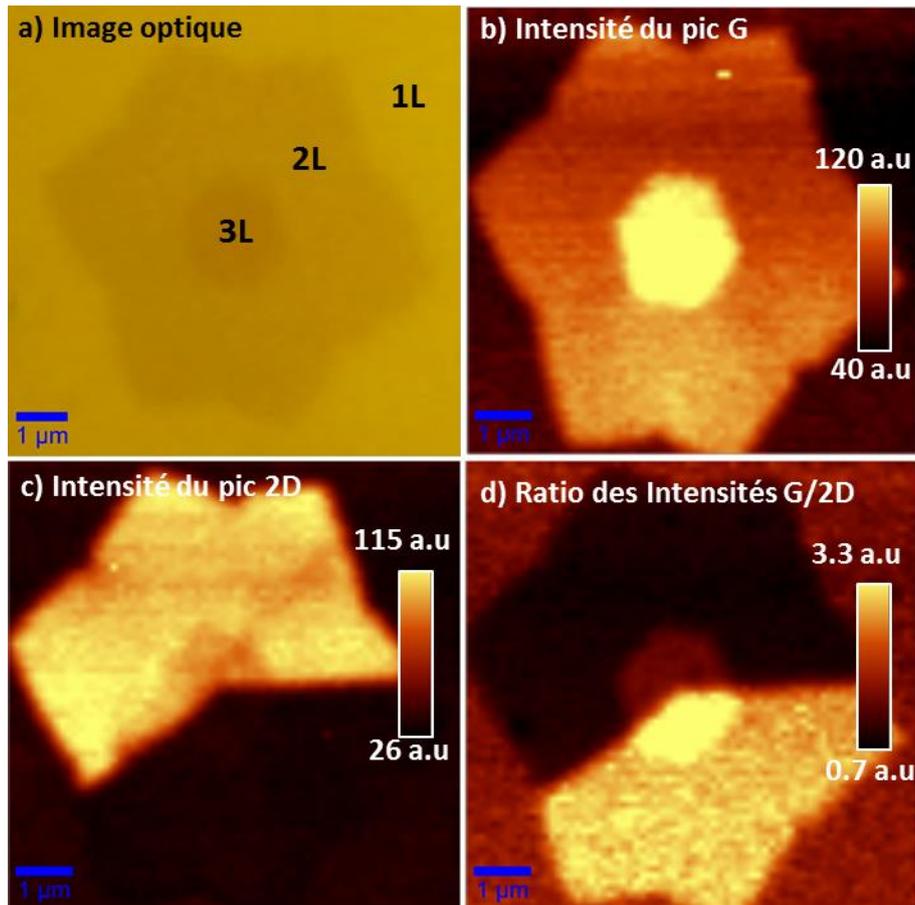


Figure V-6 (a) Image optique d'une structure tricouche de graphène. (b) Cartographie de l'intensité du pic G. (c) Cartographie de l'intensité du pic 2D. (d) cartographie Raman représentant le ratio des intensités des pics G/2D.

3.2 Études des bicouches par spectroscopie Raman polarisée

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux spectres caractéristiques pour chaque angle et étudié l'effet de la polarisation sur les pics G et 2D. La spectroscopie Raman polarisée consiste à analyser l'onde diffusée, on appellera (α) l'angle entre le polariseur et l'analyseur.

Les spectres Raman polarisés acquis sur des surfaces monocouches confirment le comportement isotrope du pic G, et le comportement diffusif du pic 2D. On appellera P_0A_0 la direction parallèle ($\alpha = 0^\circ$ entre les axes du polariseur et l'analyseur), et P_0A_{90} la direction

perpendiculaire ($\alpha = 90^\circ$) entre les axes du polariseur et l'analyseur). La Figure V-7 présente les spectres Raman d'une monocouche de graphène pour les deux directions.

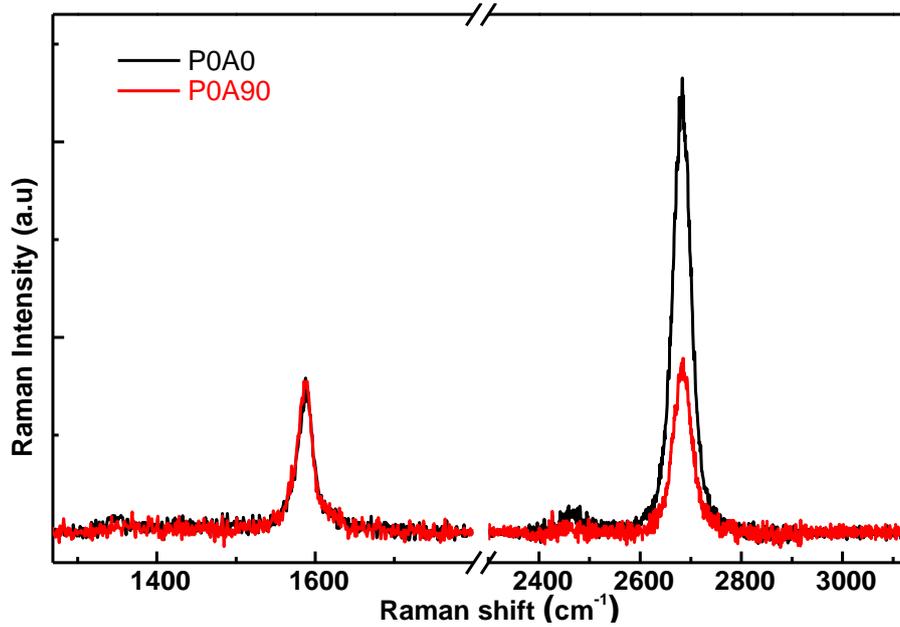


Figure V-7 Spectres Raman polarisés d'une monocouche de graphène pour deux angles de polarisation, parallèle et perpendiculaire respectivement en noir et en rouge.

L'intensité du pic 2D varie en fonction de l'angle α selon la loi diffusive d'une onde polarisée à savoir l'équation V-1,

$$I_{2D} \propto \cos^2(\alpha) \quad \text{V-1}$$

alors que l'intensité du pic G reste invariable par rapport à l'angle de polarisation [170], Figure V-8.

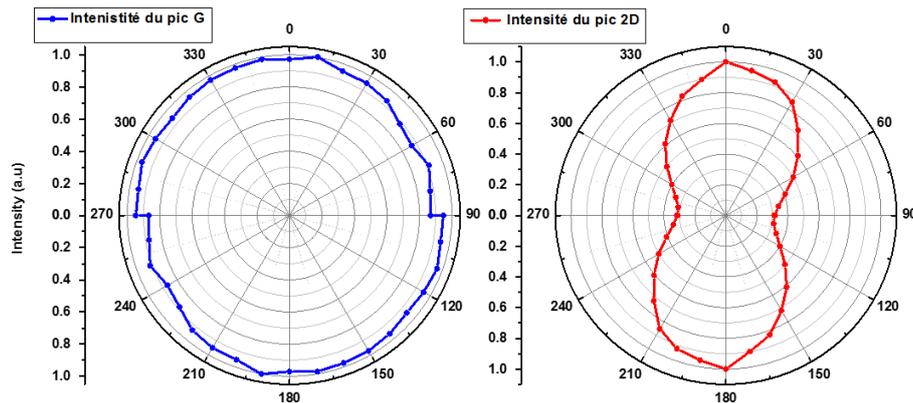


Figure V-8 Variation de l'intensité des pics G (en bleu) et 2D (en rouge) en fonction de l'angle de polarisation.

3.2.1 Bicouche-angle de 12°

Le spectre Raman correspond à un pic G amplifié et un ratio des intensités $I_G/2D$ de l'ordre de 10 [171,172], le potentiel statique entre les couches t-BLGs est à l'origine du pic R, ce pic provient du processus de diffusion inter-vallée [173], Figure V-9.

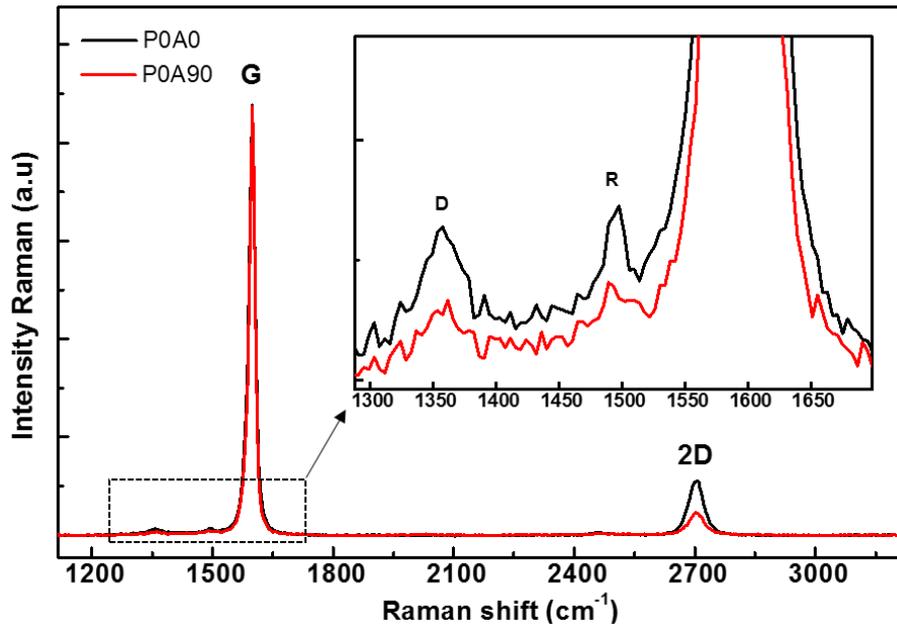


Figure V-9 Spectres Raman polarisés d'une bicouche de graphène tournée d'un angle de 12° pour deux angles de polarisation, parallèle et perpendiculaire respectivement en noir et en rouge.

L'effet de la polarisation sur les pics G et 2D ne change pas le comportement observé sur la monocouche, l'intensité du pic 2D varie selon l'équation V-1 en $\cos^2(\alpha)$ et le pic reste isotrope, Figure V-10.

