



HAL
open science

Hétérostructure graphène / silicium : de la formation de l'interface aux propriétés de transport électronique

Courtin Jules

► **To cite this version:**

Courtin Jules. Hétérostructure graphène / silicium : de la formation de l'interface aux propriétés de transport électronique. Physique [physics]. Université Rennes 1, 2020. Français. NNT : 2020REN1S048 . tel-03186706

HAL Id: tel-03186706

<https://theses.hal.science/tel-03186706>

Submitted on 31 Mar 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Physique*

Par

Jules COURTIN

Hétérostructure graphène/silicium : de la formation de l'interface aux propriétés de transport électronique

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 14 décembre 2020
Unité de recherche : UMR 6251 Institut de Physique de Rennes

Composition du Jury :

Président : Christopher EWELS

Directeur de recherche, IMN Nantes

Rapporteurs : Jean-François DAYEN
Matthieu JAMET

Maitre de conférences, IPCMS Strasbourg
Chercheur CEA, Spintec Grenoble

Examinatrice : Marie-Estelle GUEUNIER-FARRET

Maitre de conférences, GEEPS Gif-sur-Yvette

Dir. de thèse : Philippe SCHIEFFER
Co-dir. de thèse : Jean-Christophe LE BRETON

Professeur, IPR Rennes
Chargé de recherche, IPR Rennes

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier Matthieu Jamet et Jean-François Dayen d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Christopher Ewels et Marie-Estelle Gueunier-Farret d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie Jean-Christophe Sangleboeuf pour son accueil au sein de l'Institut de Physique de Rennes. Merci également à Pascal Turban pour son accueil au sein du département Matériaux Nanosciences.

Je tiens à remercier tout particulièrement Jean-Christophe Le Breton et Philippe Schieffer, qui ont encadré ce travail de thèse durant ces trois dernières années. Je les remercie bien évidemment pour la formation scientifique de très haut vol dont ils m'ont fait bénéficier dans des domaines divers et variés allant de la photoémission aux propriétés électroniques des interfaces en passant par la réalisation de dispositifs par photolithographie. J'ai, au cours de ces trois années, bénéficié d'un encadrement d'une qualité exceptionnelle. En plus de cela, je les remercie pour la sympathie et la bienveillance dont ils ont toujours fait preuve à mon égard. Finalement, je les remercie pour tout, tout simplement.

Je tiens également à remercier Bruno Lépine avec qui j'ai pu me former à l'environnement ultra-vide. Je les remercie pour ses riches explications sa disponibilité et sa gentillesse.

Un grand merci à Sylvain Tricot pour son aide concernant les mesures de transport ainsi que les calculs DFT. Je les remercie pour sa disponibilité, sa patience et sa sympathie.

Ces travaux n'auraient pu être réalisés sans le remarquable travail d'Arnaud le Pottier, Elfrich Gonzalez Arevalo et Eric Gicquel concernant le développement expérimental des systèmes de cryogénie, de mesures de magnéto-transport et de dépôt de métaux.

Je remercie Alain Moréac pour les mesures Raman et les connaissances concernant cette méthode d'analyse qu'il a su me transmettre avec toujours beaucoup de pédagogie.

Je remercie tous les membres de l'axe Physique des surfaces et interfaces, Sophie Guézo, Soraya Ababou-Girard, Francine Solal, Christian Godet, Thomas Jaouen, Gabriel Delhaye, Rozenn Gautheron-Bernard et Pascal Turban pour leur sympathie à mon égard. Je remercie aussi les théoriciens du département, Didier Sébilleau, Sergio Di Matteo, Allain Gellé et Aziz Ghoufi.

Je remercie également les jeunes que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois ans, Merwan, Pierre, Simon et Walaa avec qui j'ai eu la chance de pouvoir discuter avec toujours beaucoup de plaisir.

Je remercie également Hervé Tabuteau et Nolwenn Delouche pour leur aide avec les procédés de photolithographie.

Je tiens à remercier Guillaume Raffy et Alexandra Viel pour le plein accès qu'ils nous ont donné au cluster de calcul ainsi que pour le temps accordé pour la prise en main de ce dernier.

Je remercie Alain Gellé, Jean-René Thébaut, Jérôme Lambert et Sophie Carles pour leur aide concernant les missions d'enseignements.

En dehors du laboratoire je tiens à remercier mes amis de Pontivy, Alvin, Céline, Clémence, Corentin, François Hugo, Jérôme, Justine et Lydie ainsi que ceux de Rennes, Jérôme, Margaux, Marie, Paul et Solène pour m'avoir encouragé durant ces trois années. J'ai une pensée particulière pour Camille Kergal qui m'a soutenu au quotidien.

Enfin, je tiens à chaleureusement remercier mes parents, grands-parents et mon frère pour leur soutien sans faille et sans qui ce projet n'aurait sans doute jamais vu le jour.

Résumé

L'interface graphène/silicium présente un intérêt pour des domaines divers et variés tels que le photovoltaïque, l'électronique et l'électronique de spin pour ne citer qu'eux. Ce travail de thèse, basé sur la combinaison de mesures de photoémission, de transports et de calculs DFT permet une meilleure compréhension des propriétés électroniques de cette interface ainsi que des mécanismes associés à la formation de la barrière Schottky. Nous mettons en évidence un désancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/silicium ou métal/graphène/silicium. Cela implique que la hauteur de la barrière Schottky peut être contrôlée par modification du travail de sortie du graphène. Les calculs DFT révèlent que ce non-ancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/silicium résulte d'une faible densité d'états induits dans la bande interdite du silicium par le graphène. Nous montrons que ce phénomène est principalement associé à la structure de bande du graphène dont les électrons proches du niveau de Fermi sont en bord de zone de Brillouin conduisant à une longueur d'évanescence des fonctions d'ondes électroniques faible comparée aux métaux classiques. La levée de l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/silicium par addition à l'interface d'un feuillet de graphène nous a permis d'obtenir des structures métal/graphène/silicium intéressantes pour l'électronique de spin.

Abstract

The graphene / silicon interface is of interest to diverse fields such as photovoltaics, electronics and spin electronics to name a few. This thesis work, based on the combination of photoemission measurements, transport and DFT calculations, allows a better understanding of the electronic properties of this interface as well as of the mechanisms associated with the formation of the Schottky barrier. We show a de-anchoring of the closure level at the graphene/silicon or metal/graphene/silicon interface. This implies that the height of the Schottky barrier can be controlled by modifying the work of exiting the graphene. DFT calculations reveal that this non-anchoring of the closure level at the graphene/silicon interface describes a low density of states induced in the bandgap of silicon by graphene. We show that this phenomenon is mainly associated with the structure of the graphene band whose electrons close to the closing level are at the edge of the Brillouin zone, leading to a low evanescence length of electronic functions compared to classical metals. The removal of the anchoring of the closure level at the metal / silicon interface by addition to the interface of a graphene sheet has enabled us to obtain interesting metal/graphene/silicon structures for spin electronics.

Table des Matières

Introduction	5
---------------------------	----------

Chapitre I : Généralités	16
---------------------------------------	-----------

I.1 Propriétés générales des solides utilisés	16
---	----

I.1.1 Le silicium.....	16
------------------------	----

I.1.2 Le graphène.....	18
------------------------	----

I.2 Interface métal/semi-conducteur.....	22
--	----

I.2.1 Modèle de Schottky-Mott.....	22
------------------------------------	----

I.2.2 Modèle de Bardeen.....	23
------------------------------	----

I.2.3 Modèle de Cowley-Sze	24
----------------------------------	----

I.2.4 Modèle des MIGS	25
-----------------------------	----

I.3 Propriétés de transports dans les contacts Schottky	29
---	----

I.3.1 Mécanismes de transport à l'interface métal/semi-conducteur	29
---	----

I.3.2 Montage expérimental	31
----------------------------------	----

I.4 Techniques expérimentales.....	33
------------------------------------	----

I.4.1 La spectroscopie de photoélectrons.....	33
---	----

I.4.2 La spectroscopie Raman	40
------------------------------------	----

Chapitre II : Réalisation et caractérisations physico-chimiques des empilements	47
--	-----------

II.1 Réalisation des empilements	47
--	----

II.1.1 Interface graphène/silicium.....	47
---	----

II.1.2 Dépôts métalliques.....	48
--------------------------------	----

II.2 Analyse par microscopie à force atomique	50
---	----

II.2.1 Silicium.....	50
----------------------	----

II.2.2 Graphène/silicium	51
--------------------------------	----

II.3 Spectroscopie Raman.....	54
-------------------------------	----

II.3.1 Caractérisation du graphène transféré sur silicium	54
---	----

II.3.2	Méthode vectorielle de Lee	56
II.3.3	Résultats.....	57
II.4	Physico-chimie de surface.....	60
II.4.1	Interface graphène/silicium.....	60
II.4.2	Dépôts de métaux sur graphène/H-Si(001).....	67
II.5	Mode de croissance de Fe et Au sur graphène	71
II.5.1	Modèle de croissance	71
II.5.2	Etude par photoémission.....	72
II.5.3	Etude par microscopie à force atomique.....	74
II.6	Conclusion sur les propriétés physico-chimiques d'interface.....	76
Chapitre III : Alignements de bandes		77
III.1	Introduction.....	77
III.2	Résultats-Discussion.....	79
III.2.1	Résultats de photoémission.....	79
III.2.2	Résultats des calculs DFT	84
III.2.3	Modèle de Cowley et Sze	100
III.3	Métal/graphène/silicium	111
III.3.1	Résultats de photoémission.....	111
III.3.2	Résultats de DFT.....	113
III.4	Conclusion	117
Chapitre IV : Transport électronique à l'interface graphène/H-Si(001)		119
IV.1	Motivations.....	119
IV.2	Etats de l'art.....	120
IV.3	Analyses capacité-tension	121
IV.3.1	Jonctions métal/silicium.....	121
IV.3.2	Jonctions métal/graphène/silicium.....	122
IV.4	Analyses courant-tension	125
IV.4.1	Jonctions Fe/Si(001) et Fe/graphène/H-Si(001)	125
IV.4.2	Jonctions Au/graphène/H-Si(001).....	131

IV.5 Inhomogénéités latérales et propriétés locales de transport dans le système Au/graphène/H-Si(001)	134
IV.5.1 Approche dans le modèle de Werner et Güttler	134
IV.5.2 Caractérisations électriques à l'échelle locale	135
IV.6 Injection de spin et interface graphène/silicium	138
IV.6.1 Injection de spin : interface métal/semi-conducteur	138
IV.6.2 Les conditions d'injection sont-elles vérifiées ?	142
IV.6.3 Mesures d'effet Hanle	142
IV.7 Conclusions	146
Conclusion et perspectives	147
Annexe A : Libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière	152
Annexe B : Calcul de l'énergie de recul associée au processus de photoémission	153
Annexe C : Décroissance des fonctions d'ondes induit par la barrière de potentiel	155
Annexe D : Tests de convergence	159
Annexe E : Effets d'un traitement O₃/UV sur le graphène	160
E.I Spectroscopie Raman	160
E.II Mesure de transport	161
Annexe F : Protocoles de photolithographie	163
Références bibliographiques	165

Introduction

Depuis son isolation en 2004 sur une surface de silice, les propriétés extraordinaires du graphène, une couche bidimensionnelle d'atome de carbone sp^2 , en ont fait le matériau le plus étudié de la dernière décennie et sont à l'origine d'une myriade d'études théoriques et expérimentales [1–11] et d'une grande variété d'applications [4,12–18]. Le graphène est un excellent matériau pour l'électronique de par sa grande mobilité (jusqu'à $2.10^{15} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [19]), sa forte conductivité thermique (de l'ordre de $5.10^3 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ [20]), sa résistance mécanique record (le module d'Young est de $\sim 1\text{TPa}$ [21]), sa tenue en température élevée (température de fusion estimée à 4510 K [22]), sa résistance à l'humidité [23,24] et chimique. Etant pratiquement une surface, le graphène est également un matériau idéal pour les applications de type capteur : il offre en effet une plus grande zone de détection, ce qui favorise l'interaction avec l'environnement.

Les performances remarquables du graphène ont motivé la communauté à rechercher d'autres types de cristaux d'épaisseur atomique. Aujourd'hui, des dizaines de ces cristaux 2D ont été isolés et sont disponibles commercialement : métaux ($NbSe_2$), semi-conducteurs (MoS_2) ou isolants (h-BN). Ces couches bidimensionnelles peuvent être assemblées en hétérostructures liées entre elles par des forces de van der Waals, cette même force qui maintient entre elles les différentes couches de graphène dans un cristal de graphite. De là bon nombre de dispositifs électroniques basés sur l'empilement de ces matériaux 2D ont été réalisés [25,26]. Ces systèmes sont généralement réalisés par transferts successifs des différentes monocouches. L'avantage de tels systèmes par rapport aux hétérostructures épitaxiées est qu'il n'y a pas besoin d'accord paramétrique entre les différentes couches pour réaliser les empilements, étant donné le nombre de matériaux 2D aujourd'hui disponibles, il existe une liberté quasi-totale dans les hétérostructures réalisables.

Cependant l'interaction de van der Waals ne se limite pas à l'interaction entre plans dans les matériaux lamellaires. Toute surface passivée, ne présentant pas de liaison pendante, interagira avec un cristal 2D par une liaison de type van der Waals. Parallèlement à ces systèmes 2D/2D, de nombreuses études portent donc sur l'interaction entre les cristaux 2D et le substrat sur lequel ils sont déposés. Parmi ces hétérostructures de van der Waals de dimensionnalité mixte 2D/3D le couple graphène/silicium représente probablement le composant le plus simple à réaliser avec des applications dans des domaines variés tels que l'optoélectronique, la détection chimique, l'électronique ou la spintronique. Nous allons maintenant présenter, à titre d'exemple, l'intérêt que peut présenter cette structure dans chacun de ces domaines.

1. Dispositifs optoélectroniques

Photo-détecteurs Infra-rouge

Du fait de transitions inter et intra-bande, le graphène possède une absorption optique dépendante de la longueur d'onde de l'Ultra-Violet (UV) à Infra-Rouge (IR) le

rendant intéressant pour la photodétection, plus particulièrement, dans le proche IR, dans la détection des bandes C (1528-1561 nm) et L (1561-1620 nm) très largement utilisées dans le domaine des télécommunications. La mobilité de ses porteurs élevée le rend par ailleurs adapté aux communications à grande vitesse. Cependant, le graphène monocouche souffre de sa faible absorption (2,3% par couche en incidence normale) et du faible temps de vie des charges photo-générées. Couplé au silicium, le champ électrique induit à l'interface par la formation de la barrière Schottky permet de drainer les porteurs dans le semi-conducteur et les faire participer au courant avant qu'ils ne se recombinent. Seuls les porteurs ayant une énergie supérieure à la hauteur de barrière peuvent la franchir. M. Amirmazlaghani *et al.* [27], observent expérimentalement dans une jonction Schottky graphène/p-Si une réponse de presque 10 mA/W sous -15 V soit un ordre de grandeur plus élevé que les technologies silicium à cette longueur d'onde. P.Lv *et al.* [28] ont également étudié les jonctions graphène/Si pour la détection IR en fabriquant un composant capable de fonctionner à tension nulle. Une réponse de 29 mA/W a été mesurée. Cette structure s'est montrée très prometteuse pour la détection de lumière de faible intensité (1 nW.cm⁻²) avec un temps de réponse très rapide de 100 μs ce qui lui a permis de suivre des variations d'intensité jusqu'à 2100 Hz. L'absorption dans le graphène a par ailleurs pu être amplifiée par Wang *et al.* [29] en dirigeant la lumière dans le plan de la couche à l'aide de guides d'ondes de Si (technologie SOI – *Silicon On Insulator*) afin de multiplier le passage de la lumière dans la couche 2D.

Cellules photovoltaïques

La puissance du soleil émise vers la terre ($\sim 1,8 \cdot 10^{17}$ W) présente sans nul doute l'une des alternatives aux énergies fossiles les plus attractives. Durant les dernières décennies, les études et les réalisations de dispositifs photovoltaïques performants se sont donc considérablement développées. L'amélioration des performances technologiques silicium et la recherche de coûts plus faibles stimulent une intensité active de recherche sur ce sujet. Dans ce contexte, le graphène est envisagé principalement pour jouer le rôle d'électrode transparente [30–34] pour l'extraction des charges photo-générées en remplacement des électrodes en ITO (*Indium Tin Oxyde*) utilisées aujourd'hui. L'ITO souffre en effet d'un coût élevé, de la rareté des ressources mondiales en indium ou encore de sa fragilité. Le graphène au contraire présente une meilleure transparence aux UV et à la lumière bleue, une bonne conductivité thermique, une grande stabilité chimique ou encore une excellente résistance mécanique. De plus le graphène possède une faible résistance électrique qui peut être contrôlée par dopage ou par le nombre de monocouche. Des films de graphène présentant une résistivité de quelques centaines d'ohm par carré et une transparence de 80% ont été obtenus dans des composants photovoltaïques [35].

L'une des premières études portant sur les cellules solaires graphène/n-Si est rapportée par X. Li *et al.* [36]. Dans cette étude le graphène sert d'électrode transparente déposée sur silicium. Sous illumination, les paires électrons-trous sont créées dans la zone de charge d'espace où elles sont séparées par le champ électrique. Le rendement de ces premières structures était relativement modeste (1,5%) mais néanmoins encourageant dans la mesure où la qualité de l'interface n'était pas optimisée. Miao *et al.* [37] ont observé un

rendement équivalent pour des jonctions graphène/n-Si mais ont été en mesure de l'améliorer significativement en dopant chimiquement la surface de graphène à l'aide de bis(trifluorométhanesulfonyl)-amide. Ce dernier composé permet de doper p le graphène sans changer ses propriétés optiques [38]. Le dopage permet de diminuer la résistivité de celui-ci tout en augmentant son travail de sortie et donc le champ électrique dans la zone d'appauvrissement du silicium. La hauteur de la barrière Schottky passe alors de 0,79 à 0,89 eV augmentant ainsi la profondeur de la zone de charge d'espace et l'efficacité de la génération de paires électrons-trous. Un rendement de 8,6 % a ainsi été atteint après modification du dopage du graphène. Notons que, dans cette étude, un oxyde natif est présent de façon à passiver la surface.

Pour augmenter le taux de conversion E. Shi *et al.* [39] ont également dopé chimiquement le graphène (à l'aide de HNO_3) et ont ajouté une couche d'anti-réflexion d'une solution colloïdale de TiO_2 à la surface par *spin-coating*. Le but étant ici de compenser l'effet réfléchissant de la surface polie de silicium afin d'augmenter l'absorption de lumière. En divisant par 4 la réflectivité dans la gamme visible, le rendement de ces cellules a atteint 15%. Le record de conversion photovoltaïque à 15,6% des cellules à base de jonctions Schottky graphène/Si a été atteint par Song *et al.* [40] qui ont, en plus de l'addition d'une couche anti-réfléchissante et d'un dopage chimique du graphène, optimisé l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface du Si de façon à réduire le taux de recombinaison de charge à l'interface.

2. Détection chimique

Les capteurs chimiques sont particulièrement importants dans les domaines de l'environnement, des procédés ou encore de la sécurité. Les jonctions graphène/Si ont été proposées comme plateforme peu coûteuses et performantes pour ce type d'application.

Le graphène apparaît comme un matériau de choix pour la détection d'espèces chimiques : de par sa nature bidimensionnelle, il est entièrement exposé à l'environnement extérieur. L'adsorption d'une molécule unique est suffisante pour affecter ses propriétés électroniques comme l'ont montré Schedin *et al.* [41] dans des conditions d'ultra-vide. L'adsorption de molécules permet en effet de transférer des charges et de moduler la position du niveau de Fermi dans le graphène par rapport au point de Dirac. Dans les jonctions graphène/Si les molécules adsorbées sur le graphène peuvent affecter la conductance de la jonction et la hauteur de la barrière Schottky à l'interface graphène/Si ce qui peut impacter les caractéristiques courant-tension de la jonction. Ces effets peuvent être utilisés de manière à identifier certaines molécules et en mesurer la concentration.

La plupart des capteurs chimiques à base de graphène prennent la forme de *chemristor* ou *chemical field effect transistor*. Dans ces capteurs, les molécules adsorbées modifient la densité de charges et donc la conductivité en proportion de la quantité d'espèces adsorbées [42–49]. Cependant la sensibilité de détection dépend de la mobilité dans le graphène et est fortement affectée par le substrat sur lequel le graphène est déposé [50]. Les composants utilisant une grille permettent d'augmenter la sensibilité mais au prix d'un design du composant plus complexe, d'un coût plus important et fonctionnant à plus haute puissance [51]. Kim *et al.* [52] ont réalisé des jonctions graphène/n-Si et

graphène/p-Si en transférant du graphène réalisé par CVD sur des substrats de Si. Ils ont ensuite utilisé avec succès ces jonctions en tant que capteur de liquides ou de gaz. Ces capteurs se sont montrés sensibles aux espèces (liquide ou gaz) à la fois donneuses et accepteuses telles que l'anisole, le benzène, le chlorobenzène, le nitrobenzène ou encore l'ammoniaque. La réponse de la jonction graphène/Si s'est montrée très sensible au transfert de charge induit par l'adsorption de ces différentes molécules. Ces changements sont par ailleurs réversibles et stables dans le temps, deux qualités importantes pour les capteurs.

La Figure 0-1(a) présente les mesures courant-tension d'une jonction graphène/Si après que quelques gouttes de molécules aromatiques d'anisole, de benzène, de chlorobenzène et de nitrobenzène (molécules ayant un caractère accepteur croissant) aient été déposées sur la surface de graphène. Différentes courbes avec différentes hauteurs de barrière et différents facteurs d'idéalité ont été obtenus en fonction de la molécule testée. Pour les diodes de type n, le facteur d'idéalité diminue et la hauteur de la barrière Schottky augmente à mesure que le caractère accepteur de la molécule augmente (Figure 0-1(a)). L'interprétation de ces résultats donnée par les auteurs est illustrée sous la forme de diagrammes de bande schématique sur les Figure 0-1(c-e) : plus la molécule a un caractère donneur (accepteur), plus le graphène sera dopé n (p) et plus la hauteur de la barrière Schottky sera petite (grande). On peut voir que des variations somme toute faibles de la hauteur de barrière permettent tout de même de distinguer les différentes molécules du fait de la dépendance exponentielle du courant avec la hauteur de la barrière Schottky.

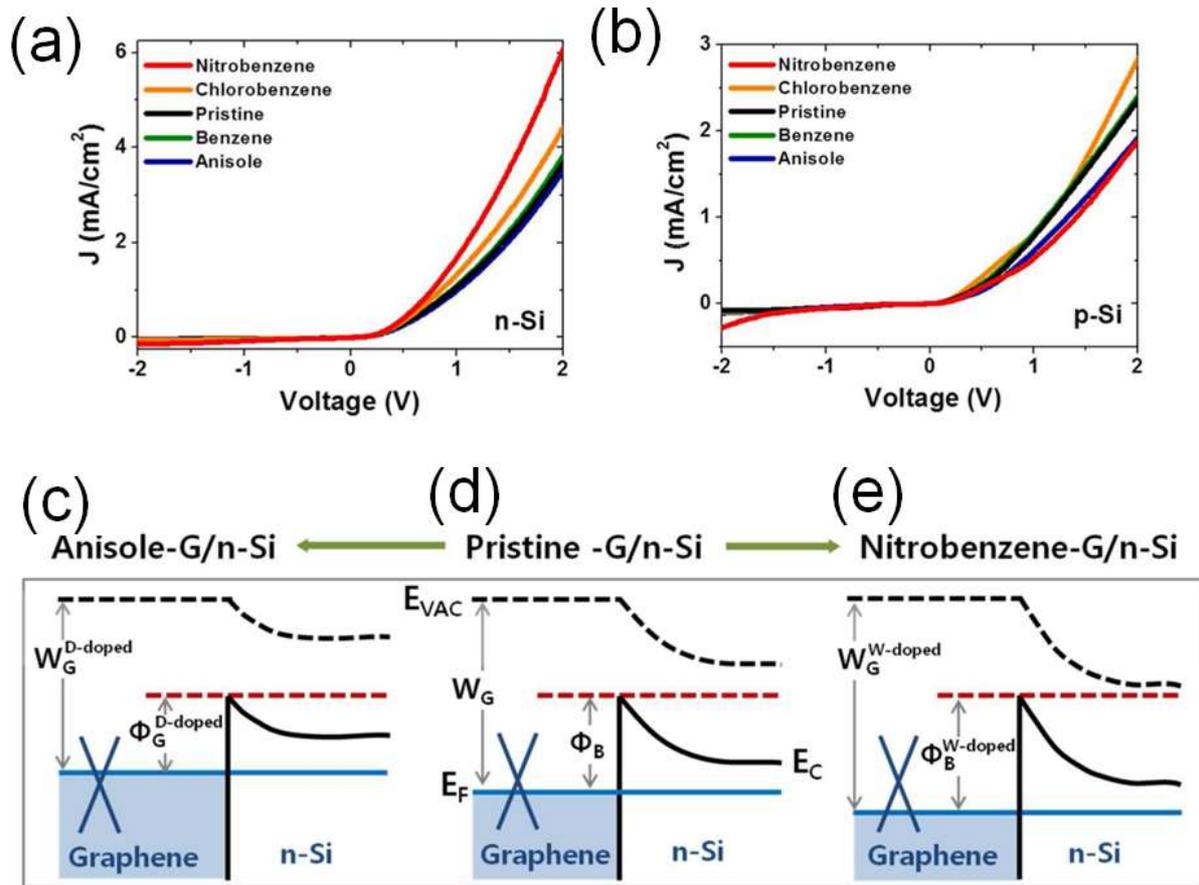


Figure 0-1 Caractéristiques courant-tension de capteurs graphène/n-Si (a) et graphène/p-Si (b) exposés à différentes molécules aromatiques et diagramme de bande de la jonction graphène/n-Si en fonction du dopage induit par la molécule : caractère donneur (c), sans molécule (d) et caractère accepteur (e). Figure adaptée de [52].

3. Dispositifs électroniques

L'interface graphène/silicium a été utilisée pour améliorer les performances de certains types de composants électroniques ou imaginer des dispositifs nouveaux. Cet empilement a notamment été intégré pour réaliser des transistors à électrons chauds (HET pour *Hot Electrons Transistors*) [53–55]. Ces dispositifs sont composés de trois terminaux : un émetteur, une base et un collecteur. Ces terminaux sont séparés par des barrières tunnels. Par application d'une tension entre la base et l'émetteur il est possible de moduler la hauteur de ces barrières tunnels et donc la conductance du dispositif. La Figure 0-2 représente un HET pour lequel un feuillet de graphène joue le rôle de base. Dans l'exemple présenté dans la figure 3(b), nous observons l'effet de l'application de la tension de base sur le courant collecteur. Un ratio *on/off* de 10^4 est observé sur le courant collecteur. La limitation fondamentale des HETs est le temps de transit des charges dans la base métallique. L'utilisation d'une base d'épaisseur atomique est donc particulièrement prometteuse pour réduire ce temps de transit et ainsi augmenter la fréquence de fonctionnement de ces composants avec des fréquences de coupures simulées de plusieurs terahertz [54].

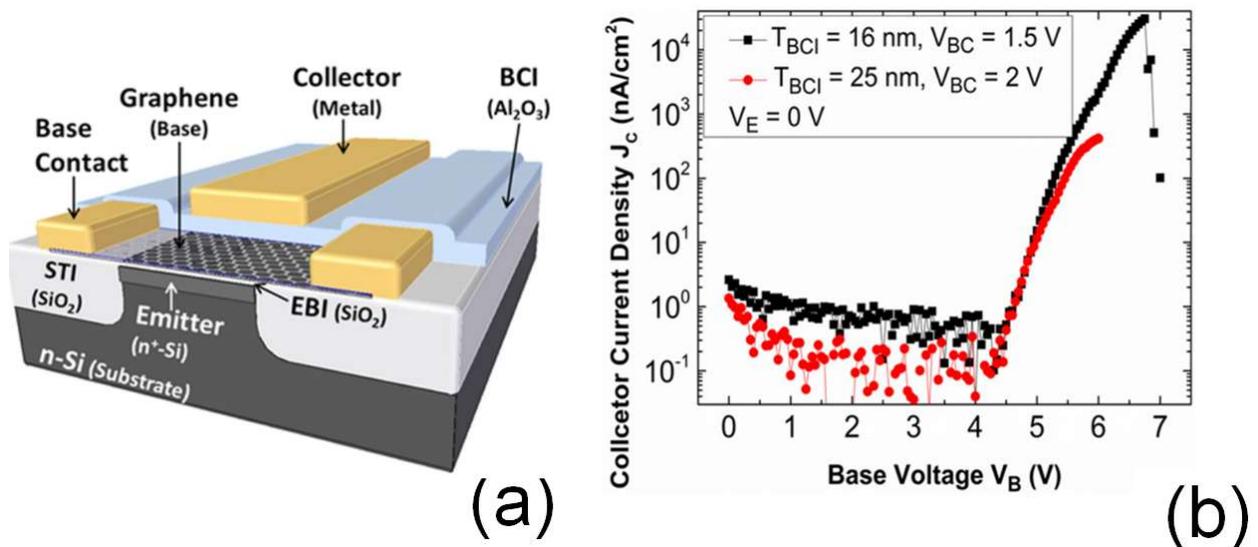


Figure 0-2 Schéma de principe d'un transistor à électrons chauds 2D/3D utilisant une monocouche de graphène comme base et un émetteur de silicium. Le courant tunnel dans la direction verticale depuis le silicium vers le collecteur métallique. La tension appliquée à la base de graphène module la hauteur de la barrière et donc le courant (a). Caractéristique courant collecteur en fonction de la tension de base montrant un ratio *on/off* de 10^4 . La figure est adaptée de la référence [53].

Des systèmes plus novateurs tels que le barristor proposée par Yang *et al.* [56] semblent également prometteurs pour le développement de dispositifs électroniques. La géométrie de cette structure est présentée dans la Figure 0-3(a). L'idée ici est d'ajouter une grille au-dessus d'une jonction graphène/Si de façon à moduler la hauteur de la barrière Schottky par effet de champ afin de moduler le courant de diode comme cela est illustré en Figure 0-3(e-f). Pour cela Yang *et al.* [56] ont optimisé le procédé de transfert de graphène CVD afin d'obtenir une interface abrupte, contenant peu de défauts, avec une surface de silicium passivée à l'hydrogène et exempte d'oxyde dans le but d'éviter l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface. Pour une tension de grille nulle la caractéristique courant-tension Figure 0-3(b) est bien redresseuse avec un facteur d'idéalité de 1,1 ce qui montre que le transport des électrons à travers l'interface graphène/silicium se fait bien par émission thermoionique. Lorsqu'une tension de grille est appliquée sur l'électrode de graphène, la position du niveau de Fermi dans le cône de Dirac (et donc son travail de sortie) est modifiée ce qui entraîne, du fait de l'absence d'ancrage du niveau de Fermi à la surface du Si, une modification de la hauteur de la barrière Schottky. La Figure 0-3(d) montre par exemple le contrôle de la hauteur de la barrière Schottky avec la tension de grille entre 0,45 et 0,25 eV pour une tension de grille allant de –

1 à + 5V. La dépendance exponentielle du courant avec la hauteur de la barrière Schottky conduit à un ratio *on/off* de 10^5 (Figure 0-3(d)). Cela reste pour le moment plus faible que les technologies MOSFET actuelles [57].

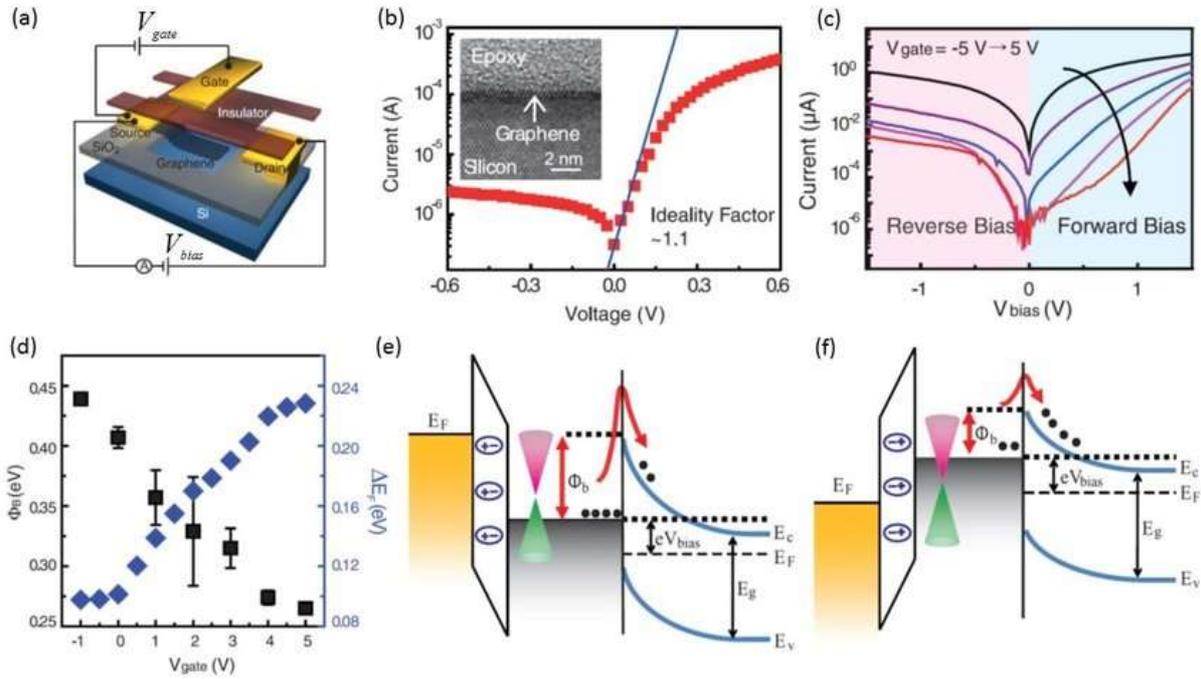


Figure 0-3 Représentation schématique du barristor (a), caractéristique courant-tension source-drain drain-source (b), mesures $I(V)$ drain source pour des valeurs de tensions de grilles allant de + à - 5V (c), évolution de la hauteur de barrière Schottky et de la position du niveau de Fermi dans le graphène en fonction de la tension de grille (d) et représentations schématiques des alignements de bandes en fonction de la tension de grille appliquée (e) et (f). Figure réalisée à partir des données de Yang *et al.* [56] et tirée de [58].

4. Dispositifs spintroniques

L'injection électrique de courants polarisés en spin depuis un métal ferromagnétique dans un semi-conducteur nécessite l'introduction d'une résistance d'interface [59]. La plupart du temps cette résistance prend la forme d'une barrière tunnel d'oxyde [60–62]. L'équipe de Jonker du *Naval Research Lab* a utilisé un monofeuillet de graphène à l'interface entre un substrat de Si et une électrode ferromagnétique afin d'injecter électriquement un courant polarisé en spin dans le Si [63,64]. La Figure 0-4 présente la structure utilisée par cette équipe, qui a permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser le graphène comme barrière tunnel d'interface pour l'injection de spin dans les structures semi-conductrices. Le contact tunnel servant à l'injection de spin est composé d'une électrode ferromagnétique de permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) déposée sur un monofeuillet de graphène lui-même déposé sur un substrat de silicium fortement dopé. La mesure d'accumulation de spin est réalisée par effet Hanle trois contacts. Cette mesure consiste à injecter un courant entre l'électrode ferromagnétique et une électrode non magnétique, *i.e.* entre l'électrode 1 et 2 sur la Figure 0-4. Puis la tension entre cette même électrode ferromagnétique et la seconde électrode non-magnétique (3 sur la Figure 0-4(a)) est mesurée. Si un courant polarisé en spin est injecté dans le semi-conducteur alors une accumulation de spin doit être présente sous le contact tunnel. L'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'aimantation du métal ferromagnétique conduit à une précession des spins dans le semi-conducteur conduisant à

une annihilation de l'accumulation de spin et donc une modification de la tension mesurée entre les électrodes 2 et 3 (Figure 0-4).

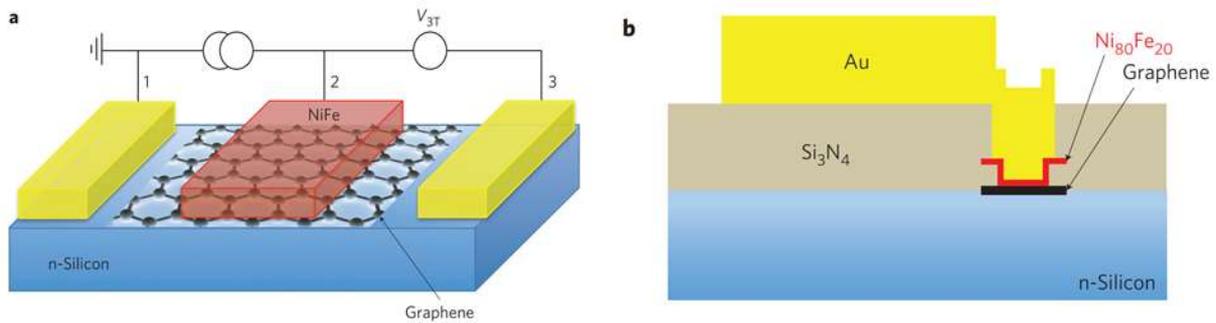


Figure 0-4 Représentation de la structure utilisée par van't Erve *et al.* démontrant la possibilité d'utiliser le graphène comme résistance d'interface pour l'injection de spin dans le Si. (Figure adaptée de [63])

Les mesures réalisées par van't Erve *et al.* [63] sont présentées en Figure 0-5. On observe que lorsqu'un feuillet de graphène est ajouté entre le silicium et l'électrode magnétique une accumulation de spin est observée jusqu'à la température ambiante, ce qui n'est pas le cas lorsque le feuillet est absent. Le graphène semble donc agir comme une barrière tunnel efficace pour réaliser des systèmes permettant l'injection de spin dans les structures semi-conductrices.

5. Problématique et organisation du manuscrit

A l'instar des contacts métal/silicium classiques, les propriétés électroniques des empilements graphène/silicium sont pilotées par la barrière Schottky. Il est donc essentiel de bien comprendre les mécanismes associés à la formation de cette dernière. Alors que dans le cas des interfaces métal/silicium classiques, le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi conduit à une hauteur de barrière quasiment indépendante du travail de sortie du métal et proche de 0,6 eV (pour les électrons), pour les systèmes graphène/semi-conducteur les mécanismes associés à la formation de la barrière Schottky sont mal compris et les résultats de la littérature contradictoires. Par exemple les travaux de Yang *et al.* [56] montrent expérimentalement un désancrage total du niveau de Fermi à l'interface graphène/n-Si alors que Mönch propose que le niveau de Fermi présente un fort degré d'ancrage à l'interface [65]. Plus précisément Mönch [65] considère que dans les systèmes graphène/semi-conducteurs les états induits par le graphène dans la bande interdite du semi-conducteur sont responsables de cet ancrage comme cela est observé dans les systèmes métaux semi-infinis/semi-conducteurs. Cette variété de comportement est plutôt surprenante. Di Bartolomeo [66] dans une revue rassemblant un grand nombre de résultats de la littérature, donne un aperçu de la dispersion des résultats concernant les hauteurs de la barrière Schottky à l'interface graphène/silicium (elles sont comprises entre 0,32 et 0,89eV, *c.f.* Tableau 1).

Si dans la plupart de ces études, la hauteur de la barrière Schottky a été mesurée électriquement, peu d'entre elles s'intéressent à la nature de l'interface (présence d'impuretés ou d'oxyde natif, chimie d'interface, alignement de bandes d'énergie) par des méthodes

sensibles à la chimie d'interface. Au regard de la dispersion des résultats sur la hauteur de la barrière Schottky à l'interface graphène/Si, il est essentiel de conduire une étude approfondie en combinant diverses techniques telles que la photoémission, la microscopie à force atomique ou le transport en température pour comprendre les mécanismes profonds qui contrôlent la formation de la barrière Schottky à l'interface graphène/Si. C'est ce que nous avons réalisé dans la présente thèse où nous proposons une vision à différentes échelles de l'interface graphène/Si et métal/graphène/Si. En particulier nous décrivons en détail en nous aidant de calculs réalisés dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) le rôle des MIGS (états induits par le métal dans la bande interdite du semi-conducteur par le métal) dans la formation de la barrière Schottky.

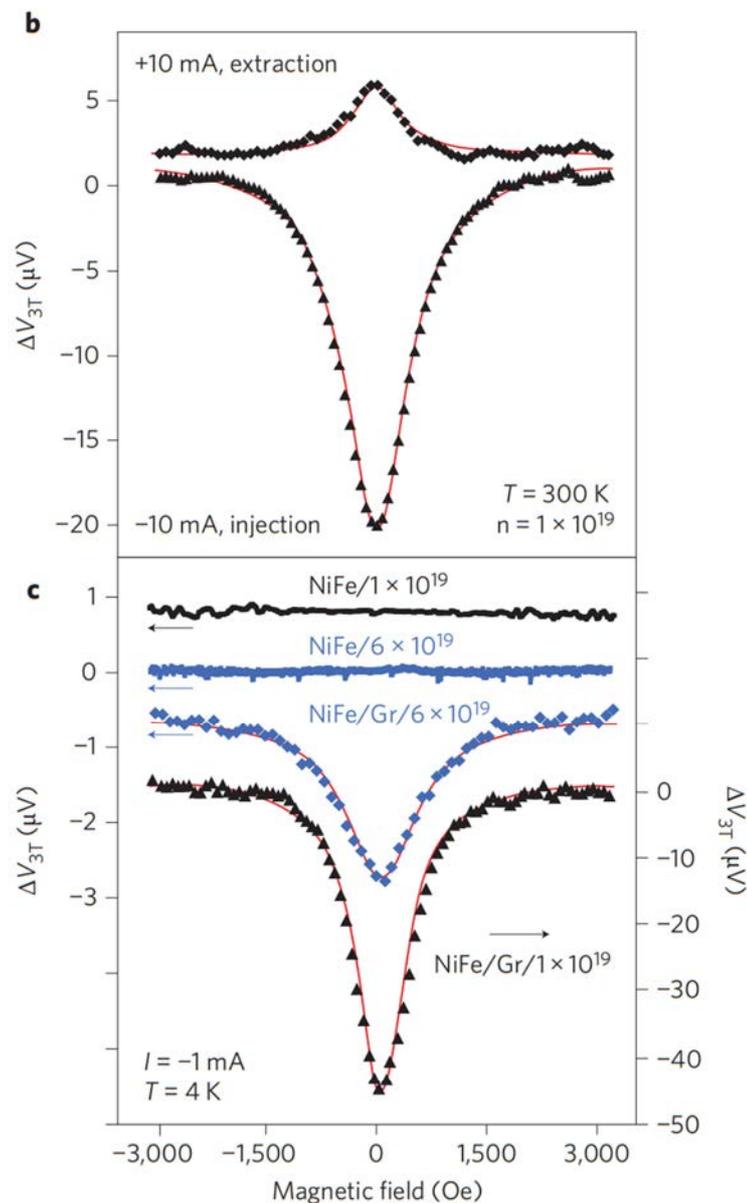


Figure 0-5 Mesures d'effet Hanle tirées des travaux de van't Erve *et al.* pour des interfaces NiFe/Si avec et sans graphène pour du silicium dégénéré. La figure de dessus représente les courbes d'effet Hanle en régime d'injection et d'extraction pour un empilement NiFe/Gr/n-Si à température ambiante. La figure du dessous représente les courbes d'effet Hanle pour des empilements NiFe/n-Si et NiFe/Gr/n-Si en régime d'injection. Figures tirées de [63].

Tableau 1 Hauteurs de barrières Schottky à l'interface graphène/silicium dopé n. Ce tableau est tiré de la revue de Di Bartolomeo [58]

Substrate	Device type	SBH (eV)	Ideality factor	Substrate doping (cm^{-3}) or resistivity ($\Omega \times \text{cm}$). Notes	Reference
	Graphite/n-Si	0.40	1.25–2.0	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[117]
	Bilayer graphene/n-Si	0.41	4.89–7.69	$2.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[132]
	4-layer graphene/n-Si	0.52–0.67	1–2	$0.295 \Omega \times \text{cm}$	[137]
	Few-layer graphene/n-Si	0.78	1.57	$1.5\text{--}3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[138]
	Few-layer graphene/n-Si	0.6	1.94	$4\text{--}6 \Omega \times \text{cm}$. Si nanowires.	[210,183]
	Graphene/n-Si	0.86	1.2–5	$2\text{--}6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[140]
	Graphene/n-Si	0.62	1.08	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ CVD graphene on etched Cu	[146]
	Graphene/n-Si	0.57	1.5	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[146]
n-Si		0.69	1.46	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, exfoliated graphene	
	Graphene/n-Si	0.83	2.53	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, CVD graphene	[154]
	Graphene/n-Si	0.79	na	$1\text{--}10 \Omega \times \text{cm}$. E_F pinned	[169]
	Graphene/n-Si	0.32	na	$0.1\text{--}1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[174]
	Graphene/n-Si	0.79	1.6–2	$0.8\text{--}1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	[203]
	Graphene/n-Si	0.89	1.3–1.5	$0.8\text{--}1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ Graphene doped with TFSA	[203]
	Graphene/n-Si	0.833–0.858	1.56–1.58	$0.05\text{--}0.2 \Omega \times \text{cm}$	[217]
	Graphene/n-Si	0.79	1.41	$5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	[235]
	Graphene/n-Si	0.71	3.7	$1\text{--}10 \Omega \times \text{cm}$	[237]
	Graphene/n-Si	0.407	1.1	$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	[239]

Ce manuscrit comprend 4 chapitres articulés comme suit :

Nous introduirons dans le *Chapitre I* les notions de base à la compréhension de ce travail. Nous présenterons les propriétés des matériaux (propriétés structurales et électroniques du graphène et du silicium) employés pendant la thèse et présenterons les principes de base des techniques expérimentales utilisées.

Dans le *Chapitre II* nous présenterons la méthode mise en œuvre pour réaliser les hétérostructures graphène/silicium qui feront l'objet des études expérimentales. Nous analyserons la morphologie de la surface de graphène, détaillerons les caractéristiques physico-chimiques de nos hétérostructures avant et après métallisation et enfin discuterons le mode de croissance des métaux sur la surface.

Le *Chapitre III* sera consacré à l'étude des mécanismes à l'origine de la formation de la barrière Schottky à l'interface graphène/silicium et métal/graphène/silicium. Dans le cas de l'interface graphène/silicium des mesures de photoémission couplées à des calculs DFT ont été entrepris et montrent sans ambiguïté le désancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/Si. Nous proposons ensuite un modèle analytique basé sur l'approche de Cowley et Sze [67] pour discuter l'évolution de la hauteur de la barrière Schottky graphène/silicium en fonction de la concentration de dopant du semi-conducteur ou en fonction de la densité d'états de défauts à l'interface.

Nous présenterons dans le *Chapitre IV* les propriétés électroniques des empilements métal/graphène/n-Si. Nous avons par des méthodes courant-tension, capacité-tension et par AFM à pointe conductrice étudié les propriétés de transport électronique au sein de système Fe/graphène/n-Si et Au/graphène/n-Si. En croisant ces différentes techniques nous avons pu confirmer la valeur des hauteurs de barrière Schottky mesurées par photoémission et déterminer les mécanismes de transport dominant à l'interface graphène/Si (émission thermoionique) dans ce type de structure. Pour terminer cette partie nous discuterons du

positionnement du système graphène/Si vis-à-vis des conditions d'injection d'un courant polarisé en spin dans les structures semi-conductrices.

Finalement nous résumerons dans la partie *Conclusions et perspectives* les principaux résultats à retenir et les études en cours ou à venir pour aller plus loin.

Chapitre I : Généralités

Ce chapitre vise à décrire les différents solides constituant les hétérostructures étudiées ainsi que les principales méthodes expérimentales utilisées dans l'étude de ces empilements.

I.1 Propriétés générales des solides utilisés

I.1.1 Le silicium

I.1.1.1 Propriétés structurales

Le silicium cristallise dans une structure dite diamant, c'est-à-dire équivalente à deux réseaux cubiques face centré (CFC) translaté d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$. Le silicium est donc un réseau CFC dont le motif est composé de deux atomes de silicium. Le groupe d'espace associé à ce solide est le $Fd3m$. Le paramètre de maille du silicium est de $5,43 \text{ \AA}$ [68]. La structure cristallographique du silicium est représentée sur la Figure I-1.

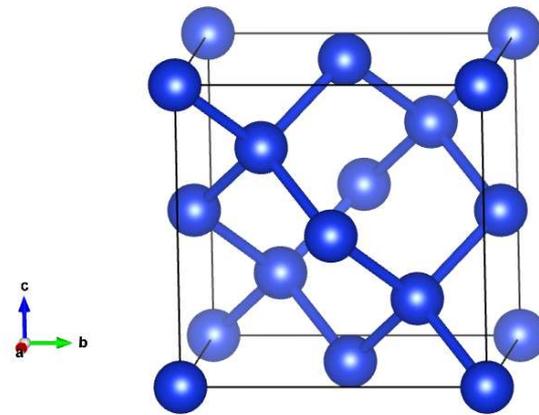


Figure I-1 Représentation de la maille élémentaire de silicium. Image générée à partir du logiciel Vesta [69].

I.1.1.2 Propriétés électroniques

Le silicium est un matériau semi-conducteur, en témoigne sa structure de bandes représentée sur la Figure I-2, mettant clairement en évidence une bande interdite dont la largeur est de $1,12 \text{ eV}$ à 300K [70]. Cette figure montre également que le silicium possède une bande interdite dite indirecte, *i.e.* le maximum de la bande de valence E_{VBM} ne coïncide pas avec le minimum de bande de conduction E_{CBM} . Le silicium possède une affinité électronique définie comme la différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le niveau du vide de $4,05 \text{ eV}$ [71]. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont en grande partie contrôlées par des propriétés extrinsèques. En effet, la position du niveau de Fermi dans la bande interdite dépend de la densité de dopant. Par la

suite nous noterons cette grandeur ζ (différence entre le CBM et le niveau de Fermi), qui dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré peut se calculer comme suit :

$$\xi = k_B T \ln \left(\frac{N_c}{n} \right). \quad (1)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, n la densité d'électron dans la bande de conduction et N_c la densité d'état effective dans la bande de conduction. Dans le cas d'un silicium intrinsèque la densité d'électron n et de trou p sont égales et peuvent se calculer comme suit :

$$n = \sqrt{N_c N_v} \exp \left(-\frac{E_G}{2 k_B T} \right). \quad (2)$$

Avec N_v la densité d'état effective dans la bande de valence. Dans ce cas, comme la densité d'état effective dans la bande de valence et la bande de conduction sont proches, le niveau de Fermi est quasiment en milieu de gap. Pour du silicium dopé n et dans la gamme des températures accessibles au laboratoire ($77 \text{ K} \geq T \geq 350 \text{ K}$) ce dernier se trouve en régime dit d'épuisement des impuretés et $n=N_d$ où N_d représente la densité de dopant. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes concentrés sur des substrats de silicium faiblement dopés n ($5.10^{14} \text{ cm}^{-3} \geq N_d \geq 5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Plusieurs types de substrat ont été utilisés au cours de cette étude selon la technique expérimentale utilisée. Pour les mesures de photoémission nous avons utilisé des substrats polis sur les deux faces afin d'assurer un bon contact électrique entre la face arrière et le porte échantillon. Pour les mesures de transport les substrats ont été surdopés en face arrière afin d'obtenir un contact de faible résistance. Pour les mesures de spectroscopie Raman nous avons utilisé des substrats de silicium avec en surface un oxyde thermique de 300 nm.

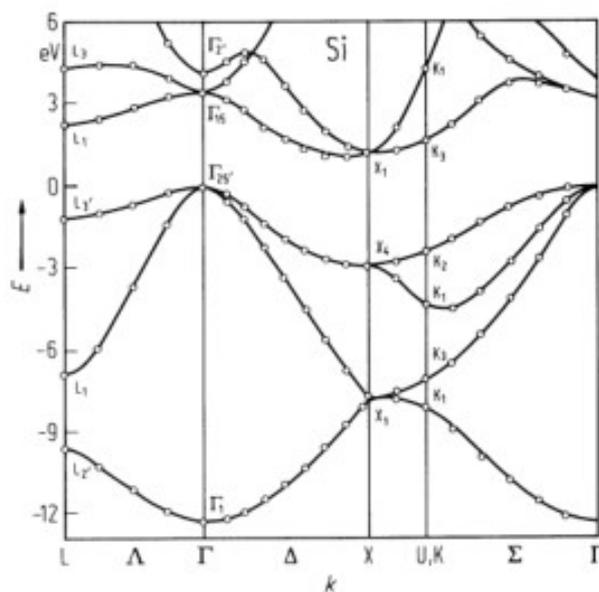


Figure I-2 Structure de bande du silicium (figure tirée de [72]).

I.1.2 Le graphène

I.1.2.1 Propriétés structurales

Le graphène est un allotrope du carbone. Il possède une structure hexagonale bidimensionnelle, généralement qualifiée de structure en nid d'abeille. Il est défini par deux sous-réseaux A et B comme cela est présenté sur la Figure I-3(a). Le paramètre de maille de ce solide est de 2,46 Å [73] et la distance entre atomes de carbone plus proches voisins est de 1,42 Å.

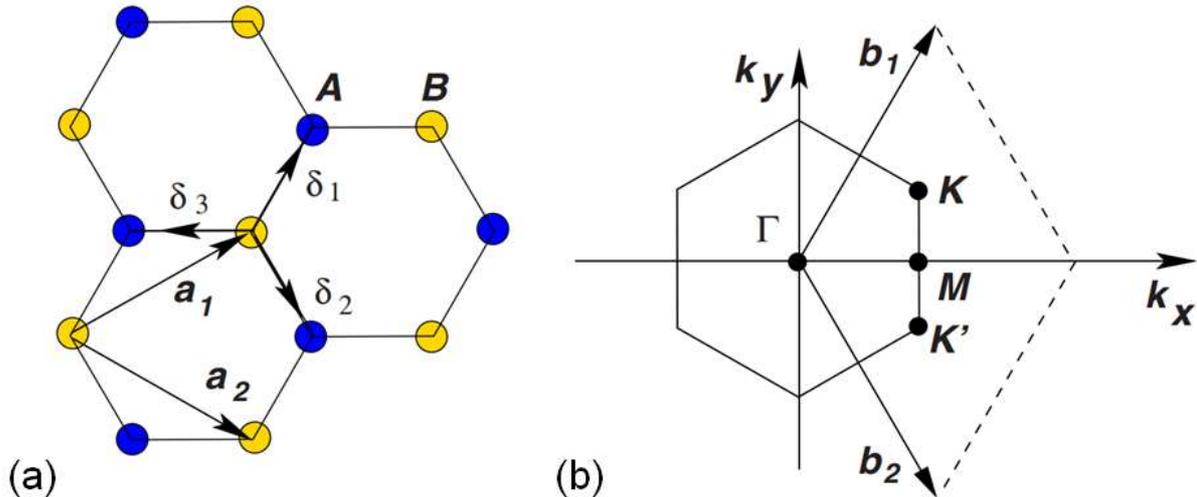


Figure I-3 Représentation de la structure cristallographique (a) et de la première zone de Brillouin du graphène (b). Figure adaptée de [3].

I.1.2.2 Propriétés électroniques

L'atome de carbone possède 6 électrons. Dans l'état fondamental sa configuration électronique est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$. Les électrons 1s sont localisés et ne participent pas à la formation des liaisons chimiques. Les orbitales atomiques $2s$ $2p_x$ $2p_y$, dans le plan des atomes de carbone s'hybrident afin de former des orbitales hybridées sp^2 nommées sp_a , sp_b et sp_c qui s'expriment comme des combinaisons linéaires des orbitales atomiques présentes dans le plan :

$$|sp_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle. \quad (3)$$

$$|sp_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right). \quad (4)$$

$$|sp_c\rangle = |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right). \quad (5)$$

Ces orbitales hybridées et les orbitales atomiques qui leur ont donné naissance sont représentées sur la Figure I-4. Les orbitales hybridées sont orientées à 120° les unes par rapport aux autres. En accord avec la symétrie hexagonale du graphène.

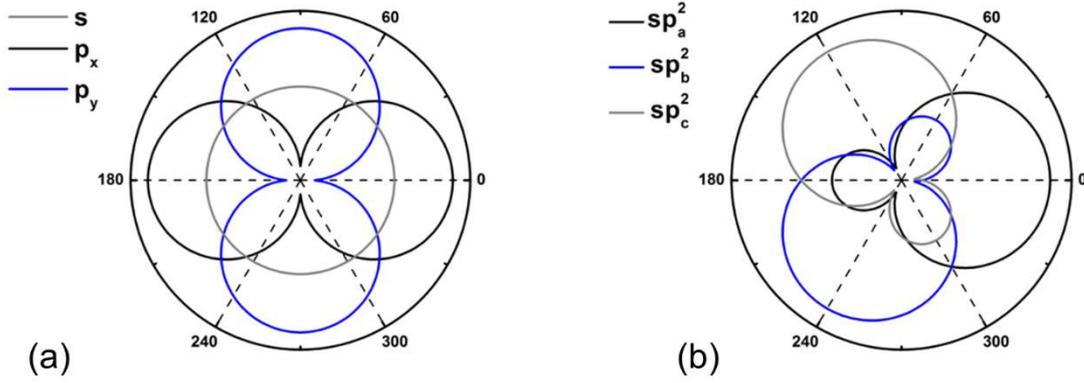


Figure I-4 Représentation des orbitales atomiques (a) et des orbitales hybridées (b) en représentation polaire. Les orbitales sp_a , sp_b et sp_c sont respectivement calculées à partir des équations (3), (4) et (5).

Au sein du graphène seuls trois des quatre électrons de valence participent à la formation de la liaison chimique. Le quatrième occupe les orbitales p_z perpendiculaire au plan de carbone. Ces orbitales présentent un faible recouvrement. Leur hybridation conduit à la formation de la bande π (liante) et π^* (anti-liante). Les propriétés électroniques du graphène sont régies par ces bandes. La structure de bande du graphène peut être calculée par la méthode des liaisons fortes [74]. Dans cette approche on considère qu'un électron du sous réseau A(B) peut sauter vers un atome du sous-réseau B(A). Ce processus a un coup énergétique de t . L'opérateur Hamiltonien H , en ne considérant que les sauts entre plus proches voisins, s'exprime alors comme suit :

$$H = -t \sum_{i,j,s} (a_{i,s}^* b_{j,s} + h.c.). \quad (6)$$

Où $a_{i,s}^*$ annihile un électron de spin s du site i du sous réseau A, $b_{j,s}$ crée un électron de spin s sur le site j du sous-réseau B plus proche voisin du site i et h.c. est le conjugué hermitien correspondant, t représente le paramètre de saut qui vaut environ 2,8 eV [3]. De cette égalité il est possible de déterminer la relation de dispersion du graphène [3]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)}. \quad (7)$$

La relation de dispersion du graphène est représentée sur la Figure I-5. Les bandes π et π^* forment respectivement la bande de valence et la bande de conduction. Le niveau de Fermi se trouve entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous voyons sur la Figure I-5 qu'il existe des points particuliers pour lesquels les bandes se rejoignent. Ces points sont ceux nommés K et K' sur la Figure I-3. Le graphène est un semi-conducteur à bande interdite nulle, on préférera parler de semi-métal. Les propriétés électroniques remarquables du graphène émergent de la relation de dispersion proche des points particuliers énoncés précédemment. En effet, un développement limité proche des points K et K' met en évidence une dispersion linéaire. Posons $\vec{k} = \vec{K} + \vec{\delta k}$ avec la condition $|\vec{K}| \gg |\vec{\delta k}|$ la relation de dispersion devient :

$$E_{\pm}(\delta k) = \pm \hbar \delta k v_F. \quad (8)$$

Où δk représente le vecteur d'onde déterminé à partir de K ou K' et v_F la vitesse de Fermi qui s'exprime comme suit :

$$v_F = \frac{3ta}{2\hbar} \approx 10^6 m.s^{-1}. \quad (9)$$

Cette dispersion linéaire signifie que les électrons proches du point de Dirac ont une masse effective nulle. Ces porteurs de charge proches du point de Dirac auront des propriétés analogues à celle des particules relativistes décrites par l'équation de Dirac. Les porteurs de charge dans le graphène sont qualifiés de Fermion de Dirac.

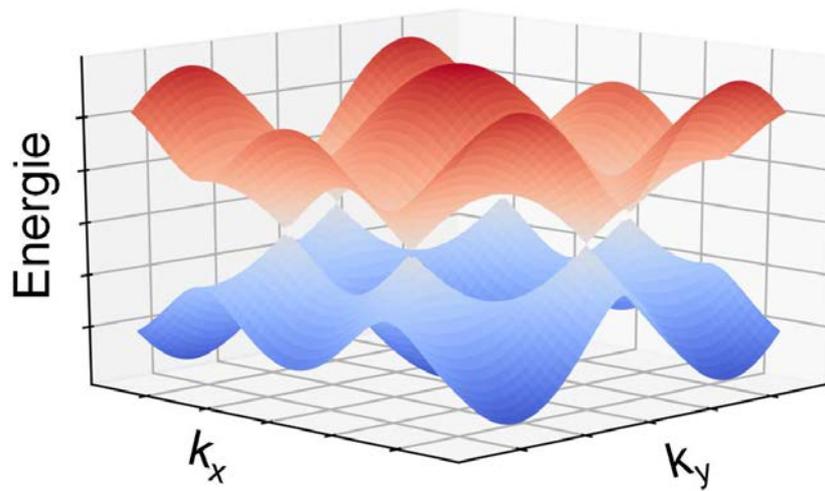


Figure I-5 Structure de bande du graphène calculée à partir du modèle des liaisons fortes. La dispersion des bandes de valence et de conduction est donnée par l'égalité (7).

Nous avons jusqu'ici présenté les propriétés électroniques du graphène dans le plan des atomes de carbone. Qu'en est-il dans le plan perpendiculaire? Les propriétés électroniques du graphène suivant cette direction ont été étudiées par Zhang *et al.* [75]. Dans cette étude les auteurs ont, par spectroscopie tunnel, mis en évidence la présence d'un gap de conductance dans le graphène de ~ 120 meV. L'apparition de ce gap de conduction est liée à l'activation d'un mécanisme de transport assisté par phonon. En effet, la présence de vide entre la pointe et le graphène, jouant le rôle de barrière tunnel va avoir pour effet de focaliser les électrons vers le point du centre de zone de Brillouin, *i.e.* le vecteur d'onde dans le plan est quasiment nul. Cependant dans cette région de la première zone de Brillouin du graphène il n'existe pas d'états disponibles accessibles pour les électrons. Les états accessibles sont dans les vallées K et K'. La diffusion de l'électron par un phonon permet à ce dernier d'acquérir une composante planaire de son impulsion et permet ainsi à l'électron d'atteindre la vallée K (ou K') en bord de zone de Brillouin. Pour observer l'activation de ce canal de conduction dans le graphène les électrons qui tunnelent depuis la pointe doivent avoir une énergie d'au moins 62 meV, correspondant à l'énergie de création d'un phonon au point K. Cela peut être observé sur la Figure I-17, tiré d'une étude de Mohr *et al.* [76], qui montre que l'énergie d'un tel phonon est de 62 meV.

I.1.2.3 Croissance CVD du graphène

Il existe différentes méthodes permettant d'obtenir du graphène monocouche. Dans le cadre de cette étude, le graphène utilisé a été produit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par l'entreprise Graphenea®. Le procédé de production CVD consiste à apporter des précurseurs carbonés (du méthane en général) à la surface d'un métal à haute température (1000°C dans le cas du Cu). Le précurseur va alors se dissocier à la surface du métal suivant la réaction chimique suivante :



Le métal catalyse cette réaction de dissociation. Les atomes de carbone en surface sont mobiles et peuvent ainsi former du graphène. Deux mécanismes de croissance distincts, dépendant de la solubilité du carbone, sont possibles. Nous nous concentrerons ici sur le cas du cuivre, catalyseur métallique utilisé dans la production des mono-feuillets de graphène utilisés dans cette étude. La solubilité du carbone dans le cuivre est extrêmement faible. Le carbone ainsi adsorbé à la surface ne diffuse pas dans le volume du métal. Les atomes vont alors diffuser en surface et former du graphène. Une fois la surface couverte, l'effet catalytique du métal disparaît et la réaction devient très lente. Du graphène monocouche sur la quasi-totalité de la surface est alors obtenu. Ce type de croissance ne permet toutefois pas d'obtenir du graphène monocristallin mais présente l'avantage de pouvoir obtenir des mono-feuillets de grande dimension (plusieurs cm²) contrairement au graphène exfolié. Le graphène utilisé ici possède, d'après le fabricant, des cristallites dont la taille est d'au moins 20 µm et le taux de couverture d'au moins 97%.

I.2 Interface métal/semi-conducteur

De nombreux modèles visant à expliquer les alignements de bandes à l'interface métal/semi-conducteur ont été développés. Nous allons dans cette section présenter ces derniers, en suivant l'ordre chronologique de leur apparition.

I.2.1 Modèle de Schottky-Mott

Le modèle de Schottky-Mott [77] est le premier modèle visant à donner une description de l'alignement de bandes lors de la mise en contact d'un métal avec un semi-conducteur. Pour présenter ce modèle nous prendrons l'exemple d'un semi-conducteur dopé n et d'affinité électronique $q\chi$ mis en contact avec un métal de travail de sortie $q\Phi_M$. Sur la Figure I-6(a) nous donnons les alignements de bande à l'interface métal/semi-conducteur avant mise en contact. Le niveau du vide noté E_{vac} est constant dans tout l'espace. Les niveaux de Fermi du métal ($E_{F,m}$) et du semi-conducteur ($E_{F,sc}$) vont s'aligner lors de la mise à l'équilibre thermodynamique du système. Dans le cas représenté sur la Figure I-6 où le semi-conducteur est dopé n et le travail de sortie du métal est supérieur à l'affinité électronique les électrons vont sortir du semi-conducteur pour s'accumuler à la surface du métal. Il apparaît ainsi en surface du semi-conducteur une zone dépourvue d'électron libre conduisant à l'apparition d'une zone de charge d'espace. A partir de la Figure I-6(b) nous pouvons tirer l'égalité suivante :

$$|\Psi_S(0)| = \Phi_m - \Phi_{SC}. \quad (10)$$

Où $\Psi_S(0)$ correspond à la courbure de bande et $q\Phi_{SC}$ au travail de sortie du semi-conducteur¹. Le problème induit par l'utilisation de cette grandeur est que le travail de sortie du semi-conducteur est une grandeur extrinsèque dépendant du dopage. Ainsi dans l'étude de ce genre d'interface on préférera utiliser l'affinité électronique qui est une grandeur intrinsèque. On définit alors la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ comme la différence énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de bande de conduction (E_{CBM}) dans le cas d'un semi-conducteur dopé n. Toujours à partir de la Figure I-6(b) conduit aux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} q\Phi_{SB} &= q\Phi_m - q\Phi_{SC} + \xi. \\ &= q(\Phi_m - \chi). \end{aligned} \quad (11)$$

¹ Le travail de sortie du semi-conducteur est défini comme la différence énergétique entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. Il s'agit d'un abus de langage puisqu'un travail de sortie est défini comme l'énergie nécessaire pour amener un électron du niveau de Fermi au niveau du vide. Or dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré il n'y a pas d'électron au niveau de Fermi.

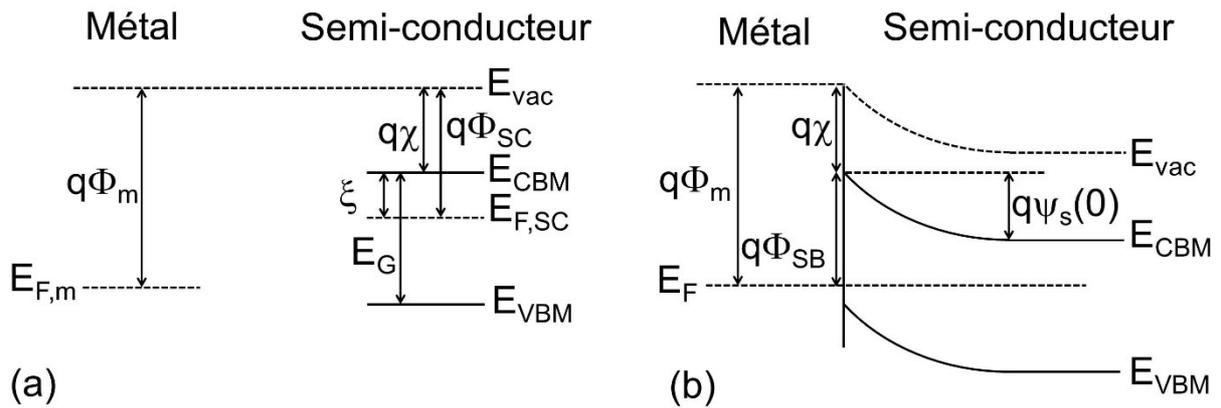


Figure I-6 Alignement de bandes à l'interface métal semi-conducteur avant contact (a) et après mise en contact (b).

Cette approche montre que la hauteur de la barrière Schottky est simplement donnée par la différence énergétique entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur.

I.2.2 Modèle de Bardeen

Le modèle de Schottky-Mott précédemment décrit prédit une forte dépendance de la hauteur de la barrière Schottky avec le travail de sortie du métal. Il s'avère qu'expérimentalement le modèle de Schottky-Mott n'est que très rarement observé, et notamment dans le cas du silicium où la hauteur de barrière Schottky est quasi-indépendante du travail de sortie du métal. Bardeen en 1947 [78], attribue ce phénomène à la présence d'une forte densité d'états de défaut à la surface du semi-conducteur. La présence de ces états de défauts électriquement chargés induit l'apparition d'un dipôle de surface modifiant par conséquent la hauteur de la barrière par rapport à ce qui est prédit par le modèle de Schottky-Mott. Dans ce modèle, Bardeen considère une distribution continue d'états d'interface et introduit la grandeur Φ_0 nommée niveau de neutralité de charge. Ce niveau est tel que si les états de surface sont remplis jusque ce dernier alors la surface sera électriquement neutre. Dans les structures métal/semi-conducteur les états de surfaces sont remplis jusqu'au niveau de Fermi. Ainsi si Φ_0 ne coïncide pas avec le niveau de Fermi alors la surface sera électriquement chargée. Bardeen montre par l'intermédiaire de ce modèle que si la densité d'états de surface devient très grande alors la hauteur de la barrière Schottky s'exprime, en référant la position du niveau de neutralité charge par rapport au maximum de la bande de valence, comme suit :

$$q\Phi_{SB} = E_G - \Phi_0. \quad (12)$$

La hauteur de barrière devient dès lors indépendante du travail de sortie du métal. On parle de phénomène d'ancrage du niveau de Fermi.