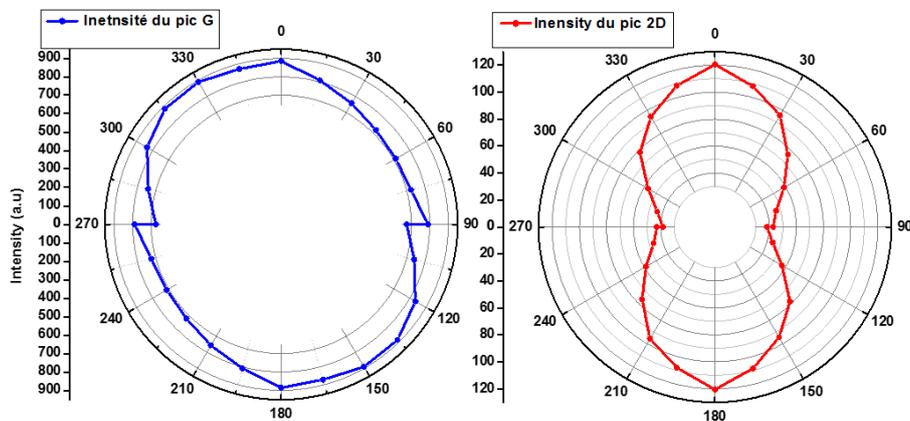


Figure V-10 Variation de l'intensité des pics G (en bleu) et 2D (en rouge) en fonction de l'angle de polarisation.

3.2.2 Bicouche-angle de 5°

Le spectre Raman d'une bicouche de graphène orientée d'un angle de 5° est caractérisé par l'apparition d'un pic R' centré à 1625 cm^{-1} qui provient du processus de diffusion intra-vallée (R')[11]. La Figure V-11 montre la variation de l'intensité des pics G, R' et 2D pour les angles 0° et 90° .

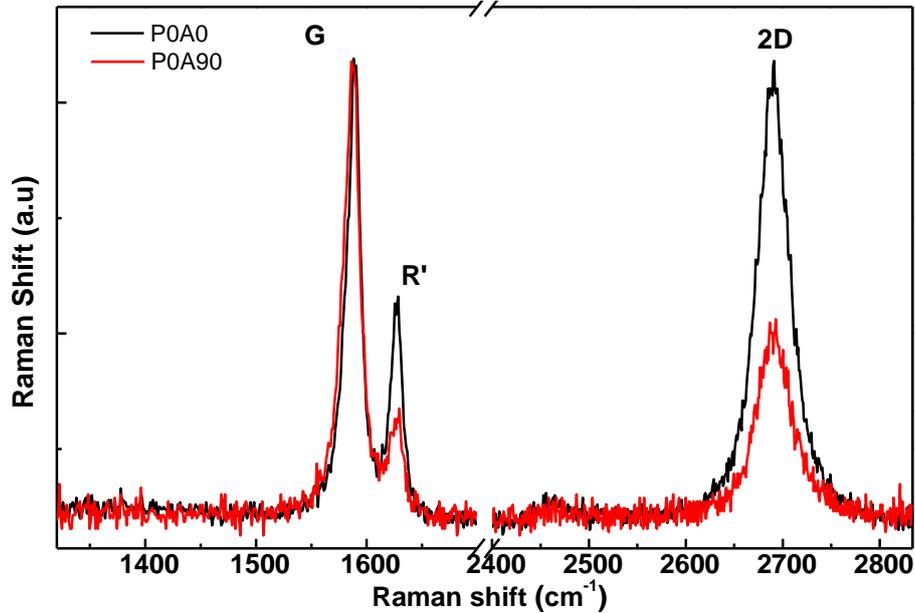


Figure V-11 Spectres Raman d'une bicouche de graphène orienté d'un angle de 5° pour deux angles de polarisation, parallèle et perpendiculaire respectivement en noir et en rouge.

Les pics R' et 2D suivent la loi d'une onde polarisée, leurs intensités varient suivant $\cos^2(\alpha)$ en fonction de l'angle de polarisation α , alors que le pic G est quasi-isotrope.

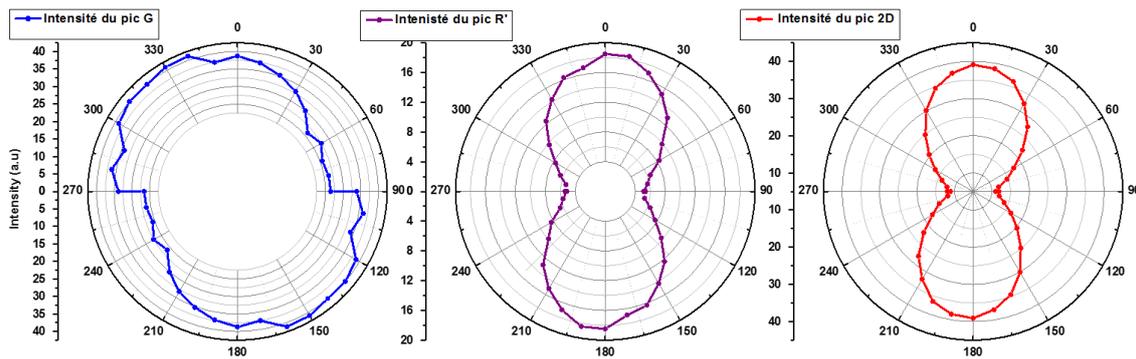


Figure V-12 Variation de l'intensité des pics G (en bleu), R'(en violet) et 2D (en rouge) en fonction de l'angle de polarisation.

3.2.3 Bicouche-angle $> 20^\circ$

La Figure V-13 montre le spectre Raman d'une bicouche orientée d'un angle de 28° , où le pic 2D est amplifié. Contrairement à l'empilement AB, cette amplification est liée essentiellement à la structure de bande électronique qui caractérise les t-BLGs présentant des angles importants ($\theta \approx 30^\circ$). Comme l'interaction entre les deux couches dans les t-BLGs est faible, l'intensité du pic 2D sera exaltée. Le spectre Raman d'une bicouche orientée d'un angle de 30° est caractérisé par l'apparition d'un pic *D-like* centré à 1350 cm^{-1} à la même fréquence que le pic D, mais n'a pas la même signification. Il n'est pas lié aux défauts structuraux mais à la combinaison entre le potentiel statique périodique du super-réseau des t-BLGs et ces défauts ayant des effets à grande distance tels que les impuretés intercalaires ou les contraintes [173].

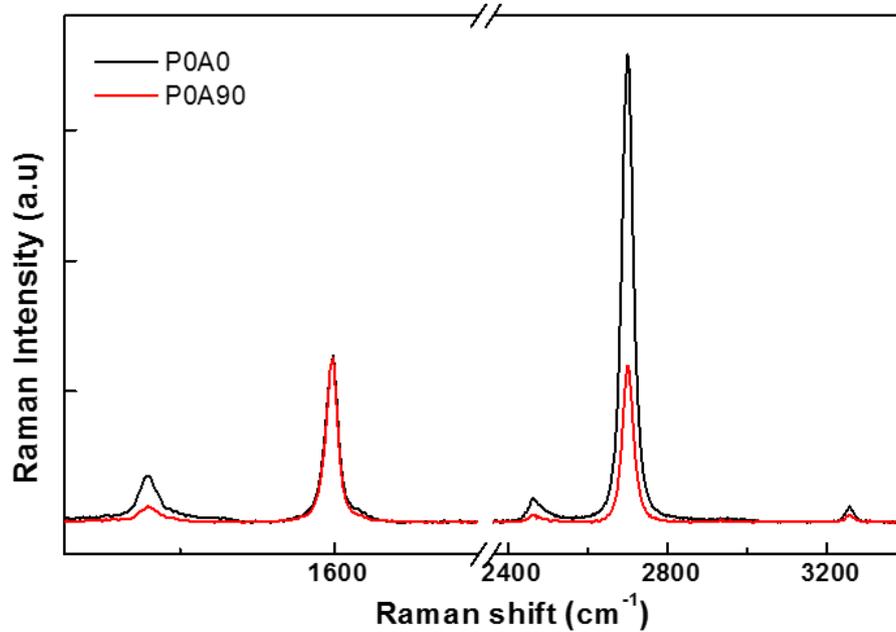


Figure V-13 Spectres Raman polarisés d'une bicouche de graphène orientée d'un angle $>20^\circ$ pour deux angles de polarisation, parallèle et perpendiculaire respectivement en noir et en rouge.

Comme observé sur la Figure V-10, l'effet de la polarisation sur les pics G et 2D ne change pas de comportement par rapport à la monocouche, l'intensité du pic 2D varie selon une tendance en $\cos^2(\alpha)$ et le pic G reste isotrope, Figure V-14.

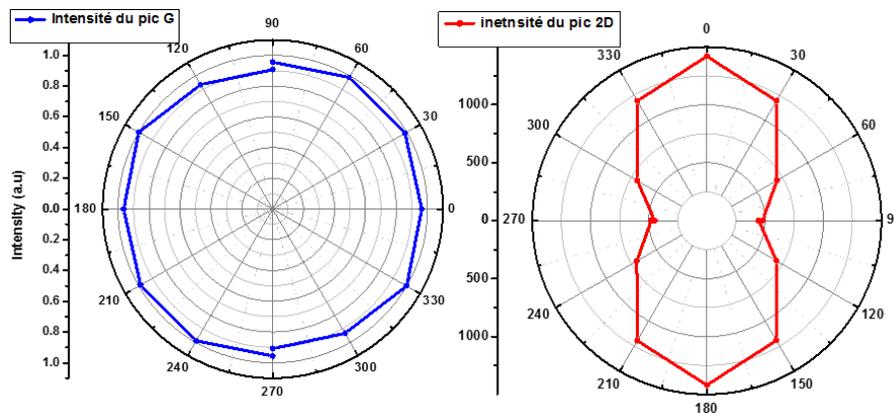


Figure V-14 Variation de l'intensité des pics G (en bleu) et 2D (en rouge) en fonction de l'angle de polarisation.

3.3 Fabrication des dispositifs électroniques et mesures de magnéto transport

L'étude des t-BLGs de graphène observés expérimentalement en microscopie Raman a suscité d'autres études théoriques sur la modification de la structure des bandes électroniques et phononiques en fonction de l'angle d'orientation [12]. Les calculs théoriques DFT des structures de bandes en fonction de l'angle montrent une variation de la vitesse de Fermi en fonction de l'angle autour du point K [174], cette vitesse diminue quand l'angle θ diminue.

Dans l'espoir de corrélérer les observations Raman à la structure de bandes des BLGs, nous avons fabriqué des dispositifs de Hall directement sur les structures précédemment étudiées.

L'identification des angles de chaque bicouche se fait par l'acquisition des spectres Raman, le graphène étant transféré sur un substrat SiO_2 sur lequel ont été pré-déposées des marques d'alignements métalliques. Les bicouches sont repérées avec des images MEB, sur lesquelles nous avons dessiné des barres de Hall par ebeam. La Figure V-15 montre des images MEB des bicouches de graphène identifiées avec leurs signatures Raman.