I.2.3 Modèle de Cowley-Sze

Les deux modèles précédemment décrits correspondent à deux cas limites. Dans la réalité, des situations intermédiaires sont généralement observées. Cowley et Sze [67] ont ainsi développé un modèle visant à unifier les approches proposées par Schottky-Mott et Bardeen. Cette approche est schématiquement représentée sur la Figure I-7. Dans le cas représenté sur cette dernière, la charge portée par les états de surface Q_{ss} se calculent comme suit :

$$Q_{ss} = -qD_i(E_G - \Phi_0 - q\Phi_{SB}). \quad (13)$$

Avec D_i la densité d'états de surface, E_G la largeur de la bande interdite, Φ_0 le niveau de neutralité de charge et $q\Phi_{SB}$ la hauteur de la barrière Schottky. La charge contenue dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur (en régime d'appauvrissement) Q_{sc} s'exprime comme suit :

$$Q_{sc} = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_s N_d (q\Phi_{SB} - \xi - k_B T)}. \quad (14)$$

Où ε_{sc} et ε_0 représentent respectivement la permittivité relative du semi-conducteur et la permittivité absolue du vide. Le maintien de l'électro-neutralité au sein du système impose l'égalité suivante :

$$Q_m = -(Q_{ss} + Q_{sc}). \quad (15)$$

Où Q_m représente la densité de charge dans le métal. La variation de potentiel Δ_1 peut se calculer à partir de l'équation de Maxwell-Gauss et, combiné au schéma de bandes donné en Figure I-7 conduit à l'équation suivante :

$$\Delta_1 = \frac{\delta Q_m}{\varepsilon_I \varepsilon_0} = \Phi_m - \chi - \Phi_{SB}. \quad (16)$$

Avec δ l'épaisseur de la couche diélectrique d'interface et ε_I la permittivité diélectrique de cette dernière. En combinant les équations (13)-(16) nous pouvons extraire l'équation suivante :

$$\Phi_m - \chi - \Phi_{SB} = \frac{\delta}{\varepsilon_I \varepsilon_0} \sqrt{2q\varepsilon_{sc}\varepsilon_0 N_d \left(\Phi_{SB} - \frac{\xi}{q} - \frac{k_B T}{q} \right)} - \frac{\delta}{\varepsilon_I \varepsilon_0} qD_i(E_G - \Phi_0 - q\Phi_{SB}). \quad (17)$$

Pour du silicium faiblement dopé ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), la charge portée par le semi-conducteur Q_{sc} peut raisonnablement être négligée, il vient dès lors :

$$q\Phi_{SB} = \frac{\varepsilon_I \varepsilon_0}{\varepsilon_I \varepsilon_0 + q^2 \delta D_i} q(\Phi_m - \chi) + \left(1 - \frac{\varepsilon_I \varepsilon_0}{\varepsilon_I \varepsilon_0 + q^2 \delta D_i} \right) (E_G - \Phi_0). \quad (18)$$

On peut alors introduire le paramètre de pente S qui traduit le degré d'ancrage du niveau de Fermi et qui est défini comme suit :

$$S = \left| \frac{\partial \Phi_{SB}}{\partial \Phi_m} \right| = \frac{\epsilon_l \epsilon_0}{\epsilon_l \epsilon_0 + q^2 \delta D_i}. \quad (19)$$

Ainsi le paramètre de pente est directement lié à la densité d'état dans la bande interdite du semi-conducteur. On note que si $D_i \rightarrow 0$ alors $S \rightarrow 1$ et on retrouve la limite de Schottky-Mott, à l'inverse si $D_i \rightarrow \infty$ alors $S \rightarrow 0$ et on retrouve la limite de Bardeen.

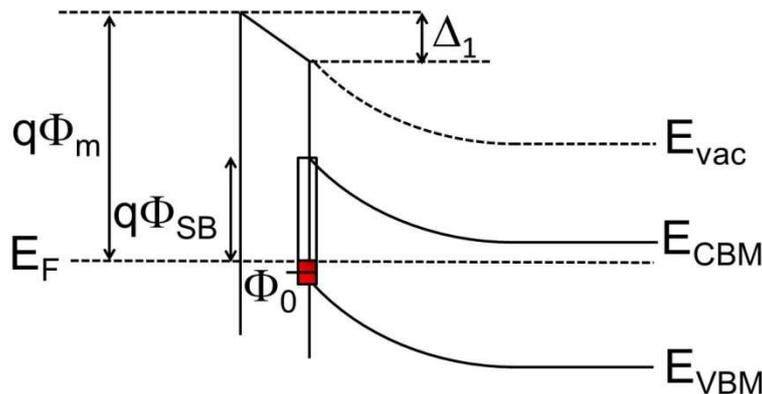


Figure I-7 Représentation schématique des alignements de bande à l'interface métal/semi-conducteur dans l'approche phénoménologique de Cowley-Sze.

I.2.4 Modèle des MIGS

Le modèle des MIGS n'est pas une approche différente du modèle de Cowley et Sze mais donne plutôt l'origine des états dans la bande interdite du semi-conducteur à l'interface métal/semi-conducteur. Les MIGS furent introduits par Heine (1965) [79] qui, considérant que les imperfections de surface du semi-conducteur ne pouvaient conduire à une densité d'états suffisamment importante, étudia l'effet de la présence d'un métal sur ce dernier. Il expliqua alors l'effet de l'ancrage du niveau de Fermi des semi-conducteurs par l'évanescence des fonctions d'onde du métal dans la bande interdite du semi-conducteur conduisant de ce fait à l'apparition d'états et donc à l'ancrage du niveau de Fermi. L'évanescence des fonctions d'onde typique du métal dans le semi-conducteur se fait sur des longueurs de l'ordre de 0,2 nm. L'existence des MIGS fut initialement démontrée théoriquement par Louie et Cohen [80] pour des structures Al/Si puis expérimentalement par spectroscopie tunnel au sein d'une interface Fe/GaAs [81]. Bien que ces états soient induits par le métal, ils sont une propriété intrinsèque du semi-conducteur. En effet, ils prennent source dans la structure de bande complexe du semi-conducteur, on parle de *Virtual-Induced-Gap-States* (VIGS). Ainsi, le caractère donneur ou accepteur de ces états sera directement lié à leur position dans la bande interdite. Les états proches de la bande de conduction (valence) ont un caractère accepteur (donneur). L'énergie pour laquelle la

contribution des états de conduction et de valence est égale marque la position du point de neutralité de charge ou point de branchement.

Dans le modèle des MIGS le paramètre de pente prend une forme équivalente à celle du modèle de Cowley et Sze défini dans l'égalité (19). Ce dernier peut en effet s'écrire comme suit :

$$S = \frac{1}{1 + \frac{q^2 \delta_i}{\varepsilon_i \varepsilon_0} D_{MIGS}}. \quad (20)$$

Où D_{MIGS} représente la densité d'états induite par le métal. Dans l'approche des MIGS il est possible de relier les propriétés diélectriques de la couche interfaciale à celle du métal et du semi-conducteur, cela donne la relation suivante :

$$\frac{\delta_i}{\varepsilon_i} = \frac{\delta_M}{\varepsilon_M} + \frac{\delta_i}{\varepsilon_B}. \quad (21)$$

Avec δ_M la longueur d'écran de Thomas-Fermi du métal, δ_i la longueur d'écran du semi-conducteur, ε_M la permittivité du métal et ε_B celle du semi-conducteur.

Hormis le paramètre de pente, l'autre grandeur primordiale dans cette approche est le niveau de neutralité de charge qui donne le point d'ancrage du niveau de Fermi. Dans le cas d'une chaîne monoatomique à 1D détaillé dans l'ouvrage de référence de Mönch [82], il a été montré que le niveau de neutralité de charge est proche du milieu de la bande interdite du semi-conducteur. Dans le cas 1D il est possible, à partir de la structure de bande complexe, de montrer que la densité d'états virtuelle (D_{VIGS}) suit la relation suivante :

$$D_{VIGS}(E) \approx \frac{1}{2\pi\sqrt{V_1^2 - (E - \Phi_0)^2}}. \quad (22)$$

Ce qui conduit, pour une énergie égale au point de neutralité charge Φ_0 , à l'équation suivante :

$$D_{VIGS}(\Phi_0) \approx \frac{1}{2\pi V_1}. \quad (23)$$

Où V_1 représente la moitié de la largeur de la bande interdite. La Figure I-8 donne la structure de bande réelle et complexe d'une chaîne monoatomique unidimensionnelle ainsi que la densité d'états virtuels dans la bande interdite. Le vecteur d'onde complexe associé au VIGS passe par une valeur maximale pour une valeur de E égale au niveau de neutralité de charge. La longueur de pénétration des MIGS étant inversement proportionnelle aux vecteurs d'onde la densité de MIGS prend une forme de U avec un caractère divergent proche des bandes de valence et de conduction. Ces états proches des bandes de valence et de conduction ne sont donc pas réellement des états de surface mais correspondent plutôt à des états de Bloch délocalisés du solide. La densité de MIGS à prendre en compte dans

l'égalité (20) est donc la densité de MIGS au point de neutralité de charge. Cette densité est donnée dans un modèle 1D par l'égalité (23). Bien que ce modèle 1D ne soit pas totalement satisfaisant car non généralisable aux systèmes réels, il met en évidence un phénomène important. La densité de MIGS est inversement proportionnelle à la valeur de la bande interdite. On s'attend donc à observer les plus forts ancrages avec les semi-conducteurs présentant une petite largeur de bande interdite comme le Ge et le Si, ce qui est observé expérimentalement.

Dans les systèmes réels (3D) la détermination de la position du niveau de neutralité de charge est plutôt complexe et ne peut être traitée de manière analytique comme cela a été fait pour un système 1D. On dénombre actuellement quatre méthodes pour déterminer la position du niveau de neutralité de charge :

- **Méthode de Tersoff** : cette méthode proposée par Tersoff [83] est basée sur la décomposition en contribution de valence et de conduction des états virtuels dans la bande interdite. En utilisant des fonctions de Green exprimées dans l'espace réel, il a ainsi mis en évidence que le point de neutralité de charge se trouve au niveau pour lequel les contributions des états de valence et de conduction possèdent la même proportion dans la définition de l'état dans la bande interdite.
- **Méthode de Cardona and Christensen** : cette méthode proposée par Cardona et Christensen [84] se base sur la définition de la bande interdite introduite par Penn [85]. En effet, la largeur moyenne de la bande interdite est déterminée par la constante diélectrique optique et la fréquence plasma des électrons de valence d'un semi-conducteur donné. Dans cette approche, le niveau de neutralité de charge coïncide avec le milieu de la bande interdite de Penn.
- **Méthode de Tersoff et Harrison** : cette approche proposée par Tersoff et Harrison [86] ainsi que par Lefebvre *et al.* [87] est basée sur la méthode des liaisons fortes. Cette approche consiste à dire que l'énergie moyenne des orbitales associées aux liaisons pendantes du semi-conducteur pouvait servir de base énergétique pour le niveau de neutralité de charge.
- **Méthode de Robertson** : cette approche proposée par Robertson [88] consiste en une approximation de la méthode de Tersoff. Elle revient à dire que la contribution des états de valence et de conduction dépend linéairement de la position énergétique par rapport au maximum de la bande de valence E_{VBM} et au minimum de la bande de conduction E_{CBM} . Il en vient l'égalité suivante :

$$\Phi_0 = \frac{N_C E_{VBM} + N_V E_{CBM}}{N_V + N_C}. \quad (24)$$

Dans le cas du silicium, la position du point de neutralité de charge par rapport au maximum de bande de valence à partir de ces différentes méthodes est donnée dans le tableau suivant :

Méthode	Tersoff [83]	Cardona [84]	Harrison [86]	Robertson [88]
Φ_0 (eV)	0,36	0,23	-0,03	0,4

Tableau 2 Position du niveau de neutralité par rapport au sommet de bande de valence déterminée à partir des méthodes précédemment décrites. Hormis pour la méthode de Robertson, les autres valeurs sont tirées de la référence [89]. Pour la méthode de Robertson nous avons utilisé la relation (24).

Nous constatons que la position d'ancrage du niveau de Fermi est proche de la bande de valence, impliquant une hauteur de barrière Schottky élevée dans le cas d'un Si dopé n.

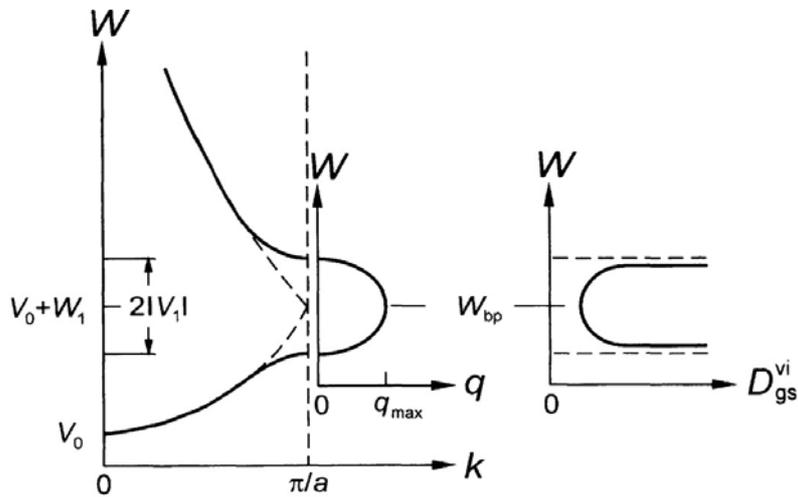


Figure I-8 Structure de bande réelle et complexe d'une chaîne monoatomique unidimensionnelle ainsi que la densité d'états virtuels dans la bande interdite d'un tel système (figure tirée de [82]).

I.3 Propriétés de transports dans les contacts Schottky

I.3.1 Mécanismes de transport à l'interface métal/semi-conducteur

La conduction des porteurs de charge dans les contacts métal/semi-conducteur peut se faire suivant différents mécanismes. Nous dénombrons trois mécanismes principaux : émission thermoionique, émission de champ assistée thermiquement et l'émission de champ. Ces différents mécanismes sont schématiquement représentés sur la Figure I-9 pour une structure métal/semi-conducteur en polarisation inverse (les porteurs majoritaires sortent du métal pour aller dans le semi-conducteur).

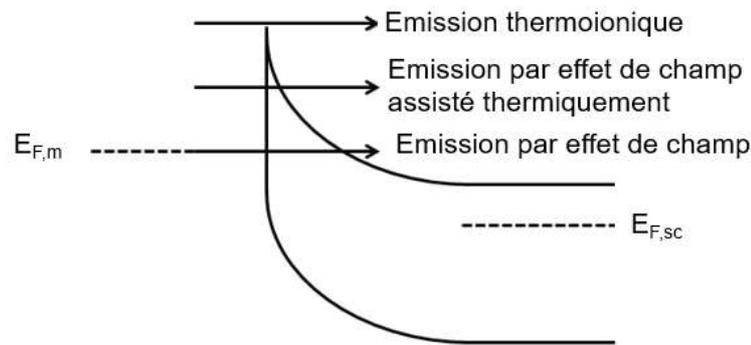


Figure I-9 Représentation schématique des mécanismes de transport dans les contacts Schottky métal/semi-conducteur en polarisation inverse pour un semi-conducteur dopé n. Dans ce cas l'essentiel du passage du courant se fait par transport d'électrons. Les niveaux $E_{F,m}$ et $E_{F,sc}$ représentent respectivement les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur.

Nous allons dans cette partie décrire brièvement ces trois mécanismes et les circonstances (température, dopage) pour lesquelles ils doivent être observés. Nous verrons en effet que suivant le dopage ou la température il existe nécessairement un mécanisme dominant qui masquera les autres.

- **L'émission thermoionique**

Comme le montre Figure I-9 l'émission thermoionique correspond en polarisation inverse au passage des électrons du métal vers le semi-conducteur en passant au-dessus de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$. Ce mécanisme suppose que l'électron a été thermiquement excité et sera par conséquent favorisé à haute température. L'expression de la densité de courant J en fonction de la tension appliquée V est la suivante [90]:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1\right) = J_S \left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1\right). \quad (25)$$

Avec A^* ($= 4\pi m^* k_B^2 / h^3$ avec m^* la masse effective des électrons, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck) la constante de Richardson du semi-conducteur et J_S la densité de courant à saturation ($= A^* T^2 \exp(-q\Phi_{SB}/k_B T)$). Cette égalité montre qu'en polarisation inverse le courant converge vers J_S alors qu'en polarisation direct le courant

croit exponentiellement. Les contacts Schottky dont le mécanisme de transport de charges suivra l'émission thermoionique présenteront une forte asymétrie en courant par rapport à la tension (diode Schottky). Nous parlerons dès lors de contact redresseur.

- **L'émission de champ**

La Figure I-9 montre que l'émission de champ en polarisation inverse correspond au passage d'un électron au niveau de Fermi du métal $E_{F,m}$ vers la bande de conduction du semi-conducteur par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. Qualitativement nous pouvons déjà avancer que ce mécanisme ne peut être observé que si l'extension spatiale de la zone de charge d'espace est faible. Cela équivaut à dire que ce mécanisme sera visible préférentiellement pour des contacts Schottky avec un semi-conducteur fortement dopé. Ce mécanisme ne sera pas observé dans nos systèmes, nous ne rentrerons donc pas plus en détail dans la description mathématique de ce mode de transport.

- **L'émission de champ assistée thermiquement**

L'émission de champ assistée thermiquement correspond à la situation intermédiaire entre l'émission thermoionique et l'émission de champ. En effet, elle apparait lorsque l'expansion de la zone de charge d'espace à une énergie égale au niveau de Fermi du métal est trop grande pour passer par effet tunnel mais que l'excitation thermique des électrons permet de les amener à une énergie où l'épaisseur de la barrière est plus faible permettant leur passage par effet tunnel. De nouveau, ce mécanisme de transport ne sera pas observé expérimentalement.

Nous venons de qualitativement décrire les trois principaux mécanismes de transport de charges au sein d'un système métal/semi-conducteur. Une étude de Padovani et Stratton [91] montre qu'il existe toujours un mécanisme dominant et ainsi la majorité de courant circulant au sein d'une interface métal/semi-conducteur sera portée par ce canal de conduction. Il est possible, par des considérations de dopage et de température, de prévoir lequel de ces mécanismes sera prépondérant. Pour ce faire nous introduisons la grandeur E_{00} définie comme [91]:

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \left(\frac{N_d}{m^* \epsilon_{SC} \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (26)$$

Avec N_d la densité de dopants, ϵ_{SC} la permittivité du semi-conducteur, ϵ_0 la permittivité du vide et m^* la masse effective des électrons. La comparaison de E_{00} avec la tension thermique ($=k_B T/q$) permet de connaître le mécanisme de transport dominant d'une structure métal/semi-conducteur:

- $k_B T/(qE_{00}) \gg 1$: l'émission thermoionique sera dominante.
- $k_B T/(qE_{00}) \sim 1$: l'émission de champ assistée thermiquement sera dominante
- $k_B T/(qE_{00}) \ll 1$: l'émission de champ sera dominante

Ces conditions se comprennent aisément de manière qualitative. A E_{00} constant, une augmentation de la température favorise l'excitation thermique des électrons et donc la probabilité d'avoir des électrons possédant une énergie suffisante pour passer au-dessus de la barrière de potentiel et donc favorisera l'émission thermoionique. Maintenant, plaçons nous à température constante, une augmentation du taux de dopage réduit la zone de charge d'espace permettant ainsi aux électrons de transiter par effet tunnel d'un solide à l'autre (effet de champ). Pour rappel, les substrats de silicium utilisés durant cette étude sont faiblement dopés ($N_d \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Les calculs de Padovani et Stratton [91] révèle alors que le mécanisme dominant sera l'émission thermoionique.

Pour terminer cette partie nous aborderons un dernier point concernant le transport de charges dans les structures métal/semi-conducteur. Il s'agit des effets de potentiel image. Le potentiel image est un effet électrostatique conduisant à une réduction de la barrière Schottky induit par les charges à proximité de la surface. Considérons un électron dans une structure semi-conductrice dans l'environnement proche de l'interface métal/semi-conducteur. Cet électron va être soumis à une force image notée F_{im} . Cette force s'exprime comme suit :

$$F_{im} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{SC}(2z)^2} \quad (27)$$

Où z représente la position de l'électron par rapport à l'interface. Cette force image se traduit par une modification du paysage des potentiels conduisant à un abaissement de la hauteur de la barrière Schottky. Cet abaissement $\Delta\Phi$ peut s'exprimer comme suit :

$$\Delta\Phi = \left(\frac{q^3 N_d}{8\pi^2 (\epsilon_0 \epsilon_{SC})^3} \left(\Phi_{SB} - V - \frac{\xi}{q} - \frac{k_B T}{q} \right) \right)^{1/4} \quad (28)$$

Cet effet reste toutefois d'une amplitude modérée. Pour preuve, considérons une interface Métal/n-Si(10^{16} cm^{-3}) pour laquelle nous prenons une hauteur de barrière de 0,6 eV, $\Delta\Phi$ est alors égale à 20 meV (à $V=0V$).

I.3.2 Montage expérimental

Dans le chapitre IV, nous présenterons une analyse des propriétés électroniques des interfaces métal/semi-conducteur et métal/graphène/semi-conducteur. Des mesures de l'évolution de l'intensité du courant I en fonction de la tension appliquée V (courbe $I(V)$) pour différentes températures de jonction seront présentées. Ces mesures en température ont été réalisées dans un cryostat équipé d'un système de pompage turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire ($P < 10^{-4} \text{ mbar}$). La prise de contact est réalisée via une pointe de tungstène. L'application de la tension et la mesure du courant se fait à partir d'un picoampmètre Keithley 6482. L'ensemble est relié par des câbles triaxiaux permettant la

réalisation de mesures à bas bruit. La descente en température de l'échantillon se fait par circulation d'azote gazeux évaporé à partir d'une réserve liquide mise sous pression.

I.4 Techniques expérimentales

I.4.1 La spectroscopie de photoélectrons

Nous allons, dans cette partie, présenter les principes physiques de la spectroscopie de photoélectrons. Nous présenterons les phénomènes physiques au cœur de cette technique ainsi que les informations qui peuvent être tirées de cette méthode d'analyse. Les informations qui seront fournies ici sont pour la plupart tirées des ouvrages de A. Tejada et D. Malterre [92] et de C. R. Brundle et A. D. Baker [93]. Dans sa conception, cette partie s'inspire des thèses de T. Jaouen [94] et P. Catrou [95] réalisées au laboratoire.

I.4.1.1 Principe

La spectroscopie de photoélectrons est une technique basée sur l'effet photoélectrique. Cette méthode d'analyse des solides, imaginée et développée par Kai Siegbahn, est rapidement devenue une méthode de choix dans l'analyse des surfaces solides. L'exposition d'un solide à un flux de photon suffisamment énergétique induit l'émission d'électrons. On distingue généralement deux types de spectroscopie de photoélectrons caractérisés par l'énergie des photons utilisés. Lorsqu'il s'agit de rayonnement UV on parlera d'UPS (*Ultra-violet Photoemission Spectroscopy*) et d'un rayonnement X d'XPS (*X-Ray Photoemission Spectroscopy*). L'UPS est principalement utilisée pour étudier les niveaux de valence tandis que le rayonnement X est plutôt utilisé pour sonder les niveaux de cœur. Le principe d'une expérience de photoémission est schématiquement représenté sur la figure Figure I-10. Une source de photon irradie la surface d'un échantillon solide. En réponse à cette excitation l'échantillon émet des électrons collectés par un analyseur permettant de déterminer leur énergie cinétique E_c . A partir de cette énergie cinétique il est possible de déterminer l'énergie de liaison du photoélectron E_L à partir de la relation suivante :

$$E_L = h\nu - E_c - q\Phi_{ech}. \quad (29)$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents et $q\Phi_{ech}$ le travail de sortie de l'échantillon. En toute rigueur, comme le montre la Figure I-11, l'analyseur ne mesure pas directement l'énergie E_c mais l'énergie E_c' . Il devient donc indispensable de réaliser une calibration de l'analyseur si l'on souhaite déterminer avec précision l'énergie de liaison. Cette calibration se fait, en général, avec un métal de référence ultra-pur dont l'énergie des niveaux de cœur est bien connue. Dans notre cas il s'agit d'une référence d'Au déposée sous ultra-vide (UHV) et analysée in-situ.

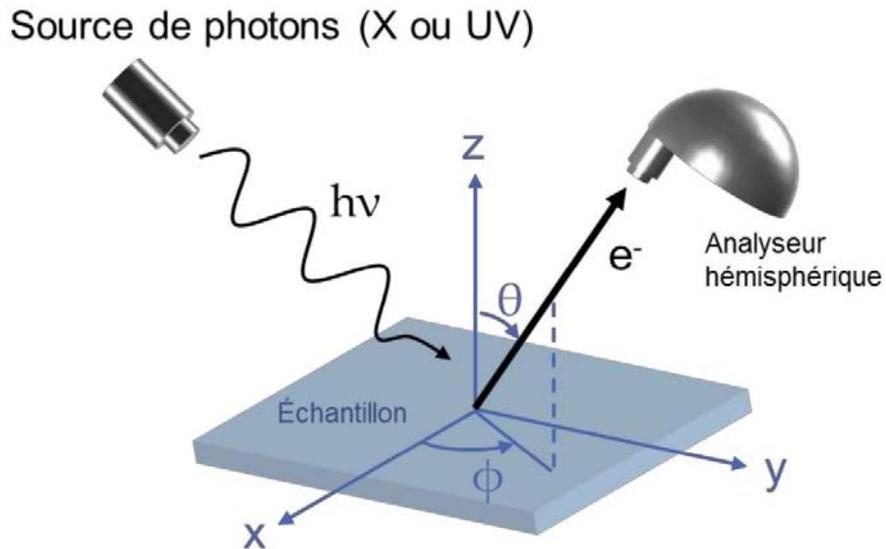


Figure I-10 Représentation schématique d'une expérience de photoémission. Figure tirée de la thèse de P. Catrou [95].

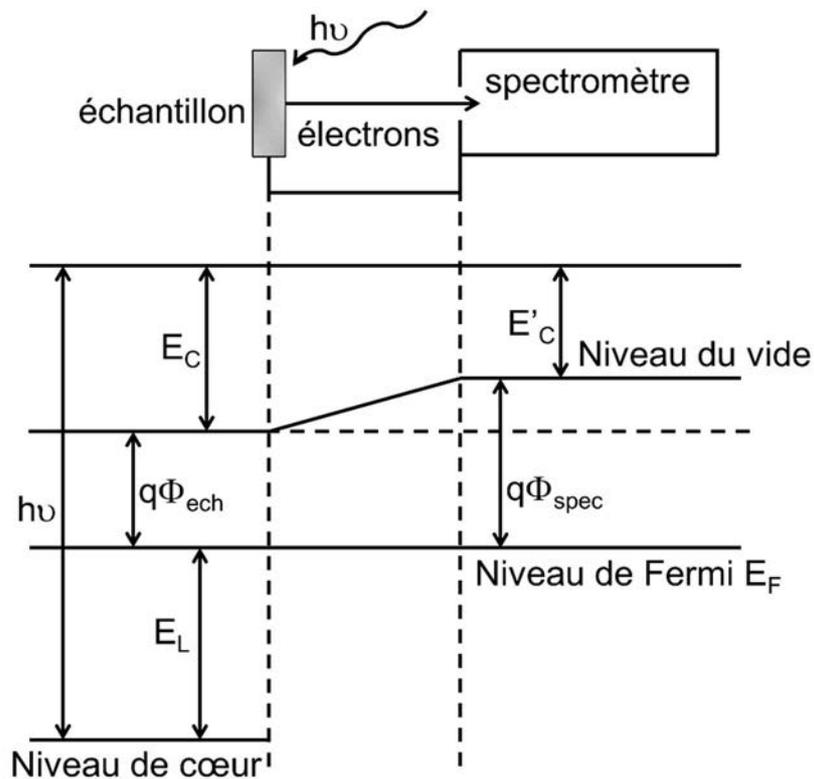


Figure I-11 Représentation schématique d'une expérience de photoémission avec matérialisation des différentes énergies mises en jeu : E_C l'énergie cinétique de l'électron dans l'échantillon, E'_C l'énergie de l'électron dans l'analyseur, E_L l'énergie de liaison du niveau de cœur et $h\nu$ l'énergie des photons incidents.

I.4.1.2 Interaction lumière-matière

Les processus de photoémission sont basés sur les interactions entre les électrons et un rayonnement électromagnétique. Pour décrire le phénomène de photoémission il est

nécessaire d'introduire l'Hamiltonien H d'un électron dans un solide en présence de lumière. Ce dernier peut s'écrire comme la somme de terme :

$$H = H_0 + H_{int}. \quad (30)$$

Avec H_0 l'Hamiltonien de l'électron en l'absence de rayonnement électromagnétique et H_{int} traduisant le couplage entre l'électron et la lumière. Ce terme d'interaction s'écrit comme suit :

$$H_{int} = -\frac{q}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{q^2}{2m} |\vec{A}|^2. \quad (31)$$

Avec \vec{A} le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique, \vec{p} l'impulsion, q la charge élémentaire et m la masse de l'électron. Dans le cas des sources conventionnellement utilisées en laboratoire le terme $|\vec{A}|^2$ peut être négligé. Le potentiel vecteur s'exprime, dans le cas général ainsi :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0(\omega) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{u}. \quad (32)$$

Dans le cas où la variation spatiale de ce potentiel vecteur est plus grande que les grandeurs caractéristiques des états électroniques, il devient physiquement acceptable de réaliser un développement de Taylor, on se place dans l'approximation dite dipolaire et le potentiel vecteur devient :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0(\omega) \cdot \vec{u}. \quad (33)$$

Dans une approche perturbative des couplages électron-phonon, la probabilité de transition entre un état initial $|\phi_i\rangle$ d'énergie E_i vers un état final $|\phi_f\rangle$ d'énergie E_f est alors donnée par la règle d'or de Fermi et s'exprime comme suit :

$$\Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (34)$$

I.4.1.3 Energie de liaison

L'énergie de liaison est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome. Cette énergie mesurée par photoémission est la somme de deux termes. Le premier terme caractérisant les effets de l'état initial neutre et un second prenant en compte les effets d'état final de l'élément ionisé. Ce second terme correspond notamment à la réponse des $(Z-1)$ électrons de l'atome ionisé vis-à-vis de la charge positive induite par le processus de photoémission. Les électrons en présence de ce trou vont en effet tendre à écranter le champ électrique induit par ce trou. Cela correspond à une contraction des orbitales atomiques et à une diminution de l'énergie finale de l'électron.

Dans le cas d'un atome constitutif d'un solide, l'énergie de relaxation peut se subdiviser en deux termes. Le premier induit par les orbitales de cœur de l'atome ionisé et nommé relaxation intra-atomique et le second induit par les électrons des autres atomes du

solide nommé relaxation extra-atomique. Dans les systèmes solides, la relaxation extra-atomique due aux électrons de la bande de valence est nettement plus importante que la première contribution. C'est en effet la seule qui contribue de manière significative aux mécanismes de relaxation. Ce terme de relaxation sera d'autant plus important que la mobilité des électrons de valence et leur densité sera importante. Ces effets dans l'état final seront donc particulièrement marqués dans le cas de solide métallique.

I.4.1.4 Courant de photoémission

L'intensité du courant de photoémission dI provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z sous la surface, comme illustré par la Figure I-12, s'écrit [96]:

$$dI(z, \theta) = \phi N \frac{S}{\cos(\theta)} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L T(E) D(E) \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \right). \quad (35)$$

Avec ϕ le flux de photons, N le nombre d'atomes par unité de volume, $S/\cos(\theta)$ la surface soumise au flux de photon, $d\sigma/d\Omega$ la section efficace différentielle de photoionisation, λ le libre parcours moyen des électrons dans le solide, Ω_0 l'angle solide d'acceptance de l'analyseur, L l'anisotropie d'émission, T le facteur de transmission de l'analyseur et D l'efficacité de détection de l'analyseur. L'intensité totale de photoémission pour un film solide d'épaisseur Z s'obtient alors par intégration de l'égalité (35) et conduit à l'équation suivante :

$$I(Z, \theta) = \phi N S \lambda \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L T(E) D(E) \left(1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \cos(\theta)}\right) \right). \quad (36)$$

Dans le cas d'un film solide dont l'épaisseur est largement plus grande que le libre parcours moyen ($Z > 3\lambda$) le terme en exponentiel devient négligeable et l'intensité de photoémission I_0 d'un solide prend la forme suivante :

$$I_0 = \phi N S \lambda \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 L T(E) D(E). \quad (37)$$

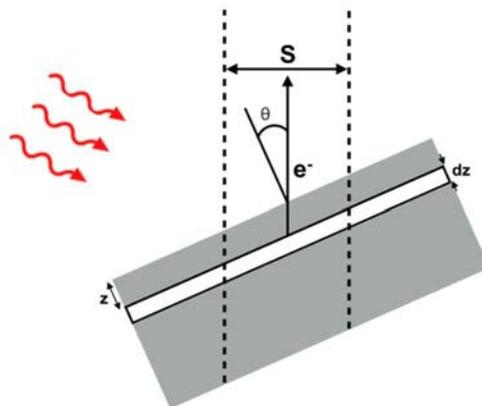


Figure I-12 Représentation schématique d'une expérience de photoémission permettant d'introduire les paramètres d'intérêt nécessaires à la détermination du courant de photoémission.

Comme le montre l'égalité (36), la contribution au signal des couches loin de la surface décroît très rapidement. La Figure I-13 donne l'évolution du libre parcours moyen des électrons dans la matière au sein de différents solides. Nous voyons que pour une gamme d'énergie allant de 10 à 1000 eV ce libre parcours moyen est compris entre 0,2 et 10 nm. Ainsi, dans cette gamme d'énergies équivalente à ce que nous aurons en XPS, nous voyons que le libre parcours moyen étant de l'ordre du nanomètre, seuls les photoélectrons provenant des premiers plans atomiques sous la surface de l'échantillon sont susceptibles de sortir du solide et ainsi d'être collectés. L'XPS dans cette gamme d'énergies devient donc sensible à la surface et peut être considérée comme une technique de surface. Cette affirmation reste valide seulement dans le cas d'utilisation de rayon X dits mous, ce qui comme nous le verrons plus loin est le cas ici.

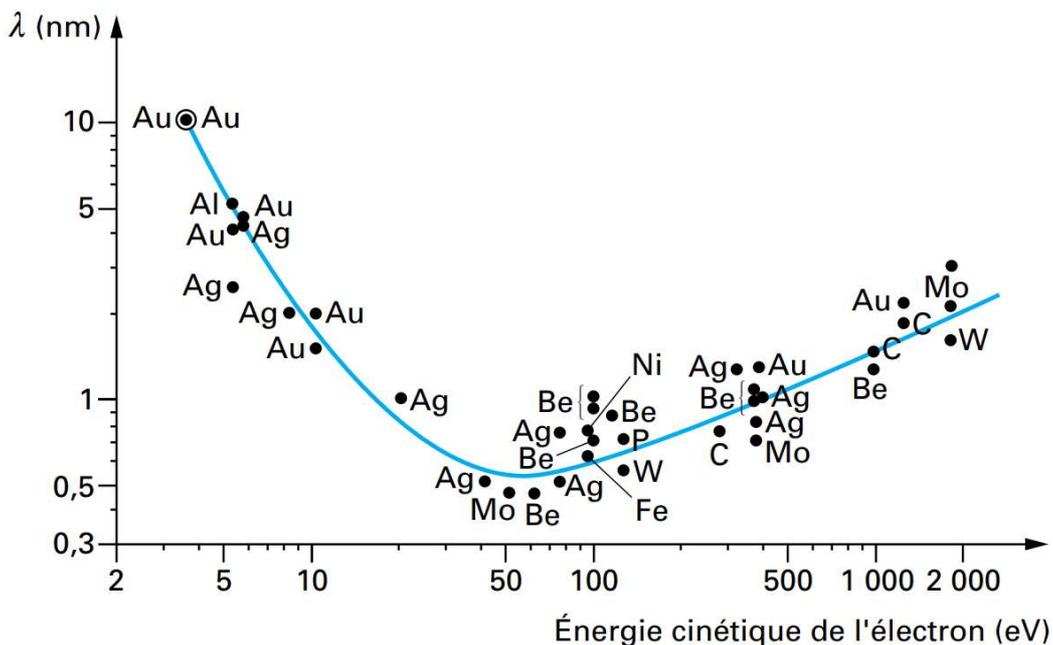


Figure I-13 Libre parcours moyen λ des électrons en fonction de leur énergie cinétique pour différents solides (image tirée de [96]).

I.4.1.5 Forme des pics associés aux niveaux de cœurs

La forme des pics de photoémission des éléments va dépendre de l'élément notamment du temps de vie du trou profond et des propriétés électroniques de ces solides. Pour la plupart des solides, les pics sont symétriques avec une forme décrite par une fonction de Voigt. Une fonction de Voigt est une fonction définie comme un produit de convolution entre une Lorentzienne et une Gaussienne. Le caractère Lorentzien est intrinsèque au niveau de cœur de l'atome considéré dont la largeur est directement corrélée au temps de vie du trou profond alors que le caractère Gaussien est plutôt associé aux élargissements instrumentaux.

Dans le cas des métaux, les électrons de conduction vont induire des effets d'écrantage dans l'état final, ce qui va avoir pour effet de déformer le pic et de conduire à une asymétrie. Les électrons de conduction vont en effet écranter le champ électrique induit

par la présence du trou. Dans ce cas les pics de photoémission des niveaux de cœur ne sont plus décrit par un profil de type Voigt mais par la fonction dite de Doniach-Šunjić [97] s'écrivant comme suit :

$$I = \frac{\Gamma(1 - \alpha)}{((E - E_0)^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + \frac{1 - \alpha}{\tan\left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)}\right). \quad (38)$$

Avec Γ la fonction gamma, E_0 l'énergie du niveau de cœur, γ la largeur de la fonction liée au temps de vie du trou profond et α le paramètre d'asymétrie. Comme énoncé précédemment, l'asymétrie est induite par l'écrantage du trou par les électrons de conduction. Ainsi, plus la densité de charges au niveau de Fermi sera élevée plus l'asymétrie sera élevée. Le paramètre d'asymétrie permet de décrire qualitativement la densité de charge au niveau de Fermi.

I.4.1.6 Appareillage

Source de rayons X :

Les sources de photons X de l'IPR sont des sources conventionnelles utilisées en spectroscopie de photoélectron. Il s'agit d'un tube à rayon X dont le principe est le suivant : un filament chauffé par effet Joule, jouant le rôle de cathode, émet des électrons. Ces derniers sont accélérés par le potentiel de l'anode à une énergie suffisamment élevée pour exciter des niveaux de cœur (généralement 1s). L'atome excité va alors en se désexcitant émettre des rayons X. Généralement les sources de rayonnement X commerciales sont réalisées à partir d'anode en Mg et Al dont les raies d'émission sont respectivement à 1253,6 et 1486,6 eV. Ces métaux présentent en effet une bonne stabilité face à un bombardement électronique, une bonne dissipation thermique et sont faciles à usiner. Bien évidemment, en plus de ces contraintes techniques, il est nécessaire que le métal utilisé possède des propriétés d'émission particulières. Ces deux métaux possèdent une raie principale dont l'intensité est particulièrement importante. De plus, pour obtenir une bonne résolution énergétique des spectres de photoémission il faut que la largeur de la raie d'émission soit la plus faible possible. De nouveaux le Mg et l'Al se démarquent avec respectivement des largeurs à mi-hauteur de la raie principale de 0,7 et 0,85 eV, respectivement.

Analyseur de photoémission :

Il existe différentes géométries d'analyseur de photoémission : cylindrique, torique et hémisphérique. Les analyseurs hémisphériques sont de nos jours les plus utilisés du fait de la très haute résolution énergétique qu'ils offrent par rapport aux autres technologies. Le principe de ce type d'analyseur est donné en Figure I-14. Les électrons émis par l'échantillon suite au processus de photoémission sont collectés par un système de lentilles électromagnétiques. L'application d'un potentiel retardateur V_a amène les électrons possédant une énergie cinétique E à une énergie E' dite énergie de passage. Les hémisphères concentriques de rayon de courbure R_1 et R_2 sont portés à un potentiel $+V$ et $-V$ induisant l'apparition d'une force centripète ce qui tend à accélérer les électrons selon une trajectoire

circulaire. Seuls les électrons possédant une énergie E' bien particulière vont pouvoir traverser les hémisphères et être collectés par le système de comptage. Cette énergie bien particulière est appelée énergie de passage E_p et est fixée par l'expérimentateur. Les électrons dont l'énergie cinétique est supérieure (inférieure) à E_p seront collectés par l'hémisphère externe (interne). La dispersion énergétique des électrons collectés par l'analyseur suit l'égalité suivante :

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \frac{W_1 + W_2}{2R_0} + \delta\alpha^2. \quad (39)$$

Où W_1 , W_2 , R_0 et $\delta\alpha$ représentent respectivement les dimensions des fentes d'entrées, le rayon de courbure moyen de l'analyseur et l'angle maximum de divergence des électrons. L'équation (39) montre qu'en réduisant l'énergie de passage la résolution en énergie du spectromètre est améliorée. Toutefois l'intensité du signal de photoémission dépend également de l'énergie de passage. L'intensité décroît lorsque l'énergie de passage diminue. Cette énergie de passage doit donc être choisie de telle sorte à avoir une bonne résolution énergétique et une intensité de signal satisfaisante. Dans le cadre de cette étude, cette énergie de passage a été fixée à 22 eV sur notre analyseur EA125 de chez Omicron. A l'extrémité de l'hémisphère se trouvent 5 channeltrons qui basés sur le principe d'émission secondaire, permettent une amplification du signal. La résolution en énergie du spectromètre installé sur notre banc expérimental est typiquement de 0,9 eV.

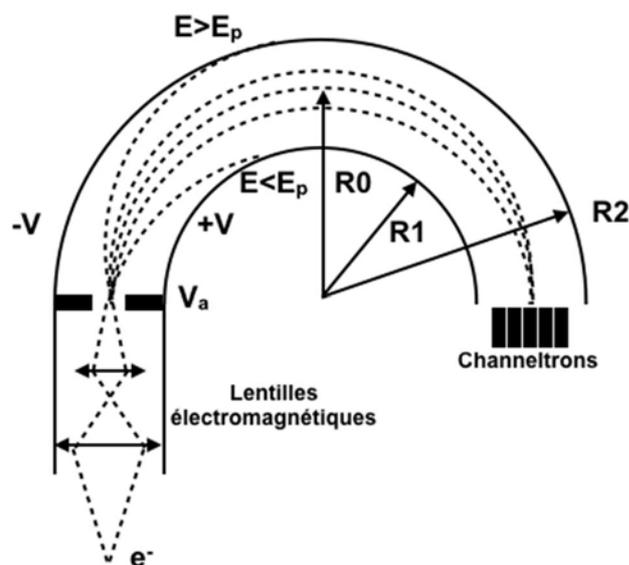


Figure I-14 Représentation schématique du principe d'un analyseur de photoémission possédant une symétrie hémisphérique.

I.4.2 La spectroscopie Raman

Nous allons dans cette section présenter brièvement le phénomène de diffusion Raman, puis nous nous attacherons à donner l'origine des pics Raman du graphène. Nous verrons que l'analyse de ces derniers (position, intensité, forme) apporte des informations précieuses sur les propriétés physiques du graphène.

I.4.2.1 Principe général

La diffusion de la lumière par la matière peut être élastique (diffusion Rayleigh) où le photon diffusé possède la même énergie que le photon incident ou inélastique pour lequel le photon diffusé possède une énergie différente du photon incident. Les processus de diffusion inélastiques font intervenir des phénomènes de création ou d'annihilation d'une ou plusieurs quasi-particules au sein du matériau diffuseur. Lorsque la diffusion inélastique fait intervenir des phonons acoustiques, on parle de diffusion Brillouin, quand ce sont des phonons optiques, on parle de diffusion Raman. La conservation de l'énergie et de l'impulsion imposent les relations suivantes :

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega. \quad (40)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{K}. \quad (41)$$

Où ω_i représente la pulsation du photon incident, ω_d la pulsation du photon diffusé, Ω la pulsation du phonon, \vec{k}_i le vecteur d'onde du photon incident, \vec{k}_d le vecteur d'onde du photon diffusé et \vec{K} le vecteur d'onde du phonon. Le signe $+(-)$ correspond à l'émission (l'absorption) d'un phonon, on parle alors de diffusion Stokes (anti-Stokes). Une représentation schématique des processus de diffusion de la lumière par la matière est donnée en Figure I-15.

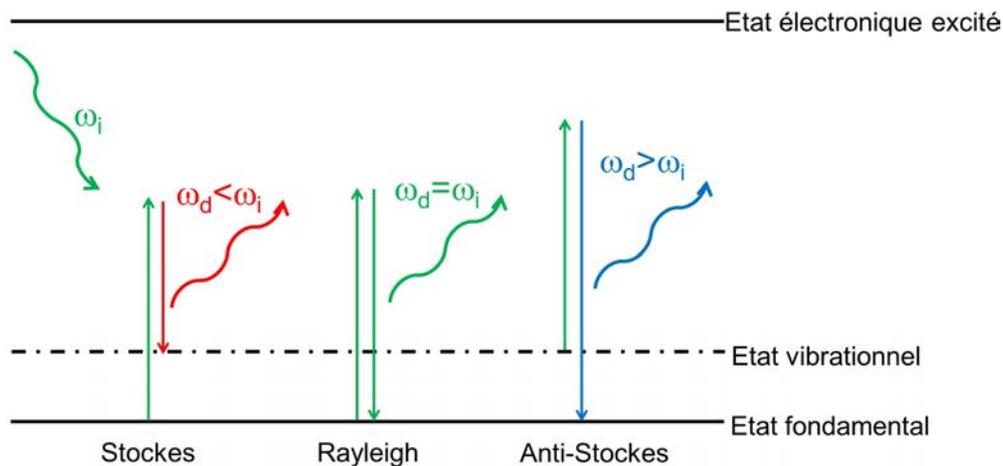


Figure I-15 Représentation schématique des différents phénomènes de diffusion de la lumière par un milieu matériel. La diffusion Stokes et Anti-Stokes correspondent aux processus utilisés en spectroscopie Raman. La grandeur $\omega_i(\omega_d)$ représente la pulsation du photon incident (diffusé).

I.4.2.2 Cas du graphène

Il existe une littérature abondante concernant l'étude du graphène par spectroscopie Raman. Cette méthode de caractérisation permet en effet d'obtenir bon nombre d'informations sur ce solide. Nous allons dans un premier temps décrire les pics caractéristiques qui constituent le spectre Raman du graphène, comme celui présenté sur la Figure I-16. Pour faciliter la description nous donnons également la dispersion des phonons du graphène, réalisée par Morh *et al.* [76], en Figure I-17. Une représentation schématique des processus Raman associés aux pics décrits ci-après se trouve en Figure I-18.

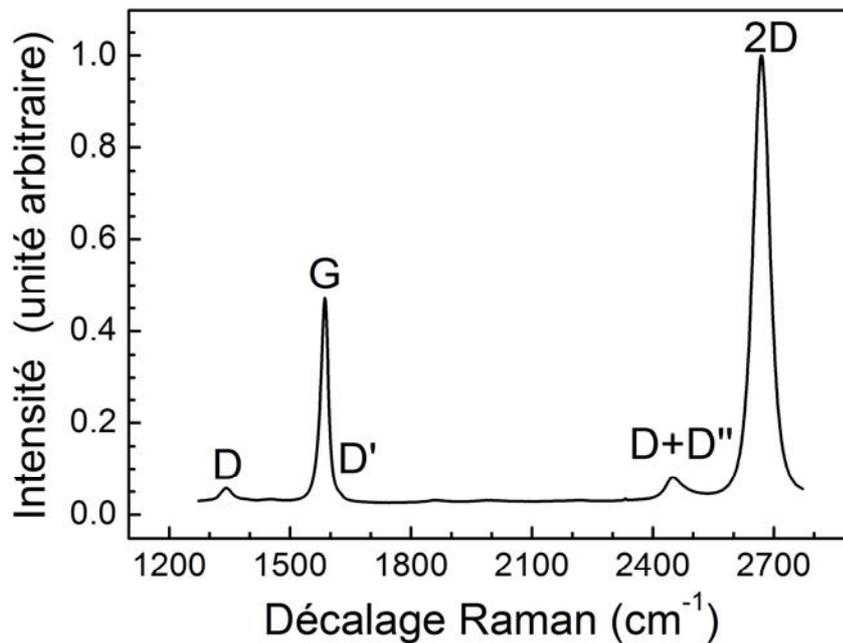


Figure I-16 Spectre Raman d'un feuillet de graphène CVD transféré sur un substrat de silicium possédant un oxyde de surface de 300 nm avec un laser émettant à 532 nm. Mesure réalisée à température ambiante.

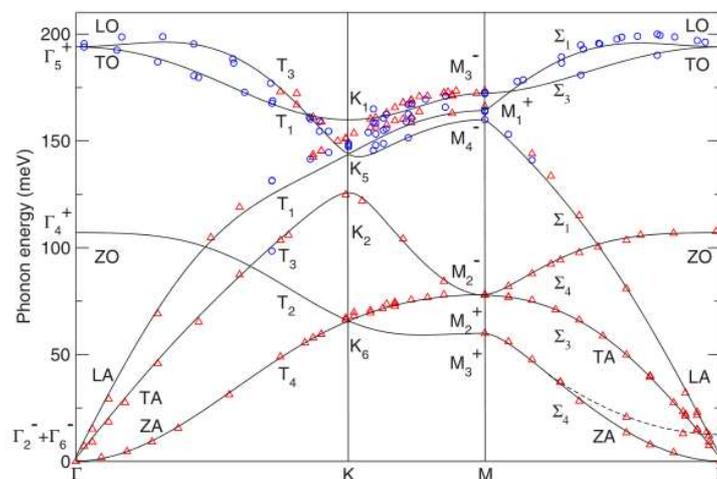


Figure I-17 Dispersion de phonon du graphène (Figure tirée de [76])

- **Bande G :** la bande G est associée à un processus à un seul phonon. Pour satisfaire aux règles de conservation énoncées dans les équations (40) et (41) seuls les phonons optiques en centre de zone de Brillouin peuvent en être à l'origine. La dispersion de phonon montre que deux branches phononiques associées à des phonons optiques existent en centre de zone. La première pour un nombre d'onde aux alentours de 850 cm^{-1} (100 meV) qui s'avère inactive en Raman et ne sera donc pas à l'origine du pic observé. La seconde branche à 1580 cm^{-1} (190 meV) est, quant à elle, active en Raman et se trouve donc à l'origine de la bande G. Dans l'espace réel ce mode correspond à des mouvements atomiques des sous-réseaux A et B en opposition de phase.
- **Bande 2D :** la bande 2D provient de processus à deux phonons d'impulsions opposées pour satisfaire la conservation de la quantité de mouvement. A priori n'importe quel phonon peut induire ce type de diffusion. Cependant, dans les faits, seuls les phonons proches du point K de la bande notée TO sur la Figure I-17. participent à l'apparition de la bande 2D. Cela s'explique par le fort couplage électron-phonon existant dans cette région de la zone de Brillouin. La bande 2D se décompose en 4 étapes :
 - 1. L'absorption d'un photon par le graphène induit la création d'une paire électron-trou dans la vallée K (K'). Ce processus est résonnant.
 - 2. Un phonon induit une diffusion inélastique de l'électron vers un état de la bande K' (K). Ce processus est aussi résonnant.
 - 3. A ce stade deux mécanismes sont alors possibles :
 - L'électron subit une seconde diffusion inélastique vers un état virtuel de la vallée K(K') par un phonon de même énergie et d'impulsion opposée à celui de l'étape 2
 - Un phonon de même énergie et de même impulsion que celui de l'étape 2 conduit à une diffusion du trou vers un état de la vallée K' (K). Ce processus est résonnant.
 - 4. L'électron et le trou se recombinent induisant l'émission d'un photon. La conservation de l'énergie conduit à l'égalité suivante :

$$\omega_d = \omega_i - 2\omega_{phonon}. \quad (42)$$

Où ω_d , ω_i et ω_{phonon} correspondent respectivement à la pulsation du photon diffusé, la pulsation du photon incident et la pulsation des phonons mis en jeu dans ce processus de diffusion.

- **Bande D et D' :** La présence de défauts dans le graphène rend possible l'apparition de processus de diffusion résonnant à un seul phonon. La présence de défauts permet, en effet, d'induire une diffusion élastique de l'électron, remplaçant de ce fait la diffusion inélastique par le second phonon. La bande D' est associée à un processus intra-vallée alors que la bande D est associée à un processus inter-vallée.

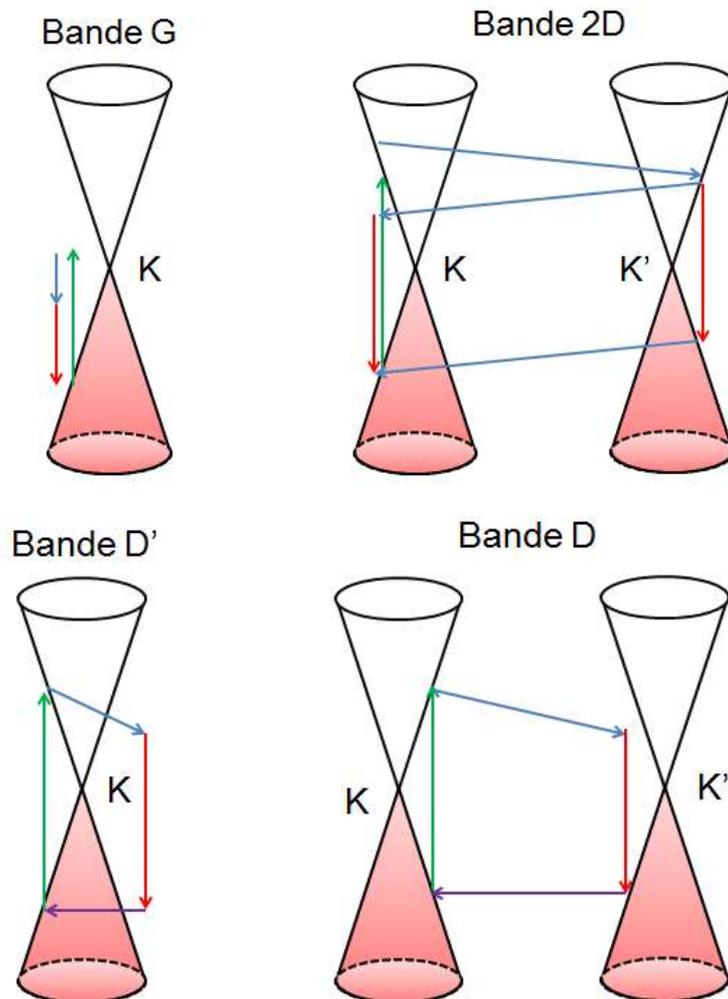


Figure I-18 Processus Raman associés aux pics principaux observés lors d'une expérience de spectroscopie Raman sur un film de graphène. Les flèches vertes correspondent aux transitions interbandes associées à l'absorption du photon incident, les flèches rouges aux transitions interbandes associées à l'émission d'un photon, les flèches bleues aux transitions associées à l'émission d'un phonon et les violettes aux diffusions électroniques induites par les défauts.

La spectroscopie Raman est une méthode très largement utilisée dans l'étude des propriétés physiques du graphène et plus généralement dans l'ensemble des matériaux 2D. Nous allons ici, dans le cas du graphène, rappeler les différents phénomènes qui peuvent modifier le spectre Raman et ainsi permettre d'obtenir bon nombre d'informations sur les propriétés du feuillet étudié.

- **Le nombre de couches :** Le nombre de couches n'induit que très peu de modification dans le cas de la bande G. Ce n'est pas le cas de la bande 2D dont la forme va largement dépendre du nombre de couches [98–100]. La forme générale de la bande 2D permet ainsi de déterminer le nombre de plans de carbone constituant le feuillet de graphène. Cette approche n'est toutefois réalisable que pour un nombre de plans assez faible (typiquement jusque 3

plans). Pour des épaisseurs importantes, il est nécessaire d'étudier les modes de respiration du film de graphène pour discriminer le nombre de couches.

- **Le dopage** : Le dopage dans le graphène induit un déplacement des bandes G et 2D. L'origine de ce phénomène est le couplage électron-phonon. Le déplacement énergétique de la bande G a été étudié théoriquement par M. Lazzeri et F. Mauri [101]. Les auteurs ont montré que le déplacement de la bande G est la somme de deux contributions. La première, statique adiabatique, s'exprimant comme suit :

$$\frac{\Delta\omega_s}{2\pi c} = -2,13 n - 0,0360n^2 - 0,00329n^3 - 0,226|n|^{\frac{3}{2}}. \quad (43)$$

Où n représente la densité de porteurs dans le graphène. Cette égalité a été obtenue par réalisation d'une régression polynomiale sur des résultats DFT. La seconde contribution, dynamique non adiabatique, s'exprime quant à elle à $T=0K$ comme suit :

$$\hbar\Delta\omega_d = \alpha'|E_F| + \frac{\alpha'\hbar\omega_G^0}{4} \ln \left(\frac{\left| |E_F| - \frac{\hbar\omega_G^0}{2} \right|}{\left| |E_F| + \frac{\hbar\omega_G^0}{2} \right|} \right). \quad (44)$$

Où E_F donne l'écart en énergie entre le niveau de Fermi et le point de Dirac, α' une constante égale $4,43 \times 10^{-3}$ [101] et ω_G^0 la pulsation à dopage nul. L'égalité (44) n'est valable qu'à $T=0K$. L'évolution de la contribution dynamique de la position de la bande G en fonction de la température dépasse le cadre de cette étude et ne sera donc pas détaillée. La Figure I-19, tirée de [101], présente l'évolution de la bande G en fonction de la densité de charges dans le graphène pour différentes valeurs de température. On constate que, pour un décalage de la bande G donné, il est possible d'obtenir avec une précision acceptable la densité de charges dans le graphène et d'en déduire la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. On peut également noter l'apparition de points particuliers pour $2E_F = \pm \hbar\omega_G^0$. Cette divergence logarithmique (à $T=4K$) est connue sous le nom d'anomalie de Kohn [102]. Elle tend à disparaître avec l'augmentation de la température. L'évolution de la bande 2D du graphène est plus complexe. En effet, comme cela a été décrit précédemment, le processus à l'origine de cette bande fait intervenir deux phonons d'impulsions non nulles.

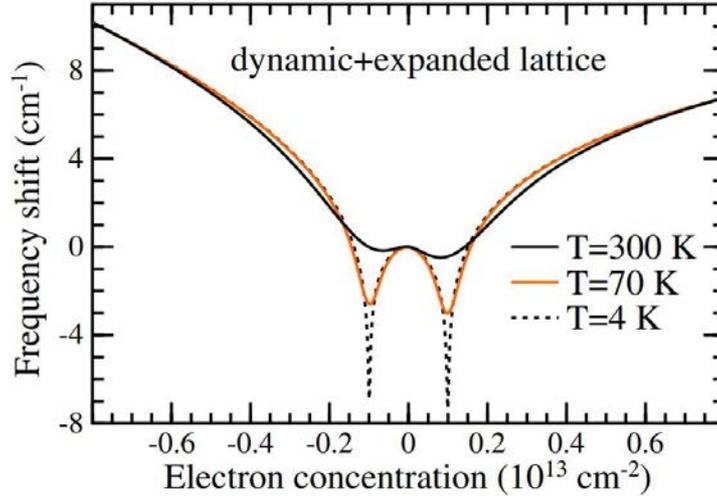


Figure I-19 Variation de la position de la bande G en fonction de la densité de charges pour différentes valeurs de température. Figure tirée de [101].

Le dopage va également avoir un effet sur la largeur des bandes Raman. La largeur de la bande G peut s'exprimer comme la somme de deux contributions :

$$\Gamma_G = \Gamma_0 + \Gamma_{e-ph}. \quad (45)$$

Avec Γ_{e-ph} le taux de transition du phonon en paires électron-trou dépendant du dopage et Γ_0 l'élargissement induit par l'ensemble des autres sources (réponse de l'instrument, effet anharmonique). La contribution Γ_{e-ph} dépend du dopage et s'exprime comme suit [101] :

$$\Gamma_{e-ph} = \frac{\Gamma_{e-ph}^0}{\tanh\left(\frac{\hbar\omega_G^0}{4k_B T}\right)} \left[f\left(-\frac{\hbar\omega_G^0}{2} - E_F\right) - f\left(\frac{\hbar\omega_G^0}{2} - E_F\right) \right]. \quad (46)$$

Où Γ_{e-ph}^0 est le taux de transition phonon paires électron-trou à température nulle et f la distribution de Fermi-Dirac. Un troisième effet du dopage concerne les intensités relatives des bandes G et 2D. Une étude réalisée par Fröhlicher *et al.* [103] a mis en évidence cet effet. Par application d'une tension de grille, les auteurs contrôlent précisément la densité de charges dans le graphène. Les modifications des intensités relatives sont plutôt drastiques puisqu'entre un graphène intrinsèque et un graphène dont le niveau de Fermi est 300 meV sous le point de Dirac ce rapport passe de 3 à 1,8.

- **La contrainte mécanique :** La contrainte mécanique induit également des modifications dans la position de la bande G et 2D. Se pose dès lors la question de l'origine des mouvements de bande. Une méthode vectorielle proposée par Lee *et al.* [104] permet de déterminer l'origine de ces mouvements. Cette méthode étant utilisée plus loin dans ce manuscrit, elle sera développée plus en détails à ce moment-là.
- **Le substrat :** Hormis l'éventuel dopage ou la contrainte mécanique que le substrat peut induire, ce dernier va modifier les intensités relatives. Cet effet est notamment présent lorsque le graphène est déposé sur le silicium. L'épaisseur

d'oxyde en surface va grandement modifier l'intensité des bandes. Ce phénomène s'explique par des effets d'interférence et peut être modélisé par un modèle de réflexions multiples au sein d'un système multi-couche [105].

- **Les défauts :** comme cela a été discuté précédemment, les bandes D et D' sont associées à la présence de défauts dans le graphène. L'étude de ces pics permet ainsi de qualifier la qualité du graphène [106]. L'étude de ces pics permet notamment de remonter à l'origine des défauts ainsi qu'à la distance moyenne les séparant [107].
- **La température :** la température peut également avoir un effet sur la position des pics dans le spectre Raman du graphène. Cependant, les décalages de pics induits par les variations de température sont toutefois très faibles. En effet, la position de la bande G suit une évolution linéaire avec une pente de $-0,016 \text{ cm}^{-1}\text{C}^{-1}$ [108,109]. Pour la bande 2D, cette dépendance est linéaire avec une pente de $-0,026 \text{ cm}^{-1}\text{C}^{-1}$ [109].

I.4.2.3 Dispositif expérimental

Les mesures Raman réalisées dans le cadre de cette étude ont été obtenues à partir du spectromètre Raman de la plateforme SIR de l'UMS ScanMat de l'Université de Rennes 1. Le spectromètre utilisé ici est un LabRAM HR 800 produit par la société Horiba Scientific. Ce dispositif est équipé de trois lasers (532 nm, 633 nm et 785 nm). La résolution spectrale du spectromètre est de 5 cm^{-1} . Ce spectromètre couplé à un microscope confocal et une table motorisée permet de réaliser des cartographies Raman avec une résolution spatiale de l'ordre du μm .

Chapitre II : Réalisation et caractérisations physico-chimiques des empilements

Mon projet de thèse s'est articulé principalement autour de l'intégration du graphène sur diverses surfaces à base de silicium (oxydes, silicium hydrogéné) pour réaliser des études par photoémission, mesures de transport, microscopie à force atomique ou encore par spectroscopie Raman. Pour mener à bien ce projet, nous avons choisi d'utiliser une méthode de transfert à partir de mono-feuillets de graphène commerciaux réalisés par CVD. Cela nous a permis de travailler sur des surfaces relativement étendues (typiquement $10 \times 10 \text{ mm}^2$). Nous allons, dans ce chapitre, décrire les différentes étapes qui nous ont permis de réaliser ces empilements à base le graphène. Par la suite nous présenterons les propriétés physico-chimiques de nos empilements déterminées par microscopie à force atomique, XPS et Raman.

II.1 Réalisation des empilements

II.1.1 Interface graphène/silicium

Le procédé de transfert du graphène sur le silicium est représenté sur la Figure II-1. Nous allons maintenant détailler les différentes étapes du procédé de transfert.

- 1) Nous partons d'un feuillet de graphène synthétisé par CVD sur une feuille de cuivre produit par l'entreprise Graphenea.
- 2) Le graphène est tout d'abord recouvert par *spin-coating* d'un film de PMMA (*PolyMethylMethacrylate*) d'environ 200 nm d'épaisseur.
- 3) Le cuivre est ensuite gravé par une solution de FeCl_3 à 9%.
- 4) Des bains successifs d'eau désionisée et de HCl à 12% permettent de réduire les pollutions induites par le bain de FeCl_3 .
- 5) L'empilement PMMA/graphène est ensuite transféré sur la surface du silicium
- 6) L'ensemble est ensuite déposé sur une plaque chauffante afin de retirer l'eau présente entre le graphène et le silicium.
- 7) Des bains d'acétone et d'isopropanol (IPA) pendant 1 h à température ambiante permettent d'éliminer la PMMA.
- 8) Un recuit de 3 h à 300°C sous UHV est réalisé pour éliminer un maximum de résidus de PMMA. La température de recuit a été calibrée au pyromètre.

- 9) Sortie de l'échantillon à l'air et attaque à l'acide fluorhydrique HF (2%) pour désoxyder le silicium accompagnée d'un rinçage à l'eau pour passiver la surface avec des atomes d'hydrogène.
- 10) L'empilement graphène/silicium est ensuite rapidement (<10 minutes) introduit sous UHV afin de réaliser les mesures par photoémission ainsi que les dépôts métalliques.

Avant l'étape de transfert, le substrat de silicium est dégraissé par des bains d'acétone et d'isopropanol (IPA) dans un bac à ultra-sons pendant 15 minutes à température ambiante suivi par une exposition à un environnement O₃/UV pendant 30 minutes pour retirer les pollutions carbonées et oxyder la surface. L'étape de transfert à proprement parler s'avère être plus facile avec une surface fortement hydrophile puisque lors du transfert un filet d'eau se trouve à l'interface entre le graphène et le silicium. Nous avons observé que, sur une surface hydrophobe, des gouttelettes d'eau peuvent se retrouver piégées entre le graphène et la surface et déchirer le graphène lors du séchage. Nous observons également une meilleure rugosité du graphène sur ce type de surface.

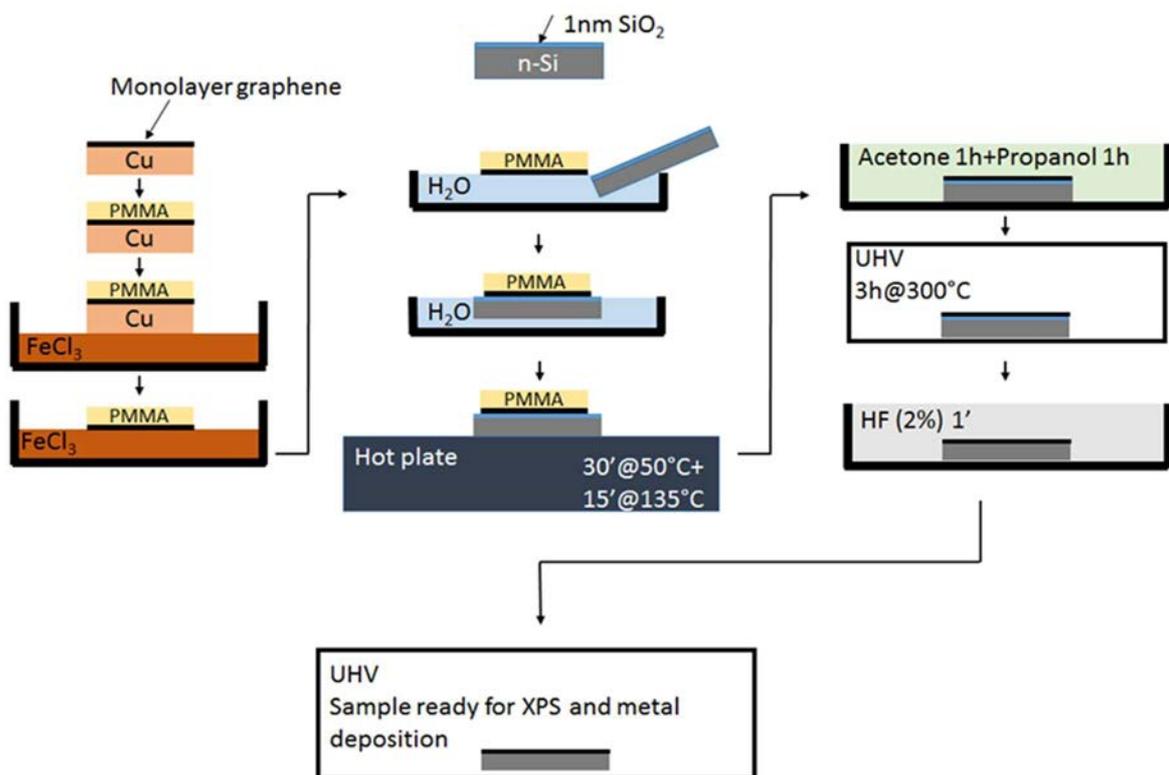


Figure II-1 Représentation schématique du procédé de transfert d'un feuillet de graphène CVD déposé sur cuivre sur un substrat de silicium.

II.1.2 Dépôts métalliques

L'achèvement de nos hétérostructures se fait par un dépôt métallique sur la surface du graphène. Ces dépôts sont réalisés dans un bâti sous UHV par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur. Cette méthode consiste à apporter et condenser des espèces

chimiques se trouvant en phase vapeur à la surface du substrat. L'obtention d'une phase gazeuse des métaux (Au et Fe) est réalisée à partir d'une cellule à effusion qui d'une source solide placée dans un creuset chauffé par un filament permet d'évaporer le solide et réaliser le dépôt. L'intérêt de se placer sous UHV réside dans la possibilité de réaliser des dépôts de très haute qualité, même pour des espèces réactives comme le fer. Cela limite également les contaminations de la surface du substrat. Cette méthode nous permet également de réaliser des films ultra-fins du fait de vitesse de dépôt de l'ordre de 5 Å/min. Ces vitesses de dépôts sont déterminées grâce à une micro-balance à quartz. Les dépôts métalliques réalisés dans le cadre de cette étude ont été réalisés à température ambiante.

II.2 Analyse par microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est une méthode particulièrement efficace pour étudier la morphologie des surfaces solides. L'ensemble des images présentées ici ont été réalisées en mode dit *tapping* ou contact intermittent. Dans ce mode, la pointe oscille à sa fréquence de résonance avec une amplitude d'oscillation élevée et vient effleurer la surface de l'échantillon. Ce mode est très largement utilisé dans l'analyse topographique de surfaces solides. L'avantage de ce mode d'analyse provient du fait que la force appliquée sur la surface de l'échantillon peut être largement réduite comparée au mode contact. Cela permet notamment d'éviter toute déformation de l'échantillon sous l'action de la pointe et évite également l'usure prématurée de cette dernière. De plus, le temps de contact est très faible, sous cette condition, les forces d'adhésion ne peuvent se mettre en place conduisant à une réduction des dimensions du contact. Cela offre par conséquent une excellente résolution latérale à ce mode d'analyse. Pour plus de détails concernant la microscopie à force atomique le lecteur pourra se référer aux références [110] et [111]. Durant cette étude, nous avons utilisé un microscope Veeco Innova avec des pointes en silicium. La réalisation des images et les traitements post-acquisition ont été réalisés avec le programme WSXM [112].

II.2.1 Silicium

La Figure II-2(a) présente une image AFM d'une surface de Si(001) après dégraissage à l'acétone et à l'IPA dans un bain d'ultra-sons pendant 15 minutes à température ambiante et ayant subi un traitement O₃/UV pendant 30 minutes. Cette surface correspond à celle sur laquelle le feuillet de graphène est transféré. L'image AFM montre que la surface est plutôt plane, en effet, la hauteur est comprise entre 0 et 1,08 nm pour des images de 1×1μm². Cette faible rugosité de la surface de silicium est corroborée par la moyenne quadratique de hauteurs (RMS) de 0,085 nm. Ce type de surface de très faible rugosité est caractéristique d'un substrat de silicium présentant en surface une couche oxydée [113]. Sachant que le HF ne grave pas le Si, si nous considérons que l'épaisseur d'oxyde est homogène en surface alors la surface de Si après désoxydation possèdera une rugosité voisine de celle mesurée sur une surface de SiO₂.

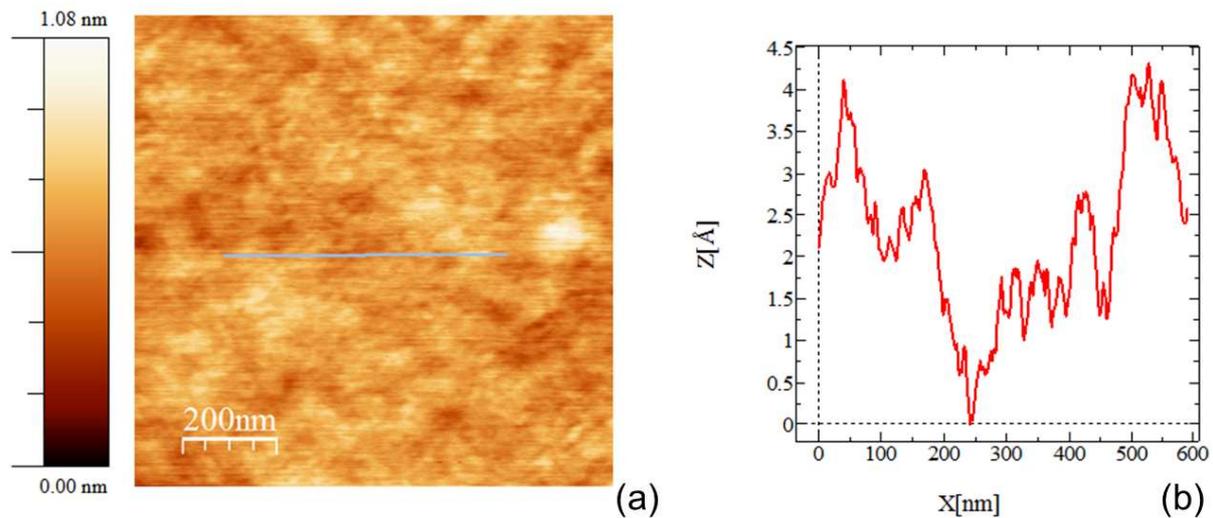


Figure II-2 Image ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) AFM d'une surface de Si(001) (avec un oxyde natif) après dégraissage dans des bains d'acétone et d'IPA sous ultra-sons pendant 15 minutes à température ambiante et traitement à l' O_3 /UV pendant 30 minutes (a) et profil en hauteur le long de la droite grise représentée sur (a) (b).

II.2.2 Graphène/silicium

II.2.2.1 Surface de graphène

Nous représentons sur la Figure II-3 (a) une image AFM de la surface d'un feuillet de graphène transféré sur un substrat de Si(001) après retrait de la PMMA par bains successifs d'Acétone (1h) et d'IPA (1h). Qualitativement, nous obtenons une surface relativement plane mais au sein de laquelle il apparaît des lignes claires signe d'une hauteur élevée. Ces lignes claires sont caractéristiques de la formation de plis dans le graphène. Ces plis sont, comme le montre le profil Figure II-3(b), d'une amplitude de l'ordre du nanomètre. Cette image est représentative d'une surface de graphène CVD transféré sur un substrat de silicium. Il apparaît également sur l'image AFM des points d'une très grande amplitude (quelques dizaines de nanomètres). Comme nous le verrons plus tard par photoémission, ils subsistent après nettoyage des résidus de PMMA en surface, ainsi ces points possédant une hauteur élevée sont attribués à des résidus de PMMA. A partir de cette image, nous avons tiré une rugosité RMS de 0,6 nm. Cette dernière descend à 0,2 nm lorsque les régions présentant des plis et les résidus de PMMA ne sont pas prises en compte. Nous voyons que la rugosité RMS de la surface de graphène est nettement plus grande que celle d'une surface de silicium nue. Ainsi, cette rugosité n'est pas induite par le celle du Si sous-jacent mais est propre au feuillet lui-même. La topographie observée sur nos feuillets de graphène après transfert est similaire à ce qu'obtiennent d'autres équipes utilisant le même procédé de transfert sur un substrat de silicium [114,115].

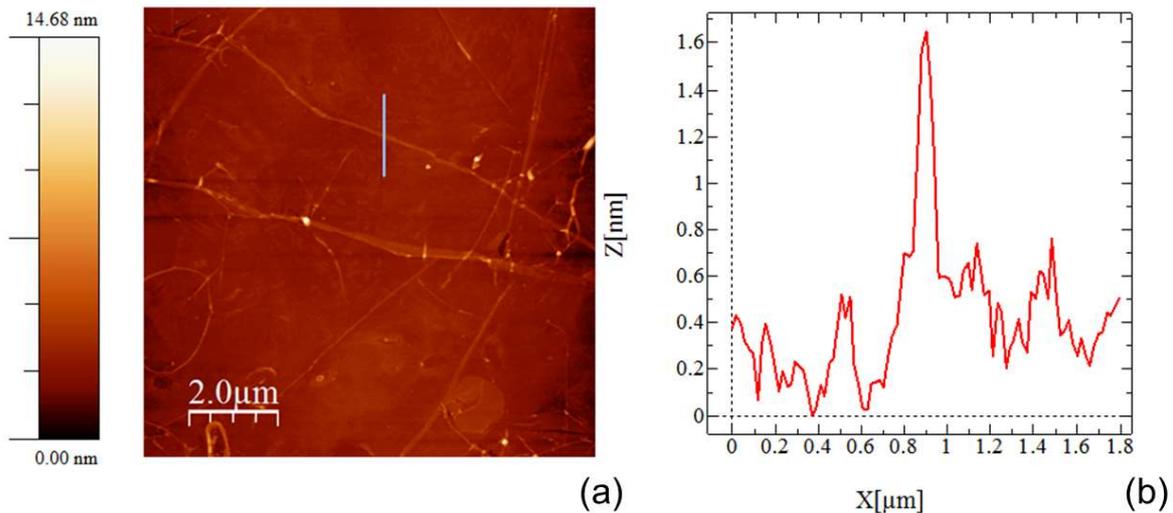


Figure II-3 Image ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) AFM d'un film de graphène transféré sur Si(001) après retrait de la PMMA (a) par des bains successifs d'acétone (1h) et d'IPA (1h) à température ambiante et profil de hauteurs suivant la ligne bleue représentée sur l'image (b).

II.2.2.2 Distance graphène/silicium

La cohésion de la matière au sein des hétérostructures graphène/Si est assurée par des interactions faibles de type van der Waals. La distance séparant ces deux solides doit donc être plus grande que celle observée pour les métaux en contact intime. La Figure II-4(a) représente une image AFM proche d'un bord de feuillet de graphène après l'étape de retrait de la PMMA (Acétone + IPA), il y a encore un oxyde à la surface du substrat. Il apparaît sur cette figure deux régions distinctes, de hauteurs différentes dont la séparation est matérialisée par la ligne rouge discontinue. La région de hauteur élevée (jaune) correspond à celle couverte de graphène, l'autre (marron) à celle non couverte. La réalisation d'un profil, représenté sur la Figure II-4(b), révèle une différence de hauteur de l'ordre du nanomètre entre le graphène et la surface de silicium. On pourra noter que nos résultats AFM sont en accord avec des mesures réalisées par Zhu *et al.* [116] par microscopie électronique en transmission où une valeur de 1 nm est aussi obtenue. Le même type de distance est obtenu pour du graphène exfolié [100]. Ces distances déterminées expérimentalement sont toutefois nettement plus grandes que celles prévues par la DFT qui sont plus proches de 3 Å [117,118]. Cette différence entre expérience et théorie peut être éventuellement attribuée à la mauvaise description des interactions de van der Waals dans l'approche DFT. La différence entre théorie et expérience reste toutefois élevée. Pour expliquer le désaccord entre expérience et théorie, nous avançons l'hypothèse selon laquelle cette distance élevée est causée par la nature froissée du feuillet de graphène. Pour se faire une image de la situation nous pourrions voir le graphène comme une feuille de papier légèrement froissée posée sur une surface plane.

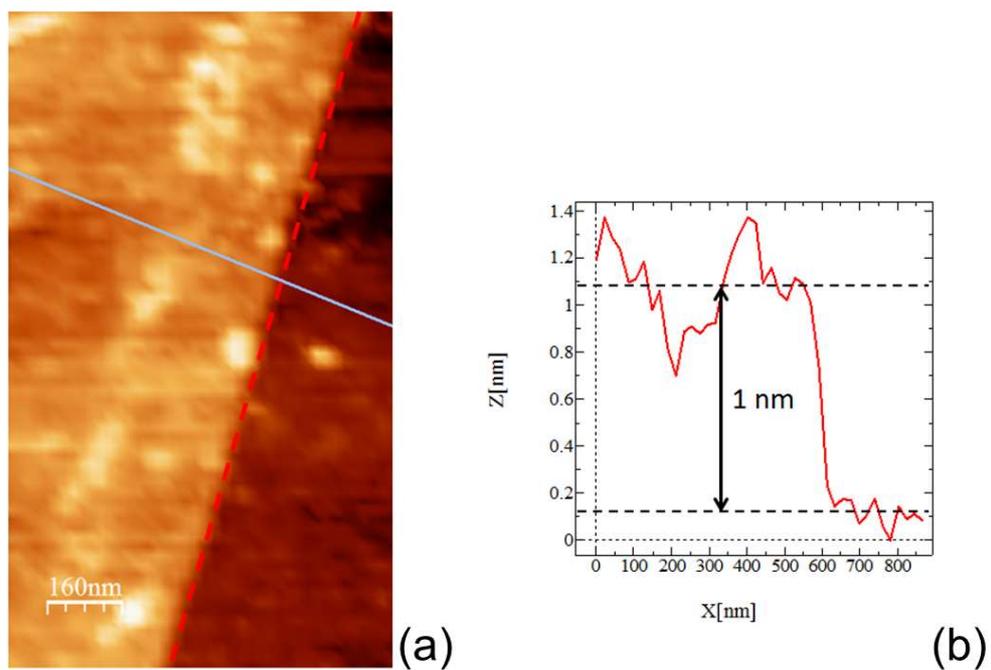


Figure II-4 Image AFM proche du bord d'un feuillet de graphène transféré sur silicium (a) et profil le long de la ligne grise représentée sur la figure de gauche (b). La ligne rouge discontinue sur l'image AFM (a) sépare la zone couverte ou non de graphène. Sur (b) les traits discontinus horizontaux matérialisent la hauteur moyenne du graphène et de la surface du substrat.

II.3 Spectroscopie Raman

Comme nous l'avons vu précédemment, la spectroscopie Raman est une méthode particulièrement efficace pour étudier les propriétés physique du graphène, telles que le dopage et la contrainte mécanique. Rappelons que pour dissocier les modifications du spectre Raman induites par le dopage de celles induites par la contrainte mécanique on peut utiliser la méthode vectorielle proposée par Lee *et al.* [104]. Nous allons ici décrire cette méthode et discuter nos résultats.

II.3.1 Caractérisation du graphène transféré sur silicium

Nous présentons sur la Figure II-5 le spectre Raman, avec une déconvolution de la bande 2D, réalisé après l'étape de transfert et nettoyage de la PMMA (Acétone + IPA pendant 1h). Ce spectre correspond au spectre moyen d'une cartographie de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ réalisée avec un laser émettant à 532 nm sous un grossissement $\times 100$. La taille du spot dans ces conditions est estimée à $1 \mu\text{m}^2$. L'ajustement de la bande 2D a été réalisé par une fonction de Voigt. Nous observons sur ce spectre qu'une seule composante est présente. Il s'agit donc bien d'un graphène monocouche. A titre de comparaison, nous voyons que pour le spectre Raman d'un échantillon de HOPG il est nécessaire d'introduire deux composantes dans l'ajustement.

Concentrons-nous maintenant sur les bandes D et G du graphène. Le rapport des intensités entre la bande D et la bande G définie par I_D/I_G est égal à 0,13. De cette valeur il est possible de déduire la taille des cristallites à partir de l'égalité de Tuinstra et Koenig [119,120] :

$$L_a = \frac{560}{E_{laser}^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (47)$$

Avec L_a la taille des cristallites (en nm) et E_{laser} l'énergie du laser (en eV). Par application de l'égalité (47) à nos mesures, nous obtenons une valeur de $L_a \sim 150$ nm. Il est possible, à partir de la valeur de L_a , d'approximer la densité de défauts n_D ($\sim 1/L_a^2$) [121,122]. Nous obtenons une densité de défauts de $n_D \sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ comparable avec ce que l'on trouve dans la littérature [123] pour des feuillets de graphène CVD transférés. Ces défauts peuvent être associés à des trous, des groupes fonctionnels adsorbés sur le graphène, des impuretés dans le graphène ou encore du désordre structural. Afin de discriminer l'origine des défauts présents dans le feuillet de graphène, nous avons étudié le rapport d'intensité de la bande D et D'. Comme montré par la Figure I-16, la bande D' n'est pas résolue et se trouve dans le pied de pic de la bande G vers les décalages Raman élevés. Pour déterminer son intensité, nous déconvoluons la bande G en considérant 3 composantes possédant des profils Lorentziens. Dans ces 3 composantes, deux sont associées à la bande G (G_1 et G_2) [89] et la troisième associée à la bande D'. La Figure II-6 présente le spectre Raman, en échelle semi-logarithmique pour faciliter la visualisation, du graphène centré sur la bande G. Cette figure met en évidence le fait que l'intensité de la bande D' est nettement plus faible que celle de la bande D ($I_D/I_{D'} \sim 17$). D'après les travaux menés dans la littérature, un tel rapport d'intensité

montre que les défauts présents dans notre feuillet de graphène sont principalement associés à des atomes de C en hybridation sp^3 [107,124] et dont nous attribuons la présence à la formation de défauts durant la croissance du graphène sur le film de cuivre.

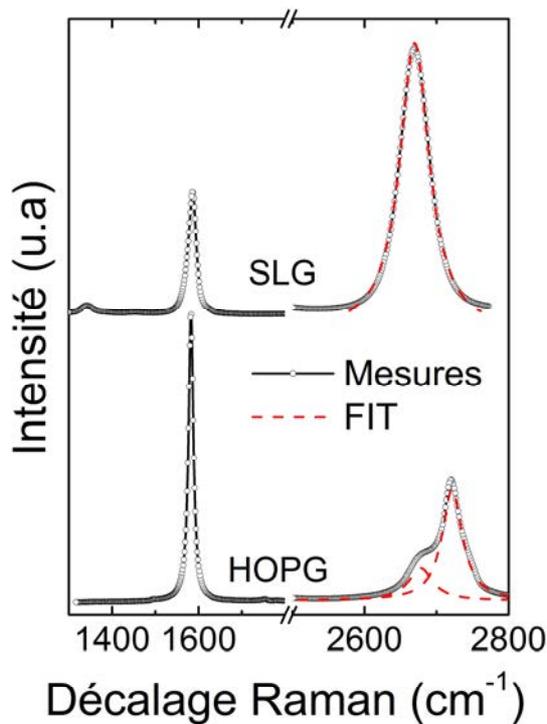


Figure II-5 Spectre Raman d'un feuillet de graphène CVD transféré sur un substrat de silicium oxydé en surface (300 nm) et d'une référence de HOPG. Mesures réalisées avec un laser de longueur d'onde 532 nm (de puissance égale à 0,1 mW) et à température ambiante.

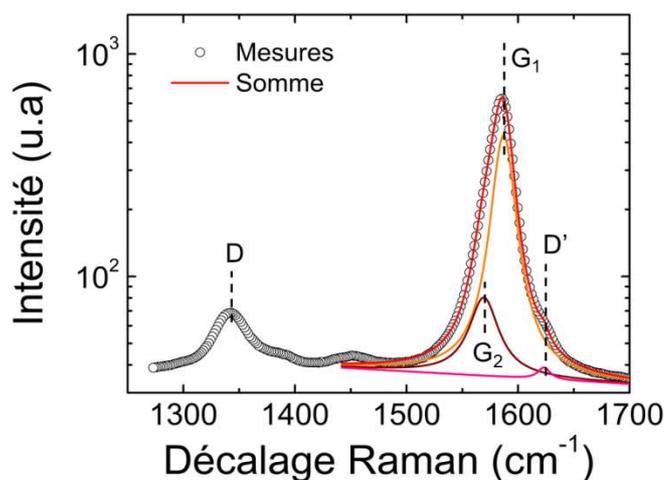


Figure II-6 Spectre Raman en échelle semi-logarithmique d'un feuillet de graphène transféré sur un substrat de $SiO_2(300\text{ nm})/Si$. Mesure réalisée sous une raie laser excitatrice à 532 nm (0,1 mW) et à température ambiante.

II.3.2 Méthode vectorielle de Lee

La méthode vectorielle proposée par Lee *et al.* [104] est une méthode permettant d'attribuer les origines des mouvements de bande Raman du graphène à des effets de contrainte ou de dopage. Nous allons brièvement présenter cette méthode dans cette partie. On se place dans le plan $(0, \Delta\omega_G, \Delta\omega_{2D})$ où $\Delta\omega_G$ et $\Delta\omega_{2D}$ représentent respectivement le déplacement de la bande G et de la bande 2D par rapport aux positions de ces pics pour du graphène non dopé et non contraint. Nous affectons à cette base un repère orthonormé $(0, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$. Considérons un point M de coordonnées $(\Delta\omega_G, \Delta\omega_{2D})$ avec pour vecteur position \vec{OM} . Les déplacements relatifs de la bande 2D par rapport à la bande G ne sont pas égaux pour le dopage et la contrainte.

$$\left. \frac{\partial \Delta\omega_{2D}}{\partial \Delta\omega_G} \right|_{dopage} \neq \left. \frac{\partial \Delta\omega_{2D}}{\partial \Delta\omega_G} \right|_{contrainte}. \quad (48)$$

Il est alors possible de définir une nouvelle base de vecteur $(0, \vec{u}_s, \vec{u}_d)$ définie dans la base $(0, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$ comme suit :

$$\vec{u}_s = s_x \vec{u}_x + s_y \vec{u}_y. \quad (49)$$

$$\vec{u}_d = d_x \vec{u}_x + d_y \vec{u}_y. \quad (50)$$

Où les composantes s_x, s_y, d_x et d_y sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} s_x &= \cos \left(\arctan \left(\left. \frac{\partial \Delta\omega_{2D}}{\partial \Delta\omega_G} \right|_{contrainte} \right) \right), \\ s_y &= \sin \left(\arctan \left(\left. \frac{\partial \Delta\omega_{2D}}{\partial \Delta\omega_G} \right|_{contrainte} \right) \right), \\ d_x &= \cos \left(\arctan \left(\left. \frac{\partial \Delta\omega_{2D}}{\partial \Delta\omega_G} \right|_{dopage} \right) \right), \\ d_y &= \sin \left(\arctan \left(\left. \frac{\partial \Delta\omega_{2D}}{\partial \Delta\omega_G} \right|_{dopage} \right) \right). \end{aligned} \quad (51)$$

Pour déterminer la contrainte ou le dopage il faut projeter le vecteur \vec{OM} dans la base $(0, \vec{u}_s, \vec{u}_d)$. Dans cette base, une composante non nulle suivant \vec{u}_s (\vec{u}_d) montrera la présence d'une contrainte (d'un dopage). Le vecteur \vec{OM} s'exprimant dans la base $(0, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$ comme suit :

$$\vec{OM} = \Delta\omega_G \vec{u}_x + \Delta\omega_{2D} \vec{u}_y. \quad (52)$$

Devient dans la base $(0, \vec{u}_s, \vec{u}_d)$:

$$\vec{OM} = \left(\frac{\Delta\omega_G s_y - \Delta\omega_{2D} s_x}{s_y d_x - s_x d_y} \right) \cdot \vec{u}_d + \left(\frac{\Delta\omega_G d_y - \Delta\omega_{2D} d_x}{s_x d_y - s_y d_x} \right) \cdot \vec{u}_s. \quad (53)$$

A partir des coordonnées de \vec{OM} dans la base $(0, \vec{u}_s, \vec{u}_d)$ nous pouvons extraire la déformation ε ainsi que le taux de dopage n à partir des relations suivantes :

$$\varepsilon = C_s \left(\frac{\Delta\omega_G d_y - \Delta\omega_{2D} d_x}{s_x d_y - s_y d_x} \right). \quad (54)$$

$$n = C \left(\frac{\Delta\omega_G s_y - \Delta\omega_{2D} s_x}{s_y d_x - s_x d_y} \right). \quad (55)$$

Où C_s et C_d sont des constantes déterminées expérimentalement. Pour ces constantes, nous avons utilisé les valeurs obtenues par Frölicher *et al.* [125] qui ont réalisé une étude détaillée des effets de contrainte et de dopage sur le spectre Raman du graphène. Les différentes grandeurs d'intérêt sont résumées dans la Tableau 3. Il est important de noter que cette approche n'est valable que pour des taux de dopage et des déformations du feuillet de graphène faibles. Une perte de linéarité de l'évolution de la position de la bande 2D en fonction de la bande G (*i.e* $\partial\omega_{2D}/\partial\omega_G \neq$ constante) pour des taux de dopage supérieurs 5.10^{12} trous/cm² et 10^{13} électrons/cm² [125] est observée. Concernant la contrainte, lorsque la déformation devient importante la bande G se scinde en deux composantes, ce phénomène apparaît pour des déformations de l'ordre de 0,55% [126].

La mesure d'un spectre de référence sur du graphène non contraint et non dopé n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail. Nous utiliserons donc comme référence le couple de valeurs mesuré sur du graphène non dopé et non contraint par Lee *et al.* [104].

Tableau 3 Résumé des principaux paramètres permettant l'étude du spectre Raman du graphène tiré de [125]. La colonne $\partial\omega_{2D}/\partial\omega_G$ donne les pentes observées lors de la représentation de la position de la bande 2D en fonction de la bande G pour un dopage n, un dopage p et une contrainte mécanique. La colonne coefficient donne les valeurs de C_d (dopage n ou p) de l'équation (55) et de C_s (déformation) de l'équation (54).

Origine du mouvement	$\partial\omega_{2D}/\partial\omega_G$	Coefficient
Dopage (électron)	0,2	$4,4.10^{11} \text{ cm}^{-1}$
Dopage (trou)	0,55	$-3,6.10^{11} \text{ cm}^{-1}$
Déformation	2,2	$7,1.10^{-3} \text{ \%/cm}^{-1}$

II.3.3 Résultats

Comme précédemment décrit, la pente de l'évolution de la bande 2D en fonction de la position de la bande G permet de connaître l'origine des décalages des pics dans les spectres Raman. La Figure II-7 donne cette évolution pour un feuillet de graphène monocouche transféré sur un substrat de Si oxydé thermiquement en surface sur une épaisseur de 300 nm. Ces points sont obtenus à partir d'une cartographie Raman de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ avec une excitation laser de 532 nm sous un grossissement $\times 100$. La taille du spot est de $\sim 1 \mu\text{m}^2$. La puissance du laser a été fixée à 0,1 mW de telle sorte à éviter les effets d'échauffement locaux. La détermination des positions de la bande G et D de chaque point se fait par réalisation d'un ajustement Lorentzien de ces deux pics Raman. Une régression linéaire de la distribution des points expérimentaux donne une pente de 2,16. Cette valeur de pente est très proche de 2,2 correspondant à des déplacements des pics associés à la présence d'une contrainte mécanique. Cela montre que le feuillet de graphène est dopé de manière

homogène et que les déplacements des pics Raman sont essentiellement dus à des inhomogénéités de contrainte mécanique. Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les contraintes résiduelles et le niveau de dopage, il est nécessaire de comparer la position des bandes G et 2D à celle d'un feuillet de graphène non dopé et non contraint. Etant dans l'incapacité de réaliser une telle référence, nous avons utilisé le couple de valeur de Lee *et al.* [104] à savoir (1581 cm⁻¹, 2676 cm⁻¹). Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que pour cette référence les auteurs utilisent un laser émettant à 514,5 nm. Dans notre cas il s'agit d'un laser de longueur d'onde 532 nm. Le caractère dispersif de la position de la bande 2D doit alors être pris en compte. En considérant que la position de la bande 2D en fonction de l'énergie du laser suit une croissance linéaire de pente 100 cm⁻¹/eV [127–129] la position de référence devient (1581 cm⁻¹, 2668 cm⁻¹). Les évolutions attendues de la bande 2D en fonction de la bande G pour un graphène contraint (et non dopé) et un graphène dopé p (et non contraint) est respectivement donnée par les droites bleue et verte. Nous voyons que notre distribution de points expérimentaux ne passe pas par le point de concours des droites verte et bleue à savoir le point correspondant au graphène non contraint et non dopé. Cela implique que le graphène est dopé. Comme cela sera montré par photoémission et en accord avec les résultats de la littérature, le graphène sur SiO₂ que nous avons réalisé est dopé p [130–132]. A partir de nos mesures Raman, nous estimons ce taux de dopage n_s à $\sim 2,5 \cdot 10^{12}$ cm⁻². A partir de ce taux de dopage et de l'égalité suivante :

$$E_F - E_D = \text{sign}(n_s) \hbar v_F \sqrt{\pi n_s}. \quad (56)$$

Nous estimons la position du niveau de Fermi proche de 0,2 eV sous le point de Dirac. Nous déduisons également de cette analyse que la déformation moyenne du graphène est de +0,04% (tension) ce qui peut être qualifié de faible. D'après les travaux de Vitor *et al.* [133] et au vu de ces résultats, le graphène aurait les propriétés d'un graphène autosupporté.

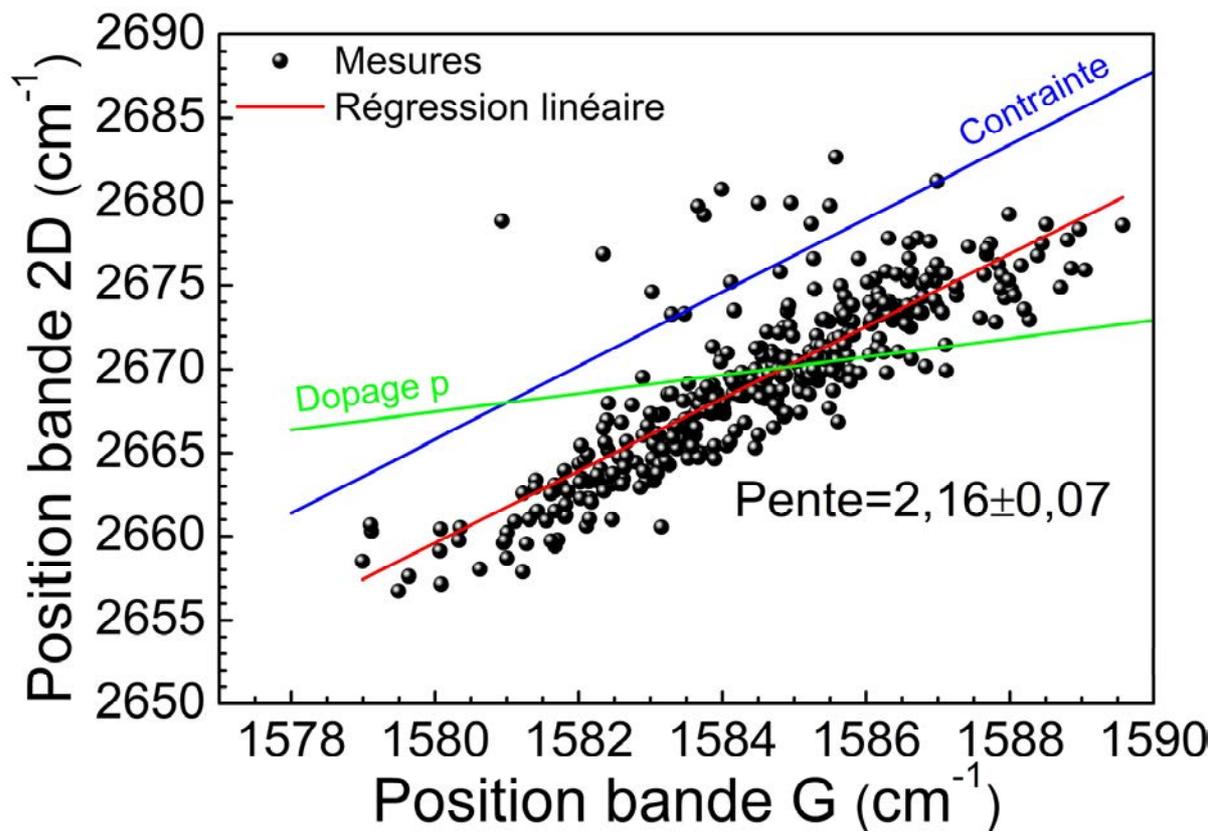


Figure II-7 Evolution de la position de la bande 2D en fonction de la bande G pour un échantillon de graphène CVD transféré sur SiO₂/Si (points noirs). Les points expérimentaux correspondent à un couple de valeurs (ω_G , ω_{2D}) obtenu après ajustement des spectres expérimentaux. Ces points expérimentaux tirés d'une cartographie Raman révèlent la distribution spatiale des bandes G et 2D. Les droites verte et bleue représentent respectivement l'évolution attendue pour un dopage p (graphène non contraint) et une contrainte (graphène non dopé). Une régression linéaire des points expérimentaux (droite rouge) conduit à une pente de $2,16 \pm 0,07$.

II.4 Physico-chimie de surface

Dans cette section, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus par photoémission sur les hétérostructures que nous avons réalisées. Nous porterons notre attention sur les propriétés physico-chimiques telles que la réactivité, la qualité ou encore les modes de croissance de métaux sur les hétérostructures. Après une description rapide des résultats obtenus sur la surface propre de silicium hydrogénée, nous nous concentrerons sur l'analyse des données XPS pour les empilements graphène/H-Si, puis nous terminerons cette section par une description des propriétés physico-chimiques des dépôts métalliques sur les surfaces de graphène/H-Si(001).

II.4.1 Interface graphène/silicium

II.4.1.1 Préparation de la surface de silicium

La Figure II-8 présente le spectre de photoémission du niveau de cœur Si $2p$ excité avec la raie $MgK\alpha$ et à température ambiante d'un substrat de silicium non couvert de graphène après un traitement O_3/UV (courbe du bas), après une attaque HF (2%) pendant 2 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée pendant 30 secondes (courbe du milieu) et après un recuit sous UHV à 550 °C (courbe du haut). La déconvolution des spectres de ce niveau de cœur se fait, après soustraction du fond, par une procédure des moindres carrés. Le fond continu des électrons secondaires suit une évolution telle que l'intensité du fond à une énergie donnée est proportionnelle à l'intégrale du signal des énergies inférieures, nous parlerons par la suite de fond intégré. La déconvolution se fait en considérant 5 composantes (Si^0 , Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} et Si^{4+}) associées aux degrés d'oxydation possibles du silicium. Les positions relatives de ces dernières par rapport au pic associé au Si^0 sont 0,97 eV, 1,82 eV, 2,62 eV et 3,75 eV en accord avec les résultats de la littérature [134,135]. Ici, la contribution des composantes Si^{2+} et Si^{3+} dans le spectre est faible voire absente et leur contribution ne sera pas superposée au spectre expérimental pour des raisons de clarté. Chacun des pics constitutifs des spectres de photoémission du niveau de cœur Si $2p$, déconvolué à partir d'une fonction de Voigt, correspond à la somme de deux composantes (Si $2p_{3/2}$ et Si $2p_{1/2}$) dont la séparation énergétique (couplage spin-orbite) est de 0,60 eV [135,136] et avec un rapport d'intensité $Si\ 2p_{3/2}/Si\ 2p_{1/2}=2$. Tous les spectres du niveau de cœur Si $2p$ présentés dans ce manuscrit ont été ajustés de cette manière.

La Figure II-8 révèle, par le biais de la composante Si^{4+} , la présence de SiO_2 en surface après le traitement à l' O_3/UV . Après traitement HF, cette composante disparaît mettant en évidence la gravure de la couche d'oxyde sous l'action de cet acide. Cette étape conduit à la formation en surface de liaisons Si-H et de composés fluorés. Le rinçage à l'eau désionisée permet de n'avoir que des liaisons du type Si-H [137]. On obtient par ce procédé une surface de silicium dite passivée à l'hydrogène présentant donc une densité d'états de surface très faible ($<10^{12}$ états/cm²) [138,139] et possédant une stabilité à l'air vis-à-vis de l'oxydation de quelques minutes, nous permettant ainsi d'insérer sous UHV un substrat de silicium

passivé [140]. On observe toutefois une composante de silicium oxydé Si^{1+} associée au sous oxyde Si_2O . D'après l'intensité de ce pic, nous déduisons que ces zones oxydées n'excèdent pas 10% de la surface totale du substrat [139]. L'analyse de la position du niveau de cœur Si 2*p* peut nous renseigner sur la courbure de bande en surface du silicium. Cette analyse nous indique ici que pour le silicium hydrogéné le semi-conducteur se trouve en bande plate. Cela implique qu'aucune charge n'est stockée en surface et nous pouvons alors conclure que la densité d'états de défauts est très faible ($<10^{12}/\text{eV}/\text{cm}^2$) à la surface du semi-conducteur, le silicium est donc bien passivé. C'est ce type de surface qui nous servira de référence dans l'ensemble de ce travail. Les problèmes de courbure de bande seront discutés plus en détail dans le chapitre III.

La Figure II-8 montre qu'un recuit sous UHV à 550 °C conduit à un déplacement énergétique du pic de photoémission du Si 2*p* vers les basses énergies de liaison. Ce déplacement énergétique peut être attribué à la désorption de l'hydrogène de la surface de silicium conduisant à la formation d'états de surface dans le gap du silicium. Ces états de surface sont susceptibles d'accueillir des charges induisant une courbure de bande. Cette dernière est responsable du déplacement des pics observé en photoémission. Le sens de déplacement du niveau de cœur vers les énergies de liaison plus faibles montre que le recuit du substrat de Si induit une courbure de bande à proximité de la surface vers le haut. Une discussion approfondie des mouvements des bandes sera présentée dans le chapitre suivant.

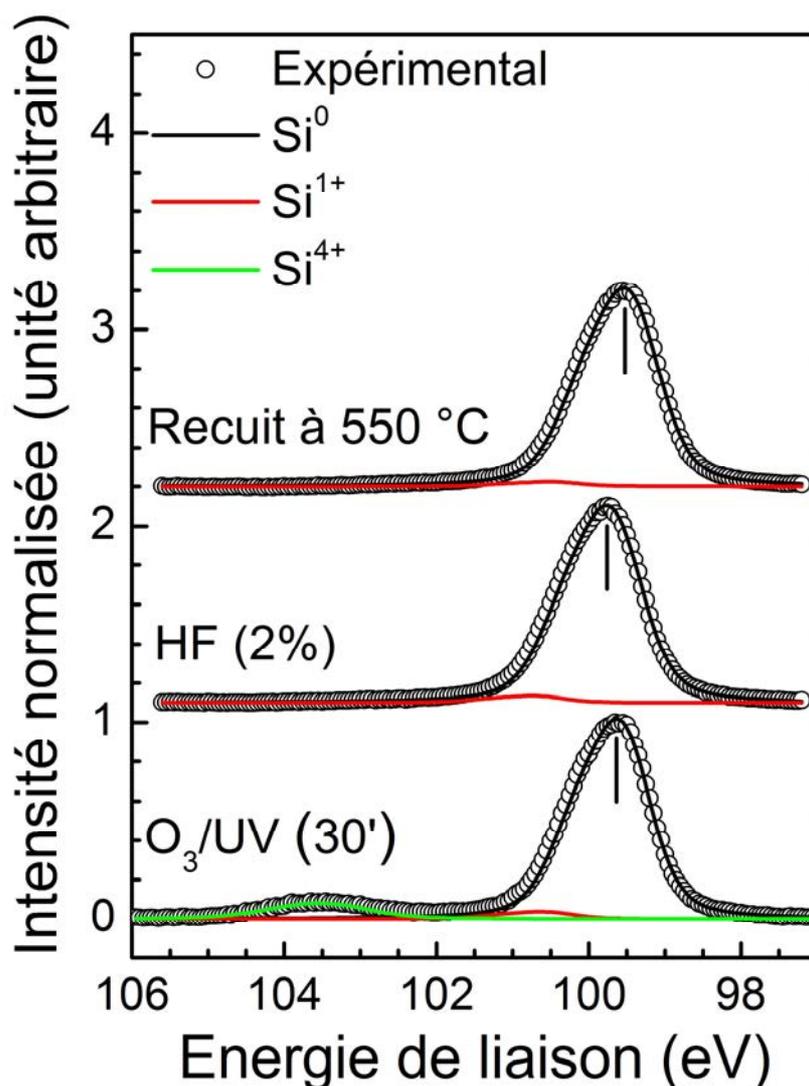


Figure II-8 Spectre du niveau de cœur Si $2p$ pour un substrat de silicium nu obtenu à différentes étapes de traitement. Mesures réalisées sous radiation $MgK\alpha$ (1253,6 eV) en émission des photoélectrons normale à la surface et à température ambiante. Les lignes verticales noires sont des repères pour la visualisation de la position de la composante Si^0 . Le fond des électrons secondaires est soustrait des spectres présentés ici.

Nous avons jusqu'alors présenté des résultats pour une surface de silicium non couverte de graphène. Que se passe-t-il lorsque que le silicium est couvert de graphène ? Est-il toujours possible de désoxyder les surfaces de Si à travers la couche de graphène ? La plupart des groupes réalisant des contacts graphène/silicium réalise une désoxydation (attaque HF) du silicium avant transfert du graphène sur le substrat [66,141]. En utilisant ce protocole, nous constatons, à partir de mesures de photoémission, qu'une quantité importante d'oxyde de silicium s'est formée en surface. Pour réduire la quantité d'oxyde, nous réalisons alors une attaque HF et un rinçage à l'eau désionisée en présence du graphène. Comme nous allons le voir ce dernier traitement HF suivi d'un rinçage permet de graver et passiver la surface de silicium même en présence de graphène.

La Figure II-9 présente le spectre de photoémission du niveau de cœur Si $2p$ excité avec la raie $Mgk\alpha$ et à température ambiante d'un substrat de silicium après l'étape de

transfert et après un traitement HF(2%) pendant 2 minutes suivi d'un rinçage à l'eau pendant 30 secondes et un recuit sous UHV à 300°C pendant 3 heures. Un recuit à 300 °C permet d'éviter la déshydrogénation de la surface. Avant l'attaque HF (courbe du bas), on retrouve un spectre équivalent à celui observé pour un substrat de silicium nu après exposition à un environnement O₃/UV (Figure II-8), à savoir une composante Si⁴⁺ importante indiquant la présence d'un oxyde SiO₂ en surface. Nous observons, qu'après l'attaque HF, cette composante de Si⁴⁺ disparaît et montre donc que la présence de graphène en surface n'est pas un frein à la désoxydation de la surface de silicium. Après le traitement HF, une composante associée à du Si¹⁺ est présente dans des proportions équivalentes à celles observées sur le spectre de silicium nu. De plus, la position du pic de photoémission est équivalente à celle obtenue pour du silicium non couvert. Cela implique qu'en plus d'obtenir une surface de silicium largement non oxydée cette dernière est passivée à l'hydrogène. Les spectres de photoémission présentés en Figure II-9 révèlent que notre protocole de préparation de surface nous permet d'obtenir des surfaces de silicium de haute qualité et que tout se passe comme si le graphène ne se trouvait pas en surface. Il peut paraître surprenant de pouvoir réaliser une désoxydation de la surface d'un substrat de silicium au travers d'un film de graphène. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment, la distance séparant ces deux solides étant élevée (~1 nm), on peut supposer que la solution de HF peut diffuser depuis les bords du feuillet ou à travers des trous du feuillet ce qui permet la désoxydation et la passivation de la surface de silicium.

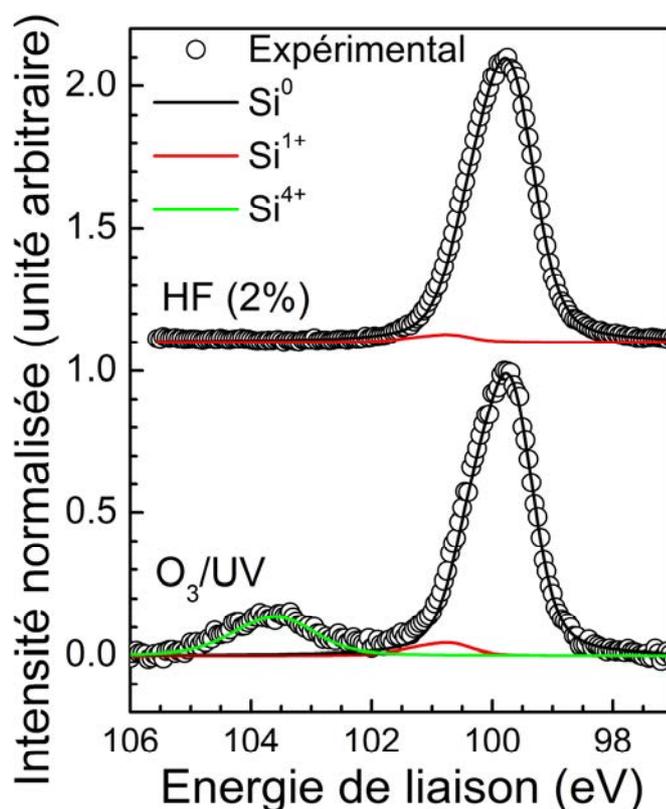


Figure II-9 Spectre du niveau de cœur Si $2p$ pour un substrat de silicium couvert de graphène après l'étape de transfert et après une attaque HF. Mesures réalisées sous radiation $MgK\alpha$ (1253,6 eV) en émission des photoélectrons normale à la surface et à température ambiante.

II.4.1.2 Préparation de la surface de graphène

La Figure II-10 représente le spectre de photoémission du niveau de cœur C $1s$ excité avec la raie $MgK\alpha$ et à température ambiante d'un feuillet de graphène transféré sur silicium après les étapes de nettoyage de la PMMA. Le substrat de silicium avait préalablement été dégraissé et exposé à une atmosphère O_3/UV pendant 30 minutes. Le pic de photoémission est déconvolué avec 5 composantes. La première (rouge) est associée au carbone hybridé sp^2 du graphène, la deuxième (verte) associée aux liaisons C-C hybridées sp^3 , se trouvant à $\sim 0,50$ eV de la composante principale [142] et dont l'origine est la présence de défauts dans le graphène ainsi qu'à la présence de carbone amorphe. Les autres composantes (bleues) sont associées aux groupements C-H, C-C, H-C-O et O-C=O de la PMMA $((C_5H_8O_2)_n)$ et se trouvent respectivement à +1,3, +2,0, +2,7 et +4,7 eV de la composante sp^2 du graphène. Ces composantes dues aux résidus de PMMA sont notées C1, C2, C3 et C4. La composante sp^2 est ajustée avec une fonction de Doniach-Šunjić, elle présente en effet, du fait du caractère semi-métallique du graphène, une asymétrie [143–146]. Les autres composantes sont ajustées avec une fonction de Voigt. Nous avons utilisé un fond intégré comme dans le cas du silicium. Cette figure, qui présente des résultats proches de ce que l'on peut trouver dans la littérature, montre clairement que cette méthode de nettoyage laisse une quantité non négligeable de résidus de PMMA en surface [147–150]. Récemment des méthodes de nettoyage plus élaborées ont été développées et montrent des résultats spectaculaires [151]. Nous nous sommes toutefois cantonnés à cette méthode. Bien que le recuit ne permette de

supprimer totalement la PMMA, ce dernier améliore sensiblement la qualité de la surface comme en atteste la diminution de l'intensité des composantes associées à la PMMA après recuit. En effet, nous présentons sur la Figure II-11 l'évolution du spectre du niveau C 1s pour les différentes étapes de traitement. Sur cette dernière, on voit une réduction des composantes associées aux résidus de PMMA relativement au C-C sp² entre avant (courbe du bas) et après recuit (courbe du milieu). La contribution de ces composantes après recuit équivaut à environ 10% du signal total. Cela met en évidence l'effet du recuit qui tend à diminuer la quantité de résidus comme cela s'observe dans la littérature [149,150,152]. Il semble que l'attaque HF n'ait pas d'impact sur les résidus de PMMA. Nous ne voyons pas de changements significatifs du spectre de photoémission du niveau de cœur C 1s entre avant et après le traitement HF.

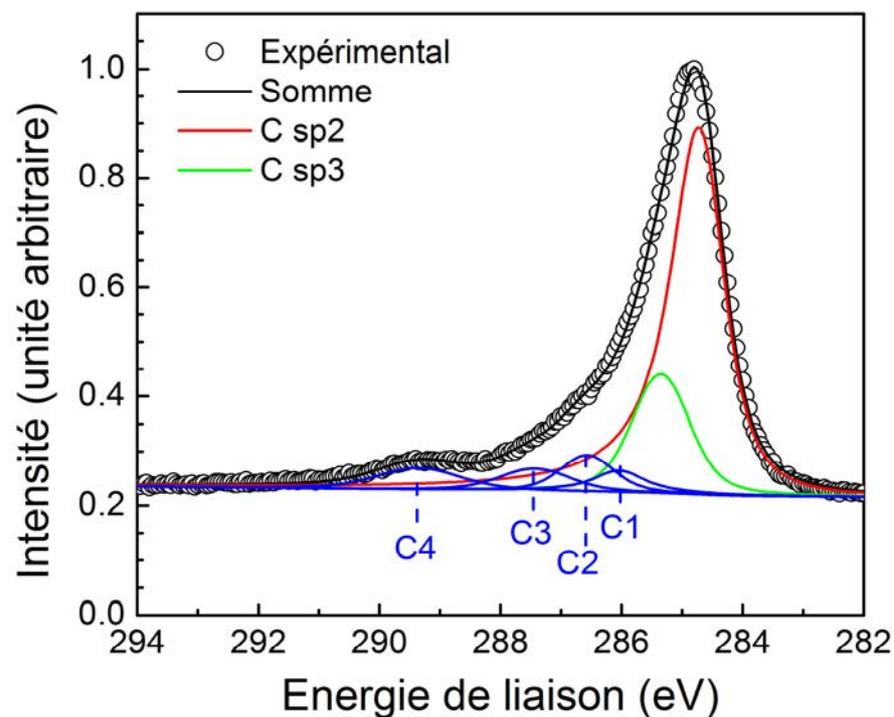


Figure II-10 Spectre du niveau de cœur C 1s d'un feuillet de graphène transféré sur un substrat de silicium après les étapes de nettoyages de la PMMA (acétone + isopropanol + recuit sous UHV) et attaque HF. Les composantes notées C1, C2, C3 et C4 représentent respectivement les groupements C-H, C-C, H-C-O et O-C=O de la PMMA. Mesures réalisées avec la raie excitatrice MgK α (1253,6 eV) en émission des photoélectrons normale à la surface et à température ambiante.

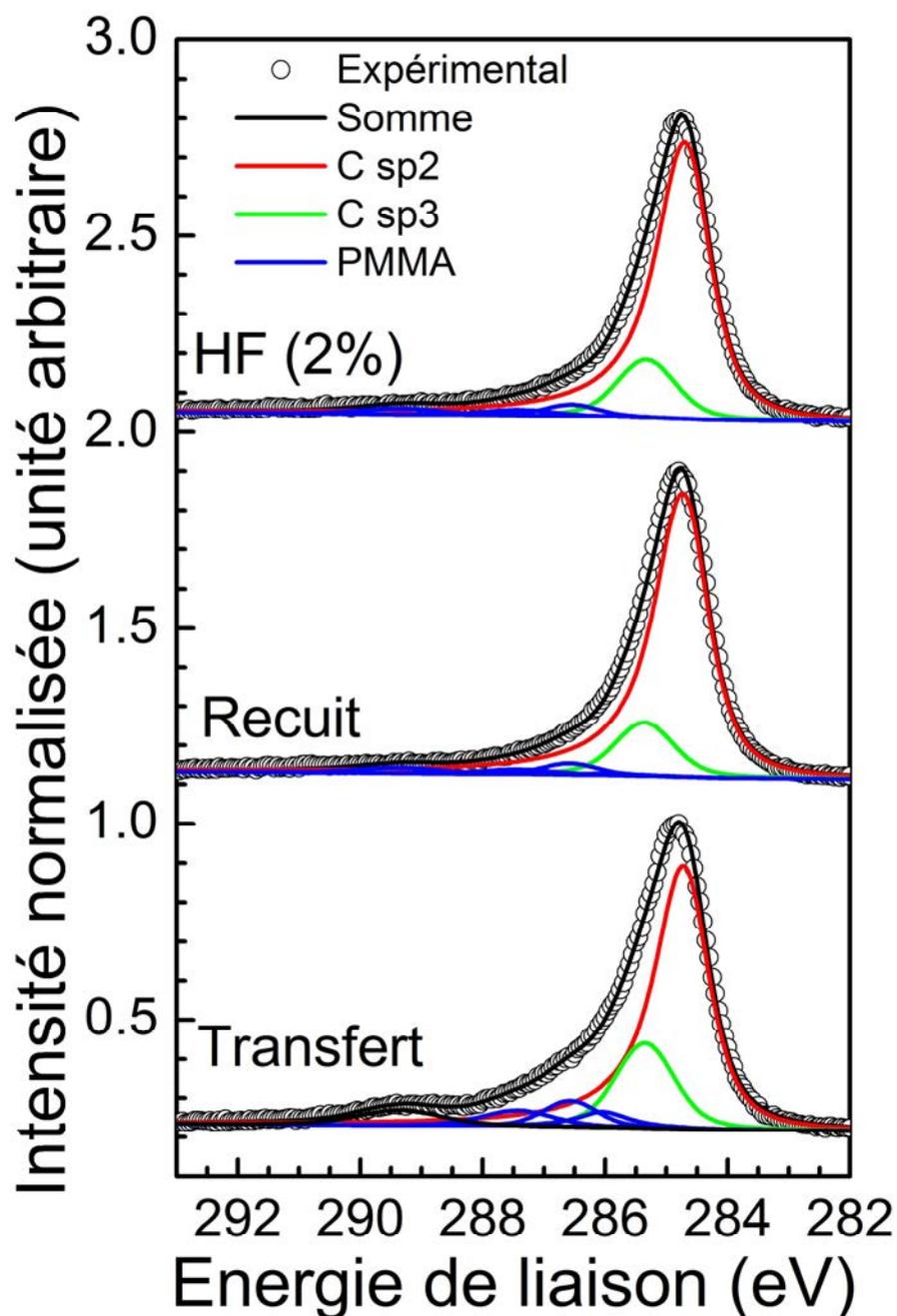


Figure II-11 Evolution du spectre de photoémission du niveau C 1s après transfert (courbe du bas), recuit à 300 °C pendant 3h (courbe du milieu) sous UHV et après traitement HF (2%) courbe du haut. Mesures réalisées avec la raie excitatrice $MgK\alpha$ (1253,6 eV) en émission des photoélectrons normale à la surface et à température ambiante.

En plus d'obtenir des informations sur la chimie de surface, les mesures réalisées sur le C 1s permettent d'étudier la position du niveau de Fermi (E_F) dans le graphène relativement au point de Dirac (E_D). Le point de Dirac correspond au niveau de Fermi de feuillet de graphène intrinsèque. Comme nous le verrons plus tard, les dépôts de métaux peuvent conduire à une modification du taux de dopage dans le graphène et donc une modification de la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Un bon nombre de composés-molécules chimiques présents dans l'atmosphère ou l'environnement du graphène peuvent modifier le dopage du graphène [153]. Par exemple, nous utilisons de

l'eau désionisée pour réaliser les transferts de graphène sur le silicium. Cette eau possède une très forte résistivité (18,2 MΩ.cm). Le CO₂ présent dans l'air se dissout dans l'eau et conduit à son acidification. En équilibre avec l'air, l'eau possède un pH d'environ 6 [154]. En milieu acide la réaction électrochimique suivante va ainsi se produire [153]:



Cette équation montre que le graphène va avoir tendance à perdre des électrons et donc à se doper p. Expérimentalement, il est possible, par photoémission, de déterminer la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. La position du niveau C 1s d'un feuillet de graphène suspendu et non dopé se trouve à une énergie de liaison de 284,85 eV pour une énergie excitatrice de 380 eV. Expérimentalement l'énergie de liaison du C 1s associée à la composante sp² de notre feuillet de graphène se trouve à une énergie de 284,60 eV. En prenant en compte l'énergie de recul² estimée à 44 meV se produisant lors d'un processus de photoémission [155] et en considérant que la différence énergétique entre le point de Dirac (E_D) et le niveau de cœur C 1s est constante, alors la position du niveau de Fermi est estimée à 290±40 meV sous le point de Dirac. Cette valeur est confirmée par des mesures d'effet Hall en géométrie van der Pauw [156] réalisées sur un feuillet de graphène transféré sur un substrat de silicium avec un oxyde de surface de 300 nm. Ces mesures d'effet Hall ne donnent pas directement la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac mais la densité de porteurs ainsi que le type de porteur. Nous obtenons un dopage p avec une densité de porteur de ~5.10¹² cm⁻². En appliquant la relation (56) à cette valeur de densité, nous obtenons une position du niveau de Fermi de 0,29±0,06 eV sous le point de Dirac. Ces mesures sont donc en accord avec les résultats de photoémission et de spectroscopie Raman.

II.4.2 Dépôts de métaux sur graphène/H-Si(001)

II.4.2.1 Réactivité à l'interface

Nous avons réalisé le dépôt de fer et d'or sur les empilements graphène/H-Si(001). Pour les dépôts d'or, nous n'avons pas détecté de formation de composés à base d'Au : cet élément semble rester pur. En revanche, nous avons observé une réaction du fer avec son environnement. Le système Fe/graphène/Si étudié ici étant destiné à des expériences de spintronique, il est primordial de connaître les propriétés chimiques de l'électrode ferromagnétique. Le Fe est un élément qui interagit avec l'oxygène du fait de son caractère réducteur. La réaction du fer avec les espèces chimiques en surface telles que les résidus de PMMA ou encore avec le graphène peut modifier les propriétés magnétiques du fer et donc cela peut impacter les propriétés de polarisation en spin à l'interface Fe/graphène.

² Durant le processus de photoémission, la conservation de l'impulsion du système conduit à un recul de l'atome émetteur. L'atome émetteur acquiert, de ce fait, une énergie nommée énergie de recul. Une description détaillée de la détermination de l'énergie de recul est donnée en annexe.

Nous avons ici étudié la réactivité du Fe avec la structure graphène/silicium par photoémission. Contrairement au niveau de cœur Si $2p$ et C $1s$ présentés précédemment le spectre du niveau de cœur Fe $2p$ possède une structure trop complexe pour être ajusté par une fonction analytique. Cette complexité est associée au fait que le fer sous forme métallique possède des électrons d au niveau de Fermi. Nous avons choisi dans le présent travail d'étudier la réactivité du fer en déconvoluant les spectres du niveau de cœur Fe $2p$ avec des spectres de référence : du Fe métallique et des oxydes de fer FeO et Fe₂O₃. La ligne de base des spectres a été déterminée à partir de la méthode de Shirley [157]. Les spectres de référence du Fe métallique et de ces oxydes sont présentés sur la Figure II-12(a). Le Fe $2p$ est la somme de deux composantes (Fe $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{1/2}$) séparées de ~ 13 eV. Les composantes Fe $2p$ associées aux oxydes de fer FeO et Fe₂O₃ se trouvent respectivement à 2,8 et 4,0 eV vers les faibles énergies cinétiques (fortes énergies de liaisons) de la composante métallique. L'ensemble des spectres expérimentaux (références et mesures) ont été réalisées avec la raie d'excitation AlK α , car les électrons Auger KLL de l'oxygène se trouvent à une énergie proche des photoélectrons du Fe $2p$ lors de l'utilisation de la raie MgK α rendant l'analyse du spectre beaucoup plus complexe. La Figure II-12.(b) donne l'évolution du spectre de photoémission du niveau de cœur Fe $2p$ en fonction du recouvrement de fer sur un empilement graphène/H-Si(001). Les mesures présentées correspondent à des épaisseurs de Fe allant de 0,4 à 6 MonoCouches (MC) à la densité de Fe(111), *i.e.* une monocouche de Fe déposée correspond ici à une quantité de Fe équivalente à celle d'une monocouche de Fe orientée suivant la direction [111]. A forte épaisseur (6 MC), le spectre expérimental est parfaitement ajusté par une seule composante associée au Fe métallique. A plus faible épaisseur, la composante métallique reste dominante mais il apparaît un élargissement asymétrique vers les plus faibles énergies cinétiques indiquant la présence de Fe non métallique. Afin d'obtenir une déconvolution acceptable, nous avons dû ajouter une composante associée au FeO. Pour le premier stade de croissance (0,4 MC), la composante FeO est particulièrement intense puisqu'elle représente près de 30 % du signal total. L'intensité relative du FeO décroît continuellement lorsque le recouvrement du Fe augmente.

Plusieurs sources d'oxygène pourraient expliquer l'oxydation du fer. L'oxygène peut provenir de l'atmosphère résiduelle de la chambre de dépôt ou de molécules adsorbées en surface du feuillet de graphène. Une contamination du film de Fe induit par la présence d'oxygène dans le bâti de dépôt est hautement improbable car les dépôts sont réalisés sous UHV ($P \sim 5 \cdot 10^{-10}$ mbar). Des dépôts de fer sur des surfaces de GaAs réalisés dans les mêmes conditions de vide et avec la même cellule d'évaporation ne donnent aucune trace d'oxyde de fer. Il découle de ces observations que le fer s'oxyde dans les premiers stades de la croissance du film à cause de la présence d'oxygène qui se trouve initialement sur l'échantillon. Il est important de noter que la quantité de FeO à l'interface Fe/graphène reste relativement faible. Si l'on considère que le FeO forme une couche monoatomique, le FeO couvre seulement 10-20% de la surface de graphène.

A ce stade, nous pouvons nous poser la question suivante : est-ce que les métaux déposés diffusent à travers le graphène à température ambiante ? La diffusion de métaux à travers le graphène pourrait se traduire par la formation de liaisons entre les atomes du

métal déposé et les atomes de silicium. Il est connu que le dépôt d' Au ou de Fe directement sur les surfaces de Si conduit à la formation d'alliages entre le métal et le Si qui sont détectables par la technique XPS [158,159]. Le Breton *et al.* [139] ont répondu à cette question dans le cas du Fe. Ils ont montré, sur la base d'analyse de la forme du spectre du niveau de cœur Fe 2*p*, que le graphène jouait le rôle de barrière à la diffusion. Le fer reste en surface du graphène. Dans le cas des dépôts d' Au, nous n'avons pas détecté à partir de nos analyses XPS la formation de liaison Au-Si comme cela peut être observé lors de la formation d'un contact Au/Si intime. Nous en concluons que le graphène constitue également une barrière à la diffusion d' Au sur les surfaces graphène/H-Si.

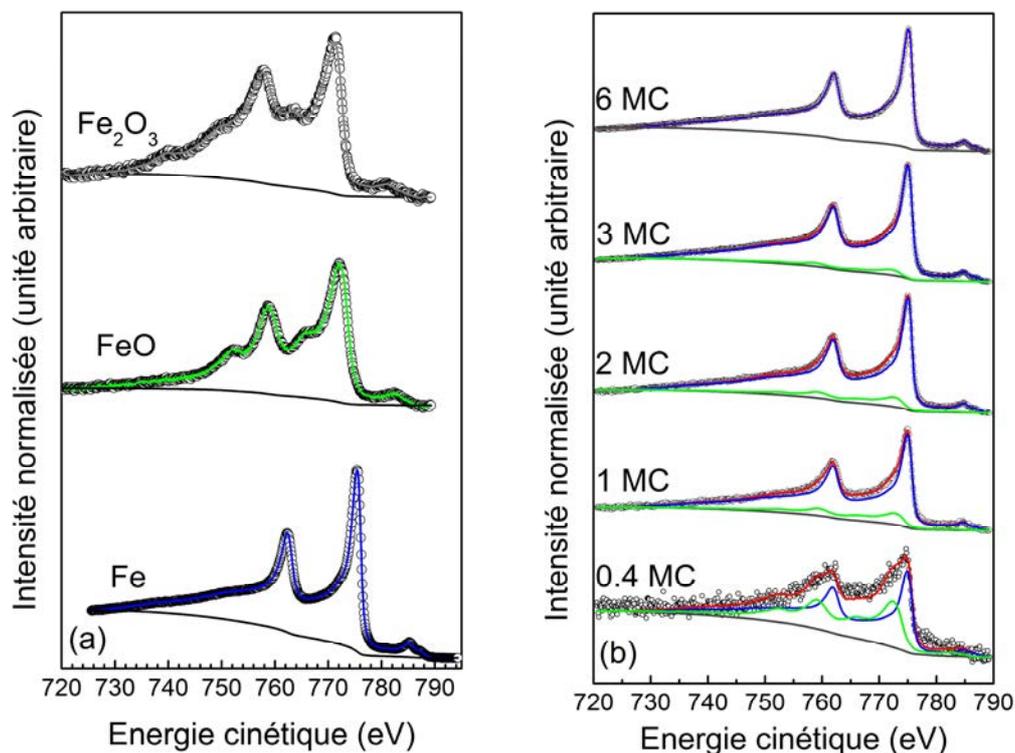


Figure II-12 Référence des spectres de photoémission du niveau de cœur Fe 2*p* pour du Fer métallique, du FeO et du Fe₂O₃ (a) et spectre de photoémission du Fe 2*p* pour différentes épaisseurs déposées sur un feuillet de graphène transféré sur un substrat de silicium (b). Mesures réalisées à partir d'une raie excitatrice AlK α (1486,6 eV) et en émission des photoélectrons normale à la surface et à température ambiante. Les courbes de références sont tirées des travaux de thèse de P.Catrou [95]. Les épaisseurs de fer sont données en monocouches (MC) et correspondent à une densité surfacique d'atomes de fer déposés égale à la densité surfacique de Fe(111).

Pour terminer cette partie sur la réactivité chimique à l'interface métal/graphène, nous présentons sur la Figure II-13 les spectres de photoémission du niveau de cœur C 1*s* excité avec la raie MgK α et à température ambiante d'un empilement Fe(3 nm)/graphène/Silicium et Au(3 nm)/graphène/Silicium. Pour le dépôt d' Au, nous n'observons pas de différence notable entre le graphène avant (Figure II-10) et après dépôt. Cela nous permet d'avancer l'hypothèse que le graphène et l' Au ne réagissent pas et que les interactions entre ces deux solides sont faibles. La situation est tout autre dans le cas du Fe, où une composante à 1,4 eV

du pic sp^2 vers les basses énergies de liaison est observée. Cette composante est associée à la formation de carbure de fer [160] et se retrouve dans des proportions plutôt élevées puisque son intensité relative par rapport à la composante sp^2 du graphène est de $\sim 0,15$. Ici, plusieurs sources de carbone peuvent être à l'origine de la formation de cet alliage puisqu'en plus du graphène, la PMMA contient des atomes de carbone. Toutefois, après les étapes de nettoyage, la PMMA est en quantité très limitée en surface et ne peut conduire à générer une quantité de carbure de fer aussi élevée. Le fer doit donc réagir, au moins en partie, avec le carbone du graphène. Nous proposons que l'apparition de cette composante supplémentaire dans le spectre du C 1s lors du dépôt de fer soit causée par la formation de liaisons covalentes d'interface entre le fer et les atomes de carbone du graphène.

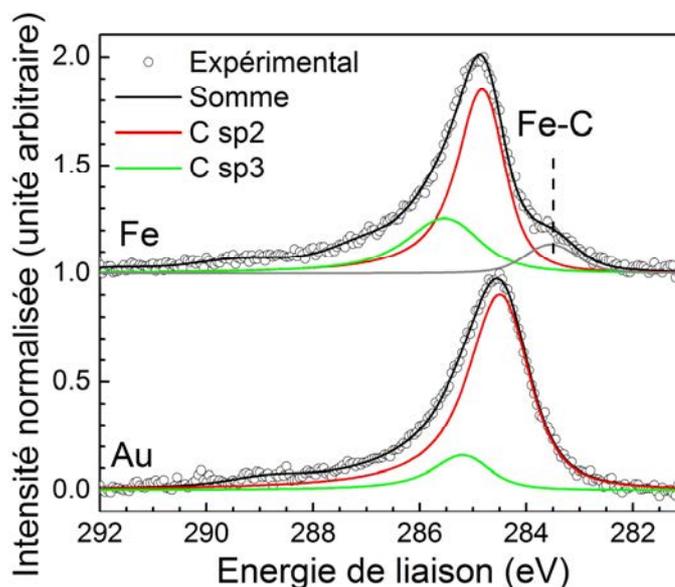


Figure II-13 Spectre du niveau de cœur C 1s d'un feuillet de graphène transféré sur un substrat de silicium avant et après dépôt de 3 nm de Fe (courbe du haut) ou d'au (courbe du bas). Mesures réalisées avec une raie excitatrice de $MgK\alpha$ (1253,6 eV) en émission des photoélectrons normale à la surface à température ambiante. Pour une meilleure visibilité, les composantes associées à la PMMA ne sont pas représentées mais prises en compte dans la somme (courbe noire).

II.5 Mode de croissance de Fe et Au sur graphène

Nous allons discuter dans cette partie le mode de croissance du fer et de l'or sur graphène/H-Si(001) à partir d'expériences de photoémission et d'AFM. Avant cela, nous allons faire une brève présentation théorique sur la croissance de films minces sur des substrats, cela nous servira de guide pour analyser nos résultats expérimentaux.

II.5.1 Modèle de croissance

La croissance d'un film mince sur un substrat peut se faire suivant 3 modes :

- Modèle de Frank-Van der Merwe (2D) pour lequel la croissance se fait plan atomique par plan atomique [161].
- Modèle de Volmer-Weber (3D) pour lequel la croissance se fait sous forme d'îlots [162].
- Modèle de Stranski-Krastanov (2D-3D) pour lequel la croissance suit initialement une croissance plan par plan puis sous forme d'îlots à partir d'une épaisseur critique [163].

Ces différents mécanismes sont schématiquement représentés sur la Figure II-14.

Une approche thermodynamique de la formation d'une interface permet de prédire le mode de croissance d'un film mince sur un substrat. Dans cette approche, il suffit de considérer les énergies de surfaces du substrat γ_s et du film γ_f définie comme l'énergie nécessaire pour créer une surface du substrat et une surface du film. Il est aussi nécessaire d'introduire l'énergie d'adhésion β correspondant à l'énergie nécessaire pour séparer le film du substrat. L'énergie d'interaction entre le film et le substrat γ_{s-f} à l'interface suit la relation de Dupré [164]:

$$\gamma_{s-f} = \gamma_f + \gamma_s - \beta. \quad (58)$$

Le mode de croissance peut alors être déterminé en analysant le signe de la quantité $\Delta\gamma$ [164] définie comme suit :

$$\Delta\gamma = \gamma_f + \gamma_{s-f} - \gamma_s. \quad (59)$$

D'après le critère de Bauer [161], le signe de $\Delta\gamma$ va définir le mode de croissance du film sur le substrat : si $\Delta\gamma < 0$ alors la croissance sera 2D et si $\Delta\gamma > 0$ alors la croissance sera 3D. En général, l'énergie d'adhésion β et donc l'énergie d'interaction ne sont pas connues avec précision. On peut toutefois réaliser une analyse qualitative de l'équation (59). L'énergie de surface du Fe et de l'Au sont respectivement de $\sim 2,5 \text{ J.m}^{-2}$ et $\sim 1,05 \text{ J.m}^{-2}$ [165]. L'énergie de surface du graphite est quant à elle proche de $0,2 \text{ J.m}^{-2}$. L'énergie de surface du graphène est très peu modifiée avec le nombre de couches. Ainsi, nous pouvons raisonnablement prendre une énergie de surface pour un graphène isolé égale à $0,2 \text{ J.m}^{-2}$ [166]. On constate donc que l'énergie de surface des métaux utilisés ici est d'un ordre de grandeur supérieure à celle du

graphène, on la négligera donc dans l'expression $\Delta\gamma$. L'équation (59) se réduit alors à l'égalité suivante :

$$\Delta\gamma = \gamma_f + \gamma_{s-f}. \quad (60)$$

D'après Chan *et al.* [167], l'énergie d'adsorption d'adatoms d'Au sur une surface de graphène est faible. Ainsi, nous avons l'inégalité suivante pour l'interface Au/graphène : $|\gamma_f| \gg |\gamma_{s-f}|$. On peut alors écrire que $\Delta\gamma \approx \gamma_f$, par conséquent, la quantité $\Delta\gamma$ est positive ce qui signifie que la croissance de l'or sur le graphène doit être 3D. Dans le cas du Fe, les calculs DFT de W. Gui *et al.* [168] montrent que l'énergie $\gamma_{s-f} \approx -0,8 \text{ J/m}^2$ pour un feuillet de graphène sur une surface de fer. Dans ce cas, on s'attend aussi à ce que la croissance soit de type 3D.

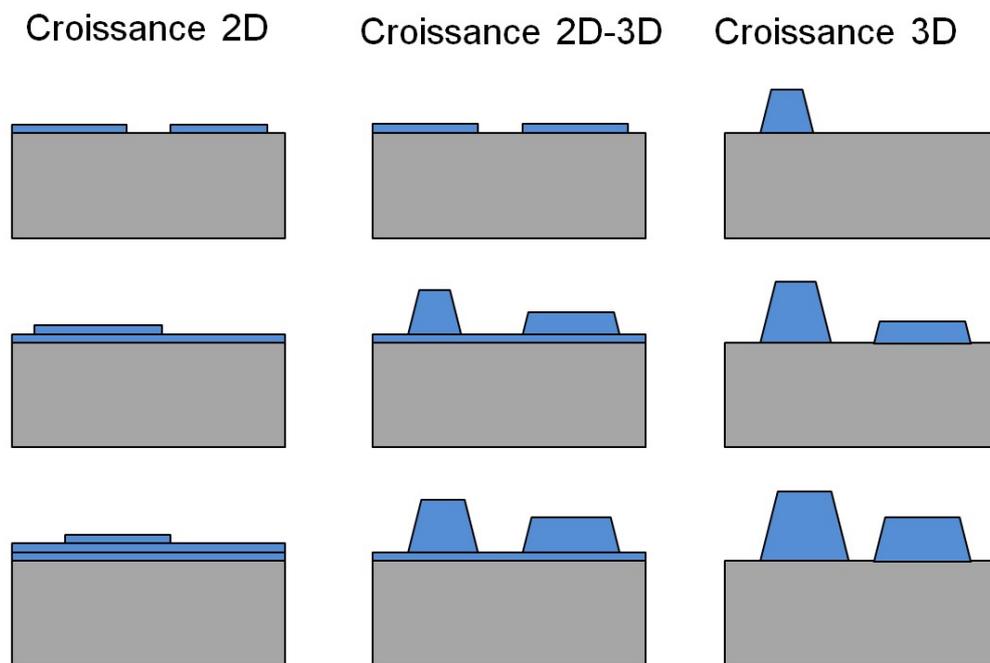


Figure II-14 Représentation schématique des différents modes de croissance d'un film mince (bleu) sur un substrat (gris).

Expérimentalement, les croissances de l'Au et du Fe ont été étudiées par microscopie en champ proche. Binz *et al.* [169] ont, par microscopie à effet tunnel, mis en évidence une croissance sous forme d'agrégats du Fe sur le graphène. Des mesures de microscopie à force atomique [170,171] et de microscopie à effet tunnel [172] révèlent un comportement analogue de l'Au déposé sur graphène. Ces observations sont en accord avec les résultats de DFT précédemment présentés qui prévoient ce genre de croissance.

II.5.2 Etude par photoémission

Des informations sur le mode de croissance des métaux sur graphène peuvent être obtenues à partir des mesures des intensités de photoémission prises en émission normale. Pour une croissance d'une épaisseur d'un film mince 2D sur un substrat, l'intensité de photoémission provenant du substrat I_s s'exprime de la manière suivante :

$$I_s = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right). \quad (61)$$

Où I_0 représente l'intensité du signal de photoémission du substrat nu, d l'épaisseur du film déposé en surface et λ le libre parcours moyen des électrons dans le film déposé. Ce libre parcours moyen est typiquement de 1 nm pour des photoélectrons d'énergie cinétique $\sim 1,15$ keV (énergie cinétique des photoélectrons du niveau de cœur Si $2p$ excité en $MgK\alpha$) dans le fer ou l'or. Les valeurs de λ en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons sont données en annexe. Pour une croissance parfaitement 2D, l'évolution du rapport I_s/I_0 en échelle semi-logarithmique en fonction de l'épaisseur déposée donne une droite dont la pente est égale (en valeur absolue) à l'inverse du libre parcours moyen. Or, comme nous l'avons discuté précédemment la croissance du fer ou de l'or sur le graphène est plutôt 3D. Pour une telle croissance, nous proposons que l'intensité de photoémission du substrat en fonction de l'épaisseur de métal déposé suit la loi suivante :

$$I_s = (1 - p)I_0 + pI_0 \exp\left(-\frac{d}{p\lambda}\right). \quad (62)$$

Avec p qui représente la proportion du graphène couverte par le métal, l'autre partie restant nue. Le modèle est extrêmement simple : il y a une proportion $(1-p)$ de la surface qui est non couverte et une proportion p de la surface sur laquelle le film de métal présente une épaisseur d/p . Nous avons, par résolution numérique de l'équation (62), alors pu étudier l'évolution de p en fonction de l'épaisseur de métal déposé pour des interfaces graphène/H-Si(001). Les résultats sont donnés en Figure II-15. Nous tirons de ces résultats les taux de couverture p , pour une épaisseur de métal déposée de 6 nm :

- **Fe/graphène/Si** : 84 %
- **Au/graphène/Si** : 75 %

Nous voyons, d'après ces résultats, qu'à 6 nm, la coalescence des films métalliques sur les solides 2D n'est pas atteinte. Il est toutefois important de noter que le taux de couverture donné ici correspond à une limite basse. En effet, nous avons considéré que le film 2D était soit non couvert soit couvert d'une épaisseur de métal égale à d/p . Or, il est tout à fait possible d'avoir une surface totalement couverte de métal mais d'épaisseurs différentes. Autrement dit, le film métallique peut être continu mais posséder une forte rugosité. Le paramètre important ici est qu'aux fortes épaisseurs (6 nm) le taux de couverture est suffisamment élevé pour obtenir une excellente estimation des alignements de bandes d'une interface métal/graphène/silicium.