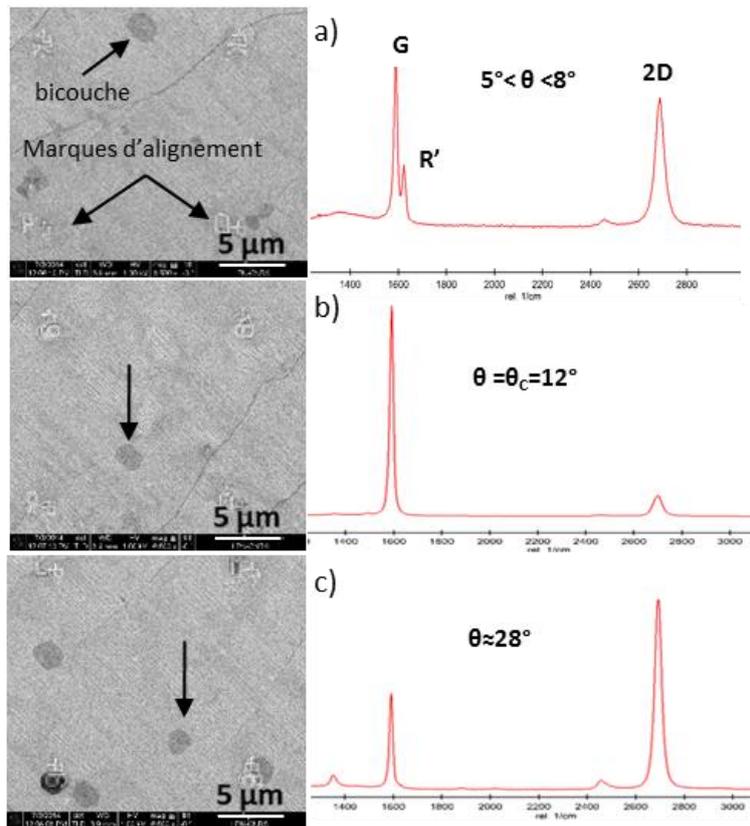


Figure V-15 Images MEB des bi-couches localisées avec des marques d'alignement et leurs spectres Raman correspondant

La Figure V-16 illustre une structure fabriquée sur une bicouche. Les bicouches ne s'étendent que sur quelques microns tout au plus et par conséquent, le dispositif de mesure compte tenu des contacts est particulièrement résistif. La complexité des mesures, des étapes de fabrication (lithographie électronique) et de la détermination de l'angle de rotation, ne nous ont pas permis de mesurer la totalité des structures. Seule la structure orientée de 28° a donné des résultats exploitables : une densité de charges de l'ordre $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité de $60 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour une résistance surfacique de 400 ohms.

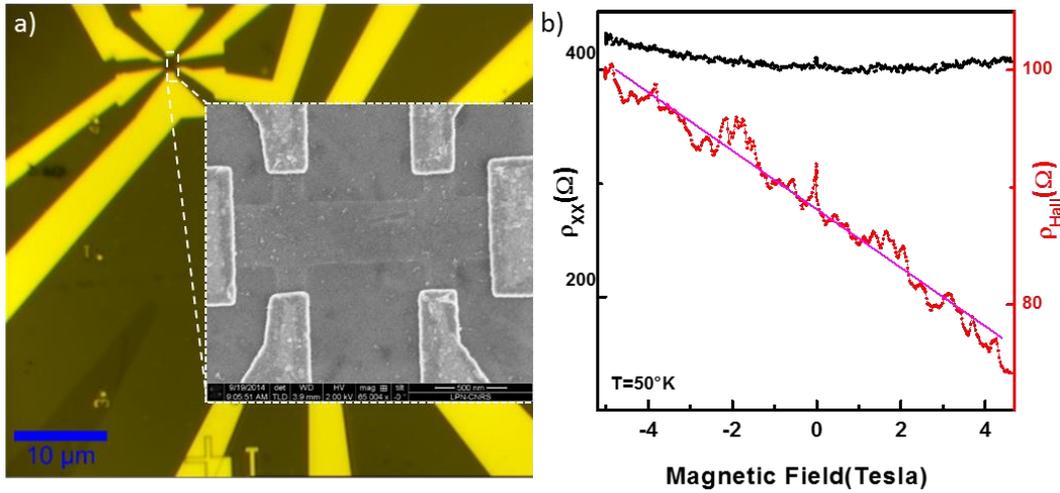


Figure V-16 (a) Image MEB d'une barre Hall sur une Bi-couche de graphène insérée sur une image optique. (b) Résistance longitudinale (noire) et résistance Hall (rouge) en fonction du champ magnétique.

Avec cette seule mesure de transport il est délicat de corrélérer l'angle de rotation et les propriétés mesurées. Pour tenter de tirer une conclusion nous avons poursuivi nos investigations avec des caractérisations avancées : ARPES (Angle Resolved Photoemission Electron Spectroscopy) en collaboration avec le synchrotron Soleil (ligne ANTARES) et fs-PEEM (Femtosecond-Photoemission Electron Microscopy) dans le cadre du projet 2D NANOTECH en partenariat avec Tokyo Institute of Technology.

4 Étude par spectroscopie photoélectronique résolue en angle

La mesure ARPES, acronyme anglais de Angular-Resolved Photo-Electron Spectroscopy, au synchrotron Soleil-ligne ANTARES [175,176] est une technique de premier ordre pour l'étude des matériaux à basse dimensionnalité. Elle permet l'imagerie spectroscopique des états de dispersion et l'observation des états proches de la bande de valence. La ligne ANTARES du synchrotron Soleil dispose d'un microscope couplé qui permet d'observer avec une résolution latérale nanométrique la distribution des états électroniques d'une part et les hétérogénéités d'origines chimiques d'autre part. C'est dans ce cadre que nous nous sommes associés afin d'étudier les superstructures observées dans le graphène CVD [177]. Pour éviter toute contamination et ne pas être écranté par la charge due à l'oxyde de silicium, nous avons étudié un échantillon ($\sim 1 \text{ cm}^2$) de la même source originale mais toujours solidaire de son substrat de cuivre (111). Un recuit à 500°C préalable à l'introduction dans la chambre d'analyse nous a permis d'éliminer toute contamination.

4.1 Distribution des niveaux de cœurs

Dans un premier temps, nous avons cartographié plusieurs mm^2 de l'échantillon afin d'établir la distribution des états électroniques et d'observer d'éventuelles inhomogénéités. L'image optique, Figure V-17-a, illustre un grain de Cu (111) entouré de plusieurs autres grains d'orientations différentes [178]. L'orientation des grains a été déterminée en observant la topologie des surfaces de Fermi du Cu sp. Le spectre des états électroniques élargi, Figure V-17-b, présente les niveaux de cœur C 1s, Cu 3p et Cu 3d (bande de valence). L'échantillon apparaît clairement inhomogène comme l'indique l'intensité Cu 3d, Figure V-17-e. Cette disparité (zone 1 et zone 2) est probablement due à la qualité cristalline du Cu.

Pour déterminer le nombre de couches de graphène, nous observons l'intensité du C 1s. Il est intéressant de noter que cette distribution est très homogène indiquant clairement la présence d'une monocouche à travers ce grain. Nous nous attendions à pouvoir identifier les superstructures étudiées par spectroscopie Raman qui sont constituées de mono, bi et tricouches.

A publier

Figure V-17

Cette absence de disparité semble indiquer que sur cette partie de l'échantillon (prélevé sur le bord d'un échantillon plus grand), les superstructures sont malheureusement absentes. Des investigations sont toujours en cours afin de pouvoir les identifier sur un échantillon contenant ces structures.

4.2 Structures de bandes et hybridation par nano-ARPES

Néanmoins, nous avons poursuivi notre étude notamment sur les deux zones localisées sur l'échantillon. Nous avons extrait les structures de bandes pour chacune d'entre elles Figure V-18.

A publier

Figure V-18.

On note que les deux zones présentent un même cône de Dirac. Néanmoins, Il n'est pas exclu que cette observation corresponde à un empilement AA bien que cette configuration soit particulièrement rare [179]. Nous concluons par conséquent, que l'échantillon est exclusivement constitué d'une monocouche de graphène CVD. Cette observation confirme l'uniformité de la distribution du C-1s, Figure V-17-c. On note que ce niveau présente un écart énergétique de 100 meV entre la zone 1 et la zone 2, Figure V-17-b. On note aussi que les structures de bandes sur chacune des zones ont un dopage relatif de 200 meV, Figure V-18. À noter, la zone 1 présente un cône unique alors que la zone 2 présente un cône et son réplica attribué au couplage entre le substrat de Cu et le graphène qui induit un potentiel moiré [182].

4.3 Structures de bandes et dopage au Rb

Afin d'observer l'évolution du niveau de Fermi sur les différentes zones, nous avons évaporé *in situ* des atomes de Rubidium (Rb). La Figure V-19-a présente les distributions du Rb après le dépôt sur le graphène. On constate que les distributions du R 3d sont différentes sur la zone 1 et 2, Figure V-19-b. Il semble que le potentiel moiré issu du couplage entre le graphène et le Cu empêche le dopage par le Rb sur la zone 2.

A publier

Figure V-19.

Par ailleurs, le C-1s présente un décalage de 1.6 eV (de -284.6 à -286.2 eV) là où le Rb est essentiellement localisé sur la zone 1 : les électrons transfèrent vers le graphène alors que la zone 2 demeure relativement non dopée, Figure V-20-a. Enfin, on constate très nettement le dopage en observant la structure de bande sur la zone 1 avant et après dopage, Figure V-20-b et c. Une variation de 660 meV du niveau de Fermi implique une variation du travail de sortie substantielle. Si ce type de structure pouvait être réalisé sur une grande surface avec des dopants stables, elle pourrait être mise à profit pour la modulation du travail de sortie des MOSFET pour l'électronique logique entre autres.

A publier

Figure V-20.

5 Étude par microscopie de photoémission d'électrons résolue en temps

Dans le cadre d'une collaboration avec le Pr S.Koshihara et le Dr K.Fukumoto du Tokyo Institute of Technology (TIT - Japon), nous avons étudié la dynamique des porteurs dans les superstructures identifiées sur notre graphène CVD. Nous avons sur un échantillon de quelques mm^2 localisé des structures bicouches pour lesquelles nous avons déterminé les angles de rotation par spectroscopie Raman. Ces structures ont ensuite été mesurées à TIT par fs-PEEM (Femtosecond-Photo-Emission Electron Microscopy) Ce système permet d'extraire une cartographie en temps de vie avec une résolution spatiale et temporelle permettant d'observer la dynamique des porteurs sur des nanostructures.