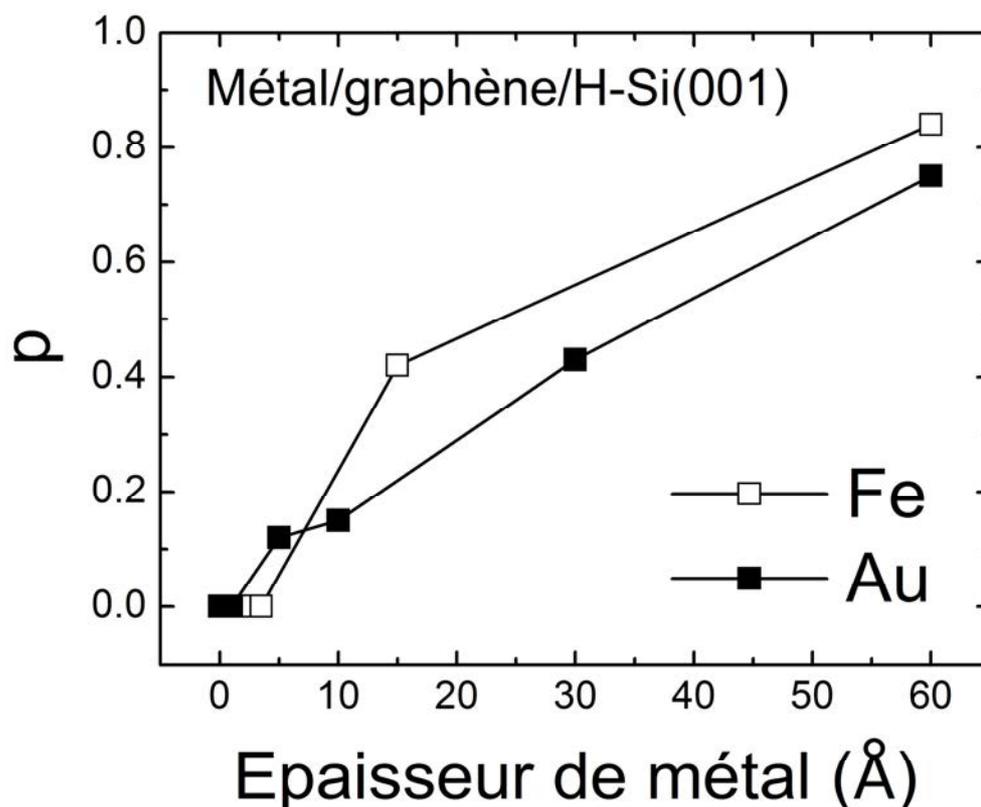


Figure II-15 Evolution du paramètre p tirée d'une résolution numérique de l'équation (62) en prenant le rapport I_s/I_0 tirée de nos mesures de photoémissions pour une interface Fe/graphène/H-Si(001) (.) et Au/graphène/H-Si(001) (+). Les lignes noires continues sont des guides pour les yeux.

II.5.3 Etude par microscopie à force atomique

Nous avons aussi étudié par des mesures AFM le mode de croissance de l'Au sur le graphène. Ici, les échantillons sont ressortis à l'air entre le dépôt de métal et les mesures AFM. En raison de l'oxydation du fer à l'air libre, nous ne pouvons réaliser d'études AFM sur les échantillons avec le Fe. Nous présentons sur la Figure II-16 une image AFM avant (a) et après dépôt de 0,2 Å d'Au (b). Avant dépôt, nous avons une zone dépourvue de plis et dont la principale source de rugosité provient de résidus de PMMA. L'image AFM présentée après dépôt d'agrégats d'Au a été réalisée dans une région pour laquelle le graphène présente des propriétés morphologiques analogues *i.e* dépourvue de plis en surface. Cela permet, en outre, de faciliter la détection de structures associées à l'Au, à savoir des amas d'Au. La Figure II-16(b) révèle la présence de régions circulaires de faible extension spatiale et dont la hauteur est plus élevée que celle du graphène. Nous attribuons ces régions aux amas d'Au. Cette figure confirme la croissance 3D de l'Au sur le graphène. La surface couverte par les agrégats d'Au est bien inférieure à ce que devrait recouvrir l'Au pour une croissance 2D. De cette image, nous avons extrait la distribution des hauteurs et des périmètres de ces agrégats métalliques. Ces résultats sont donnés en Figure II-17(a) et (b). Nous observons que la distribution des hauteurs (Figure II-17(a)) est plutôt homogène avec une valeur moyenne de hauteur égale à 6 Å. La distribution des périmètres (Figure II-17(b))

est également plutôt homogène avec une valeur moyenne de 300 nm. L'homogénéité des dimensions des agrégats nous permet d'avancer, tout du moins à une échelle de $100\mu\text{m}^2$, que la densité des sites d'adsorption en surface du graphène ainsi que les coefficients de diffusion des atomes d'Au sont homogènes.

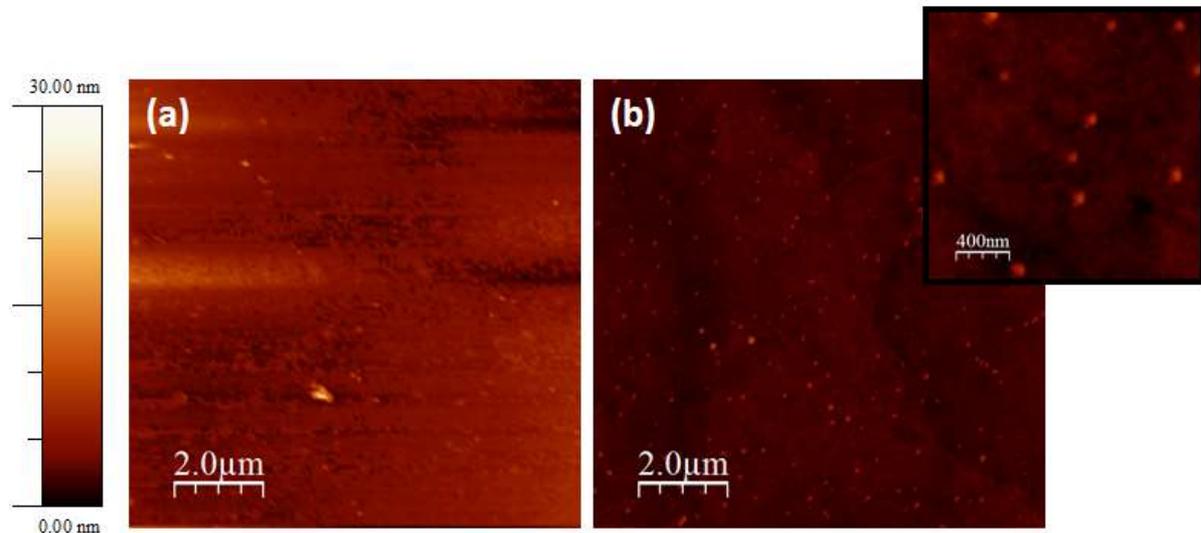


Figure II-16 Image ($10\times 10\mu\text{m}^2$) AFM d'une surface de graphène transféré sur un substrat de silicium avant et après dépôt de $0,2 \text{ \AA}$ d'Au, l'insert représente un zoom de la surface couverte d'agrégats d'Au.

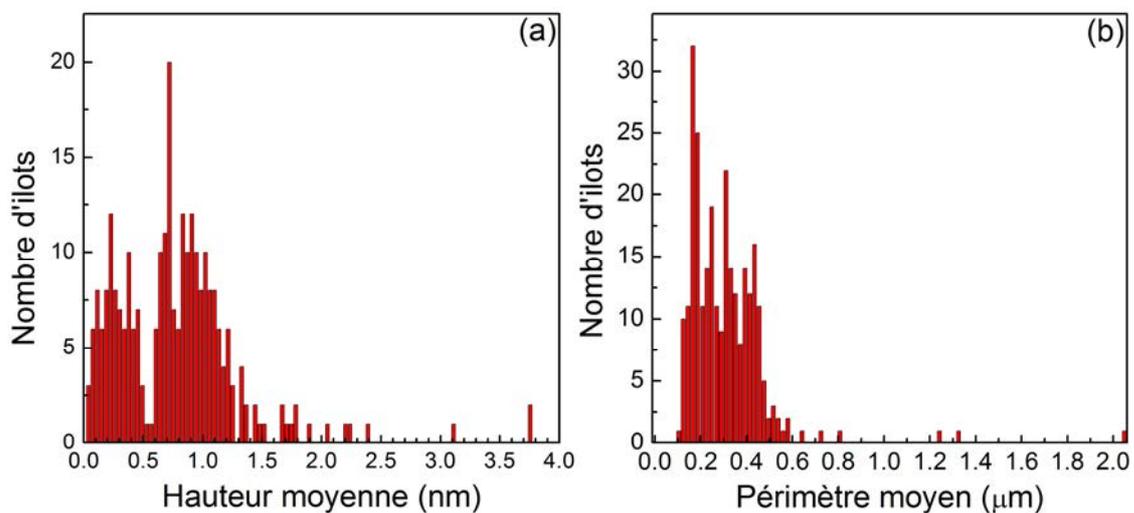


Figure II-17 Distributions des hauteurs (a) et des périmètres des agrégats (b) correspondant à une épaisseur d'Au de $0,2 \text{ \AA}$ déposée en surface d'une interface graphène/H-Si(001) obtenues à partir de l'image donnée en Figure II-16.

II.6 Conclusion sur les propriétés physico-chimiques d'interface

Nous avons, dans ce chapitre, présenté la méthode de réalisation des structures graphène/silicium et les propriétés physico-chimiques de ces empilements avec ou sans métal déposé. L'imagerie AFM révèle une rugosité RMS de 0,2 nm du film de graphène sur le silicium. La caractérisation par spectroscopie Raman du feuillet de graphène confirme bien que nous sommes en présence de graphène en monocouche. La densité de défauts du graphène est plutôt faible ($< 5.10^9 /\text{cm}^2$) et comparable à ce que d'autres groupes obtiennent avec la même méthode de préparation. Ces défauts sont, pour une large part, reliés à du carbone en hybridation sp^3 . Une analyse plus approfondie des données de spectroscopie Raman montre que le graphène est dopé avec une concentration de porteurs de $\sim 2,5.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et qu'il existe au sein du feuillet de graphène une déformation résiduelle ($< 0,05\%$). Cette dernière est toutefois suffisamment faible pour exclure toute modification de la structure de bandes du graphène. Les mesures de spectroscopie de photoélectrons X nous ont permis d'étudier la physico-chimie des structures graphène/silicium. Elles révèlent que la présence de graphène en surface du silicium n'empêche pas la passivation de surface du silicium par des atomes d'hydrogène. L'XPS montre également que, malgré les nombreuses étapes de nettoyage des structures, il subsiste des résidus de PMMA à la surface du graphène. De ces mesures, nous avons également trouvé que le graphène était après transfert, dopé p, avec le niveau de Fermi à $\sim 0,3 \text{ eV}$ sous le point de Dirac en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman. Finalement nous avons étudié les modes de croissance du Fe et de l'Or sur le graphène CVD transféré sur Si(001). Nos mesures montrent que le fer et l'or adoptent une croissance 3D.

Chapitre III : Alignements de bandes

III.1 Introduction

L'enjeu clé du mode de fonctionnement des dispositifs à base de graphène-silicium réside dans le contrôle de la hauteur de la barrière Schottky, de la densité des états d'interface ou du niveau de dopage dans le graphène. Malgré le grand nombre d'études sur le système graphène/silicium [66,173–175], les mécanismes régissant la formation de la barrière de Schottky et le degré d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface dans ce système ne sont pas bien compris. Dans les contacts intimes métal/silicium, la hauteur de la barrière Schottky est bien expliquée à partir du modèle des MIGS [79] combiné avec le concept de niveau de neutralité de charge [83,176]. Les MIGS, dont la densité dans la bande interdite du semi-conducteur est supérieure à 10^{14} états/eV/cm² [177], sont responsables de l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/silicium. Cet ancrage du niveau de Fermi est proche du niveau de neutralité de charge du silicium qui est $\sim 0,4$ eV au-dessus du maximum de la bande de valence du silicium [83,178]. En revanche, le rôle joué par les MIGS est beaucoup moins clair lors du remplacement du métal par une couche de graphène. Plus précisément, le niveau de Fermi a été trouvé non ancré à l'interface graphène/silicium passivé [56,139,179,180], indiquant que la densité de MIGS et de défauts d'interface doit être faible (généralement inférieure à 10^{12} états/eV/cm²). Nous nous attendons donc à ce que, avec des surfaces de silicium non passivées, la hauteur de la barrière Schottky soit contrôlée par les états de défaut d'interface. La question qui se pose maintenant est : pourquoi la densité de MIGS est si faible à l'interface graphène/silicium? Afin de répondre à cette question, nous avons combiné des approches théoriques et expérimentales. Nous avons étudié les variations de hauteur de la barrière Schottky à l'interface Gr/silicium passivé à l'hydrogène induites par les changements du travail de sortie du graphène. Dans les expériences menées avec le barristor [56], le potentiel chimique du graphène a été contrôlé en ajustant la tension de grille à l'aide d'une structure grille-isolant-graphène nécessitant de former une interface isolant/graphène. Ici, nous avons exploré une autre méthode pour déplacer continûment le potentiel chimique du graphène. La méthode utilisée consiste à déposer de petites quantités ($\sim 10^{14}$ atomes/cm²) d'or sur le système graphène/Si-hydrogéné sous un environnement ultra-vide (UHV) ce qui nous a permis de manipuler le travail de sortie du graphène sans altérer ni la structure ni la dispersion de bande du graphène. Pour mener à bien notre projet, nous avons mené une étude expérimentale basée sur l'analyse de mesures par spectroscopie de photoémission combinée à des calculs réalisés dans l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Une particularité du graphène est qu'un transfert de charges avec le silicium peut modifier de manière marquée son potentiel chimique. Ce type de mécanisme est généralement négligé dans la formation des interfaces métal/silicium en raison de la forte densité d'états voisins du niveau de Fermi dans le métal. Ce transfert de charge doit être pris en compte dans l'estimation de la hauteur de la barrière Schottky avec le graphène en particulier lorsque le niveau de Fermi dans le graphène est proche du point de Dirac (dans la gamme d'énergie de $\sim \pm 0,1$ eV autour du point de Dirac). Nous proposons dans cette partie de discuter ce point sur la base du modèle phénoménologique de Cowley et Sze [67].

Pour terminer ce chapitre, nous présenterons des résultats expérimentaux et des calculs DFT pour des hétérostructures métal/graphène/silicium. L'ajout d'un métal ferromagnétique, tel que le Fe dans notre cas, est en effet indispensable pour réaliser des dispositifs spintroniques. Dans un premier temps, nous présenterons les valeurs de hauteur de la barrière Schottky obtenues par photoémission pour des empilements métal (Au, Fe)/n-Si(001) et métal(Au, Fe)/graphène/n-Si(001). Ces mesures seront complétées par des calculs DFT pour des empilements Fe/H-Si(111) et Fe/Gr/H-Si(111). Ces mesures et ces calculs à l'instar des résultats de l'interface graphène/silicium permettent de révéler le rôle des MIGS dans la formation de la barrière Schottky au sein d'empilement métal/graphène/silicium.

III.2 Résultats-Discussion

III.2.1 Résultats de photoémission

La Figure III-1.a présente les spectres de photoémission obtenus avec la raie d'excitation $MgK\alpha$ et enregistrés à température ambiante du niveau de cœur Si $2p$ pour l'interface Gr/Si pour différentes épaisseurs d'au déposées. L'énergie cinétique des photoélectrons est d'environ 1,15 keV. Les spectres expérimentaux ont été décomposés, après soustraction du fond, avec une procédure des moindres carrés identiques à celle décrite dans le chapitre II. Nous constatons la présence de deux composantes : l'une associée (Si^0) au substrat et l'autre (Si^{1+}) liée à la présence de Si_2O résiduel à la surface du silicium. Nous observons une variation de la position de la composante Si^0 vers les faibles énergies de liaison lorsque l'épaisseur d'au déposée augmente. Ce déplacement du pic est associé à une modification par rapport au niveau de Fermi de la position de la bande de conduction du silicium à proximité de l'interface. Le sens de déplacement montre que la hauteur de la barrière Schottky (pour les électrons) augmente lorsque l'au est déposé sur la surface de graphène. A partir des données de photoémission nous pouvons extraire la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ en utilisant la relation suivante :

$$q\Phi_{SB} = \Delta(E_{VBM}, Si2p_{3/2}) + E_g - E(Si2p_{3/2}) - E_{Recul}. \quad (63)$$

Avec $\Delta(E_{VBM}, Si2p_{3/2})$ la différence énergétique entre le sommet de bande de valence et le niveau de cœur Si $2p_{3/2}$ et dont la valeur est prise égale à 98,74 eV [181], E_g la largeur de la bande interdite du silicium à 300K qui est de 1,12 eV [70], $E(Si2p_{3/2})$ l'énergie de liaison du niveau de cœur Si $2p_{3/2}$ de la composante Si^0 mesurée et E_{Recul} l'énergie de recul associée au processus de photoémission (estimée à ~ 23 meV). La description de l'effet de recul est présentée en annexe de cette thèse. L'évolution de la hauteur de la barrière Schottky en fonction de l'épaisseur d'au en surface est donnée en Figure III-1(b), On constate que la hauteur de la barrière Schottky augmente avec l'épaisseur d'au jusqu'à $0,36 \pm 0,04$ eV pour une épaisseur d'or de 1,0 Å. Ces résultats montrent que la hauteur de la barrière Schottky peut être modifiée continûment par une simple adsorption de métal sur la surface de graphène. Un point intéressant révélé par nos travaux est qu'initialement le semi-conducteur est en condition de bande plate ce qui suggère que la surface de silicium est sans défauts (la densité d'états de défauts dans la bande interdite du semi-conducteur doit être inférieure à $10^{12}/cm^2$).

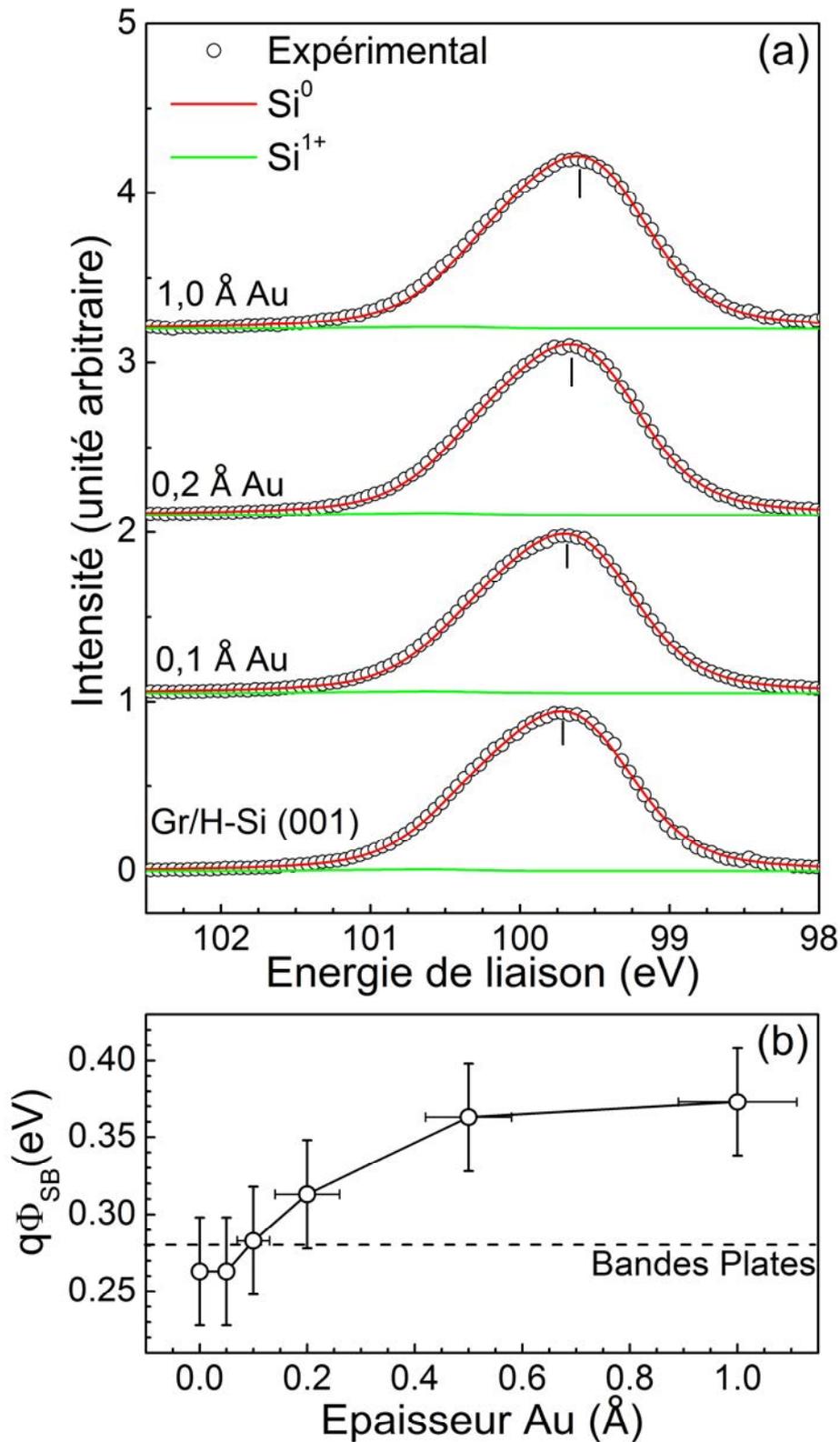


Figure III-1 Spectre de photoémission du niveau de cœur Si $2p$ pour différentes épaisseurs d' Au déposées sur une surface de Gr/H-Si(001). Mesures réalisées à partir d'une raie excitatrice $MgK\alpha$ (1253,6 eV) à température ambiante et en émission normale (a). Evolution de la hauteur de la barrière Schottky ($q\Phi_{SB}$) en fonction de l'épaisseur d'or déposée (b). La valeur de $q\Phi_{SB}$ a été déterminée à partir de la position du pic Si $2p_{3/2}$ de la composante Si⁰ (traits verticaux sur (a)) du spectre expérimental.

La Figure III-2 présente le spectre du niveau C 1s excité avec la raie MgK α et à température ambiante pour différentes épaisseurs d'Or déposées en surface. L'énergie cinétique des photoélectrons est d'environ 0,96 keV. Les spectres expérimentaux ont été décomposés, après soustraction du fond, avec une procédure des moindres carrés identique à celle décrite dans le chapitre II. Avant le dépôt d'or, le spectre est dominé par une composante située à $284,60 \pm 0,03$ eV liée à des atomes de carbone avec hybridation sp² qui sont connectés dans une structure de réseau en nid d'abeille. Pour obtenir des ajustements satisfaisants, nous avons dû inclure une composante supplémentaire située à une énergie de liaison plus élevée de 0,5 eV que la composante principale. Cette composante correspond à un carbone avec une hybridation sp³ [142]. On retrouve ici aussi des pics liés aux résidus de PMMA (composantes C1 à C4) dans la gamme d'énergie de liaison de 1,3 à 4,8 eV supérieure à la composante principale [147,182]. Ces composantes liées aux résidus de PMMA ne contribuent qu'à environ 10% de l'intensité totale du spectre de niveau central C 1s. Pour rappel, nous avons dans le chapitre II évalué la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac dans le graphène après transfert sur une surface de silicium et un traitement HF (2%), déterminée à partir de l'énergie de liaison de la composante sp² du spectre de photoémission du niveau de cœur C 1s, à $\sim 0,3$ eV sous le point de Dirac.

La forme des spectres du niveau de cœur C 1s ne change pas avec l'épaisseur d'or, seul un léger décalage rigide d'une fraction d'eV est détecté (Fig. III.2(b)). Il a été prédit à partir des calculs DFT des premiers principes [183–185] et montré expérimentalement en utilisant la photoémission angulaire haute résolution [186] que la mise en contact du graphène avec une couche d'or ne modifie pas la dispersion de bandes du graphène mais induit un dopage p du graphène. Nous proposons donc que la variation de l'énergie de liaison du niveau du cœur C 1s est principalement induite par le décalage du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac sur toute la séquence de dépôt métallique. Ce point sera examiné en détail dans la section suivante en utilisant les calculs DFT. On peut noter que le dépôt de petites quantités d'or sur des couches de graphène à température ambiante conduit à la formation d'amas d'or sur les surfaces de graphène comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre II. On peut donc s'attendre à ce que les changements de dopage du graphène induits par le dépôt métallique soient provoqués par le transfert d'électrons de la feuille de graphène vers les amas d'or.

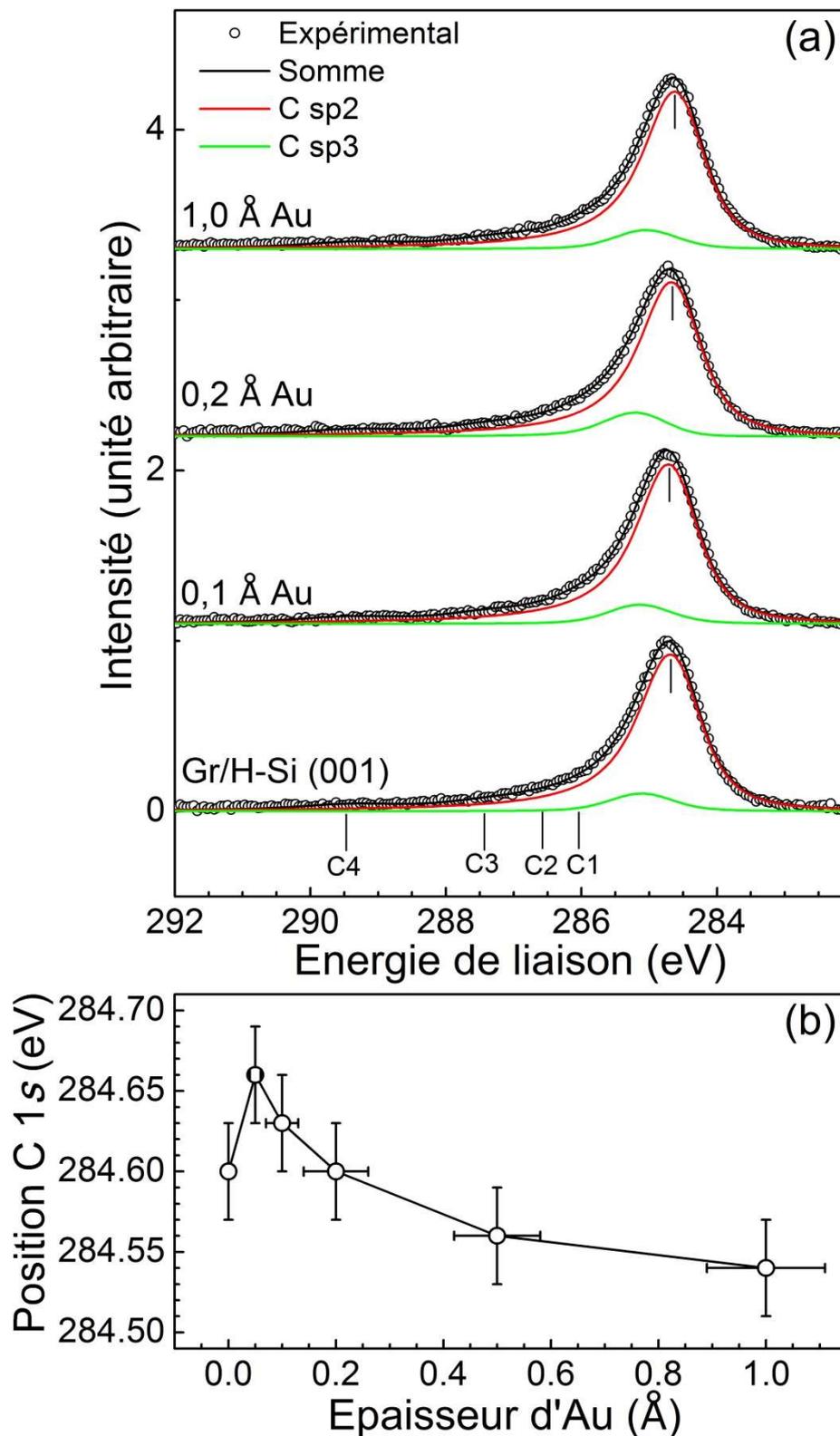


Figure III-2 Spectre de photoémission du niveau de cœur C 1s pour différentes épaisseurs d'Au déposées sur une surface de Gr/H-Si(001). Mesures réalisées à partir d'une raie excitatrice MgK α (1253,6 eV) à température ambiante et en émission normale (a). Evolution de l'énergie de liaison de la composante sp² du spectre de photoémission du niveau de cœur C 1s (traits verticaux sur (a)) en fonction de l'épaisseur d'Au déposée (b).

La figure III.3 montre l'évolution de l'énergie de liaison du niveau de cœur Si $2p_{3/2}$ (composante Si⁰) en fonction de l'énergie de liaison de la composante sp² du niveau de cœur C 1s pour différentes épaisseurs d' Au déposées. Les points expérimentaux sont alignés sur une droite de pente $\sim 0,9$. Cette droite permet de remonter au paramètre de pente S^{*3} discuté dans le chapitre I. Lorsque le niveau de Fermi n'est pas ancré à l'interface, la pente est égale à l'unité correspondant à la limite de Schottky-Mott. Cela se produit lorsque la densité des états d'interface dans la bande interdite des semi-conducteurs à l'interface est faible (généralement inférieure à 10^{12} états/cm²). En revanche, lorsque le niveau de Fermi est fortement ancré, la pente est proche de zéro correspondant à une situation où la densité des états d'interface est supérieure à 10^{14} états/cm². Dans ce cas, la valeur de la hauteur de la barrière Schottky est indépendante du travail de sortie du métal (limite de Bardeen). Ainsi, nous pouvons conclure de nos données qu'à l'interface Gr/Si(001)-hydrogénée, le niveau de Fermi n'est pas ancré et qu'il est possible de contrôler la hauteur de la barrière par l'adsorption de métal sur une surface de graphène. Ce comportement est très similaire à celui observé avec un dispositif à trois points de contact dans lequel la hauteur de la barrière est ajustée à l'aide d'une commande de grille [18]. Ces résultats montrent que la densité des états à l'interface Gr/silicium-passivé à l'hydrogène est faible. Dans la section suivante, nous expliquerons cette particularité à l'aide de calculs DFT.

³ La variation de la hauteur de la barrière Schottky ($\Delta q\Phi_{SB}$) et du niveau de Fermi (ΔE_F) après dépôt de métal est expérimentalement accessible avec la spectroscopie de photoélectrons X. La quantité $\Delta q\Phi_{SB}$ correspond à l'opposé du décalage énergétique du niveau de cœur Si $2p$ et le déplacement énergétique du niveau de Fermi est donné par la variation de la composante sp² du niveau de cœur C 1s. Ainsi, le paramètre de pente expérimental peut être obtenu en utilisant la relation suivante : $S^* = \Delta E_B(Si_{2p})/\Delta E_B(C_{1s})$ avec $\Delta E_B(Si_{2p})$ ($\Delta E_B(C_{1s})$) la variation de l'énergie de liaison du niveau de cœur Si $2p$ (C 1s) après dépôt de métal.

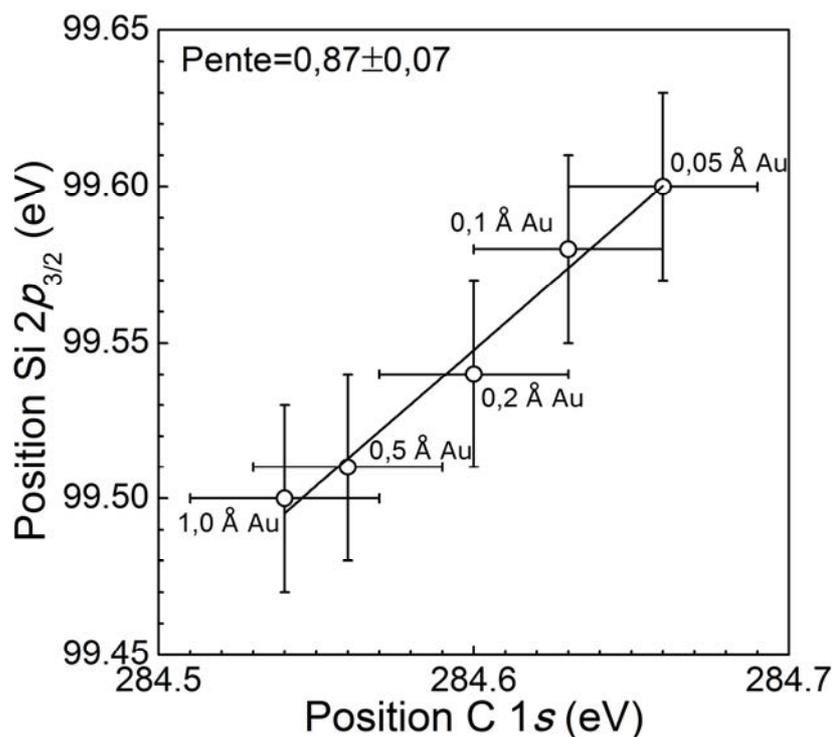


Figure III-3 Evolution de l'énergie de liaison du niveau de cœur Si $2p_{3/2}$ en fonction de l'énergie de liaison de la composante sp^2 du niveau de cœur C $1s$. Les points expérimentaux sont alignés. Une régression linéaire (ligne noire continue) conduit à une pente de $0,87 \pm 0,07$.

III.2.2 Résultats des calculs DFT

III.2.2.1 Paramètres des calculs

L'ensemble des résultats présentés ici a été obtenu à partir du code GPAW [187,188]. Différents types de structures ont été étudiées : des systèmes Au/graphène, structures métal(=Au ou graphène)/Si ainsi que des structures Ag et Cu sur graphène/silicium. Pour l'ensemble de ces calculs, les échanges et corrélations ont été traitées avec une fonctionnelle GGA-PBE [189]. L'énergie de coupure de la base d'ondes planes a été fixée à 400 eV. L'ensemble des structures étudiées ont été considérées comme relaxées dès lors que la force s'appliquant sur chaque atome n'excédait pas $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$. Une région de vide de 20 \AA , suivant la direction z (orthogonalement au plan de graphène et/ou la surface de silicium), est ajoutée aux systèmes afin d'éviter les interactions artificielles entre les slabs. En effet, pour les calculs DFT la périodicité suivant les trois dimensions de l'espace implique une reproduction de la cellule unité suivant la direction z . Cela conduit à des interactions entre les différentes cellules unités qui, suivant z , sont artificielles. L'ajout de la couche de vide permet d'éviter ce type d'interaction.

Pour le calcul des travaux de sortie (graphène/Au), une correction dipolaire est appliquée [190]. L'ensemble des calculs pour les systèmes graphène/Au ont été réalisés avec une grille des points k de $12 \times 12 \times 1$. Le graphène utilisé correspond à une supercellule 3×3 contenant 18 atomes de carbone. La structure optimisée du graphène conduit à un paramètre de maille de $2,46 \text{ \AA}$, en parfaite accord avec la valeur expérimentale [73].

Pour les structures métal/silicium, le semi-conducteur est modélisé par 12 plans de Si orientés suivant la direction [111] pour des questions de symétrie. Les surfaces du silicium sont passivées à l'hydrogène. L'interface Au/Si(111) est modélisée avec 4 plan d'Au orientés selon la direction [111]. Afin de minimiser les désaccords paramétriques nous utilisons une supercellule $4 \times 4 \times 1$ et $3 \times 3 \times 1$ pour l'Au [111] et le Si [111], respectivement. L'étape d'optimisation se fait avec une grille des points k de $2 \times 2 \times 1$. Un second calcul auto-consistant à partir de la structure optimisée et avec une grille des points k de $6 \times 6 \times 1$ est réalisé. De ce second calcul, nous tirons les densités d'états. Pour l'interface Gr/Si(111) nous utilisons une supercellule $3 \times 3 \times 1$ et $2 \times 2 \times 1$ pour le graphène et le Si, respectivement. L'étape d'optimisation est réalisée avec une grille des points k de $2 \times 2 \times 1$ puis, à partir de la structure optimisée, un second calcul auto-consistant est réalisé avec une grille des points k de $12 \times 12 \times 1$. De ce second calcul, nous tirons les densités d'états.

III.2.2.2 Adatome d'Au en surface du graphène : dopage et travail de sortie

Nous avons effectué des calculs DFT pour des atomes d'or adsorbés sur une surface de graphène pour mieux comprendre l'impact d'une telle adsorption sur les propriétés électroniques de la couche de carbone sous-jacente. En particulier, nous nous sommes intéressés aux changements de dopage et aux modifications du travail de sortie du feuillet de graphène induits par l'adsorption du métal. Trois sites différents pour l'adsorption d'adatoms d'Au sur des surfaces de graphène ont été considérés : les sites « on top », « on hollow » et « on bridge » (Figure III-4). L'énergie d'adsorption, considérée comme l'énergie nécessaire pour dissocier le graphène de l'adatome adsorbé, est définie comme suit :

$$E_A = E_{Gr} + E_{Au} - E_{Gr,Au}. \quad (64)$$

Avec E_{Gr} l'énergie totale d'un feuillet de graphène isolé, E_{Au} l'énergie totale d'un atome d'Au isolé et $E_{Gr,Au}$ l'énergie totale du système où un adatome d'Au se trouve en surface du feuillet de graphène. Le choix de cette convention signifie que si l'énergie E_A est positive alors l'adsorption est favorisée. Les distances Au-Gr sont obtenues après une étape de relaxation. La distance d'équilibre Au-Gr, notée d_{M-G} , est définie comme la différence des coordonnées z (direction orthogonale au plan de carbone) de l'atome d'Au et de la valeur moyenne de la position z des atomes de carbone. Le transfert de charges entre l'atome d'Au et le plan de graphène est étudié par réalisation d'une analyse de Bader [191] sur la structure optimisée. Une charge négative portée par l'atome d'Au signifie l'apparition d'une charge positive dans le graphène et donc un dopage p de ce dernier. Les distances d_{M-G} et la charge portée par l'Au (Q_{Au}) pour les différents sites d'adsorption sont résumées dans la Table 4. Les valeurs obtenues ici sont en adéquation avec les résultats d'études théoriques menées par d'autres groupes [167,192–194] et montrent une faible énergie d'adsorption ainsi qu'une très faible dépendance de cette énergie en fonction du site considéré. Du fait de sa grande électronégativité, l'Au est chargé négativement après adsorption sur le feuillet de graphène. Ce type de phénomène a été observé expérimentalement [195,196] et théoriquement [167,193,197–200].

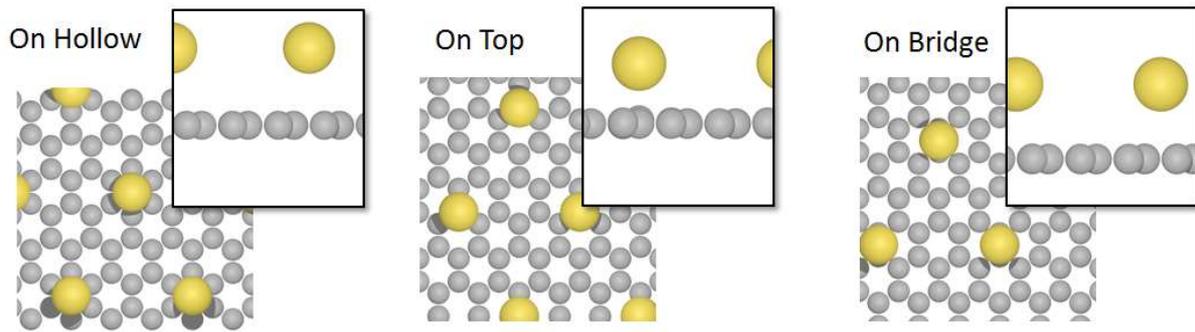


Figure III-4 Représentation schématique des adatoms d'Au en surface du graphène pour les différents sites d'adsorption considérés dans notre étude.

Table 4 Energie d'adsorption, distance métal graphène (d_{M-G}) et charge électrique portée par l'Au (Q_{Au}) pour les différents sites d'adsorption.

Site	Energie d'adsorption E_A (eV)	d_{M-G} (Å)	Q_{Au} (q)
On Top	0,130	2,52	-0,07
On Bridge	0,136	3,41	-0,10
On Hollow	0,130	3,62	-0,10

La Figure III-5 présente la densité d'états projetés (PDOS) sur les orbitales atomiques du carbone après l'étape de relaxation pour du graphène isolé et avec des adatoms d'Au adsorbés en surface pour les trois sites d'adsorption (Figure III-4) considérés. Comme attendu pour du graphène isolé, le niveau de Fermi est confondu avec le point de Dirac. La forme de cette PDOS est quasiment inchangée par adsorption d'atomes d'Au en surface (l'Au ne modifie quasiment pas la structure de bandes du graphène). On observe toutefois un décalage en énergie du point de Dirac vers les hautes énergies qui montre que l'adsorption d'Au dope en trous le graphène, ce qui indique un transfert de charges entre le graphène et l'or. Nous observons toutefois une légère modification de la PDOS dans le cas de l'adsorption *on top*. Ces modifications peuvent être attribuées au recouvrement des orbitales de l'Au (5d et 6s) avec celles de l'atome de carbone adjacent [193,201].

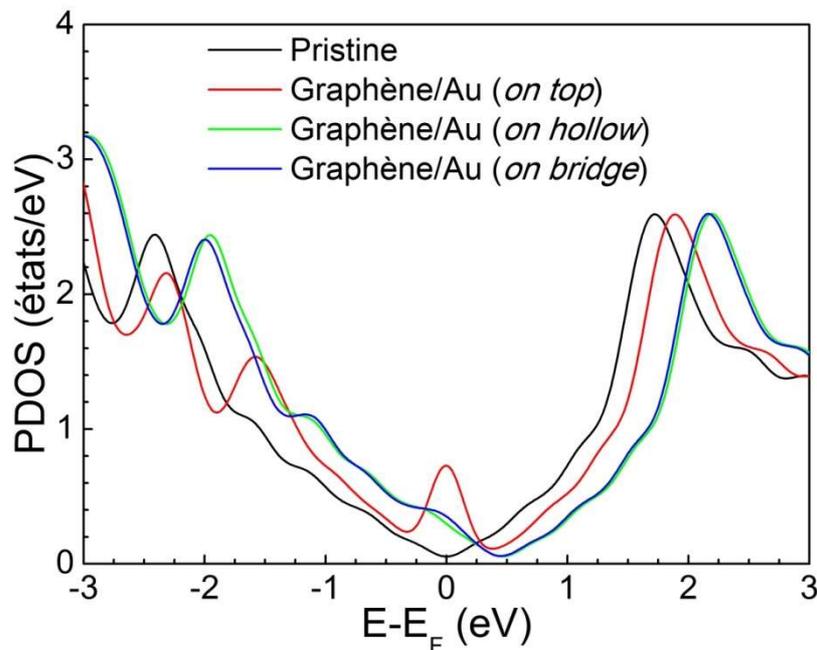


Figure III-5 Densités d'états projetées sur les atomes de carbone pour du graphène isolé (noir) et en présence d'un adatome d'Au en surface sur le site *on top* (rouge), *on hollow* (vert) et *on bridge* (bleu). Le graphène dénommé « pristine » correspond à un feuillet de graphène non dopé et autosupporté.

En résumé, nos calculs de DFT démontrent que l'adsorption d'adatoms d'Au en surface du graphène conduit à un dopage p induit par le transfert de charges survenant entre le graphène et l'Au. Nous montrons également que l'adsorption de cet élément chimique en surface du graphène n'entraîne pas des modifications majeures de la structure de bandes du graphène en accord avec des travaux antérieurs de la littérature pour des agrégats d'Au/graphène [167,193] ou des couches complètes d'Au/graphène [183,185].

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude des modifications du travail de sortie du graphène induites par la présence des adatoms d'Au. Afin de déterminer le travail de sortie, nous étudions l'évolution du potentiel électrostatique moyenné dans le plan (x,y) suivant la direction orthogonale au plan de carbone (z). Nous représentons sur la Figure III-6 la forme de ce potentiel électrostatique pour un plan de graphène isolé avec un adatome d'Au adsorbé *on top*. Dans le cas du graphène isolé nous obtenons un travail de sortie de 4,23 eV. Cette valeur est similaire aux valeurs trouvées dans la littérature par d'autres équipes utilisant la même fonctionnelle [167,202,203]. Lorsqu'un adatome d'Au est adsorbé en surface, on voit clairement une modification du travail de sortie du graphène. Il apparaît une dissymétrie du travail de sortie de part et d'autre du plan de graphène. Sur la face libre, nous voyons que le travail de sortie augmente pour s'établir à une valeur de 4,40 eV. L'adsorption d'atomes d'Au induit une augmentation de près de 1 eV du travail de sortie du côté où siège l'adatome. Cette modification du travail de sortie du côté droit du feuillet (face sur laquelle siège l'adatome d'Au) est attribuée à l'apparition d'un moment dipolaire de surface perpendiculaire à la surface lié au transfert de charges du graphène aux adatoms d'Au et au vidage des états de valence du graphène. Cependant, en raison du caractère covalent important des liaisons Au-C [167], l'origine précise du changement de travail de sortie sur le

côté droit du système induit par l'adsorption d'Au reste encore floue. Ces modifications du travail de sortie dépendent du site d'adsorption et sont encore plus importantes pour les sites *on hollow* et *on bridge*.

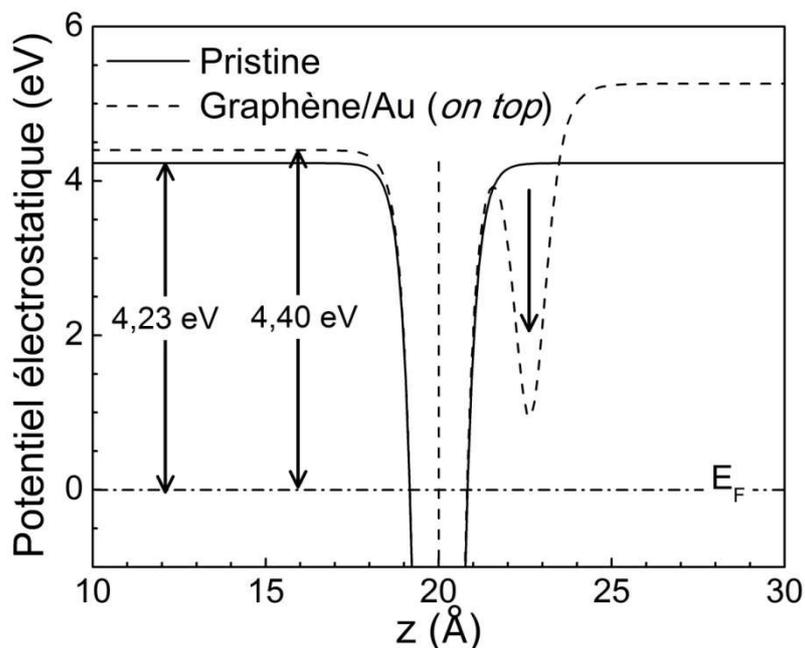


Figure III-6 Evolution du potentiel électrostatique moyenné dans le plan (x,y) en fonction de la position suivant l'axe z (perpendiculaire au plan de graphène) pour un feuillet de graphène isolé (ligne continue) et après adsorption d'un adatome d'Au *on top* (ligne discontinue). Le trait vertical discontinu matérialise la position en z du feuillet de graphène et la flèche simple la position en z de l'adatome d'Au.

Concernant le travail de sortie de la face libre (gauche) nous observons que la variation de cette quantité suit de manière quasiment rigide la variation de la position du niveau de Fermi (E_F) par rapport au point de Dirac (E_D). La Figure III-7 présente la variation du travail de sortie de la face libre en fonction de la position du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi. Cette courbe est linéaire avec une pente de 0,96 (proche de 1,0). Cela montre que la variation du travail de sortie de la face libre est contrôlée par la position du niveau de Fermi. Ces résultats suggèrent que la réorganisation des atomes de carbone induit par la présence du métal n'a quasiment aucun impact sur le travail de sortie de la face libre du graphène. Le point important de cette analyse est que la variation du niveau de Fermi dans le graphène donne directement la variation du travail de sortie de la face libre qui est expérimentalement celle vue par le silicium. Voilà tout l'intérêt d'utiliser le niveau de cœur C 1s pour déterminer le travail de sortie du graphène par rapport aux mesures directes en UPS qui donnerait le travail de sortie de la face couverte d'Au.

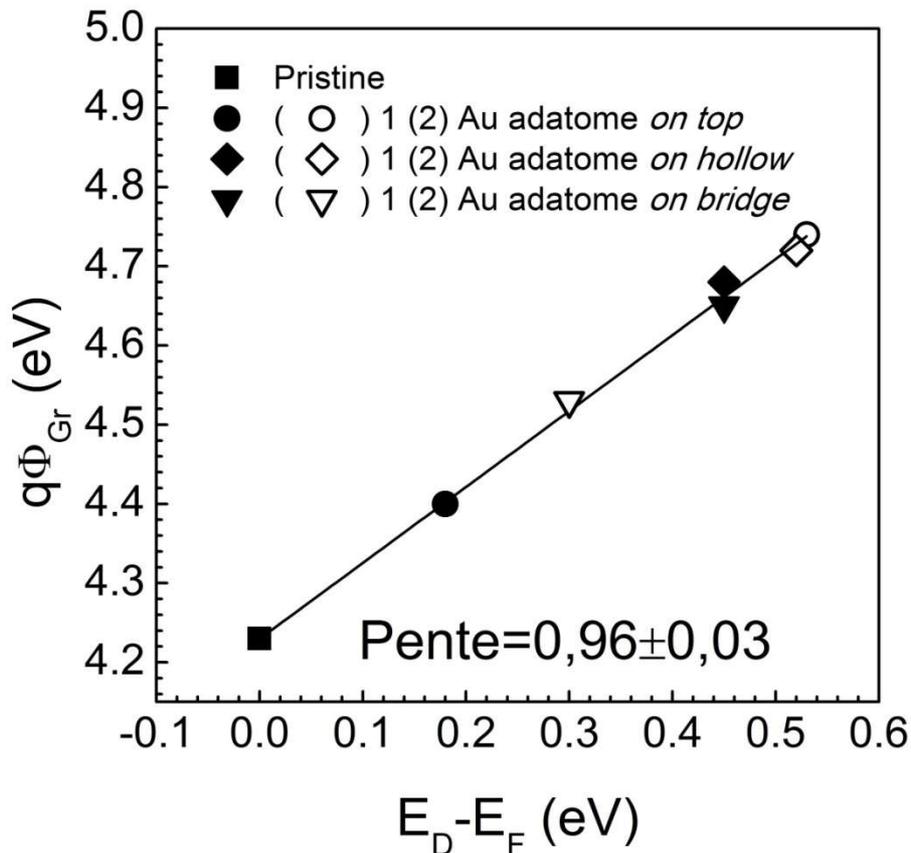


Figure III-7 Evolution du travail de sortie de la face libre du graphène (non couverte de métal) en fonction de la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Les différents points correspondent aux résultats tirés de nos calculs DFT. Une régression linéaire (ligne noire) conduit à une droite de pente $0,96 \pm 0,03$.

III.2.2.3 Structure et propriétés électroniques des interfaces graphène/H-Si(111) et Au/H-Si(111)

Nous avons, par DFT, étudié les propriétés électroniques des interfaces Gr/H-Si(111) et Au/H-Si(111). La comparaison de ces deux systèmes nous permettra de mieux comprendre le rôle joué par les MIGS dans la formation de la barrière Schottky à l'interface Gr/H-Si. Dans notre protocole expérimental, le substrat de Si subit un traitement HF conduisant à la passivation des liaisons pendantes en surface via la formation de liaison Si-H [204–206] conduisant à une réduction drastique de la densité d'états de défauts en surface. Après passivation, cette densité est inférieure à 2.10^{10} états/eV/cm² [138,139]. Par souci de simplicité, nous n'avons, dans nos calculs, considéré que des surfaces H-Si (111) non reconstruites dont la symétrie est la même que celle du réseau hexagonal du graphène. On s'attend à ce qu'une étude sur les surfaces Si(001) conduise aux mêmes conclusions que celles tirées ici. Cela est justifié car les barrières Schottky sont essentiellement insensibles à l'orientation cristallographique des surfaces semi-conductrices [178]. La surface de Si(111) est totalement couverte d'atome d'hydrogène. Ces derniers sont placés à l'aplomb des atomes de Si en surface. Le silicium est composé de 12 plans de Si (Figure III-8). L'étape de

relaxation conduit à une longueur de liaison Si-H de 1,51 Å cohérente avec les résultats théoriques de la littérature [207,208] ainsi qu'avec la valeur expérimentale de 1,48 Å [209].

La Figure III-9 (a) présente la structure optimisée de l'interface Gr/H-Si(111) par DFT. Dans nos simulations, le paramètre de maille du graphène a été adapté à celui du Si. Cela conduit à une dilatation de la maille de graphène de 4,9 %. Pour étudier l'impact d'une telle modification, nous avons, par DFT, calculé la structure de bandes du graphène autosupporté pour un réseau non déformé et un réseau déformé en tension de 4,9%. Les résultats sont donnés en Figure III-10. On voit que l'intégrité de la structure de bandes est maintenue malgré la dilatation de la maille. On observe simplement une diminution de la vitesse de Fermi ($= 3ta/2\hbar$) cohérente avec la diminution du paramètre de saut t induite par l'augmentation de la distance interatomique. Cette observation en DFT est en accord avec les travaux de Vitor *et al.* [133].

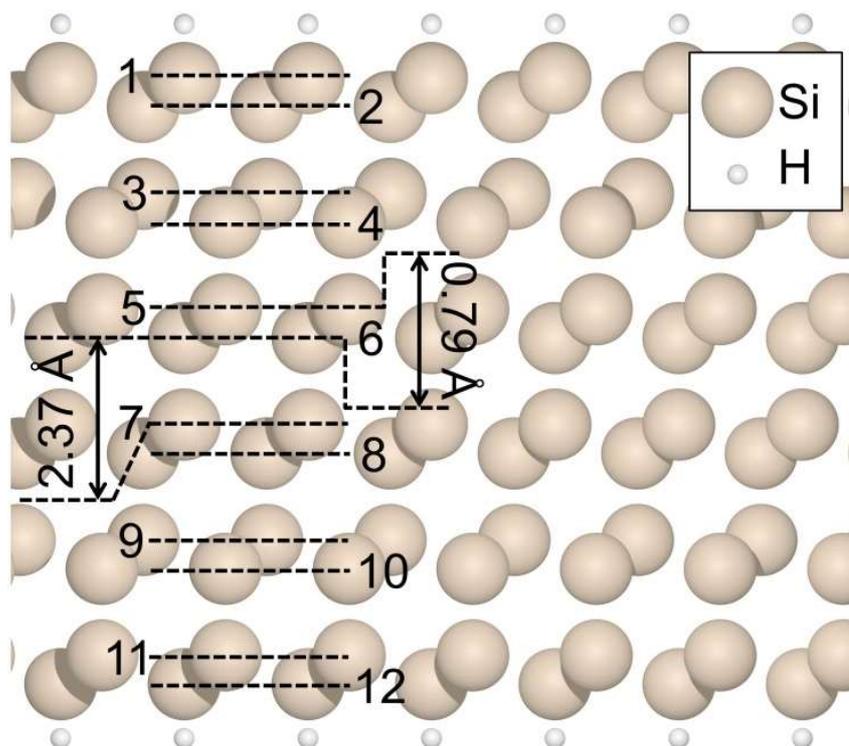


Figure III-8 Représentation schématique de la structure du H-Si(111) après relaxation utilisée dans le cadre des calculs DFT. Les différents plans atomiques sont indexés de 1 à 12.

Après l'étape d'optimisation pour le système Gr/H-Si(111), nous trouvons que la distance moyenne d'équilibre en coordonnée z entre la position des atomes de carbone et le plan d'hydrogène (première couche de silicium) est de 3,11 (4,62 Å). La structure du Si n'est quasiment pas modifiée par l'ajout du graphène et pas plus que la longueur Si-H. Une étude de Dang *et al.* [210] donne des résultats similaires. Un point important ici est que les propriétés électroniques du graphène sont préservées après transfert comme le montre la Figure III-9 (b). Nous observons simplement un décalage en énergie du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi de 0,07 eV conduisant à un dopage n du graphène après contact. La très grande distance entre le plan de graphène et le silicium passivé ainsi que la quasiabsence d'altération des propriétés électroniques du graphène après mise en contact de

ces deux solides montrent que le graphène et le silicium peuvent être considérés comme découplés. Il peut être remarqué que si l'on approche le graphène du Si la structure électronique commence à être affectée de manière significative lorsque la distance est réduite de plus de 1 Å par rapport à la distance d'équilibre.

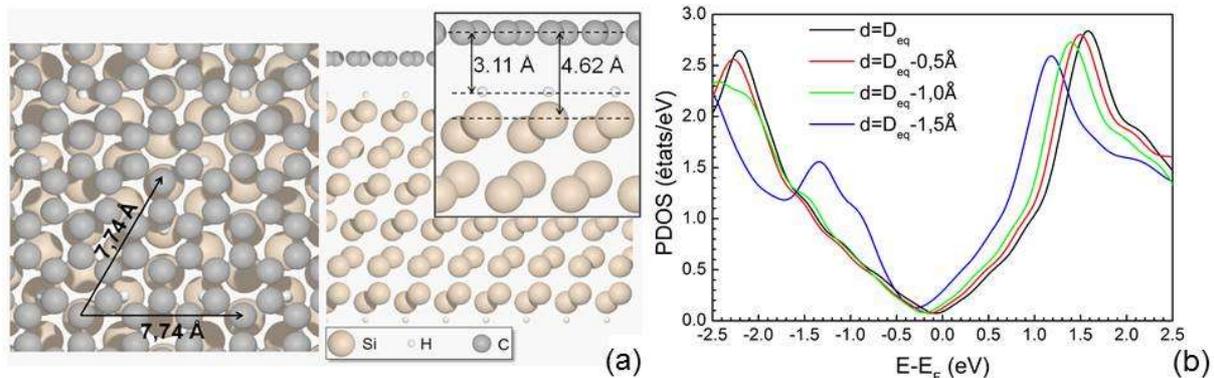


Figure III-9 Représentation schématique de la structure Gr/H-Si(111) optimisée (a) et densité d'états projetés sur les orbitales atomiques du carbone en fonction de la distance séparant le Gr du Si (b). Les flèches simples de la figure de gauche de (a) donnent la géométrie de la cellule utilisée pour le calcul DFT. Les flèches doubles de la figure de droite de (a) donnent la distance entre le premier plan de silicium et le plan de graphène (4,62 Å) et la distance entre le plan d'hydrogène d'interface et le plan de graphène (3,11 Å). Ces distances sont définies comme la différence des positions moyennes en z des atomes des plans considérés. Sur (b), la distance D_{eq} correspond à la distance d'équilibre séparant le plan de graphène de la surface de Si, à savoir une distance Gr-H (Gr-Si) de 3,11 Å (4,62 Å).

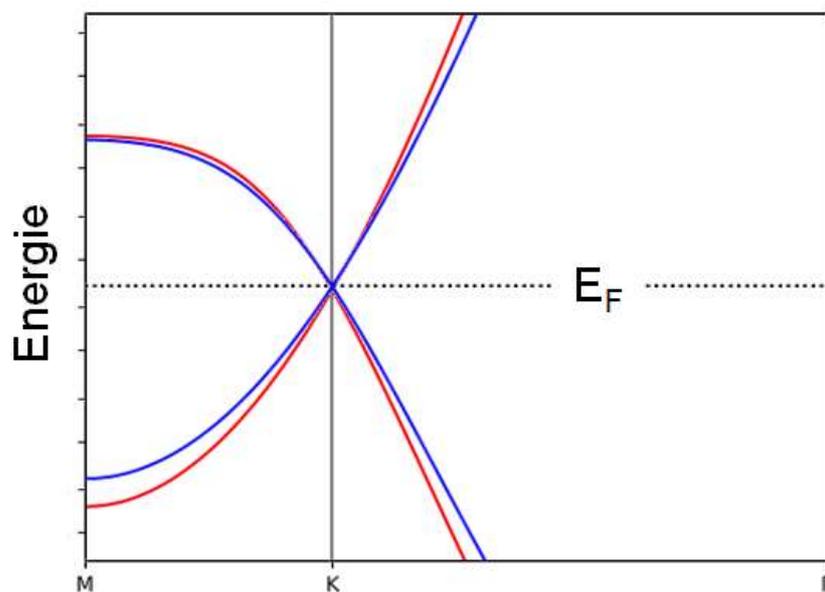


Figure III-10 Structure de bandes du graphène possédant un paramètre de maille de 2,46 Å (rouge) et du graphène étiré de 4,9% (bleu). La ligne pointillée horizontale donne la position du niveau de Fermi.

Nous allons maintenant discuter des résultats des calculs DFT de l'interface Au/H-Si(111). Ces calculs sont très proches de ce qui a été réalisé pour des interfaces Ag et Al/H-Si(111) par Sajjad *et al.* [208] ainsi que pour un contact Al/H-Si(001) [211]. La Figure III-11

présente la structure optimisée d'une interface Au/H-Si(111). Nous considérons une supercellule de $4 \times 4 \times 1$ et $3 \times 3 \times 1$ pour l'Au et le Si respectivement. Le paramètre de maille de l'Au est étiré de 1,2% pour être en accord avec celui du Si. Dans le cas présent, nous observons une légère modification de la liaison Si-H, passant en effet de 1,51 à 1,53 Å. Les modifications structurales du Si sont minimes puisque la modification des distances interplans n'excède pas 1,5%. Une inspection de la structure montre que la couche d'interface d'Au présente une légère ondulation avec une différence de hauteur de $\sim 0,2$ Å entre l'atome le plus bas et le plus élevé de la couche d'interface d'Au. Nous obtenons une distance moyenne d'équilibre en coordonnée z entre la position des atomes d'or dans le plan d'interface et le plan d'hydrogène (la première couche de silicium) de 2,35 (3,88) Å.

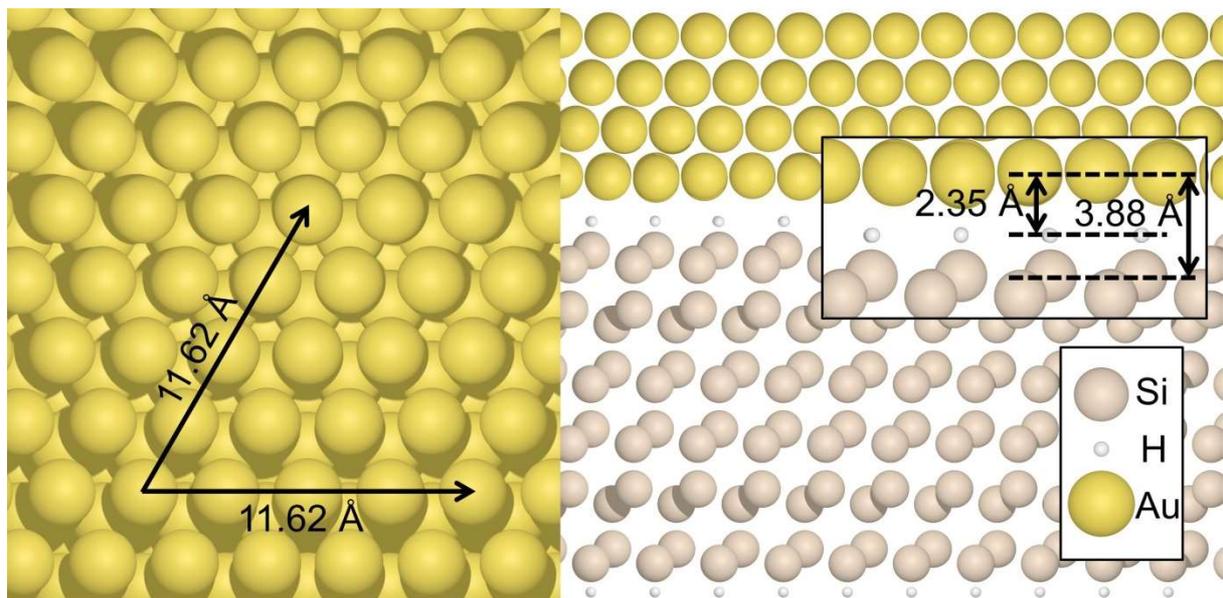


Figure III-11 Représentation schématique de la structure Au/H-Si après l'étape d'optimisation. Sur la figure de gauche, les flèches simples matérialisent la supercellule utilisée dans les calculs DFT. Sur la figure de droite, les doubles flèches présentent la distance entre le premier plan de silicium et le plan d'Au d'interface (3,88 Å) et la distance entre les plans d'hydrogène et d'Au d'interface (2,35 Å). Ces distances sont définies comme la différence des positions moyennes en z des atomes des plans considérés.

III.2.2.4 MIGS et ancrage du niveau de Fermi

La Figure III-12 (a) donne la densité d'états projetés sur les atomes de Si résolue plan par plan pour le système Au/H-Si(111). On peut noter ici que la bande interdite que nous obtenons par nos calculs DFT pour le silicium hydrogéné nu est proche de 0,7 eV. Cette valeur est inférieure à la valeur expérimentale qui est de 1,2 eV (bande interdite à 0K). Cette sous-estimation de la bande interdite en DFT est bien connue et est inhérente à la méthode de calcul [212,213]. Dans le cas du silicium hydrogéné et isolé, (sans métal en surface) nos calculs montrent, en accord avec les résultats de Sajjad *et al.* [208] qu'aucun état n'est présent dans la bande interdite. La Figure III-12(a) montre la présence d'états dans la bande interdite induits par l'ajout du métal en surface. Ces états dans la bande interdite correspondent aux MIGS. Nous observons, comme cela est prévu par la théorie des MIGS, que la densité d'états dans la bande interdite décroît rapidement lorsque la distance séparant le plan de Si

considéré du métal augmente. La Figure III-12(b) représente (en échelle semi-logarithmique) l'évolution de la densité de MIGS en milieu de bande interdite en fonction de la distance au plan de silicium d'interface. Cette figure met en évidence la décroissance exponentielle de la densité de MIGS, de nouveau en accord avec la théorie [79]. Une régression linéaire de ces points produit une longueur d'atténuation des MIGS de 2,7 Å en accord avec les travaux de Louie *et al.* [177], Tersoff [83] et Lu *et al.* [214].

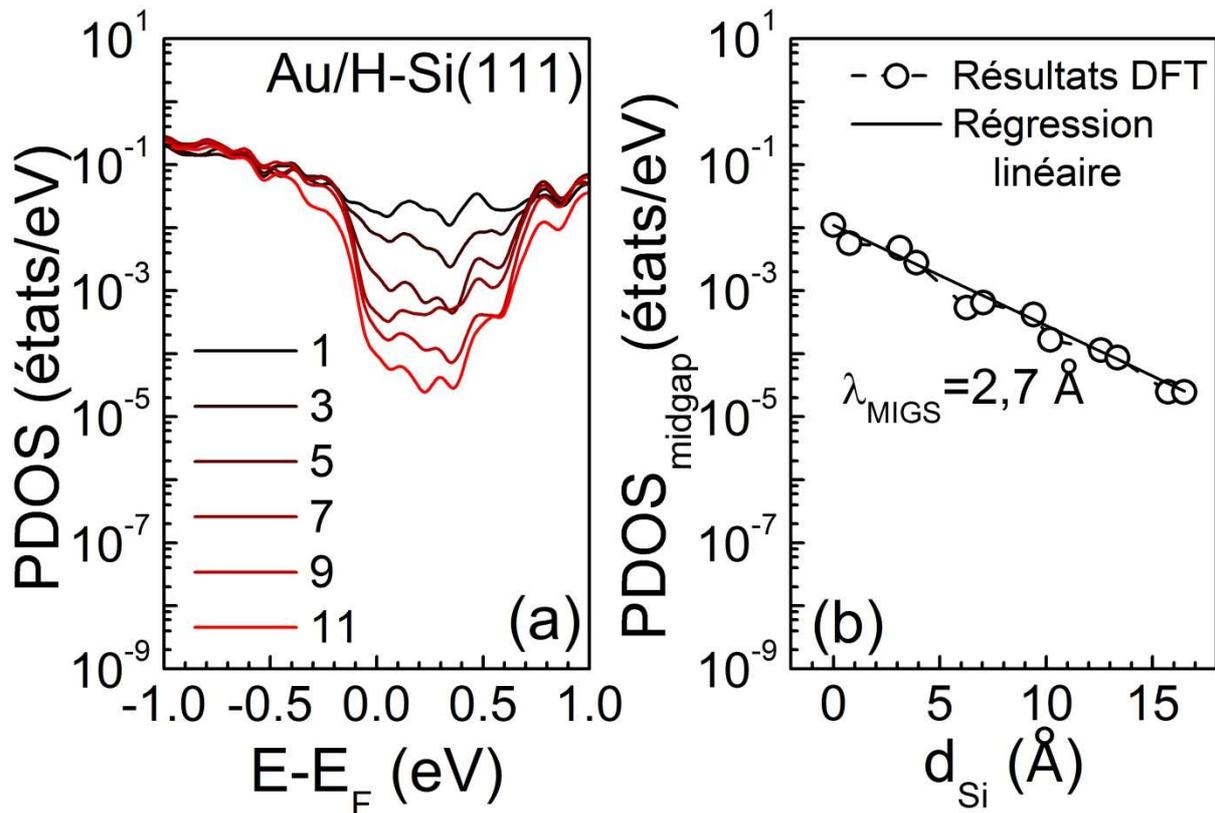


Figure III-12 Densité d'états projetés résolue spatialement en échelle semi-logarithmique pour une structure Au/H-Si(111) relaxée (a) et évolution en échelle semi-logarithmique de la densité d'états projetés en milieu de bande interdite ($PDOS_{midgap}$) en fonction de la profondeur de silicium relativement au premier plan d'interface de silicium (d_{Si}). Une régression linéaire de cette distribution de points donne une longueur de décroissance des MIGS λ_{MIGS} de 2,7 Å.

La Figure III-13(a) donne la densité d'états projetés sur les atomes de Si résolue plan par plan pour le système Gr/H-Si(111). Comme dans le cas de l'Au/H-Si(111), des états sont induits dans la bande interdite et on voit que la densité d'états dans la bande interdite du silicium diminue rapidement lorsque l'on s'enfonce dans le substrat. La Figure III-13(b) représente (en échelle semi-logarithmique) l'évolution de la densité de MIGS en milieu de bande interdite en fonction de la distance au plan de silicium d'interface. Une régression linéaire des points produit une longueur d'atténuation des MIGS de 3,2 Å, une longueur sensiblement plus élevée que ce que nous avons obtenu avec l'interface Au/H-Si(111). La courbe montre des oscillations dans la représentation semi-logarithmique que nous ne savons pas interpréter pour l'instant.

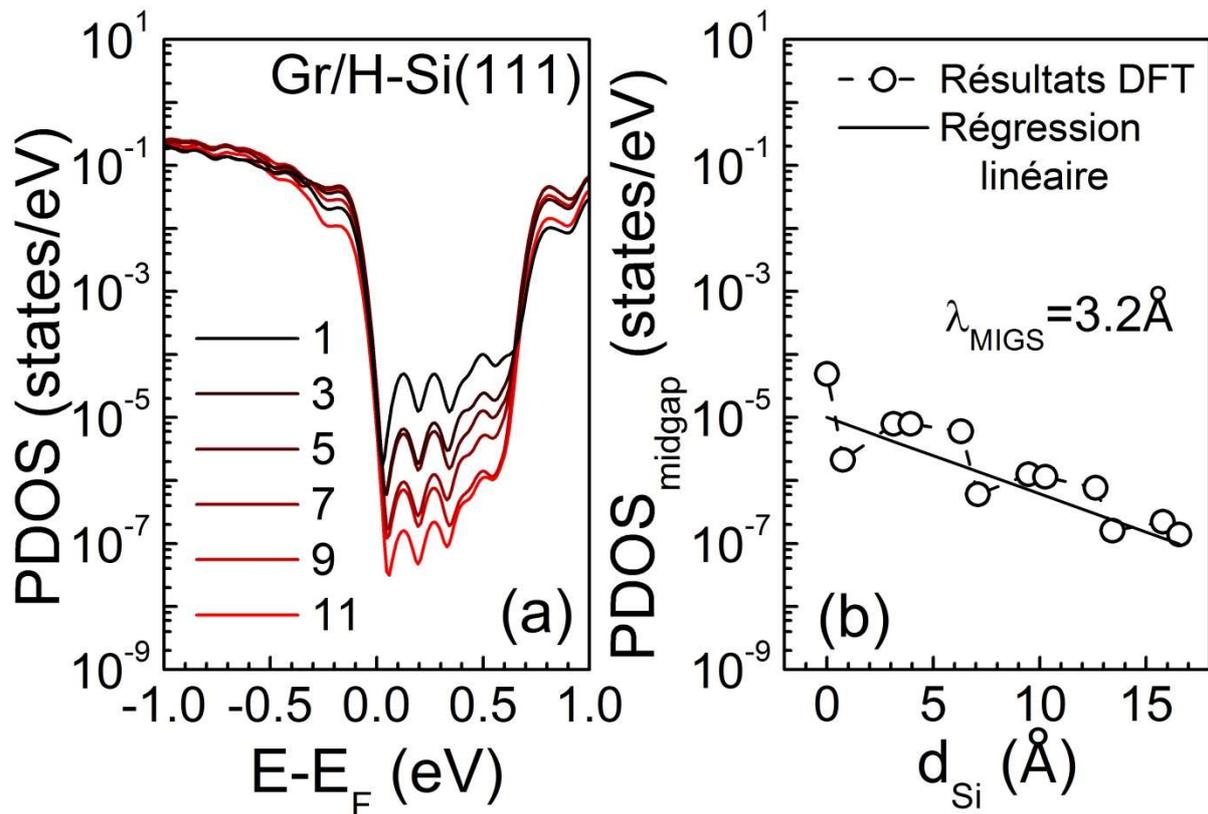


Figure III-13 Densité d'états projetés résolue spatialement en échelle semi-logarithmique pour une structure Gr/H-Si(111) relaxée (a) et évolution en échelle semi-logarithmique la densité d'états projetés en milieu de bande interdite ($PDOS_{midgap}$) en fonction de la profondeur de silicium relativement au premier plan d'interface de silicium (d_{Si}). La courbe tirée de nos calculs DFT fait apparaître des oscillations que nous ne sommes pas en mesure d'interpréter pour le moment. Une régression linéaire de cette distribution de points donne une longueur de décroissance des MIGS λ_{MIGS} de 3,2 Å.

Le modèle des MIGS [79] fournit une base solide de prédiction de la hauteur de barrière Schottky à l'interface métal/semi-conducteur. Le degré d'ancrage du niveau de Fermi pour de telles interfaces est quantifié par le paramètre de pente S [67]. Ce paramètre est, comme le montre l'égalité (20), directement lié à la densité d'états d'interface au milieu de la bande interdite du semi-conducteur. En sommant la PDOS sur tous les plans atomiques, nous obtenons la densité de MIGS qui permet de calculer le paramètre de pente S . La somme des PDOS sur l'ensemble des plans de Si constituant nos interfaces est donnée (en échelle semi-logarithmique) dans la Figure III-14 pour les systèmes Au/H-Si(111) et Gr/H-Si(111). Les MIGS apparaissent dans la bande interdite du silicium, typiquement entre 0 et 0,7 eV. Ce qui ressort de cette figure est que la densité de MIGS est beaucoup plus faible avec le graphène qu'avec la couche d' Au. En milieu de bande interdite du silicium la densité de MIGS est de $\sim 3,7 \cdot 10^{13}$ états/eV/cm² pour le système Au/H-Si(111) alors qu'elle n'est que de $\sim 4,0 \cdot 10^{10}$ états/eV/cm² pour le système Gr/H-Si(111). En injectant ces quantités dans l'équation (20) du chapitre II et en utilisant les différents paramètres résumés dans le Tableau 5 nous obtenons un paramètre de pente de 0,4 et 1,0 pour les systèmes Au/H-Si(111) et Gr/H-Si(111), respectivement. Il doit être noté ici que la détermination du paramètre de pente pour le système Gr/H-Si(111) nécessite de connaître la longueur d'écran du graphène. Pour le

graphène, cette longueur d'écrantage dépend de la densité de charges au niveau de Fermi et donc dépend du dopage du graphène [215–217]. Pour une densité de charges variant entre 10^{10} et 10^{16} cm^{-2} la longueur d'écrantage varie de 0,6 à 4 Å [217]. La variation de cette longueur d'écrantage n'a toutefois pas d'incidence puisque, pour cette gamme de valeurs de longueurs d'écrantage le paramètre de pente reste toujours de 1,0 en raison de la très faible densité d'états d'interface induite par le graphène dans la bande interdite du silicium. Ces résultats montrent que l'interface Gr/H-Si présente un comportement de type Schottky-Mott.

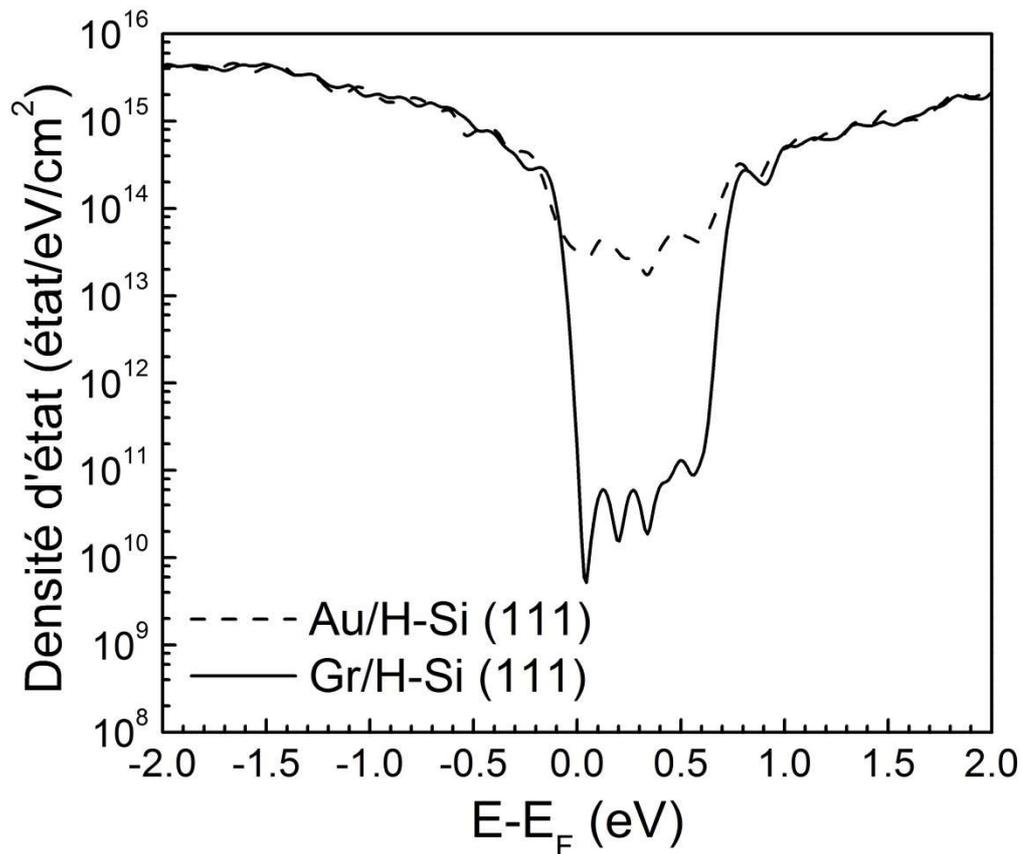


Figure III-14 Somme des densités d'états projetées en échelle semi-logarithmique sur les atomes de silicium pour une structure Au/H-Si (111) et Gr/H-Si (111).

Tableau 5 Distance d'équilibre entre le plan interfacial du métal et le premier plan du silicium ($d_{\text{M-Si}}$), longueur d'atténuation des MIGS (λ_{MIGS}), densité de MIGS en milieu de bande interdite du semi-conducteur (D_{MIGS}), longueur d'écrantage de Thomas-Fermi (δ_m) du métal et paramètre de pente S des différentes hétérostructures étudiées. La distance $d_{\text{M-Si}}$ correspond à la différence des moyennes des coordonnées z entre les atomes du métal (Au, graphène) dans le plan d'interface et le premier plan de silicium.

	$d_{\text{M-Si}}$ (Å)	λ_{MIGS} (Å)	D_{MIGS} (états/eV/cm ²)	δ_m (Å)	S
Au/H-Si(111)	3,88	2,7	$3,7 \cdot 10^{13}$	0,5	0,4
Gr/H-Si(111)	4,62	3,2	$3,5 \cdot 10^{10}$	0,6-4,0	1,0

Nous avons montré par photoémission et par DFT qu'il était possible de modifier le taux de dopage du graphène par la simple adsorption d'atomes d'or. Nous avons aussi

montré que la variation du travail de sortie de la face libre du graphène (celle qui fait face au silicium) était égale à la variation de la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Forts de ces observations, nous avons cherché à déterminer le paramètre de pente de l'interface Gr/H-Si(111) par DFT pour confirmer les conclusions tirées du modèle analytique des MIGS et apporter des éléments supplémentaires pour comprendre les mécanismes de formation de la barrière Schottky à l'interface Gr/H-Si. Pour ce faire, nous avons ajouté en surface du système graphène/H-Si(111) des adatoms d'argent et de cuivre en site *on top*. Ces adatoms de métaux permettent contrairement à l'Au de dopé n le graphène. Ainsi, l'adsorption de ces éléments permet de déplacer le niveau de Fermi dans la bande interdite à l'interface Gr/H-Si alors qu'avec l'ajout d'or, cela conduit le niveau de Fermi dans la bande de valence du Si ce qui rend le modèle des MIGS non applicable. Nous présentons les PDOS sur les atomes de C et de Si des interfaces Gr/H-Si(111), Ag(*on top*)/Gr/H-Si(111) et Cu(*on top*)/Gr/H-Si(111) en Figure III-15. D'après ces figures la modification de la différence en énergie entre le niveau de Fermi et le point de Dirac (E_D) induite par l'adsorption des adatoms de Cu et d'Ag est quasi identique à la modification de la différence en énergie entre le niveau de Fermi et le sommet de la bande de valence du silicium (E_{VBM}) ; la hauteur de la barrière Schottky est réduite pour les électrons à mesure que le graphène est plus dopé n. La Figure III-16 présente la variation de la hauteur de la barrière Schottky pour les électrons en fonction de la position du point de Dirac par rapport au niveau Fermi. Le point de référence pour calculer cette variation est la surface nue de Gr/H-Si(111). Les points sont alignés et le paramètre de pente obtenu à travers un ajustement linéaire de ces points est de 0,8 ce qui est proche de l'unité et confirme l'absence d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si.

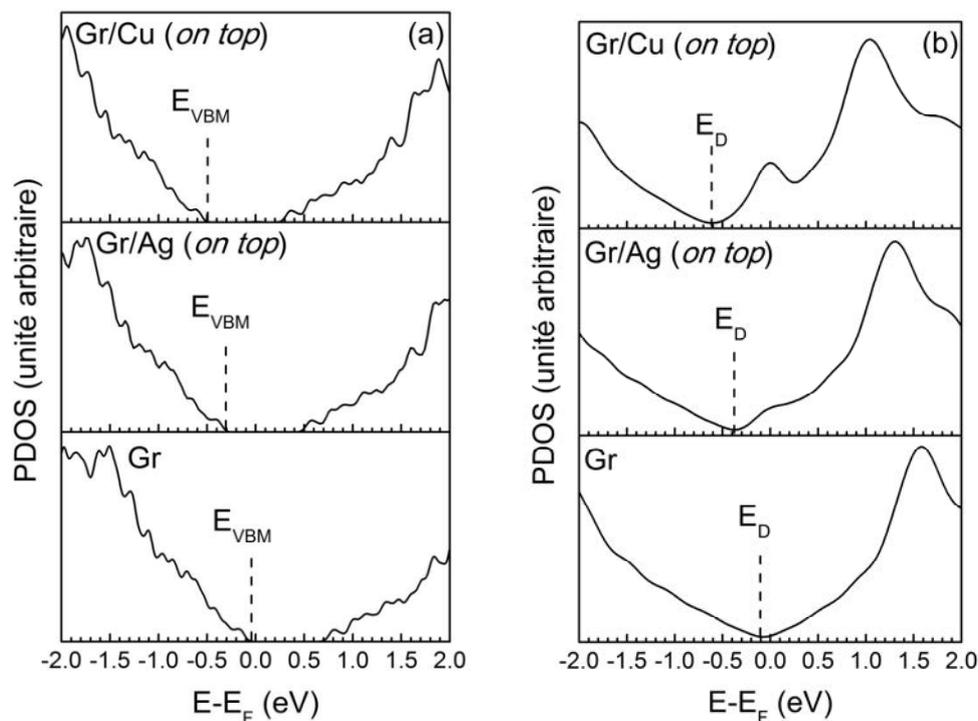


Figure III-15 Densité d'états projetés sur les atomes de Silicium (a) et sur les atomes de carbone (b) pour une hétérostructure Gr/H-Si(111) (bas), Ag(*on top*)/Gr/H-Si(111) (milieu) et Cu(*on top*)/Gr/H-

Si(111) (haut). Les traits verticaux discontinus sur la figure de gauche (droite) matérialisent la position du maximum de la bande valence E_{VBM} (point de Dirac E_{D}).

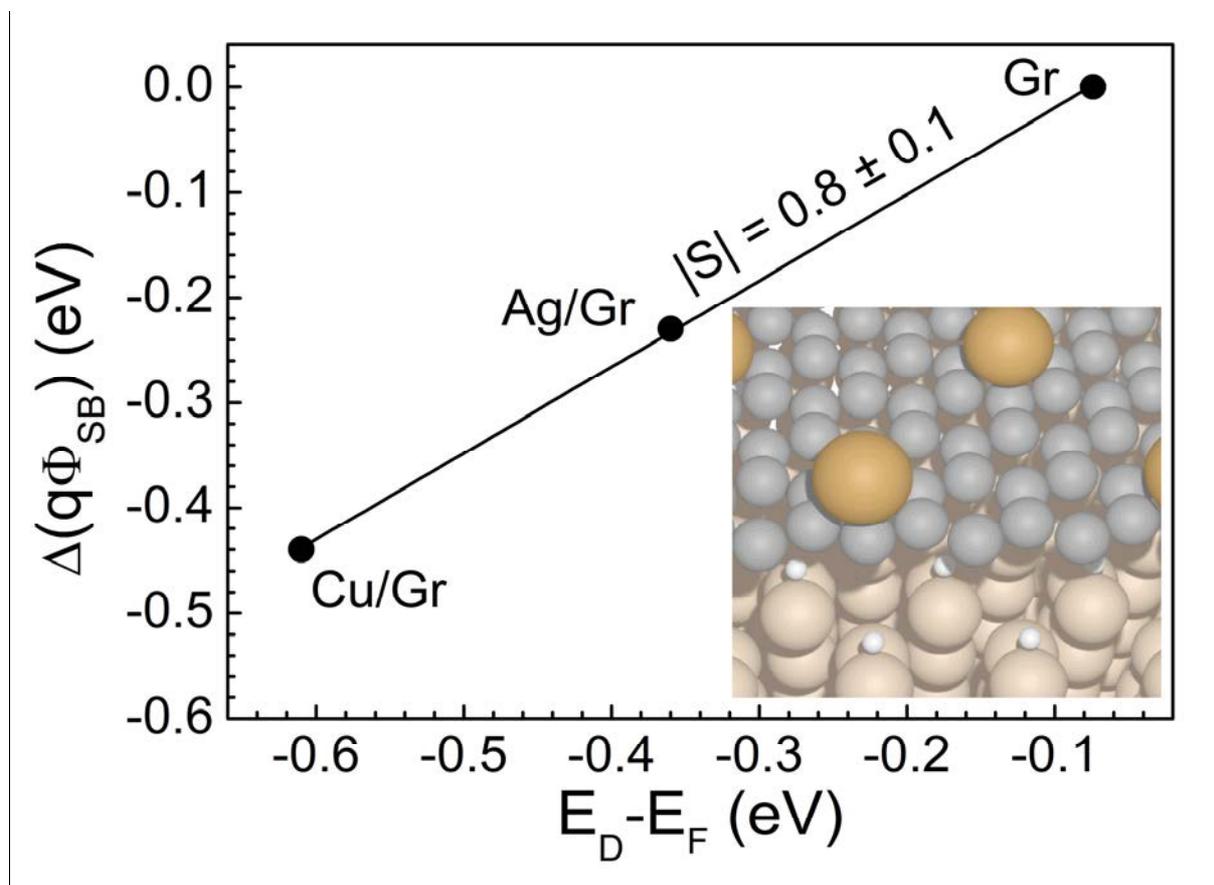


Figure III-16 Variation de la hauteur de la barrière Schottky pour les électrons en fonction de la position du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi déterminée par calcul DFT. L'insert représente la structure Cu(on top)/Gr/H-Si(111) après optimisation utilisée dans le calcul des PDOS de la Figure III-15. Une régression linéaire de la distribution de points obtenus par DFT donne une pente de $0,8 \pm 0,1$.

III.2.2.5 Origine de la faible densité de MIGS à l'interface Gr/H-Si(111).

Les calculs DFT présentés précédemment montrent que la densité de MIGS à l'interface Gr/H-Si(111) par rapport à l'interface Au/H-Si(111) est très faible. Les trois ordres de grandeurs de différence ainsi observés ne peuvent avoir pour seule origine la différence de densités d'états au niveau de Fermi de ces solides. Pour déterminer l'origine de ce remarquable effet, nous avons réalisé des calculs DFT complémentaires de la densité de MIGS au milieu de la bande interdite du silicium pour différentes distances séparant le métal (Au, graphène) de la surface de silicium. Partant de la distance d'équilibre, nous avons ajouté une couche de vide d'épaisseur t_{vac} et calculé la densité de MIGS (D_{MIGS}) sans optimisation structurale. Les résultats de ces calculs sont présentés (en échelle semi-logarithmique) en Figure III-17 (a) et (b) pour l'Au et le graphène, respectivement. Nous observons pour ces deux interfaces une décroissance exponentielle de la densité de MIGS à l'interface avec la distance. Il apparaît toutefois une différence notable entre les deux systèmes car la longueur

d'atténuation pour l'Au est de $\sim 0,51 \text{ \AA}$ et pour le graphène cette longueur est quasiment deux fois plus faible $\sim 0,30 \text{ \AA}$. Ces résultats montrent que la décroissance des fonctions d'onde du graphène dans le vide séparant les deux matériaux est beaucoup plus marquée avec le graphène qu'avec l'or.

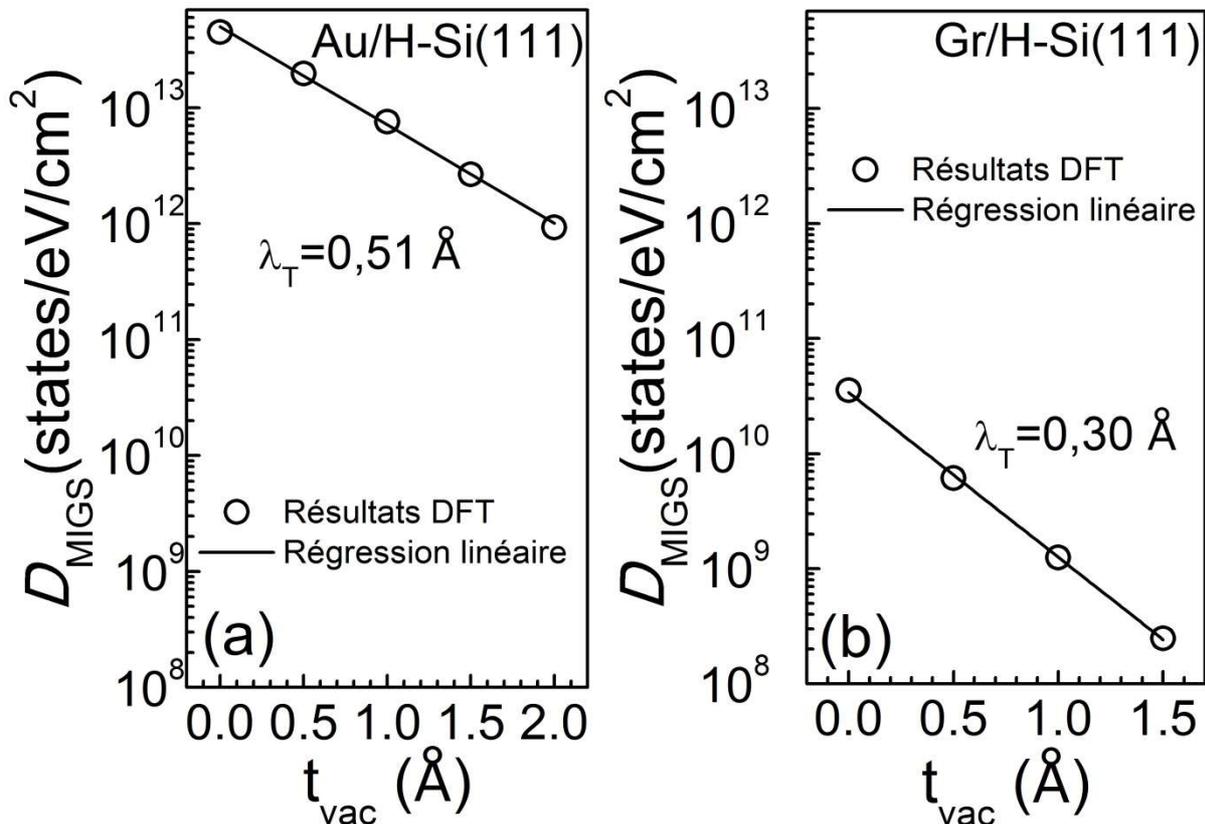


Figure III-17 Evolution de la densité de MIGS en échelle semi-logarithmique pour un système Au/H-Si(111) (a) et Gr/H-Si(111) (b) en fonction de l'épaisseur de vide normalisée à la distance d'équilibre t_{vac} . Une régression linéaire de ces distributions de points donne une pente de $0,51 \text{ \AA}$ ($0,30 \text{ \AA}$) pour le système Au/H-Si(111) (Gr/H-Si(111)).

Nous allons maintenant, sur la base d'un traitement analytique, expliquer qualitativement ces observations. Généralement, pour un métal semi-infini en contact intime avec un semi-conducteur, les états de Bloch du métal sont évanescents dans la bande interdite du semi-conducteur et conduisent à la formation d'états dans cette dernière. Si maintenant nous augmentons la distance séparant ces deux solides, le métal et le semi-conducteur vont progressivement se découpler et les fonctions d'onde du métal vont décroître de manière exponentielle, avec t_{vac} , dans la barrière tunnel de vide (la fonction d'onde prendra la forme suivante $\psi \sim \exp(-\kappa t_{\text{vac}})$). Afin d'évaluer la constante d'atténuation (κ) des fonctions d'onde dans cette couche de vide, nous considérons que la barrière de vide possède une forme rectangulaire dont la hauteur est égale au travail de sortie du métal. Dans un modèle à une dimension la constante κ s'exprime de la manière suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_0\Phi_m}{\hbar^2}}. \quad (65)$$

Avec m_0 la masse de l'électron libre et \hbar la constante de Planck réduite. La longueur de décroissance est alors donnée par $1/\kappa$ et la densité d'états décroît alors en $1/2\kappa$. En considérant une gamme de travaux de sortie correspondant aux métaux réels ($3,0 \text{ eV} < \Phi_m < 6,0 \text{ eV}$) [218], nous obtenons ainsi une longueur de décroissance comprise entre $0,40 \text{ \AA}$ et $0,55 \text{ \AA}$. Cette gamme de longueur d'atténuation est en accord avec ce que nous observons en DFT pour l'Au/H-Si(111)⁴.

Le graphène étant un matériau 2D, les fonctions d'onde ne possèdent pas de caractère propagatif perpendiculairement au feuillet. Les fonctions d'onde électroniques de ces solides peuvent alors s'exprimer comme le produit d'états de Bloch dans le plan et d'une fonction exponentielle décroissante dans la direction orthogonale au plan [219,220]. Nous supposons que cette décroissance orthogonale au plan de carbone suit une évolution en $\sim \exp(-\kappa' t_{vac})$. Dans un modèle à 3 dimensions, comme démontré en annexe, la constante κ' se calcule de la manière suivante [220]:

$$\kappa' = \sqrt{\frac{2m_0\Phi_m}{\hbar^2} + k_{\parallel}^2}. \quad (66)$$

Avec $k_{\parallel} = 4\pi/(3a_{Gr})$ le moment dans le plan au point de Dirac. Si nous prenons un travail de sortie de $4,0 \text{ eV}$ la longueur d'atténuation est de $0,25 \text{ \AA}$, ce qui est proche de la longueur de décroissance obtenue à partir des calculs DFT. Dans le cas du graphène, contrairement à l'Au, l'apparition d'une composante parallèle élevée conduit à cette large réduction de la longueur d'atténuation et donc à une diminution plus importante de la densité d'états induits dans la bande interdite du silicium du fait de la présence de la barrière de vide à l'interface. Le caractère 2D du graphène associé au fait que le graphène et le semi-conducteur soient découplés explique que la densité de MIGS est faible à l'interface Gr/H-Si(111). Nous pouvons ajouter ici que cette approche (calcul de κ') pourrait être valable pour d'autres semi-métaux 2D sur semi-conducteur 3D. L'une des conséquences du fait que la densité de MIGS est faible pour ce type de système semi-métaux 2D/semi-conducteurs 3D est que la hauteur de la barrière Schottky peut être contrôlée par des paramètres extérieurs tels que l'incorporation d'espèces entre les deux matériaux ou la manipulation des défauts d'interface.

⁴ En toute rigueur nous devrions considérer un système 3D et prendre en compte les électrons possédant une incidence non orthogonale. Toutefois comme le montre l'égalité (66) l'apparition d'une composante parallèle conduit à une décroissance plus rapide des fonctions d'ondes électroniques. Ainsi, les états dans la bande interdite du semi-conducteur induits par le métal sont essentiellement dus aux fonctions d'ondes électroniques du métal à $k_{\parallel} \sim 0$. L'approximation par un modèle 1D de l'évanescence des fonctions d'onde de l'Au est dès lors justifiée.

III.2.3 Modèle de Cowley et Sze

III.2.3.1 Présentation du modèle

A partir des mesures expérimentales et des calculs DFT nous avons mis en évidence l'absence d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si(111) alors que l'ancrage est marqué pour une interface intime métal/H-Si(111). Nous avons expliqué ce résultat par le fait que le graphène et le substrat de silicium passivé sont découplés et que le graphène présente un caractère 2D. Jusqu'à présent, nous avons considéré une surface de Si parfaite *i.e.* dépourvue de tout état dans la bande interdite. Expérimentalement, la passivation de la surface de silicium se fait via un traitement HF conduisant à la formation de liaison Si-H. Cette méthode conduit alors à une densité d'états de défaut inférieure à 2.10^{10} états/eV/cm² [139].

Selon le modèle de Schottky-Mott, la formation de la barrière Schottky est pilotée par la différence énergétique entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur. L'alignement des niveaux de Fermi se fait alors via un transfert de charges entre le semi-conducteur et le métal conduisant à la formation d'une zone d'appauvrissement dans le semi-conducteur. Dans le cas du graphène, ce transfert de charges peut modifier la position du niveau de Fermi dans le graphène lui-même.

Pour quantifier l'impact des transferts de charges et le rôle des défauts sur la hauteur de la barrière Schottky et sur l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si, nous avons choisi d'utiliser le modèle phénoménologique de Cowley et Sze [67]. Nous nous plaçons dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré. La Figure III-18 présente schématiquement les alignements de bandes avant et après contact d'une interface Gr/Si en présence d'une couche interfaciale. Pour ces schémas, nous choisissons une situation où le travail de sortie pour le graphène dopé p par des adatoms métalliques est supérieur à l'affinité électronique du silicium supposé dopé n. Au cours de la mise en contact, des électrons du silicium vont être transférés vers le graphène conduisant à la formation d'une zone d'appauvrissement dans le semi-conducteur. Ce transfert de charges va modifier la position du niveau de Fermi dans le graphène et donc son travail de sortie vu par le silicium. La Figure III-18(b) représente les alignements de bande à l'interface adatome/Gr/H-Si après la réalisation du contact. A partir de cette figure, nous allons détailler les diverses quantités et grandeurs utiles à la discussion.

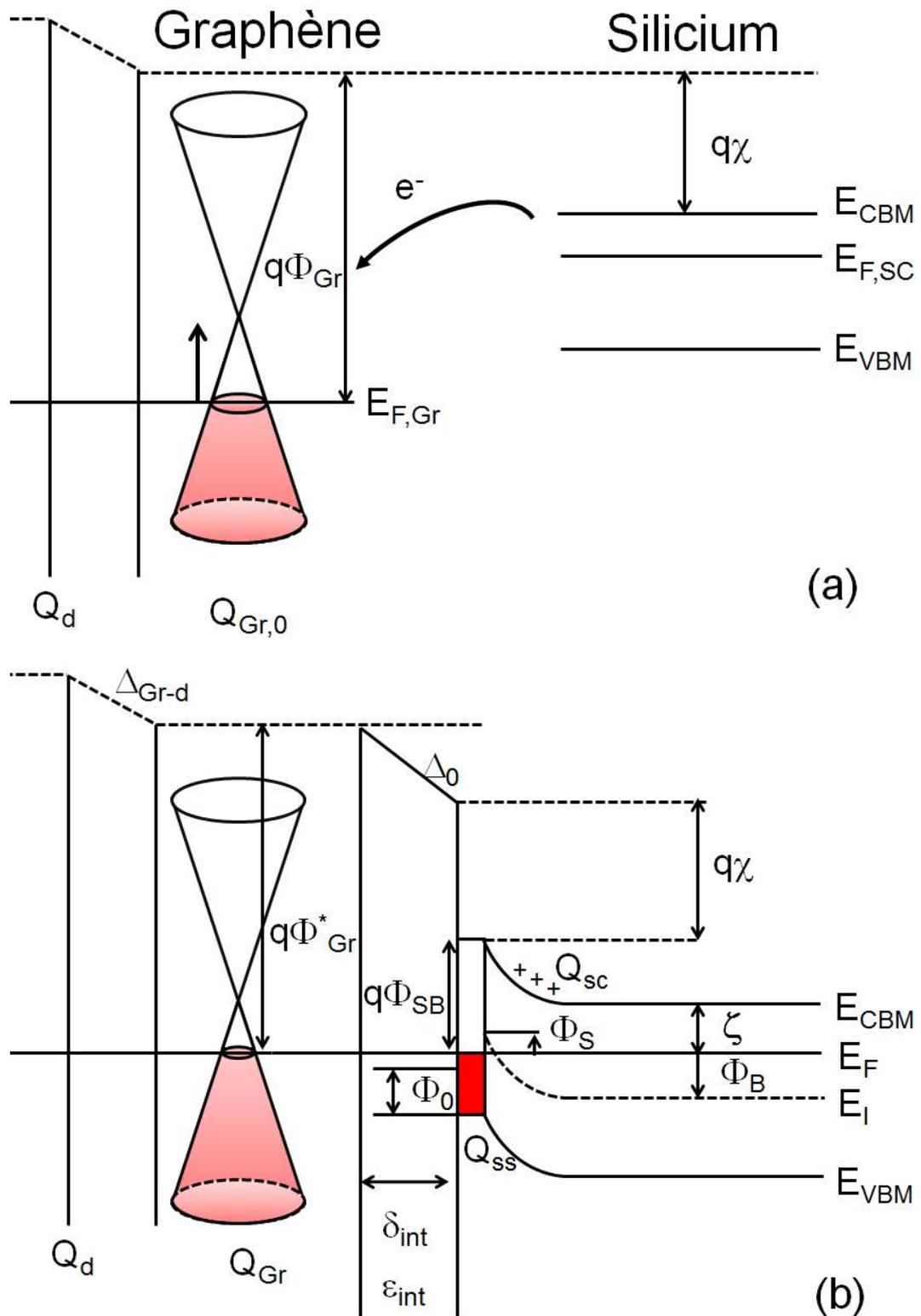


Figure III-18 Représentation schématique des alignements de bandes à l'interface métal/graphène (dopé p)/Silicium (dopé n) en présence d'une couche interfaciale de constante diélectrique relative ϵ_{int} et d'épaisseur δ_{int} avant contact (a) et après contact (b).

Nous partons du principe d'électro-neutralité, qui dans le cas présent impose :

$$Q_d + Q_{Gr} + Q_{SS} + Q_{SC} = 0. \quad (67)$$

Avec Q la densité de charges stockées dans les atomes adsorbés, Q_{Gr} la densité de charges stockées dans le graphène, Q_{ss} celle stockées dans les états de surface et Q_{sc} celle dans le semi-conducteur. Nous supposons que la mise en contact du graphène et du Si ne modifie pas la densité de charge Q_d (*i.e.* il n'y a pas de réponse du dopant au transfert de charges entre le graphène et silicium). Dès lors nous pouvons écrire que $Q_d = -Q_{Gr,0}$ avec $Q_{Gr,0}$ la densité de charges libres dans le graphène avant mise en contact avec le semi-conducteur. L'égalité (67) devient alors :

$$Q_{Gr} - Q_{Gr,0} + Q_{ss} + Q_{sc} = 0. \quad (68)$$

Pour débiter l'explicitation de ce modèle, nous considérons que le Si est en régime d'appauvrissement. La densité de charges stockées dans cette zone est :

$$Q_{sc} = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_s N_d (q\Phi_{SB} - \xi - k_B T)}. \quad (69)$$

Avec ε_s la permittivité relative du semi-conducteur, ξ la différence énergétique entre le bas de bande de conduction et le niveau de Fermi loin de l'interface, T la température et k_B la constante de Boltzmann. En considérant une densité d'états d'interface dans le gap D_{is} constante, la densité de charges stockées dans ces états s'exprime alors comme suit :

$$Q_{ss} = -q D_{is} (E_g - q\Phi_{SB} - \Phi_0). \quad (70)$$

Avec E_g la largeur de la bande interdite du semi-conducteur et ϕ_0 le niveau de neutralité de charge. Le théorème de Gauss nous permet de calculer la variation de potentiel au sein du diélectrique d'interface :

$$\Delta_0 = \frac{\delta_{int}}{\varepsilon_{int}\varepsilon_0} (Q_{ss} + Q_{sc}). \quad (71)$$

L'étude de la Figure III-18(b) nous permet d'établir l'égalité suivante :

$$q\Phi_{SB} + q\chi + q\Delta_0 = q\Phi_{Gr,i} + E_{DF}. \quad (72)$$

Avec $q\chi$ l'affinité électronique du semi-conducteur, $q\Phi_{Gr,i}$ le travail de sortie intrinsèque du graphène (lorsque $E_D \equiv E_F$). La différence énergétique $E_{DF} = E_D - E_F$ donnant la position du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi après contact est liée à la densité de charge Q_{Gr} par la relation suivante :

$$E_{DF} = \text{sign}(Q_{Gr}) \frac{\hbar v_F}{\sqrt{q}} \sqrt{\pi |Q_{Gr}|}. \quad (73)$$

Avec v_F la vitesse de Fermi. Nous posons l'égalité suivante :

$$q\Phi_{Gr}^* = q\Phi_{Gr,i} + E_{DF}. \quad (74)$$

Conduisant ainsi à réécrire la relation (72) comme suit :

$$q\Phi_{SB} = q\Phi_{Gr}^* - q\chi - q\Delta_0. \quad (75)$$

Dans nos expériences, les changements de travail de sortie du graphène sont obtenus par un dépôt de métal sur la structure graphène/H-Si. Afin de simplifier la discussion, nous avons supposé que les adatoms chargés ou amas métalliques étaient déjà présents sur le graphène avant son transfert sur la structure semi-conductrice. On notera le travail de sortie de la face vue par le semi-conducteur avant transfert $q\Phi_{Gr}$. La quantité $q\Phi_{Gr}^*$ peut alors être vue comme un travail de sortie du graphène après transfert. C'est cette dernière quantité qui est accessible par photoémission qui sera introduite dans le calcul de la hauteur de la barrière Schottky. Négligeant la densité de charges stockées dans le silicium la hauteur de la barrière Schottky se calcule de la manière suivante :

$$q\Phi_{SB} = \frac{\varepsilon_{int} \varepsilon_0}{\varepsilon_{int} \varepsilon_0 + q^2 D_{is} \delta_{int}} q(\Phi_{Gr}^* - \chi) + \left(1 - \frac{\varepsilon_{int} \varepsilon_0}{\varepsilon_{int} \varepsilon_0 + q^2 D_{is} \delta_{int}}\right) (E_g - \Phi_0). \quad (76)$$

Nous nous sommes, pour le moment, cantonnés au cas particulier du régime d'appauvrissement. Afin de généraliser cette étude aux régimes d'accumulation et d'inversion pour lesquels la densité de charges stockées dans le semi-conducteur ne peut plus être négligée il faut modifier l'équation (69) permettant de calculer la charge dans le semi-conducteur dans le cas général. Cette charge prend la forme suivante [221]:

$$Q_{SC} = sign(\Phi_B - \Phi_S) \left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\lambda_i}\right) \left(\frac{k_B T}{q}\right) \sqrt{2} \sqrt{\left(\frac{q \Phi_B}{k_B T} - \frac{q \Phi_S}{k_B T}\right) - \left(\cosh\left(\frac{q \Phi_B}{k_B T}\right) - \cosh\left(\frac{q \Phi_S}{k_B T}\right)\right)}. \quad (77)$$

Avec Φ_B et Φ_S les potentiels de bulk et de surface, respectivement (c.f. Figure III-18). λ_i est la longueur de Debye intrinsèque du semi-conducteur définie comme suit :

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{2 q^2 n_i}}. \quad (78)$$

Avec n_i la densité de charges intrinsèque ($=10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K). Dans le cas général, il n'est plus possible de donner une fonction analytique de l'évolution de la hauteur de la barrière Schottky en fonction du travail de sortie du graphène après contact. Les résultats présentés plus loin sont obtenus par résolutions numériques.

III.2.3.2 Impact du dopage du semi-conducteur

En combinant les équations présentées ci-dessus, nous avons calculé la hauteur de la barrière Schottky en fonction du taux de dopage N_d dans le silicium pour différentes valeurs de $q\Phi_{Gr}$ et pour une température de 300K. Afin d'étudier l'impact du transfert de charge vers le graphène sur la hauteur de la barrière Schottky, nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus pour une électrode métallique semi-infini pour laquelle les échanges de charges n'influent pas sur la position du niveau de Fermi. L'ensemble des calculs de cette partie ont été réalisés avec les paramètres suivants :

- $\varepsilon_{int} = 1,0$
- $\delta_{int} = 5,0 \text{ \AA}$

- $E_G = 1,12 \text{ eV}$
- $N_C (N_V) = 3,12 (1,83) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [222]
- $q\chi = 4,05 \text{ eV}$ [67]
- $\varepsilon_S = 11,7$
- $v_F = 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ [223]
- $q\Phi_{Gr,i} = 4,57 \text{ eV}$ [224]

La Figure III-19 montre l'évolution de la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ en fonction de la concentration de dopants (en échelle semi-logarithmique) dans le silicium pour des concentrations comprises entre 10^{13} et 10^{18} cm^{-3} et pour différentes valeurs du travail de sortie du graphène avant contact $q\Phi_{Gr}$. Les calculs sont réalisés pour une électrode de graphène (ligne noire) et pour une électrode de métal semi-infini (ligne rouge). Les lignes noires discontinues donnent les hauteurs de la barrière Schottky attendue dans le modèle de Schottky-Mott. Pour les faibles concentrations de dopants, typiquement inférieures à 10^{15} cm^{-3} , les trois courbes sont quasiment confondues : l'évolution de la hauteur de la barrière à l'interface Gr/H-Si en fonction du travail de sortie du graphène suit la loi de Schottky-Mott. Lorsque le dopage augmente, nous pouvons voir une réduction de la hauteur de la barrière Schottky pour les deux types d'électrodes. Dans le cas du métal semi-infini, ce phénomène est directement corrélé à Δ_0 , défini comme la variation de potentiel dans la couche de vide. L'impact de Δ_0 se retrouve bien évidemment dans le cas de la barrière Schottky Gr/Si mais à cela s'ajoute un second effet dont l'origine est la variation du travail de sortie du graphène lors des transferts de charge entre ces deux matériaux. La décroissance est, par conséquent, plus rapide dans le cas du graphène que dans le cas d'un métal classique. Nous observons pour les valeurs de $q\Phi_{Gr}$ les plus élevées (4,60 eV-4,70 eV) un point d'inflexion dans les courbes. Pour mieux comprendre l'origine de ce point d'inflexion, nous avons représenté en Figure III-20 l'évolution de la position du point de Dirac (E_D) par rapport au niveau de Fermi (E_F) en fonction du dopage dans le semi-conducteur en échelle semi-logarithmique. Pour un travail de sortie donné pour le graphène, nous observons l'apparition d'un point d'inflexion pour les mêmes positions en abscisse que ce que nous avons observé dans le graphe de la Figure III-19. Ces points d'inflexions apparaissent proches de la région intrinsèque du graphène donc lorsque la densité d'états dans le graphène est la plus faible. Dans ces zones, un très faible transfert de charges conduit à une variation marquée de la position du niveau de Fermi dans le graphène qui peut être vue comme une variation du travail de sortie du graphène.

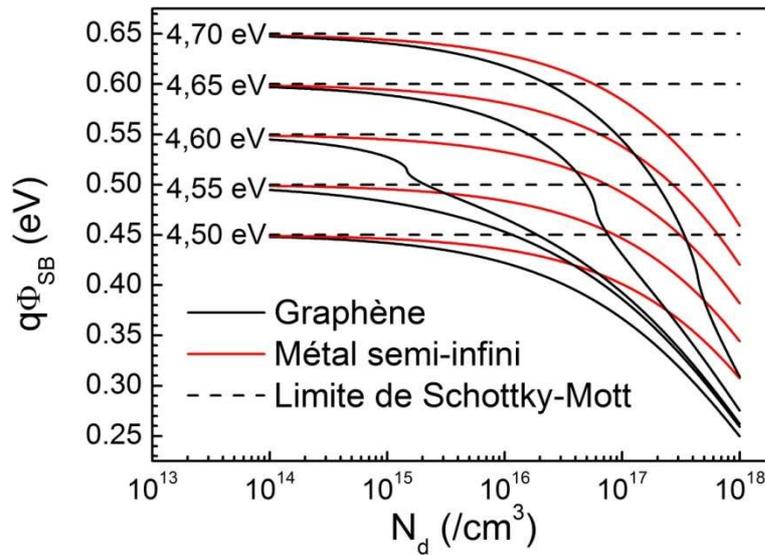


Figure III-19 Evolution de la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ en fonction de la densité de dopants dans le silicium N_d en échelle semi-logarithmique pour un contact graphène/silicium (trait noir plein), un contact métal semi-infini/silicium (trait rouge) et suivant le modèle de Schottky-Mott (trait noir discontinu). Les valeurs allant de 4,50 eV à 4,70 eV placées sur la gauche des courbes correspondent au travail de sortie du métal. Pour le graphène il s'agit du travail de sortie avant contact $q\Phi_{Gr}$.

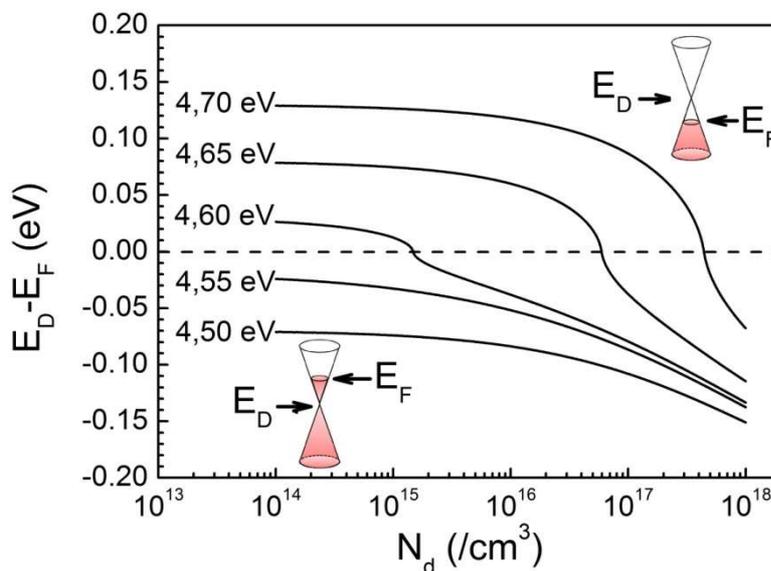


Figure III-20 Evolution de la position du niveau de Fermi (E_F) par rapport au point de Dirac (E_D) en fonction de la densité de dopants N_d en échelle semi-logarithmique pour différentes valeurs de travaux de sortie du graphène avant contact (de 4,50 à 4,70 eV). La ligne horizontale discontinu marque la position du graphène intrinsèque *i.e.* le niveau de Fermi et le point de Dirac sont confondus.

La Figure III-21 présente l'évolution de la barrière Schottky en fonction du travail de sortie avant contact ($q\Phi_{Gr}$) et après contact ($q\Phi_{Gr}^*$) pour une concentration de dopants fixée à 10^{17} cm^{-3} . Nous allons maintenant préciser ce que représente la grandeur $q\Phi_{Gr}^*$. Nous avons mentionné auparavant que cette quantité peut être vue comme le travail de sortie du

graphène après contact. Cette grandeur s'exprime de la manière suivante en fonction du travail de sortie du graphène avant contact :

$$q\Phi_{Gr}^* = q\Phi_{Gr} + E_{F,0} - E_F. \quad (79)$$

La différence $E_{F,0} - E_F$ représente la variation de la position du niveau de Fermi dans le cône induite par le transfert de charges entre le substrat et le graphène. Il est important de rappeler que dans notre protocole expérimental, nous n'avons pas accès à $q\Phi_{Gr}$ mais nous pouvons mesurer les variations de $q\Phi_{Gr}^*$ à l'aide de la photoémission en fonction de l'épaisseur de métal déposée. Comme cela est montré dans l'équation (75) l'évolution de $q\Phi_{SB}$ avec le travail de sortie après contact $q\Phi_{Gr}^*$ suit une loi équivalente à celle d'un métal semi-infini. La courbe en rouge de la Figure III-21 présente cette évolution. Elle montre un caractère linéaire pour des hauteurs de barrières comprises entre 0,1 et 1,0 eV. Pour des valeurs inférieures (supérieures) à la limite basse (haute), il apparaît un écart à la linéarité et une brisure de pente qui provient de la très forte augmentation d'électrons (de trous) lorsque le niveau de Fermi s'approche de la bande de conduction (valence). La courbe en noir donne l'évolution de la hauteur de la barrière en fonction de $q\Phi_{Gr}$. Pour des valeurs de travail de sortie inférieures à 4,3 eV ou supérieures à 4,8 eV, la courbe noire et la courbe rouge sont quasiment superposées. Le transfert de charges qui se produit entre le graphène et le silicium ne conduit pas à une large modification du travail de sortie. Dans ces régions, la densité d'états dans le graphène est suffisamment grande pour que le transfert n'induisse pas de modification du travail de sortie. Lorsque le travail de sortie avant contact $q\Phi_{Gr}$ est proche du travail de sortie intrinsèque (4,57 eV), la densité d'états dans le graphène est très faible. Sa mise en contact avec le substrat de silicium conduit à des transferts de charges qui induisent un déplacement du niveau de Fermi de quelques centaines de meV. Cette modification de la position du niveau de Fermi entre avant et après la mise en contact est matérialisée par la flèche noire horizontale sur la Figure III-21.

Par dérivation de la courbe rouge de la Figure III-21, nous déterminons le paramètre de pente S^* ($\partial q\Phi_{SB}/\partial q\Phi_{Gr}^*$) en fonction de $q\Phi_{Gr}^*$ représenté en Figure III-22. L'analyse de la courbure de bandes du silicium nous permet d'extraire les limites entre la zone d'appauvrissement et les zones d'accumulation et de forte inversion. Le paramètre de pente est fortement réduit dans ces deux dernières. Ces différentes régions sont, sur la Figure III-22, délimitées par les lignes verticales discontinues. En régime d'appauvrissement, le paramètre de pente S^* varie entre 0,7 et 0,9. Lorsque le taux de dopage dans le silicium décroît le plateau de la zone de déplétion tend vers l'unité. Par exemple, pour $N_a=10^{14}$, 10^{15} et 10^{16} cm^{-3} , le paramètre de pente dans la zone d'appauvrissement est égal à 0,98, 0,95 et 0,95, respectivement. Expérimentalement, nous obtenons un paramètre de pente de 0,9 pour du silicium faiblement dopé, signe d'une très faible densité d'états de surface (MIGS et/ou défauts).

Pour compléter cette partie, nous allons brièvement discuter de l'impact de l'épaisseur de la couche interfaciale δ_{int} . Lorsque cette épaisseur décroît le paramètre de pente tend également vers l'unité indépendamment de la densité de dopants dans le semi-conducteur. Cela se comprend aisément par analyse de l'égalité (71) qui montre que la

variation de potentiel Δ_0 tend vers 0 lorsque δ_{int} tend vers 0. Dans ce cas, l'évolution de la hauteur de la barrière en fonction du travail de sortie du graphène $q\Phi_{Gr}^*$ suit exactement la loi de Schottky-Mott.

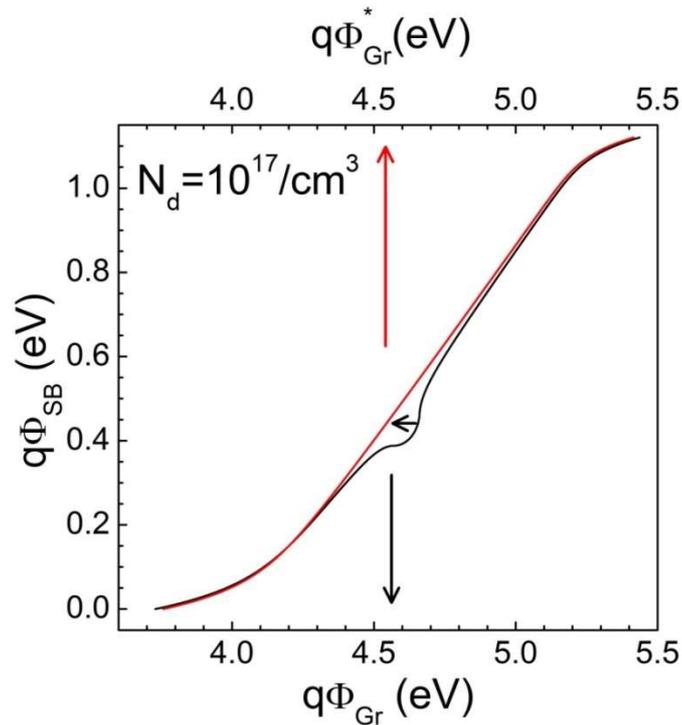


Figure III-21 Evolution de la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ en fonction du travail de sortie avant contact $q\Phi_{Gr}$ (axe inférieur) et après contact $q\Phi_{Gr}^*$ (axe supérieur) pour un substrat de silicium dopé à 10^{17} cm^{-3} . La flèche noire horizontale montre le déplacement du niveau de Fermi dans le graphène observé entre avant et après la mise en contact du graphène avec le substrat de silicium pour une hauteur de barrière donnée.

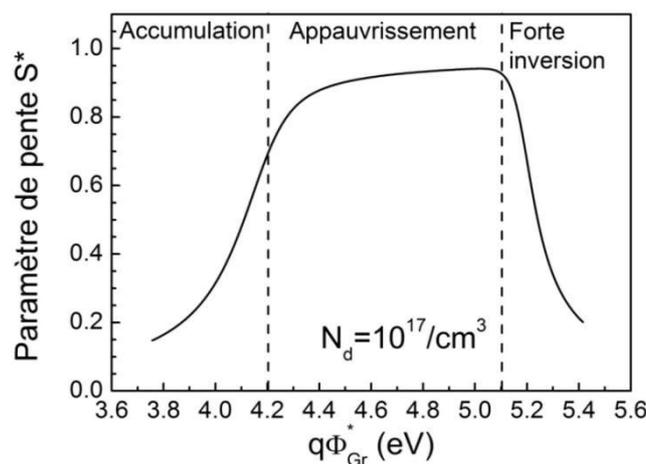


Figure III-22 Evolution du paramètre de pente S^* en fonction du travail de sortie du graphène après contact $q\Phi_{Gr}^*$. Le dopage du silicium a été pris égal à 10^{17} cm^{-3} . La ligne discontinue verticale de gauche (droite) matérialise le passage du régime d'appauvrissement au régime d'accumulation (de forte inversion).

III.2.3.3 Impact de la densité d'états d'interface

Nous avons considéré jusqu'ici une interface avec une surface de Si idéalement passivée et ne présentant aucun état dans la bande interdite. Dans un système réel, la présence d'états de surface dans la bande interdite ne peut être totalement exclue. Ces états de surface doivent être pris en compte dans les problèmes d'alignements de bandes à l'interface métal/semi-conducteur. Afin de comprendre l'effet de ces états de surface sur la formation de la barrière Schottky Gr/Si, nous avons réalisé des calculs à partir du modèle de Cowley et Sze en considérant un silicium dopé n à 10^{15} cm^{-3} . La Figure III-23 présente l'évolution de la hauteur de la barrière Schottky pour un contact graphène/Si (noir) et métal/Si (rouge) en fonction de la densité d'états de surface (en échelle semi-logarithmique) et pour différentes valeurs de travail de sortie du graphène avant transfert. Sur cette figure, nous donnons également les hauteurs de la barrière dans la limite de Schottky-Mott (traits noirs discontinus) et dans celle de Bardeen (trait noir pointillé). Pour des densités d'états de surface faibles, typiquement inférieures à $2 \cdot 10^{11} \text{ états/eV/cm}^2$ la hauteur de la barrière tend vers le modèle de Schottky-Mott. Cela s'observe aussi bien pour le métal semi-infini que pour le graphène. En effet, dans ce cas le transfert de charges entre le graphène et les états d'interface ne conduit qu'à une très faible variation de la position du niveau de Fermi dans le cône du graphène. Lorsque la densité d'états de surface augmente, le niveau de Fermi se rapproche progressivement du niveau de neutralité de charge (lequel se situe $\sim 0,8 \text{ eV}$ sous le minimum de bande de conduction). Lorsque la densité d'états de surface devient proche de $10^{14} \text{ états/eV/cm}^2$ le niveau de Fermi est ancré et la hauteur de la barrière devient indépendante du travail de sortie du métal (limite de Bardeen). La densité de charges à partir de laquelle le niveau de Fermi est ancré est équivalente qu'il s'agisse d'un métal semi-infini ou du graphène. Les différences notables qui existent entre le graphène et un métal semi-infini se trouvent pour une densité d'états appartenant à une gamme allant de $10^{11} \text{ états/eV/cm}^2$ jusqu'à $10^{14} \text{ états/eV/cm}^2$. Nous voyons dans le cas du graphène que la hauteur de la barrière croît nettement plus rapidement vers la hauteur de la barrière correspondant à l'ancrage. Cela provient du fait que le transfert de charge entre le graphène et les états de surfaces conduit à une augmentation du travail de sortie du graphène et donc à une augmentation de la hauteur de la barrière Schottky.

Pour confirmer cette analyse, nous présentons en Figure III-24 l'évolution de la position du point de Dirac par rapport au niveau de Fermi après contact avec le silicium en fonction de la densité d'états d'interface (en échelle semi-logarithmique) dans la bande interdite pour différentes valeurs de $q\Phi_{Gr}$. Cette courbe met en évidence un transfert d'électrons du graphène vers les états de surface conduisant à un déplacement du niveau de Fermi vers les dopages p et donc une augmentation du travail de sortie $q\Phi_{Gr}^*$ d'où l'augmentation de la hauteur de la barrière plus rapide dans le cas du graphène que dans le cas d'un métal semi-infini.

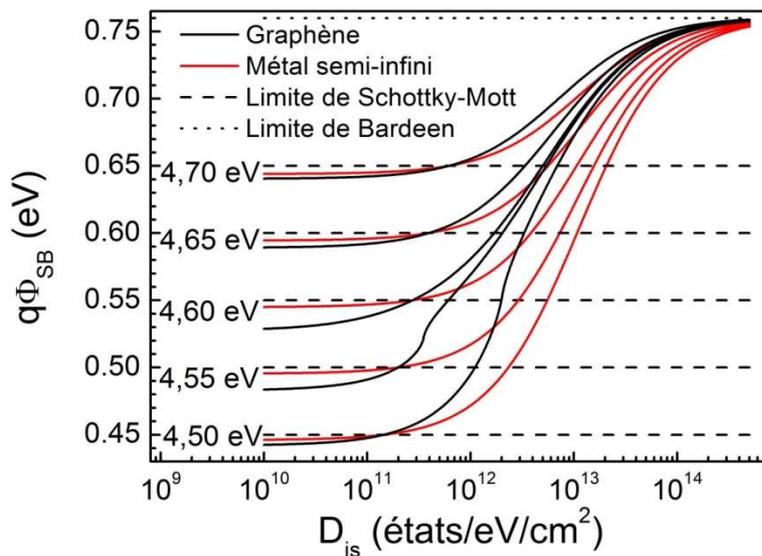


Figure III-23 Evolution de la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ en fonction de la densité d'états d'interface D_{is} en échelle semi-logarithmique pour un contact graphène/silicium (lignes noires pleines), un contact métal semi-infini/silicium (lignes rouges pleines) et suivant les modèles de Schottky-Mott (traits noirs discontinus) et Bardeen (trait pointillé). Les valeurs allant de 4,50 eV à 4,70 eV placées sur la gauche des courbes correspondent au travail de sortie du métal. Pour le graphène, il s'agit du travail de sortie avant contact $q\Phi_{Gr}$. La concentration de dopants dans le silicium de type n est $10^{15}/\text{cm}^3$.

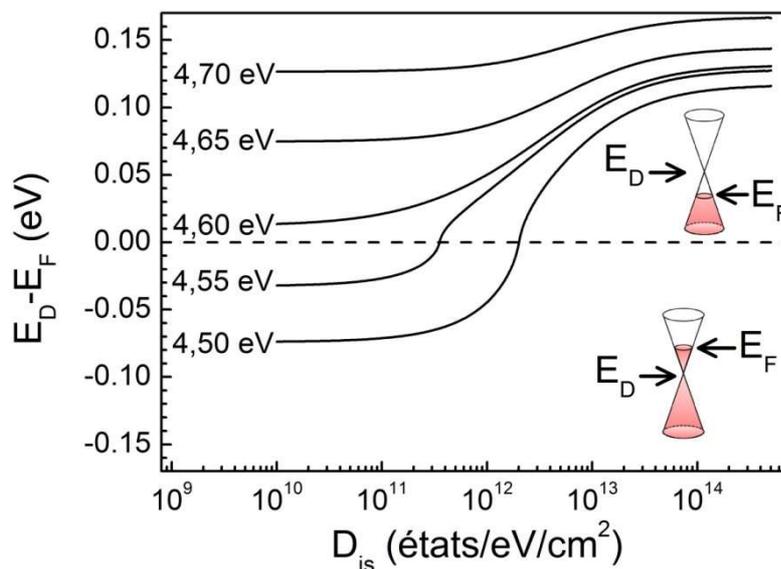


Figure III-24 Evolution de la position du niveau de Fermi (E_F) par rapport au point de Dirac (E_D) en fonction de la densité d'états d'interface D_{is} en échelle semi-logarithmique pour différentes valeurs de travaux de sortie du graphène avant contact (de 4,50 à 4,70 eV). La ligne horizontale discontinue marque la position du graphène intrinsèque *i.e.* le niveau de Fermi et le point de Dirac sont confondus.

Nous allons maintenant discuter de l'effet de la densité d'états d'interface sur le paramètre de pente S^* . La Figure III-25(a) présente l'évolution de S^* en fonction du travail de

sortie du graphène après contact $q\Phi_{Gr}^*$ pour différentes valeurs de densités d'états d'interface. Les courbes montrent un plateau dont la position en ordonnée décroît avec la densité d'états d'interface. Ce qui est en accord avec le modèle de Cowley-Sze [67]. De part et d'autre des plateaux, il apparaît une brusque réduction du paramètre de pente marquant le passage en régime d'accumulation ou de forte inversion. Nous observons que la largeur du plateau croît lorsque la densité d'états d'interface croît. En se plaçant dans le cas d'un semi-conducteur faiblement dopé et en régime d'appauvrissement, il est possible de tirer une expression analytique du paramètre S^* qui prend la forme suivante :

$$S^* = \frac{1}{1 + \frac{e^2 D_{is} \delta_{int}}{\epsilon_0 \epsilon_{int}}} \quad (80)$$

La Figure III-25 donne l'évolution du paramètre de pente S^* en régime d'appauvrissement déterminé analytiquement et numériquement en fonction de la densité d'états d'interface. Nous voyons que les approches analytique et numérique conduisent à des résultats identiques. Considérant que le paramètre de pente est de 0,9, nous pouvons conclure, à partir de l'analyse menée ici à travers le modèle de Cowley et Sze, que la densité d'états d'interface dans notre étude expérimentale ne peut excéder 10^{12} états/eV/cm². Ceci démontre la qualité de la passivation de la surface et confirme que la densité de MIGS est très faible.

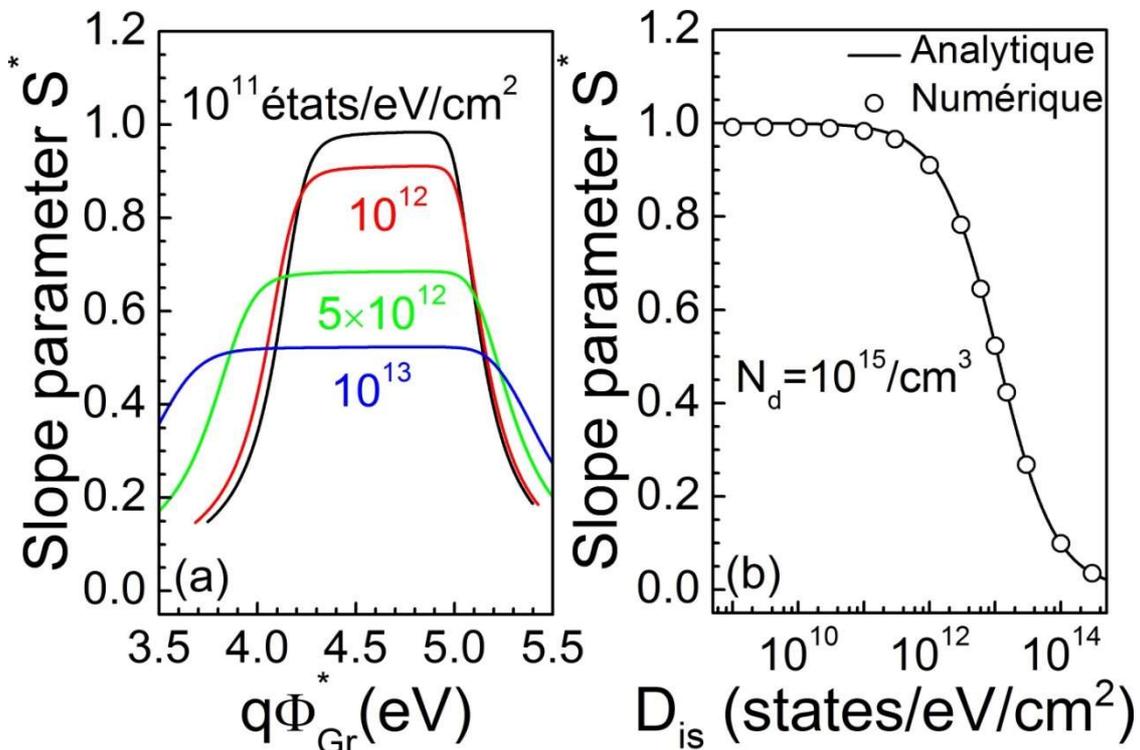


Figure III-25 Evolution du paramètre de pente S^* en fonction du travail de sortie du graphène après contact (a) et évolution du paramètre de pente S^* tiré de l'équation analytique et numériquement pour un dopage de 10^{15} cm⁻³ en fonction de la densité d'états d'interface D_{is} en échelle semi-logarithmique (b). La valeur numérique est obtenue en régime d'appauvrissement *i.e.* où nous observons un plateau sur la figure (a).

III.3 Métal/graphène/silicium

Comme nous l'avons déjà discuté dans ce manuscrit, l'interface graphène/silicium s'inscrit dans une thématique axé sur la spintronique. L'ajout d'une électrode métallique magnétique (Fe) continue à la surface du graphène est indispensable. A la suite de notre étude graphène/silicium montrant, par photoémission et DFT, un non-ancrage du niveau de Fermi caractérisé par un paramètre de pente proche de l'unité nous nous sommes intéressés, aux hétérostructures métal/graphène/silicium. Nous avons procédé de façon équivalente à ce qui est présenté pour l'interface graphène/silicium. Nous avons dans un premier temps déterminé par photoémission la hauteur de la barrière Schottky pour des hétérostructures métal(Au, Fe)/graphène/silicium. Les résultats expérimentaux sont complétés par des calculs DFT pour une interface Fe/graphène/H-Si(111).

III.3.1 Résultats de photoémission

Les Figure III-26 (a) et (b) présentent les spectres du niveau de cœur Si $2p$ excités avec la raie $MgK\alpha$ mesuré à température ambiante pour des hétérostructures Fe(3 nm)/graphène/n-Si(001), Fe(3nm)/n-Si(001), Au(3nm)/graphène/n-Si(001) et Au(3nm)/n-Si(001). Les substrats de silicium utilisés sont faiblement dopés ($10^{15}cm^{-3} \leq N_d \leq 10^{16}cm^{-3}$). La préparation de l'empilement métal/graphène/silicium est décrite au chapitre II. Pour les contacts intimes métal/silicium, le substrat a subi, avant son introduction sous UHV (pour la réalisation des dépôts), un dégraissage à l'acétone et l'IPA pendant 15 min dans un bain d'ultra-sons à température ambiante suivi d'une exposition à un environnement O_3/UV pendant 30 minutes pour finir par une attaque HF (2%) pendant 2 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée pendant 30 secondes pour passiver la surface. La déconvolution de ces pics se fait suivant la procédure présentée dans le chapitre II. Qualitativement, dans le cas des contacts intimes métal/Si(100), il apparaît une déformation asymétrique du spectre de photoémission vers les hautes énergies de liaison. La déformation du pic Si $2p$ pour les contacts intimes est attribuée à l'apparition de nouvelles composantes. Cela montre qu'une réaction en surface de silicium s'est produite. La position de ces pics est proche de celle des composantes oxydes du silicium. Les dépôts étant réalisés sous UHV, nous pouvons exclure la formation d'oxyde de silicium. Nous attribuons ces composantes à une réaction chimique entre le silicium et les films métalliques. Ces composantes sont absentes dans les hétérostructures métal/graphène/n-Si(100). Cette observation valide l'hypothèse selon laquelle le graphène joue le rôle de barrière à la diffusion [139], tout du moins à température ambiante, température à laquelle sont réalisés les dépôts.

La Figure III-26 montre que la position Si^0 est très largement décalée vers les faibles énergies de liaison pour les contacts métal (=Au ou Fe (3 nm))/Si(001) intimes. D'après l'égalité (32), une diminution de l'énergie de liaison du niveau de cœur Si $2p$ est le signe d'une courbure de bande vers le haut dans le silicium à proximité de l'interface qui montre que le dépôt d'au ou de Fe sur la surface de silicium hydrogénée induit une augmentation de la hauteur de la barrière Schottky pour les électrons. A partir de la relation (32), nous

avons calculé la hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ de ces hétérostructures. Les valeurs sont résumées dans la Tableau 6. Pour les contacts intimes Fe/n-Si(001) et Au/n-Si(001), nous relevons une hauteur de la barrière Schottky de 0,53 eV et 0,71 eV cohérentes avec un ancrage du niveau de Fermi proche du niveau de neutralité de charge qui se situe à $\sim 0,4$ eV au-dessus de la bande de valence [83,178]. Pour les contacts Fe/Gr/n-Si(001) et Au/Gr/n-Si, les valeurs de la hauteur de la barrière Schottky sont largement réduites puisqu'elles sont respectivement de 0,09 eV et 0,25 eV. Cela indique que l'ajout d'un feuillet de graphène permet de largement réduire la hauteur de la barrière Schottky vue par les électrons à l'interface entre un métal et le silicium. Des observations équivalentes ont été réalisées par Lee *et al.* [225]. Les auteurs observent, dans le cas d'un empilement Au/Gr/n-Si, une hauteur de barrière Schottky de $\sim 0,18$ eV. Le fait que le niveau de Fermi soit éloigné du niveau de neutralité de charge pour les structures Au ou Fe/graphène/H-Si(001) suggère que dans ces structures le niveau de Fermi n'est pas ancré à l'interface graphène/H-Si(001).

Nous n'avons pas été en mesure d'obtenir la valeur du paramètre de pente car nous ne connaissons pas la variation de travail de sortie du graphène (de la face libre du graphène faisant face à la surface de silicium) lorsque l'on passe du fer à l'or. Des calculs DFT nous permettraient de connaître cette variation et d'en déduire ce paramètre. Ces travaux sont en cours.

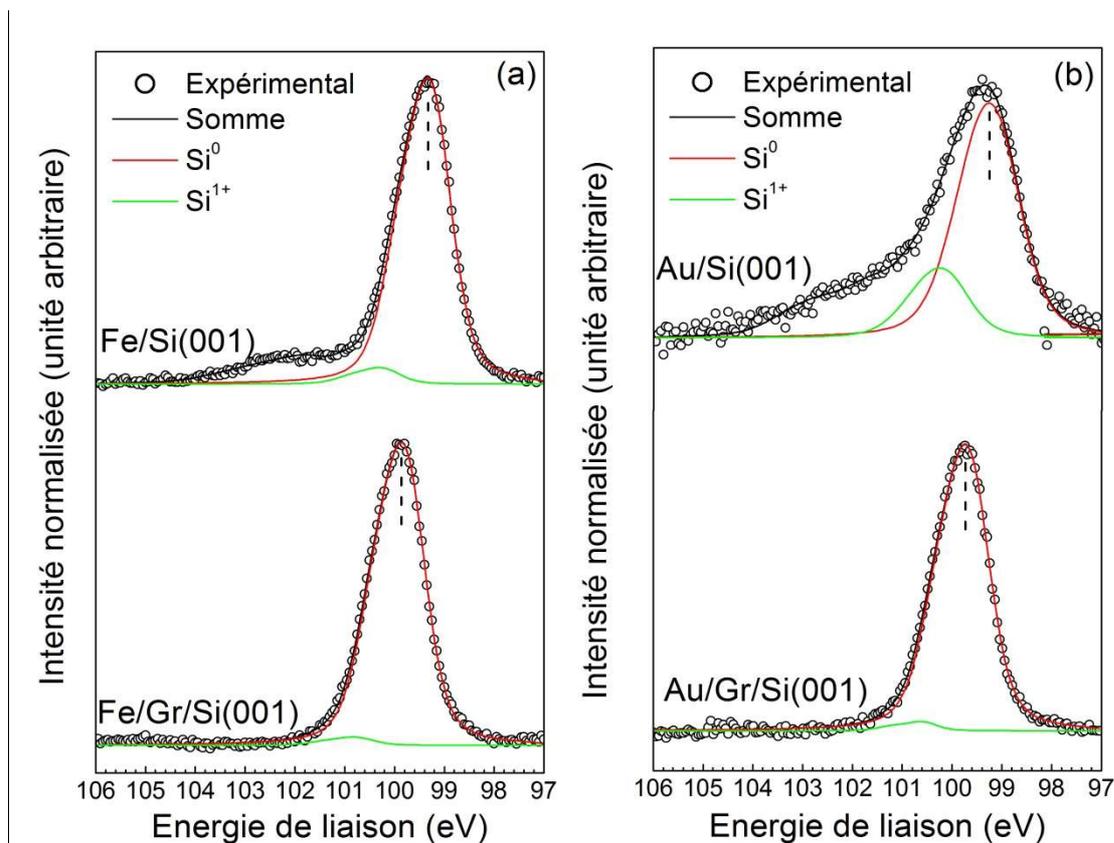


Figure III-26 Spectre de photoémission des niveaux de cœur Si $2p$ pour des empilements Fe/n-Si (a) et Au/n-Si (b) avec (bas) et sans (haut) graphène à l'interface. Mesures réalisées avec la raie $MgK\alpha$ (1253,6 eV) à température ambiante et en incidence normale. Les traits discontinus verticaux donnent la position du pic Si $2p_{3/2}$ de la composante Si^0 .