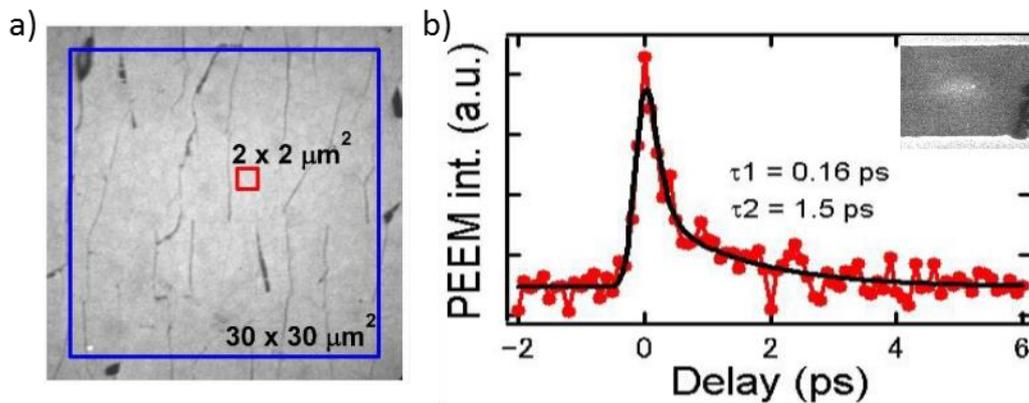


Figure V-21 (a) Image optique du graphène CVD sur SiO_2 . (b) Intensité de la photoémission en encart, décroissance exponentielle de l'intensité

5.1 Dispositif expérimental

La Figure V-22 illustre le principe de la mesure fs-PEEM qui est une variante de la mesure pompe/sonde [183]. Cette adaptation, permet d'imager les porteurs photo générés avec une résolution spatiale inférieure à 100 nm et une résolution temporelle sub-ps. Bien que la dynamique des porteurs photo générés sur des surfaces semi-conductrices et la recombinaison dynamique aient été observées par photoémission, l'imagerie et la distribution latérale PEEM n'a pas été reportée. En effet, la densité d'électrons photo générés nécessaire pour une mesure PEEM doit être bien plus importante créant des charges d'espace, des effets photovoltaïques de surface et une charge résiduelle sur l'échantillon. L'ensemble de ces effets secondaires sont néfaste pour une bonne résolution spatiale. Ces effets peuvent néanmoins être supprimés en utilisant un laser fs à fréquence de répétition variable [184]. Ainsi, il est possible d'observer des dynamiques de recombinaison et le déplacement latéral sous champ électrique. Le défi ici repose sur l'imagerie d'électrons possédant des vitesses importantes sur une distance micro voire sub-micrométrique et pour une résolution temporelle sub-ps.

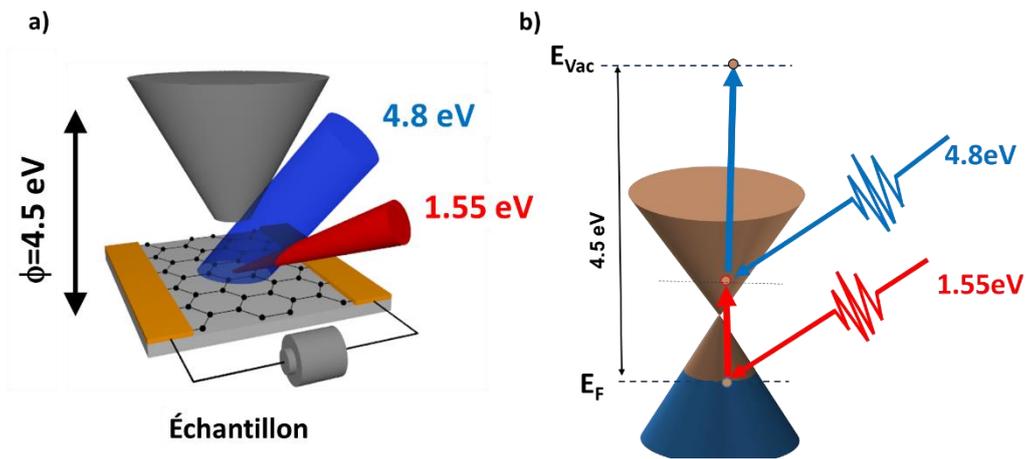


Figure V-22 (a) Illustration de l'échantillon exposé par les excitations pompe/sonde, (b) Schéma illustrant le principe de la mesure PEEM sur un cône de Dirac. .

Une fois le pulse du laser de pompe injecté dans l'échantillon, les électrons photo générés subissent une thermalisation rapide et un refroidissement sur une dynamique temporelle de 10-150 fs. La température de ses porteurs chauds refroidit sur une période de 150 fs-1 ps. Enfin, ils se recombinent sur une période de 1 ps –15 ps.

Nous avons isolé un échantillon contenant les superstructures étudiées précédemment avec des angles : $<12^\circ$, $=12^\circ$ et $>12^\circ$, et nous avons déposé des électrodes afin de le connecter dans la chambre d'analyse pour y effectuer, en plus des mesures de temps de vie des porteurs, une tentative de mesure de la vitesse en appliquant un champ électrique entre ces deux électrodes. La Figure V-23, illustre la cartographie du rapport des pics G/2D où l'on distingue en plus d'une monocouche (en marron), 3 superstructures présentant des angles de rotation différents.

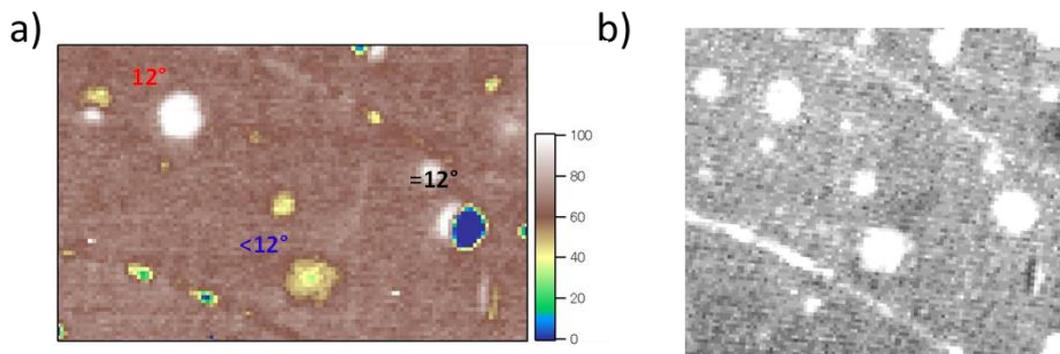


Figure V-23 (a) cartographie Raman pour des *t*-BLG orientées, (b) Image de photoémission lors du pompage laser.

Nous avons mesuré les temps de vie sur ce dispositif à TIT (K.Fukumoto/M.Boutchich). Notons qu'ici nous avons la possibilité d'imager un échantillon et par traitement de données extraire la distribution des temps de vie sur une échelle submicronique dans les meilleures conditions.

5.2 Mesures de temps de vie par fs-PEEM

La chambre d'analyse est couplée à un système d'observation de type MEB qui permet de localiser et d'observer les nanostructures sur des champs de vision de quelques micromètres. Nous avons donc imagé la zone où se trouvent nos 3 t-BLGs et illuminé l'échantillon avec le laser de pompe/sonde avec une fréquence de répétition de Laser (paramètres Pompe : 800nm (1.55eV), diamètre=20um, 80uW, 20kHz, 1.3mJ/cm² Sonde: 4.8eV, diamètre =1mm, 9uW, 20kHz -> 16nJ/cm²).

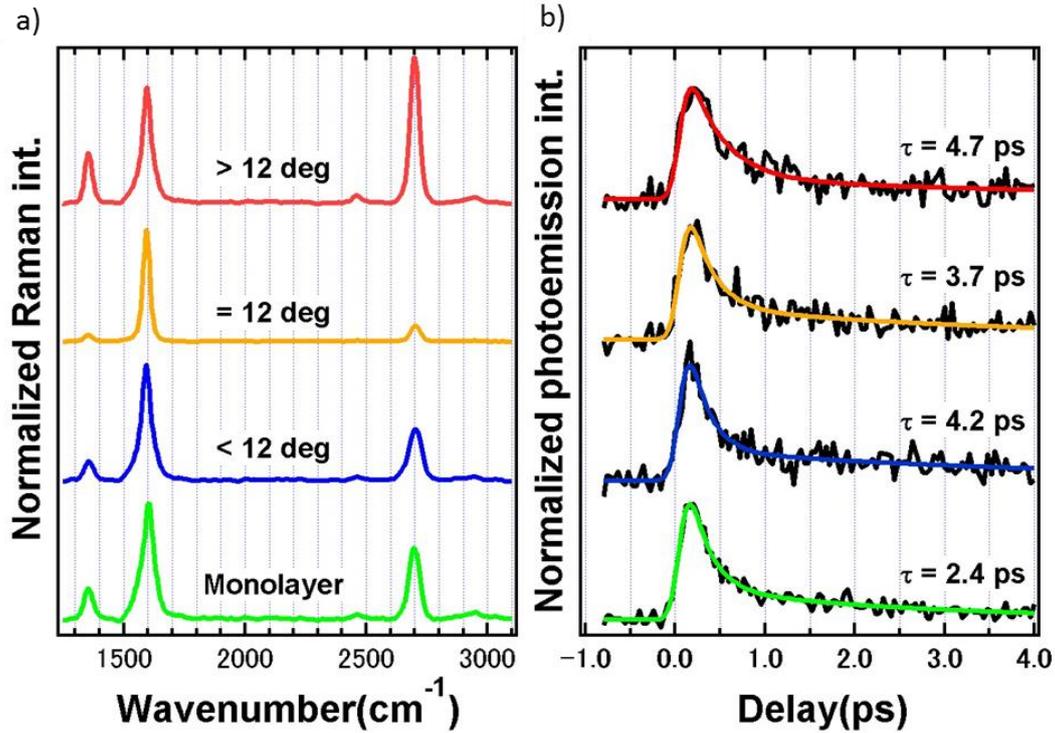


Figure V-24 (a) Spectres Raman de la monocouche et des différentes bicouches de graphène avec leurs angles correspondant (b) Spectre de l'intensité PEEM en fonction du temps. Les temps indiqués correspondent à la durée de vie des porteurs déduite par un ajustement à deux exponentielles.

La Figure V-24-a montre les signatures Raman des nanostructures étudiées ainsi que celle de la monocouche les entourant pour comparaison. Nous observons clairement que chacune présente un angle d'orientation différent et par conséquent des structures de bandes différentes susceptibles de modifier la recombinaison. La Figure V-24-b montre l'intensité PEEM mesurée en fonction du temps. L'ajustement de cette courbe par une double exponentielle nous renseigne sur le temps de vie des porteurs. On constate une nette différence entre la monocouche solidaire du substrat SiO₂ et les t-BLG qui semblent découplées. Une première hypothèse est que la monocouche sujette à l'interaction avec les phonons du substrat présente un temps de vie réduit alors que les couches découplées ne subissent aucune interaction. Néanmoins nous ne sommes pas encore en mesure à ce jour d'expliquer les différences entre les t-BLG des échantillons sont encore en mesures et différents modèles d'ajustement (fitting) sont encore à l'étude.