Tableau 6 Hauteur de la barrière Schottky $q\Phi_{SB}$ mesurée par photoémission des structures Au/n-Si(001) et Fe/n-Si(001) avec et sans graphène à l'interface.

Structure	Au/n-Si(001)	Fe/n-Si(001)	Au/SLG/n-Si(001)	Fe/SLG/n-Si(001)
$q\Phi_{SB}$ (eV)	0,71±0,05 eV	0,53 ±0,05 eV	0,25 ±0,05 eV	0,09 ±0,05 eV

III.3.2 Résultats de DFT

Les mesures de photoémission montrent une large réduction de la hauteur de la barrière Schottky pour les électrons à l'interface métal/graphène/n-Si(001) par rapport à un contact intime métal/n-Si. Les résultats de photoémission suggèrent qu'il y a donc un désancrage du niveau de Fermi à la surface du silicium par intercalation du graphène entre le métal et le semi-conducteur. Un début d'explication de ce désancrage est donné par les calculs DFT déjà discutés. Les calculs réalisés sur la structure Gr/H-Si(111) montrent que la présence du graphène n'induit qu'une très faible densité de MIGS dans la bande interdite du semi-conducteur. Les calculs réalisés sur la structure Au/H-Si(111) montrent de plus une décroissance exponentielle des MIGS lorsque la distance séparant l'Au du silicium augmente avec une longueur d'atténuation de $\sim 0,5$ Å. L'intercalation du graphène va conduire à une augmentation de la distance entre le métal et le silicium. On s'attend donc à observer une forte réduction de la densité de MIGS dans la bande interdite du silicium après intercalation du graphène entre le métal et le Si, ce qui justifierait le fait que le niveau de Fermi ne soit pas ancré à l'interface métal/graphène/H-Si. Afin de compléter cette approche qualitative, nous avons entrepris de réaliser des calculs DFT sur les systèmes Fe/graphène/H-Si(111). Les résultats présentés ici ne sont pas aussi détaillés que dans la partie précédente et seules les structures Fe/Gr/H-Si(111) et Fe/H-Si(111) ont été considérées. Les calculs réalisés avec la structure Au/Gr/H-Si(111) avec la fonctionnelle GGA-PBE conduit à une solution qui n'est pas réaliste à savoir que la couche d'or n'adhère pas au plan de graphène. Faute de temps, nous n'avons pas testé d'autres fonctionnelles mais cela sera considéré dans l'avenir.

Nous allons rappeler ici les paramètres de calculs utilisés dans le cadre de cette thèse. Les échanges et corrélations ont été traités avec une fonctionnelle GGA-PBE [189]. L'énergie de coupure de la base d'ondes planes a été fixée à 400 eV. L'ensemble des structures étudiées ont été considérées comme relaxées dès lors que la force s'appliquant sur chaque atome n'excédait pas 0,05 eV/Å et une région de vide de 20 Å est ajoutée entre les slabs. Pour la structure Fe/H-Si(111), durant l'étape d'optimisation, les atomes d'hydrogène à l'interface entre le métal et le silicium ont été fixés. Sans cette condition, les atomes de Fe, après relaxation, se trouvent à l'aplomb des atomes de Si, la surface du semi-conducteur n'est donc plus équivalente à une surface passivée et rend l'analyse beaucoup plus complexe. Pour la structure Fe/Gr/H-Si(111), il n'est pas nécessaire de fixer les atomes d'hydrogène à l'interface. Pour cet empilement, le graphène empêche le Fe de venir au contact du premier plan de silicium. Le désaccord paramétrique entre le Fe et le Si étant faible, nous utilisons une cellule de multiplicité 1×1 pour le Fe(111) et le Si(111) dans la structure Fe/H-Si(111). Pour la structure Fe/Gr/H-Si(111), nous utilisons une supercellule 2×2×1, 3×3×1 et 2×2×1 pour le Fe(111), le graphène et le Si(111), respectivement. Le substrat de silicium est composé de 12

plans atomiques (Figure III-8) comme pour les calculs précédents. Le Fe(111) est composé de 3 plans atomiques et est considéré non-magnétique⁵. L'étape de relaxation a été réalisée pour un grille des points k de $6 \times 6 \times 1$ et $2 \times 2 \times 1$ pour la structure Fe/H-Si(111) et Fe/Gr/H-Si(111), respectivement. Comme précédemment, à partir de ces structures optimisées, un second calcul auto-consistant est réalisé avec une grille de points k de $12 \times 12 \times 1$ pour les deux hétérostructures. De ce calcul nous tirons les densités d'états.

La Figure III-27 présente la structure Fe/H-Si(111) après l'étape de relaxation. La structure optimisée obtenue est proche de ce que nous avons observé pour l'interface Au/H-Si(111). La distance entre le plan d'interface de fer et de silicium est de 3,29 Å. Cette valeur est proche de ce qui est trouvé pour la structure Au/H-Si(111) (Figure III-11). Les propriétés électroniques de l'interface, notamment concernant la densité de MIGS dans la bande interdite du silicium seront donc similaires.

La Figure III-28 présente la structure Fe/Gr/H-Si(111) après relaxation. La structure optimisée révèle que l'addition de Fe en surface du graphène ne modifie quasiment pas la distance entre le graphène et le premier plan de silicium puisque cette distance définie comme la différence des positions z moyennes des atomes des plans considérés est égale à 4,57 Å alors que pour la structure Gr/H-Si(111), elle est de 4,63 Å (Figure III-9). Le premier plan atomique de fer se trouve donc à 6,23 Å du premier plan de silicium. N'oublions pas que le couplage entre le fer et le graphène modifie grandement les propriétés électroniques du graphène et que celui-ci ne présente alors plus ses propriétés 2D comme quand il est isolé.

La Figure III-29 présente la densité d'états projetés (en échelle semi-logarithmique) sur les atomes de silicium pour un empilement Fe/H-Si(111) et Fe/Gr/H-Si(111). Concernant l'hétérostructure Fe/H-Si(111) (trait discontinu) nous observons une densité d'état dans la bande interdite du silicium de $\sim 4 \cdot 10^{13}$ états/eV/cm². Cette densité d'état est similaire à ce que nous avons obtenu pour l'interface Au/H-Si(111) (Figure III-14). Pour l'interface Fe/Gr/H-Si(111) (trait continu) nous observons une densité d'états dans la bande interdite du silicium de $\sim 7 \cdot 10^{11}$ états/eV/cm² que l'on peut qualifier de faible. La densité d'états dans la bande interdite du silicium est largement réduite dans le cas de l'interface Fe/Gr/H-Si(111) par rapport à l'interface Fe/H-Si(111). Nous attribuons cette large réduction de la densité d'état dans la bande interdite du silicium à l'augmentation de la distance séparant l'électrode conductrice du silicium dans l'empilement Fe/Gr/H-Si(111) par rapport à l'interface Fe/H-Si(111). Cela est cohérent avec les calculs réalisés pour l'interface Au/H-Si(111) précédemment présentés qui montraient une décroissance exponentielle de la densité de MIGS dans la bande interdite du silicium avec la distance séparant le silicium de l'Au (Figure III-17).

⁵ La prise en compte du moment magnétique des atomes de Fer impose la réalisation de calculs DFT résolus en spin. Or ces calculs ne peuvent être réalisés dans un temps en accord avec la politique d'utilisation du cluster de calcul de l'IPR. Il est toutefois important de noter que le caractère non-magnétique des atomes de Fe est sans incidence sur les conclusions qui émanent de ces calculs.

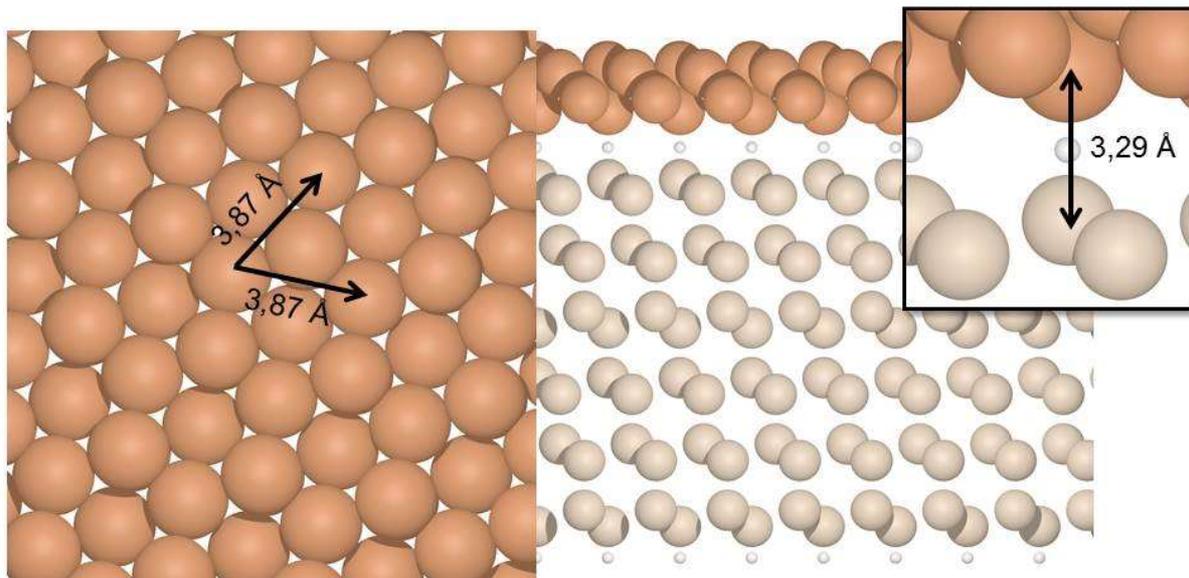


Figure III-27 Représentation schématique de la structure Fe/H-Si(111) après optimisation. Sur la figure de gauche les flèches simples représentent la cellule utilisée pour les calculs DFT. Sur la figure de droite la flèche simple représente la distance entre le premier plan de silicium et le plan de fer à l'interface (3,29 Å). Cette distance est définie comme la différence des positions moyennes des plans considérés.

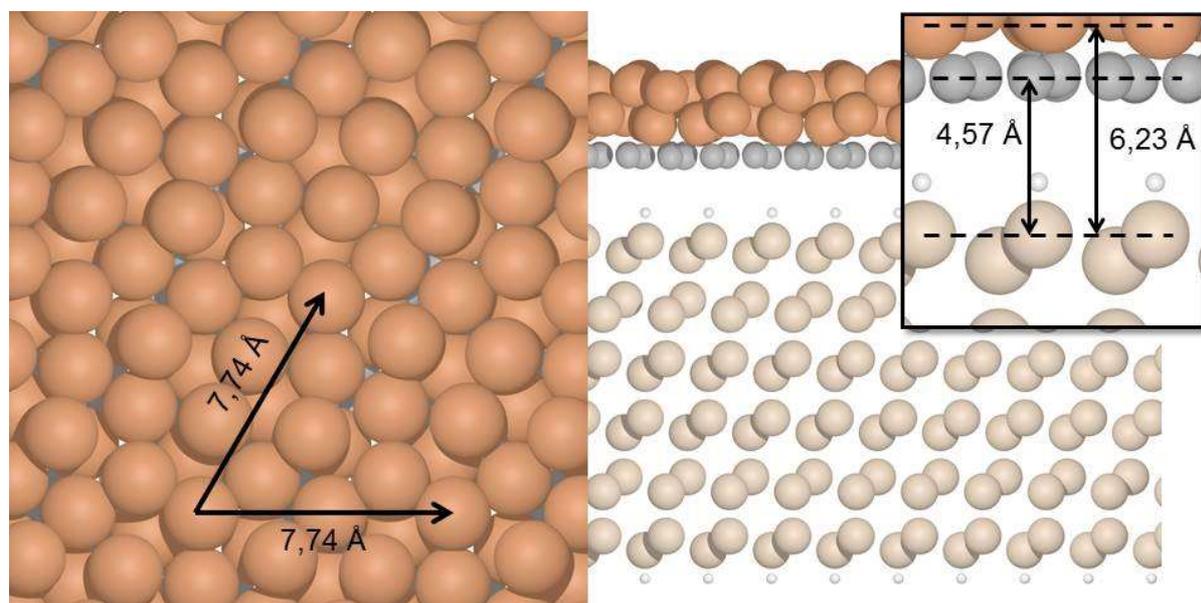


Figure III-28 Représentation schématique de la structure Fe/Gr/H-Si(111) après optimisation. Sur la figure de gauche les flèches simples représentent les dimensions de la supercellule utilisée dans les calculs DFT. Sur la figure de droite les doubles flèches matérialisent les distances entre le plan de graphène et le plan de silicium (4,57 Å) et le plan de fer d'interface et le premier plan de silicium (6,23 Å). Ces distances sont définies comme la différence des positions moyennes en z des plans considérés.

A partir de ces densités d'états, nous proposons comme précédemment de déterminer le paramètre de pente de ces interfaces à partir de l'égalité (20) du chapitre I. A l'instar de l'interface Gr/H-Si(111), la question du choix de la valeur de la longueur d'écrantage du

graphène se pose, avec ici, en plus, la présence d'un métal. Nous prendrons pour nos calculs une longueur d'écrantage pour le métal égale à celle du fer ($\delta_m = 0,5\text{\AA}$) aussi bien pour la structure Fe/H-Si(111) que la structure Fe/Gr/H-Si(111). Nous avons, comme précédemment, étudié la densité d'états dans la bande interdite du silicium en fonction de la distance par rapport au premier plan de silicium d'interface pour en tirer la longueur d'atténuation des MIGS. Nous obtenons une valeur de λ_{MIGS} de $2,6\text{\AA}$ pour la structure Fe/H-Si(111) et la structure Fe/Gr/H-Si(111). Cette valeur de λ_{MIGS} est très proche de celle obtenue pour l'interface Au/H-Si(111) qui est de $2,8\text{\AA}$. Nous obtenons à partir de ces données un paramètre de pente de 0,4 et 1,0 pour l'interface métal/H-Si(111) et métal/Gr/H-Si(111), respectivement. Nos calculs montrent donc que le niveau de Fermi n'est pas ancré au sein d'empilement métal/Gr/Si. Cela permet d'expliquer, en partie, que la hauteur de la barrière Schottky observée pour les électrons pour les empilements Au/Gr/Si (0,25 eV) et Fe/Gr/Si(0,09 eV) soit faible. Nous devons confirmer ces résultats en reprenant ces calculs avec une couche d'or sur le graphène.

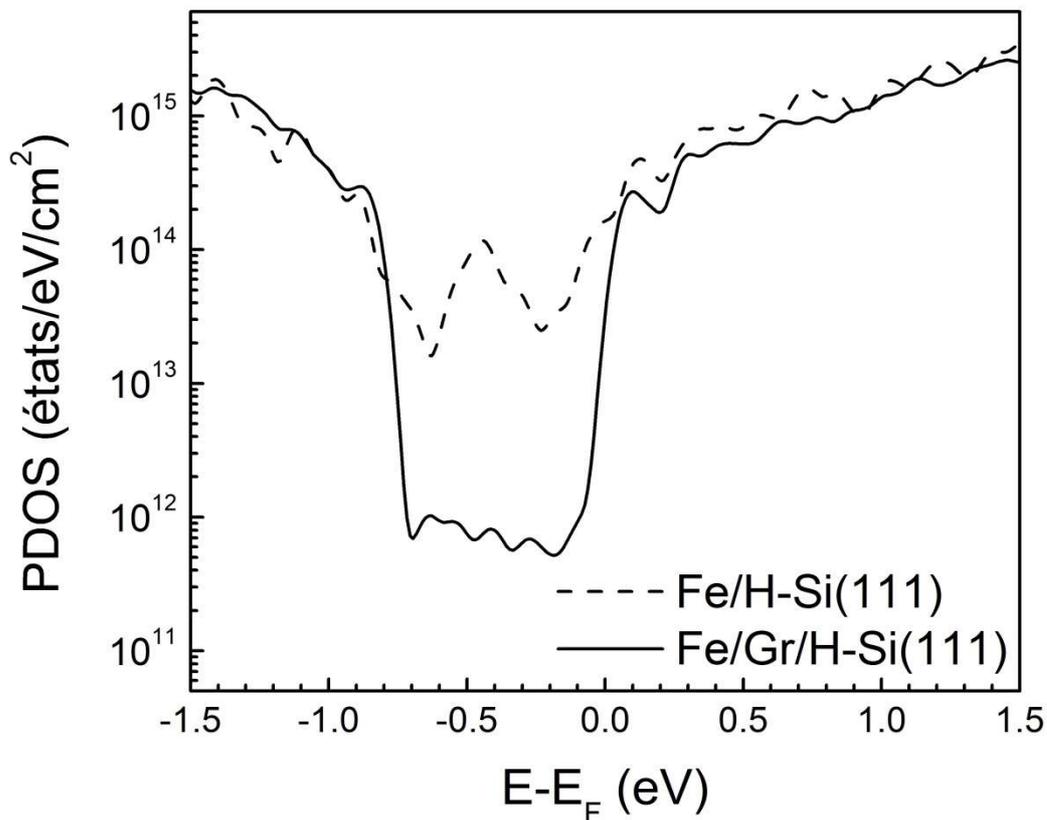


Figure III-29 Densité d'états projetés sur les atomes de silicium en échelle semi-logarithmique pour un empilement Fe/H-Si(111) (trait discontinu) et Fe/Gr/H-Si(111) (trait continu).

III.4 Conclusion

En combinant des expériences XPS et des calculs DFT, nous avons étudié la formation de la barrière Schottky à l'interface graphène/silicium passivé à l'hydrogène. Pour modifier le travail de sortie du graphène sans altérer ni la structure ni la dispersion de bandes de celui-ci, nous avons utilisé une méthode originale qui consiste à déposer de faibles quantités d'or sur la surface de graphène en environnement UHV. Cette méthode nous permet de remonter simplement au degré d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si en suivant la position des pics des niveaux de cœur C 1s et Si 2p_{3/2} en photoémission en fonction du dépôt de métal. Nous observons, à partir de ces expériences XPS, que le niveau de Fermi est principalement non ancré à l'interface Gr/H-Si(001), démontrant que la densité d'états dans la bande interdite du semi-conducteur à l'interface est faible (typiquement inférieure à 10¹² états/cm²). Ce fait expérimental remarquable montre que la densité de MIGS à l'interface graphène/H-Si est faible. L'un des objectifs de ce chapitre a été d'expliquer la raison pour laquelle cette densité de MIGS est faible. Rappelons que pour une interface intime métal/H-Si, la densité de MIGS est de l'ordre de 5 × 10¹³ /eV/cm².

L'analyse des résultats issus des calculs DFT montre que le dépôt d'adatoms d'or sur la surface de graphène n'altère effectivement pas les propriétés électroniques du graphène mais cause un dopage de type p du matériau. Un fait intéressant montré par ces calculs est que la variation (induite par l'adsorption d'adatoms) du travail de sortie du côté de la face libre du graphène autosupporté suit la variation de la position du point de Dirac par rapport à la position du niveau de Fermi. Nous trouvons aussi que la structure électronique du graphène n'est pas affectée lors du transfert du graphène sur la surface de silicium hydrogénée : le graphène et le semi-conducteur sont donc découplés. Enfin les calculs DFT montrent que le niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si n'est pas ancré, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Les calculs DFT permettent d'obtenir une estimation de la densité de MIGS dans le semi-conducteur qui est de l'ordre de 4 × 10¹⁰/eV/cm². Cette densité est trop faible pour ancrer le niveau de Fermi à l'interface.

Pour expliquer cette faible densité de MIGS avec l'électrode de graphène comparée à une électrode métallique semi-infinie, nous avons analysé l'évanescence des fonctions d'ondes du métal ou du graphène dans la bande interdite du semi-conducteur. Nous trouvons que la longueur d'atténuation des fonctions d'ondes avec le graphène est deux fois plus faible qu'avec un métal 3D. Cela est une conséquence de la nature 2D du graphène. En d'autres termes, cela provient du fait que les fonctions d'onde du graphène ne possèdent pas de caractère propagatif perpendiculairement au plan du feuillet contrairement aux électrodes semi-infinies métalliques. Ainsi la présence d'une fine couche de vide à l'interface dans une structure de type van der Waals sur Si va conduire à une décroissance très importante des fonctions d'ondes dans cet espace donnant une densité de MIGS très faible dans le semi-conducteur. Nous pensons que cette trouvaille constitue un point fort de ce travail de thèse et apporte une contribution significative pour la compréhension des propriétés électroniques de systèmes semi-métalliques 2D/matériaux semi-conducteur 3D.

Le troisième volet de cette partie présente le modèle phénoménologique de Cowley et Sze qui nous a permis de décrire de manière assez simple les phénomènes de transfert de charges entre le graphène et le semi-conducteur et leur impact sur la hauteur de la barrière Schottky à l'interface Gr/H-Si. Nous trouvons que le transfert de charges a un impact limité sur la hauteur de la barrière Schottky par rapport à une jonction semi-infinie métal/H-Si si le niveau de dopage du silicium est inférieur à $\sim 10^{15}/\text{cm}^3$ et si la densité des états de défaut d'interface est inférieure à $2 \cdot 10^{11}$ états/eV/cm².

Pour clôturer cette partie, nous avons étudié par photoémission et calculs DFT les alignements de bandes à l'interface métal/Gr/H-Si. La photoémission, au travers de la position du niveau de cœur Si $2p$, révèle une importante réduction de la hauteur de la barrière Schottky pour les électrons aux interfaces métal/Gr/Si par rapport aux contacts intimes métal/Si. Ces mesures de photoémission nous suggèrent que la densité d'états (MIGS et défauts) est faible au sein des empilements métal/Gr/Si. Pour confirmer cette hypothèse, nous présentons des calculs DFT pour des empilements Fe/H-Si(111) et Fe/Gr/H-Si(111). Ces calculs DFT révèlent que la densité de MIGS dans la bande interdite du silicium est largement plus faible pour l'interface Fe/Gr/H-Si(111) ($\sim 7 \cdot 10^{11}$ états/eV/cm²) que pour l'interface Fe/H-Si(111) ($\sim 4 \cdot 10^{13}$ états/eV/cm²). Nous attribuons cette réduction à l'augmentation de la distance séparant le fer du silicium lorsqu'un feuillet de graphène est inséré à l'interface. La distance séparant le premier plan de silicium du plan de fer d'interface dans un empilement Fe/Gr/H-Si(111) est de 6,23 Å alors qu'elle est de 3,29 Å pour un contact Fe/H-Si(111). Ces calculs DFT confirment l'absence d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si pour les empilements métal/Gr/H-Si observés expérimentalement.

Chapitre IV : Transport électronique à l'interface graphène/H-Si(001)

IV.1 Motivations

L'utilisation de structures hybrides matériaux 2D/semi-conducteurs 3D ou métaux/matériaux 2D/semi-conducteurs 3D présente un fort intérêt pour des applications dans le domaine de l'électronique, l'optoélectronique ou la spintronique. La compréhension des mécanismes de transport d'électrons au sein de ces hétérostructures est primordiale et fait l'objet de ce chapitre. Ici, nous détaillerons nos résultats de transport et nous discuterons plus spécifiquement les propriétés de transport de nos structures pour des applications dans le domaine de l'électronique de spin.

La photoémission offre une manière simple d'obtenir la hauteur de la barrière Schottky mais celle-ci correspond à une valeur moyenne sur des échelles latérales typiques de l'ordre du cm^2 . Lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de transport, les inhomogénéités latérales du paysage de potentiel à l'interface métal ou semi-métal 2D/semi-conducteur 3D jouent un rôle très important [226,227]. En particulier, dans les barrières Schottky où le transport se fait par émission thermoionique, des chemins de conduction apparaissent dans les régions où la barrière de potentiel est la plus faible [227] et dans ce cas la hauteur de barrière mesurée par photoémission n'apparaît plus forcément comme une quantité pertinente pour décrire les propriétés de transport. Nous pensons que ces effets d'inhomogénéités doivent être importants avec les feuillets 2D transférés sur des surfaces de semi-conducteur. Comme nous l'avons montré par AFM, les feuillets de graphène transférés sur Si présentent des défauts tels que des plis, des défauts ponctuels ou des trous.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés de transport de structures métal/graphène/H-Si mesurées par $C(V)$, $I(V)$ et d'AFM à pointe conductrice. Cela nous renseignera sur les mécanismes de transport qui interviennent à l'interface et sur les inhomogénéités des structures graphène/H-Si. Pour des échantillons Gr/H-Si(001) dédiés aux mesures de transport, les structures sont réalisées de la même manière que pour les échantillons consacrés à la photoémission. Les dépôts (Fe et Au) sont réalisés ensuite sous UHV sur le graphène à travers un masque en cuivre, possédant des trous circulaires de 150, 250, 350 et 500 μm de diamètre, fixé à la surface de l'échantillon. Les mesures présentées dans ce chapitre sont réalisées avec des épaisseurs de plots métalliques de ~ 30 nm. Pour éviter le phénomène d'oxydation, les plots de fer ont été couverts avec une couche d'au de 10 nm d'épaisseur. L'échantillon avec les plots est ensuite exposé à une atmosphère d' O_3 /UV pendant 30 minutes afin de détériorer le graphène présent entre les plots métalliques ce qui

permet d'éviter les courants latéraux à la surface des échantillons. Quelques détails complémentaires sur ce type de traitement à l'ozone sont donnés en annexe de ce manuscrit.

IV.2 Etats de l'art

Les propriétés électroniques d'empilement métal/graphène/Si sont peu documentées comparé à l'interface graphène/Si. Nous reportons toutefois des études de Zhu *et al.* [116] et Lee *et al.* [225] portant sur des contacts métal/graphène n++Si (dégénéré) et métal/graphène n-Si (faiblement) dopé, respectivement. La première étude a montré que l'insertion d'un feuillet de graphène à l'interface métal/n++Si conduisait à une modification des caractéristiques I(V) qui passaient alors d'un comportement ohmique (évolution linéaire de l'intensité du courant avec la tension appliquée) à tunnel. Cette observation est attribuée au gap de van der Waals à l'interface graphène/silicium qui agit alors comme une barrière tunnel de vide. La seconde étude portant sur du silicium faiblement dopé a mis en évidence une très forte réduction de la hauteur de la barrière Schottky à l'interface métal/n-Si par insertion à l'interface d'un feuillet de graphène. Dans cette étude, les mécanismes de transport ne sont toutefois pas discutés.

Discutons maintenant les résultats de la littérature concernant les systèmes graphène/Si avec une surface de graphène libre. Il apparaît un phénomène non-conventionnel pour un contact Schottky. En effet, l'application d'une tension sur une structure graphène/silicium induit une modification de la position du niveau de Fermi dans le graphène conduisant par rétro-action à une modification de la hauteur de la barrière Schottky [228]. De cette dépendance en tension de la hauteur de la barrière Schottky, il apparaît de larges modifications du comportement de transport des porteurs libres par rapport à une barrière Schottky classique. Un autre phénomène qui est à prendre en compte dans ce cas est la faible densité de porteurs libres au niveau de Fermi dans le graphène par rapport à un métal conventionnel. En utilisant le formalisme de Landauer, D. Sinha et J. U. Lee [229] ont montré des modifications de l'évolution du courant en fonction de la tension par rapport au modèle thermoionique. Toutefois, dans notre cas, la présence d'un métal sur le graphène va annihiler ces effets (la nature 2D du graphène lorsqu'il est totalement recouvert de métal est perdue). Comme l'ont montré R. Nouchi et K. Tanigaki [230], la présence du métal ancre la position du niveau de Fermi à une position donnée (dépendante du métal) et l'application d'une tension sur cette structure ne modifiera pas la position du niveau de Fermi dans le graphène.

IV.3 Analyses capacité-tension

Pour commencer ici, nous allons donner quelques éléments de base sur les mesures C(V) utiles à l'analyse de nos données. A l'interface entre un métal et un semi-conducteur, il existe une capacité associée à la zone de charge d'espace. En régime d'appauvrissement la capacité différentielle surfacique associée à la zone de charge d'espace que l'on notera C_{SC} s'exprime de la manière suivante [90] :

$$C_{SC} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} q N_d}{2 \left(-\Psi_S(V) - \frac{k_B T}{q} \right)}} \quad (81)$$

Avec ε_{SC} la permittivité relative du semi-conducteur, N_d le taux de dopage et $\Psi_S(V)$ la courbure de bande dépendante de la tension. D'un point de vue purement pratique, il est préférable de représenter l'inverse du carré de cette capacité. Cette grandeur s'écrit simplement à partir de l'égalité (81) comme suit :

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} q N_d} \left(-\Psi_S(V) - \frac{k_B T}{q} \right) = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{SC} q N_d} \left(-\Psi_S - V - \frac{k_B T}{q} \right). \quad (82)$$

Ainsi, l'évolution de C_{SC}^{-2} sera une droite dont la pente négative est directement liée au taux de dopage et dont le point de concours avec l'axe des abscisses permet de remonter à la courbure de bande et donc à la hauteur de barrière Schottky. Ce point de concours sera par la suite nommé V_{int} . Connaissant cette valeur, la hauteur de barrière Schottky se calcule ensuite simplement comme suit :

$$\Phi_{SB} = V_{int} + \frac{k_B T}{q} + \frac{\xi}{q}. \quad (83)$$

Pour rappel ξ , défini par l'égalité (1), correspond à la différence énergétique entre le niveau de Fermi et le bas de bande de conduction loin de l'interface. Les mesures C(V) présentées ici ont été réalisées grâce à un capacimètre (Agilent-HP4284A) à une fréquence de 1 MHz avec un signal sinusoïdal de 20 mV de valeur efficace.

IV.3.1 Jonctions métal/silicium

En guise de référence, nous avons fait des mesures C(V) sur des jonctions Schottky dites classiques de Fe/n-Si ($2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et d'Au/n-Si ($5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Pour réaliser ces interfaces, les substrats de silicium ont été dégraissés à l'acétone et l'IPA dans un bain d'ultra-sons pendant 15 minutes à température ambiante puis exposés à une atmosphère O_3/UV pendant 30 minutes. Finalement, le substrat a été désoxydé par une attaque HF (2%) puis rincé à l'eau désionisée avant d'être introduit sous UHV. Les surfaces de Si sont passivées à l'hydrogène avant la réalisation des dépôts métalliques. Les résultats des mesures C(V) sont présentés en Figure IV-1 (a) et (b) pour le contact Fe/n-Si et Au/n-Si, respectivement. Comme prévu par l'égalité (82), l'évolution de C_{SC}^{-2} en fonction de la tension appliquée suit bien une évolution linéaire avec une pente négative. A partir des pentes de ces deux courbes, nous obtenons des

taux de dopages égaux à ceux fournis par le fabricant des wafers à savoir une gamme de dopages allant de $5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$. A partir de l'équation (83), nous obtenons des hauteurs de barrière Schottky pour le Fe et l'Au de 0,53 et 0,74 eV, respectivement, en accord avec les mesures de photoémission précédemment présentées qui, pour rappel, conduisent à une hauteur de barrière de 0,53 eV et 0,71 eV pour l'interface Fe/n-Si et Au/n-Si, respectivement.

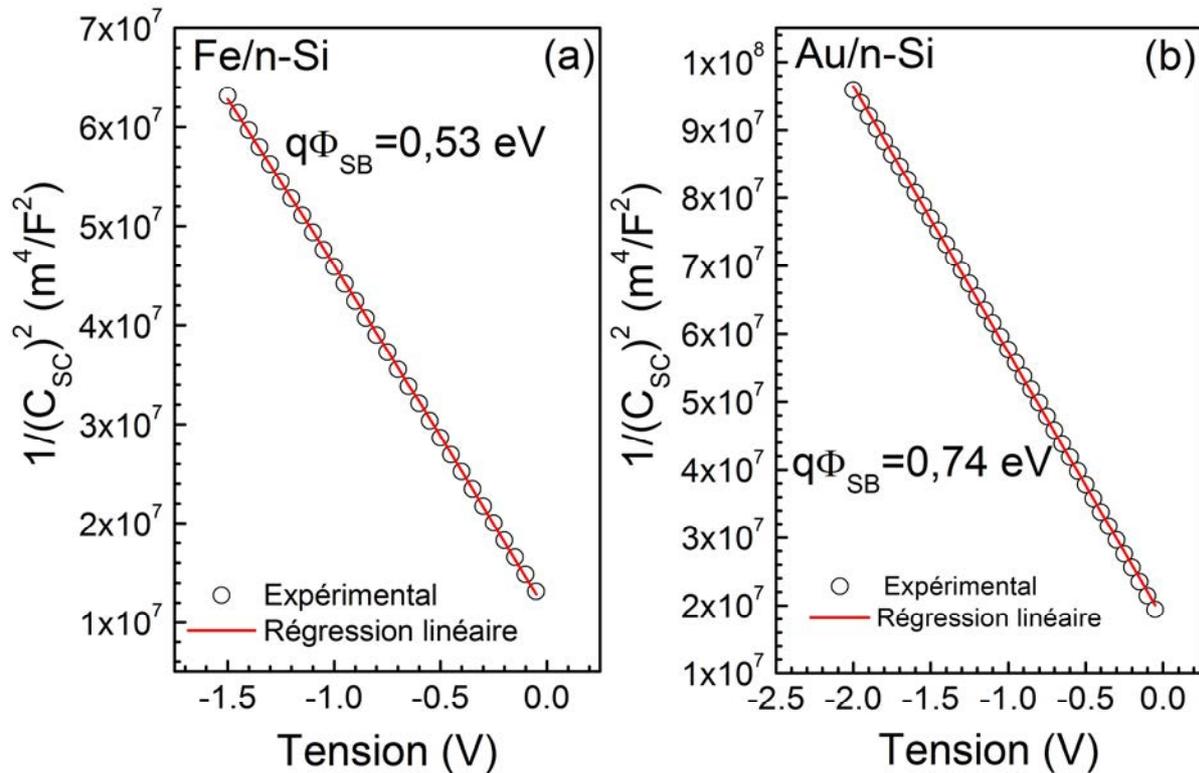


Figure IV-1 Mesures C-V réalisées à 300 K à une fréquence de 1 MHz pour une interface Fe/n-Si ($2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$) (a) et Au/n-Si ($5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$) (b). Les diamètres des plots sont de 500 μm et 250 μm pour l'interface Fe/n-Si et Au/n-Si, respectivement.

IV.3.2 Jonctions métal/graphène/silicium

Des mesures $C(V)$ pour un empilement métal/Gr/H-Si dopé n n'ont été réalisées que dans le cas de l'Au. Ces mesures n'ont pas pu être réalisées pour la jonction Fe/graphène/n-Si dopé n en raison des très forts courants qui circulent dans ce type de jonction et qui s'explique par le fait que la hauteur de barrière Schottky pour les électrons est très faible ($\sim 0,1 \text{ eV}$). Les résultats des mesures $C(V)$ représentés sous la forme $1/(C_{sc})^2$ en fonction de V pour la jonction Au/Gr/n-Si passivé hydrogène pour différentes températures d'échantillons sont présentés sur la Figure IV-2 (a). Les comportements sont linéaires montrant que la jonction se comporte comme une jonction Schottky en régime d'appauvrissement. Nous observons également que toutes les courbes sont parallèles indiquant qu'il n'y a pas de gèle des porteurs et que, loin de l'interface, la densité de charges libres est égale à la densité de dopant. Il est important de confirmer qu'il n'y a pas de gèle des porteurs car la détermination de la hauteur de la barrière Schottky dépend de la position du niveau de Fermi par rapport

au minimum de la bande de conduction qui intervient dans l'égalité (83) à travers le terme ξ dont la valeur est déterminée en connaissant la densité de porteurs libres (égalité (1)).

La Figure IV-2 présente l'évolution de la hauteur de barrière Schottky en fonction de la température. Comme énoncé précédemment, il existe un gap de van der Waals à l'interface graphène/silicium. A ce gap de van der Waals est associée une capacité notée C_I ($=\epsilon_0/d$, avec ϵ_0 la permittivité relative du vide et d l'épaisseur du gap de van der Waals). Ainsi, la capacité mesurée via nos mesures $C(V)$ donne la capacité équivalente C_{eq} à deux capacités, C_I et C_{SC} , placées en série et dans ce cas $C_{eq} = C_I C_{SC} / (C_I + C_{SC})$. Or, en considérant, en accord avec nos mesures AFM, que l'épaisseur d du gap de van der Waals vaut $\sim 5 \text{ \AA}$ alors la capacité C_I est égale à $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ F.m}^{-2}$. La capacité C_{SC} associée à la zone de charge d'espace (en régime d'appauvrissement) est quant à elle égale à $\sim 10^{-4} \text{ F.m}^{-2}$ et se trouve être nettement plus grande que la capacité C_I . Dans ce cas la capacité équivalente C_{eq} mesurée donne directement la capacité C_{SC} à partir de laquelle nous déduisons la hauteur de la barrière Schottky. A température ambiante, la hauteur de la barrière issue des mesures C-V est de $0,28 \pm 0,02 \text{ eV}$ et se trouve être en accord avec les mesures de photoémission qui donnent une valeur de $q\Phi_{SB}$ de $0,25 \pm 0,05 \text{ eV}$. On peut constater sur la Figure IV-2 (b) que la hauteur de la barrière Schottky décroît avec la température. Ce comportement a déjà été observé [231,232] pour des jonctions métal/semi-conducteurs et peut s'expliquer par l'évolution des propriétés électriques (largeur de la bande interdite, position du niveau de neutralité de charges) des matériaux en fonction de la température.

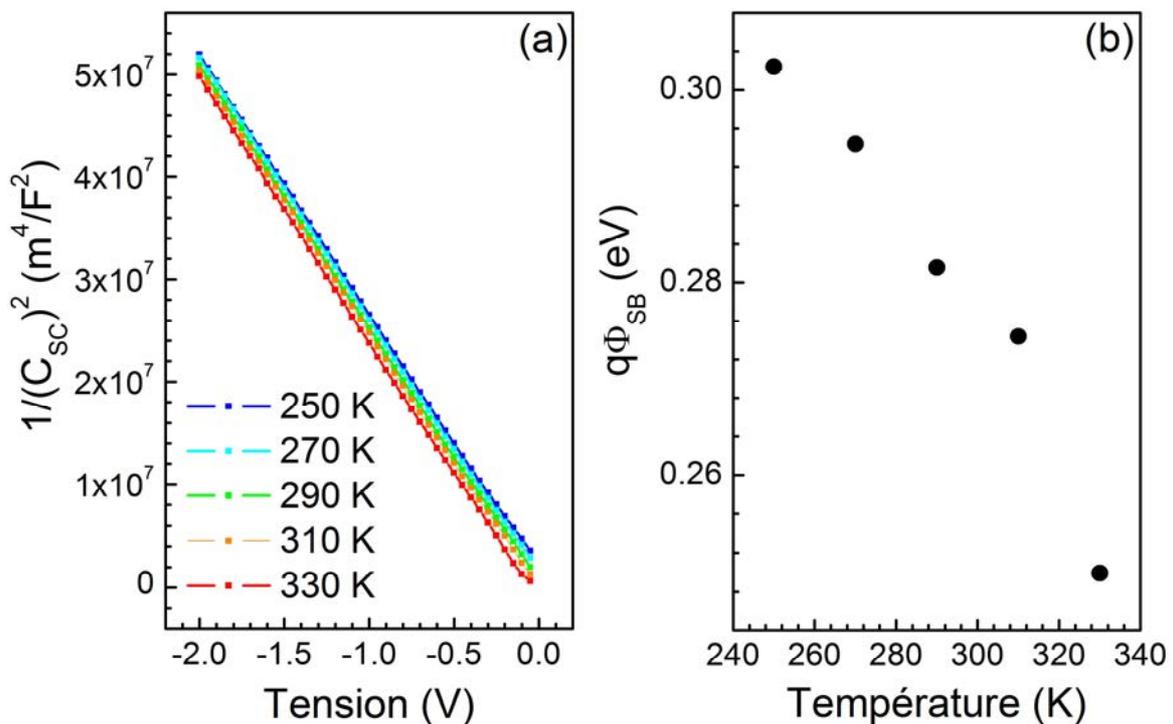


Figure IV-2 Mesures C-V à 1 MHz d'une structure Au/graphène/H-Si(001) (dopé n à $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour une gamme de température allant de 250 K à 330 K (a) et hauteurs de barrière Schottky extraites des mesures C(V) pour les différentes températures de mesures (b). Le diamètre du plot est de $350 \mu\text{m}$.

Posons-nous maintenant la question de savoir quel serait l'impact de la présence d'inhomogénéités latérales sur la hauteur de la barrière déduite à travers l'analyse des mesures $C(V)$. Pour étudier les effets des inhomogénéités latérales de potentiel sur les mesures $C(V)$, nous proposons le modèle simple suivant. Considérons un contact Schottky tel qu'une proportion P de l'interface possède une hauteur de barrière $q\Phi_{SB,1}$ et une proportion $(1-P)$ une hauteur de barrière $q\Phi_{SB,2}$. La capacité totale d'un tel système correspond alors à la capacité équivalente de deux barrières Schottky placées en parallèle donc les capacités se calculent à partir de la relation (81). Nous avons simulé pour différentes valeurs de P les courbes $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée d'une telle interface pour des valeurs de barrière Schottky $q\Phi_{SB,1}$ et $q\Phi_{SB,2}$ de 0,45 eV et 0,30 eV, respectivement. Ces valeurs ont été choisies de façon totalement arbitraire. Cet exemple ne sert, en effet, qu'à étudier l'impact des inhomogénéités sur les mesures $C(V)$. Le taux de dopage a été pris égal à 10^{16} cm^{-3} . Les résultats sont donnés en Figure IV-3(a). Les courbes sont quasiment superposées montrant la faible sensibilité des mesures $C(V)$ aux inhomogénéités latérales. Pour aller plus loin, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la hauteur de la barrière calculée à partir de V_{int} en fonction de P . Cette évolution est présentée sur la Figure IV-3(b). Sur cette figure, on constate que la hauteur de la barrière déduite de la position de V_{int} des courbes simulées est impactée par la présence d'inhomogénéités latérales. Le caractère remarquable qui ressort de ces simulations est que la hauteur de la barrière déterminée par les mesures $C(V)$ est quasiment égale à la valeur moyenne de la hauteur $\langle q\Phi_{SB} \rangle$ définie comme suit :

$$\langle \Phi_{SB} \rangle = P \Phi_{SB,1} + (1 - P) \Phi_{SB,2}. \quad (84)$$

Il en résulte que pour des valeurs élevées de P (correspondant à la présence de points chauds en faible densité) la hauteur de la barrière tend vers $q\Phi_{SB,1}$, la quantité à laquelle nous avons accès en photoémission. Notre approche conduite dans un modèle simplifié montre que les mesures $C(V)$ sont peu sensibles aux inhomogénéités latérales pour une valeur de P élevée. Il en résulte que la méthode $C(V)$ doit être quasiment insensible à la présence de points chauds dans les jonctions graphène/Si. Nous verrons plus loin que les mesures $I(V)$ présentent davantage de sensibilité aux inhomogénéités.

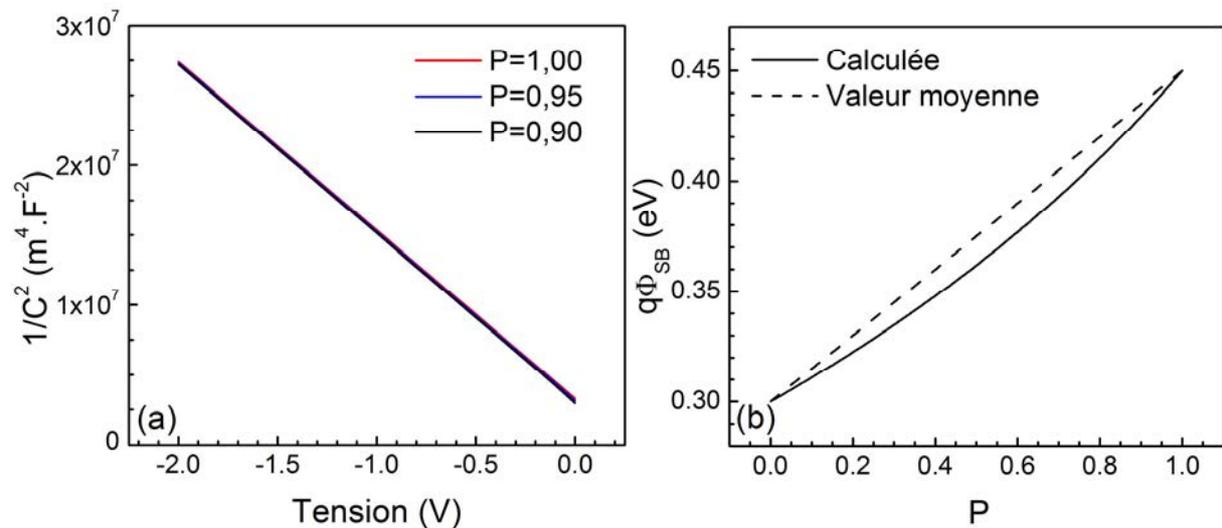


Figure IV-3 Simulation de courbes C-V pour différentes valeurs de P (a) et calcul de hauteur de la barrière obtenue en fonction de P à partir de la détermination de V_{int} des courbes C(V) simulées (b).

IV.4 Analyses courant-tension

IV.4.1 Jonctions Fe/Si(001) et Fe/graphène/H-Si(001)

Jonctions Fe/Si

Nous avons ici réalisé des expériences sur des jonctions Fe/Si. Les résultats serviront de référence pour l'analyse des propriétés de transport des jonctions Fe/graphène/H-Si(001). La Figure IV-4(a) présente des mesures de l'intensité (en valeur absolue) du courant I (en échelle semi-logarithmique) en fonction de la tension appliquée pour une interface Fe/n-Si ($2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) pour différentes températures et pour une taille latérale de jonction de $500 \mu\text{m}$ de diamètre. La forme des courbes ainsi que leur évolution avec la température montrent que le contact est redresseur et que le mécanisme de transport dominant est l'émission thermoionique. On observe notamment en polarisation direct une zone linéaire qui est caractéristique du mécanisme thermoionique ($I \propto \exp V$). Nous observons également en polarisation directe, quelle que soit la température, un écart à la linéarité au-delà d'une certaine tension qui traduit le fait que la jonction est en régime de forte injection, c'est-à-dire qu'une partie significative de la chute de tension se passe dans le semi-conducteur. Le passage en régime de forte injection est observé, pour le contact Fe/n-Si ($2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), pour des valeurs de courant de l'ordre du dixième de mA. Pour ce mécanisme de transport (thermoionique), la relation courant tension donnée par l'égalité (25) dans le chapitre I. Cette relation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{I_s}{T^2}\right) = \ln(S \cdot A^*) - \frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}. \quad (85)$$

Où I_s correspond au courant à saturation pris à -1,0 V. Ainsi, pour une jonction Schottky idéale, la représentation de $\ln(I_s/T^2)$ en fonction de $1/(k_B T)$ doit donner une droite de pente $-q\Phi_{SB}$ qui coupe l'axe des ordonnées en $\ln(S A^*)$. La Figure IV-4(b) présente l'évolution de $\ln(I_s/T^2) = f(1/(k_B T))$, couramment appelé tracé de Richardson, pour l'interface Fe/n-Si(001). La hauteur de la barrière déduite de ce tracé en considérant seulement les mesures réalisées pour des températures supérieures à 250 K (270 K) est de 0,53 eV (0,59 eV) et la constante de Richardson A^* est de $2,4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ ($3,8 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$). La hauteur de la barrière Schottky ainsi déterminée est en parfait accord avec la valeur déterminée par photoémission et C(V). La constante de Richardson déterminée ici est quel que soit la gamme de températures choisie pour sa détermination, plus faible que la valeur théorique de $1,2 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ [90]. Pour obtenir cette constante, il faut appliquer une fonction exponentielle à la valeur de l'ordonnée à l'origine du tracé de Richardson. Ainsi, une petite déviation de cette donnée et la constante de Richardson extraite se voit entachée d'une erreur importante. Une autre source d'erreur provient de la valeur de la surface S injectée dans l'égalité (85). La géométrie de notre bâti de dépôt conduit à la formation de plots qui ne sont pas parfaitement circulaires créant une indétermination de l'ordre de 10 % sur la surface réelle du plot. A cela s'ajoutent des pollutions de surfaces qui peuvent localement induire une augmentation de la résistance. Ces points « froids » (par analogie avec les points chauds) ne peuvent être détectés par les mesures I(V) et C(V) (si tel des patches d'oxyde ils induisent une capacité en série), ils contribuent toutefois à diminuer la surface « électrique » du plot au sens où les électrons ne vont pas passer par ces régions particulières conduisant à considérer une surface du plot plus grande qu'elle ne l'est réellement. Enfin, un canal de transport autre que l'émission thermoionique pourrait prendre place dans le transport de charge à l'interface Fe/n-Si comme, par exemple, des mécanismes d'émission de champ ou d'émission de champ assistée thermiquement. Cependant, d'après les calculs de Padovani et Stratton [91] pour les gammes de températures et les taux de dopages utilisés dans cette étude, c'est bien le mécanisme d'émission thermoionique qui est dominant. Nous proposons donc qu'il apparaisse un canal de conduction différent de ceux présentés dans le chapitre I qui aux températures élevées, est totalement dominé par l'émission thermoionique. Ce canal de transport pourrait être lié à du transport à travers des défauts dans le silicium ou encore des inhomogénéités à l'interface. Nous n'avons pas cherché à déterminer l'origine physique de ce canal.

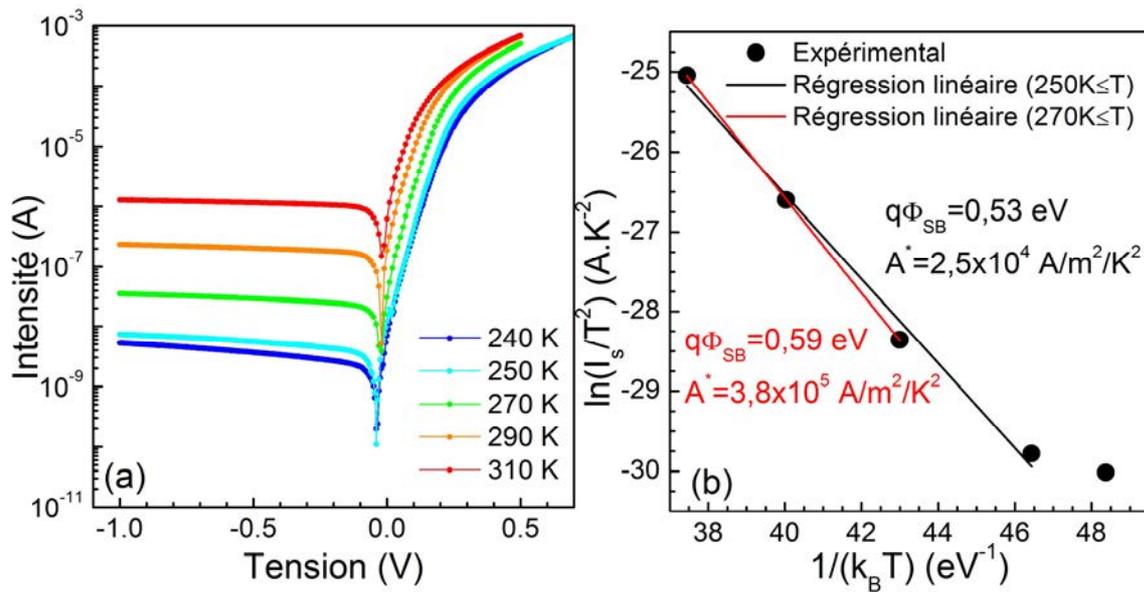


Figure IV-4 Evolution de la valeur absolue du courant en échelle semi-logarithmique en fonction de la tension appliquée pour une gamme de températures allant de 240 K à 310 K pour une interface Fe/n-Si(001) (a) et graphe de Richardson émanant de ces mesures I(V) où le courant à saturation a été pris pour une tension appliquée de -1,0V (b). La ligne continue noire (rouge) sur (b) correspond à une régression linéaire des points expérimentaux pour des températures $T_p \geq 250$ K ($T_p \geq 270$ K).

Jonctions Fe/graphène/H-Si

Nous allons maintenant présenter les mesures I(V) réalisées sur les structures Fe/graphène/H-Si(001). La photoémission donne la hauteur de la barrière Schottky de 0,1 eV alors que cette dernière est de $\sim 0,5$ eV (XPS, C(V) et I(V)) pour une interface Fe/n-Si(001) en contact intime. La réduction de la hauteur de la barrière Schottky est en partie expliquée dans le chapitre III. La Figure IV-5 présente des mesures de l'intensité du courant (en valeur absolue et en échelle semi-logarithmique) en fonction de la tension appliquée pour une interface Fe/graphène/H-Si (dopé n à $2 \cdot 10^{16}$ cm⁻³) pour différentes températures et pour une taille de jonction latérale de 150 μ m de diamètre. Les caractéristiques I(V) sont fortement modifiées par rapport à la situation sans graphène. Le caractère redresseur a quasiment disparu, les faibles variations de l'intensité du courant avec la température et les niveaux de courant élevés indiquent que les jonctions présentent un comportement quasi-ohmique. On déduit de ces observations que la hauteur de la barrière Schottky à l'interface doit être faible ce qui est en accord avec les résultats de photoémission. On peut ajouter que le système est en régime de forte injection et que la résistance en série du semi-conducteur R_s doit être prise en compte dans l'analyse des données I(V).

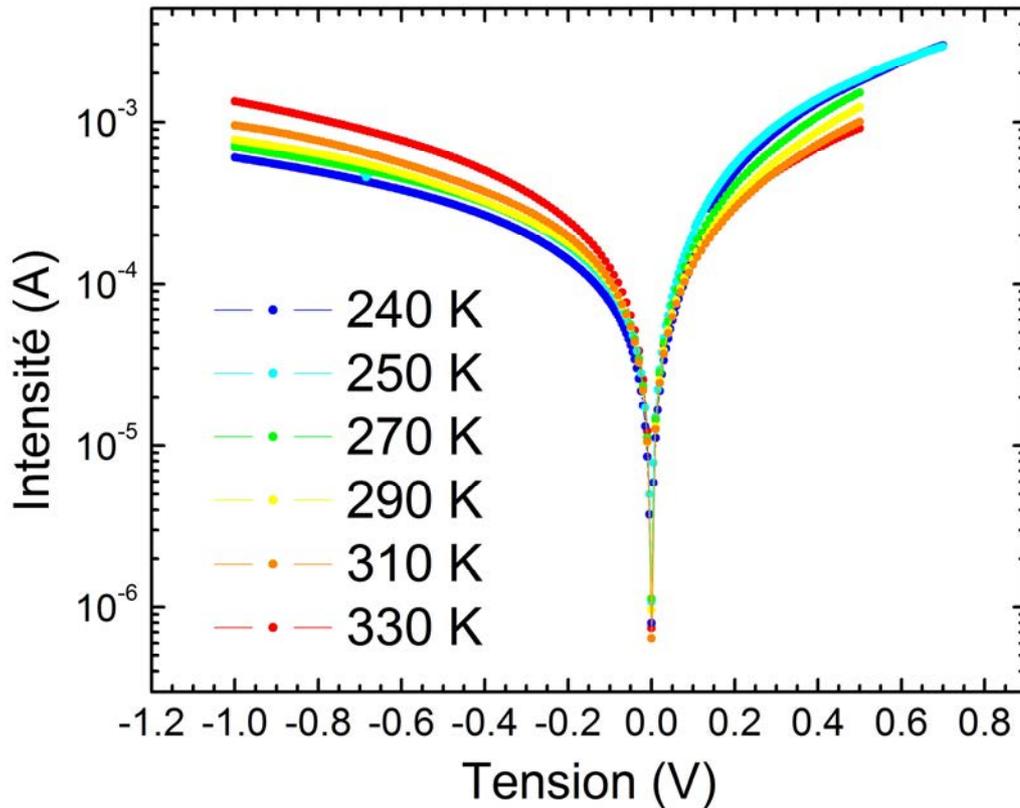


Figure IV-5 Evolution de la valeur absolue du courant en échelle semi-logarithmique en fonction de la tension appliquée au sein d'une hétérostructure Fe/graphène/H-Si(001) dopé n à $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour des températures de jonctions allant de 240 à 330 K. Le diamètre du plot est de $150 \mu\text{m}$.

Cette résistance peut être introduite dans le modèle d'émission thermoionique en remplaçant dans l'égalité (25) V par $V - R_S I$. L'expression de l'intensité du courant peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$I = SA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{q(V - R_S I)}{k_B T}\right) - 1\right). \quad (86)$$

Il est important de noter ici que lorsque la résistance en série du semi-conducteur devient plus important que la résistance associée à l'effet thermoionique à l'interface, la caractéristique $I(V)$ est dominée par les propriétés en volume du semi-conducteur et il devient difficile de déterminer électriquement la hauteur de la barrière Schottky. Il est toutefois possible, par résolution numérique de l'égalité (86), de déterminer une limite haute de la hauteur de barrière Schottky. Pour montrer cela, nous avons simulé les caractéristiques $I(V)$ pour des valeurs de hauteur de barrière Schottky faibles à savoir 0,035 et 0,045 eV et avons confronté ces résultats aux données expérimentales. La résistance R_S est calculée en considérant un substrat de silicium dopé à 10^{16} cm^{-3} possédant une résistivité de $0,01 \Omega \cdot \text{m}$ [233] et en négligeant, dans un premier temps, les variations de la résistivité du silicium avec la température. Nous avons également négligé les effets d'étalement du courant dans le semi-conducteur *i.e.* nous supposons que la résistance R_S est égale à celle d'un cylindre de semi-conducteur de hauteur $500 \mu\text{m}$ (épaisseur des substrats) et de

diamètre 150 μm (plots métalliques). La constante de Richardson introduite dans le modèle est celle que nous avons déduite des mesures réalisées avec le système Au/graphène/H-Si et qui a été évaluée à 20 $\text{A.K}^{-2}.\text{m}^{-2}$.

Les résultats de nos simulations sont donnés pour une hauteur de barrière Schottky de 0,035 eV et 0,045 eV en Figure IV-6 (a) et (b), respectivement. Lorsque la hauteur de la barrière Schottky est de 0,035 eV, les contacts sont ohmiques et quasiment indépendants de la température, la résistance associée à l'effet thermoionique est totalement dominé par la résistance du semi-conducteur. Lorsque la hauteur de la barrière Schottky est de 0,045 eV, pour des températures supérieures ou égales à 280 K, le comportement est identique. A plus basse température ($T=240\text{ K}$ et 260 K) il apparait une dépendance marquée en température avec une saturation du courant en inverse. Expérimentalement, aucun phénomène de saturation du courant en polarisation inverse n'est observé. Avec cette approche, nous donnons une valeur haute de la hauteur de la barrière Schottky de 0,045 eV. Ce modèle simpliste n'est toutefois pas satisfaisant puisqu'expérimentalement, nous avons une dépendance en température du courant en polarisation inverse. Il a toutefois le mérite de confirmer la très faible hauteur de barrière Schottky ($\sim 0,1\text{ eV}$) à l'interface Fe/graphène/H-Si comme observée par photoémission.

Une inspection plus approfondie de la Figure IV-5 révèle un léger effet redresseur de la jonction. En polarisation inverse, nous observons que l'intensité augmente avec la température à une tension donnée signe qu'il s'agit d'un mécanisme de transport thermiquement activé qui limite en partie le passage du courant en polarisation inverse. En polarisation direct, on constate, que pour une tension donnée le courant diminue avec la température. Dans ce cas, la résistance du semi-conducteur est beaucoup plus grande que celle associée à l'effet thermoionique. L'évolution de cette résistance en fonction de la température est la même qu'une résistance ohmique. La mobilité des porteurs libres dans les semi-conducteurs en fonction de la température peut généralement s'exprimer comme suit :

$$\mu(T) = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-\alpha} . \quad (87)$$

Avec μ_0 la mobilité à $T = T_0$ et α un paramètre empirique. Dans le cas du silicium et pour les électrons, nous avons utilisé les résultats de Dorkel et Leturcq [234] à savoir $T_0=300\text{ K}$, $\mu_0 = 1430\text{ cm}^2/\text{V/s}$ et $\alpha = 2,20$. En plus de cela, nous avons introduit la présence d'inhomogénéités de la hauteur de la barrière Schottky en utilisant le modèle de Werner et Güttler [226]. Dans ce modèle, les fluctuations (latérales) de la hauteur de la barrière Schottky sont considérées comme faibles, c'est-à-dire qu'il est supposé que l'extension spatiale de ces inhomogénéités est faible devant les dimensions de la zone de charge d'espace. Dans l'approche de Werner et Güttler [226], une distribution gaussienne de la hauteur de la barrière Schottky à l'interface est supposée. Cette distribution notée $P(\Phi_{SB})$ possédant un écart-type σ_s et dont la valeur moyenne est $\langle \Phi_{SB} \rangle$ s'exprime de la manière suivante :

$$P(\Phi_{SB}) = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{(\langle \Phi_{SB} \rangle - \Phi_{SB})^2}{2\sigma_s^2} \right) . \quad (88)$$

Cette distribution est ensuite introduite dans le modèle d'émission thermoionique :

$$I = SA^*T^2 \left(\exp\left(\frac{q(V - R_S I)}{k_B T}\right) - 1 \right) \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Phi_{SB}) \exp\left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}\right) d\Phi_{SB}. \quad (89)$$

Un développement détaillé de l'impact des inhomogénéités sur les propriétés de transport sera présenté pour la structure Au/graphène/n-Si pour laquelle l'analyse des données est plus simple.

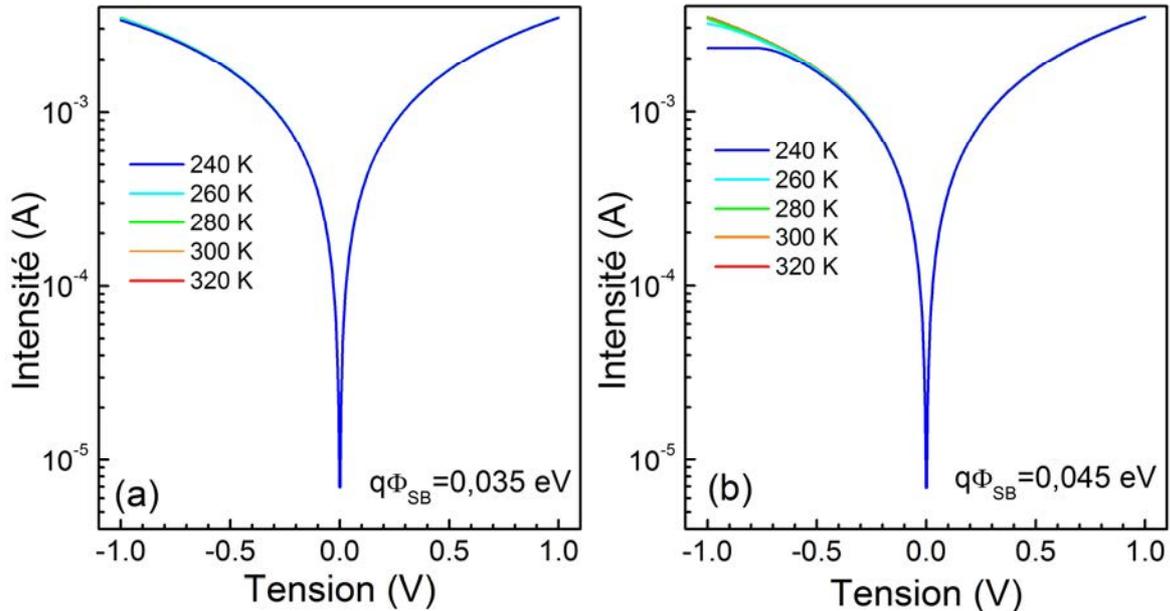


Figure IV-6 Simulations de courbes I(V) réalisées par résolution de l'équation à différentes températures pour des valeurs de barrière Schottky de 0,035 eV (a) et 0,045 eV (b).

La Figure IV-7 présente l'évolution de la valeur absolue du courant en échelle semi-logarithmique en fonction de la tension appliquée calculée par résolution numérique de l'égalité (89) pour une hauteur moyenne de la barrière Schottky de 0,15 eV ($q\langle\Phi_{SB}\rangle$) et une largeur à mi-hauteur de 80 meV (σ_s). Nous observons en inverse une augmentation du courant à une tension donnée avec l'augmentation de la température, signe d'un mécanisme de transport thermiquement activé. En polarisation directe, le courant augmente lorsque la température diminue cohérent avec une diminution de la mobilité des porteurs lorsque la température augmente. Qualitativement, la Figure IV-7 reproduit de manière satisfaisante les courbes expérimentales données en Figure IV-5. Cette approche nous amène donc à une hauteur de barrière Schottky de ~0,15 eV. Ce qui est plutôt en adéquation avec les mesures de photoémission qui donnent une valeur de la hauteur de barrière Schottky de ~0,1 eV.

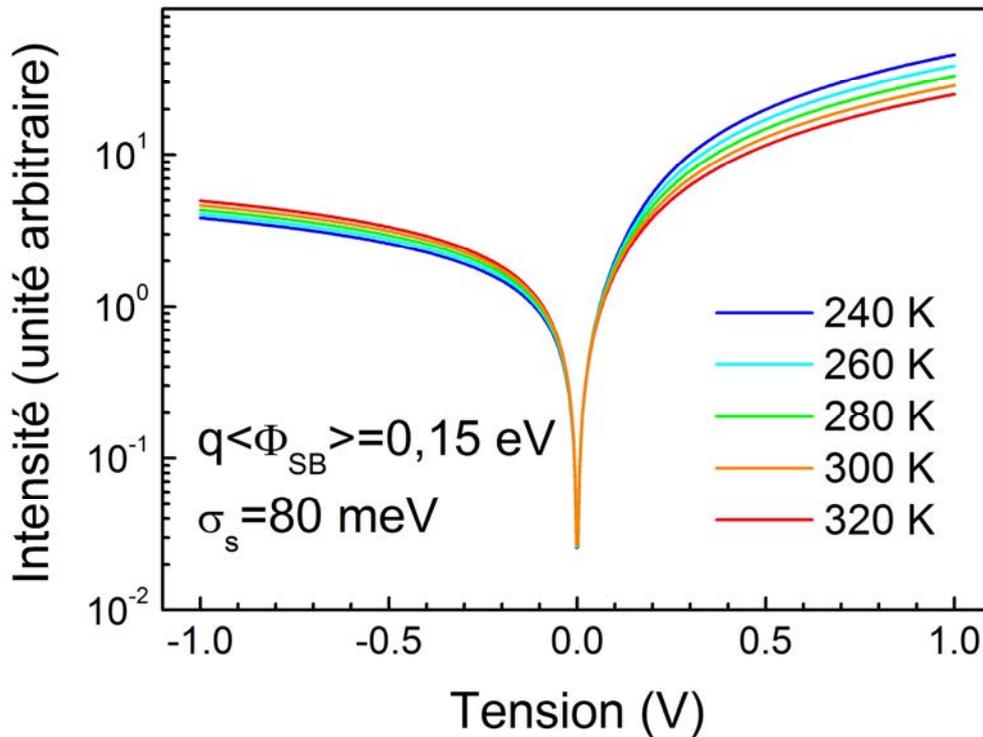


Figure IV-7 Courbes I-V simulées pour différentes valeurs de température en considérant une distribution Gaussienne de hauteurs de barrière Schottky centrée à 0,15 eV et de largeur à mi-hauteur de 80 meV.

Pour conclure, l'analyse des caractéristiques $I(V)$ de l'empilement Fe/graphène/H-Si(001) montre que la barrière Schottky pour les électrons est faible puisque les mesures $I(V)$ nous conduisent à une hauteur de barrière Schottky de $\sim 0,05-0,15$ eV. Cette gamme de valeurs est en accord avec la photoémission qui donnait une valeur pour la hauteur de la barrière Schottky de $\sim 0,1$ eV. Cette hauteur de barrière est bien plus faible que celle de l'interface Fe/Si qui est de $\sim 0,5$ eV. Ceci démontre que l'intercalation de graphène tend à réduire la hauteur de barrière. On peut remarquer que le niveau de Fermi pour l'interface graphène/H-Si(001) (au sein du système Fe/graphène/H-Si(001)) se situe à $\sim 0,7$ eV au-dessus du niveau de neutralité de charge du silicium. Cela confirme les résultats de photoémission et de DFT présentés au chapitre III mettant en évidence un non-ancrage du niveau pour les empilement métal/Gr/H-Si.

IV.4.2 Jonctions Au/graphène/H-Si(001)

La Figure IV-8(a) présente des mesures de l'intensité du courant (en valeur absolue et en échelle semi-logarithmique) en fonction de la tension appliquée pour une jonction Au/graphène/H-Si(001) (dopé n à $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) pour différentes températures et pour un plot de $500 \mu\text{m}$ de diamètre. La forme générale des courbes montre que le mécanisme de transport dominant est l'émission thermoionique. Il peut être noté ici que les jonctions rentrent en régime de forte injection (courant supérieur au mA) en polarisation directe pour

des tensions de l'ordre de 0,2 V. Le tracé de Richardson tiré des caractéristiques I(V) est donné en Figure IV-8(b). De ce tracé de Richardson, nous obtenons une hauteur de barrière de 0,27 eV et une constante de Richardson (notée A^{**}) de 20 A.K⁻².m⁻². La hauteur de la barrière Schottky déduite des mesures I(V) est en accord avec celle trouvée en photoémission (0,25 eV) et C(V) (0,28 eV). Elle est bien plus faible que pour le contact intime Au/Si(001) qui, d'après nos mesures de photoémission, vaut 0,71 eV (Chapitre III). Ces observations conduisent aux mêmes conclusions que les mesures I(V) pour l'interface Fe/graphène/H-Si(001), les mesures de photoémission et les calculs DFT du chapitre III à savoir que l'intercalation du graphène dans une structure métal/Si tend à « désancrer » le niveau de Fermi à l'interface métal/Si. La hauteur de la barrière Schottky est ici sensiblement supérieure à celle que nous avons mesuré pour le système Fe/graphène/H-Si(001). Cela s'explique par le fait que le travail de sortie sur la face libre du graphène du système Gr/Au est plus élevé que celui du système Gr/Fe [183].

L'un des points intéressant, qui ressort de ces mesures est que la constante de Richardson déduite de nos mesures est beaucoup plus faible que celle d'une interface intime métal/Si (laquelle est théoriquement de 1,2.10⁶ A.m⁻².K⁻²). Comme nous l'avons vu précédemment, les contacts graphène/H-Si sont des structures de type van der Waals. On suppose qu'une couche de vide d'épaisseur d ($\approx 0,5$ Å typiquement) est présente entre les deux matériaux et qu'un électron qui transite depuis le semi-conducteur dans le graphène doit traverser par effet tunnel une couche de vide dont les caractéristiques sont données dans la Figure IV-9. Si l'on tient compte de cette couche dans le modèle d'émission thermoionique, on obtient l'expression suivante pour l'intensité de courant [235]:

$$I = SA^* \exp(-\alpha\sqrt{\chi}d) T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right)\right). \quad (90)$$

Et le courant à saturation devient :

$$I_S = SA^* \exp(-\alpha\sqrt{\chi}d) T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}\right). \quad (91)$$

Avec $\alpha=4\pi\sqrt{2m}/h$ qui est très proche de l'unité si $q\chi$ (l'affinité électronique du silicium) est exprimé en eV et d en Å. On peut aussi écrire :

$$\ln\left(\frac{I_S}{T^2}\right) = \ln(SA^* \exp(-\sqrt{q\chi}d) - \frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}). \quad (92)$$

Le tracé de Richardson qui consiste à tracer $\ln\left(\frac{I_S}{T^2}\right)$ en fonction de $1/(k_B T)$ permettra alors de remonter à la quantité $A^{**} = A^* \exp(-\sqrt{\chi}d)$. Prenant $d = 5$ Å et $\chi = 4.0$ eV, nous obtenons $A^{**} = 54$ A.K⁻².m⁻² ce qui est en accord acceptable avec les observations expérimentales au regard des incertitudes de mesures. La modification des propriétés de transport et notamment l'effet du gap de van der Waals sur les propriétés électroniques a été reportée par Zhu *et al.*[79]. Dans cette étude, les auteurs montrent que lorsqu'un feuillet de graphène est inséré entre un métal et du silicium (fortement dopé) la caractéristique I(V) passe d'un comportement ohmique à tunnel. L'effet tunnel est alors associé à la couche de vide entre le silicium et le graphène.

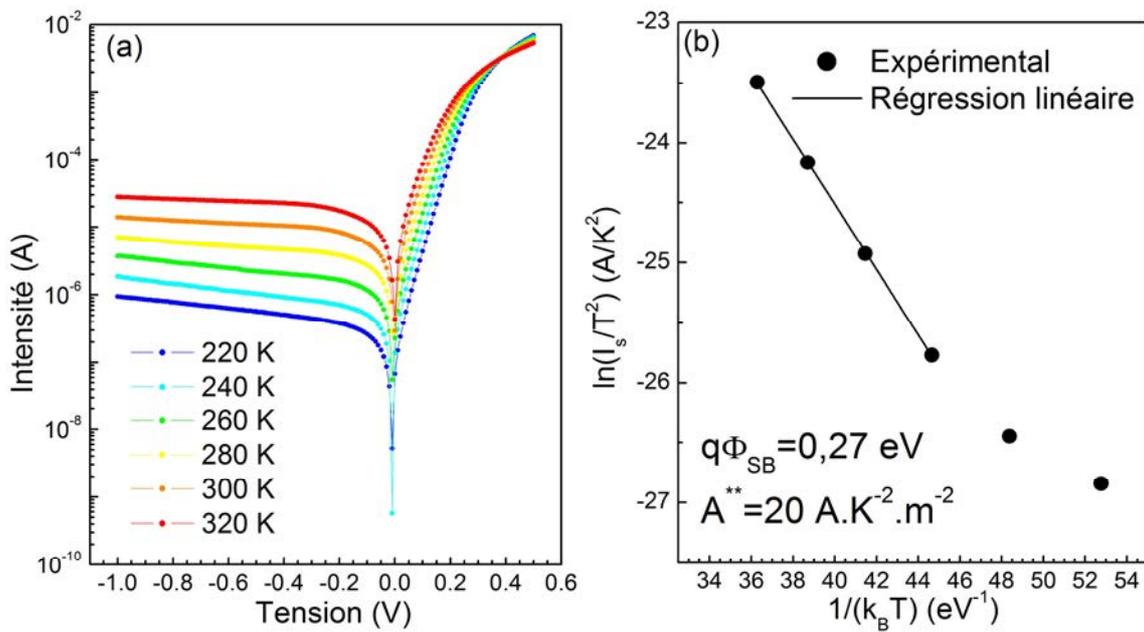


Figure IV-8 Evolution de la valeur absolue du courant en échelle semi-logarithmique en fonction de la tension Au/SLG/H-Si(001) (a) et tracé de Richardson associé (b). Mesures réalisées sur un plot de 500 μm de diamètre.

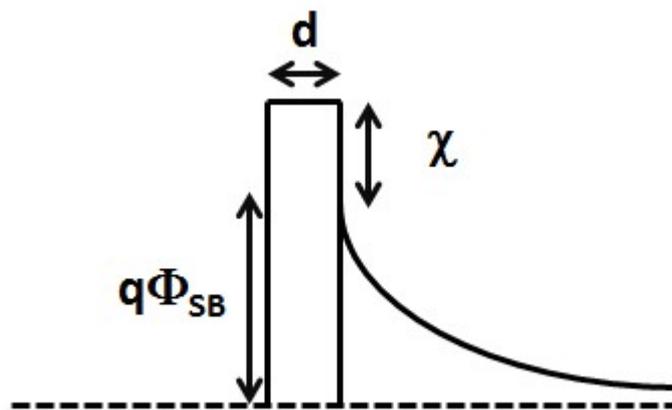


Figure IV-9 Représentation schématique du diagramme de bandes d'une jonction métal/graphène/Si avec d l'épaisseur de la couche de vide, χ l'affinité électronique du silicium et $q\Phi_{SB}$ la hauteur de la barrière Schottky. Le trait en pointillé correspond au niveau de Fermi. A droite de la figure, la courbe représente la courbure de bande dans la zone de charge d'espace du silicium.

IV.5 Inhomogénéités latérales et propriétés locales de transport dans le système Au/graphène/H-Si(001)

IV.5.1 Approche dans le modèle de Werner et Güttler

Nous allons maintenant nous intéresser dans cette partie aux problèmes d'inhomogénéités pour le système Au/Gr/H-Si(001). Pour ce faire, nous allons utiliser la méthode de Werner [226] qui est basée sur la comparaison des hauteurs de la barrière Schottky déduites des mesures $C(V)$ et $I(V)$ en fonction de la température. Cette méthode n'a pas pu être appliquée pour le système Fe/Gr/H-Si(001) car nous n'avons pas pu réaliser des mesures $C(V)$ en raison des trop forts courants qui traversent la structure. De plus, nous n'avons pour le moment, discuté pour la $C(V)$ que du cas où le silicium est en régime d'appauvrissement. Pour l'interface Fe/Gr/H-Si(001), la hauteur de la barrière Schottky est de $\sim 0,1$ eV, il y a donc en surface une couche d'accumulation d'électron. L'égalité (81) n'est plus valable. Werner et Güttler supposent que les inhomogénéités de potentiel peuvent être décrites à travers une distribution Gaussienne $P(\Phi_{SB})$ (comme cela a déjà été introduit dans ce chapitre). Pour rappel, pour un écart-type σ_s et une distribution centrée sur $\langle \Phi_{SB} \rangle$ la distribution prend la forme suivante :

$$P(\Phi_{SB}) = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\langle \Phi_{SB} \rangle - \Phi_{SB}}{\sqrt{2}\sigma_s}\right)^2. \quad (93)$$

Pour une telle distribution, les hauteurs de barrière Schottky déterminées par $I(V)$ et $C(V)$ et notées respectivement Φ_{SB}^{IV} et Φ_{SB}^{CV} sont liées par l'égalité suivante :

$$\Phi_{SB}^{IV}(T) = \Phi_{SB}^{CV}(T) - \frac{q\sigma_s^2}{2k_B T}. \quad (94)$$

Ici, la hauteur de la barrière $q\Phi_{SB}^{IV}$ Schottky a été obtenue à partir de l'analyse des caractéristiques $I(V)$ en polarisation directe ($0 < V < 0,2V$) à la température T en prenant la constante de Richardson $A^{**} = 20 \text{ A.K}^{-2}.\text{m}^{-2}$. La Figure IV-10 donne l'évolution de $q\Phi_{SB}^{IV} - q\Phi_{SB}^{CV}$ en fonction de $2/(k_B T)$. Les points expérimentaux sont alignés sur une droite dont la pente permet de remonter à l'écart-type de la distribution de hauteurs de barrière Schottky (égalité (94)). Un ajustement linéaire des données expérimentales donne une valeur d'écart-type de la distribution σ_s de 0,10 V. Cette valeur est à mettre en regard avec ce qui est généralement observé pour des contacts Schottky métal/Si classiques. Par exemple, pour une interface Pt/Si Werner et Güttler [226] trouvent une valeur de σ_s de 0.05 V. L'interface Gr/H-Si étudiée ici est donc sensiblement moins homogène que ce qui est rencontré avec des interfaces métal/Si. Cette inhomogénéité plus marquée avec le graphène peut se comprendre au regard de la méthode de préparation des échantillons. En effet, les feuillets présentent une rugosité importante ainsi que des résidus de PMMA. De telles sources d'inhomogénéités ne sont pas présentes pour des contacts intimes métal/Si.

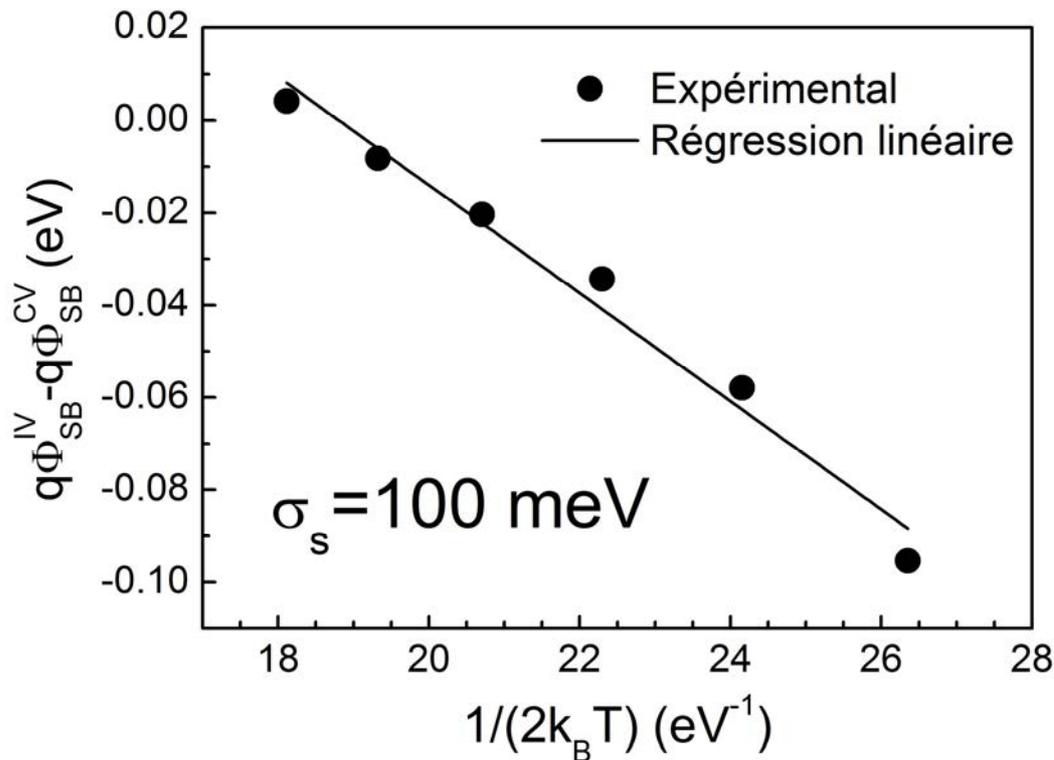


Figure IV-10 Evolution de la différence de hauteurs des barrières Schottky déterminées par I(V) et C(V) en fonction de $1/(2k_B T)$.

IV.5.2 Caractérisations électriques à l'échelle locale

Pour étudier de manière directe et plus précise les inhomogénéités latérales, des mesures de microscopie à force atomique à pointe conductrice (CT-AFM) ont été réalisées par Pascal Chrétien et Sylvain Le Gall du laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs). Les mesures CT-AFM consistent à mesurer en chaque point de l'espace la résistance pour une valeur de tension donnée. Ces mesures ont été réalisées à partir d'une pointe en diamant fortement dopé p (dégénérée). Nous présentons sur la Figure IV-11 les résultats de ces mesures. Ces mesures ont été réalisées dans une région proche de 4 domaines différents caractérisés par les empilements suivant : Si, G/Si, Au/G/Si et Au/Si. Nous observons que ces 4 régions possèdent des propriétés de transport très différentes. En se concentrant sur les régions où le plot d'Au est présent nous voyons qu'il y a une large réduction de la résistance quand le graphène est présent en surface. Cette observation est en accord avec la grande réduction de la barrière Schottky induite par l'addition d'un feuillet de graphène entre le Si et l'Au. Nous obtenons une résistance moyenne de $10^4 \Omega$ dans les régions avec le graphène alors que lorsque que le graphène est absent cette résistance est de $10^{14} \Omega$. Dans la région sans graphène, cette résistance est homogène et il n'apparaît pas de point chaud. Dans la région avec graphène, le système présente des inhomogénéités plus marquées. Il apparaît en effet ponctuellement des régions de très haute résistance ($10^{10} \Omega$).

Deux possibilités peuvent expliquer un tel effet. La première consiste à dire que le graphène est localement troué ainsi l'Au et le Si sont en contact intime et ces régions possèdent des propriétés électroniques analogues à celle d'un contact Au/Si intime à savoir une barrière Schottky élevée et donc une résistance élevée. La seconde consiste à dire que dans ces régions il y a des résidus de PMMA augmentant drastiquement la résistance locale (la PMMA est en effet un isolant). Un début de réponse est apporté par la topographie de surface qui montre que ces points électriquement très résistifs sont également les points présentant une valeur de z élevée⁶. Il n'y a, à priori, pas de raison pour que la présence d'interface Au/Si conduise à une augmentation locale de l'altitude de ces points. Par ailleurs, les valeurs de résistance associées à une Schottky Au/Si sont de l'ordre de $10^{14} \Omega$. La valeur de résistance locale de ces points de haute résistance est plus faible de 2 à 3 ordres de grandeur. Cela nous permet de dire, qu'à priori, ces points de haute résistance sont associés à la présence de résidus de PMMA. Il ne s'agit toutefois que de preuves indirectes, pour conclure avec certitude des mesures d'analyse chimique résolues spatialement doivent être réalisées.

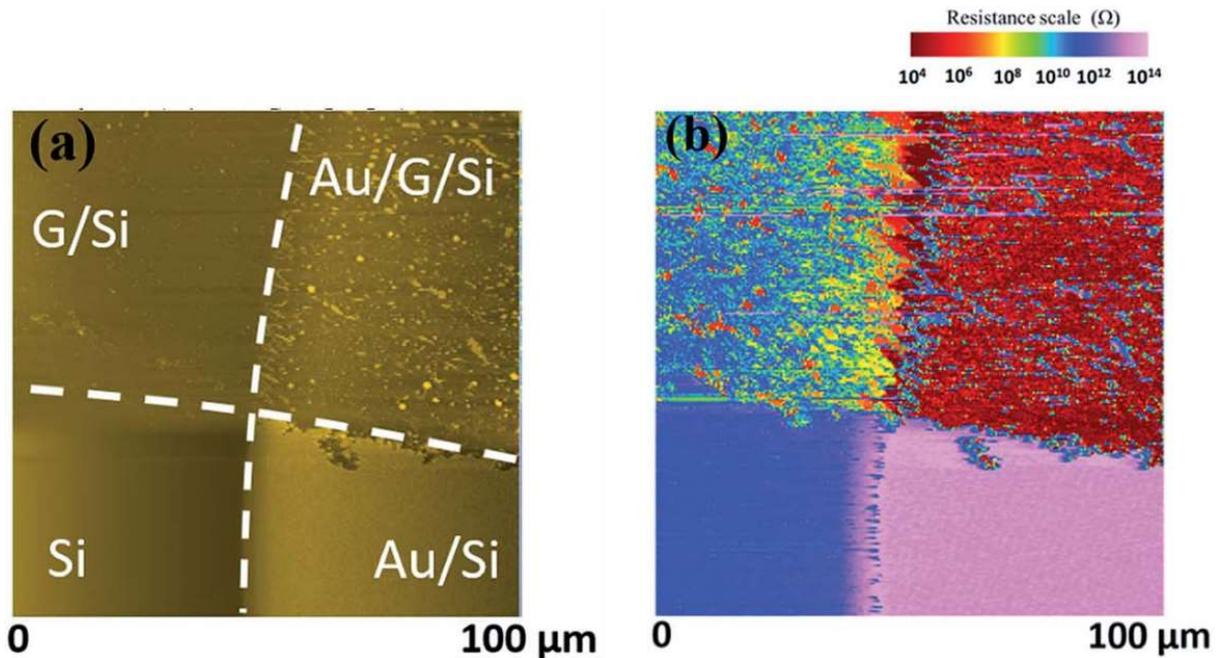


Figure IV-11 Mesures de la topographie de surface (a) et de la résistance locale à +2V (b) réalisées au GeePs.

Dans l'approche de Werner précédemment utilisée, nous avons avancé que la distribution de la hauteur de barrière à l'interface suivait une distribution Gaussienne avec un paramètre $\sigma_s = 0,1$ eV. Les mesures CT-AFM nous permettent de conforter ce résultat. Nous représentons sur la Figure IV-12 la distribution des résistances à l'interface Métal/Gr/n-Si. Dans la gamme des faibles résistances ($R < 10^9 \Omega$), nous retrouvons bien une distribution gaussienne. Nous n'avons en toute rigueur que la moitié de cette distribution, la limite basse de détection du montage du GeePs est en effet de $10^4 \Omega$. Nous avons réalisé une

⁶ Pour être quantitatif, il est nécessaire de réaliser des étapes de traitement d'image afin de confirmer la corrélation entre la topographie et la résistance.

déconvolution de cette distribution gaussienne et trouvons une largeur à mi-hauteur de l'ordre d'une décade, autrement dit la Gaussienne est centrée sur $10^4\Omega$ et la largeur à mi-hauteur concorde avec une résistance de $10^5\Omega$. Comme le montre l'insert de la Figure IV-12 une augmentation d'une décade de la résistance (*i.e.* une multiplication de la résistance par 10) correspond à une variation de hauteur de barrière de l'ordre de 100 meV, ce qui est en parfaite adéquation avec la valeur déterminée par la méthode de Werner. Il apparaît sur cette distribution des valeurs de résistances très élevées qui, comme discuté précédemment peuvent être attribuées à des résidus de PMMA.

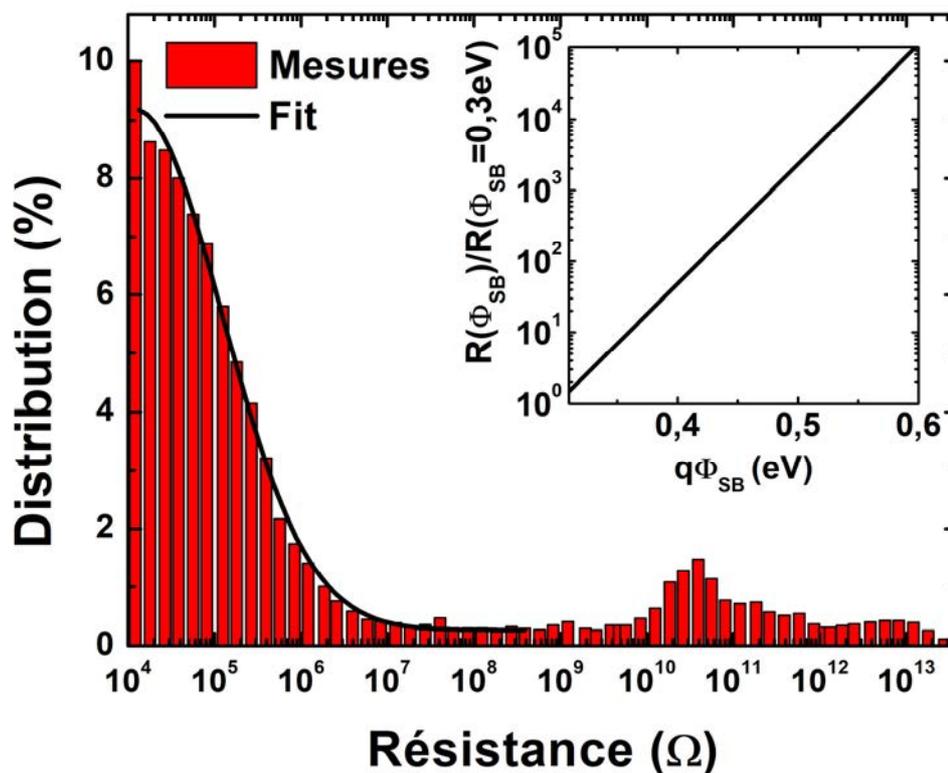


Figure IV-12 Distribution des résistances à l'interface Au/Gr/n-Si déterminée par des mesures de CT-AFM. En insert, nous donnons l'évolution de la résistance différentielle en fonction de la hauteur de barrière Schottky. Ces valeurs ont été normalisées à la valeur de la résistance pour une barrière de 0,3 eV.

IV.6 Injection de spin et interface graphène/silicium

Dans cette partie nous allons discuter l'intérêt des hétérostructures étudiées pour les applications dans le domaine de la spintronique. Cela concerne plus particulièrement la possibilité d'injecter des courants polarisés en spin dans des structures semi-conductrices. Cette injection n'est efficace que si le système vérifie un certain nombre de critères. Nous allons dans cette partie rappeler ces conditions. A partir des caractéristiques que nous avons obtenues sur nos structures nous discuterons l'intérêt d'intercaler un feuillet de graphène à l'interface métal/semi-conducteur pour injecter un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur

IV.6.1 Injection de spin : interface métal/semi-conducteur

- Rôle d'une résistance d'interface

Fert et Jaffrès [59] ont montré que la forte différence de conductivité à l'interface entre un métal et un semi-conducteur était responsable du fait que l'injection de spin entre un métal ferromagnétique et un semi-conducteur n'était pas efficace. Pour contourner ce problème, Fert et Jaffrès ont proposé d'ajouter une résistance d'interface dépendante du spin entre le métal et le semi-conducteur.

Nous proposons maintenant de présenter le développement mathématique de ce modèle en montrant l'intérêt d'insérer une résistance d'interface. Commençons par introduire la grandeur d'accumulation de spin définie par la relation suivante :

$$\Delta\mu = \mu_+ - \mu_- \quad (95)$$

Avec μ_{\pm} correspondant aux potentiels électrochimiques dépendant du spin +/- . Les autres grandeurs primordiales relatives aux densités de courant pour chaque canal de spin sont :

$$\begin{aligned} \Delta j &= j_+ - j_- \\ j &= j_+ + j_- \end{aligned} \quad (96)$$

Avec j_{\pm} les densités de courant associées à chaque canal de spin. Dans le formalisme de Boltzmann utilisé par Fert et Jaffrès la densité de courant et le potentiel électrochimique obéissent aux égalités suivantes :

$$j_{\pm} = \frac{1}{q\rho_{\pm}} \frac{\partial \mu_{\pm}}{\partial z} \quad (97)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta\mu}{\partial z^2} = \frac{\Delta\mu}{l_{sf}^2} \quad (98)$$

Avec l_{sf} la longueur de diffusion de spin dépendant du solide considéré. Les conditions aux limites pour une interface métal ferromagnétique/semi-conducteur sont les suivantes⁷ :

$$\Delta\mu^{FM}(-\infty) = \Delta\mu^{SC}(+\infty) = 0. \quad (99)$$

$$\Delta j^{FM}(-\infty) = P. \quad (100)$$

$$\Delta j^{SC}(+\infty) = 0. \quad (101)$$

Avec P la polarisation en spin dans le métal. A l'interface ($z=0$), il y'a continuité de la polarisation en spin du courant :

$$\Delta j^{SC}(0^+) = \Delta j^{FM}(0^-). \quad (102)$$

En présence d'une résistance d'interface dépendante du spin, le potentiel électrochimique présente une discontinuité en $z=0$. En découle l'égalité suivante :

$$\mu_{\pm}^{SC}(0^+) - \mu_{\pm}^{FM}(0^+) = e r_{\pm} j(z=0). \quad (103)$$

Avec r_{\pm} la résistance d'interface dépendant du spin. La résolution des équations (97) et (98) permet d'obtenir la dépendance en z des potentiels électrochimiques ainsi que des densités de courant pour chaque canal de spin. Il en résulte les égalités suivantes :

$$j_{\pm}^{FM}(z) = (1 \pm P) \frac{j}{2} \pm \frac{A}{4 q l_{sf}^{FM} \rho^{FM}} \exp\left(\frac{z}{l_{sf}^{FM}}\right). \quad (104)$$

$$j_{\pm}^{SC}(z) = \frac{j}{2} \mp \frac{B}{4 q l_{sf}^{SC} \rho^{SC}} \exp\left(-\frac{z}{l_{sf}^{SC}}\right). \quad (105)$$

$$\mu_{\pm}^{FM}(z) = q \rho^{FM} (1 - P^2) j z \pm \frac{A(1 \mp P^2)}{2} \exp\left(\frac{z}{l_{sf}^{SC}}\right) + C. \quad (106)$$

$$\mu_{\pm}^{SC}(z) = q \rho^{SC} j z \pm \frac{B}{2} \exp\left(-\frac{z}{l_{sf}^{SC}}\right) + C. \quad (107)$$

Où A , B et C sont des constantes déterminées à partir des conditions aux limites données par les égalités (99)-(102).

$$A = -2q r^{FM} j \frac{(P - \gamma) r_B + P r^{SC}}{r^{FM} + r^{SC} + r_B}. \quad (108)$$

$$B = -2q r^{SC} j \frac{P r^{FM} + \gamma r_B}{r^{FM} + r^{SC} + r_B}. \quad (109)$$

$$C = q j \frac{(\gamma + \gamma P - P^2 - 1) r^{FM} r_B + r^{SC} r_B - (1 - \gamma^2) r_B^2 - P^2 r^{FM} r^{SC}}{r^{FM} + r^{SC} + r_B}. \quad (110)$$

Où r^{FM} , r^{SC} et r_B représentent respectivement la résistance de spin du métal ferromagnétique, du semi-conducteur et la résistance de la barrière d'interface. Ces grandeurs sont définies comme suit :

$$r^{FM} = \rho^{FM} l_{sf}^{FM}. \quad (111)$$

⁷ Ici nous indiquerons chaque quantité FM(SC) lorsque celle-ci se rapporte à une propriété du métal ferromagnétique (semi-conducteur)

$$r^{SC} = \rho^{SC} l_{sf}^{SC}. \quad (112)$$

$$r_{\pm} = 2r_B(1 \mp \gamma). \quad (113)$$

La polarisation en spin du courant dans le semi-conducteur devient :

$$\begin{aligned} P_J^{SC} &= \frac{j_+^{SC} - j_-^{SC}}{j_+^{SC} + j_-^{SC}}. \\ &= \frac{Pr^{FM} + \gamma r_B}{r^{FM} + r^{SC} + r_B} \exp\left(-\frac{z}{l_{sf}^{SC}}\right). \end{aligned} \quad (114)$$

L'égalité (114) permet de mettre en évidence le phénomène de désaccord de résistance responsable d'une dépolarisation en spin totale du courant à l'interface métal/semi-conducteur. En effet, la résistance d'un métal est largement plus faible que la résistance d'un semi-conducteur. Ainsi, en l'absence d'une résistance d'interface dépendante du spin la polarisation en spin du courant tend vers zéro. L'égalité (114) permet également de montrer que l'addition d'une résistance d'interface permet de contourner ce problème ce qui permet comme cela a été montré expérimentalement une injection de spin efficace [60–62].

- **Impact de la hauteur de la barrière Schottky : influence de la zone de charge d'espace**

Dans l'approche de Fert et Jaffrès présentée précédemment le semi-conducteur est considéré comme un métal ayant une forte résistance en raison de la faible concentration de porteurs résidant dans le semi-conducteur comparée à celle d'un métal standard. Dans leur modèle, la zone où règne une courbure de bande dans le semi-conducteur n'est pas prise en compte. En d'autres termes, Fert et Jaffrès n'ont pas tenu compte de la présence d'une barrière Schottky à l'interface dans leur modèle. Albrecht et Smith [236,237] ainsi que Jansen et Min [238] ont montré avec deux approches différentes que la présence d'une barrière Schottky à l'interface était néfaste pour réaliser une injection efficace dans un semi-conducteur. La Figure IV-13, tirée de [236], représente l'évolution de la polarisation en spin du courant en fonction de la distance à l'interface pour différentes valeurs de courbure de bande. Le semi-conducteur dopé à $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et la densité de courant injectée est de 10 A/cm^2 (cela correspond à des intensités de courant de l'ordre de 10 mA pour des jonctions de $350 \mu\text{m}$). Pour qu'une polarisation en spin puisse être observée, les auteurs de ce travail ont pris pour les calculs un contact ferromagnétique polarisé en spin à 95% ayant une conductivité deux fois plus grande que le semi-conducteur. Cette figure montre que l'augmentation de la courbure de bande tend à diminuer la polarisation en spin du courant. Ce phénomène peut s'expliquer à travers le modèle de Fert et Jaffrès. En effet, lorsqu'une barrière Schottky apparaît, une zone d'appauvrissement en porteurs libres apparaît également. Dans cette région où la densité de porteurs devient très faible il apparaît une augmentation locale de la résistance du semi-conducteur et cela conduit à une réduction de la polarisation en spin du courant dans le SC, au-delà de la zone de charge d'espace.

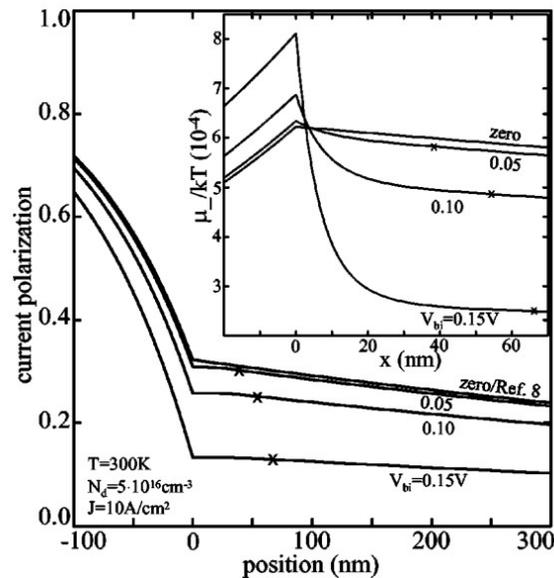


Figure IV-13 Polarisation en spin du courant en fonction de la position par rapport à l'interface pour différentes valeurs de courbure de bandes en considérant un semi-conducteur dopé n à $5.10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à une température de 300 K. L'insert donne la différence des potentiels électrochimiques proche de l'interface (figure tirée de [236]).

- **Impact des états d'interface**

Si l'on considère maintenant une structure du type métal/isolant/semi-conducteur. La présence d'états à l'interface isolant/semi-conducteur ouvre un nouveau canal de conduction. Un phénomène d'effet tunnel séquentiel via ces états d'interfaces peut prendre place comme cela a été observé par Tran *et al.* [239], Jain *et al.* [240] et Rortais *et al.* [241]. Ce phénomène a aussi été observé par Jansen *et al.* [242] lequel montre que les états d'interface bien qu'induisant l'apparition d'un nouveau chemin de relaxation de spin peuvent exalter l'efficacité d'injection si le temps de séjour des électrons dans ces états d'interfaces est beaucoup plus faible que le temps de relaxation de spin. Dans l'approche de Jansen, les électrons séjournant dans les états d'interface transitent ensuite par effet tunnel au travers de la barrière Schottky qui n'est possible que si la largeur de la zone de charge d'espace est suffisamment faible.

- **Effet de la rugosité**

La morphologie de l'interface métal/semi-conducteur va également jouer un rôle primordial sur la qualité de l'injection d'un courant polarisé dans les structures semi-conductrices. Ce phénomène a été mis en évidence par Dash *et al.* [243] qui, dans leur étude, ont montré que pour des interfaces rugueuses le champ magnétique rayonné par le FM entraîne une précession des spins des électrons conduisant à un phénomène de dépolarisation. L'intensité de ce phénomène est directement liée à l'amplitude du champ magnétique rayonné par le ferromagnétique et donc l'aimantation à saturation de ce dernier. Parmi les principaux métaux utilisés en spintronique (Fe, Co et Ni) le fer est celui possédant la plus forte aimantation à saturation et conduira nécessairement à une dépolarisation plus

importante du courant à l'interface. De ce point de vue le fer est donc le métal le moins avantageux.

IV.6.2 Les conditions d'injection sont-elles vérifiées ?

Nous allons ici calculer la polarisation du courant à l'interface graphène/H-Si pour le système Fe/graphène/H-Si en utilisant l'égalité (114) précédemment présentée. Pour calculer cette polarisation nous utilisons la relation suivante :

$$P_f^{SC}(0) = \frac{Pr^{FM} + \gamma r_B}{r^{FM} + r^{SC} + r_B}. \quad (115)$$

Pour calculer $P_f^{SC}(0)$ nous prendrons $\rho^{FM}=9,7.10^{-8} \Omega.m$ [244], $l_{sf}^{FM}=7.10^{-9} m$ [245], $\rho^{SC}=0,1\Omega.m$ [233] (avec $N_d=10^{15} cm^{-3}$), $l_{sf}^{SC}=2.10^{-6} m$ et $P=0,5$. La quantité r_B est assimilée à la résistance différentielle associée au transport thermoionique à l'interface. On la calcule à partir des résultats expérimentaux à partir de la relation suivante :

$$r_B = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} = \left(A^{**} \frac{q T \exp\left(-\frac{q\Phi_{SB}}{k_B T}\right)}{k_B} \right)^{-1}. \quad (116)$$

Nous obtenons $r_B=7.10^{-7} \Omega.m^2$ en prenant $T=300K$, $A^{**} = 20 A.K^{-2}.m^{-2}$ et $\Phi_{SB}=0,1 V$. Si l'on fait l'hypothèse que $\gamma=0,5$ alors on trouve que la polarisation en spin à l'interface est voisine de 0,2. D'après ce résultat, en présence du graphène entre le métal ferromagnétique et le silicium, on s'attend à ce que l'injection de spin soit possible. Il peut être ajouté ici que le fait que la hauteur de la barrière Schottky soit faible favorise l'injection de forts courants permettant de réaliser des mesures de détection d'accumulation de spin dans le semi-conducteur par des méthodes telles que l'effet Hanle.

IV.6.3 Mesures d'effet Hanle

IV.6.3.1 Principe de l'effet Hanle

L'effet Hanle électrique [246] est une méthode particulièrement efficace pour la détection d'un courant polarisé en spin dans une structure semi-conductrice [60,63,64,247]. Cette technique, dont le principe est schématiquement représenté sur la Figure IV-14, consiste à injecter un courant entre l'électrode ferromagnétique et le semi-conducteur. Si le courant est polarisé en spin alors il doit apparaître, en surface du semi-conducteur, une accumulation de spin notée $\Delta\mu$. L'application d'un champ magnétique H , perpendiculairement à l'axe de facile aimantation de la couche ferromagnétique, conduit à une précession des spins. Les électrons étant injectés à des temps différents, leur précession conduit à l'apparition d'une phase aléatoire et a donc pour effet de diminuer l'accumulation de spin $\Delta\mu$ qui évolue avec le champ magnétique H comme suit :

$$\Delta\mu(H) = \frac{\Delta\mu_0}{1 + (\omega_L(H)\tau_{sf})^2}. \quad (117)$$

Avec $\Delta\mu_0$ l'accumulation de spin à champ nul, $\omega_L(H)$ la pulsation de précession de Larmor et τ_{sf} le temps de vie de spin dans le semi-conducteur. D'après l'égalité (117), l'accumulation de spin en fonction du champ magnétique H suit une évolution Lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur donne le temps de vie de spin dans le semi-conducteur.

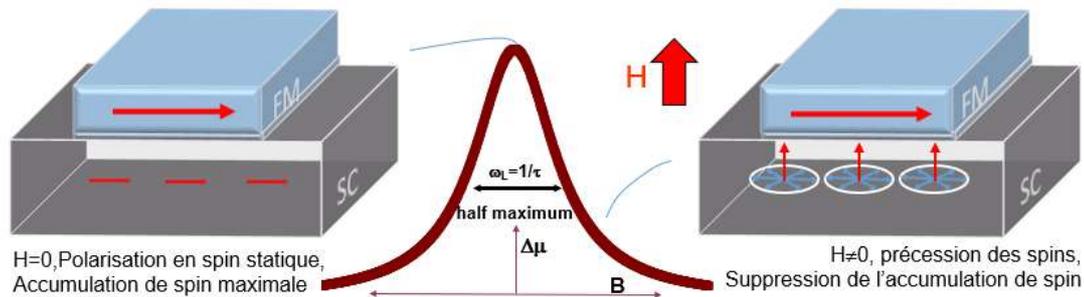


Figure IV-14 Représentation schématique du principe de l'effet Hanle électrique pour la détection d'un courant polarisé en spin dans les semi-conducteurs.

Comme nous l'avons vu précédemment, en présence d'une rugosité à l'interface, le champ magnétique rayonné par le métal ferromagnétique dans le semi-conducteur induit une diminution de l'accumulation de spin. Afin de quantifier l'amplitude de cette effet et comme cela a été proposé par Dash *et.al* [243], nous réalisons des mesures d'effet Hanle dit inverse qui consiste à appliquer un champ magnétique H colinéairement à l'axe de facile aimantation. Cela permet de saturer l'accumulation de spin en annihilant l'effet du champ magnétique rayonné par l'électrode ferromagnétique.

Concernant sa mise en œuvre, nous avons réalisé des mesures d'effet Hanle à trois terminaux. La structure utilisée pour ce type de mesure est donnée en Figure IV-15. Ce système consiste en une électrode ferromagnétique et une barrière tunnel déposées sur le substrat de silicium, ainsi que du dépôt de deux contacts ohmiques déposés de part et d'autre de l'électrode ferromagnétique. Un courant est injecté entre l'électrode ferromagnétique et un contact ohmique. L'application d'un champ magnétique H induit une modification de l'accumulation de spin $\Delta\mu$ se traduisant électriquement par une modification de la tension V mesurée entre l'électrode ferromagnétique et le second contact ohmique ($\Delta\mu \propto V$).

Nous allons maintenant brièvement revenir sur les procédés de réalisation des échantillons utilisés pour les mesures d'effet Hanle. La définition de l'électrode ferromagnétique se fait via des procédés de photolithographie décrits dans l'annexe F de ce manuscrit. Une fois cette étape effectuée, nous réalisons les contacts ohmiques par dépôt sous *shadow-mask* de Cr/Au dans une métalliseuse sous vide secondaire.

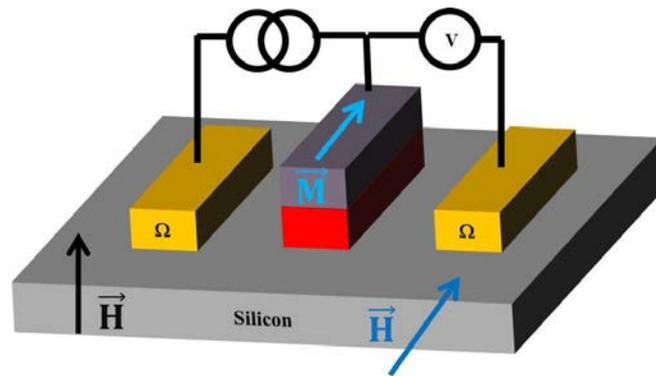


Figure IV-15 Représentation schématique des structures utilisées pour les mesures d'effet Hanle à trois terminaux.

IV.6.3.2 Mesures d'effet Hanle

Nous avons, durant ce travail de thèse, développé au laboratoire un dispositif de mesure d'effet Hanle. Ce système consiste en un cryostat refroidi à l'azote permettant la réalisation de mesures à basses températures ($80\text{K} < T < 320\text{K}$). La température de l'échantillon est contrôlée à partir d'un thermo-couple. Ce cryostat est placé au centre d'un électro-aimant avec lequel nous pouvons atteindre des champs de l'ordre de 800 mT. Le système de fixation du cryostat est tel que nous pouvons réaliser des rotations de l'échantillon. Nous pouvons ainsi contrôler la direction du champ magnétique appliqué par rapport à l'axe de facile aimantation de la couche ferromagnétique.

Nous avons, pour valider notre montage expérimental, réalisé dans un premier temps des mesures d'effet Hanle pour un empilement Fe/SiO₂/n-Si(10^{19} cm^{-3}) dont nous savons qu'une accumulation de spin doit être présente lors de l'injection d'un courant [60,247]. Les résultats de ces mesures sont donnés en Figure IV-16(a). Concernant l'effet Hanle direct (courbe noire), nous observons, comme cela est prévu par l'égalité (117), une évolution Lorentzienne de la tension mesurée et donc de l'accumulation de spin avec le champ magnétique H appliqué perpendiculairement à l'axe de facile aimantation. Un ajustement Lorentzien de la distribution de points nous permet d'estimer le temps de vie de spin à ~ 78 ps. Cette valeur est en accord avec les résultats que l'on peut retrouver dans la littérature [60,241,247]. Le produit $R_s A$ ($=V/J$ avec V la variation de la tension mesurée par effet Hanle et J la densité de courant injecté) permet de quantifier l'efficacité d'une interface pour la réalisation d'une injection de spin. Pour le calcul de ce produit, il est important de noter qu'il faut considérer la somme de l'effet Hanle direct et inverse. Pour l'interface Fe/SiO₂/n++Si nous obtenons un produit $R_s A$ de $22\text{ k}\Omega/\mu\text{m}^2$, en accord avec les résultats de la littérature [60]. Ces mesures valident notre montage expérimental d'effet Hanle.

Nous avons, suite à ces premières mesures, étudié l'injection de spin dans du silicium fortement dopé au sein d'un empilement Fe/Gr/SiO₂/n++Si. Les résultats de ces mesures sont donnés en Figure IV-16(b). Nous obtenons des résultats analogues à ceux obtenus pour l'empilement Fe/SiO₂/n++Si, à savoir un temps de vie de spin valant ~ 71 ps et un produit $R_s A$ de $10\text{ k}\Omega/\mu\text{m}^2$. La présence de graphène ne dépolarise donc pas le courant. Il est donc possible d'injecter un courant polarisé en spin dans du silicium à partir d'une électrode de

Fe/Gr. Le même type d'expérience d'effet Hanle conduite avec le semi-conducteur faiblement dopé (avec et sans SiO₂) n'a pas permis de mettre en évidence de façon claire un effet d'accumulation de spin à l'interface. Pour le moment, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette observation. Nous pensons que la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur peut jouer un rôle sur l'accumulation de spin à l'interface. Il serait aussi souhaitable d'améliorer la sensibilité de notre montage expérimental d'effet Hanle afin d'améliorer le rapport signal sur bruit qui pour les mesures sur l'échantillon de semi-conducteur peu dopé n'est pas optimale. Ces améliorations sont en cours dans l'équipe actuellement.

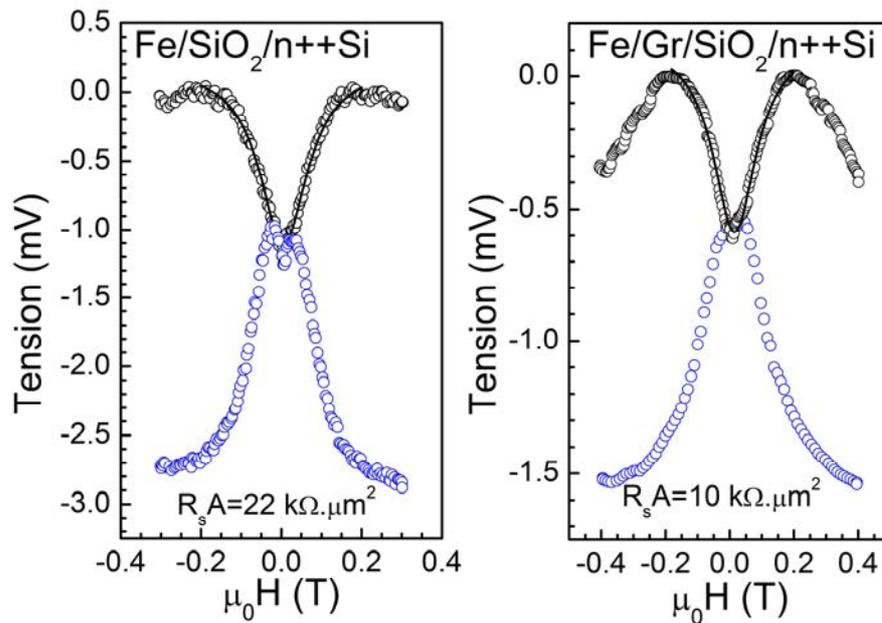


Figure IV-16 Mesures d'effet Hanle direct (noire) et inverse (bleu) pour un empilement Fe/SiO₂/n++Si (a) et Fe/Gr/SiO₂/n++Si (b). La surface des électrodes ferromagnétiques sont de (50.50 μm²) et (100.50 μm²) pour l'empilement Fe/SiO₂/n++Si et Fe/Gr/SiO₂/n++Si, respectivement. Le courant circulant dans les jonctions sont de 0,3 mA et 0,7 mA pour l'empilement Fe/SiO₂/n++Si et Fe/Gr/SiO₂/n++Si, respectivement. Mesures réalisées à 80K.

IV.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'interface dans des structures métal/graphène/H-Si(001) dopé n. Nous trouvons que le mécanisme de transport dominant dans des gammes de température autour de 300K est de type thermoionique. Un aspect important révélé par nos mesures de transport est que l'intercalation du graphène entre le métal et (Fe ou Au) et le type de semi-conducteur passivé conduit à une réduction des hauteurs de barrières Schottky (de type n) de 0,4-0,5 eV : les hauteurs de barrière Schottky sont de 0,1-0,2 eV et peuvent être qualifiées de faibles. Le fait que le niveau de Fermi soit éloigné du niveau de neutralité de charge (situé 0,4 eV au-dessus du sommet de bande de valence) à l'interface graphène/H-Si indique que la densité de MIGS dans le silicium est faible ($<10^{12}/\text{eV}/\text{cm}^2$) ce qui est en accord avec les résultats de la pré-étude DFT présentée chapitre III.

La réduction de la hauteur de la barrière Schottky pour la jonction Fe/graphène/H-Si donne accès à une structure pertinente pour l'électronique de spin avec laquelle il peut être envisagé de réaliser des mesures d'injection de spin. On peut notamment obtenir un régime de forte injection de courant en polarisation directe et inverse dans une structure faiblement dopée et pour laquelle la zone de charge d'espace est de faible dimension ($<10\text{nm}$). A notre connaissance il n'existe que peu d'études sur du silicium faiblement dopé, il s'agit en plus de silicium dopé p [248]. Des mesures d'effet Hanle sont prévues pour étudier l'accumulation de spin dans ces structures en fonction de la concentration et du type de dopage dans le silicium. Nous pensons aussi qu'il serait intéressant de compléter cette étude avec des structures Fe/graphène/SiO₂ (nm)/Si(001). L'épaisseur de SiO₂ pouvant être aisément ajustée cela permettrait de contrôler les conditions d'injection de courant dans le semi-conducteur.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse a été d'obtenir une meilleure description de l'interface graphène/silicium dans le but de mieux comprendre les propriétés physiques de ce type de structure qui trouvent de nombreuses applications de le domaine de l'optoélectronique, de l'électronique, de la spintronique ou du photovoltaïque. Le but ultime de notre projet est le développement d'une structure métal ferromagnétique/graphène/Si pertinente pour étudier l'injection de spin dans des semi-conducteurs modérément dopés⁸.

Nature de l'interface graphène/Si et de l'état de surface du graphène

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la nature de l'interface. Nous avons montré que la présence de graphène après transfert sur une surface de Si (001) dopé n ne protège pas la surface de l'oxydation à l'air. Mais nos travaux montrent que la passivation par le biais d'une attaque HF suivi d'un rinçage dans de l'eau désionisée de la surface de silicium même en présence de graphène est efficace. Cette passivation consiste à hydrogéner et à éliminer les défauts de surface associés aux liaisons pendantes du silicium. Après passivation, le semi-conducteur est en situation de bande plate. Un point important que nous démontrons dans notre étude est que la densité d'états de défaut à la surface du Si avec ou sans graphène est faible (typiquement $< 10^{12}$ états/eV/cm²). Si le mécanisme de désoxydation/passivation sous le feuillet est encore mal compris, cette propriété est néanmoins particulièrement importante. En effet, la technique de transfert (*wet transfert*) du graphène CVD induit par elle-même une oxydation de la surface de silicium. Une attention particulière doit donc être prêtée à la qualité et à la nature de l'interface lors de la réalisation d'empilements graphène/Si sous peine de négliger la présence d'une barrière d'oxyde. Par ailleurs, cette capacité de l'interface à être traitée chimiquement après transfert a pu être observée dans notre équipe avec d'autres matériaux lamellaires (h-BN, Ca₂Nb₃O₁₀) interagissant par liaison de van der Waals avec le substrat.

Les mesures de photoémission ont permis de montrer que le graphène était une bonne barrière à la diffusion. Le graphène protège la surface de Si et empêche la formation d'alliage métal/Si. Les mesures de photoémission sur les niveaux de cœur du carbone, en accord avec les résultats de la littérature montrent que le graphène est initialement dopé p avec un niveau de Fermi à environ 0,3 eV sous le point de Dirac. Les mesures AFM donnent une morphologie pour le graphène après transfert à l'état de l'art, à savoir une rugosité plutôt faible (RMS < 1 nm) avec la présence ponctuelle de plis (de 1 à 3 nm de hauteur). Les mesures

⁸ Dans cette thèse nous avons choisi de travailler avec la face (001) du silicium dopé n laquelle peut être efficacement passivée avec de l'hydrogène à travers des traitements simples à l'acide fluorhydrique. Le graphène utilisé est issue d'une croissance CVD et a été transféré sur le substrat par une méthode de *wet transfert*.

AFM nous ont également permis d'étudier la distance séparant le plan de graphène de la surface de silicium. Il en ressort une distance de l'ordre du nanomètre, cohérent avec le caractère des liaisons entre le graphène et la surface de silicium. Les mesures Raman confirment la présence de graphène monoatomique dopé p après l'étape de transfert sur Si avec une position du niveau de Fermi à 0,2-0,3 eV sous le point de Dirac, ce qui est cohérents avec les mesures XPS. Ces mesures ont également permis de montrer la faible densité d'états de défaut après transfert ainsi que la présence d'une contrainte résiduelle conduisant à une déformation du feuillet. L'amplitude de ces dernières étant néanmoins très faible nous pouvons avancer que les propriétés électroniques du graphène sont bien conservées dans le sens où l'on ne s'attend pas à avoir d'ouverture de bande interdite.

Alignement de bandes et absence d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/H-Si

Nous avons étudié par photoémission et calculs DFT les propriétés électroniques et les alignements de bandes à l'interface graphène/silicium. Nous avons par dépôt de faible quantité d'Or modulé le taux de dopage du graphène ayant pour conséquence de modifier son travail de sortie. Les mesures de photoémission montrent un mouvement de concert des niveaux de cœur Si 2p et C 1s qui peuvent être respectivement reliés à la hauteur de la barrière Schottky et au travail de sortie du graphène. Il ressort ainsi un paramètre de pente que nous trouvons proche de l'unité montrant que la barrière Schottky tend vers un comportement de Schottky-Mott. Nous avons ainsi expérimentalement mis en évidence le désancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/silicium. Il doit être rappelé que pour un contact intime métal/Si le niveau de Fermi est fortement ancré. L'intercalation du graphène permet d'« alléger » cet ancrage.

L'analyse des résultats issus des calculs DFT montre que le dépôt d'adatoms d'or sur la surface de graphène n'altère pas les propriétés électroniques du graphène mais cause un dopage de type p du matériau. Le transfert du graphène sur le silicium hydrogéné n'altère pas non plus les propriétés électroniques du graphène démontrant que le graphène et le silicium sont découplés (il n'y a pas de liaisons covalentes entre les atomes de carbone et les atomes de silicium). Les calculs DFT montrent que le niveau de Fermi à l'interface Gr/H-Si n'est pas ancré ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Le paramètre de pente tiré des calculs est de 1. La densité de MIGS dans le semi-conducteur obtenue par DFT est de l'ordre de $4.10^{10}/\text{eV}/\text{cm}^2$. Cette densité est bien trop faible pour ancrer le niveau de Fermi à l'interface ce qui explique que le paramètre de pente soit de 1. Pour expliquer cette faible densité de MIGS avec l'électrode de graphène comparée à des électrodes métalliques semi-infinies, nous avons analysé l'évanescence des fonctions d'ondes d'un métal 3D et du graphène dans la bande interdite du semi-conducteur en fonction de l'épaisseur de vide entre l'électrode conductrice et le semi-conducteur. Nous trouvons que la faible densité de MIGS est associée au fait que le graphène et le semi-conducteur sont découplés et est due au caractère 2D du graphène. Nous pensons que ce résultat est l'un des points forts de ce travail de thèse. Ce que nous avons démontré devrait permettre d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de formation des barrières Schottky dans des systèmes demi-métaux 2D/semi-conducteurs 2D ou 3D. Cette étude sur les propriétés électroniques de

l'interface Gr/H-Si a été étendue au système Fe/Gr/H-Si. Nos résultats expérimentaux et les calculs DFT indiquent que le niveau de Fermi n'est vraisemblablement pas ancré à l'interface Gr/H-Si ce qui s'explique encore par le fait que la densité de MIGS est faible à l'interface. Cette densité de MIGS est faible ($\sim 5 \cdot 10^{11} / \text{eV} / \text{cm}^2$) en raison de la grande distance (5-6 Å) existante entre le système conducteur (Fe/Gr) et le premier plan de silicium à l'interface. Ainsi, ici, ce n'est pas l'effet de dimensionnalité de l'électrode (caractère 2D du métal dans le cas des interfaces graphène/silicium) qui est responsable de la faible densité de MIGS. Il nous reste encore à approfondir cette étude notamment en étudiant le couplage entre le silicium et l'électrode conductrice (Fe/Gr). La question à laquelle nous devons répondre est la suivante : y a-t-il des hybridations entre le silicium et les atomes de l'électrode conductrice ?

Propriétés de transport des structures métal/graphène/Si

Nous avons étudié les propriétés de transport et les propriétés électroniques des hétérostructures Au et Fe/graphène/silicium en combinant des mesures XPS, I-V, C-V et d'AFM à pointe conductrice. Nous avons observé par photoémission que l'intercalation d'un plan de graphène entre un métal et le semi-conducteur hydrogéné conduisait à une hauteur de barrière pour les électrons de $\sim 0,1-0,2$ eV alors que sans graphène les hauteurs de barrière sont de l'ordre de $0,5-0,7$ eV. Ces résultats sont confirmés par les mesures de transport. Les mesures I(V) montrent que le mécanisme de transport dominant est de type thermoionique pour des gammes de température de 50-100 K autour de la température ambiante. Nos mesures de transport mettent en évidence des inhomogénéités de hauteurs de barrière Schottky pour l'interface Au/Gr/H-Si(001) probablement induite par la rugosité du feuillet de graphène. Cette inhomogénéité de l'ordre de $0,1$ eV est sensiblement plus importante que celle observée ($\sim 0,05$ eV) pour des contacts intimes.

La réduction de la hauteur de barrière pour la jonction Fe/graphène/H-Si donne accès à une structure pertinente pour l'électronique de spin avec laquelle il peut être envisagé de réaliser des mesures d'injection de spin. On peut notamment obtenir un régime de forte injection de courant en polarisation directe et inverse dans une structure faiblement dopée ($< 10^{16} / \text{cm}^3$) ne présentant qu'une faible courbure de bande et pour laquelle la zone de charge d'espace est de faible dimension (< 20 nm).

Perspectives

Amélioration de la qualité de l'interface

La réalisation d'interfaces contrôlées implique de développer des techniques de transfert nouvelles évitant l'oxydation de la surface du substrat dans l'eau soit par une passivation préalable (greffage de molécules par exemple) soit par un choix de matériaux plus approprié avec une surface stable à l'air ou dans l'eau pour le substrat (Nitrures, oxydes complexes). L'autre possibilité est, comme nous l'avons fait dans ce travail, de traiter la surface après transfert. Cette technique se prête bien à certains semi-conducteurs comme le Si ou le Ge qui peuvent être désoxydé et passivé en même temps. Des travaux plus poussés doivent nous permettre de mieux comprendre ce mécanisme et de déterminer si des réactions chimiques plus complexes peuvent avoir lieu sous le feuillet 2D. Nous souhaitons par exemple

déterminer si le greffage de molécules ou l'insertion de nanoparticules, dont la taille reste à déterminer, peut avoir lieu à l'interface entre la surface de Si et un feuillet de graphène.

Prise de contact à l'aide de graphène

La capacité du graphène à jouer le rôle de barrière à la diffusion permet d'envisager l'utilisation de certains métaux aujourd'hui bannis dans les technologies silicium (absence de formation de siliciure). Par ailleurs, la diffusion de métaux est un problème majeur dans le domaine de l'électronique moléculaire. Par exemple, une surface de GaAs greffée par des alcane-thiols présente, après dépôt d'Or, un grand nombre de pinholes du fait de la diffusion de l'or à travers le peigne moléculaire. L'utilisation d'un feuillet de graphène ou de hBN est testée en ce moment pour l'amélioration de la prise de contact sur des couches moléculaires.

Par ailleurs, l'observation d'un contact ohmique dans le cas de la jonction Fe/graphène/Si est particulièrement prometteuse d'un point de vue applicatif, elle représente en effet une alternative simple, peu coûteuse et peu gourmande en énergie pour réaliser des contacts métal/Si faiblement résistifs. Elle permettrait de réaliser des contacts ohmiques sans traitement thermique ce qui peut présenter un avantage pour certaines applications où les hautes températures sont prohibées (électronique moléculaire, substrats flexibles ou fragiles)

Intérêt pour la spintronique

La réduction de la hauteur de barrière pour la jonction Fe/graphène/H-Si donne accès à une structure pertinente pour l'électronique de spin. Pour l'instant nous n'avons pas réussi à démontrer par des mesures d'effet Hanle qu'une injection de spin était efficace. Le rapport signal sur bruit n'est pas suffisamment élevé pour que l'on puisse définitivement conclure sur nos mesures. Il peut être toutefois à noter que nous avons été en mesure d'observer une accumulation de spin par effet Hanle 3-contacts à l'aide d'une électrode Fe/Gr à travers une barrière de SiO₂ dans du Si dopé n+ ($10^{19}/\text{cm}^3$).

En intercalant d'autres matériaux 2D à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrode ferromagnétique on pourrait contrôler les résistances d'interfaces mais aussi la polarisation magnétique du ferromagnétique à l'interface métal/Solide 2D. A cet égard, des structures du type Fe/graphène/hBN/H-Si pourraient être intéressantes à réaliser pour tester cela. La structure Fe/Gr/H-Si pourrait aussi posséder les propriétés intéressantes pour d'autres types d'injection comme l'injection tunnel de spin thermiquement activée. Le principe ici est d'induire une accumulation de spin dans le semi-conducteur non pas en appliquant une tension sur le contact tunnel mais en établissant une différence de température entre le semi-conducteur et le métal. Par exemple, pour un contact métal ferromagnétique/isolant/Si, si la température du Si est plus élevée que celle du métal ferromagnétique, la distribution de Fermi dans le Si sera modifiée. On observera alors un excès d'électrons au-dessus du niveau de Fermi et un excès de trous en dessous. A courant nul, le courant d'électrons du semi-conducteur vers le métal ferromagnétique compense celui du métal ferromagnétique vers le semi-conducteur. En revanche, le filtrage en spin de la barrière tunnel étant dépendant de l'énergie des électrons, le courant de spin du semi-conducteur vers le métal ferromagnétique

ne sera pas forcément compensé par le courant de spin du métal ferromagnétique vers le semi-conducteur et une accumulation de spin pourra alors être observée.

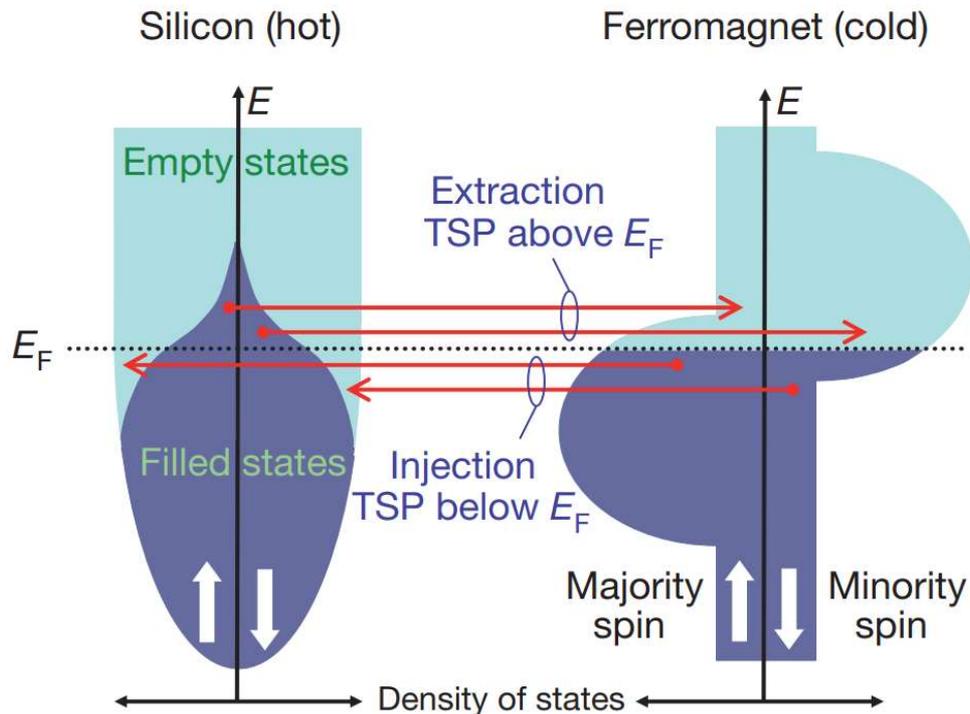


Figure 0-1 Densité d'état dépendante du spin et son remplissage pour un contact tunnel entre un substrat de Si (chaud) et une électrode de métal ferromagnétique (froide). Le flux d'électrons induit par la différence de température est illustré par les flèches rouges. Figure tirée de la référence [249].

Pour ce type d'accumulation de spin, la résistance d'interface doit répondre à des critères différents de ceux de Fert et Jaffrès [250]. En effet, comme le montre Jansen *et al.* [250], alors qu'une injection électrique de spin efficace s'observe lors de la maximisation du rapport R_{tun}/r_s avec R_{tun} la résistance tunnel et r_s la résistance en spin du semi-conducteur, un comportement diamétralement opposé est observé pour une injection thermique. Ainsi, même si la résistance tunnel se trouve être trop faible pour une injection électrique elle pourrait être particulièrement adaptée à une injection thermique. Par ailleurs, la résistance thermique des contacts de type van der Waals est plus importante que pour les contacts classiques [251] ce qui permet d'augmenter la différence de température ΔT entre le semi-conducteur et le métal ferromagnétique.

Annexe A : Libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière

La connaissance du libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière est primordiale dans la compréhension et l'interprétation des données de photoémission. Nous représentons sur la Figure A-0-1. Le libre parcours moyen des électrons dans différents solide en fonction de l'énergie des photoélectrons.

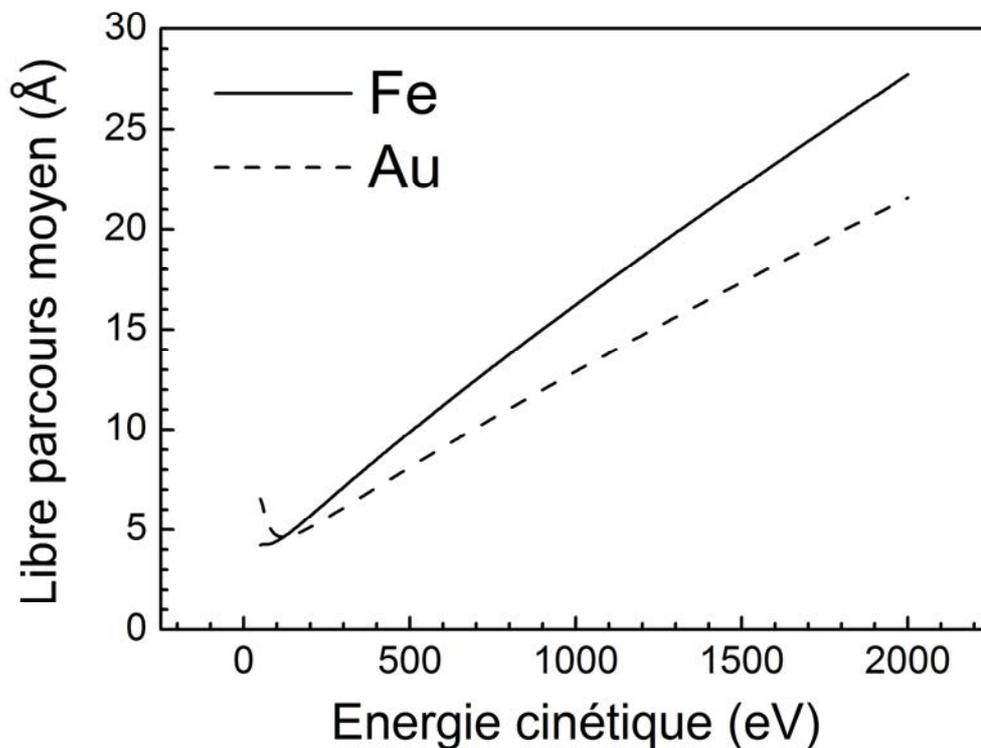


Figure A-0-1 : Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique dans le fer (ligne continue) et dans l'Au (ligne discontinue).

Annexe B : Calcul de l'énergie de recul associée au processus de photoémission

Lors de l'émission d'un électron par un atome durant une expérience de photoémission un recul de l'atome émetteur est présent. Nous avons constaté qu'il fallait tenir compte de cet effet pour améliorer la qualité de l'analyse des données. En particulier nous avons travaillé dans les niveaux de cœur Si 2*p* et C 1*s* excité avec la raie MgK α : les énergies cinétiques des photoélectrons sont de 0,96 et 1,12 keV, respectivement. Ici nous donnons les hypothèses avancées pour établir l'expression que nous allons utiliser pour calculer l'énergie de recul.

La conservation de l'impulsion du système au cours du processus de photoémission impose l'apparition d'une quantité de mouvement non nulle sur l'atome émetteur dans le référentiel du solide. Dans notre approche nous avons négligé la présence de phonons. En négligeant l'impulsion du photon la conservation de la quantité de mouvement conduit à la relation suivante :

$$\vec{P}_e + \vec{P}_a = \vec{0}. \quad (118)$$

Où \vec{P}_e et \vec{P}_a représentent respectivement la quantité de mouvement de l'électron et de l'atome. Dans un modèle classique d'un atome au repos dans le vide, l'énergie de recul, E_{recul} , définie comme la perte d'énergie cinétique des photoélectrons du au recul, dépend de l'énergie cinétique ($E_{C,electron}$) du photoélectron et du rapport de la masse de l'électron et de la masse de l'atome émetteur. L'énergie de recul est donnée par la relation suivante :

$$E_{recul} = \frac{m_e}{M_C} E_{C,electron}. \quad (119)$$

Avec m_e la masse de l'électron et M_C la masse de l'atome. Dans un solide, l'énergie de recul est absorbée par la génération de phonons. Nous présentons dans la figure ci-dessous le calcul de l'énergie de recul pour un atome de silicium et de carbone en fonction de l'énergie cinétique de l'électron émis. On peut remarquer sur la Figure B-0-1 que pour le carbone cette énergie de recul n'est pas négligeable pour les gammes d'énergie considérée dans nos expériences de photoémission où l'énergie cinétique des électrons est de ~0,96 keV. Notons aussi que cette énergie de recul doit être en prise en compte pour les éléments légers tels que l'oxygène ou le carbone et pour des énergies cinétiques élevées (>400 eV). Pour le silicium l'effet de recul pour une énergie cinétique donnée est moins marqué que pour le carbone car c'est un élément plus lourd. Les énergies de recul estimées avec la relation (119) aux énergies cinétique expérimentales sont de 0,04 et 0,02 eV, pour les niveaux C 1*s* et Si 2*p*,

respectivement. On pourra trouver quelques exemples dans la littérature dans lesquels ces effets sont traités avec des modèles plus évolués que ce que nous proposons ici [155,252,253].

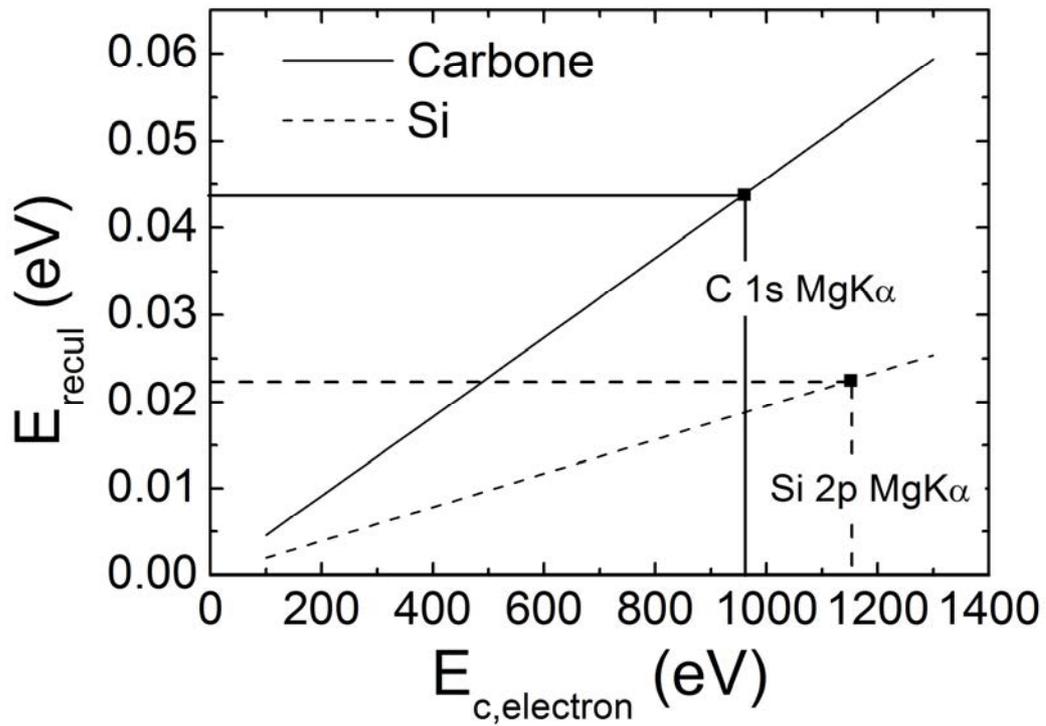


Figure B-0-1: Evolution de l'énergie de de recul associée au processus de photoémission pour un atome de carbone (ligne continues) et un atome de silicium (ligne discontinue).

Annexe C : Décroissance des fonctions d'ondes induit par la barrière de potentiel

Dans cette annexe nous allons discuter l'évanescence d'une fonction d'onde dans une barrière tunnel simple. Nous nous sommes inspirés d'un article de revue proposé par W. H. Butler [254]. Les éléments discutés ici nous ont permis de comprendre les effets de dimensionnalité sur les propriétés des MIGS dans les structures semi-métal 2D/semi-conducteur 3D et donc d'obtenir des informations sur le rôle joué par les MIGS aux interfaces semi-métal 2D/ semi-conducteur 3D.

Dans ce modèle de barrière simple, nous considérons des électrons libres d'énergie E se propageant avec une direction déterminée par le vecteur d'onde \vec{k} , incident sur une barrière rectangulaire de hauteur ϕ que s'étend de $z=0$ à $z=t_{\text{vac}}$. Un schéma de la structure est donné sur la Figure C-0-1. En bleu le paysage de potentiel suivant la direction z (orthogonale à la barrière) et en rouge la fonction d'onde à une énergie donnée. La barrière est supposée d'expansion spatiale infinie dans les directions x et y (parallèle à la barrière).