6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes consacrés à l'étude des propriétés des t-BLGs en graphène CVD. Ces structures originales produites de manière contrôlée présentent un intérêt pour les composants de type mémoire notamment pour des grilles flottantes.

Les mesures Raman effectuées sur des multicouches de graphène nous ont permis d'identifier les angles d'orientation entre les différentes couches, mais aussi de révéler par spectroscopie Raman polarisée l'apparition de pics caractéristiques R et R' observés uniquement sur ce type de superstructure. Ces derniers, traduisent la présence de transitions inter et intra- vallées.

Dans l'espoir d'identifier les structures de bandes de ces superstructures, nous avons procédé à des mesures par nano-ARPES. Cette étude en collaboration avec le synchrotron Soleil ne nous ont pas permis d'identifier les structures de bandes sur nos t-BLG néanmoins nous avons pu mettre en évidence une interaction *forte* entre le graphène et le substrat de cuivre *i.e.* hybridation entre le substrat de cuivre et le graphène CVD ainsi qu'une variation E_F-E_D de 200 meV attribuée à la présence d'un potentiel moiré. De plus nous avons constaté que les zones hybridées étaient « résistantes » dans une certaine mesure à l'introduction d'un excès d'électrons que nous avons induit par l'évaporation de Rb à la surface de l'échantillon.

Enfin, avec nos partenaires du Tokyo Institute of Technology (Dr K.Fukumoto/Pr S.Koshihara), nous avons mesuré des temps de vie sur ces t-BLG par fs-PEEM qui nous permet de localiser les structures et d'extraire une cartographie de temps de vie par traitement d'images. Des mesures préliminaires indiquent un comportement différent des mécanismes de recombinaison des porteurs selon l'angle d'orientation mais ces mesures restent à confirmer.

Conclusion générale et perspectives

Nos travaux ont porté sur la modulation des propriétés électroniques du graphène obtenu par CVD et par graphitisation afin d'envisager son intégration pour des applications telles en photovoltaïque (cellules solaires) ou en microélectronique (canal ou grille de transistors FET).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au graphène par graphitisation mono et tricouche crû sur face silicium. Nous avons utilisé trois stratégies de dopage :

- le dopage azote *in-situ* : ici, l'azote a été introduit lors de la phase de refroidissement du processus de croissance de graphène tricouche. Nous avons montré que 1.2 % d'azote sont incorporés selon les configurations graphitiques, pyridiniques et pyrroliques dans le graphène permettant une variation de travail de sortie de 200 meV. Ces trois configurations de l'azote sont systématiquement observées dès lors que le dopage par azote est utilisé. Nous avons exploité cette approche pour la réalisation d'un FET avec un canal en graphène tricouche et un oxyde de grille constitué de 7 nm d' Al_2O_3 . Nous avons constaté que la fabrication de l'oxyde de grille compensait le dopage initialement induit par l'incorporation d'azote *in situ*. Néanmoins nous avons obtenu des mobilités à température ambiante tout à fait compétitives, $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trous et $850 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les électrons.

Chapitre VI

- *Dopage ex-situ* par acide : nous avons utilisé un échantillon de graphène que nous avons fonctionnalisé avec des concentrations d'acide nitrique variant de 0 à 100%. Le résultat marquant de cette étude est l'observation d'une variation du travail de sortie sur une large gamme, de 4.05 eV jusqu'à un minimum de 3.8 eV et enfin une augmentation jusqu'à 4.24 eV. Cette observation tranche avec les observations de la littérature et nous émettons l'hypothèse d'un dopage en deux étapes : à basse concentration, une passivation des défauts aux bords de marche qui induit un dopage N et donc une réduction du travail de sortie, et ensuite au-delà d'une concentration de 30 % de HNO_3 une physisorption des molécules de HNO_3 par ailleurs reproduite par calcul *ab-initio*. De plus, nous observons l'apparition de SiO_2 avec la concentration d'acide susceptible de découpler le substrat du graphène à l'interface et mesurons une mobilité des électrons de $1700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante.

Chapitre VII

- *Dopage ex situ* par chlorure aurique : dans cette partie, nous avons déposé des nanocolloïdes d' AuCl_3 à la surface d'un échantillon de graphène tricouche. Nous constatons, malgré la réduction de l'ion Au^{3+} , que le graphène est dopé N. En effet, le travail de sortie mesuré se décale de 4.1 eV à 3.8 eV. Les mesures XPS mettent en évidence qu'en réalité, l'azote issu du solvant s'incorpore dans le graphène. Bien que l'efficacité de la méthode soit questionnable, elle apparaît néanmoins intéressante pour la répartition de catalyseurs d'or à la surface du graphène et pour envisager la croissance de nanofils en or. Cette approche a tout récemment été démontrée. Elle permet en outre l'ajustement du travail de sortie en fonction de la concentration de nano colloïdes (10 nm de diamètre).

Dans un second temps, nous avons étudié le graphène CVD avec les mêmes objectifs applicatifs. Nous avons d'abord observé qu'un dopage aux nano colloïdes d' AuCl_3 divisait la résistivité par 2 et avons obtenu une mobilité de $750 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus nous avons observé l'influence de la température sur les caractéristiques I-V d'un transistor FET avec grille en face arrière pour lequel nous observons une évolution asymétrique de la mobilité inhérente à l'activation de défauts.

Nous avons caractérisé les hétérostructures de graphène avec du silicium amorphe dopé P et N par spectroscopie Raman, UPS et par des mesures de transport. Les mesures électriques de Hall (n_s) et de travaux de sortie (WF) indiquent que les propriétés électroniques du graphène dépendent du type de dopage du silicium amorphe. Les résistivités obtenues sont certes encore éloignées des valeurs de l'ITO, néanmoins les propriétés du graphène peuvent être modulées par les méthodes de dopage présentées par ailleurs, préalablement au dépôt du silicium amorphe. La recristallisation du silicium amorphe permet de réaliser une hétérostructure graphène/ $\mu\text{c-Si}$ susceptible de présenter un effet photovoltaïque. De récents travaux indiquent que cette perspective est encourageante avec des rendements $\sim 14 \%$. Notre approche présente en plus l'avantage d'encapsuler le graphène sous le silicium amorphe et donc de le protéger de la contamination.

L'amplitude des modulations des propriétés électroniques observée dans le cadre de cette thèse offre des perspectives de développements intéressants :

la modulation du travail de sortie par HNO_3 pourrait être appliquée directement sur l'hétérostructure Gr/(n,p)-a-Si:H. Nous pourrions par exemple réaliser deux types d'hétérojonctions selon le travail de sortie choisi.

La combinaison du graphène dopé avec un autre matériau 2D tel que le MoS_2 , ou le WS_2 entre autres, permettrait la réalisation de photodétecteurs dont les performances seraient ajustées en modulant les propriétés du graphène. De ce point de vue, le dopage acide s'avèrerait encore une méthode très simple à mettre en œuvre.

Dans un dernier temps, nous nous sommes concentrés sur des empilements de superstructures présentant des angles de rotation différents. Les mesures Raman effectuées sur ces empilements ont permis d'identifier les angles d'orientation entre les différentes couches de graphène, mais aussi de révéler par spectroscopie Raman polarisée des pics caractéristiques R et R' observés uniquement sur ce type de superstructure. Ces derniers traduisent la présence de transitions inter et intra- vallées respectivement. Une analyse HRTEM a confirmé la présence d'empilements orientés. Nous avons mesuré sur trois angles caractéristiques la durée de vie des porteurs par fs-PEEM en collaboration avec TIT. Ces travaux encore en cours permettront de corrélérer le temps de vie à l'angle de rotation entre les couches de graphène. Cet aspect présente un intérêt particulier pour exploiter les multicouches en tant que grille flottante pour mémoire non volatile.

Dans l'espoir d'identifier les structures de bandes pour ces superstructures, nous avons étudié les propriétés électriques de différents empilements. Pour ce faire nous avons procédé à une analyse par nano-ARPES au synchrotron Soleil. Bien que n'ayant pu observer les structures de bandes des empilements individuels, nous avons mis en évidence une interaction *forte* entre le substrat de cuivre et une monocouche de graphène, notamment la présence d'un potentiel moiré lors d'une hybridation de bandes du cuivre avec le graphène.

Références

- [1] Novoselov K S 2004 Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science* **306** 666–9
- [2] Castro Neto A H, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 The electronic properties of graphene *Rev. Mod. Phys.* **81** 109–62
- [3] Urban K W 2011 Electron microscopy: The challenges of graphene *Nat. Mater.* **10** 165–6
- [4] Wallace P R 1947 The Band Theory of Graphite *Phys. Rev.* **71** 622–34
- [5] Latil S and Henrard L 2006 Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films *Phys. Rev. Lett.* **97**
- [6] Attacalite C, Grüneis A, Pichler T and Rubio A 2008 Ab-initio band structure of doped graphene *ArXiv Prepr. ArXiv08080786*
- [7] Partoens B and Peeters F M 2006 From graphene to graphite: Electronic structure around the K point *Phys. Rev. B* **74**
- [8] Albert G 2011 *Transport mésoscopique dans les nanostructures hybrides supraconducteur-graphène* (Grenoble)
- [9] Novoselov K S A, Geim A K, Morozov Sv, Jiang D, Katsnelson Mi, Grigorieva Iv, Dubonos Sv and Firsov Aa 2005 Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene *nature* **438** 197–200
- [10] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, Peres N M R, dos Santos J M B L, Nilsson J, Guinea F, Geim A K and Neto A H C 2007 Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect *Phys. Rev. Lett.* **99**
- [11] Carozo V, Almeida C M, Ferreira E H M, Cançado L G, Achete C A and Jorio A 2011 Raman Signature of Graphene Superlattices *Nano Lett.* **11** 4527–34
- [12] Shallcross S, Sharma S, Kandelaki E and Pankratov O A 2010 Electronic structure of turbostratic graphene *Phys. Rev. B* **81** 165105
- [13] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N and de Heer W A 2004 Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics *J. Phys. Chem. B* **108** 19912–6
- [14] Lotya M, Hernandez Y, King P J, Smith R J, Nicolosi V, Karlsson L S, Blighe F M, De S, Wang Z, McGovern I T, Duesberg G S and Coleman J N 2009 Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3611–20

-
- [15] Hasan T, Torrisi F, Sun Z, Popa D, Nicolosi V, Privitera G, Bonaccorso F and Ferrari A C 2010 Solution-phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics *Phys. Status Solidi B* **247** 2953–7
- [16] Boyd D A, Lin W-H, Hsu C-C, Teague M L, Chen C-C, Lo Y-Y, Chan W-Y, Su W-B, Cheng T-C, Chang C-S, Wu C-I and Yeh N-C 2015 Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures *Nat. Commun.* **6**
- [17] Ferrari A C, Bonaccorso F, Falko V, Novoselov K S, Roche S, Bøggild P, Borini S, Koppens F, Palermo V, Pugno N and others 2014 Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems *Nanoscale*
- [18] Ferrari A and Lombardo A 2010 Naked Engineering - Making Graphene - Andrea Ferrari And Antonio Lombardo, Cambridge University - The Naked Scientists
- [19] Du X, Skachko I, Barker A and Andrei E Y 2008 Approaching ballistic transport in suspended graphene *Nat. Nanotechnol.* **3** 491–5
- [20] Thomas Maassen, 2012 Epitaxial graphene [Httpwww.rug.nl/research/zernikephysics--Nanodevicesresearch/grapheneepitaxial-Graphenelangen](http://www.rug.nl/research/zernikephysics--Nanodevicesresearch/grapheneepitaxial-Graphenelangen)
- [21] Forbeaux I, Themlin J-M and Debever J-M 1998 Heteroepitaxial graphite on 6 H- SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure *Phys. Rev. B* **58** 16396
- [22] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Röhl J, Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B and Seyller T 2009 Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide *Nat. Mater.* **8** 203–7
- [23] I Forbeaux J T 2000 Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces *Appl. Surf. Sci.* **162** 406–12
- [24] Kedzierski J, Hsu P-L, Healey P, Wyatt P W, Keast C L, Sprinkle M, Berger C and de Heer W A 2008 Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates *IEEE Trans. Electron Devices* **55** 2078–85
- [25] Vaari J, Lahtinen J and Hautojärvi P 1997 The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001) *Catal. Lett.* **44** 43–9
- [26] Ueta H, Saida M, Nakai C, Yamada Y, Sasaki M and Yamamoto S 2004 Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam *Surf. Sci.* **560** 183–90
- [27] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C and Michely T 2008 Structural coherency of graphene on Ir(111) *Nano Lett.* **8** 565–70

- [28] Vázquez de Parga A L, Calleja F, Borca B, Passeggi M C G, Hinarejos J J, Guinea F and Miranda R 2008 Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure *Phys. Rev. Lett.* **100** 56807
- [29] Madden H H 1973 Interaction of carbon monoxide with (110) nickel surfaces *J. Chem. Phys.* **58** 3401
- [30] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S and Kong J 2009 Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition *Nano Lett.* **9** 30–5
- [31] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L and Ruoff R S 2009 Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils *Science* **324** 1312–4
- [32] Yan Z, Lin J, Peng Z, Sun Z, Zhu Y, Li L, Xiang C, Samuel E L, Kittrell C and Tour J M 2012 Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils *ACS Nano* **6** 9110–7
- [33] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y-W, Kim P, Hone J, Colombo L and Ruoff R S 2013 The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper *Science* **342** 720–3
- [34] Kim S J, Ryu J, Son S, Yoo J M, Park J B, Won D, Lee E-K, Cho S-P, Bae S, Cho S and Hong B H 2014 Simultaneous Etching and Doping by Cu-Stabilizing Agent for High-Performance Graphene-Based Transparent Electrodes *Chem. Mater.* **26** 2332–6
- [35] Jo S B, Park J, Lee W H, Cho K and Hong B H 2012 Large-area graphene synthesis and its application to interface-engineered field effect transistors *Solid State Commun.* **152** 1350–8
- [36] Güneş F, Shin H-J, Biswas C, Han G H, Kim E S, Chae S J, Choi J-Y and Lee Y H 2010 Layer-by-Layer Doping of Few-Layer Graphene Film *ACS Nano* **4** 4595–600
- [37] Lin Y-C, Lu C-C, Yeh C-H, Jin C, Suenaga K and Chiu P-W 2012 Graphene Annealing: How Clean Can It Be? *Nano Lett.* **12** 414–9
- [38] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Piner R D, Hao Y, Akinwande D and Ruoff R S 2013 Enhancement of the Electrical Properties of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition via Controlling the Effects of Polymer Residue *Nano Lett.* 130319160156007
- [39] Cheng Z, Zhou Q, Wang C, Li Q, Wang C and Fang Y 2011 Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices *Nano Lett.* **11** 767–71
- [40] Shin D-W, Lee H M, Yu S M, Lim K-S, Jung J H, Kim M-K, Kim S-W, Han J-H, Ruoff R S and Yoo J-B 2012 A Facile Route To Recover Intrinsic Graphene over Large Scale *ACS Nano* **6** 7781–8

-
- [41] Bong J H, Sul O, Yoon A, Choi S-Y and Cho B J 2014 Facile graphene n-doping by wet chemical treatment for electronic applications *Nanoscale* **6** 8503
- [42] Liang X, Sperling B A, Calizo I, Cheng G, Hacker C A, Zhang Q, Obeng Y, Yan K, Peng H, Li Q, Zhu X, Yuan H, Hight Walker A R, Liu Z, Peng L and Richter C A 2011 Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene *ACS Nano* **5** 9144–53
- [43] Kern W 1990 The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology *J. Electrochem. Soc.* **137** 1887–92
- [44] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Ri Kim H, Song Y I, Kim Y-J, Kim K S, Özyilmaz B, Ahn J-H, Hong B H and Iijima S 2010 Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes *Nat. Nanotechnol.* **5** 574–8
- [45] Graphena 2014 The Price Of Graphene *Graphenea*
- [46] Samuels A J and Carey J D 2013 Molecular Doping and Band-Gap Opening of Bilayer Graphene *ACS Nano* 130227104203005
- [47] Stampfer C, Güttinger J, Hellmüller S, Molitor F, Ensslin K and Ihn T 2009 Energy Gaps in Etched Graphene Nanoribbons *Phys. Rev. Lett.* **102**
- [48] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P and Shen Z X 2008 Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening *Acs Nano* **2** 2301–2305
- [49] Martin J, Akerman N, Ulbricht G, Lohmann T, Smet J H, von Klitzing K and Yacoby A 2008 Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor *Nat. Phys.* **4** 144–8
- [50] Levesque P L, Sabri S S, Aguirre C M, Guillemette J, Siaj M, Desjardins P, Szkopek T and Martel R 2011 Probing Charge Transfer at Surfaces Using Graphene Transistors *Nano Lett.* **11** 132–7
- [51] Yavari F, Kritzinger C, Gaire C, Song L, Gulapalli H, Borca-Tasciuc T, Ajayan P M and Koratkar N 2010 Tunable Bandgap in Graphene by the Controlled Adsorption of Water Molecules *Small* **6** 2535–8
- [52] Shin H-J, Choi W M, Choi D, Han G H, Yoon S-M, Park H-K, Kim S-W, Jin Y W, Lee S Y and Kim J M 2010 Control of electronic structure of graphene by various dopants and their effects on a nanogenerator *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15603
- [53] Zhang X, Hsu A, Wang H, Song Y, Kong J, Dresselhaus M S and Palacios T 2013 Impact of Chlorine Functionalization on High-Mobility Chemical Vapor Deposition Grown Graphene *ACS Nano* **7** 7262–70
- [54] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I and Novoselov K S 2007 Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene *Nat. Mater.* **6** 652–5

-
- [55] Kotakoski J, Krashennnikov A V, Ma Y, Foster A S, Nordlund K and Nieminen R M 2005 B and N ion implantation into carbon nanotubes: Insight from atomistic simulations *Phys. Rev. B* **71**
- [56] Yu S, Zheng W, Wang C and Jiang Q 2010 Nitrogen/Boron Doping Position Dependence of the Electronic Properties of a Triangular Graphene *ACS Nano* **4** 7619–29
- [57] Denis P A 2010 Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur *Chem. Phys. Lett.* **492** 251–7
- [58] Aktürk O Ü and Tomak M 2010 Bismuth doping of graphene *Appl. Phys. Lett.* **96** 81914
- [59] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P and Stormer H L 2008 Ultrahigh electron mobility in suspended graphene *Solid State Commun.* **146** 351–5
- [60] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L and Yu G 2009 Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties *Nano Lett.* **9** 1752–1758
- [61] Zhang C, Fu L, Liu N, Liu M, Wang Y and Liu Z 2011 Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources *Adv. Mater.* **23** 1020–4
- [62] Wang X, Li X, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H, Guo J and Dai H 2009 N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia *Science* **324** 768–771
- [63] Li X, Wang H, Robinson J T, Sanchez H, Diankov G and Dai H 2009 Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide *J. Am. Chem. Soc.* **131** 15939–44
- [64] Wang Z, Wei M, Jin L, Ning Y, Yu L, Fu Q and Bao X 2013 Simultaneous N-intercalation and N-doping of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) through thermal reactions with ammonia *Nano Res.* **6** 399–408
- [65] Schwierz F 2010 Graphene transistors *Nat. Nanotechnol.* **5** 487–96
- [66] Guo B, Liu Q, Chen E, Zhu H, Fang L and Gong J R 2010 Controllable N-Doping of Graphene *Nano Lett.* **10** 4975–80
- [67] Geim A K and Novoselov K S 2007 The rise of graphene *Nat. Mater.* **6** 183–91
- [68] Velez-Fort E, Mathieu C, Pallecchi E, Pigneur M, Silly M G, Belkhou R, Marangolo M, Shukla A, Sirotti F and Ouerghi A 2012 Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer *ACS Nano* **6** 10893–10900