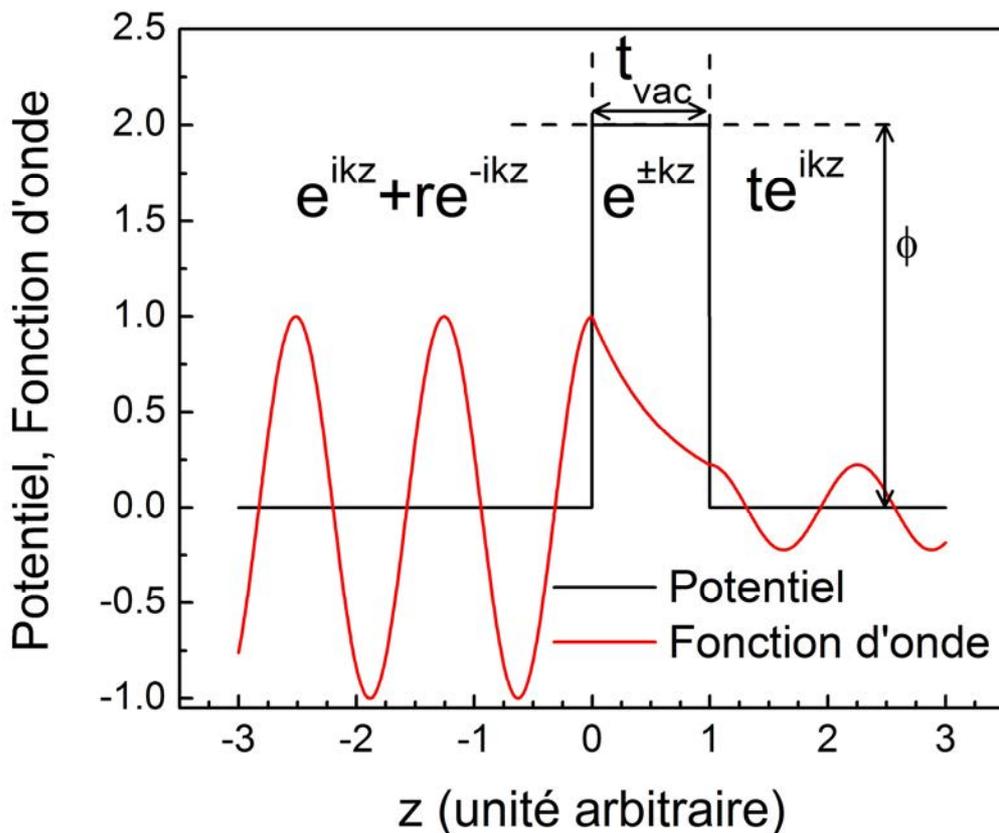


Figure C-0-1 Paysage de potentiel (ligne noire) et fonction d'onde (ligne rouge) associée à une barrière de potentiel.

Ce problème peut être résolu analytiquement en considérant la forme de la fonction d'onde dans les trois régions de l'espace. Les constantes d'intégrations sont déterminées à partir des conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée aux interfaces. Qualitativement, la probabilité de transmission est la plus élevée pour des électrons se déplaçant perpendiculairement (on notera cette composante du vecteur \vec{k} , k_{\perp} à la barrière). Elle décroît rapidement lorsque la composante parallèle du vecteur d'onde augmente (on notera cette composante k_{\parallel}).

Dans une vision classique, on peut voir le problème comme un faisceau de particules qui se désintègrent à un certain rythme à mesure qu'il se propage à travers la région où se trouve la barrière. Si les particules voyagent avec une direction différente de la direction perpendiculaire, celles-ci parcourront une plus grande distance et la décroissance du nombre de particules suivant z sera plus importante que pour une incidence normale. Pour une incidence normale les particules doivent parcourir la distance t_{vac} pour traverser la barrière alors qu'en incidence hors normale le faisceau doit parcourir $t_{vac} \sqrt{1 + \frac{k_{\parallel}^2}{k_{\perp}^2}}$.

L'évanescence des fonctions d'ondes dans la barrière peut être obtenue dans une approche basée sur les principes de la mécanique quantique. Nous allons nous appuyer sur la Figure C-2 pour discuter de la fonction d'onde dans la barrière. Un électron libre de masse m d'énergie E incident sur une barrière tunnel génère à la fois une onde réfléchie (à gauche) et une onde transmise à droite. Les fonctions d'ondes associées à chacune des régions sont

données sur la Figure C-2. Sur ces équations r et t représentent respectivement les coefficients de réflexion et de transmission en amplitudes des fonctions d'ondes de la barrière tunnel. Les grandeurs k_1 , k_2 et k_3 sont définis comme suit :

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m(E - V_1)}{\hbar^2} - k_{II}^2}. \quad (120)$$

$$\kappa_0 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} - k_{II}^2}. \quad (121)$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_2)}{\hbar^2} - k_{II}^2}. \quad (122)$$

Ces vecteurs d'onde dépendent de l'énergie et de la composante du vecteur d'onde parallèle à la barrière. Il y a 4 inconnus pour ce problème r , t A et B . En prenant en compte les propriétés de continuités au passage des interfaces un système de 4 équations à quatre inconnues est obtenu. Nous ne détaillerons pas cette résolution. Ce qui nous intéresse ici c'est la forme de la fonction d'onde dans la barrière. Si l'on fait l'hypothèse que $\kappa_0 t_{vac} \gg 1$ alors $|A| \ll |B|$ ⁹ et dans ce cas la dépendance en z de la fonction d'onde dans la barrière sera de la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \propto \exp(-\kappa_0 z). \quad (123)$$

La longueur de décroissance exponentielle de la fonction d'onde est donc $1/\kappa_0$. La densité de charge qui correspond au module au carré de la fonction d'onde aura quant à elle une longueur de décroissance exponentielle en $1/(2\kappa_0)$. Si l'on considère des électrons du niveau de Fermi dans le conducteur de gauche et une hauteur de barrière $q\Phi_m$ alors l'évanescence des fonctions d'onde suit bien l'égalité (66).

⁹ Cette hypothèse est tout à fait justifiée vis-à-vis de nos calculs DFT puisque que le produit $\kappa_0 z$ est ~ 16 .

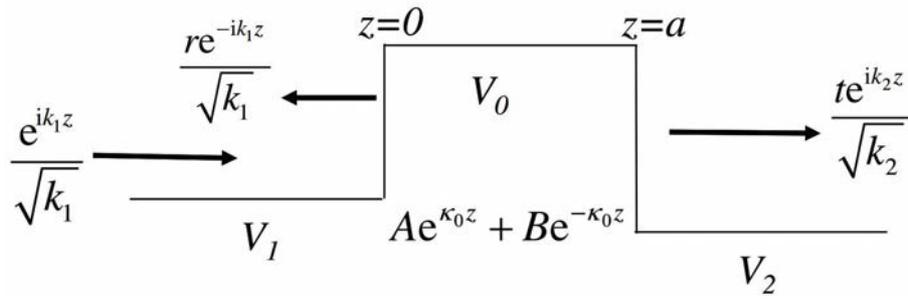


Figure C-2 Représentation schématique du modèle de barrière tunnel utilisée pour le calcul de l'évanescence des fonctions d'ondes dans la couche de vide à l'interface graphène/H-Si(111). Figure tirée de [255].

Annexe D : Tests de convergence

Dans cette annexe nous donnons quelques éléments sur la convergence des calculs DFT présentés dans cette thèse. Elle consiste à vérifier que les propriétés physiques du système ne dépendent pas des paramètres de calcul tels que la densité de la grille des points k et les énergies de coupure. Les résultats de ces tests sont respectivement donnés pour l'interface Au/H-Si(111) et Gr/H-Si(111) en Figure D-1 et Figure D-2, respectivement. Ces figures montrent que l'énergie totale a bien convergé pour une énergie de coupure de 400 eV. Pour la convergence en fonction de la grille des points k nous introduisons la grandeur n_k . Les grilles des points k sont définies comme $n_k \times n_k \times 1$. De la même manière la convergence du calcul en fonction du nombre de point k est bien obtenue pour $n_k=6$ et 12 pour l'interface Au/H-Si(111) et Gr/H-Si(111), respectivement.

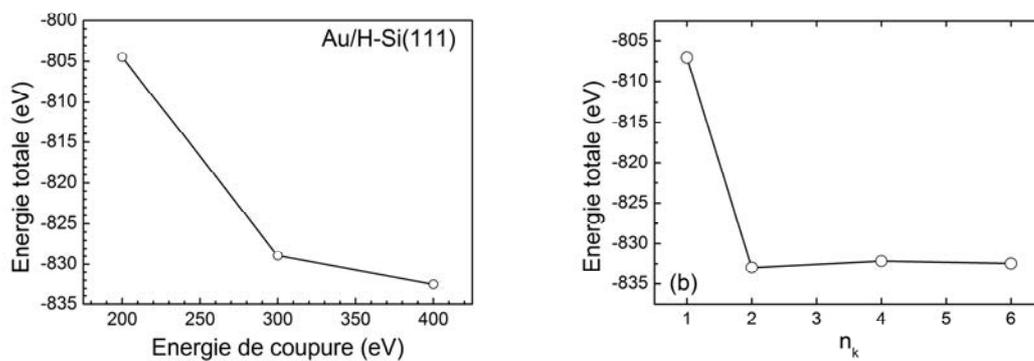


Figure D-1 Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure avec $n_k=6$ (a) et Energie totale en fonction n_k à une énergie de coupure de 400 eV (b) pour un système Au/H-Si(111)

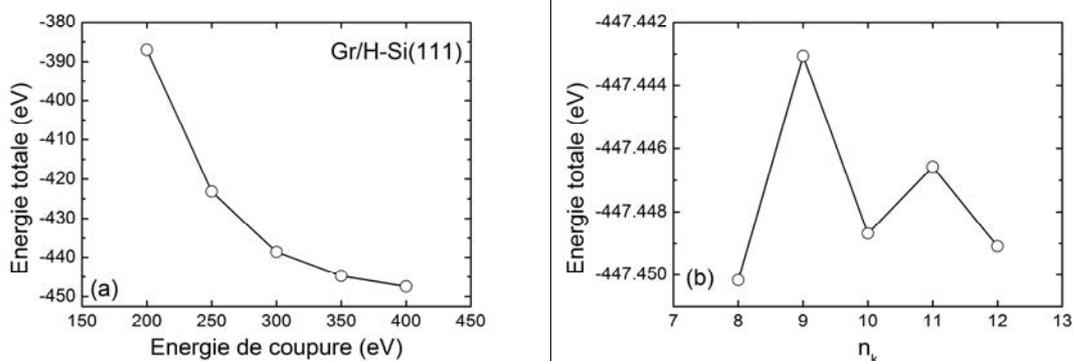


Figure D-2 Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure avec $n_k=12$ (a) et Energie totale en fonction n_k à une énergie de coupure de 400 eV (b) pour un système Gr/H-Si(111)

Annexe E : Effets d'un traitement O₃/UV sur le graphène

Nous allons dans cette annexe présenter les résultats concernant l'effet d'un traitement O₃/UV sur le graphène.

Dans le manuscrit nous avons présenté des mesures I(V) en géométrie perpendiculaire réalisées sur des structures Au/graphène/H-Si(001). Un feuillet de graphène est transféré sur un substrat de silicium possédant en surface un oxyde, des plots d'or de 150-500 µm de diamètre et 30 nm d'épaisseur sont ensuite déposés sur ce graphène. Pour éviter d'avoir de la conduction latérale entre les plots métalliques une étape supplémentaire est réalisée. Elle consiste à exposer la structure à l'O₃/UV. Cette étape permet de « graver » le graphène entre les plots d'or. Ce type de procédé a aussi été utilisé pour le système Fe/graphène/H-Si(001). La vérification de la détérioration du feuillet de graphène par traitement O₃/UV a été étudiée par spectroscopie Raman et mesure de résistance dans le plan de graphène.

E.I Spectroscopie Raman

La Figure E-0-1 présente le spectre Raman d'un feuillet de graphène après traitement O₃/UV. La courbe rouge correspond à au spectre mesuré sur une zone couverte de plot d'Au de 30 nm d'épaisseur¹⁰. La courbe noire correspond à une zone non protégée durant le traitement O₃/UV. Nous observons sur la courbe en noire une forte augmentation des intensités des bandes D et D' relativement à l'intensité de la bande G. Cette augmentation est associée à la formation de défauts induit par le traitement O₃/UV. Le rapport d'intensité des bandes D et D' $I_D/I_{D'} \sim 2$. Les défauts induits par le traitement plasma O₃/UV sont alors des lacunes d'atomes de carbone. La courbe rouge donnant le spectre Raman de la région protégée par les plots d'Au en surface est analogue au spectre Raman d'un feuillet de graphène après l'étape de transfert. Ces mesures révèlent que par exposition du feuillet de graphène à un environnement O₃/UV nous sommes en mesure de fortement dégrader le feuillet de graphène tout en maintenant les zones couvertes de métal intègre.

¹⁰ Les plots d'Au ont été retirés par une attaque au KI avant les mesures Raman. La présence d'un métal en surface rend l'obtention d'un spectre Raman du graphène de qualité compliqué.

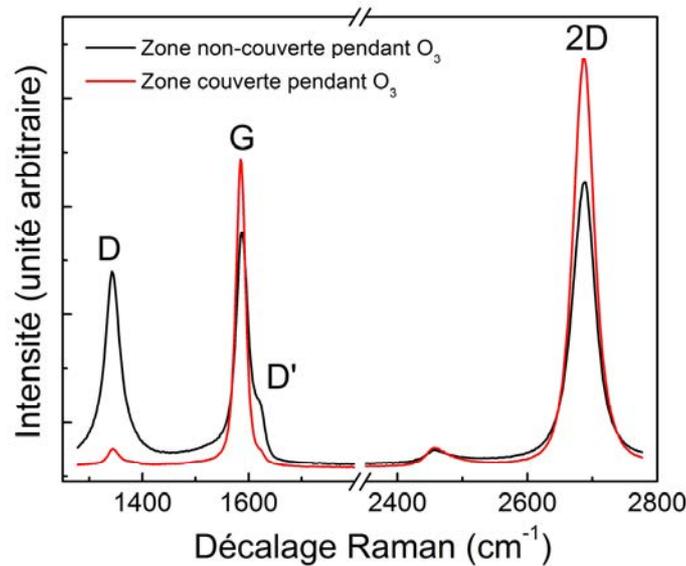


Figure E-0-1 Spectre Raman d'un feuillet de graphène après un traitement O₃/UV. La courbe noire a été réalisée sur une région non couverte d'Or durant l'exposition, à l'inverse la courbe rouge représente un spectre réalisée dans une région couverte de 30 nm d'Or durant le traitement. Mesure réalisée avec un laser de longueur d'onde 633 nm à température ambiante.

E.II Mesure de transport

Pour compléter les mesures de spectroscopie Raman révélant la dégradation du feuillet de graphène nous avons réalisé des mesures de transport dans le plan de graphène d'un feuillet transféré sur SiO₂(300 nm)/Si(001) en fonction du temps d'exposition à l'ozone. La Figure E-0-2(b) présente l'évolution de la résistance en échelle semi-logarithmique entre de deux plots d'Or pour différents temps d'exposition. Le schéma de l'échantillon avec les plots d'Or numérotés de 1 à 6 est présente en Figure E-0-2(a). Le plot surmonté d'un point rouge est commun à toutes les mesures. La Figure E-0-2(b) montre que la résistance mesurée entre deux plots d'Or croit en fonction du temps d'exposition à l'O₃/UV. Nous observons durant les premiers temps d'exposition (β20 s) une légère augmentation de la résistance. Cette variation de résistance est associée à la dégradation de la PMMA. La PMMA dopant p le graphène son retrait sous l'action de l'O₃/UV conduit à une diminution de la densité de porteur et donc à une augmentation de la résistance. Pour de temps compris entre 20 et 300 secondes la résistance n'évolue guère. Sur cette gamme de temps l'O₃/UV ne détériore que très peu le graphène et donc ses propriétés de transport. Entre 300 s et 600 s nous observons une large augmentation de la résistance, elle passe de ~1kΩ à ~10kΩ. Cette observation nous conduit à dire que le graphène est fortement détérioré suite à cette exposition de longue durée à une atmosphère O₃/UV. Cette observation est cohérente avec les mesures de spectroscopie Raman révélant une large détérioration du graphène après 30 minutes d'exposition. Nous n'avons pas étudié la résistance du graphène pour des temps supérieur à 600 s puisque au-delà la résistance devient trop grande et n'est plus mesurable.

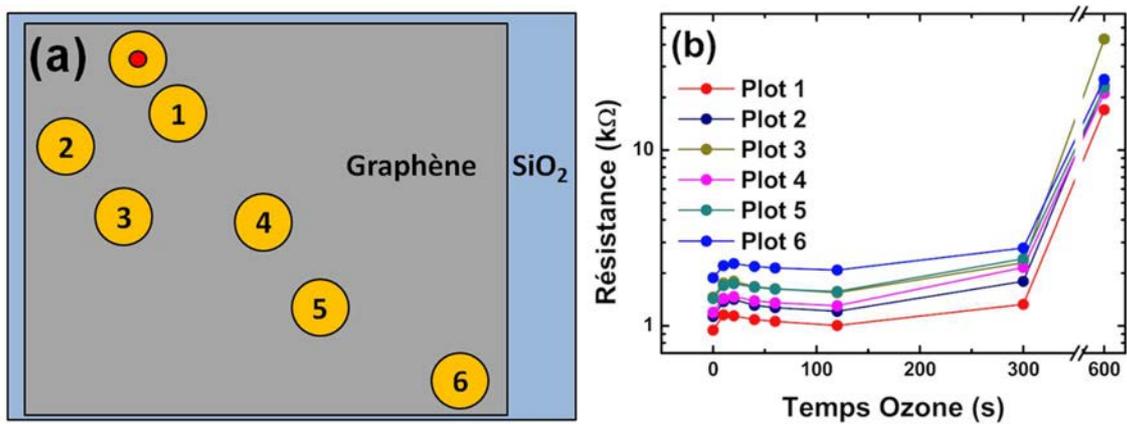


Figure E-0-2 Représentation schématique de l'échantillon utilisé pour étudier l'effet d'un traitement O₃/UV sur les propriétés électroniques d'un film de graphène (a) et évolution de la résistance en fonction du temps d'exposition pour différentes distance inter-plot. La numérotation des plots sur la figure (b) est équivalente à celle de la figure (a). Le plot surmonté d'un point rouge correspond au plot fixe (*i.e.* toutes les mesures de transport ont été réalisées en lui et le *i*-ème plot).

Les mesures de spectroscopie Raman combinées aux mesures de transport montrent qu'un traitement à l'O₃/UV permet de rendre le graphène isolant nous assurant de n'avoir aucune expansion latérale du courant dans le graphène lors des mesures de transport perpendiculaire dans les hétérostructures métal/graphène/n-Si(001).

Annexe F : Protocoles de photolithographie

Pour la réalisation des mesures d'effet Hanle nous avons utilisé un procédé de lithographie basé sur la méthode de *lift-off*. Nous allons détailler ce process. Nous partons d'une résine S1818 produit par la société MicroChem. Nous ajoutons à cette résine une quantité d'Imidazole représentant 2% en masse de la solution finale. Afin de mélanger l'Imidazole à la résine S1818 nous plaçons l'ensemble sous une agitation magnétique pendant 2h à température ambiante. Puis nous avons suivi ces différentes étapes :

1. Enduction de la résine à 3000 rpm avec une accélération de 500 rpm/s.
2. Recuit pendant 1'30'' à 95 °C.
3. Insolation 50'' avec le masquage.
4. Attendre 5'.
5. Recuit d'inversion 10' à 110°C couvert (*i.e.* durant cette étape un bécher retourné est placé au-dessus de l'échantillon pour le couvrir).
6. Insolation pleine plaque (sans masque) pendant 6'.
7. Développement au MF 319 (4'' sans agitation + 56'' avec agitation).
8. Rinçage sous un flux d'eau pendant 30''.
9. Séchage au N₂.
10. Recuit à 100°C pendant 3 heures à l'étuve (cette étape n'est utile que si l'échantillon doit être introduit dans un environnement UHV pour les dépôts de métaux).

A la suite de l'étape de *lift-off* nous permettant de définir les électrodes ferromagnétiques nous procédons à une seconde étape de lithographie utilisant de la résine de SU8-2000.5. Cette étape vise à masquer la surface silicium se trouvant à nu après l'étape de *lift-off*. Cette étape se décompose comme suit :

1. Enduction de la résine à 3000 rpm avec une accélération de 500 rpm/s.
2. Recuit à 95°C pendant une minute.
3. Insolation pendant 30'' (~3 mW.cm⁻²).
4. Recuit à 95°C pendant 1'30''.
5. Développement au développeur¹¹ de SU8 pendant 10'' (avec agitation) puis rinçage à l'IPA pendant 10''.
6. Séchage au N₂.

Un troisième et dernier process de photolithographie a également été étudié pour la réalisation des mesures d'effet Hanle. Dans ce dernier process nous réalisons un dépôt pleine plaque du Fe avec une couverture d' Au. La définition des électrodes ferromagnétiques se fait

¹¹ La SU8 2000.5 peut également être développée à l'acétone sans modification de la qualité dans la définition des motifs.

ensuite par gravure chimique du Fe et de l'Au au travers d'un masquage de S1818. Les étapes de ce protocole sont les suivantes :

1. Enduction de la résine à 3000 rpm pendant 30 secondes.
2. Recuit à 100 °C pendant 1'30''.
3. Insolation pendant 50 '' (~3 mW.cm⁻²).
4. Développement au MF319 pendant 30'' (4'' sans agitation + 26 '' avec agitation).
5. Rinçage sous flux d'eau pendant 30''.
6. Séchage au N₂.
7. Gravure chimique à l'eau régale pendant quelques secondes.

Références bibliographiques

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The Electronic Properties of Graphene*, *Rev Mod Phys* **81**, 109 (2009).
- [4] P. Avouris, *Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices*, *Nano Lett.* **10**, 4285 (2010).
- [5] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, *Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications*, *ArXiv Prepr. ArXiv13016181* (2013).
- [6] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, *Mechanical Properties of Suspended Graphene Sheets*, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **25**, 2558 (2007).
- [7] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, *Production, Properties and Potential of Graphene*, *Carbon* **48**, 2127 (2010).
- [8] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. A. Hasan, and A. C. Ferrari, *Graphene Photonics and Optoelectronics*, *Nat. Photonics* **4**, 611 (2010).
- [9] L. E. F. Torres, S. Roche, and J.-C. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport* (Cambridge University Press, 2020).
- [10] F. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, S. Dröscher, A. Jacobsen, T. Ihn, and K. Ensslin, *Electronic Properties of Graphene Nanostructures*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 243201 (2011).
- [11] E. L. Wolf, *Applications of Graphene: An Overview* (Springer, 2014).
- [12] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, *A Roadmap for Graphene*, *Nature* **490**, 192 (2012).
- [13] M. F. Craciun, I. Khrapach, M. D. Barnes, and S. Russo, *Properties and Applications of Chemically Functionalized Graphene*, *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 423201 (2013).
- [14] G. Jo, M. Choe, S. Lee, W. Park, Y. H. Kahng, and T. Lee, *The Application of Graphene as Electrodes in Electrical and Optical Devices*, *Nanotechnology* **23**, 112001 (2012).
- [15] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, and Z. Zhang, *Biomedical Applications of Graphene, Theranostics* **2**, 283 (2012).
- [16] P. Nguyen and V. Berry, *Graphene Interfaced with Biological Cells: Opportunities and Challenges*, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1024 (2012).
- [17] D. A. Brownson, D. K. Kampouris, and C. E. Banks, *An Overview of Graphene in Energy Production and Storage Applications*, *J. Power Sources* **196**, 4873 (2011).
- [18] Z. Yin, J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan, and H. Zhang, *Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications*, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1300574 (2014).
- [19] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene*, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).

- [20] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- [21] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, *Science* **321**, 385 (2008).
- [22] J. H. Los, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino, *Melting Temperature of Graphene*, *Phys Rev B* **91**, 045415 (2015).
- [23] P.-G. Su and C.-F. Chiou, *Electrical and Humidity-Sensing Properties of Reduced Graphene Oxide Thin Film Fabricated by Layer-by-Layer with Covalent Anchoring on Flexible Substrate*, *Sens. Actuators B Chem.* **200**, 9 (2014).
- [24] D. J. Wehenkel, T. H. Bointon, T. Booth, P. Bøggild, M. F. Craciun, and S. Russo, *Unforeseen High Temperature and Humidity Stability of FeCl₃ Intercalated Few Layer Graphene*, *Sci. Rep.* **5**, 7609 (2015).
- [25] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H.-C. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, *Van Der Waals Heterostructures and Devices*, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16042 (2016).
- [26] C. Li, P. Zhou, and D. W. Zhang, *Devices and Applications of van Der Waals Heterostructures*, *J. Semicond.* **38**, 031005 (2017).
- [27] M. Amirmazlaghani, F. Raissi, O. Habibpour, J. Vukusic, and J. Stake, *Graphene-Si Schottky IR Detector*, *IEEE J. Quantum Electron.* **49**, 589 (2013).
- [28] P. Lv, X. Zhang, X. Zhang, W. Deng, and J. Jie, *High-Sensitivity and Fast-Response Graphene/Crystalline Silicon Schottky Junction-Based Near-IR Photodetectors*, *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 1337 (2013).
- [29] X. Wang, Z. Cheng, K. Xu, H. K. Tsang, and J.-B. Xu, *High-Responsivity Graphene/Silicon-Heterostructure Waveguide Photodetectors*, *Nat. Photonics* **7**, 888 (2013).
- [30] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, *Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells*, *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [31] H. Park, J. A. Rowehl, K. K. Kim, V. Bulovic, and J. Kong, *Doped Graphene Electrodes for Organic Solar Cells*, *Nanotechnology* **21**, 505204 (2010).
- [32] R. Won, *Graphene-Silicon Solar Cells*, *Nat. Photonics* **4**, 411 (2010).
- [33] Y. Wu, X. Zhang, J. Jie, C. Xie, X. Zhang, B. Sun, Y. Wang, and P. Gao, *Graphene Transparent Conductive Electrodes for Highly Efficient Silicon Nanostructures-Based Hybrid Heterojunction Solar Cells*, *J. Phys. Chem. C* **117**, 11968 (2013).
- [34] L. X. JIANG Li-Li, *Graphene Applications in Solar Cells*, *J. Inorg. Mater.* **27**, 1129 (2012).
- [35] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes*, *Nano Lett.* **9**, 4359 (2009).
- [36] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, and D. Wu, *Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells*, *Adv. Mater.* **22**, 2743 (2010).
- [37] X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton, and A. F. Hebard, *High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping*, *Nano Lett* **12**, 2745 (2012).
- [38] S. Tongay, K. Berke, M. Lemaitre, Z. Nasrollahi, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and B. R. Appleton, *Stable Hole Doping of Graphene for Low Electrical Resistance and High Optical Transparency*, *Nanotechnology* **22**, 425701 (2011).
- [39] E. Shi, H. Li, L. Yang, L. Zhang, Z. Li, P. Li, Y. Shang, S. Wu, X. Li, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Y. Fang, and A. Cao, *Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene-Silicon Solar Cells*, *Nano Lett.* **13**, 1776 (2013).

- [40] R. Hezel, *High-Efficiency OEEO Czochralski-Silicon Solar Cells for Mass Production*, PVSEC 12 Part I **74**, 25 (2002).
- [41] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene*, Nat. Mater. **6**, 652 (2007).
- [42] P. Li, N. Lei, J. Xu, and W. Xue, *High-Yield Fabrication of Graphene Chemiresistors With Dielectrophoresis*, IEEE Trans. Nanotechnol. **11**, 751 (2012).
- [43] N. Lei, P. Li, W. Xue, and J. Xu, *Simple Graphene Chemiresistors as PH Sensors: Fabrication and Characterization*, Meas. Sci. Technol. **22**, 107002 (2011).
- [44] A. Salehi-Khojin, D. Estrada, K. Y. Lin, M.-H. Bae, F. Xiong, E. Pop, and R. I. Masel, *Polycrystalline Graphene Ribbons as Chemiresistors*, Adv. Mater. **24**, 53 (2012).
- [45] S. Rumyantsev, G. Liu, M. S. Shur, R. A. Potyrailo, and A. A. Balandin, *Selective Gas Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor*, Nano Lett. **12**, 2294 (2012).
- [46] Y. Y. Wang and P. Burke, *A Large-Area and Contamination-Free Graphene Transistor for Liquid-Gated Sensing Applications*, Appl. Phys. Lett. **103**, 052103 (2013).
- [47] B. Zhan, C. Li, J. Yang, G. Jenkins, W. Huang, and X. Dong, *Graphene Field-Effect Transistor and Its Application for Electronic Sensing.*, Small Weinb. Bergstr. Ger. **10**, 4042 (2014).
- [48] M. Zhang, C. Liao, C. H. Mak, P. You, C. L. Mak, and F. Yan, *Highly Sensitive Glucose Sensors Based on Enzyme-Modified Whole-Graphene Solution-Gated Transistors*, Sci. Rep. **5**, 8311 (2015).
- [49] N. S. Green and M. L. Norton, *Interactions of DNA with Graphene and Sensing Applications of Graphene Field-Effect Transistor Devices: A Review.*, Anal. Chim. Acta **853**, 127 (2015).
- [50] J. Chan, A. Venugopal, A. Pirkle, S. McDonnell, D. Hinojos, C. W. Magnuson, R. S. Ruoff, L. Colombo, R. M. Wallace, and E. M. Vogel, *Reducing Extrinsic Performance-Limiting Factors in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition.*, ACS Nano **6**, 3224 (2012).
- [51] A. K. Singh, M. A. Uddin, J. T. Tolson, H. Maire-Afeli, N. Sbrockey, G. S. Tompa, M. G. Spencer, T. Vogt, T. S. Sudarshan, and G. Koley, *Electrically Tunable Molecular Doping of Graphene*, Appl. Phys. Lett. **102**, 043101 (2013).
- [52] H.-Y. Kim, K. Lee, N. McEvoy, C. Yim, and G. S. Duesberg, *Chemically Modulated Graphene Diodes*, Nano Lett. **13**, 2182 (2013).
- [53] S. Vaziri, G. Lupina, C. Henkel, A. D. Smith, M. Östling, J. Dabrowski, G. Lippert, W. Mehr, and M. C. Lemme, *A Graphene-Based Hot Electron Transistor*, Nano Lett. **13**, 1435 (2013).
- [54] S. Vaziri, A. D. Smith, M. Östling, G. Lupina, J. Dabrowski, G. Lippert, W. Mehr, F. Driussi, S. Venica, V. Di Lecce, A. Gnudi, M. König, G. Ruhl, M. Belete, and M. C. Lemme, *Going Ballistic: Graphene Hot Electron Transistors*, Solid State Commun. **224**, 64 (2015).
- [55] W. Mehr, J. Dabrowski, J. C. Scheytt, G. Lippert, Y. Xie, M. C. Lemme, M. Ostling, and G. Lupina, *Vertical Graphene Base Transistor*, IEEE Electron Device Lett. **33**, 691 (2012).
- [56] H. Yang, J. Heo, S. Park, H. Song, D. Seo, K.-E. Byun, P. Kim, I. Yoo, H.-J. Chung, and K. Kim, *Graphene Barristor, a Triode Device with a Gate-Controlled Schottky Barrier*, Science **336**, 1140 (2012).
- [57] N. Mendiratta and S. L. Tripathi, *A Review on Performance Comparison of Advanced MOSFET Structures below 45 Nm Technology Node*, J. Semicond. **41**, 061401 (2020).

- [58] A. Di Bartolomeo, *Graphene Schottky Diodes: An Experimental Review of the Rectifying Graphene/Semiconductor Heterojunction*, Phys. Rep. **606**, 1 (2016).
- [59] A. Fert and H. Jaffrès, *Conditions for Efficient Spin Injection from a Ferromagnetic Metal into a Semiconductor*, Phys Rev B **64**, 184420 (2001).
- [60] S. P. Dash, S. Sharma, R. S. Patel, M. P. de Jong, and R. Jansen, *Electrical Creation of Spin Polarization in Silicon at Room Temperature.*, Nature **462**, 491 (2009).
- [61] K.-R. Jeon, B.-C. Min, Y.-H. Jo, H.-S. Lee, I.-J. Shin, C.-Y. Park, S.-Y. Park, and S.-C. Shin, *Electrical Spin Injection and Accumulation in CoFe/MgO/Ge Contacts at Room Temperature*, Phys Rev B **84**, 165315 (2011).
- [62] T. Sasaki, Y. Ando, M. Kameno, T. Tahara, H. Koike, T. Oikawa, T. Suzuki, and M. Shiraishi, *Spin Transport in Nondegenerate Si with a Spin MOSFET Structure at Room Temperature*, Phys Rev Appl. **2**, 034005 (2014).
- [63] O. M. J. van 't Erve, A. L. Friedman, E. Cobas, C. H. Li, J. T. Robinson, and B. T. Jonker, *Low-Resistance Spin Injection into Silicon Using Graphene Tunnel Barriers*, Nat. Nanotechnol. **7**, 737 (2012).
- [64] O. M. J. van 't Erve, A. L. Friedman, E. Cobas, C. H. Li, A. T. Hanbicki, K. M. McCreary, J. T. Robinson, and B. T. Jonker, *A Graphene Solution to Conductivity Mismatch: Spin Injection from Ferromagnetic Metal/Graphene Tunnel Contacts into Silicon*, J. Appl. Phys. **113**, 17C502 (2013).
- [65] W. Mönch, *Explanation of the Barrier Heights of Graphene Schottky Contacts by the MIGS-and-Electronegativity Concept*, J. Appl. Phys. **120**, 104501 (2016).
- [66] A. Di Bartolomeo, *Graphene Schottky Diodes: An Experimental Review of the Rectifying Graphene/Semiconductor Heterojunction*, Phys. Rep. **606**, 1 (2016).
- [67] A. M. Cowley and S. M. Sze, *Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems*, J. Appl. Phys. **36**, 3212 (1965).
- [68] T. Hom, W. Kiszewski, and B. Post, *Accurate Lattice Constants from Multiple Reflection Measurements. II. Lattice Constants of Germanium Silicon, and Diamond*, J. Appl. Crystallogr. **8**, 457 (1975).
- [69] K. Momma and F. Izumi, *It VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis*, J. Appl. Crystallogr. **41**, 653 (2008).
- [70] W. Bludau, A. Onton, and W. Heinke, *Temperature Dependence of the Band Gap of Silicon*, J. Appl. Phys. **45**, 1846 (1974).
- [71] S. Sze and K. K. Ng, *Metal-Semiconductor Contacts*, in *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006), pp. 134–196.
- [72] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz, editors, *Silicon (Si), Band Structure: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41A1β: "Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part b - Electronic, Transport, Optical and Other Properties" in SpringerMaterials* (https://doi.org/10.1007/10832182_432) (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, n.d.).
- [73] F. Atamny, O. Spillecke, and R. Schlögl, *On the STM Imaging Contrast of Graphite: Towards a "true" Atomic Resolution*, Phys Chem Chem Phys **1**, 4113 (1999).
- [74] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys Rev **71**, 622 (1947).
- [75] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie, *Giant Phonon-Induced Conductance in Scanning Tunnelling Spectroscopy of Gate-Tunable Graphene*, Nat. Phys. **4**, 627 (2008).

- [76] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardzic, S. Reich, I. Milosevic, M. Damnjanovic, A. Bosak, M. Krisch, and C. Thomsen, *Phonon Dispersion of Graphite by Inelastic X-Ray Scattering*, Phys Rev B **76**, 035439 (2007).
- [77] N. F. Mott, *Note on the Contact between a Metal and an Insulator or Semi-Conductor*, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. **34**, 568 (1938).
- [78] J. Bardeen, *Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact*, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
- [79] V. Heine, *Theory of Surface States*, Phys Rev **138**, A1689 (1965).
- [80] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Electronic Structure of a Metal-Semiconductor Interface*, Phys Rev B **13**, 2461 (1976).
- [81] P. N. First, J. A. Stroschio, R. A. Dragoset, D. T. Pierce, and R. J. Celotta, *Metallicity and Gap States in Tunneling to Fe Clusters in GaAs(110)*, Phys Rev Lett **63**, 1416 (1989).
- [82] W. Mönch, *Surface States*, in *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, edited by W. Mönch (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001), pp. 33–57.
- [83] J. Tersoff, *Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States*, Phys Rev Lett **52**, 465 (1984).
- [84] M. Cardona and N. E. Christensen, *Acoustic Deformation Potentials and Heterostructure Band Offsets in Semiconductors*, Phys Rev B **35**, 6182 (1987).
- [85] D. R. Penn, *Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors*, Phys Rev **128**, 2093 (1962).
- [86] W. Harrison and J. Tersoff, *Tight-Binding Theory of Heterojunction Band Lineups and Interface Dipoles*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. **4**, 1068 (1986).
- [87] I. Lefebvre, M. Lannoo, C. Priester, G. Allan, and C. Delerue, *Role of Dangling Bonds at Schottky Barriers and Semiconductor Heterojunctions*, Phys Rev B **36**, 1336 (1987).
- [88] J. Robertson, *Band Offsets of Wide-Band-Gap Oxides and Implications for Future Electronic Devices*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom. **18**, 1785 (2000).
- [89] R. T. Tung, *Recent Advances in Schottky Barrier Concepts*, Mater. Sci. Eng. R Rep. **35**, 1 (2001).
- [90] E. H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press, 1978).
- [91] F. A. Padovani and R. Stratton, *Field and Thermionic-Field Emission in Schottky Barriers*, Solid State Electron. **9**, 695 (1966).
- [92] Tejada Antonio, *Photoémission Dans Les Solides : Concepts et Applications* (EDP Sciences, Les Ulis, 2015).
- [93] C. R. Brundle and A. D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* (Academic Press, 1977).
- [94] T. Jaouen, *Isolant Dans La Limite Ultra-Mince : Propriétés Électroniques et Barrières Tunnel de MgO*, 2012.
- [95] P. Catrou, *Formation de l'interface Fe/SrTiO₃(001) : Propriétés Électroniques et Structurales*, 2018.
- [96] Tran Minh Duc, *Analyse de Surface Par ESCA - Analyse Élémentaire et Applications*, Tech. Ing. (1998).
- [97] S. Doniach and M. Sunjic, *Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals*, J. Phys. C Solid State Phys. **3**, 285 (1970).
- [98] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys Rev Lett **97**, 187401 (2006).

- [99] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, and J. T. L. Thong, *Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy*, *Small* **6**, 195 (2010).
- [100] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, *Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene*, *Nano Lett.* **7**, 238 (2007).
- [101] M. Lazzeri and F. Mauri, *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*, *Phys Rev Lett* **97**, 266407 (2006).
- [102] W. Kohn, *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, *Phys Rev Lett* **2**, 393 (1959).
- [103] G. Froehlicher and S. Berciaud, *Raman Spectroscopy of Electrochemically Gated Graphene Transistors: Geometrical Capacitance, Electron-Phonon, Electron-Electron, and Electron-Defect Scattering*, *Phys Rev B* **91**, 205413 (2015).
- [104] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, *Optical Separation of Mechanical Strain from Charge Doping in Graphene*, *Nat. Commun.* **3**, 1024 (2012).
- [105] C. Liu, Y. Ma, W. Li, and L. Dai, *The Evolution of Raman Spectrum of Graphene with the Thickness of SiO₂ Capping Layer on Si Substrate*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 213103 (2013).
- [106] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, *Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies*, *Nano Lett.* **11**, 3190 (2011).
- [107] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy*, *Nano Lett.* **12**, 3925 (2012).
- [108] I. Calizo, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, *Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers*, *Nano Lett.* **7**, 2645 (2007).
- [109] D. J. Late, U. Maitra, L. S. Panchakarla, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao, *Temperature Effects on the Raman Spectra of Graphenes: Dependence on the Number of Layers and Doping*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 055303 (2011).
- [110] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frétygny, *Les Nouvelles Microscopies : A La Découverte Du Nanomonde* (2006).
- [111] RIVOAL Jean-Claude and FRÉTYGNY Christian, *Microscopie à force atomique (AFM)*, *Tech. Ing. Mes. Tridimensionnelles États Surf. base documentaire : TIB409DUO*, (2005).
- [112] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [113] S. Gilles, *Chemical Modification of Silicon Surfaces for the Application in Soft Lithography* (Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2007).
- [114] S. H. Jo, *Chemical Vapor Deposition (CVD) Growth and Optimal Transfer Processes for Graphene by Seong*, in (2018).
- [115] D. V. Lam, S.-M. Kim, Y. Cho, J.-H. Kim, H.-J. Lee, J.-M. Yang, and S.-M. Lee, *Healing Defective CVD-Graphene through Vapor Phase Treatment*, *Nanoscale* **6**, (2014).
- [116] X. Zhu, S. Lei, S.-H. Tsai, X. Zhang, J. Liu, G. Yin, M. Tang, C. M. Torres, A. Navabi, Z. Jin, S.-P. Tsai, H. Qasem, Y. Wang, R. Vajtai, R. K. Lake, P. M. Ajayan, and K. L. Wang, *A Study of Vertical Transport through Graphene toward Control of Quantum Tunneling*, *Nano Lett.* **18**, 682 (2018).

- [117] W. Gao, P. Xiao, K. Liechti, and R. Huang, *Interfacial Adhesion between Graphene and Silicon Dioxide by Density Functional Theory with van Der Waals Corrections*, J. Phys. Appl. Phys. **47**, (2014).
- [118] Z. Ao, M. Jiang, Z. Wen, and S. Li, *Density Functional Theory Calculations on Graphene/ α -SiO₂(0001) Interface*, Nanoscale Res. Lett. **7**, 158 (2012).
- [119] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
- [120] F. Tuinstra and J. L. Koenig, *Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy*, J. Compos. Mater. **4**, 492 (1970).
- [121] J.-H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, *Defect Scattering in Graphene*, Phys Rev Lett **102**, 236805 (2009).
- [122] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta, *General Equation for the Determination of the Crystallite Size L_a of Nanographite by Raman Spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **88**, 163106 (2006).
- [123] J.-Y. Hwang, C.-C. Kuo, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, *Correlating Defect Density with Carrier Mobility in Large-Scaled Graphene Films: Raman Spectral Signatures for the Estimation of Defect Density.*, Nanotechnology **21**, 465705 (2010).
- [124] A. Zandiatashbar, G.-H. Lee, S. J. An, S. Lee, N. Mathew, M. Terrones, T. Hayashi, C. R. Picu, J. Hone, and N. Koratkar, *Effect of Defects on the Intrinsic Strength and Stiffness of Graphene*, Nat. Commun. **5**, 3186 (2014).
- [125] G. Froehlicher, *Optical Spectroscopy of Two-Dimensional Materials: Graphene, Transition Metal Dichalcogenides and van Der Waals Heterostructures*, 2016.
- [126] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, *Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G Peak Splitting, Grüneisen Parameters, and Sample Orientation*, Phys. Rev. B **79**, 205433 (2009).
- [127] A. Kaniyoor and R. Sundara, *A Raman Spectroscopic Investigation of Graphite Oxide Derived Graphene*, AIP Adv. **2**, 032183 (2012).
- [128] A. Nikolenko, V. Gubanov, M. Biliy, and L. Bulavin, *Dispersion of Electron-Phonon Resonances in One-Layer Graphene and Its Demonstration in Micro-Raman Scattering*, J. Nanosci. Nanotechnol. **12**, 8671 (2012).
- [129] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, and P.-H. Tan, *Raman Spectroscopy of Graphene-Based Materials and Its Applications in Related Devices*, Chem Soc Rev **47**, 1822 (2018).
- [130] S. Goniszewski, M. Adabi, O. Shaforost, S. M. Hanham, L. Hao, and N. Klein, *Correlation of P-Doping in CVD Graphene with Substrate Surface Charges*, Sci. Rep. **6**, 22858 (2016).
- [131] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú, and D. Mendoza, *Raman Spectroscopy of CVD Graphene during Transfer Process from Copper to SiO₂/Si Substrates*, Mater. Res. Express **6**, 015601 (2018).
- [132] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, and R. M. Wallace, *The Effect of Chemical Residues on the Physical and Electrical Properties of Chemical Vapor Deposited Graphene Transferred to SiO₂*, Appl. Phys. Lett. **99**, 122108 (2011).
- [133] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, *Tight-Binding Approach to Uniaxial Strain in Graphene*, Phys. Rev. B **80**, 045401 (2009).

- [134] Z. H. Lu, M. J. Graham, D. T. Jiang, and K. H. Tan, *SiO₂/Si(100) Interface Studied by Al K α X-ray and Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2941 (1993).
- [135] G. Hollinger and F. J. Himpsel, *Probing the Transition Layer at the SiO₂-Si Interface Using Core Level Photoemission*, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 93 (1984).
- [136] S. Salimian and M. Delfino, *Removal of Native Silicon Oxide with Low-energy Argon Ions*, *J. Appl. Phys.* **70**, 3970 (1991).
- [137] M. Niwano, Y. Kimura, and N. Miyamoto, *In Situ Infrared Study of Chemical State of Si Surface in Etching Solution*, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1692 (1994).
- [138] H. Fukutome, K. Takano, H. Yasuda, K. Maehashi, S. Hasegawa, and H. Nakashima, *Scanning Tunneling Microscopy Study of the Hydrogen-Terminated n- and p-Type Si(001) Surfaces*, *Appl. Surf. Sci.* **130-132**, 346 (1998).
- [139] J.-C. Le Breton, S. Tricot, G. Delhaye, B. Lépine, P. Turban, and P. Schieffer, *Band Alignments in Fe/Graphene/Si(001) Junctions Studied by x-Ray Photoemission Spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 051601 (2016).
- [140] N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, and T. Ajioka, *Effects of Surface Hydrogen on the Air Oxidation at Room Temperature of HF-treated Si(100) Surfaces*, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 451 (1990).
- [141] C.-C. Chen, M. Aykol, C.-C. Chang, A. F. J. Levi, and S. B. Cronin, *Graphene-Silicon Schottky Diodes*, *Nano Lett.* **11**, 1863 (2011).
- [142] D. Ferrah, O. Renault, C. Petit-Etienne, H. Okuno, C. Berne, V. Bouchiat, and G. Cunge, *XPS Investigations of Graphene Surface Cleaning Using H₂- and Cl₂-Based Inductively Coupled Plasma*, *Surf. Interface Anal.* **48**, 451 (2016).
- [143] F. Sette, G. K. Wertheim, Y. Ma, G. Meigs, S. Modesti, and C. T. Chen, *Lifetime and Screening of the C 1s Photoemission in Graphite*, *Phys Rev B* **41**, 9766 (1990).
- [144] K. C. Prince, I. Ulrych, M. Peloi, B. Ressel, V. Cháb, C. Crotti, and C. Comincioli, *Core-Level Photoemission from Graphite*, *Phys Rev B* **62**, 6866 (2000).
- [145] T. Balasubramanian, J. N. Andersen, and L. Walldén, *Surface-Bulk Core-Level Splitting in Graphite*, *Phys Rev B* **64**, 205420 (2001).
- [146] R. A. P. Smith, C. W. Armstrong, G. C. Smith, and P. Weightman, *Observation of a Surface Chemical Shift in Carbon 1s Core-Level Photoemission from Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, *Phys Rev B* **66**, 245409 (2002).
- [147] G. Cunge, D. Ferrah, C. Petit-Etienne, A. Davydova, H. Okuno, D. Kalita, V. Bouchiat, and O. Renault, *Dry Efficient Cleaning of Poly-Methyl-Methacrylate Residues from Graphene with High-Density H₂ and H₂-N₂ Plasmas*, *J. Appl. Phys.* **118**, 123302 (2015).
- [148] W.-H. Lin, T.-H. Chen, J.-K. Chang, J.-I. Taur, Y.-Y. Lo, W.-L. Lee, C.-S. Chang, W.-B. Su, and C.-I. Wu, *A Direct and Polymer-Free Method for Transferring Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition to Any Substrate*, *ACS Nano* **8**, 1784 (2014).
- [149] Y. Ahn, J. Kim, S. Ganorkar, Y.-H. Kim, and S.-I. Kim, *Thermal Annealing of Graphene to Remove Polymer Residues*, *Mater. Express* **6**, 69 (2016).
- [150] G. Deokar, J. Avila, I. Razado-Colambo, J.-L. Codron, C. Boyaval, E. Galopin, M.-C. Asensio, and D. Vignaud, *Towards High Quality CVD Graphene Growth and Transfer*, *Carbon* **89**, 82 (2015).
- [151] L. Sun, L. Lin, Z. Wang, D. Rui, Z. Yu, J. Zhang, Y. Li, X. Liu, K. Jia, K. Wang, L. Zheng, B. Deng, T. Ma, N. Kang, H. Xu, K. S. Novoselov, H. Peng, and Z. Liu, *A Force-Engineered Lint Roller for Superclean Graphene*, *Adv. Mater.* **31**, 1902978 (2019).

- [152] S. Kumar, N. McEvoy, H.-Y. Kim, K. Lee, N. Peltekis, E. Rezvani, H. Nolan, A. Weidlich, R. Daly, and G. S. Duesberg, *Phys Status Solidi B* **248**, 2604 (2011).
- [153] D.-W. Shin, H. M. Lee, S. M. Yu, K.-S. Lim, J. H. Jung, M.-K. Kim, S.-W. Kim, J.-H. Han, R. S. Ruoff, and J.-B. Yoo, *A Facile Route To Recover Intrinsic Graphene over Large Scale*, *ACS Nano* **6**, 7781 (2012).
- [154] V. Chakrapani, J. C. Angus, A. B. Anderson, S. D. Wolter, B. R. Stoner, and G. U. Sumanasekera, *Charge Transfer Equilibria Between Diamond and an Aqueous Oxygen Electrochemical Redox Couple*, *Science* **318**, 1424 (2007).
- [155] Y. Takata, Y. Kayanuma, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, Y. Harada, K. Horiba, S. Shin, S. Tanaka, E. Ikenaga, K. Kobayashi, Y. Senba, H. Ohashi, and T. Ishikawa, *Recoil Effects of Photoelectrons in a Solid*, *Phys Rev B* **75**, 233404 (2007).
- [156] L. J. van der PAUW, *A METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF DISCS OF ARBITRARY SHAPE*, in *Semiconductor Devices: Pioneering Papers* (WORLD SCIENTIFIC, 1991), pp. 174–182.
- [157] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, *Phys Rev B* **5**, 4709 (1972).
- [158] F. Esaka, H. Yamamoto, N. Matsubayashi, Y. Yamada, M. Sasase, K. Yamaguchi, S. Shamoto, M. Magara, and T. Kimura, *X-Ray Photoelectron and X-Ray Absorption Spectroscopic Study on β -FeSi₂ Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputter Deposition*, *Appl. Surf. Sci. - APPL SURF SCI* **256**, 3155 (2010).
- [159] B. Sundaravel, K. Sekar, G. Kuri, P. V. Satyam, B. N. Dev, S. Bera, S. V. Narasimhan, P. Chakraborty, and F. Caccavale, *XPS and SIMS Analysis of Gold Silicide Grown on a Bromine Passivated Si(111) Substrate*, *Appl. Surf. Sci.* **137**, 103 (1999).
- [160] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, V. Kocevski, J. Ruzs, K. A. Simonov, O. Eriksson, A. Mikkelsen, E. Lundgren, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, and A. B. Preobrajenski, *Formation and Structure of Graphene Waves on Fe(110)*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 026101 (2012).
- [161] F. C. Frank, *JH van Der Merwe Proc*, in *Roy. Soc. London A*, Vol. 198 (1949), p. 205.
- [162] M. Volmer and A. Weber, *Germ-Formation in Oversaturated Figures*, *Z Phys Chem* **119**, 277 (1926).
- [163] I. N. Stranski and L. Krastanov, *Theory of Orientation Separation of Ionic Crystals*, *Ber Akad Wiss Wien* **146**, 797 (1938).
- [164] Stéphane Andrieu and Pierre Müller, *Les Surfaces Solides : Concepts et Méthodes* (EDP Sciences, 2005).
- [165] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, *The Surface Energy of Metals*, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).
- [166] Y. Han, K. C. Lai, A. Lii-Rosales, M. C. Tringides, J. W. Evans, and P. A. Thiel, *Surface Energies, Adhesion Energies, and Exfoliation Energies Relevant to Copper-Graphene and Copper-Graphite Systems*, *Surf. Sci.* **685**, 48 (2019).
- [167] K. T. Chan, J. B. Neaton, and M. L. Cohen, *First-Principles Study of Metal Adatom Adsorption on Graphene*, *Phys. Rev. B* **77**, 235430 (2008).
- [168] W. Gui, F. Duan, and X. Mu, *Enhanced Adsorption of Graphene Oxide on Iron Surface Induced by Functional Groups*, *Appl. Surf. Sci.* **528**, 146981 (2020).
- [169] S. M. Binz, M. Hupalo, X. Liu, C. Z. Wang, W.-C. Lu, P. A. Thiel, K. M. Ho, E. H. Conrad, and M. C. Tringides, *High Island Densities and Long Range Repulsive Interactions: Fe on Epitaxial Graphene*, *Phys Rev Lett* **109**, 026103 (2012).

- [170] K. M. McCreary, K. Pi, A. G. Swartz, W. Han, W. Bao, C. N. Lau, F. Guinea, M. I. Katsnelson, and R. K. Kawakami, *Effect of Cluster Formation on Graphene Mobility*, *Phys Rev B* **81**, 115453 (2010).
- [171] Z. Zhou, F. Gao, and D. W. Goodman, *Deposition of Metal Clusters on Single-Layer Graphene/Ru(0001): Factors That Govern Cluster Growth*, *Surf. Sci.* **604**, L31 (2010).
- [172] L. Liu, Z. Chen, L. Wang, E. Polyakova (Stolyarova), T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Hone, G. W. Flynn, and L. E. Brus, *Slow Gold Adatom Diffusion on Graphene: Effect of Silicon Dioxide and Hexagonal Boron Nitride Substrates*, *J. Phys. Chem. B* **117**, 4305 (2013).
- [173] A. D. Bartolomeo, G. Luongo, F. Giubileo, N. Funicello, G. Niu, T. Schroeder, M. Lisker, and G. Lupina, *Hybrid Graphene/Silicon Schottky Photodiode with Intrinsic Gating Effect*, *2D Mater.* **4**, 025075 (2017).
- [174] A. Alnuaimi, I. Almansouri, I. Saadat, and A. Nayfeh, *Interface Engineering of Graphene–Silicon Schottky Junction Solar Cells with an Al₂O₃ Interfacial Layer Grown by Atomic Layer Deposition*, *RSC Adv* **8**, 10593 (2018).
- [175] N. H. Vu, H. Van Le, T. B. Phan, T. T. Nguyen, N. Thoai, and T. M. Cao, *Effect of Surface States and Breakdown of the Schottky–Mott Limit of Graphene/Silicon van Der Waals Heterostructure*, *J. Phys. Chem. C* **124**, 8958 (2020).
- [176] J. Tersoff, *Calculation of Schottky Barrier Heights from Semiconductor Band Structures*, *Surf. Sci.* **168**, 275 (1986).
- [177] S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, *Ionicity and the Theory of Schottky Barriers*, *Phys Rev B* **15**, 2154 (1977).
- [178] W. Mönch, *Barrier Heights of Real Schottky Contacts Explained by Metal-Induced Gap States and Lateral Inhomogeneities*, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **17**, 1867 (1999).
- [179] Y.-J. Lin and J.-J. Zeng, *Determination of Schottky Barrier Heights and Fermi-Level Unpinning at the Graphene/n-Type Si Interfaces by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Kelvin Probe*, *Appl. Surf. Sci.* **322**, 225 (2014).
- [180] J. Courtin, S. Le Gall, P. Chrétien, A. Moréac, G. Delhayé, B. Lépine, S. Tricot, P. Turban, P. Schieffer, and J.-C. Le Breton, *A Low Schottky Barrier Height and Transport Mechanism in Gold–Graphene–Silicon (001) Heterojunctions*, *Nanoscale Adv* **1**, 3372 (2019).
- [181] F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak, *Determination of the Fermi-Level Pinning Position at Si(111) Surfaces*, *Phys Rev B* **28**, 7014 (1983).
- [182] Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, and P.-W. Chiu, *Graphene Annealing: How Clean Can It Be?*, *Nano Lett.* **12**, 414 (2012).
- [183] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Doping Graphene with Metal Contacts*, *Phys Rev Lett* **101**, 026803 (2008).
- [184] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *First-Principles Study of the Interaction and Charge Transfer between Graphene and Metals*, *Phys Rev B* **79**, 195425 (2009).
- [185] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, and K. Cho, *First-Principles Study of Metal–Graphene Interfaces*, *J. Appl. Phys.* **108**, 123711 (2010).
- [186] A. Varykhalov, M. R. Scholz, T. K. Kim, and O. Rader, *Effect of Noble-Metal Contacts on Doping and Band Gap of Graphene*, *Phys Rev B* **82**, 121101 (2010).
- [187] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M.

- Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Electronic Structure Calculations with GPAW: A Real-Space Implementation of the Projector Augmented-Wave Method*, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 253202 (2010).
- [188] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen, *Real-Space Grid Implementation of the Projector Augmented Wave Method*, *Phys. Rev. B* **71**, 035109 (2005).
- [189] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [190] L. Bengtsson, *Dipole Correction for Surface Supercell Calculations*, *Phys. Rev. B* **59**, 12301 (1999).
- [191] R. F. Bader, *Atoms in Molecules*, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
- [192] L. Hu, X. Hu, X. Wu, C. Du, Y. Dai, and J. Deng, *Density Functional Calculation of Transition Metal Adatom Adsorption on Graphene*, *Phys. B Condens. Matter* **405**, 3337 (2010).
- [193] M. Amft, B. Sanyal, O. Eriksson, and N. V. Skorodumova, *Small Gold Clusters on Graphene, Their Mobility and Clustering: A DFT Study*, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 205301 (2011).
- [194] J. Ding, Z. Qiao, W. Feng, Y. Yao, and Q. Niu, *Engineering Quantum Anomalous/Valley Hall States in Graphene via Metal-Atom Adsorption: An Ab-Initio Study*, *Phys Rev B* **84**, 195444 (2011).
- [195] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, and K. Kern, *Atomic Hole Doping of Graphene*, *Nano Lett.* **8**, 4603 (2008).
- [196] Z. Klusek, P. Dabrowski, P. Kowalczyk, W. Kozłowski, W. Olejniczak, P. Blake, M. Szybowicz, and T. Runka, *Graphene on Gold: Electron Density of States Studies by Scanning Tunneling Spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 113114 (2009).
- [197] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, *Graphene on Metals: A van Der Waals Density Functional Study*, *Phys Rev B* **81**, 081408 (2010).
- [198] M. K. Srivastava, Y. Wang, A. F. Kemper, and H.-P. Cheng, *Density Functional Study of Gold and Iron Clusters on Perfect and Defected Graphene*, *Phys Rev B* **85**, 165444 (2012).
- [199] X. Liu, C. Z. Wang, M. Hupalo, W. C. Lu, M. C. Tringides, Y. X. Yao, and K. M. Ho, *Metals on Graphene: Correlation between Adatom Adsorption Behavior and Growth Morphology*, *Phys Chem Chem Phys* **14**, 9157 (2012).
- [200] M. Manadé, F. Viñes, and F. Illas, *Transition Metal Adatoms on Graphene: A Systematic Density Functional Study*, *Carbon* **95**, 525 (2015).
- [201] R. M. Del Castillo and L. E. Sansores, *Study of the Electronic Structure of Ag, Au, Pt and Pd Clusters Adsorption on Graphene and Their Effect on Conductivity*, *Eur. Phys. J. B* **88**, 248 (2015).
- [202] M. Legesse, F. E. Mellouhi, E. T. Bentría, M. E. Madjet, T. S. Fisher, S. Kais, and F. H. Alharbi, *Reduced Work Function of Graphene by Metal Adatoms*, *Appl. Surf. Sci.* **394**, 98 (2017).
- [203] N. Zhao, L. Xu, H.-Y. Hsu, T.-C. Leung, and M.-C. Lin, *First-Principles Study of the Electronic Properties of Graphene Nanostructures for High Current Density Cathodes*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **38**, 022211 (2020).
- [204] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, and T. B. Bright, *Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces*, *Phys Rev Lett* **57**, 249 (1986).

- [205] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachari, *Ideal Hydrogen Termination of the Si (111) Surface*, Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990).
- [206] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, and Y. J. Chabal, *Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A Theoretical Understanding of Hydrogen Passivation*, Phys Rev Lett **65**, 504 (1990).
- [207] M. Buongiorno Nardelli, F. Finocchi, M. Palummo, R. Di Felice, C. M. Bertoni, F. Bernardini, and S. Ossicini, *Hydrogen Covered Si(111) Surfaces*, Surf. Sci. **269–270**, 879 (1992).
- [208] M. Sajjad, X. Yang, P. Altermatt, N. Singh, U. Schwingenschlögl, and S. De Wolf, *Metal-Induced Gap States in Passivating Metal/Silicon Contacts*, Appl. Phys. Lett. **114**, 071601 (2019).
- [209] CRC Handbook, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition*, 88th ed. (CRC Press, 2007).
- [210] X. Dang, H. Dong, L. Wang, Y. Zhao, Z. Guo, T. Hou, Y. Li, and S.-T. Lee, *Semiconducting Graphene on Silicon from First-Principles Calculations*, ACS Nano **9**, 8562 (2015).
- [211] Y. Gohda, S. Watanabe, and A. Groß, *Quantum Electron Transport through Ultrathin Si Films: Effects of Interface Passivation on Fermi-Level Pinning*, Phys Rev Lett **101**, 166801 (2008).
- [212] C. S. Wang and W. E. Pickett, *Density-Functional Theory of Excitation Spectra of Semiconductors: Application to Si*, Phys Rev Lett **51**, 597 (1983).
- [213] Á. Morales-García, R. Valero, and F. Illas, *An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations*, J. Phys. Chem. C **121**, 18862 (2017).
- [214] H. Lu, Y. Guo, H. Li, and J. Robertson, *Modeling of Surface Gap State Passivation and Fermi Level De-Pinning in Solar Cells*, Appl. Phys. Lett. **114**, 222106 (2019).
- [215] F. Guinea, *Charge Distribution and Screening in Layered Graphene Systems*, Phys Rev B **75**, 235433 (2007).
- [216] M. A. Kuroda, J. Tersoff, and G. J. Martyna, *Nonlinear Screening in Multilayer Graphene Systems*, Phys Rev Lett **106**, 116804 (2011).
- [217] H. Rokni and W. Lu, *Layer-by-Layer Insight into Electrostatic Charge Distribution of Few-Layer Graphene*, Sci. Rep. **7**, 42821 (2017).
- [218] M. E. Van Valkenburg, *Reference Data for Engineers: Radio, Electronics, Computers and Communications* (Elsevier, 2001).
- [219] L. Britnell, R. V. Gorbachev, A. K. Geim, L. A. Ponomarenko, A. Mishchenko, M. T. Greenaway, T. M. Fromhold, K. S. Novoselov, and L. Eaves, *Resonant Tunnelling and Negative Differential Conductance in Graphene Transistors*, Nat. Commun. **4**, 1794 (2013).
- [220] F. A. Chaves, D. Jiménez, A. W. Cummings, and S. Roche, *Physical Model of the Contact Resistivity of Metal-Graphene Junctions*, J. Appl. Phys. **115**, 164513 (2014).
- [221] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (New York (N.Y.): Wiley, 1982).
- [222] H. D. Barber, *Effective Mass and Intrinsic Concentration in Silicon*, Solid-State Electron. **10**, 1039 (1967).
- [223] C. Hwang, D. A. Siegel, S.-K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, and A. Lanzara, *Fermi Velocity Engineering in Graphene by Substrate Modification*, Sci. Rep. **2**, 590 (2012).

- [224] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim, *Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect*, *Nano Lett.* **9**, 3430 (2009).
- [225] M.-H. Lee, Y. Cho, K.-E. Byun, K. W. Shin, S.-G. Nam, C. Kim, H. Kim, S.-A. Han, S.-W. Kim, H.-J. Shin, and S. Park, *Two-Dimensional Materials Inserted at the Metal/Semiconductor Interface: Attractive Candidates for Semiconductor Device Contacts*, *Nano Lett.* **18**, 4878 (2018).
- [226] J. H. Werner and H. H. Güttler, *Barrier Inhomogeneities at Schottky Contacts*, *J. Appl. Phys.* **69**, 1522 (1991).
- [227] R. T. Tung, *Electron Transport at Metal-Semiconductor Interfaces: General Theory*, *Phys Rev B* **45**, 13509 (1992).
- [228] M. Javadi, *Graphene-Semiconductor Contact* (2020).
- [229] D. Sinha and J. U. Lee, *Ideal Graphene/Silicon Schottky Junction Diodes*, *Nano Lett.* **14**, 4660 (2014).
- [230] R. Nouchi and K. Tanigaki, *Charge-Density Depinning at Metal Contacts of Graphene Field-Effect Transistors*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 253503 (2010).
- [231] S. Le Gall, *Étude Des Propriétés de Transport de Structures MgO/GaAs (001) Pour l'électronique de Spin*, 2010.
- [232] N. Newman, W. G. Petro, T. Kendelewicz, S. H. Pan, S. J. Eglash, and W. E. Spicer, *Annealing of Intimate Au-GaAs Schottky Barriers: Thick and Ultrathin Metal Films*, *J. Appl. Phys.* **57**, 1247 (1985).
- [233] Ioffe Institute, *Si-Silicon Electrical Properties*.
- [234] J. M. Dorkel and P. Leturcq, *Carrier Mobilities in Silicon Semi-Empirically Related to Temperature, Doping and Injection Level*, *Solid-State Electron.* **24**, 821 (1981).
- [235] H. C. Card and E. H. Rhoderick, *Studies of Tunnel MOS Diodes I. Interface Effects in Silicon Schottky Diodes*, *J. Phys. Appl. Phys.* **4**, 1589 (1971).
- [236] J. D. Albrecht and D. L. Smith, *Spin-Polarized Electron Transport at Ferromagnet/Semiconductor Schottky Contacts*, *Phys Rev B* **68**, 035340 (2003).
- [237] J. D. Albrecht and D. L. Smith, *Electron Spin Injection at a Schottky Contact*, *Phys Rev B* **66**, 113303 (2002).
- [238] R. Jansen and B. Min, *Detection of a Spin Accumulation in Nondegenerate Semiconductors*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246604 (2008).
- [239] M. Tran, H. Jaffrès, C. Deranlot, J.-M. George, A. Fert, A. Miard, and A. Lemaître, *Enhancement of the Spin Accumulation at the Interface between a Spin-Polarized Tunnel Junction and a Semiconductor*, *Phys Rev Lett* **102**, 036601 (2009).
- [240] A. Jain, J.-C. Rojas-Sanchez, M. Cubukcu, J. Peiro, J. C. Le Breton, E. Prestat, C. Vergnaud, L. Louahadj, C. Portemont, C. Ducruet, V. Baltz, A. Barski, P. Bayle-Guillemaud, L. Vila, J.-P. Attané, E. Augendre, G. Desfonds, S. Gambarelli, H. Jaffrès, J.-M. George, and M. Jamet, *Crossover from Spin Accumulation into Interface States to Spin Injection in the Germanium Conduction Band*, *Phys Rev Lett* **109**, 106603 (2012).
- [241] F. Rortais, C. Vergnaud, C. Ducruet, C. Beigné, A. Marty, J.-P. Attané, J. Widiez, H. Jaffrès, J.-M. George, and M. Jamet, *Electrical Spin Injection in Silicon and the Role of Defects*, *Phys Rev B* **94**, 174426 (2016).
- [242] R. Jansen, A. M. Deac, H. Saito, and S. Yuasa, *Injection and Detection of Spin in a Semiconductor by Tunneling via Interface States*, *Phys Rev B* **85**, 134420 (2012).
- [243] S. P. Dash, S. Sharma, J. C. Le Breton, J. Peiro, H. Jaffrès, J.-M. George, A. Lemaître, and R. Jansen, *Spin Precession and Inverted Hanle Effect in a Semiconductor near a Finite-Roughness Ferromagnetic Interface*, *Phys Rev B* **84**, 054410 (2011).

- [244] D. C. Giancoli, *Physics: Principles with Applications* (Boston: Pearson, 2016).
- [245] K.-H. Ko and G.-M. Choi, *Optical Method of Determining the Spin Diffusion Length of Ferromagnetic Metals*, *J. Magn. Magn. Mater.* **510**, 166945 (2020).
- [246] X. Lou, C. Adelmann, M. Furis, S. A. Crooker, C. J. Palmstrøm, and P. A. Crowell, *Electrical Detection of Spin Accumulation at a Ferromagnet-Semiconductor Interface*, *Phys Rev Lett* **96**, 176603 (2006).
- [247] C. H. Li, O. M. J. van 't Erve, and B. T. Jonker, *Electrical Injection and Detection of Spin Accumulation in Silicon at 500 K with Magnetic Metal/Silicon Dioxide Contacts*, *Nat. Commun.* **2**, 245 (2011).
- [248] A. Dankert, R. S. Dulal, and S. P. Dash, *Efficient Spin Injection into Silicon and the Role of the Schottky Barrier*, *Sci. Rep.* **3**, 3196 (2013).
- [249] J.-C. Le Breton, S. Sharma, H. Saito, S. Yuasa, and R. Jansen, *Thermal Spin Current from a Ferromagnet to Silicon by Seebeck Spin Tunnelling*, *Nature* **475**, 82 (2011).
- [250] R. Jansen, A. M. Deac, H. Saito, and S. Yuasa, *Thermal Spin Current and Magnetothermopower by Seebeck Spin Tunneling*, *Phys Rev B* **85**, 094401 (2012).
- [251] S. Vaziri, E. Yalon, M. Muñoz Rojo, S. V. Suryavanshi, H. Zhang, C. J. McClellan, C. S. Bailey, K. K. H. Smithe, A. J. Gabourie, V. Chen, S. Deshmukh, L. Bendersky, A. V. Davydov, and E. Pop, *Ultrahigh Thermal Isolation across Heterogeneously Layered Two-Dimensional Materials*, *Sci. Adv.* **5**, eaax1325 (2019).
- [252] Y. Takata, Y. Kayanuma, S. Oshima, S. Tanaka, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Matsunami, R. Eguchi, A. Chainani, M. Oura, T. Takeuchi, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, and T. Ishikawa, *Recoil Effect of Photoelectrons in the Fermi Edge of Simple Metals*, *Phys Rev Lett* **101**, 137601 (2008).
- [253] C. Weiland, A. K. Rumaiz, P. Pianetta, and J. C. Woicik, *Recent Applications of Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 030801 (2016).
- [254] W. H. Butler, *Band Structure, Evanescent States and Transport in Spin Tunnel Junctions*, *APS Q2*. 001 (2001).
- [255] W. H. Butler, *Tunneling Magnetoresistance from a Symmetry Filtering Effect*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014106 (2008).

Titre : Hétérostructure graphène/silicium : de la formation de l'interface aux propriétés de transport électronique

Mots clés : Graphène, Silicium, Contact Schottky, Transport électronique, Photoémission

Résumé : L'interface graphène/silicium présente un intérêt pour des domaines divers et variés tels que le photovoltaïque, l'électronique et l'électronique de spin pour ne citer qu'eux. Ce travail de thèse, basé sur la combinaison de mesures de photoémission, de transports et de calculs DFT permet une meilleure compréhension des propriétés électroniques de cette interface ainsi que des mécanismes associés à la formation de la barrière Schottky. Nous mettons en évidence un désancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/silicium ou métal/graphène/silicium. Cela implique que la hauteur de la barrière Schottky peut être contrôlée par modification du travail de sortie du graphène.

Les calculs DFT révèlent que ce non-ancrage du niveau de Fermi à l'interface graphène/silicium résulte d'une faible densité d'états induits dans la bande interdite du silicium par le graphène. Nous montrons que ce phénomène est principalement associé à la structure de bande du graphène dont les électrons proches du niveau de Fermi sont en bord de zone de Brillouin conduisant à une longueur d'évanescence des fonctions d'ondes électroniques faible comparée aux métaux classiques. La levée de l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/silicium par addition à l'interface d'un feuillet de graphène nous a permis d'obtenir des structures métal/graphène/silicium intéressantes pour l'électronique de spin.

Title : Graphene/silicon interface : from interface formation to electronic properties

Keywords : Graphene, Silicon, Schottky contact, Electronic properties, Photoemission

Abstract : The graphene / silicon interface is of interest to diverse fields such as photovoltaics, electronics and spin electronics to name a few. This thesis work, based on the combination of photoemission measurements, transport and DFT calculations, allows a better understanding of the electronic properties of this interface as well as of the mechanisms associated with the formation of the Schottky barrier. We show a de-anchoring of the closure level at the graphene/silicon or metal/graphene/silicon interface. This implies that the height of the Schottky barrier can be controlled by modifying the work of exiting the graphene. DFT calculations reveal that this non-anchoring of the closure level at the graphene/silicon interface describes a low density of states induced in the bandgap of silicon by graphene.

We show that this phenomenon is mainly associated with the structure of the graphene band whose electrons close to the closing level are at the edge of the Brillouin zone, leading to a low evanescence length of electronic functions compared to classical metals. The removal of the anchoring of the closure level at the metal / silicon interface by addition to the interface of a graphene sheet has enabled us to obtain interesting metal/graphene/silicon structures for spin electronics.