-
- [69] Choi I, Jeong H Y, Jung D Y, Byun M, Choi C-G, Hong B H, Choi S-Y and Lee K J 2014 Laser-Induced Solid-Phase Doped Graphene *ACS Nano* **8** 7671–7
- [70] Telychko M, Mutombo P, Ondráček M, Hapala P, Bocquet F C, Kolorenč J, Vondráček M, Jelínek P and Švec M 2014 Achieving High-Quality Single-Atom Nitrogen Doping of Graphene/SiC(0001) by Ion Implantation and Subsequent Thermal Stabilization *ACS Nano* **8** 7318–24
- [71] Dai G-P, Zhang J-M and Deng S 2011 Synthesis and characterization of nitrogen-doped monolayer and multilayer graphene on TEM copper grids *Chem. Phys. Lett.* **516** 212–5
- [72] Boutchich M, Arezki H, Alamarguy D, Ho K-I, Sediri H, Gunes, Fethullah F, Alvarez J, Kleider J, Lai C and Ouerghi A 2014 Atmospheric pressure route to epitaxial nitrogen-doped trilayer graphene on 4H-SiC (0001) substrate *Appl. Phys. Lett.* **105** 233111
- [73] Dong X, Fu D, Fang W, Shi Y, Chen P and Li L-J 2009 Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules *Small* **5** 1422–1426
- [74] Kwon K C, Choi K S and Kim S Y 2012 Increased Work Function in Few-Layer Graphene Sheets via Metal Chloride Doping *Adv. Funct. Mater.* **22** 4724–31
- [75] Das S, Sudhagar P, Ito E, Lee D, Nagarajan S, Lee S Y, Kang Y S and Choi W 2012 Effect of HNO₃ functionalization on large scale graphene for enhanced tri-iodide reduction in dye-sensitized solar cells *J. Mater. Chem.* **22** 20490
- [76] Chen F, Qing Q, Xia J, Li J and Tao N 2009 Electrochemical Gate-Controlled Charge Transport in Graphene in Ionic Liquid and Aqueous Solution *J. Am. Chem. Soc.* **131** 9908–9
- [77] Kalbac M, Reina-Cecco A, Farhat H, Kong J, Kavan L and Dresselhaus M S 2010 The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene *ACS Nano* **4** 6055–63
- [78] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T and Ferrari A C 2010 Graphene photonics and optoelectronics *Nat. Photonics* **4** 611–22
- [79] Yong V and Tour J M 2010 Theoretical Efficiency of Nanostructured Graphene-Based Photovoltaics *Small* **6** 313–8
- [80] Gomez De Arco L, Zhang Y, Schlenker C W, Ryu K, Thompson M E and Zhou C 2010 Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics *ACS Nano* **4** 2865–73
- [81] Ho P-H, Lee W-C, Liou Y-T, Chiu Y-P, Shih Y-S, Chen C-C, Su P-Y, Li M-K, Chen H-L, Liang C-T and Chen C-W 2015 Sunlight-activated graphene-heterostructure transparent cathodes: enabling high-performance n-graphene/p-Si Schottky junction photovoltaics *Energy Env. Sci* **8** 2085–92

-
- [82] Jiao T, Liu J, Wei D, Feng Y, Song X, Shi H, Jia S, Sun W and Du C 2015 Composite Transparent Electrode of Graphene Nanowalls and Silver Nanowires on Micropyramidal Si for High-Efficiency Schottky Junction Solar Cells *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 20179–83
- [83] Jiao K, Wang X, Wang Y and Chen Y 2014 Graphene oxide as an effective interfacial layer for enhanced graphene/silicon solar cell performance *J Mater Chem C* **2** 7715–21
- [84] Ho P-H, Liou Y-T, Chuang C-H, Lin S-W, Tseng C-Y, Wang D-Y, Chen C-C, Hung W-Y, Wen C-Y and Chen C-W 2015 Self-Crack-Filled Graphene Films by Metallic Nanoparticles for High-Performance Graphene Heterojunction Solar Cells *Adv. Mater.* **27** 1724–9
- [85] Han M, Özyilmaz B, Zhang Y and Kim P 2007 Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons *Phys. Rev. Lett.* **98**
- [86] Ho K-I, Huang C-H, Liao J-H, Zhang W, Li L-J, Lai C-S and Su C-Y 2014 Fluorinated Graphene as High Performance Dielectric Materials and the Applications for Graphene Nanoelectronics *Sci. Rep.* **4**
- [87] Ho K-I, Boutchich M, Su C-Y, Moreddu R, Marianathan E S R, Montes L and Lai C-S 2015 A Self-Aligned High-Mobility Graphene Transistor: Decoupling the Channel with Fluorographene to Reduce Scattering *Adv. Mater.* **27** 6519–6525
- [88] Xia F, Farmer D B, Lin Y and Avouris P 2010 Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature *Nano Lett.* **10** 715–8
- [89] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, Belle B D, Schedin F, Mishchenko A, Georgiou T, Katsnelson M I, Eaves L, Morozov S V, Peres N M R, Leist J, Geim A K, Novoselov K S and Ponomarenko L A 2012 Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures *Science* **335** 947–50
- [90] Othmen R, Rezgui K, Cavanna A, Arezki H, Gunes F, Ajlani H, Madouri A and Oueslati M 2014 Improvement of the quality of graphene-capped InAs/GaAs quantum dots *J. Appl. Phys.* **115** 214309
- [91] Othmen R, Arezki H, Ajlani H, Cavanna A, Boutchich M, Oueslati M and Madouri A 2015 Direct transfer and Raman characterization of twisted graphene bilayer *Appl. Phys. Lett.* **106** 103107
- [92] GÜNEŞ F, Han G H, Kim K K, Kim E S, Chae S J, Park M H, Jeong H-K, Lim S C and Lee Y H 2009 Large-area graphene-based flexible transparent conducting films *Nano* **4** 83–90
- [93] Rotenberg E, Bostwick A, Ohta T, McChesney J L, Seyller T and Horn K 2008 Origin of the energy bandgap in epitaxial graphene *Nat. Mater.* **7** 258–9

-
- [94] Ouerghi A, Balan A, Castelli C, Picher M, Belkhou R, Eddrief M, Silly M G, Marangolo M, Shukla A and Sirotti F 2012 Epitaxial graphene on single domain 3C-SiC(100) thin films grown on off-axis Si(100) *Appl. Phys. Lett.* **101** 21603
- [95] CNRS/LPN: Montage et tests 2004 CNRS/LPN: Montage et tests
- [96] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R and Geim A K 2008 Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene *Science* **320** 1308–1308
- [97] Blake P, Hill E W, Castro Neto A H, Novoselov K S, Jiang D, Yang R, Booth T J and Geim A K 2007 Making graphene visible *Appl. Phys. Lett.* **91** 63124
- [98] Roddaro S, Pingue P, Piazza V, Pellegrini V and Beltram F 2007 The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂ *Nano Lett.* **7** 2707–10
- [99] Binning G. et al 1986 IBM Journal of Research and development **30** 355–69
- [100] Shao C B and Zhang J G 1998 Electric contact behavior of Cu-Sn intermetallic compound formed in tin platings *Electrical Contacts, 1998. Proceedings of the Forty-Fourth IEEE Holm Conference on* (IEEE) pp 26–33
- [101] Ravier J, Houzé F, Carmona F, Schneegans O and Saadaoui H 2001 Mesostructure of polymer/carbon black composites observed by conductive probe atomic force microscopy *Carbon* **2** 314–8
- [102] Schneegans O, Moradpour A, Houzé F, Angelova A, Henry de Villeneuve C, Allongue P and Chrétien P 2001 Conducting probe-mediated electrochemical nanopatterning of molecular materials *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11486–11487
- [103] Alvarez J 2012 Systeme d'imagerie confocale couplant micro-Raman, micro-PL et AFM *JNPV 2012* p nc
- [104] Holm R 1967 *Electric Contacts* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg)
- [105] Malard Moreira L 2009 *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*
- [106] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S and Geim A K 2006 Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers *Phys. Rev. Lett.* **97**
- [107] Venezuela P, Lazzeri M and Mauri F 2011 Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands *Phys. Rev. B* **84**
- [108] Mohr M, Maultzsch J, Dobardžić E, Reich S, Milošević I, Damnjanović M, Bosak A, Krisch M and Thomsen C 2007 Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering *Phys. Rev. B* **76**

-
- [109] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 2009 Raman spectroscopy in graphene *Phys. Rep.* **473** 51–87
- [110] Ferrari A C and Basko D M 2013 Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene *Nat. Nanotechnol.* **8** 235–46
- [111] ALLARD A 2011 *Étude ab initio des phonons du graphène sur substrats métalliques*
- [112] Cançado L G, Jorio A, Ferreira E H M, Stavale F, Achete C A, Capaz R B, Moutinho M V O, Lombardo A, Kulmala T S and Ferrari A C 2011 Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies *Nano Lett.* **11** 3190–3196
- [113] Das A, Pisana S, Chakraborty B, Piscanec S, Saha S K, Waghmare U V, Novoselov K S, Krishnamurthy H R, Geim A K, Ferrari A C and Sood A K 2008 Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor *Nat. Nanotechnol.* **3** 210–5
- [114] Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C and Mauri F 2007 Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene *Nat. Mater.* **6** 198–201
- [115] Casiraghi 2009 Doping dependence of the Raman peaks intensity of graphene close to the Dirac point *Phys. Rev. B* **80** 2–4
- [116] Cocemasov A I, Nika D L and Balandin A A 2013 Phonons in twisted bilayer graphene *Phys. Rev. B* **88**
- [117] Bayle M, Reckinger N, Huntzinger J-R, Felten A, Bakaraki A, Landois P, Colomer J-F, Henrard L, Zahab A-A, Sauvajol J-L and Paillet M 2015 Dependence of the Raman spectrum characteristics on the number of layers and stacking orientation in few-layer graphene *Phys. Status Solidi B* **252** 2375–9
- [118] Kim K, Coh S, Tan L Z, Regan W, Yuk J M, Chatterjee E, Crommie M F, Cohen M L, Louie S G and Zettl A 2012 Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure *Phys. Rev. Lett.* **108**
- [119] Lefevre B 2004 *Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles* phdthesis (Chimie ParisTech)
- [120] Ebel M F 1981 Determination of the reduced thickness of surface layers by means of the substrate method *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **22** 157–72
- [121] Gao Y 2010 Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **68** 39–87

-
- [122] Grobosch M and Knupfer M 2011 Electronic properties of organic semiconductor/electrode interfaces: the influence of contact contaminations on the interface energetic *Open Appl. Phys. J.* **4** 8–18
- [123] Castle J E 1984 Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and M. P. Seah (Editors). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1983, 533 pp., £44.50 *Surf. Interface Anal.* **6** 302–302
- [124] Bartolomeo A D, Giubileo F, Santandrea S, Romeo F, Citro R, Schroeder T and Lupina G 2011 Charge transfer and partial pinning at the contacts as the origin of a double dip in the transfer characteristics of graphene-based field-effect transistors *Nanotechnology* **22** 275702
- [125] Ouerghi A, Silly M G, Marangolo M, Mathieu C, Eddrief M, Picher M, Sirotti F, El Moussaoui S and Belkhou R 2012 Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers *ACS Nano* **6** 6075–82
- [126] Matsubara K, Sugihara K and Tsuzuku T 1990 Electrical resistance in the c direction of graphite *Phys. Rev. B* **41** 969
- [127] Yoon D, Moon H, Cheong H, Choi J S, Choi J A and Park B H 2009 Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers *J Korean Phys Soc* **55** 1299–1303
- [128] Ni Z, Wang Y, Yu T and Shen Z 2010 Raman spectroscopy and imaging of graphene *Nano Res.* **1** 273–91
- [129] Velez E 2014 *Graphène épitaxié sur SiC: dopage et fonctionnalisation.* (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI)
- [130] Velez-Fort E, Mathieu C, Pallecchi E, Pigneur M, Silly M G, Belkhou R, Marangolo M, Shukla A, Sirotti F and Ouerghi A 2012 Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer *ACS Nano* **6** 10893–900
- [131] Lee J E, Ahn G, Shim J, Lee Y S and Ryu S 2012 Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene *Nat. Commun.* **3** 1024
- [132] Vélez-Fort E, Pallecchi E, Silly M G, Bahri M, Patriarche G, Shukla A, Sirotti F and Ouerghi A 2014 Single step fabrication of N-doped graphene/Si₃N₄/SiC heterostructures *Nano Res.* **7** 835–43
- [133] Riedl C, Coletti C and Starke U 2010 Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation *J. Phys. Appl. Phys.* **43** 374009
- [134] Wang H, Maiyalagan T and Wang X 2012 Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications *ACS Catal.* **2** 781–94

-
- [135] Pallecchi E, Lafont F, Cavaliere V, Schopfer F, Maily D, Poirier W and Ouerghi A 2014 High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen *Sci. Rep.* **4** 4558
- [136] Guo B, Fang L, Zhang B and Gong J R 2011 Graphene doping: A review *Insciencas J* **1(2)** 80–9
- [137] Dresselhaus M S and Dresselhaus G 2002 Intercalation compounds of graphite *Adv. Phys.* **51** 1–186
- [138] Boehm H P and Delhaes P 2001 Graphite and Precursors *Gordon Breach Amst.* 141–178
- [139] Ferrari A C 2007 Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects *Solid State Commun.* **143** 47–57
- [140] Luo Z, Lim S, Tian Z, Shang J, Lai L, MacDonald B, Fu C, Shen Z, Yu T and Lin J 2011 Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property *J. Mater. Chem.* **21** 8038
- [141] Shi Y, Kim K K, Reina A, Hofmann M, Li L-J and Kong J 2010 Work Function Engineering of Graphene Electrode *via* Chemical Doping *ACS Nano* **4** 2689–94
- [142] Chastain J 1992 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation)
- [143] McNeillie A, Brown D H, Smith W E, Gibson M and Watson L 1980 X-ray photoelectron spectra of some gold compounds *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 767–770
- [144] Gierz I, Suzuki T, Weitz R T, Lee D S, Krauss B, Riedl C, Starke U, Höchst H, Smet J H, Ast C R and Kern K 2010 Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation *Phys. Rev. B* **81**
- [145] Stoltz D, Stoltz S E and Johansson L S O 2007 A high-resolution core-level photoemission study of the Au/4H-SiC(0001)-(1 \times 1) interface *J. Phys. Condens. Matter* **19** 266006
- [146] Widler A M and Seward T M 2002 The adsorption of gold (I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces *Geochim. Cosmochim. Acta* **66** 383–402
- [147] Mycroft J R, Bancroft G M, McIntyre N S and Lorimer J W 1995 Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au (III) and Au (I) chlorides. Part I: A surface study *Geochim. Cosmochim. Acta* **59** 3351–65
- [148] Watts J F and Wolstenholme J 2003 *An introduction to surface analysis by XPS and AES* (Chichester, West Sussex, England; New York: J. Wiley)

-
- [149] Guruvenket S, Andrie S, Simon M, Johnson K W and Sailer R A 2011 Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (α -SiCN:H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen *Plasma Process. Polym.* **8** 1126–36
- [150] Busiakiewicz A, Huczko A, Soszynski M, Polanski K, Maciej R and Klusek Z 2012 Surface chemical composition of SiC-cored nanowires investigated at room and elevated temperatures in ultra-high vacuum *Vacuum* **86** 1974–8
- [151] Webb M J, Palmgren P, Pal P, Karis O and Grennberg H 2011 A simple method to produce almost perfect graphene on highly oriented pyrolytic graphite *Carbon* **49** 3242–9
- [152] Deng C, Lin W, Agnus G, Dragoë D, Pierucci D, Ouerghi A, Eimer S, Barisic I, Ravelosona D, Chappert C and Zhao W 2014 Reversible Charge-Transfer Doping in Graphene due to Reaction with Polymer Residues *J. Phys. Chem. C* **118** 13890–7
- [153] Hee Shin D, Min Kim J, Wook Jang C, Hwan Kim J, Kim S and Choi S-H 2013 Annealing effects on the characteristics of AuCl₃-doped graphene *J. Appl. Phys.* **113** 64305
- [154] Lee W C, Kim K, Park J, Koo J, Jeong H Y, Lee H, Weitz D A, Zettl A and Takeuchi S 2015 Graphene-templated directional growth of an inorganic nanowire *Nat. Nanotechnol.* **10** 423–8
- [155] Lee S, Lee K and Zhong Z 2010 Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition *Nano Lett.* **10** 4702–7
- [156] Bartolomeo A D, Giubileo F, Romeo F, Sabatino P, Carapella G, Iemmo L, Schroeder T and Lupina G 2015 Graphene field effect transistors with niobium contacts and asymmetric transfer characteristics *Nanotechnology* **26** 475202
- [157] Kim S, Nah J, Jo I, Shahrjerdi D, Colombo L, Yao Z, Tutuc E and Banerjee S K 2009 Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al[₂O₃] dielectric *Appl. Phys. Lett.* **94** 62107
- [158] Adam S, Hwang E H, Galitski V M and Sarma S D 2007 A self-consistent theory for graphene transport *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 18392–18397
- [159] Kim B-K, Jeon E-K, Kim J-J and Lee J-O 2010 Positioning of the Fermi Level in Graphene Devices with Asymmetric Metal Electrodes *J. Nanomater.* **2010** 1–5
- [160] Shen T, Wu W, Yu Q, Richter C A, Elmquist R, Newell D and Chen Y P 2011 Quantum Hall effect on centimeter scale chemical vapor deposited graphene films *Appl. Phys. Lett.* **99** 232110
- [161] Kleider J-P, Alvarez J, Ankudinov A, Gudovskikh A, Gushchina E, Labrune M, Maslova O, Favre W, Gueunier-Farret M-E, Roca i Cabarrocas P and Terukov E 2011 Characterization of silicon heterojunctions for solar cells *Nanoscale Res. Lett.* **6** 152

-
- [162] Gaisler S V, Semenova O I, Sharafutdinov R G and Kolesov B A 2004 Analysis of Raman spectra of amorphous-nanocrystalline silicon films *Phys. Solid State* **46** 1528–1532
- [163] Volodin V A and Koshelev D I 2013 Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy *J. Raman Spectrosc.* **44** 1760–4
- [164] Smit C, van Swaaij R A C M M, Donker H, Petit A M H N, Kessels W M M and van de Sanden M C M 2003 Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra *J. Appl. Phys.* **94** 3582
- [165] Zhao W J, Tan P H, Liu J and Ferrari A C 2010 Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl₃: Raman Determination of Fermi Level, Layer Decoupling and Stability *ArXiv Prepr. ArXiv10121836*
- [166] Riazimehr S, Bablich A, Schneider D, Kataria S, Passi V, Yim C, Duesberg G S and Lemme M C 2016 Spectral sensitivity of graphene/silicon heterojunction photodetectors *Solid-State Electron.* **115** 207–212
- [167] Han Z, Kimouche A, Kalita D, Allain A, Arjmandi-Tash H, Reserbat-Plantey A, Marty L, Pairis S, Reita V, Bendiab N, Coraux J and Bouchiat V 2014 Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils *Adv. Funct. Mater.* **24** 964–70
- [168] Moon P and Koshino M 2013 Optical absorption in twisted bilayer graphene *Phys. Rev. B* **87**
- [169] Lu C-C, Lin Y-C, Liu Z, Yeh C-H, Suenaga K and Chiu P-W 2013 Twisting Bilayer Graphene Superlattices *ACS Nano* **7** 2587–94
- [170] Sahoo S, Palai R and Katiyar R S 2011 Polarized Raman scattering in monolayer, bilayer, and suspended bilayer graphene *J. Appl. Phys.* **110** 44320
- [171] Luo Z, Yu T, Shang J, Wang Y, Lim S, Liu L, Gurzadyan G G, Shen Z and Lin J 2011 Large-Scale Synthesis of Bi-layer Graphene in Strongly Coupled Stacking Order *Adv. Funct. Mater.* **21** 911–917
- [172] Ni Z, Liu L, Wang Y, Zheng Z, Li L-J, Yu T and Shen Z 2009 G -band Raman double resonance in twisted bilayer graphene: Evidence of band splitting and folding *Phys. Rev. B* **80**
- [173] Carozo V, Almeida C M, Fragneaud B, Bedê P M, Moutinho M V O, Ribeiro-Soares J, Andrade N F, Souza Filho A G, Matos M J S, Wang B, Terrones M, Capaz R B, Jorio A, Achete C A and Cançado L G 2013 Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices *Phys. Rev. B* **88**
- [174] Moon P and Koshino M 2012 Energy spectrum and quantum Hall effect in twisted bilayer graphene *Phys. Rev. B* **85**

-
- [175] Avila J, Razado-Colambo I, Lorcy S, Lagarde B, Giorgetta J-L, Polack F and Asensio M C 2013 ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL *J. Phys. Conf. Ser.* **425** 192023
- [176] Avila J and Asensio M C 2014 First NanoARPES User Facility Available at SOLEIL: An Innovative and Powerful Tool for Studying Advanced Materials *Synchrotron Radiat. News* **27** 24–30
- [177] Johansson L I, Armiento R, Avila J, Xia C, Lorcy S, Abrikosov I A, Asensio M C and Virojanadara C 2014 Multiple π -bands and Bernal stacking of multilayer graphene on C-face SiC, revealed by nano-Angle Resolved Photoemission *Sci. Rep.* **4**
- [178] Walter A L, Nie S, Bostwick A, Kim K S, Moreschini L, Chang Y J, Innocenti D, Horn K, McCarty K F and Rotenberg E 2011 Electronic structure of graphene on single-crystal copper substrates *Phys. Rev. B* **84**
- [179] Sylvain Latil V M 2007 Massless fermions in multilayer graphitic systems with misoriented layers: Ab initio calculations and experimental fingerprints. *Phys. Rev. B* **76**, 201402 *Phys Rev B* **76**
- [180] Batzill M 2012 The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects *Surf. Sci. Rep.* **67** 83–115
- [181] Voloshina E and Dedkov Y 2012 Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13502–14
- [182] Vita H, Böttcher S, Horn K, Voloshina E N, Ovcharenko R E, Kampen T, Thissen A and Dedkov Y S 2014 Understanding the origin of band gap formation in graphene on metals: graphene on Cu/Ir(111) *Sci. Rep.* **4**
- [183] Brida D, Tomadin A, Manzoni C, Kim Y J, Lombardo A, Milana S, Nair R R, Novoselov K S, Ferrari A C, Cerullo G and Polini M 2013 Ultrafast collinear scattering and carrier multiplication in graphene *Nat. Commun.* **4** 1987
- [184] Fukumoto K, Yamada Y, Onda K and Koshihara S 2014 Direct imaging of electron recombination and transport on a semiconductor surface by femtosecond time-resolved photoemission electron microscopy *Appl. Phys. Lett.* **104** 53117